UNTERSUCHUNG DER GALLIUMTRICHLORID-ASSISTIERTEN TRIMETHYLSILYLCHLORID ELIMINIERUNG ZUM AUFBAU BINÄRER AZAPHOSPHOLE

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. Alexander Villinger
geboren am 19.08.1978
in München

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

UNTERSUCHUNG DER GALLIUMTRICHLORID-ASSISTIERTEN TRIMETHYLSILYLCHLORID ELIMINIERUNG ZUM AUFBAU BINÄRER AZAPHOSPHOLE

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. Alexander Villinger
geboren am 19.08.1978
in München

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Datum der mündlichen Prüfung:	28.04.2005
Beginn der Diplomarbeit:	06.06.2005
Diplomarbeit beim Prüfungsausschuss eingereicht am:	01.12.2005

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie des Department Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

PD Dr. Axel Schulz

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

München, den 01.12.2005

(Unterschrift)

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

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

Herrn **Prof. Dr. Thomas Klapötke** danke ich für die Übernahme der Zweitberichterstattung der vorliegenden Diplomarbeit, für die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers und dafür, mein Interesse an der anorganischen Molekülchemie durch exzellente Vorlesungen und Diskussionen geweckt zu haben.

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

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

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

Bedanken möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Herrn **Dr. Sebastian Herler**, Herrn **Dipl.-Chem. Harald Brand** und Herrn **Dipl.-Chem. Christopher Hubrich** für das angenehme Laborklima und die vielen praktischen Hilfen, die mir den experimentellen Laboralltag erleichtert haben.

Des Weiteren danke ich meinem Forschungspraktikanten **B. Sc. Markus Kowalewski** für seine hervorragende Arbeit.

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

Den Mitarbeitern im Arbeitskreis Dr. Ackermann danke ich für das angenehme Klima im Labor.

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

Besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Prof. Klapötke, Frau **PD Dr. Margaret-Jane Crawford,** Herrn **Dipl.-Chem. Michael Göbel,** Herrn **Dr. Anton Hammerl**, Frau **Irene Scheckenbach**, Herrn **Dipl.-Chem. Oliver Schön**, Herrn **Gunnar Spiess**, Herrn **cand.-chem. Jörg Stierstorfer**, Herrn **cand.-chem. Matthias Scherr**, und Herrn **Dr. Jan Weigand** für die stets gute Atmosphäre und gute Zusammenarbeit.

Ein weiterer Dank geht an die technischen Assistenten und Mitarbeiter der Werkstätten und Analyselabors des Instituts für Anorganische- und Organische Chemie für die gute Zusammenarbeit und die analytischen und spektroskopischen Messungen.

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

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung 1

2. Allgemeiner Teil 3

2.1 Abkürzungen 3

2.2 Maßeinheiten 4

3. Ergebnisse und Diskussion 5

3.1 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol Galliumtrichlorid Mono (2)- und Diaddukt (3). 5

3.1.1 Einführung. 5

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von 2 und 3 5

3.1.3 ^{31}P-MAS-Spektroskopie von 2 und 3. 10

3.1.4 Kristallstrukturen von 2 und 3. 12

3.1.5 NBO-Analyse von 2 und 3. 14

3.1.6 Zusammenfassung. 15

3.2 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol (5). 15

3.2.1 Einführung. 16

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von 5 16

3.2.3 Kristallstruktur von 5. 18

3.2.4 NBO-Rechnungen von 5. 19

3.2.5 Zusammenfassung. 20

3.3 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (6) 21

3.3.1 Einführung. 21

3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von 6 21

3.3.3 Kristallstruktur von 6. 23

3.3.4 NBO-Analyse von 6. 24

3.3.5 Zusammenfassung. 25

3.4 Bis[azido-(*N*,*N*′,*N*′-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino)(chloro)phosphanimino(dichloro)gallan] (7). 26

3.4.1 Einleitung. 26

3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von 7 26

3.4.2 Kristallstruktur von 7. 29

3.4.3 Zusammenfassung. 30

3.5 *N*,*N*′,*N*′-[Bis(dimethylchlorsilyl)-trimethhylsilyl]hydrazinodimethylarsan $GaCl_3$-Addukt (8). ... 31
3.5.1 Einführung. ... 31
3.5.2 Darstellung und Charakterisierung von 9. ... 31
3.5.3 Kristallstruktur von 9. ... 32
3.5.3 NBO-Analyse von 9. ... 33
3.5.4 Zusammenfassung. ... 34
4. Quantenchemische Berechnungen. ... 36
4.1 Methode und Software. ... 36
4.2 Thermochemie. ... 36
4.3 Basissätze und Pseudopotentiale. ... 37
4.4 NBO-Analyse. ... 37
4.5 GIAO-Methode zur Berechnung von ^{31}P chemischen Verschiebungen. ... 39
5. Experimenteller Teil. ... 41
5.1 Arbeitstechnik. ... 41
5.2 Ausgangsverbindungen. ... 41
5.2.1 *N*,*N*′,*N*′-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan (1). ... 42
5.2.2 *N*,*N*′,*N*′-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)arsan (8). ... 42
5.2.3 *N*-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)amino(chloro)phosphan (10). ... 43
5.2.4 *N,N*-[Bis(trimethylsilyl)]amino(dichloro)phosphan (11). ... 43
5.3 Analysenmethoden. ... 44
5.3.2 Schmelzpunktbestimmung. ... 44
5.3.3 Raman-Spektroskopie. ... 44
5.3.4 Kernresonanzspektroskopie. ... 44
5.3.4.1 Lösungs-NMR-Spektroskopie. ... 45
5.3.4.2 Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie. ... 45
5.3.5 Massenspektrometrie. ... 45
5.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse. ... 46
5.4 Reaktionen und Darstellungen. ... 47
5.4.1 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (2). ... 47
5.4.2 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · 2 $GaCl_3$ (3). ... 47
5.4.3 Umsetzung von 1 mit $GaCl_3$ in fester Phase im Verhältnis 2:1. ... 48
5.4.4 Umsetzung von 1 mit $GaCl_3$ in fester Phase im Verhältnis 1:1. ... 48
5.4.5 Umsetzung von 2 mit DMAP. ... 49

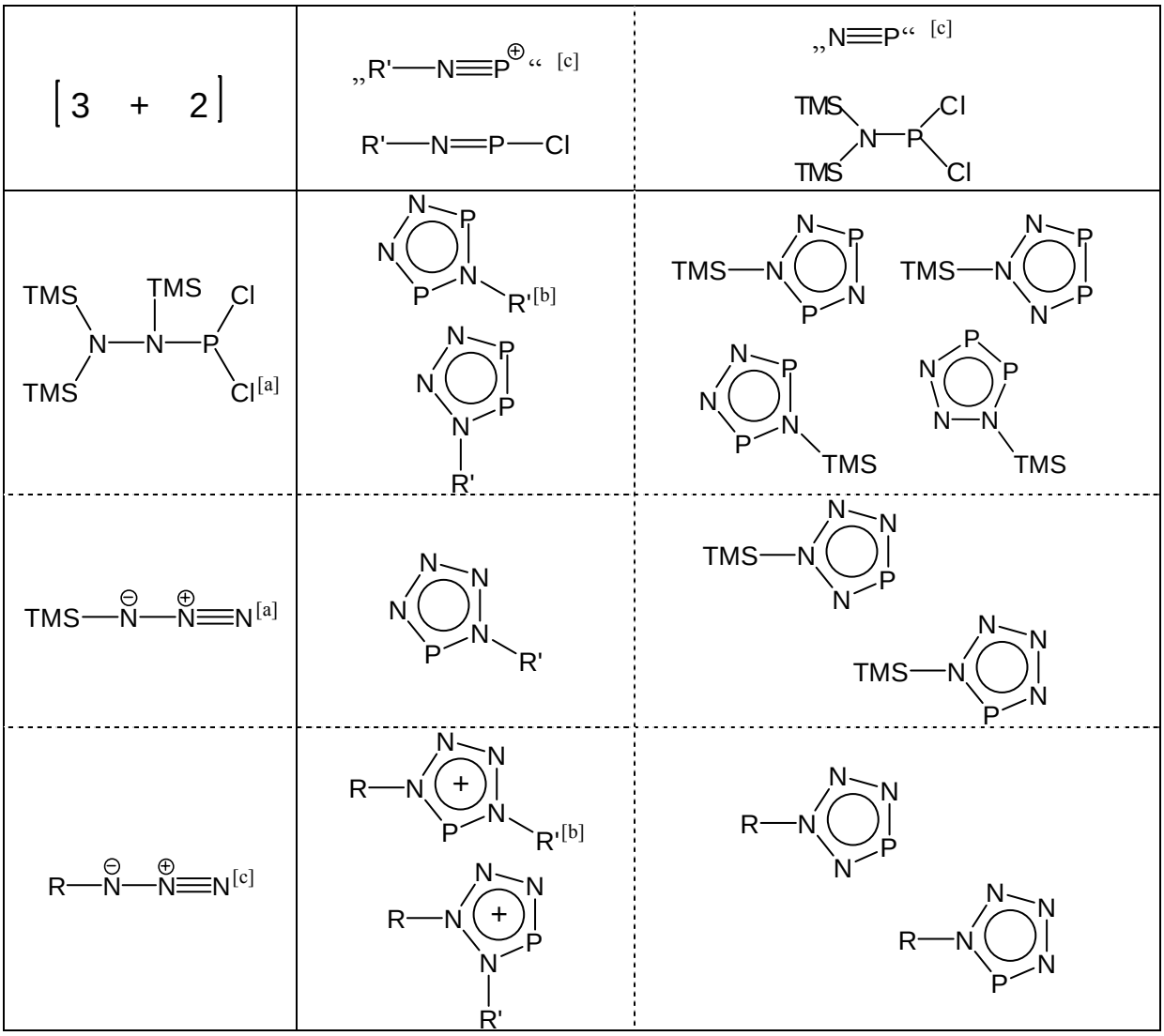
5.4.6 Umsetzung von 2 mit Et_3N 49
5.4.8 1-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol · $GaCl_3$ (5). 50
5.4.9 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (6) 51
5.4.10 Bis[azido-(*N*,*N*′,*N*′-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino)(chloro)phosphanimino-(dichloro)gallan] (7). 51
5.4.11 *N*,*N*′,*N*′-[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethylsilyl]hydrazinodimethylarsan · $GaCl_3$ (9). 52
6. Zusammenfassung. 54
7. Anhang. 56
7.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · 2 $GaCl_3$ (3). 56
7.1.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3. 56
7.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 3. 57
7.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 3. 57
7.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol · $GaCl_3$ (5). 59
7.2.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5. 59
7.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 5. 60
7.2.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 5. 60
7.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (6). 62
7.3.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 6. 62
7.3.2 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 6. 63
7.3.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 6. 64
7.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Bis[azido-(*N*,*N*′,*N*′-[tris(trimethylsilyl)]-hydrazino)(chloro)phosphanimino(dichloro)gallan] (7). 66
7.4.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 7. 66
7.4.2 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 7. 67
7.4.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 7. 68
7.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N*,*N*′,*N*′-[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethhylsilyl]hydrazinodimethylarsan · $GaCl_3$ (9) 71
7.5.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 9. 71
7.5.2 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 9. 72
7.5.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 9. 72

8. Literatur. 74

1. Aufgabenstellung.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer PN-Heterocyclen basierend auf einer $GaCl_3$-assisitierten [3+2] Cycloadditionsreaktion. Die Synthese von Azaphospholen (RP_xN_y, x + y = 5, mit x = 1, 2, 3, 4 und y = 1, 2, 3, 4; R = organischer oder anorganischer Rest) lässt sich ausgehend von einfachen Bausteinen wie z.B. R-N_2^+, R-NP^+, R-N_3 und Syntheseäquivalenten für RNNP [$(TMS)_2N$-N(TMS)-PCl_2] bzw. „NP“ [$(TMS)_2NPCl_2$)] in formalen [3+2] Cycloadditionen formulieren. In Abbildung 1 ist ein theoretischer Synthesebaukasten gezeigt, der mögliche Ziele dieser Arbeit vorweg stellt.

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



[a] Cycloaddition bei gleichzeitiger TMS-X (X = F, Cl) Eliminierung; [b] bekannte Reaktionen; [c] R = z.B. Mes*, $(TMS)_2N$, Trityl, ähnliche Reste können für R’ eingesetzt werden.

Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit sich die gewonnenen Erkenntnisse bei der Phospholsynthese auch auf Arsen, das schwere Homologe des Phosphors, übertragen lässt.

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

2. Allgemeiner Teil.

2.1 Abkürzungen.

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

Tabelle 1. Verwendete Abkürzungen.

Abb.	Abbildung	**MS**	Massenspektroskopie
Äquiv.	Äquivalent	**m/z**	Masse pro Ladung
AO	*atomic orbital*	**MAS**	*magic angle spinning*
ber.	berechnet	**Me**	Methyl-
bs	*broad singulet*	**MHz**	Megahertz
BO	Bindungsordnung	**ml**	Milliliter
bzw.	beziehungsweise	**mmol**	Millimol
CHN	Elementaranalyse	**NBO**	*natural bond orbital*
d	Bindungslänge	**NMR**	*nuclear magnetic resonance*
d_{kov}	Kovalenzradius	**Ph**	Phenyl-
d_{VdW}	Van-der-Waals-Radius	**ppm**	*parts per million*
d	Duplett	**q**	Ladung
δ	chemische Verschiebung	**q**	Quartett
δ_{iso}	isotrope chemische Verschiebung	**RT**	Raumtemperatur
δ_{aniso}	anisotrope chemische Verschiebung	**s.**	siehe
DMAP	4-N,N-(Dimethylamino)pyridin	**s**	Singulett
DFT	Dichtefunktional-Theorie	**Smp.**	Schmelzpunkt
Et	Ethyl-	**T**	Temperatur
gef.	gefunden	**t**	Triplett
h	Stunde	**Tab.**	Tabelle
Hz	Hertz	***t*-Bu**	tert.Butyl-
***i*-Pr**	*iso*-Propyl-	**TMS**	Trimethylsilyl-
J	Kopplungskonstante	**vgl.**	vergleiche
Kap.	Kapitel	**ZPE**	*zero point energy*
m	Multiplett		

2.2 Maßeinheiten.

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

Tabelle 2. Vom SI-System abweichende Einheiten.

Grösse	**Symbol**	**Bezeichnung**	**Umrechnung in SI-Einheit**
Länge	Å	Ångström	1 Å = 100 pm
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	1 cm^{-1} = 100 m^{-1}
Druck	bar	Bar	1 bar = 10^5 Pa
Zeit	d	Tag	1 d = 86400 s
	h	Stunde	1 h = 3600 s
Energie	kal.	Kalorie	1 kal. = 4.1868 J
	eV	Elektronenvolt	1 eV = 1.60219 x 10^{-19} J
	a.u.	Hartree	1 a.u. = 4.35975 x 10^{-18} J

3. Ergebnisse und Diskussion.

3.1 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol Galliumtrichlorid Mono (2)- und Diaddukt (3).

3.1.1 Einführung.

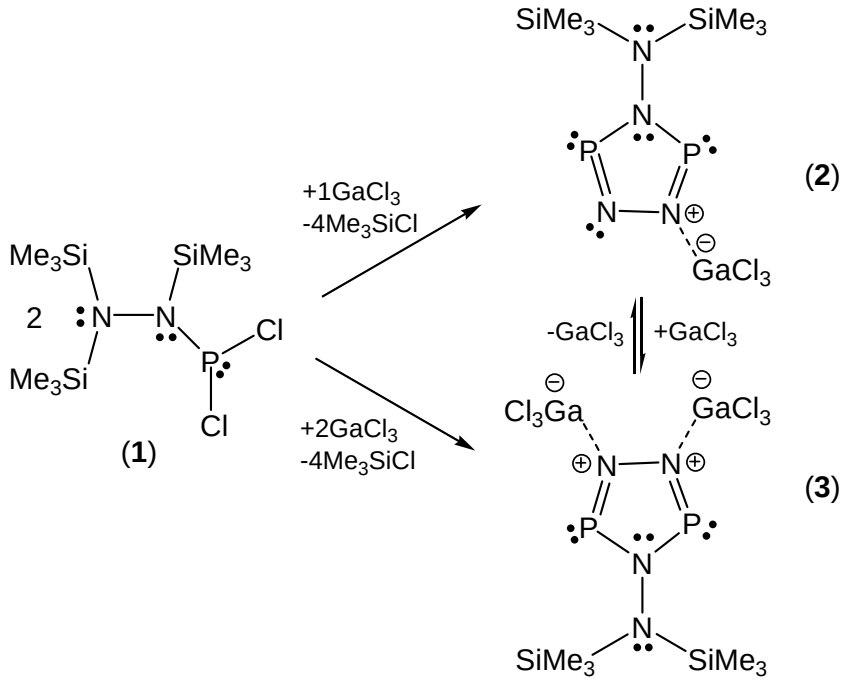
Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphor(III)-Atomen sind eine weithin bekannte und untersuchte Substanzklasse.[1,2,3] Jedoch sind kovalente Azid-Analoga wie z.B. R-PNN oder R-NNP noch unbekannt (R = organischer Rest). Im Rahmen der Untersuchungen zur Darstellung von TMS-PNN oder TMS-NNP Spezies wurde im Arbeitskreis PD. Schulz kürzlich die Trimethylsilylchlorid-Eliminierung (TMS-Cl) durch Thermolyse von *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan, $(TMS)_2N$-(TMS)N-PCl_2 (**1**), eingehend untersucht.[4] Diese experimentelle und theoretische Studie offenbarte relative große Aktivierungsbarrieren (38 - 45 kcal/mol) für die sukzessive intrinsische Eliminierung von TMS-Cl in **1** und führte zu der Schlussfolgerung, dass Lewis-Säuren verwendet werden sollten, um TMS-Cl bei Raumtemperatur zu eliminieren. In diesem Zusammenhang wurde nun die Reaktion von **1** mit Galliumtrichlorid als Lewis-Säure eingehend untersucht.[5] Angefangen wurden diese Arbeiten von Herrn S. Herler am Ende seiner Dissertation[6] und in der vorliegenden Arbeit weitergeführt.

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von 2 und 3.

In einer ^{31}P-NMR-Studie konnte gezeigt werden, dass eine Lösung von **1** in Dichlormethan über mehrere Tage stabil ist ($\delta[^{31}P]$ = 166.6 ppm).[4] Allerdings beobachtet man innerhalb von 2 h in den ^{31}P-NMR-Spektren eines Reaktionsgemisches von **1** (2 Äquiv.) mit $GaCl_3$ (1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur die schnelle, quantitative Bildung einer neuen Phosphorspezies (Abbildung 1). Falls weniger als 1 Äquiv. an $GaCl_3$ eingesetzt wird, beobachtet man eine unvollständige Reaktion, d.h. neben **2** auch **1**. Die beiden neuen Phosphor-Resonanzen, die nur zu *einer* Spezies (**2**) gehören, befinden sich im typischen Bereich von zweifachkoordinierten Phosphor(III)-Verbindungen (Dupletts bei $\delta[^{31}P]$ = 317.2 (P1) und 292.1 (P2) ppm (Abb. 2), $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 22.1 Hz; vgl. 265.1 ppm, $^2J(^{31}P^{31}P)$ = 22.7 Hz in 1,2,3,5-Diazadiphosphol (RN_2P_2C, R = Me)[7]). Nach Entfernen des Dichlormethans verblieb ein gelbes polykristallines Pulver, und ^{31}P-MAS-NMR-Experimente

bewiesen, dass es sich bei dieser Substanz um dieselbe handelte, die zuvor in Lösung ^{31}P-NMR-spektroskopisch beobachtet worden war. Allerdings findet man aufgrund des Vorliegens zweier unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle (s. unten) vier Resonanzen bei $\delta[^{31}P]$ = 318/312 (P1 oder P3) und 296/285 (P2 oder P4) ppm im ^{31}P-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3 und 4). Interessanterweise konnten beide Resonanzgruppen auf der Basis einer sehr guten Übereinstimmung des ^{31}P-Verschiebungstensors zwischen Theorie und Experiment zugeordnet werden (δ_{iso}, δ_{aniso}, s. Kap. 3.1.3).

Abbildung 2. Synthese von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol als $GaCl_3$-Addukte (**2**, **3**).



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch schrittweises Entfernen des Lösungsmittels bei -10 °C aus einer gelben Hexan/CH_2Cl_2-Lösung von **2**. Die Strukturanalyse ergab ein überraschendes $GaCl_3$-Addukt des bis dato unbekannten 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphols (**2**).

Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur eines unabhängigen Moleküls von **2** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 200 K) sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt).

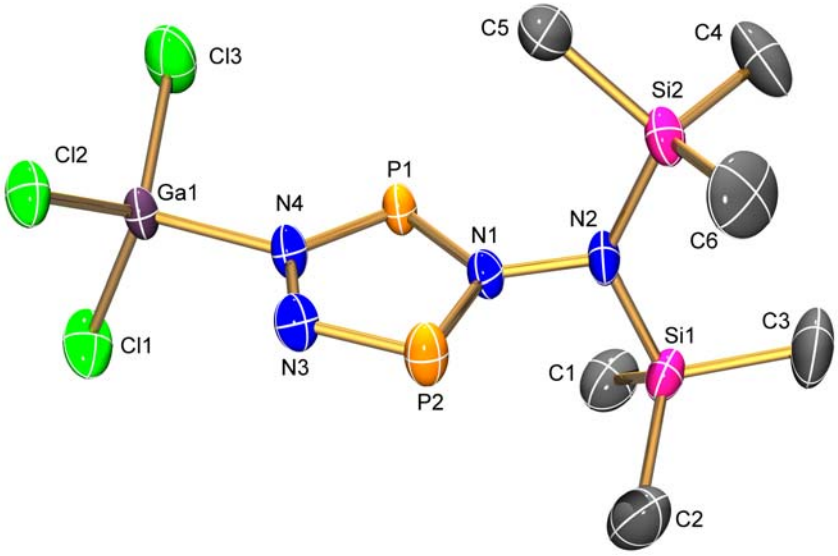
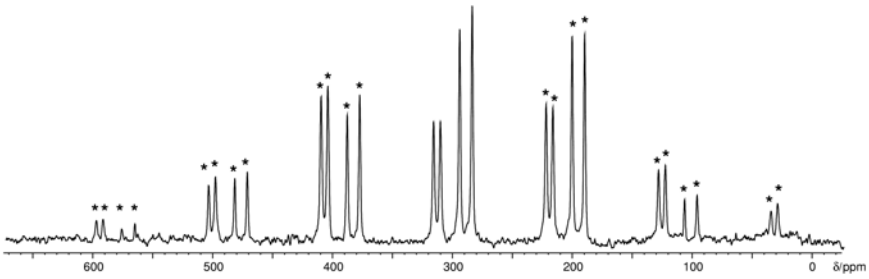


Abbildung 4. ^{31}P-MAS-Spektrum von **3**. Die beobachteten 4 Resonanzen entstehen durch zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle (Rotationsseitenbanden sind durch einen Stern gekennzeichnet).



Die $GaCl_3$-induzierte TMS-Cl-Eliminierung (Abb. 2) in **1** bei Raumtemperatur stellt eine schnelle und saubere Reaktion dar, die in hohen Ausbeuten zu **2** führt (Reaktionszeit 2 h, Ausbeute > 95%). ^{31}P-NMR-Experimente zeigten, dass eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 für mindestens vier Wochen stabil ist. Fügt man ein weiteres Äquivalent an $GaCl_3$ zu einer solchen Lösung von **2** hinzu, so führt dies sofort zur Bildung einer neuen Spezies: eines $GaCl_3$-Diadduktes des 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphols (**3**) (Abb. 5), wie in ^{31}P-NMR-Studien gezeigt werden konnte (Lösung: 304.6 ppm, Festkörper (MAS): 298 ppm). Das gleiche Produkt erhält man, wenn **1** mit $GaCl_3$ in einem Verhältnis von 1:1 umgesetzt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man wiederum ein gelbes

polykristallines Pulver (**3**, Ausbeute > 95%). Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2-Lösung von **3** erhalten (Abb. 5).

Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur eines unabhängigen Moleküls von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 200 K) sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt).

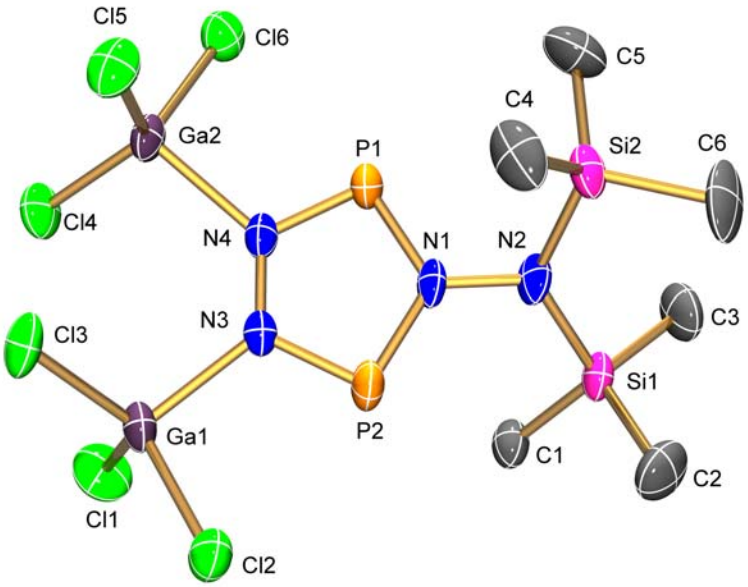
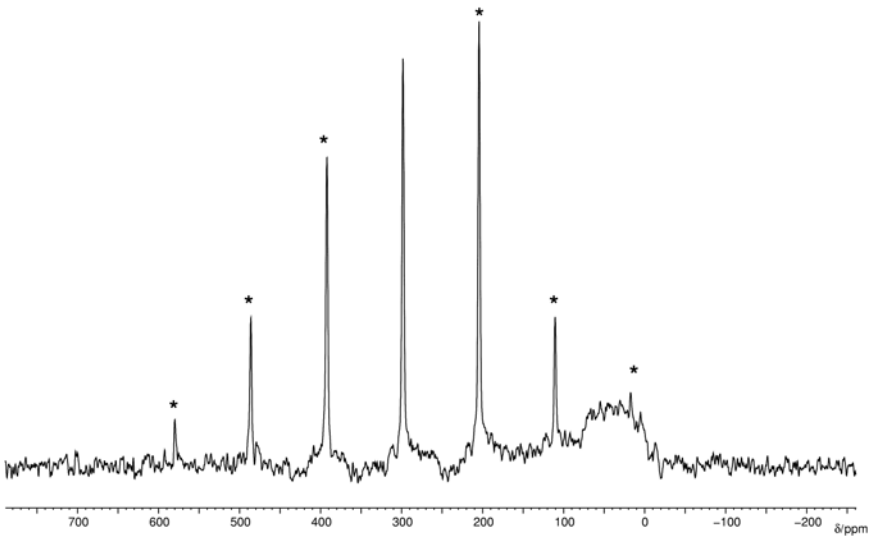


Abbildung 6. ^{31}P-MAS-Spektrum von **3**. (Rotationsseitenbanden sind durch einen Stern gekennzeichnet).



Beide Verbindungen (**2** und **3**) sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre bzw. in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, CH_2Cl_2, Ether *etc.*) über einen längeren Zeitraum stabil. Die gelbe Farbe der beiden Addukte

verschwindet, sobald Spuren an H_2O zugegen sind. **2** und **3** lassen sich leicht in großen Mengen darstellen und unbegrenzt lagern, wenn sie unter Lichtausschluss in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Kühlschrank gelagert werden. Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht beide Verbindungen zu guten Ausgangssubstanzen für neue Syntheseziele. **2** ist thermisch stabil bis über 130 °C, während **3** nur bis 96 °C beansprucht werden darf. Bei diesen Temperaturen beginnt Zersetzung, die mit einer allmählichen TMS-Cl-Eliminierung einhergeht (MS-Experimente).

Die Synthese von **2** und **3** durch direkte Reaktion von **1** und $GaCl_3$ in fester Phase wurde untersucht, indem die Substanzen als Feststoffe im Verhältnis 1:2 bzw. 1:1 (**1** : $GaCl_3$) vereinigt wurden. Die ^{31}P-NMR-Spektren der erhaltenen gelblichen, öligen Flüssigkeiten wiesen allerdings sehr breite Resonanzen im Bereich von vierfach-koordiniertem Phosphor(IV) bei 20 (1:2) und 40 ppm (1:1) als Hauptsignale auf. Da dies ein deutlicher Hinweis auf Polymerisation ist, wurde der Ansatz nicht weiter verfolgt.

Um das Galliumtrichlorid im Addukt **2** abzutrennen, und so das freie Triazadiphosphol zu erhalten, wurden Versuche mit DMAP und Triethylamin als Lewis-Basen durchgeführt, die mit Galliumtrichlorid stabile Addukte bilden können.[5,8] Bei der Reaktion von **2** mit DMAP (1 Äquiv.) in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde nach einer halben Stunde ein farbloser Niederschlag erhalten, der abgetrennt, und durch Elementaranalyse und Raman-Spektroskopie als Galliumtrichlorid-Addukt von DMAP identifiziert wurde. Das ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Entstehen einer neuen Spezies. Von den beiden neuen Phosphor-Resonanzen, die nur zu einer Spezies gehören, befindet sich ein Signal im typischen Bereich von zweifachkoordiniertem Phosphor(III) (Duplett bei $\delta[^{31}P] = 234.4$ ppm, $^2J(^{31}P^{31}P) = 33.4$ Hz), wohingegen, sich das andere Signal im typischen Bereich von dreifachkoordiniertem Phosphor(III) befindet (Duplett bei $\delta[^{31}P] = 152.1$ ppm, $^2J(^{31}P^{31}P) = 33.4$ Hz). Die Identität der neuen Phosphor-Spezies konnte nicht aufgeklärt werden, da bereits nach wenigen Stunden aufgrund von Polymerisation keine Signale mehr im ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu detektieren waren. Ein mögliches Primärprodukt könnte das Dimer des Triazadiphosphol sein, das sich in formaler [2+2]-Cycloaddition unter Ausbildung eines zentralen Phosphetidin-Vierringes als Grundkörper bilden könnte.

In der Reaktionslösung des analogen Ansatzes mit Triethylamin als Lewis-Base bildete sich ebenfalls ein farbloser Niederschlag, der Abgetrennt, und durch Elementaranalyse als Galliumtrichlorid-Addukt von Triethylamin identifiziert werden konnte. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte aber ebenfalls bereits nach kurzer Zeit nur noch ein einziges, breites Signal

bei 20 ppm, so dass auch hier davon ausgegangen werden muss, dass Polymerisation eingetereten ist.

Das Entstehen der beiden neuen Addukte zeigt zwar, das sich Gallium durch Lewis-Basen, die stärkere Addukte als Triazadiphosphol bilden, von **2** abtrennen lässt, aufgrund der hohen Reaktivität des „nackten" Azaphosphol in Lösung bei Raumtemperatur konnten aber keine definierten Produkte isoliert werden.

3.1.3 ^{31}P-MAS-Spektroskopie von 2 und 3.

Die chemische Verschiebung im ^{31}P-NMR-Experiment ist eine empfindliche Messgröße, die es zulässt, Aussagen über die lokale elektronische Situation eines Kernes zu treffen. Wenn man Mono- und Diaddukt vergleicht, kann man erwarten, das die Eigenschaften der chemischen Verschiebung der Phosphoratome (P_{NGa} = P1/P3) die direkt an N_{GaCl3} gebunden sind, anders sind als die der Phosphoratome (P_{NNGa} = P2/P4) die nicht direkt an N_{GaCl3} gebunden sind (Abb. 7).

Tabelle 3. Experimentelle Werte der ^{31}P MAS-Studie im Vergleich mit der Theorie (berechnete Werte in Klammern).

Spezies	δ_{iso}/PP	δ_{aniso}/PP	η	δ_{11}/PP	δ_{22}/PP	δ_{33}/PP
Spezies **2** Peak 1 (P1/P3)	317.7 (322)	-292 (-344)	0.96 (0.69)	604 (613)	324 (376)	26 (-23)
Spezies **2** Peak 2 (P1/P3)	312.1 (322)	-306 (-344)	0.91 (0.69)	605 (613)	326 (376)	6 (-23)
Spezies **2** Peak 3 (P2/P4)	296.0 (286)	252 (-214)	0.60 (0.98)	548 (499)	245 (288)	95 (71)
Spezies **2** Peak 4 (P2/P4)	285.5 (286)	245 (-214)	0.71 (0.98)	531 (499)	250 (288)	76 (71)
Spezies **3** Peak 1	298.2	264	0.77	563	267	65

Deswegen werden im Monoaddukt zwei Arten von Resonanzen mit ähnlichen δ_{iso}, δ_{aniso} und η Werten beobachtet; Signal 1 und 2 gehören zu einer Gruppe und Signal 3 und 4 zu

der anderen (Tab. 3). Die von optimierten Minimumstrukturen mit der GIAO-Methode berechneten Werte der chemischen Verschiebung können für eine genauere Signalzuordnung verwendet werden.

Abbildung 7. Die zwei unabhängigen Moleküle in der Einheitszelle von **2** (Molekülmodell und Nummerierung).

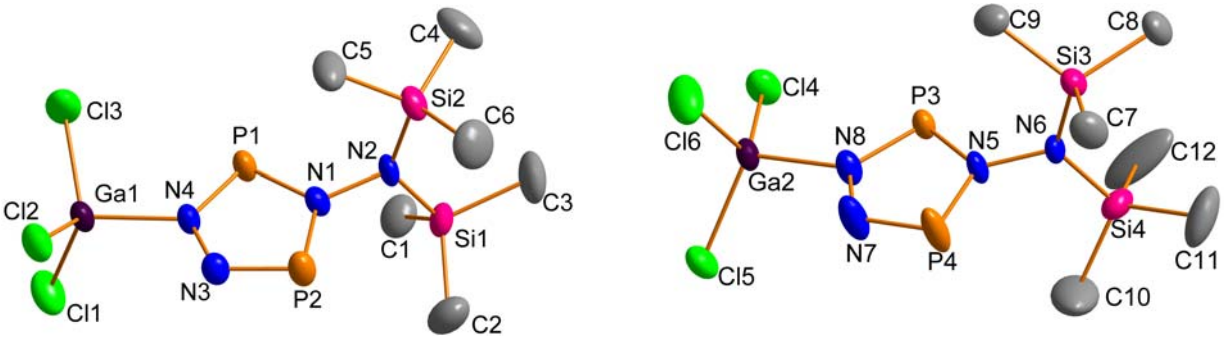


Tabelle 4. Berechnete ^{31}P NMR-Shifts unter Verwendung der Röntgenstrukturdaten von **2** und **3**.[a,b]

Molekül	**σ P** [ppm]	**σ P** [ppm]	**δ P** [ppm]	**δ P** [ppm]
Molekül A (2)	**P1**	**P2**	**P1 [ppm]**	**P2 [ppm]**
	54.3018	84.7896	274.1	243.6
korrigiert [c]			317.9	287.4
exp.			317.7	285.5
Molekül B (2)	**P3**	**P4**	**P3 [ppm]**	**P4 [ppm]**
	60.7531	77.7335	267.6	250.7
korrigiert [c]			311.5	294.5
exp.			312.1	296.0
Diaddukt (3)	58.9	58.9	269.5	269.5
korrigiert [c]			313.3	313.3
exp.			298.2	298.2

[a] Molekül A und B repräsentieren die beiden unabhängigen Spezies in der Einheitszelle;

[b] Die mittlere Abweichung beträgt 43.8 ppm, $\delta_{corr} = \delta + 43.8$ ppm;

[c] Absolute Spin-Spin Kopplung J (Hz): A: -33.6, B: -31.7;

Ein Vergleich der mit verschiedenen Dichtefunktionalen berechneten Werte ist in Tabelle 5 gezeigt. Die Werte der chemischen Verschiebungen wurden in die δ-Skala umgerechnet, um direkt mit den gemessenen Werten verglichen werden zu können. Die Qualität der Berechnungen zeigt sich durch die nur geringe Variation der Werte für verschiedene Methoden (Tab. 5). Die Signale der Moleküle **A** und **B** von **2** konnten aufgrund der relativen Lage der δ_{iso} und δ_{aniso} in Experiment und Rechnung zugeordnet werden. Die Eigenwerte und die Werte des Tensors der isotropen chemischen Verschiebung zeigen, das die Resonanzen 1 und 2 einem Phosphor-Atom des Typ P_{NGa} und die Resonanzen 3 und 4 einem Phosphor-Atom des Typ P_{NNGa}. zugeordnet werden können (Tab. 4).

Tabelle 5. Berechnete ^{31}P NMR-Shifts: $\delta_{Subst.} = \sigma_{iso/H3PO4} - \sigma_{iso./Subst.}$ mit δ H_3PO_4 = 328.35 ppm[9] (Molekülstruktur und Numerierung siehe Abbildung **3** und **5**).

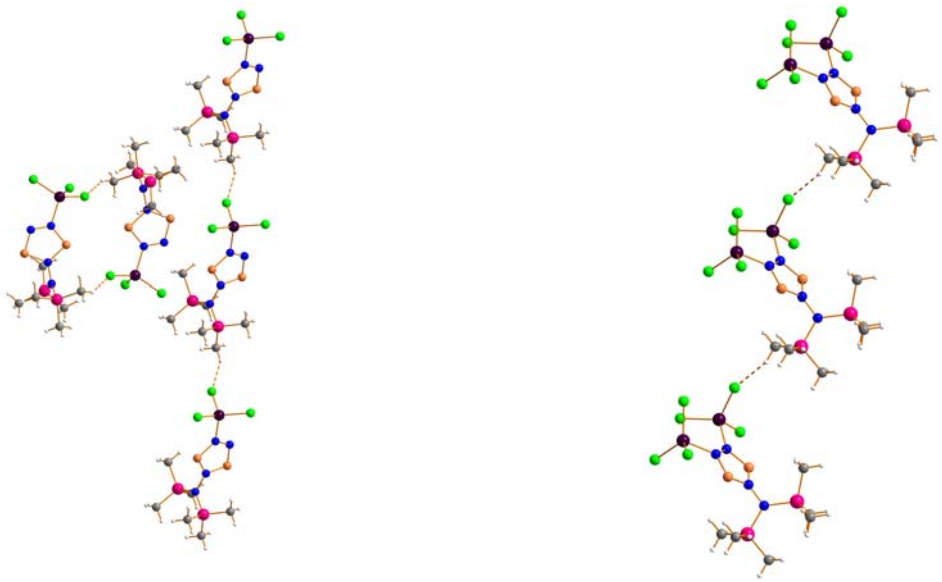
Spezies	**Methode**	σ_{iso} **P1**	σ_{iso} **P2**	**δ P1** [ppm]	**δ P2** [ppm]
Monoaddukt	BP86	12.5	47.3	315.9	281.1
	PBE1PBE	11.2	41.4	317.2	287.0
	MPW91	10.6	45.7	317.8	282.7
	B3PW91	8.5	43.1	319.9	285.0
	B3LYP	6.1	42.4	322.3	286.0
	Exp. Lösung	-	-	317.2	292.1
	Exp. MAS	-	-	312.1/317.7	285.5/296.0
Diaddukt	PBE1PBE	28.1	27.9	300.3	300.5
	B3LYP	19.7	19.6	308.7	308.8
	Exp. Lösung	-	-	304.6	304.6
	Exp. MAS	-	-	298.2	298.2

3.1.4 Kristallstrukturen von 2 und 3.

2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, was im Einklang mit den ^{31}P-MAS-NMR-Daten ist (s. oben, Abb. 3). Die Strukturparameter des zweiten unabhängigen Moleküls sind nahezu identisch zum ersten; daher wird auf eine weitere Diskussion verzichtet (Abb. 7). In Übereinstimmung mit den

DFT-Rechnungen findet man eine gestaffelte Anordnung für das Molekül (**2**), wobei der planare, fünfgliedrige P_2N_3-Ring nahezu senkrecht zur Si1-N2-Si2-Ebene (<P1-N1-N2-Si2 = 92.3(3), <P2-N1-N2-Si1 = 84.7(3)°) steht. Bei der $GaCl_3$-Adduktbildung wird die lokale C_{2v}-Symmetrie des „nackten" P_2N_3-Ringes, der zwei kürzere (d(P1-N4) = 1.633(4), d(P2-N3) = 1.603(4) Å) und zwei längere P-N-Abstände (d(P1-N1) = 1.670(4), d(P2-N1) = 1.694(4) Å) besitzt, leicht verzerrt. Diese P-N-Abstände zwischen 1.63 - 1.70 Å sind deutlich kürzer als die Summe ihrer Kovalenzradien (d_{kov}(N-P) = 1.8, d_{kov}(N=P) = 1.6 Å),[10,11] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für die P-N-Bindung hinweist. Eine ähnliche Situation findet man für die N3-N4-Bindung (1.380(5) Å) des P_2N_3-Ringes, die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Zweifachbindung liegt (d_{kov}(N-N) = 1.4, d_{kov}(N=N) = 1.2 Å)[10]. Die N1-N2-Bindung mit 1.451(5) Å ist eine typische Einfachbindung. Die Ga-N-Bindungslänge mit 1.978(3) Å (Ga1-N4) ist etwas kürzer verglichen mit denen, die man in anderen Gallium-Addukten findet: $Cl_3Ga{\cdot}NMe_2SiMe_2NMe_2$ [2.003(5)],[12] $MeCl_2Ga{\cdot}H_2N$-NH*t*Bu [2.023(7)][13] oder das dimere Galliumamid $[Me_2Ga\text{-}N(Ph)SiMe_3]_2$ [2.071(2) Å].[14] Die P-N-N-Winkel (114 - 123°) sind relativ groß verglichen mit den N-P-N-Winkel (93 - 96°) und die Cl-Ga-Cl-Winkel werden kleiner bei der Adduktbildung (110 - 115°).

Abbildung 8. Intermolekulare Wechselwirkungen in **2** und **3**. H(TMS)···Cl($GaCl_3$)-Kontakte (**2**: 2.855(1); **3**: 2.840(1) Å).



Ähnliche Strukturmerkmale werden auch für **3** beobachtet (Abbildung 4). Die P-N-, N-N- und Si-N-Bindungslängen und alle Winkel innerhalb des P_2N_3-$N(TMS)_2$-Fragments verändern

sich nur geringfügig, wenn das zweite $GaCl_3$-Molekül addiert wird. Jedoch vergrößern sich in **3** - wie erwartet - die beiden Ga-N-Abstände leicht (**3**: *d*(Ga1-N3) = 2.036(3) und *d*(Ga2-N4) = 2.034(4) Å; vgl. in **2**: *d*(Ga1-N4) = 1.978(3), *d*(Ga2–N8) = 1.968(3) Å) aufgrund von sterischer Abstoßung und einer schwächeren Donor-Acceptor-Bindung (kleinere Ladungsübertragung, s. unten). Interessanterweise findet man sowohl für **2** als auch **3** beachtliche H(TMS)$^{\cdots}$Cl($GaCl_3$)-Kontakte (**2**: 2.855(1); **3**: 2.840(1) Å), die kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien (d_{vdW}(H$^{\cdots}$Cl) = 2.95 Å).[15] Diese intermolekularen Wechselwirkungen verknüpfen die einzelnen Moleküle zu einer kettenartigen Struktur im Festkörper (Abb. 8).

3.1.5 NBO-Analyse von 2 und 3.

Addukte wie **2** bzw. **3** sind Charge-Transfer-Komplexe und die Bindung zwischen dem $GaCl_3$- und dem RP_2N_3-Fragment kann als eine typische Donor-Acceptor-Bindung klassifiziert werden (Es ist bekannt, dass gerade bei Addukten sowohl die Strukturdaten als auch die Donor-Acceptor-Energien von der Gasphase und dem Festkörper große Unterschiede aufweisen können. Leopold *et al.* konnten zeigen, dass die Donor-Acceptor-Bindung in Addukten aufgrund eines erheblichen Dipolmomentes im Festkörper deutlich kürzer als in der Gasphase ist).[16] Die berechnete freie molare Enthalpie der Monoadduktbildung in der Gasphase (ΔG_{298}(P_2N_3-N(TMS)$_2$+ $GaCl_3$ → **2**) = -7.8 kcal/mol) steht im Einklang mit ^{31}P-NMR-Experimenten, in denen kein Gleichgewicht zwischen **2** und den dissoziierten Fragmenten beobachtet werden konnte. Die Diadduktbildung: **2** + $GaCl_3$ → **3** stellt dagegen entsprechend der Rechnung auf B3LYP-Niveau eine typische Gleichgewichtsreaktion dar (ΔG_{298}(**2** + $GaCl_3$ → **3**) = 0.6 kcal/mol, Abb. 2), welches jedoch experimentell nicht verifiziert werden konnte, da ^{31}P-NMR-spektroskopisch ausschließlich **3** detektiert wurde.[16] Entsprechend der NBO-Analyse[17] beträgt der Charge-Transfer ca. 0.16*e* in **2** und 0.11*e* pro $GaCl_3$-Fragment in **3**. Die P-N-σ- und π-Bindungen sind stark polarisiert, während sie nahezu ideal kovalent zwischen den benachbarten N1-N2- und N3-N4-Atomen in **2** und **3** (Abb. 3 und 5) sind. Beide Stickstoffatome N1 und N2 befinden sich in einer fast planaren Umgebung (z.B. **2**: < Si2-N2-N1-Si3 = 174.9°, < Si1-N1-P1-N2 = 174.7°; alle N-N-X-Winkel sind zwischen 113 - 123°, X = P, Si). Daher ist das freie Elektronenpaar an beiden Stickstoffatomen (N1 und N2) in **2** und **3** entsprechend der NBO-Analyse in einem reinen p-Atomorbital (p-AO) lokalisiert. Zudem sind beide freien Elektronenpaare orthogonal zueinander, was zur Konsequenz hat, dass das p-AO am N2-Atom in der Ringebene liegt und

somit nicht zum π-Elektronensystem des P_2N_3-Ringes beitragen kann. Das freie Elektronenpaar im p-AO am N1-Atom ist dagegen Teil des 6π-Elektronensystems des P_2N_3-Ringes, wie die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte zeigte.[17] Außerdem ergab die eingehende Untersuchung der nichtkovalenten Effekte (intramolekularen Wechselwirkungen) keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe und dem P_2N_3-Ring. Folglich stabilisieren weder das freie Elektronenpaar der Amino-Gruppe noch die TMS-Gruppen den P_2N_3-Ring signifikant.

Formal kann die Bildung des P_2N_3-Ringes in **2** bzw. **3** als eine [3 + 2] Cycloaddition von NNP^- und $R\text{-}NP^+$ Ionen ($R = N(TMS)_2$) angesehen werden oder als Dimerisierung eines Azid-Analogons, TMS–NNP, das durch eine Cycloaddition gefolgt von einer 1,4-TMS-Gruppen-Wanderung stabilisiert wurde. Es wird angenommen, dass im ersten Schritt eine $GaCl_3$-unterstützte 1,2-Eliminierung von TMS-Cl in **1** stattfindet. Insgesamt werden in **1** aber zwei TMS-Cl-Moleküle eliminiert, und es bedarf noch zweier Kondensationsschritte gefolgt von einer Adduktbildung, um **2** bzw. **3** zu bilden.

Die ausschließliche Bildung von **2** bzw. **3** verdeutlicht die thermodynamische Bevorzugung eines fünfgliedrigen Molekülgerüstes über die sechsgliedrigen Alternativen. Dies steht im Einklang mit der Existenz der bekannten fünfgliedrigen PN-Ringkationen sowie Polyphosphor-Anionen.[54,55]

3.1.6 Zusammenfassung.

Zusammenfassend wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung des ersten Triazadiphosphols stabilisiert als Mono- bzw. Diaddukt in hohen Ausbeuten (> 95%) vorgestellt, und die Produkte erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H, $^{29}Si\{^{1}H\}$, ^{31}P-MAS, Smp., MS). Darüber hinaus stellen sowohl **2** als auch **3** seltene Beispiele von strukturell-charakterisierten Lewis-Säure-Base-Addukten dar, bei denen ein Ringatom eines PN-Skeletts involviert ist.[18] Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **2** und **3** in Lösung als auch im Festkörper könnten beide Verbindungen ein großes Synthesepotential haben, z.B. als Quelle für binäre P-N- oder ternäre P-N-Ga-Spezies.

3.2 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol (5).

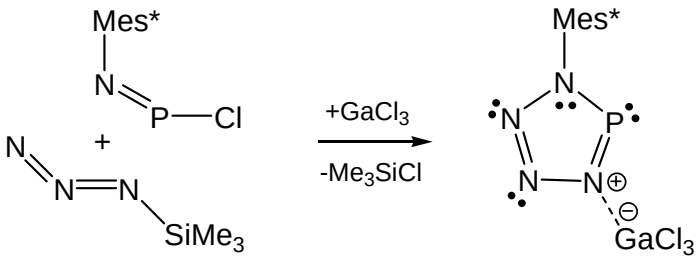
3.2.1 Einführung.

Um das Konzept der Galliumtrichlorid assistierten TMS-Cl Eliminierung in der [3+2] Cycloaddition zur Darstellung neuer binärer Azaphosphole zu verallgemeinern, wurde nach weiteren geeigneten binären P-N 1,3-Dipolen bzw. Dipolarophilen gesucht. Zur Darstellung des Tetrazaphosphols Mes*-N_4P (Mes* = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) (**4**), einem weiteren Mitglied aus der Reihe der Azaphosphole, schien es viel versprechend, die Galliumtrichlorid assistierte TMS-Cl Eliminierung auf die Reaktion von Mes*-N=P-Cl mit Trimethylsilylazid (TMS-N_3) in einer [3+2] Cycloaddition zu übertragen (Abbildung 8). Die Reaktion von [Mes*-N≡P^+][$AlCl_4^-$] mit alkylsubstituierten Aziden R-N_3 (R = *t*Bu, CEt_3), führt zur Bildung von Tetrazaphospholiumsalzen [$R_2N_4P^+$][$AlCl_4^-$], und wurde bereits von Niecke *et al.* beschrieben[19]. Durch Verwendung von Trimethylsilylazid als 1,3-Dipol in der [3+2] Cycloaddition mit Mes*-N=P-Cl sollte das TMS-substituierte Tetrazaphospholiumion von Mes*-N_4P, [Mes*-N_4P-TMS^+] als Azaphosphol-Vorläufer zugänglich sein, aus dem durch Galliumtrichlorid assistierte TMS-Cl Eliminierung die Darstellung des gewünschten 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-Tetrazaphosphol **4** möglich sein sollte. Umgekehrt ist bei Verwendung von alkylsubtituierten Aziden die Bildung von Tetrazaphospholium Tetrachlorogallat-Salzen [$R_2N_4P^+$][$GaCl_4^-$] zu erwarten[20]. Im Folgenden wird die Synthese, vollständige Charakterisierung sowie DFT-Untersuchung des ersten Aryl-Tetrazaphosphols beschrieben.

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von 5.

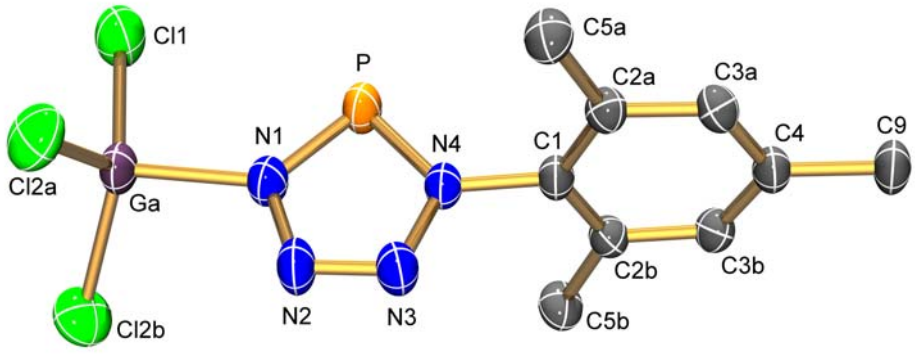
Die Zugabe von Trimethylsilylazid zu der roten Lösung von Mes*-N=P-Cl[21] in Benzol führte zu einer leichten Entfärbung der Lösung; ^{31}P-NMR-Experimente zeigten nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur neben dem Signal der Ausgangsverbindung Mes*-N=P-Cl (Singulett bei δ [^{31}P] = 135.1 ppm) ein neues Phosphor-Signal (Singulett bei δ [^{31}P] = 245.1 ppm, vgl. **2**: 317.2 and 292.1 ppm, Triazaphosphol (R_2N_3PC, R = Ph) [22]: 245 ppm). Die größte Ausbeute wird nach einer Stunde Reaktionszeit erreicht (Verhältnis der Intensitäten 1.00 (Mes*-N=P-Cl): 0.17 (Mes*-N_4P) im ^{31}P-NMR). Bei längeren Reaktionszeiten war eine Zersetzung des Produktes zu beobachten.

Abbildung 9. Synthese von **5**.



Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen experimentell gemessener und berechneter ^{31}P-Verschiebung (δ_{calc} [^{31}P] 243.5 ppm) konnte das Signal, das im typischen Bereich zweifach-koordinierter Phosphor(III)-Verbindungen liegt, dem 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-Tetrazaphosphol **4** zugeordnet werden (Abb. 9 u. 10). Bei Zugabe eines Äquivalentes an Galliumtrichlorid zum Reaktionsgemisch, ist eine sofortige Entfärbung der Lösung zu beobachten, wobei die beiden ^{31}P-Signale verschwinden, während quantitativ eine neue Resonanz bei δ [^{31}P] = 228.8 ppm erscheint, die dem Galliumtrichlorid-Addukt von **4** zugeordnet werden kann (vgl. δ_{calc} [^{31}P]= 229.5 ppm). Durch Entfernen des Lösungsmittels wird **5** in Form farbloser, feiner kristalliner Nadeln erhalten. ^{31}P-MAS-NMR-Experimente bewiesen, dass es sich bei dieser Substanz um dieselbe handelte, die zuvor in Lösung ^{31}P-NMR-spektroskopisch beobachtet worden war (δ_{iso} [^{31}P]= 223(15) ppm).

Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 200 K) sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome, sowie die Fehlordnung der *t*-Bu-Gruppen sind nicht dargestellt).



Reines, trockenes **5** ist instabil bei Raumtemperatur, ist Wärme- und Schlagempfindlich und zersetzt sich langsam im festen und gelösten Zustand unter Freisetzung von Stickstoff (detektiert über ^{14}N-NMR- und MS-Experimente). Die farblosen Kristalle von **5** werden durch Anwesenheit von Spuren an Feuchtigkeit oder Sauerstoff

schnell gelblich. Die intrinsische N_2-Freisetzung ist unter Stickstoff-Druck und bei tiefen Temperaturen erniedrigt. Deswegen kann **5** für eine kurze Zeit als Feststoff und gelöst in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, Dichlormethan, Ether, etc) unter Kühlung (T < -5 °C) und Lagerung im Dunklen gehandhabt werden. **5** kann einfach in großen Mengen und in hohen Ausbeuten (> 94%) dargestellt werden.

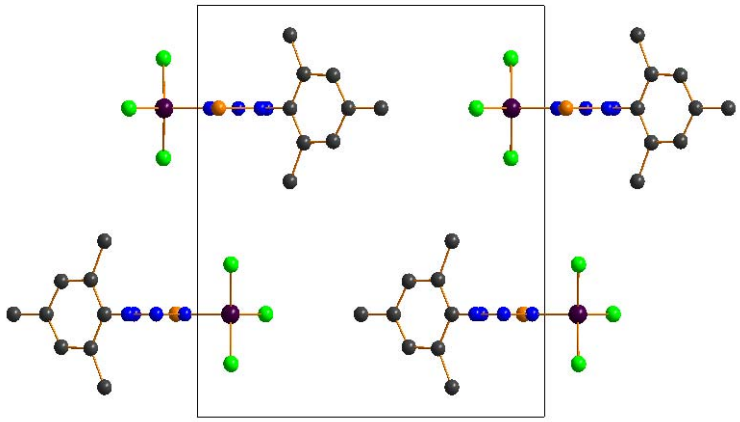
3.2.3 Kristallstruktur von 5.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **5** in Dichlormethan bei – 5 °C erhalten. Die Strukturanalyse zeigte ein beeindruckendes, Galliumtrichlorid stabilisiertes 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol. **5** kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie in Abbildung 10 gezeigt, ist der PN_4-Ring wie in den Pentazolen und den Triazadiphospholen planar gebaut[23,4].
In Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen liegt der PN_4-Ring in einer gestaffelten Anordnung vor, wobei der planare Fünfring nahezu senkrecht zur C2-C1-C2^i-Ebene steht (P-N4-C1-C2 90.8(3)°, N3-N4-C1-C2 89.2(3)°). Es finden sich zwei längere N-N-Bindungsabstände (d(N1–N2) = 1.375(5), d(N3–N4) = 1.355(5) Å), sowie ein sehr kurzer N-N-Bindungslänge (d(N2–N3) = 1.287(6) Å, vgl. N-N- Bindungsabstände zwischen 1.28 und 1.38 Å im Phenylpentazol, 1.380(5) Å in **2**). Diese N-N-Abstände zwischen 1.28 und 1.38 Å sind wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenz-Radien (d_{cov}(N–N) = 1.48, d_{cov}(N=N) = 1.20 Å)[10] was auf den partiellen Doppelbindungscharakter aller N-N-Bindungen hinweist, wobei die Bindungsordnung innerhalb der N2-N3-Bindung nahe bei zwei liegt. Deswegen scheint die Abgabe von molekularem Stickstoff bereits vorgeformt. Durch die Galliumtrichlorid-Adduktbildung wird der „nackte“ PN_4-Ring durch den Arylrest und den $GaCl_3$-Rest sterisch abgeschirmt, was zu einer erstaunlichen Stabilität von **5** führt (Abb. 11).

Abbildung 11. Kalottenmodell von **5.**

Eine ähnliche Bindungssituation wird für die beiden PN-Bindungen (1.630(4) und 1.664(3) Å) im PN_4-Ring gefunden, die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegen (d_{cov}(N–P) = 1.8, d_{cov}(N=P) = 1.6 Å)[10]. Die Ga-N1-Bindungslänge liegt mit 1.992(4) Å im typischen Bereich der für andere $GaCl_3$ Addukte gefunden wird, vgl. 1.978(3) in **2** und 2.003(5) Å in $Cl_3Ga{\cdot}NMe_2SiMe_2NMe_2$.[24]Der N–P–N Bindungswinkel ist mit 88.2(2)° im Vergleich zu den P–N–N (114 - 115°) und N–N–N Bindungswinkeln (111 - 112°) relativ klein. Im Kristall liegen alle Moleküle bezüglich der PN_4-Ringe parallel zueinander, die Supermesitylgruppen sind übereinander gestapelt (Abb. 12).

Abbildung 12. Blick entlang der *a*-Achse im Kristall von **5**.



Die kurzen P-N und N-N Bindungslängen, sowie die Planarität des PN_4-Rings weisen auf die Anwesenheit eines starken, delokalisierten 6π-Elektronen-Systems hin, was durch MO- und NBO-Rechnungen Bestätigung findet.[25]

3.2.4 NBO-Rechnungen von 5.

Addukte wie **2** und **5** stellen typische Charge-Transfer-Komplexe dar, die Bindung zwischen dem Galliumtrichlorid und dem Azaphosphol-Fragment kann als Donor-Akzeptor-Bindung angesehen werden. Die berechnete (Gasphasen) freie molare Enthalpie der Adduktbildung: Mes*–N_4P + $GaCl_3$ → **5** ist exergonisch (ΔG_{298} = –2.1, ΔH_{298} = –12.7 kcal/mol). Wie der NBO-Analyse entnommen werden kann, ist der Ladungstransfer ungefähr 0.15*e* in **5** (vgl. 0.16*e* in **2**). Die P–N σ- und π-Bindungen sind stark polarisiert, und nahezu

ideal kovalent zwischen den benachbarten Stickstoffatomen innerhalb der P-N-Ringe in den Verbindungen **3** und **5**.

3.2.5 Zusammenfassung.

Abschliessend kann gesagt werden, dass mit **5** die Darstellung des ersten Tetrazaphosphol stabilisiert als $GaCl_3$ Addukt in hohen Ausbeuten (> 94%) gelungen ist. Das Produkt wurde vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H, $^{29}Si\{^{1}H\}$, ^{31}P-MAS, Smp., MS). Darüber hinaus stellt **5** ein seltenes Beispiel eines strukturell-charakterisierten Lewis-Säure-Base-Adduktes dar, bei dem ein Ringatom eines PN-Skeletts involviert ist.[26] Seine elektronische Struktur ist mit der aromatischer Kohlenwasserstoffe vergleichbar, die (4n+2)-π-Elektronen besitzen, und daher der Hückel-Regel gehorchen. **5** kann formal als [3+2] Cycloadditionsprodukt von Mes*-N≡P^+ und N_3^- Ionen betrachtet werden.

3.3 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (6).

3.3.1 Einführung.

Die Darstellung von 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol (**5**) zeigte, dass [Mes*-N≡P^+][$GaCl_4^-$], das intermediär aus Mes*NPCl in Gegenwart von Galliumtrichlorid gebildet wird, ein hervorragendes Dipolarophil gegenüber TMS-N_3 darstellt, und sich daher allgemein zum Aufbau von Azaphospholen bzw. binärer PN-Heterocyclen eignen könnte. Da gezeigt werden konnte, dass *N*,*N*′,*N*′-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan (**1**) in Gegenwart von Galliumtrichlorid formal sowohl als Dipolarophil als auch als 1,3-Dipol reagiert, soll nun untersucht werden, ob der Aufbau des 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**6**) durch Umsetzung von Mes*NPCl mit **1** möglich ist.

3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von 6.

In ^{31}P-NMR-Experimenten konnte man beobachten, das die Zugabe einer Lösung von **1** in Benzol zu einer Lösung von [Mes*-N≡P^+][$GaCl_4^-$] in Benzol bei 5 °C innerhalb von 2 h quantitativ zur Bildung einer neuen Phosphorspezies **6** führt (Abbildung 13), mit Signalen im Bereich zweifach koordinierter Phosphor(III)-Verbindungen (breite Singuletts bei $\delta[^{31}P]$ = 311.1 und 287.2 ppm, vgl. 317.2 (P1) und 292.1 (P2) ppm in **2**). Nach Entfernen des Benzols wird **6** in Form eines gelblichen, feinkristallinen Pulvers erhalten, das ^{31}P-MAS-NMR-Experimentezeigt zwei ^{31}P-Resonanzen bei $\delta_{iso}[^{31}P]$ = 371.4 und 377.6 ppm. Für die starke Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Resonanzen im Festkörper-NMR konnte keine Erklärung gefunden werden. Fügt man ein weiteres Äquivalent an $GaCl_3$ zu einer solchen Lösung von **6** hinzu, so führt dies die anders als bei **2** nicht zur Bildung eines $GaCl_3$-Diadduktes, wie in ^{31}P-NMR-Studien gezeigt werden konnte.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man indem **6** in einem Minimum Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst, und anschliessend für ca. 12 Stunden bei 5 °C gekühlt wird. Die Strukturanalyse ergab das $GaCl_3$-Addukt des bis dato unbekannten 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**6**) (Abbildung 14).

Abbildung 13. Synthese von **6**.

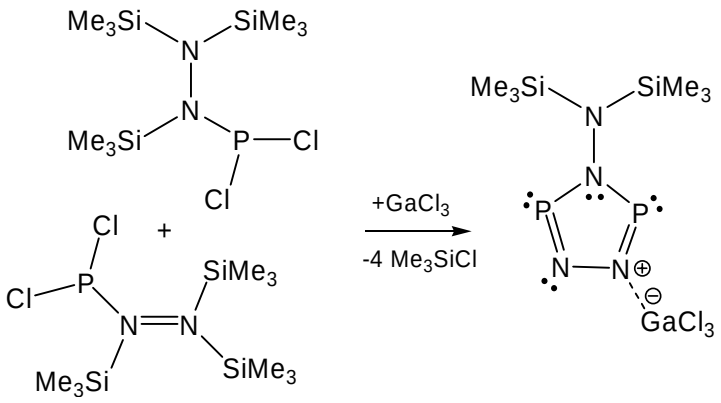
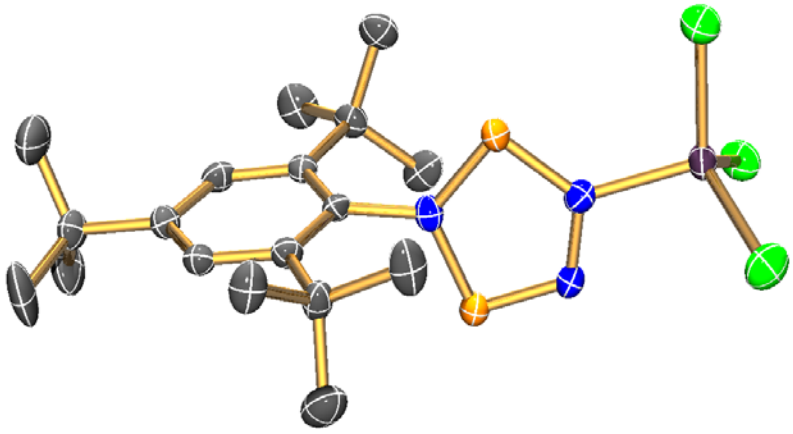


Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 200 K) sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt).



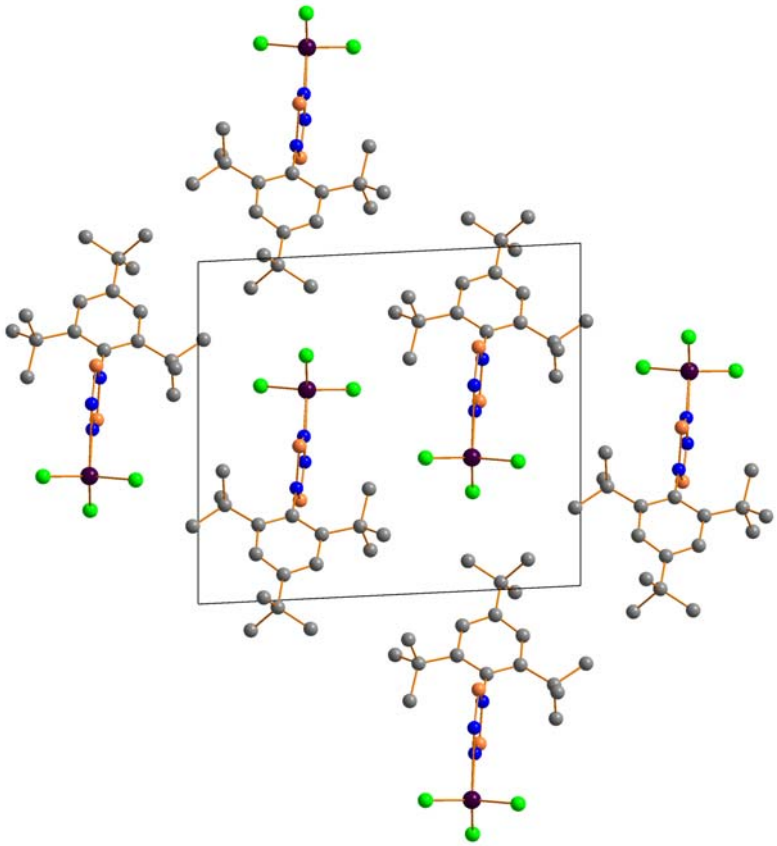
Die $GaCl_3$-induzierte TMS-Cl-Eliminierung (Abb. 13) in **1** stellt eine schnelle und saubere Reaktion dar, die in Gegenwart von [Mes*-N≡P^+][$GaCl_4^-$] in hohen Ausbeuten zu **6** führt (Reaktionszeit 2 h, Ausbeute > 95%). ^{31}P-NMR-Experimente zeigten, dass eine Lösung von **6** in Benzol für mindestens zwei Wochen stabil ist. **6** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre bzw. in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, CH_2Cl_2, Ether *etc.*) über einen längeren Zeitraum stabil. **6** lässt sich leicht in großen Mengen darstellen und unbegrenzt lagern, wenn es unter Lichtausschluss in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Kühlschrank gelagert wird. Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht die Verbindungen zu einer guten Ausgangssubstanz für neue Syntheseziele. **6** schmilzt in einem unscharf begrenzten Bereich, wobei die Zersetzung, die mit einer allmählichen TMS-

Cl-Eliminierung einhergeht (MS-Experimente) bereits bei moderaten Temperaturen beginnt, bei 235 °C ist die endgültige Zersetzung unter starker Gasfreisetzung zu beobachten.

3.3.3 Kristallstruktur von 6.

6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, was im Einklang mit den ^{31}P-MAS-NMR-Daten ist. Wie in Abbildung 14 gezeigt, ist der P_2N_3-Ring wie in den Pentazolen und dem Triazadiphosphol **2** planar gebaut[27,4]. In Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen findet man eine gestaffelte Anordnung für das Molekül (**6**), wobei der planare, fünfgliedrige P_2N_3-Ring nahezu senkrecht zur C2-C1-C6-Ebene (<P1-N1-C1-C2= 99.5, <P2-N1-C1-C6 = 94.3°) steht. Bei der $GaCl_3$-Adduktbildung wird die lokale C_{2v}-Symmetrie des „nackten" P_2N_3-Ringes, der zwei kürzere (d(P1-N2) = 1.640(5), d(P2-N3) = 1.608(5) Å) und zwei längere P-N-Abstände (d(P1-N1) = 1.671(5), d(P2-N1) = 1.701(5) Å) besitzt, leicht verzerrt. Diese P-N-Abstände zwischen 1.64 - 1.70 Å sind deutlich kürzer als die Summe ihrer Kovalenzradien (d_{kov}(N-P) = 1.8, d_{kov}(N=P) = 1.6 Å),[10] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für die P-N-Bindung hinweist. Eine ähnliche Situation findet man für die N2-N3-Bindung (1.376(7) Å) des P_2N_3-Ringes, die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Zweifachbindung liegt (d_{kov}(N-N) = 1.4, d_{kov}(N=N) = 1.2 Å)[10]. Die N1-C1-Bindung mit 1.470(7) Å ist eine typische Einfachbindung. Die Ga-N-Bindungslänge mit 1.983(5) Å (Ga-N2) ist etwas kürzer verglichen mit denen, die man in anderen Gallium-Addukten findet: $Cl_3Ga{\cdot}NMe_2SiMe_2NMe_2$ [2.003(5)],[28] $MeCl_2Ga{\cdot}H_2N$-NH*t*Bu [2.023(7)][29] oder das dimere Galliumamid $[Me_2Ga$-N(Ph)$SiMe_3]_2$ [2.071(2) Å].[30] Die P-N-N-Winkel (114 - 120°) sind relativ groß verglichen mit den N-P-N-Winkel (94 - 97°) und die Cl-Ga-Cl-Winkel werden kleiner bei der Adduktbildung (112 - 116°). Es ist bemerkenswert, das die Bindungslängen im Rahmen der Standardabweichung mit denen im 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**3**) identisch sind, die Bindungswinkel weichen im Mittel um ein Prozent ab. Im Kristall liegen alle Moleküle bezüglich der P_2N_3-Ringe parallel zueinander, die Supermesitylgruppen sind übereinander gestapelt (Abb.15).

Abbildung 15. Blick entlang der *a*-Achse im Kristall von **6**.



3.3.4 NBO-Analyse von 6.

Addukte wie **2, 3** bzw. **6** sind Charge-Transfer-Komplexe und die Bindung zwischen dem $GaCl_3$- und dem RP_2N_3-Fragment kann als eine typische Donor-Acceptor-Bindung klassifiziert werden. Die berechnete freie molare Enthalpie der Adduktbildung in der Gasphase (ΔG_{298}(P_2N_3-Mes*+ $GaCl_3$ → **6**) = -5.2 kcal/mol) steht im Einklang mit ^{31}P-NMR-Experimenten, in denen kein Gleichgewicht zwischen **6** und den dissoziierten Fragmenten beobachtet werden konnte. Entsprechend der NBO-Analyse beträgt der Charge-Transfer ca. 0.16*e* in **6**, und ist damit in der gleichen Größenordnung wie in **2** (0.16*e*) Die P-N-σ- und π-Bindungen sind stark polarisiert, während sie nahezu ideal kovalent zwischen den benachbarten N3-N4-Atomen in **6** (Abb. 14) sind. Das Stickstoffatom N1 befindet sich in einer fast planaren Umgebung (< C6-C1-N1-C2 = 172.4; alle N-X-X-Winkel sind zwischen 116 - 126°, X = P1/P2, C1). Daher ist das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom N1 in **6** entsprechend der NBO-Analyse in einem reinen p-Atomorbital (p-AO) lokalisiert. Das freie Elektronenpaar im p-AO am N1-Atom ist somit Teil des 6π-Elektronensystems des P_2N_3-

Ringes, wie die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte zeigte. Außerdem ergab die eingehende Untersuchung der nichtkovalenten Effekte keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen der Supermesityl-Gruppe und dem P_2N_3-Ring. Folglich stabilisiert die Supermesityl-Gruppe den P_2N_3-Ring nicht signifikant.

3.3.5 Zusammenfassung.

Zusammenfassend wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung von 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**6**) stabilisiert als Galliumtrichlorid-Monoaddukt in hoher Ausbeute (> 95%) vorgestellt, und das Produkte erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H, $^{29}Si\{^{1}H\}$, ^{31}P-MAS, Smp.). Darüber hinaus stellt **6** ein seltenes Beispiele von strukturell-charakterisierten Lewis-Säure-Base-Addukten dar, bei denen ein Ringatom eines PN-Skeletts involviert ist. Die erfolgreiche Darstellung liefert darüber hinaus einen weiteren Hinweis darauf, das *N*,*N*′,*N*′-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)phosphan (**1**) in Gegenwart von Galliumtrichlorid als 1,3-Dipol eingesetzt werden kann. Formal reagiert **1** in der [3+2] Cycloaddition als Azid-Analoges TMS-NNP, das *in situ* durch Eliminierung von zwei Äquivalenten TMS-Cl entsteht.

3.4 Bis[azido-(*N*,*N´*,*N´*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino)(chloro)phosphanimino-(dichloro)gallan] (7).

3.4.1 Einleitung.

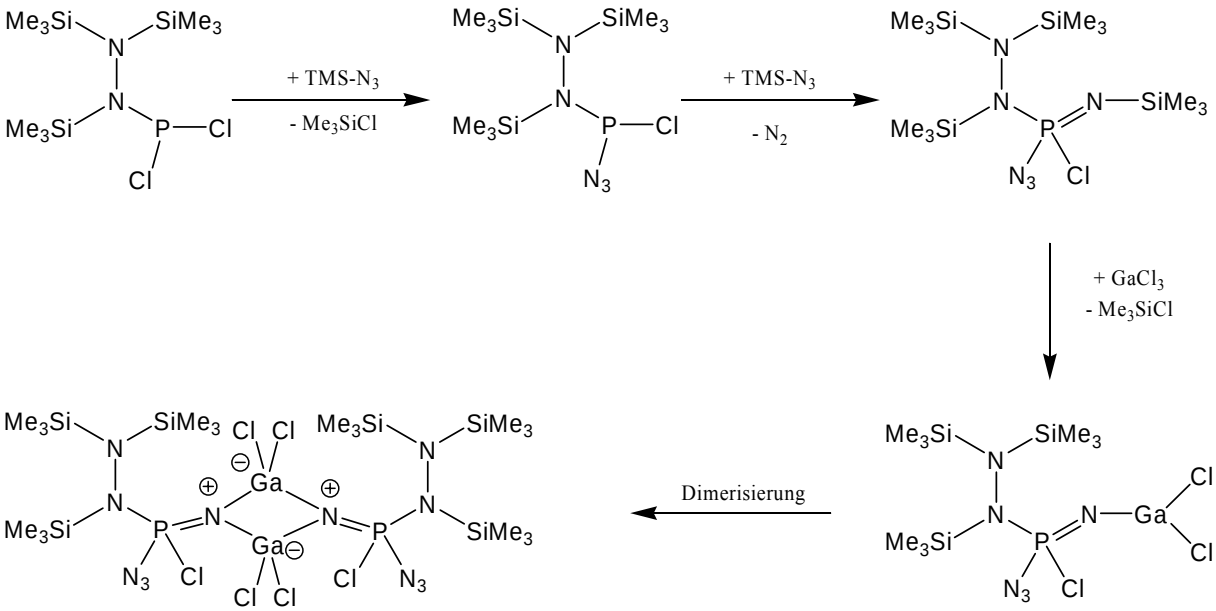
Die bisherigen Versuche haben gezeigt, das sowohl **1** als auch TMS-N_3 in Gegenwart von Galliumtrichlorid formal als 1,3-Dipole betrachtet werden können, die durch Umsetzung mit Mes*NPCl in einer formalen [3+2]-Cycloadditionsreaktion zu Azaphospholen reagieren. Nimmt man an, das der Reaktion von **1** mit Galliumtrichlorid zu **2** ebenfalls der Mechanismus einer inter- bzw. intramolekularen [3+2]-Cycloadditionsreaktion zu Grunde liegt, so kann **1** sowohl als Vorläufer für einen 1,3-Dipol, als auch als Vorläufer für ein Dipolarophil betrachtet werden. Um zu untersuchen, inwieweit sich **1** als Dipolarophil eignet, liegt es nahe, die Umsetzung von **1** mit TMS-N_3 in Gegenwart von Galliumtrichlorid durchzuführen. Um die Bildung von **2** als mögliches Nebenprodukt zu vermeiden, muss die Konzentration von **1** während der Reaktion klein gehalten werden. Präparativ kann dies gelöst werden, indem eine Lösung aus TMS-N_3 und Galliumtrichlorid vorgelegt wird, und eine Lösung von **1** langsam zugetropft wird. Hierdurch ergibt sich jedoch eine hohe Konzentration an TMS-N_3, wodurch die Staudingerreaktion unter oxidativer Addition an den Phosphor begünstigt wird. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung nicht das gewünschte 1-Bis-(trimethylsilyl)amin-substituierte Tetrazaphosphol, sondern ein dimerer Phosphaniminato-Galliumdichlorid-Komplex (**7**) gebildet (Abb. 16).

3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von 7.

Bei der Zugabe einer farblosen Lösung von **1** in Benzol zu der farblosen Lösung aus TMS-N_3 und Galliumtrichlorid in Benzol bei 5 °C, ist eine leichte, grünliche Färbung zu erkennen, die von einer andauernden Gasentwicklung begleitet wird. In den ^{31}P-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches beobachtet man innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur die schnelle, quantitative Bildung einer neuen Phosphorspezies (**7**) (Abb. 16). Allerdings findet man aufgrund des Vorliegens zweier Stereozentren im Molekül durch die beiden chiralen P-Atome, zwei Resonanzen, die den Diastereomeren-Paaren S,S/R,R bzw. R,S/S,R zugeordnet werden können. Die einzelnen Enantiomere sind NMR-Spektroskopisch nicht unterscheidbar. Die zwei neuen Phosphor-Resonanzen, die zu den beiden Isomeren der neuen Spezies **7** gehören, befinden sich im typischen Bereich von vierfachkoordinierten

Phosphor(IV)-Verbindungen (Singuletts bei $\delta[^{31}P]$ = 34.5, 34.8 ppm, vgl. 33.4 ppm, in (*i*-Pr)$_2$N-P(Cl)(N$_3$)=N(Ph) · AlCl$_3$).[31] Das Vorliegen des Monomeren von **7** in Lösung, kann ausgeschlossen werden, da Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der R- und S-Enantiomeren im NMR nur eine ^{31}P-Resonanz zu erwarten wäre. Nach Entfernen des Benzols verblieb ein oranges polykristallines Pulver. ^{31}P-MAS-NMR-Experimente zeigen zwei ^{31}P-Resonanzen bei $\delta[^{31}P] = \delta_{iso}$ 114.6 (s) und 111.7 (s). Für die starke Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Resonanzen im Festkörper-NMR konnte keine Erklärung gefunden werden. Das Vorliegen zweier Resonanzen ist darauf zurückzuführen, dass im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse, in der ein isomerenreiner Einkristall von **7** vermessen wurde, in der ^{31}P-MAS-NMR-Spektroskopie das racemische Gemisch von **7** beobachtet wurde.

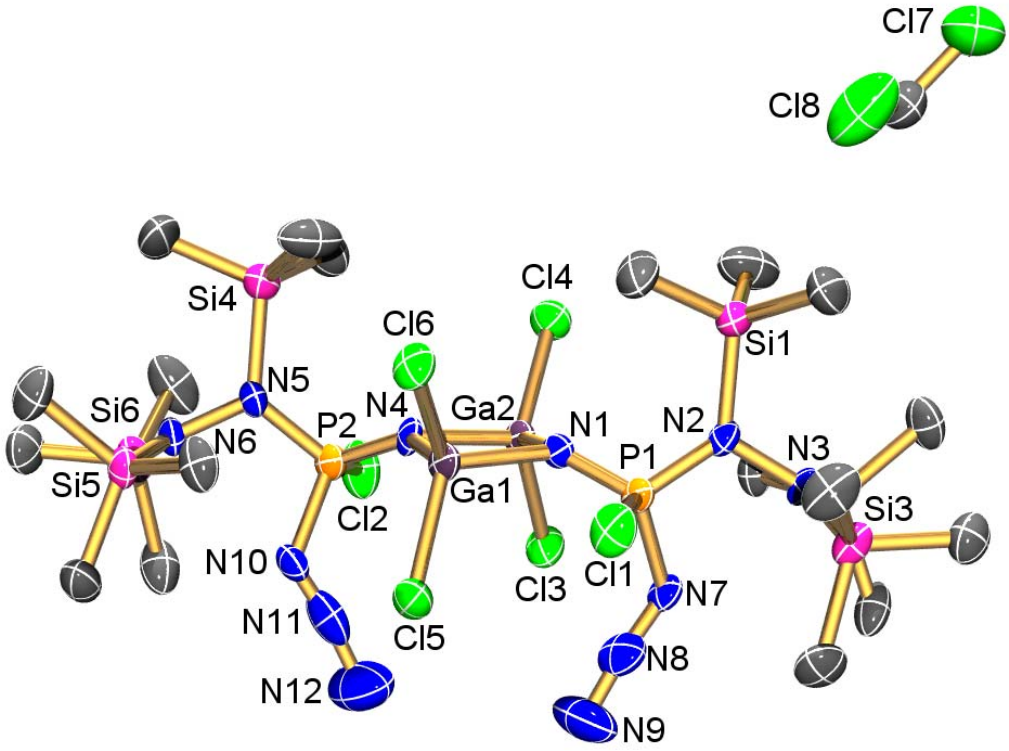
Abbildung 16. Synthese von **7**.



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, indem **7** in einem Minimum Dichlormethan gelöst, und anschliessend für ca. zwölf Stunden bei 0 °C gekühlt wird. Die Strukturanalyse ergab einen überraschenden Galliumdichlorid-Phospaniminato-Komplex, das bis dato unbekannte Bis[azido-(*N*,*N*′,*N*′-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino)(chloro)phosphanimino-(dichloro)gallan] (**7**) (Abb. 17). Die Bildung dieses dimeren Komplexes lässt sich erklären, indem man annimmt, das im ersten Reaktionsschritt der Austausch eines Chlorids gegen eine Azid-Gruppe durch TMS-N$_3$ im Sinne eines Halogen-Pseudohalogen-Austausches in **1** stattfindet, gefolgt von einer oxidativen Addition einer Trimethylsilylimin-Gruppe aus TMS-N$_3$ an den Phosphor in einer Staudinger-

Reaktion. Das so gebildete Phosphanimin bildet mit Galliumtrichlorid unter TMS-Cl-Eliminierung ein Phosphanimino-dichlorogallan, welches unter Bildung eines Ga_2N_2-Vierringes dimerisiert (Abb. 16).

Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 200 K) sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt).



Der Halogen-Pseudohalogen-Austausch in **1**, gefolgt von einer Staudinger-Reaktion bei Raumtemperatur stellt eine schnelle und saubere Reaktion dar, die in hohen Ausbeuten zu **2** führt (Reaktionszeit 2 h, Ausbeute > 94%). ^{31}P-NMR-Experimente zeigten, dass eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 für mindestens vier Wochen stabil ist.

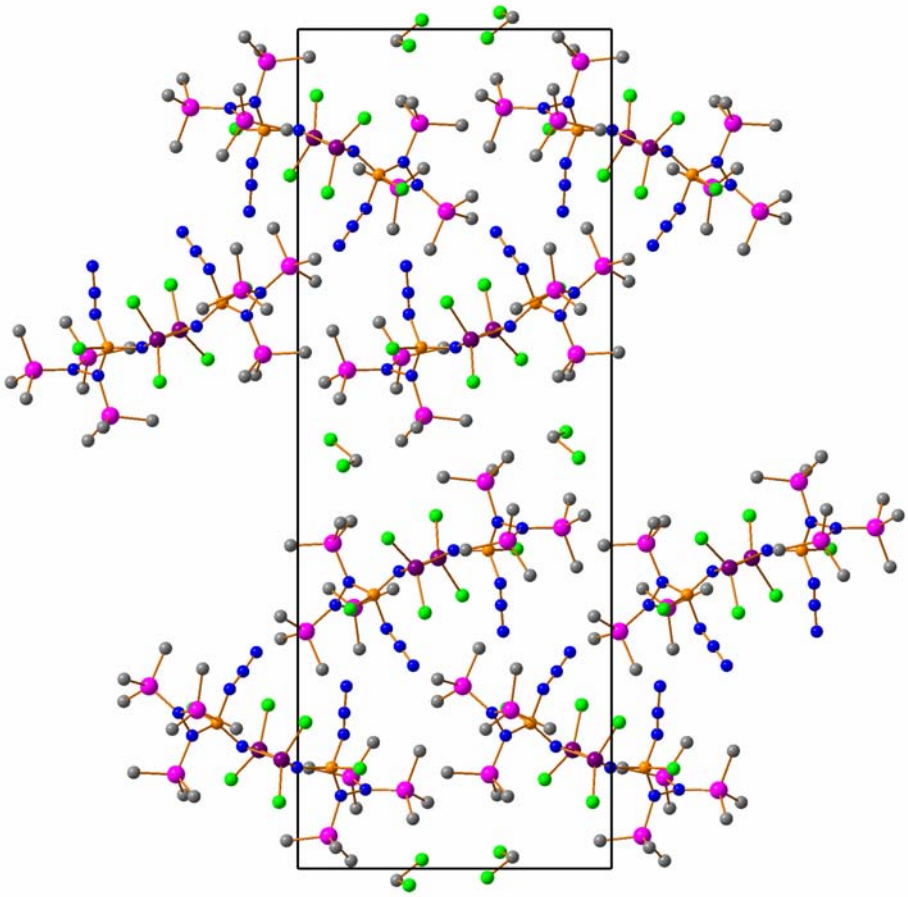
Verbindung **7** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre bzw. in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, CH_2Cl_2, Ether *etc.*) über einen längeren Zeitraum stabil. **7** lässt sich leicht in großen Mengen darstellen und unbegrenzt lagern, wenn es unter Lichtausschluss in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Kühlschrank gelagert wird. Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht beide Verbindungen zu guten

Ausgangssubstanzen für neue Syntheseziele. **7** ist thermisch stabil bis über 103 °C. Bei dieser Temperatur beginnt die Zersetzung, die mit einer allmählichen TMS-Cl-Eliminierung sowie Stickstoffabgabe einhergeht (MS-Experimente).

3.4.2 Kristallstruktur von 7.

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, zusätzlich sind vier Moleküle Dichlormethan eingelagert (Abb. 18).

Abbildung 18. Blick entlang der *a*-Achse im Kristall von **7**.



Die Galliumatome sind mit den N-Atomen der Phosphaniminatogruppen zu praktisch planaren Ga_2N_2-Vierringen verknüpft (<Ga2-N1-N4-Ga1 = 172.3°, <N4-Ga1-Ga2-N1 = 172.0°). Die Abweichung von der lokalen C_2-Symmetrie ist gering. Die Ga-N-Bindungen weichen nur wenig voneinander ab (*d*(Ga-N) = 1.942(5) – 1.957(5) Å), und sind etwas länger, verglichen mit denen, die man in dem einzigen weiteren bekannten Phosphaniminato-$GaCl_2$-

Komplex[32] findet: $[GaCl_2(NPPh_3)]_2$ [1.906(8)-1.91(1) Å]. Allerdings sind die Bindungslängen deutlich kürzer als in bisher bekannten Strukturen mit vierfach-koordinierten N-Atomen: $[GaCl_2(N(H)SiMe_2Ph)]_2$[33] [1.968(3) – 1.988(4) Å], $[GaCl_2(N(H)t\text{-}Bu)]_2$[34] [1.973(2) – 1.977(2) Å]. Die Ga-N-Ga-Winkel sind mit 92.2(2)° ähnlich wie in $[GaCl_2(NPPh_3)]_2$ (93.7°) oder in $[GaCl_2(N(H)t\text{-}Bu)]_2$ (93.18(10)°). Die N-Atome im Ring sind dreifach-koordiniert, und weichen mit Ga-N-P-Bindungswinkeln zwischen 128.5(3) – 132.1(3)° nur leicht von einer idealen planaren Koordination ab. In Übereinstimmung dazu zeigt die NBO-Analyse, dass die N-Atome im Ring fast ideal sp^2-hybridisiert sind, die Ga-N-Bindungen sind stark polarisiert. Der Ga-Ga-Abstand ist mit 2.8079(10) Å deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov}(Ga-Ga) = 2.52)[10]. Die P-N-Abstände zu den N-Atomen im Ring betragen 1.555(5) und 1.569(5) Å und sind deutlich kürzer als die Summe ihrer Kovalenzradien (d_{kov}(N-P) = 1.8, d_{kov}(N=P) = 1.6 Å),[10] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für die P-N-Bindung hinweist. Eine ähnliche Situation findet man für die P-N-Bindung zum Hydrazin-Fragment (1.624(5) und 1.632(6) Å), die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Zweifachbindung liegt. Die P-N-Bindung zu der Azid-Gruppe ist etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien, und liegt mit 1.693(5) und 1.718(6) Å im typischen Bereich einer Einfachbindung. Die N-N-Bindungen im Hydrazin-Fragment sind mit 1.480(7) und 1.472(7) Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov}(N-N) = 1.4, d_{kov}(N=N) = 1.2 Å)[10] und liegen ebenfalls im Bereich einer Einfachbindung.

3.4.3 Zusammenfassung.

Die Synthese des gewünschten 1-Bis-(trimethylsilyl)amin-substituierte Tetraza-Phosphol ist in der hier durchgeführten Weise nicht möglich gewesen, vielmehr wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung des dimeren Phosphaniminato-Galliumdichlorid-Komplex (**7**) in hohen Ausbeuten (> 94%) gefunden, und das Produkt erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H, ^{29}Si{^{1}H}, ^{31}P-MAS, Smp., MS).
Darüber hinaus stellt **7** ein seltenes Beispiele eines strukturell-charakterisierten Phosphaniminato-Galliumdichlorid-Komplex mit einem Ga_2N_2-Vierring dar, bei dem die N-Ringatome nur dreifach koordiniert sind.[32] Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **7** in Lösung als auch im Festkörper könnte die Verbindungen ein großes Synthesepotential haben, z.B. als Precursor zu Darstellung von binären Ga-P-Verbindungen.

3.5 *N*,*N´*,*N´*-[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethhylsilyl]hydrazinodimethylarsan $GaCl_3$-Addukt (8).

3.5.1 Einführung.

Um zu Untersuchen, ob sich das Prinzip der Galliumtrichlorid assistierten TMS-Cl-Eliminierung auch auf das schwere Homologe Arsen übertragen lässt, soll versucht werden, aus dem entsprechenden NNAs-Precursor *N*,*N´*,*N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)arsan (**8**) durch Umsetzung mit Galliumtrichlorid die zum Triazadiphosphol analoge Arsenverbundung darzustellen. Die hierzu benötigte Verbindung **8** ist in der Literatur bereits beschrieben, und wurde in einer leicht abgewandelten Synthese in 75% Ausbeute erhalten. Da **8** bisher nicht schwingungsspektroskopisch charakterisiert worden ist, wurde ein Raman-Spektrum angefertigt. Die Umsetzung mit Galliumtrichlorid wurde analog zur Darstellung von **3** durchgeführt, allerdings wurde anstatt der gewünschten Arsen-Analogen Verbindung, das Galliumtrichlorid-Addukt des Hydrazinodimethylarsan **9** erhalten, das formal durch Chlor-Methyl-Austausch zwischen Arsen- und Silizium-Atomen entsteht.

3.5.2 Darstellung und Charakterisierung von 9.

Bei Vereinigung einer Lösung von Galliumtrichlorid in Dichlormethan mit einer Lösung von **8** in Dichlormethan bei –15 °C wurde eine rote Lösung erhalten. Innerhalb von 2 h beobachtet man bei Raumtemperatur die Bildung eines bräunlichen Niederschlages. Durch Entfernen des Lösungsmittels wurde ein braunes Öl erhalten, das mit wenig Pentan digeriert, und zur Kristallisation bei ca. 5 °C gelagert wurde. Innerhalb weniger Stunden wird **9** in Form farbloser Kristalle erhalten (Abb. 19). Das gleiche Produkt wird ebenfalls erhalten, wenn **8** mit mehreren Äquivalenten an $GaCl_3$ umgesetzt, oder die Reaktion in Benzol durchgeführt wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch Kühlen einer gesättigten Lösung von **9** in Pentan auf 5 °C erhalten. Die Strukturanalyse ergab einen überraschenden Galliumtrichlorid-Addukt eines Hydrazinodimethylarsan, das bis dato unbekannte *N*,*N´*,*N´*-[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethylsilyl]hydrazino(dimethyl)arsan $GaCl_3$-Addukt (**9**) (Abb. 20).

Abbildung 19. Synthese von **9.**

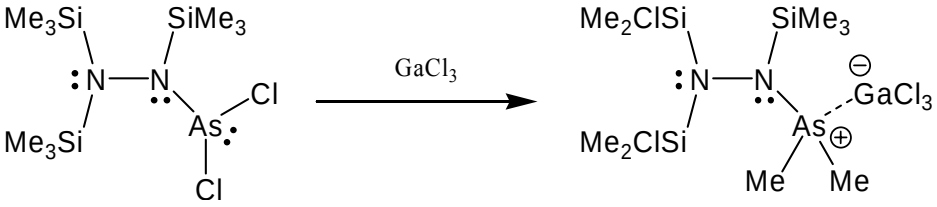
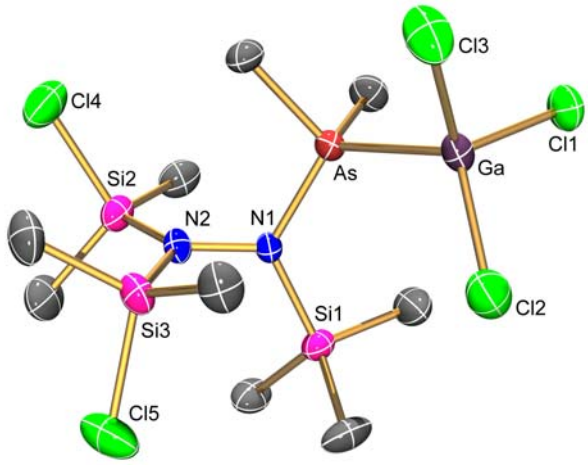


Abbildung 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 200 K) sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt).



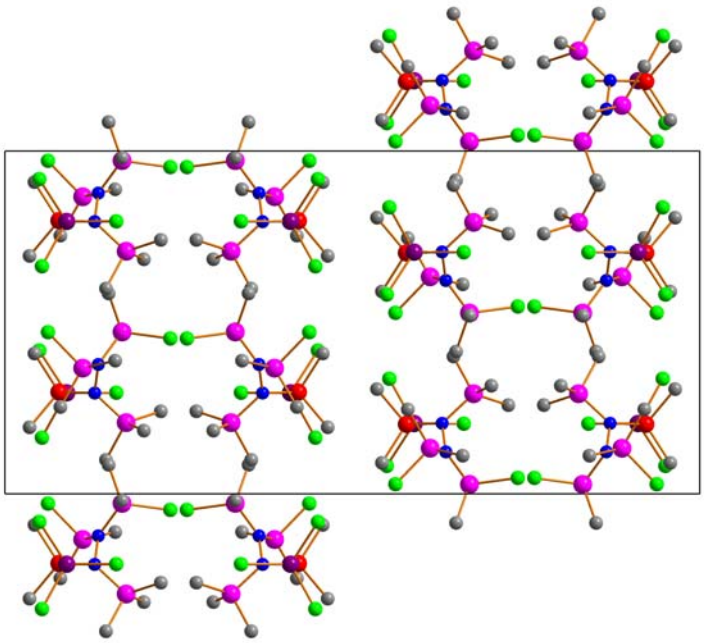
Verbindung **9** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre bzw. in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, CH_2Cl_2, Ether *etc.*) über einen längeren Zeitraum stabil. **9** lässt sich leicht in großen Mengen darstellen und unbegrenzt lagern, wenn es unter Lichtausschluss in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Kühlschrank gelagert wird. Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht die Verbindungen zu einer guten Ausgangssubstanz für neue Syntheseziele. **9** ist thermisch bis 70 °C stabil; Bei dieser Temperatur beginnt die Zersetzung, die mit einer allmählichen TMS-Cl-Eliminierung einhergeht (MS-Experimente).

3.5.3 Kristallstruktur von 9.

9 kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 21). Übereinstimmend mit den DFT-Rechnungen findet man eine

gestaffelte Anordnung für das Molekül (**9**), wobei die As-Si1-N1-N2 -Ebene nahezu senkrecht zur N1-N2-Si2-Si3-Ebene (<As-N1-N2-Si2 = 97.1°) steht. Beide N-Atome sind fast ideal planar umgeben (Σ<(N1) = 359.14°, Σ<(N2) = 359.46°). Die N-N-Bindung im Hydrazin-Fragment ist mit 1.463(3) Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov}(N-N) = 1.4 Å)[10] und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Die As-N-Bindung ist mit 1.851(2) Å etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov}(As-N) = 1.91 Å) und liegt ebenfalls im Bereich einer Einfachbindung. Die Ga-As-Bindungslänge ist mit 2.4897(5) Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov}(As-Ga) = 2.47 Å)[10] und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung. Auffällig ist, das die Ga-Cl-Bindungen und die As-N- bzw. As-C-Bindungen zueinander ekliptisch sind (<C8-As-Ga-Cl1 = 7.5°, <C9-As-Ga-Cl3 = 3.7°, <N1-As-Ga-Cl2 = 2.3°) was auch für $Me_3As \cdot GaCl_3$[35], dem einzigen, weiteren strukturell charakterisierten Lewis-Säure-Base-Addukt beobachtet wurde. Die Cl-Ga-Cl-Winkel werden bei der Adduktbildung kleiner (110.28(4) - 112.46(5)°).

Abbildung 21. Blick entlang der *a*-Achse im Kristall von **9**.



3.5.3 NBO-Analyse von 9.

Das Addukt **9** stellt einen typischen Charge-Transfer-Komplex dar, und die Bindung zwischen dem $GaCl_3$- und dem Hydrazinoarsan-Fragment kann als eine typische Donor-

Acceptor-Bindung klassifiziert werden. Die berechnete freie molare Enthalpie der Bildung von **9** (**8** + $GaCl_3$ → **9**) in der Gasphase (ΔG_{298}) beträgt -24,7 kcal/mol. Wie der NBO-Analyse entnommen werden kann, ist der Ladungstransfer ungefähr 0.43*e* in **9** und damit deutlich größer als in den bisher beobachteten Addukten (vgl. 0.16*e* in **2**). Die As-Ga-Bindungsordnung beträgt 0.6 (WBI). Beide N-Atome sind fast ideal planar umgeben (Σ<(N1) = 359.14°, Σ<(N2) = 359.46°). Wie in der NBO-Analyse gezeigt werden kann, sind deshalb die freien Elektronenpaare an beiden Stickstoff-Atomen in einem reinen p-AO lokalisiert. Die beiden Elektronenpaare stehen zueinander fast orthogonal. Als Konsequenz von intermolekularen Wechselwirkungen (nicht-kovalenten Effekten) ist das p-Elektronenpaar (p-LP) am N2-Atom leicht delokalisiert. Wie durch eine Untersuchung der nichtkovalenten Effekte gezeigt werden kann, existiert eine signifikante Wechselwirkungen des N2-Elektronenpaars mit dem unbesetzten, lokalisierten antibindenden σ*(Si2–Cl4) Orbital (und in geringen Maße mit den σ*(Si3–Cl5) Orbitalen). Zusätzlich gibt es eine Wechselwirkung des am Cl4-Atom lokalisierten Elektronenpaars mit dem unbesetzten σ*(Si–N) Bindungsorbital. Diese intermolekularen LP(N) → σ*(Si–Cl) und LP(Cl) → σ*(Si–N) Donor-Acceptor-Wechselwirkungen (ca. 10 kcal/mol) sind für die relativ kurze Si2-N2-Bindung verantwortlich, die durch den Anteil an π-Wechselwirkung partiellen Doppelbindungs-charakter besitzt. Die Si-Cl-Bindung wiederum erhält durch die Wechselwirkung einen größeren Anteil an ionischem Charakter.

Die N–N σ-Bindung ist nahezu ideal kovalent zwischen den beiden benachbarten Stickstoffatomen innerhalb des Hydrazinfragmentes.

3.5.4 Zusammenfassung.

Die Bildung von **9** kann formal durch Chlor-Methyl-Austausch zwischen der Dichloroarsan- und der Silylgruppe erklärt werden; Inwiefern hierbei das Galliumtrichlorid eine Rolle z.B. als Überträger eines Chloridions spielt, kann nicht beantwortet werden. Die ausschließliche Bildung von **9** verdeutlicht die thermodynamische Bevorzugung des dimethylierten Arsan mit zwei Dimethylchlorosilangruppen am Hydrazinfragment gegenüber dem hypothetischen Addukt der Ausgangsverbindung **8**, was im Einklang mit DFT-Rechnungen steht. Zusammenfassend wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung des ersten Hydrazino(dimethyl)arsan stabilisiert als Galliumtrichlorid-Monoaddukt in hohen Ausbeuten (> 94 %) vorgestellt, und das Produkt erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{13}C, ^{1}H, $^{29}Si\{^{1}H\}$, Smp., MS). Darüber hinaus stellt **9** ein seltenenes Beispiel

eines strukturell-charakterisierten Lewis-Säure-Base-Adduktes dar, bei dem ein Arsenatom eines AsNN-Skeletts involviert ist.[35] Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **9** in Lösung als auch im Festkörper könnte die Verbindungen ein großes Synthesepotential haben, z.B. als Quelle für binäre As-N- oder ternäre As-N-Ga-Spezies.

4. Quantenchemische Berechnungen.

4.1 Methode und Software.

Alle Strukturminimierungen und thermodynamischen Daten wurden mit dem Programm-Paket *Gaussian98,* Revision A.7[36] berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem 3-fach parametrisierten Dichtefunktional B3LYP durchgeführt und mit dem Programm *MOLDEN*[37] visualisiert. Die durch Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) berechneten Strukturparameter für Moleküle der Hauptgruppenelemente sind meist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Im allgemeinen reicht diese Methode aus, um die relative Stabilität von Isomeren vorherzusagen, und verlässliche Ergebnisse für die Gleichgewichtsstrukturen zu bekommen[38]. Das Austausch-Korrelations-Funktional in B3LYP ist wie folgt definiert[39]:

$$E_{xc,\,B3LYP} = (\,1 - a_0 - a_x\,)\,E_{x,\,LSDA} + a_0\,E_{x,\,exact} + a_x\,E_{x,\,B88} + (\,1 - a_c\,)\,E_{c,\,VWN} + a_c\,E_{c,\,LYP}$$

Die Korrelations-Energie E_x im Hybrid-Funktional $E_{xc,\,B3LYP}$ enthält einen Anteil an exakter, sowie gradienten korrigierter Korrelations-Energie. $E_{x,\,exact}$ ($E_{x,\,HF}$) wird analog zur Hartree-Fock Austausch-Energie berechnet, $E_{x,\,LSDA}$ liefert die Austausch-Energie der lokalen Spindichte (Local Spin Density Approximation), $E_{x,\,B88}$ (Becke) ist ein gradienten korrigiertes Austausch-Funktional.
Die Korrelations-Energie E_c wird mit dem Gradienten korrigierten LYP Korrelations-funktional $E_{c,\,LYP}$ (Lee, Yang, Parr) und dem Gradienten korrigierten Korrelationsfunktional $E_{c,\,VWN}$ (Vosko, Wilk, Nusair-Funktional für $E_{c,\,LSDA}$) berechnet. Die drei Parameter $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ und $a_c = 0.81$ sind so gewählt, das experimentelle, molekulare Atomisierungs-energien gut reproduziert werden.

4.2 Thermochemie.

Die Thermochemie in *Gaussian 98* basiert auf den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls. Die Gesamtenergie E_0 wird aus dem Beitrag der totalen elektronischen Energie E_{tot} (der Energie des molekularen Systems relativ zu den separierten Kernen und Elektronen), sowie der Nullpunkt-Schwingungs Energie (ZPVE *zero point vibrational energy*, die Summe der Beiträge aller Schwingungsmodi i bei 0 K: ZPVE = Σ_i 0.5 h c ν_i) die ein molekulares System zusätzlich enthält, gebildet.

Um die Gesamtenergie im Standardzustand E_{298} (298.15 K, 1 bar) zu erhalten muss die Summe der Beiträge der elektronischen, vibratorischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade $E_{(0-298)}$ berücksichtigt werden ($E_{298} = E_0 + E_{(0-298)}$ mit $E_{(0-298)} = dE_{el} + dE_{vib} + dE_{rot} + dE_{tran}$). Die Standardenthalpie des Systems H_{298} ist : $H_{298} = E_{298} + p\,V = E_{298} + R\,T$.

4.3 Basissätze und Pseudopotentiale.

Geometrieoptimierungen sowie thermodynamische Berechnungen wurden mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz, Notation B3LYP/6-31G(d) für die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium, Phosphor durchgeführt. Für Gallium wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential (ECP28MWB)[40] der Stuttgart-Dresden-Bonn-Gruppe mit der elektronischen Konfiguration Ga: [Ar]d^{10}[41]. und ein (4s4p1d)/[2s2p1d]-Basissatz (31,31,1) verwendet (Koeffizient der d-Funktion = 0.207). Für Arsen wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential (ECP28MWB) der Stuttgart-Gruppe mit der elektronischen Konfiguration As: [Ar]d^{10}[41]. und ein (4s4p1d)/[2s2p1d]-Basissatz (31,31,1) verwendet (Koeffizient der d-Funktion = 0.401524). Für GIAO-Berechnungen wurden die gleichen Basissätze und Pseudopotentiale verwendet.

4.4 NBO-Analyse.

Die Natürliche Bindungsorbital-Analyse (NBO) ist eine Populationsanalysenmethode, um Hybridisierungen, kovalente und nichtkovalente Effekte zu untersuchen.[42] Die NBO-Analyse transformiert sukzessive den *input*-Basissatz zu den verschiedenen lokalisierten Orbitalen:[43]

$$\text{input-Basissatz} \rightarrow \text{NAOs} \rightarrow \text{NHOs} \rightarrow \text{NBOs} \rightarrow \text{NLMOs}.$$

Die so erhaltenen Bindungsorbitale (NBOs) entsprechen dem gebräuchlichen Lewis-Bild, in dem Bindungen und freie Elektronenpaare lokalisiert werden. Das NBO für eine lokalisierte σ-Bindung, φ_{AB}, zwischen den Atomen A und B wird direkt aus den Hybridorbitalen (NHO), h_A und h_B, geformt: $\varphi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$, die wiederum aus einem Satz effektiver Valenzschalen-Atomorbitale (NAOs) hervorgegangen sind.

Die zueinander orthogonalen, lokalisierten Orbitale werden maximal besetzt, wobei die energetisch günstigste Lewis-Formel, charakterisiert durch E(Lewis), bei maximaler

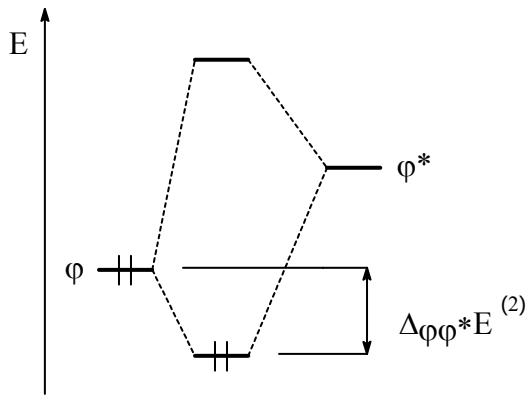
Besetzung der NBOs gesucht wird. Die Gesamtenergie E = E(Lewis) + E(Non-Lewis) weicht allgemein nur geringfügig von E(Lewis) ab; in der Regel gilt: E(Non-Lewis) < 1% E(Lewis). Demnach sind die gefüllten φ_{AB}-NBOs sehr gut geeignet, die kovalenten Effekte einer Molekel in Einklang mit der „natürlichen Lewis-Struktur“ zu beschreiben. Zudem führt die Erzeugung von Bindungsorbitalen jedoch auch zu unbesetzten Zuständen, mit denen die nichtkovalenten Effekte (z.B. Hyperkonjugationen) beschrieben werden können. Der in diesem Zusammenhang wichtigste Zustand ist das antibindende Orbital φ^*_{AB}: $\varphi^*_{AB} = c_A h_A - c_B h_B$.

Die antibindenden Orbitale dürfen nicht mit den virtuellen MOs einer SCF-Rechnung verwechselt werden, da letztere absolut unbesetzt sind, während erstere geringfügig besetzt sein können und ihre Besetzung zu einer definierten Energiesenkung führt.

Die teilweise Besetzung der antibindenden Zustände (φ^*_{AB}) führt zu Abweichungen vom idealisierten Lewis-Bild und somit zu geringen nichtkovalenten Korrekturen im Modell der lokalisierten kovalenten Bindungen (entspricht E(Non-Lewis)). Da, wie oben angeführt, der E(Non-Lewis)-Beitrag zur Gesamtenergie sehr gering ist, kann die Korrektur durch eine einfache Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden. Dadurch kann die Donor-Acceptor-Wechselwirkung des gefüllten Orbitals, φ (Donor), der formalen Lewis-Struktur mit einem leeren, antibindenden Orbital, φ* (Acceptor), wie folgt beschrieben werden (Abb. 22):

$$\Delta_{\varphi\varphi^*}E^{(2)} = -2\frac{\left(\langle\varphi|\underline{F}\varphi^*\rangle\right)^2}{\varepsilon_{\varphi^*} - \varepsilon_{\varphi}}$$

Abbildung 22. Korrektur im Lewis-Bild entsprechend einer Störungsrechnung 2. Ordnung.



Diese Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen besetztem Orbital, □. und unbesetztem Orbital,σ*, im Rahmen der Störungsrechnung dürfen nicht verwechselt werden mit HOMO-LUMO-Wechselwirkungen oder mit „ionischer Resonanz“ da die Ladung, die hierbei übertragen wird, *ca.* $10^{-3}e$ beträgt und somit wesentlich geringer (um einige Größenordnungen) ist, als für die Bildung eines Ionenpaar nötig wäre. Wenn Elektronendichte aus einem bindenden Orbital oder einem freien Elektronenpaar in ein antibindendes Orbital doniert wird, spricht man von (negativer) Hyperkonjugation.

Die Rolle der antibindenden Orbitale erkennt man beim Übergang von natürlichen Bindungsorbitalen (NBO) zu lokalisierten Molekülorbitalen (LMO), die dann wieder voll besetzt (exakt 2 Elektronen) werden: $\varphi_{AB}^{LMO} = \varphi_{AB} + \lambda\varphi_{CD}^{*} + \ldots$.

Letztlich spiegelt das LMO, φ_{AB}^{LMO}, die Delokalisation des Bindungsorbitals, φ_{AB}, über die antibindenden Zustände wider. Die antibindenden Orbitale stellen somit formal die Delokalisation des Orbitals, φ_{AB}, von der idealisierten lokalisierten Form dar (aufgrund von hyperkonjugativen, nichtkovalenten Wechselwirkungen). Lokalisierte Molekülorbitale zeigen also direkt die Delokalisationseffekte.

4.5 GIAO-Methode zur Berechnung von ^{31}P chemischen Verschiebungen.

In der NMR-Spektroskopie wird die Energiedifferenz eines Systems bei Anwesenheit und Fehlen eines externen magnetischen Feldes gemessen. Für die Bestimmung der chemischen Verschiebung eines Kernes sind zwei Magnetfelder zu berücksichtigen: das externe Magnetfeld des Gerätes sowie das interne magnetische Feld des Kernes. Die chemische Verschiebung ist proportional zur zweiten Ableitung der Energie nach diesen zwei Feldern. Durch die Bewegung der Elektronen im Kern wird ein magnetisches Moment erzeugt, die Wirkung des hiervon erzeugten magnetischen Feldes auf das System kann als Störung des Terms der kinetischen Energie des Hamilton-Operators beschrieben werden[44,39].

Um die Störung des Operators der kinetischen Energie berechnen zu können, muss der Ursprung für ein Koordinatensystem für die Rechnung festgelegt werden; dieser Ursprung wird *gauge-origin* genannt. Da das magnetische Feld unabhängig von der Wahl des *gauge-origin* ist, müssen dies auch die berechneten magnetischen Eigenschaften sein, was jedoch nur bei Verwendung der exakten Wellenfunktion der Fall ist. Um das Problem der Festlegung des *gauge-origin* zu Umgehen, wurde bereits 1937 von London[45] eine Methode eingeführt, die *gauge-including atomic orbitals* (GIAOs) als Basissatz verwendet. Durch Einbindung des

gauge-origin in die Basisfunktion selbst, können alle Matrixelemente, die die Basisfunktionen enthhalten, so beschrieben werden, dass sie vom *gauge-origin* unabhängig sind.

Die GIAO-Methode ist als Standardmethode in Gaussian implementiert. Die ausgegebenen chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, und sind Absolutwerte (σ_{iso}). Um die absoluten chemischen Verschiebungen der Gasphasenrechnung auf eine Referenz (85%ige Phosphorsäure) zu beziehen, und somit auf einen bestimmten Wert skalieren zu können (δ_{Subst}), wurde eine Umrechnung über die gemessene Verschiebung von PH_3 am *zero-pressure-limit* vorgenommen, durch die die absolute chemische Verschiebung von 85%ige Phosphorsäure in der Gasphase extrapoliert werden konnte: [9]

$$\delta_{Subst.} = \sigma_{iso/H3PO4} - \sigma_{iso./Subst.} \qquad (\text{mit } \delta\ H_3PO_4 = 328.35 \text{ ppm})$$

Es kann gezeigt werden, dass die Übereinstimmung der berechneten chemischen Verschiebungen mit dem Experiment steigt, wenn Rechenmethoden wie MP2 oder der DFT zur Strukturoptimierung verwendet werden, die Elektronenkorrelation enthalten.[46] Ebenso steigt die Genauigkeit der Rechnung bei Verwendung großer Bassisätze (*double-zeta* oder besser)[46]. Da die berechneten Systeme jedoch relativ groß sind, ist die Verwendung großer Basissätze nicht möglich gewesen. Als Kompromiss zwischen CPU-Zeit und Rechengenauigkeit wurden alle GIAO-Rechnungen auf DFT-B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt. Ein Vergleich der berechneten chemischen Verschiebungen von **2** anhand verschiedener Dichtefunktionale ist in Tabelle 5 zu finden.

5. Experimenteller Teil.

5.1 Arbeitstechnik.

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der Schlenk-Arbeitstechnik unter Verwendung von Argon als Inertgas durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt. Die Handhabung empfindlicher Substanzen erfolgte in einer Dry-box unter Inertgasatmosphäre. Bei Arbeiten mit brisanten Stoffen wie zum Beispiel Aziden (5.4.8 und 5.4.11) wurde mit Schutzscheibe, Vollgesichtsschutz, geeignetem Hörschutz, und Lederhandschuhen gearbeitet.

5.2 Ausgangsverbindungen.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Handel bezogen oder nach Literaturvorschriften hergestellt (Tabelle 6). In Tabelle 7 sind die verwendeten Lösungsmittel sowie deren Trocknung und Reinigung aufgeführt.

Tabelle 6. Ausgangsverbindungen.

Substanz	**Herkunft**	**Reinigung**
$AsCl_3$	Merck	Destillation
DMAP	Merck	Umkristallisation
Et_3N	Merck	Destillation
$GaCl_3$	Aldrich	-
Mes*NH_2	Aldrich	-
Mes*NPCl (**10**)	Lit. 19b	Sublimation
Me_3Si-N_3	Aldrich	Destillation
PCl_3	Merck	Destillation
$[(Me_3Si)_2N]Li$	Aldrich	-
$[(Me_3Si)_2N$-$N(SiMe_3)]Li$	Lit. 47	-
$(Me_3Si)_2N$-$N(SiMe_3)AsCl_2$ (**8**)	Lit. 48	-
$(Me_3Si)_2N$-$N(SiMe_3)PCl_2$ (**1**)	Lit. 49	Sublimation
$(Me_3Si)_2NPCl_2$ (**11**)	Lit. 50	Sublimation

Tabelle 7. Verwendete Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Herkunft	Reinigung	Trocknung
CD_2Cl_2	Euriso-top	Destillation	P_4O_{10}
CH_2Cl_2	Merck	Destillation	P_4O_{10}
C_6D_6	Deutero GmbH	Destillation	Na
C_6H_6	Merck	Destillation	Na
Diethylether	Merck	Destillation	Na
Pentan	Merck	Destillation	Na

5.2.1 *N*,*N´* ,*N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan (1).

Die Verbindung wird wie in der Literatur[49] beschrieben dargestellt, und durch Sublimation (10^{-3} mbar, 65 °C) von Spuren von Lithiumchlorid befreit. Die Substanz wird zur Aufbewahrung in Glasampullen eingeschmolzen und bei 0 °C gelagert.

5.2.2 *N*,*N´* ,*N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)arsan (8).

Die Darstellung von **8** ist in der Literatur[48] beschrieben, wird jedoch in abgewandelter Form durchgeführt, und soll daher kurz beschrieben werden.
Eine Lösung von ca. 3.988 g (22.0 mmol) Arsentrichlorid in 50 ml Diethylether wird bei -40 °C tropfenweise mit einer Lösung von 5.090 g (20.0 mmol) Lithium-*N*,*N´* ,*N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazid in 100 ml Diethylether über einen Zeitraum von 20 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich aus der klaren, farblosen Lösung Lithiumchlorid abscheidet. Nachdem 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, und der farblose Rückstand in ca. 20 ml Pentan re-suspendiert, und anschließend über eine Schlenkfritte (F4) vom Lithiumchlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 5.90 g **8** (75%, Lit. 70%) in Form eines farblosen, schaumigen Feststoffes erhalten. Die Substanz wird zur Aufbewahrung in Glasampullen eingeschmolzen und bei – 20 °C gelagert. Die Substanz kann durch Sublimation weiter gereinigt werden (10^{-3} mbar, 40 °C).
Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 2960 (44), 2903 (100), 1411 (15), 1269 (3), 1253 (4), 1027 (4), 878 (9), 837 (7), 752 (8), 685 (20), 654 (43), 637 (44), 563 (6), 396 (28), 382 (35), 357

(94), 322 (58), 230 (27), 185 (32), 135 (9). $C_9H_{27}N_2AsCl_{32}$ (393.41): ber. N 7.12, C 27.48, H 6.92, Cl 18.02; gef. N 6.99, C 27.49, H 7.06, Cl 17.84.

5.2.3 *N*-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)amino(chloro)phosphan (10).

Die Verbindung wird wie in der Literatur[19b] beschrieben dargestellt, und durch Sublimation (10^{-3} mbar, 70 °C) von Spuren von Triethylammoniumchlorid und 2,4,6-Tri-*tert.*butylanilin befreit. Die Substanz wird bei Raumtemperatur in der Dry-Box aufbewahrt. $C_{18}H_{29}NPCl$ (325.86): ber. N 4.30, C 66.35, H 8.97, Cl 10.88; gef. N 4.41, C 66.23, H 9.16, Cl 8.58

5.2.4 *N,N*-[Bis(trimethylsilyl)]amino(dichloro)phosphan (11).

Die Verbindung wird wie in der Literatur[50] beschrieben dargestellt, und ohne weitere Reinigung frisch weiterverarbeitet.

5.3 Analysenmethoden.

5.3.1 Elementaranalyse.

Die Elementaranalysen wurden an einem Analysator VARIO-EL der Firma ELEMENTAR im CHNS-Modus durchgeführt. Die Chlorbestimmung erfolgte durch Aufschluss in der O_2-Flasche nach Schöniger, und potentiometrischer Titration mit 0.02 n $AgNO_3$-Lösung mit dem METROHM Titroprozessor 686.

5.3.2 Schmelzpunktbestimmung.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren an einem BÜCHI B540 Schmelzpunktgerät bestimmt, und sind unkorrigiert.

5.3.3 Raman-Spektroskopie.

Ramanspektren wurden mit dem Gerät Spektrum 2000 NIR FT der Firma PERKIN-ELMER, mit einem Nd:YAG-Laser mit einer maximalen Leistung von 750 mW und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm aufgenommen. Die Laserleistung wurde je nach Empfindlichkeit der Probe variabel eingestellt. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren (4 mm Durchmesser) oder direkt im Reaktionskolben vermessen. Zur Aufnahme von Spektren brisanter Verbindungen wurde zum Schutz der optischen Einrichtungen ein Laserlicht-durchlässiger Schutzschild verwendet. Die Raman-Daten sind in Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben, die relativen Intensitäten sind in Klammern gesetzt angegeben, wobei die Spektren auf den Wert 100 für die intensivste Bande normiert sind.

5.3.4 Kernresonanzspektroskopie.

In den Kernresonanzspektren entsprechen positive δ-Werte einer Hochfrequenz- bzw. Tieffeldverschiebung.

5.3.4.1 Lösungs-NMR-Spektroskopie.

^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si- und ^{31}P-NMR-Spektren wurden an dem Gerät EX400 der Firma JEOL mit einer Anregungsfrequenz von 400.2 MHz (^{1}H), 100.6 MHz (^{13}C), 79.5 MHz (^{29}Si) und 162.0 MHz (^{31}P), sowie an den Geräten BRUKER ARX 300 (300 MHz, 75.5 MHz ^{13}C) und INOVA 400 (400 MHz, 100.6 MHz ^{13}C) von *Varian* gemessen Als externer Standard diente Tetramethylsilan (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si), bzw. 85%ige Phosphorsäure (^{31}P).

5.3.4.2 Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie.

Die ^{31}P-MAS-NMR-Experimente wurden auf einem BRUKER Avance DSX Spektrometer, das mit einer *double-resonance* MAS-NMR-Sonde für 2.5 mm-Rotoren aus Zirkondioxid ausgestattet ist, gemessen. Die Stärke des magnetischen Feldes betrug 11.75 T was einer ^{31}P-Resonanzfrequenz von 202.54 MHz entspricht. Alle Spektren wurden mit einer Rotor-synchronisierten Hahn-Echo-Sequenz und *continous wave* Entkopplung von ca. 110 kHz ^{1}H-Entkopplungs-Feldstärke gemessen. Durch eine Druck-Kontroll-Einheit wurde die MAS-Frequenz-Variationen für die Dauer des Experimentes auf ein 2 Hz Intervall begrenzt. Die Rotationsgeschwindigkeit der Proben betrug zwischen 15 und 25 kHz. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind in der δ-Skala angegeben und beziehen sich auf 85%ige Phosphorsäure als externen Standard. Die Rate der Pulswiederholungen betrug 256 s. Typischerweise wurden 200 Pulse pro ^{31}P-Spektrum gemessen. Eine Simulation der Parameter der chemischen-Verschiebung wurde durch Minimierung des Quadrates der Differenz zwischen experimentellen und simulierten Spektren, mit der SIMPSON MINUIT Routine durchgeführt. Die Konventionen der chemischen Verschiebung sind dieselben, wie in SIMPSON.[51] Die Proben wurden in der Dry-box unter Argonatmosphäre abgefüllt

5.3.5 Massenspektrometrie.

Massenspektren wurden auf dem hochauflösenden, doppelt fokussierenden Sektorfeldgerät MStation 3MS 700 der Firma JEOL angefertigt.

5.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Die Daten der Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6** und **9** wurden auf einem NONIUS Kappa CCD Diffraktometer, ausgestattet mit einer Kühlvorrichtung von OXFORD CRYOSTREAM, die Röntgendaten von **7** auf einem EXCALIBUR Diffraktometer von OXFORD unter Benutzung von monochromatischer MoK-Strahlung (= 0.71073) gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (SHELXS97, SIR97), und mit Hilfe von SHELXL97 verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet. Detaillierte kristallographische Daten sowie die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter aller Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang (7.1 – 7.5) zusammengefasst.

5.4 Reaktionen und Darstellungen.

5.4.1 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (2).

Eine Lösung von 0.349 g (1.0 mmol) *N,N´,N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)phosphan (**1**) in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei -15 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0.088 g (0.53 mmol) $GaCl_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Bis zur vollständigen Chlorsilan-Eliminierung wird bei Raumtemperatur gerührt (ca. 2 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Chlorsilans im Vakuum erhält man 0.21 g (97%) **2** als gelben kristallinen Feststoff. Smp. 130 °C (Zers.). Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 2961 (34), 2902 (58), 2496 (2), 1412 (14), 1272 (7), 1257 (7), 1093 (18), 1078 (27), 996 (6), 961 (10), 896 (12), 843 (17), 749 (12), 690 (16), 666 (32), 628 (27), 538 (100), 393 (23), 359 (63), 288 (15), 243 (23) 201 (29), 191 (29), 162 (21). ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 0.23 (s, 18 H, TMS). ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 0.50 (s, N(Si(*C*H_3)$_3$)$_2$). ^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 292.1 (d, $^2J_{PP}$ = 22.1 Hz), 317.2 (d, $^2J_{PP}$ = 22.1 Hz). ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 18.2 (s, N(*Si*(CH$_3$)$_3$)$_2$).^{31}P-MAS-NMR (25 °C): δ_{iso} 312.1 (s), 317.7 (s), 285.5 (s), 296.0 (s); δ_{aniso} -306 (s), -292 (s), 252 (s), 245 (s). MS (EI, 70 eV, >5%, 40 °C); *m/z* (%): 147 (6) $[Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiMe_2H]^+$, 95 (35) und 93 (100) $[Me_2Si\text{-}Cl]^+$, 73 (40) $[Me_3Si]^+$, 65 (5) $[H_2N\text{-}PH\text{-}NH_2]^+$, 63 (5) $[H_2N\text{-}PH_2]^+$. $C_6H_{18}Cl_3GaN_4P_2Si_2$ (440.44): ber. C 16.36, H 4.12, N 12.72; gef. C 17.28, H 4.53, N 11.33. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2** wurden durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Dichlormethan/Pentan für ca. 12 Stunden bei 5 °C erhalten. Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Lit. [52].

5.4.2 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · 2 $GaCl_3$ (3).

Eine Lösung von 0.349 g (1.0 mmol) *N,N´,N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)phosphan (**1**) in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei -15 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0.194 g (1.1 mmol) $GaCl_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Bis zur vollständigen Chlorsilan-Eliminierung wird bei Raumtemperatur gerührt (ca. 1 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Chlorsilans im Vakuum erhält man 0.30 g (98%) **2** als gelben kristallinen Feststoff. Smp. 96 °C (Zers.). Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 3109 (7), 2965 (49), 2905 (100), 2469 (8), 1414 (26), 1273 (18), 1261 (18), 1088 (27), 984 (18), 896 (22), 853 (24), 764 (25), 701 (30),

668 (29), 636 (40), 563 (31), 542 (65), 490 (34), 465 (37), 392 (51), 362 (72), 243 (44), 190 (46). ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 0.30 (s, 18 H, TMS). ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 0.65 (s, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$). ^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 304.6 (s). ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 20.7 (s, N(*Si*(CH_3)$_3$)$_2$). ^{31}P-MAS-NMR (25 °C): δ_{iso} 298.2 (s); δ_{aniso} 264 (s). MS (EI, 70 eV, >5%, 35 °C); *m*/*z* (%): 281 (8), 221 (20), 207 (8), 147 (100) $[Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiMe_2H]^+$, 95 (5) und 93 (15) $[Me_2Si\text{-}Cl]^+$, 73 (38) $[Me_3Si]^+$, 65 (7) $[H_2N\text{-}PH\text{-}NH_2]$, 63 (8) $[H_2N\text{-}PH_2]^+$. $C_6H_{18}Cl_6Ga_2N_4P_2Si_2$ (616.52): ber. C 11.69, H 2.94, N 9.09; gef. C 12.18, H 3.36, N 8.61. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** wurden durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Dichlormethan/Pentan für ca. 12 Stunden bei 5 °C erhalten. Einkristall-röntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.1.

5.4.3 Umsetzung von 1 mit $GaCl_3$ in fester Phase im Verhältnis 2:1.

In der Glovebox werden in einem getrockneten Achat-Mörser 0.174 g (0.5 mmol) *N*,*N*′,*N*′-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)phosphan (**1**) mit 0.044 g (0.25 mmol) $GaCl_3$ verrieben, wobei eine rote, ölige Lösung erhalten wird, die nach ca. 10 Minuten zu einem gelben Feststoff aushärtet. Nach Umfüllen in einen Schlenkkolben verflüssigt sich der gelbe Feststoff innerhalb von zwei Tagen zu einer gelben, klaren Lösung.
Zur Aufnahme eines ^{31}P-NMR–Spektrums werden die flüchtigen Anteile am Vakuum entfernt, und der erhaltene gelbe, schaumige Rückstand in 0.5 mL Dichlormethan gelöst.
^{31}P-NMR (CH_2Cl_2, 25 °C): δ 41.2 (s), 121.4 (s), 154.0 (s), 232.6 (s), 350.6 (s), sowie den Signalen von Verbindung **1** und einem breiten Signal bei ca. 20 ppm.
Die stärksten Signale liegen bei 20 und 120 ppm und sind stark verbreitert, was auf eine Polymerisation hinweist. Eine weitere Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgt nicht.

5.4.4 Umsetzung von 1 mit $GaCl_3$ in fester Phase im Verhältnis 1:1.

In der Glovebox werden in einem getrockneten Achat-Mörser 0.174 g (0.5 mmol) *N*,*N*′,*N*′-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan (**1**) mit 0.088 g (0.5 mmol) $GaCl_3$ verrieben, wobei eine rote, ölige Lösung erhalten wird, die nach ca. 10 Minuten zu einem gelben Feststoff aushärtet. Nach Umfüllen in einen Schlenkkolben verflüssigt sich der gelbe Feststoff innerhalb von zwei Tagen zu einem orangen, klaren Öl.
Zur Aufnahme eines ^{31}P-NMR–Spektrums werden die flüchtigen Anteile am Vakuum entfernt, und der erhaltene orange, schaumige Rückstand in 0.5 mL Dichlormethan gelöst.

^{31}P-NMR (CH_2Cl_2, 25 °C): δ 2.35 (s), 40 ppm (bs), 284.7 (s), 303.0 (s).
Das stärkste Signal liegt bei 40 ppm und ist stark verbreitert, was auf eine Polymerisation hinweist. Eine weitere Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgt nicht.

5.4.5 Umsetzung von 2 mit DMAP.

Eine Lösung von 0.134 g (1.1 mmol) DMAP in 6 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer gelben Lösung von 0.440 g (1.0 mmol) **2** in 10 ml Dichlormethan mit einer Spritze versetzt. Nach ca. fünf Minuten beginnt die Bildung eines farblosen Niederschlages, von dem abfiltriert wird (F4). Vom gelben, klaren Überstand wird ein NMR-Spektrum aufgenommen. Innerhalb einer Woche tritt die Bildung eines farblosen Niederschlages auf, ein NMR-Spektrum des gelblichen Überstandes zeigt keine ^{31}P-Signale mehr.
^{31}P-NMR (CH_2Cl_2, 25 °C): δ 152.1 (d, $^2J_{PP}$ = 33.4 Hz), 234.4 (d, $^2J_{PP}$ = 33.4 Hz), 183.6 (s).
Der farblose Niederschlag wird über eine Schlenkfritte abgetrennt, mit ca. 2 ml Dichlormethan gewaschen, und im Vakuum getrocknet.
$C_7H_{10}N_2GaCl_3$ (298.25): ber. N 9.39, C 28.19, H 3.38; gef. N 10.2, C 33.04, H 4.22. Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 3097 (24), 2989 (14), 2928 (20), 2865 (10), 2819 (12), 1624 (30), 1543 (8), 1480 (8), 1462 (11), 1443 (12), 1420 (14), 1348 (3), 1300 (18), 1231 (7), 1187 (3), 1071 (49), 1016 (17), 972 (3),, 951 (34), 817 (2), 763 (100), 745 (4), 731 (5), 704 (16), 663 (22), 551 (3), 531 (6), 490 (8), 420 (11), 384 (11), 347 (39), 288 (17), 247 (12), 222 (32), 151 (20).

5.4.6 Umsetzung von 2 mit Et_3N.

Eine gelbe Lösung von 0.440 g (1.0 mmol) **2** in 10 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0.111 g (1.1 mmol) Triethylamin mit einer Spritze versetzt, woraufhin in der Lösung eine Farbvertiefung zu orange auftritt. Vom klaren Überstand wird ein NMR-Spektrum aufgenommen, das jedoch bis auf ein breites Signal bei ca. 20 ppm keine weiteren ^{31}P-Signale zeigt. Die Lösung wird eingeengt und bei 0 °C gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten werden, die über eine Schlenkfritte abgetrennt, und am Vakuum getrocknet werden. Es wird eine Elementaranalyse angefertigt.
$C_6H_{15}NGaCl_3$ (277.27):ber. N 5.05, C 25.99, H 5.45; gef. N 5.89, C 25.00, H 5.50

5.4.7 Umsetzung von 11 mit $GaCl_3$.

Eine Lösung von ca. 1.311 g (5.0 mmol) *N,N*-[Bis(trimethylsilyl)]amino-(dichloro)phosphan (**11**) (Rohprodukt) in 20 ml Dichlormethan wird bei -20 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0.889 g (5.05 mmol) $GaCl_3$ in 10 ml Dichlormethan über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt wobei eine gelbliche, klare Lösung erhalten wird. Nach einer Stunde wird die Lösung im Vakuum auf ca. 10 ml eingeengt, und ein NMR-Spektrum aufgenommen. Eine weitere Analyse der Produkte erfolgte nicht, da anhand des ^{31}P NMR-Spektrums nicht ausgeschlossen werden kann, das Dichlormethan mitreagiert hat. Eine Wiederholung der Umsetzung in einem anderen Lösungsmittel ist angebracht.
^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 50.2 (dq, $^1J_{PH}$ = 624 Hz), 88.5 (s).

5.4.8 1-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol · $GaCl_3$ (5).

Eine Lösung von Mes*NPCl (**10**) (0.326 g, 1.0 mmol) in 10 ml Benzol wird bei 5 °C tropfenweise mit einer Lösung von TMS-N_3 (0.115 g, 1.0 mmol) in 10 ml Benzol versetzt. Zu der erhaltenen roten Lösung wird mit einer Spritze tropfenweise eine Lösung von $GaCl_3$ (0.194 g, 1.1 mmol) in 20 ml Benzol bei 5 °C zugegeben. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 0.498 g (98%) **5** in Form feiner, farbloser kristalliner Nadeln erhalten. Smp. 145-150 °C (Zers.). Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 2969 (87), 2911 (81), 2788 (14), 2717 (16), 1597 (49), 1466 (52), 1446 (52), 1397 (29), 1366 (30), 1290 (40), 1257 (42), 1201 (45), 1178 (37), 1148 (40), 1044 (27), 989 (23), 924 (33), 822 (64), 778 (28), 755 (29), 693 (69), 651 (26), 573 (38), 476 (34), 414 (46), 402 (46), 362 (100), 287 (41), 265 (50), 254 (51), 202 (41), 145 (25). ^{1}H-NMR (25 °C, CD_2Cl_2): δ 1.05 (s, 18H), 1.37 (s, 9H), 7.66 (s, 2H). ^{13}C-NMR (25 °C, CD_2Cl_2): δ 30.9 (s, C9(CH_3)$_3$), 32.9 (d, $^5J_{CP}$ = 3.8 Hz, C5a/b(CH_3)$_3$), 35.4 (s, C9), 37.0 (s, C5a/b), 124.8 (s, C3a), 127.9 (d, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, C2a/b), 147.1 (d, $^3J_{PC}$ = 3.1 Hz, C1), 154.6 (s, C4) (Figure 2). ^{31}P-NMR (25 °C, CD_2Cl_2): δ 226.7 (s), (in C_6D_6: 228.8). ^{31}P-MAS-NMR (25 °C, ω_{rot} = 15 kHz): δ_{iso} 223 (s). MS (EI, 70 eV, >5%, 22 °C); *m/z* (%): 332 (0.3) [**4**]$^+$, 287 (0.8) [**4**-NP]$^+$, 261 (4.0) [Mes*NH_2]$^+$, 259 (4.6) [Mes*+Me]$^+$, 258 (7.9) [**4**-N_3P]$^+$, 246 (11.9) [Mes*]$^+$, 245 (7.3) [Mes*-H]$^+$, 244 (37.8) [Mes*-2 H]$^+$, 202 (2.1) [Mes*-C_3H_5]$^+$, 188 (4.4) [Mes*-tBu]$^+$, 132 (6.4) [Mes*-2 tBu-2 H]$^+$, 56 (16.4) [tBu]$^+$, 41 (30.8) [C_3H_5]$^+$, 39 (10.4) [C_3H_3]$^+$,36 (4.9) [HCl]$^+$, 28 (100) [N_2]$^+$. $C_{18}H_{29}N_4PGaCl_3$ (508.51): ber. C 42.52, H 5.75, N 11.02; gef. C 42.06, H 5.35, N 10.61. Für

die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem **5** in einem Minimum Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst, und anschließend für ca. 12 Stunden bei 0 °C gekühlt wurde. Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.2.

5.4.9 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (6).

Eine Lösung von Mes*NPCl (**10**) (0.326 g, 1.0 mmol) in 10 mL Benzol wird bei 5 °C tropfenweise mit einer Lösung von $GaCl_3$ (0.194 g, 1.1 mmol) in 15 mL Benzol versetzt. Zu der erhaltenen gelben Lösung wird mit einer Spritze tropfenweise eine Lösung von *N*,*N´* ,*N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan (**1**) (0.349 g, 1.0 mmol) in 10 mL Benzol bei 5 °C zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 0.503 g (96%) **6** als gelber kristalliner Feststoff erhalten wird. Smp. 235 °C (Zers.). Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 2971 (65), 2908 (69), 2783 (8), 2718 (9), 1599 (73), 1406 (51), 1395 (46), 1367 (39), 1295 (36), 1268 (27), 1233 (27), 1216 (35),1200 (38),1181 (31), 1136 (53), 1118 (27), 1073 (57), 991 (45), 927 (26), 898 (26), 822 (53), 781 (29), 672 (51), 586 (41), 528 (90), 361 (100), 345 (80), 256 (58), 194 (55), 155 (51). ^{1}H-NMR (25 °C, CD_2Cl_2): δ 1.18 (s, 18H), 1.36 (s, 9H), 7.66 (s, 2H). ^{13}C-NMR (25 °C, CD_2Cl_2): δ 30.9 (s, C9(CH_3)$_3$), 33.8 (dd, $^{5}J_{CP}$ = 3.8 Hz, C5a/b(CH_3)$_3$), 35.3 (s, C9), 37.1 (s, C5a/b), 125.2 (s, C3a), 128.3 (s, C2a/b), 146.3 (dd, $^{3}J_{CP}$ = 2.7 Hz, C1), 153.0 (s, C4). ^{31}P-NMR (25 °C, CD_2Cl_2): δ 287.2 (s), 311.1 (s). ^{31}P-MAS-NMR (25 °C, ω_{rot} = 25 kHz): δ_{iso} 371.4 (s), 377.6 (s). $C_{18}H_{29}N_3P_2GaCl_3$ (524.47): ber. C 41.22, H 5.38, N 8.01; gef. C 39.93, H 5.98, N 6.65. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem **6** in einem Minimum Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst, und anschließend für ca. 12 Stunden bei 5 °C gekühlt wurde. Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.3.

5.4.10 Bis[azido-(*N*,*N´* ,*N´*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino)(chloro)phosphanimino-(dichloro)gallan] (7).

Eine Lösung von TMS-N_3 (0.127 g, 1.1 mmol) in 15 mL Benzol wird bei 5 °C tropfenweise mit einer Lösung von $GaCl_3$ (0.194 g, 1.1 mmol) in 10 mL Benzol versetzt. Zu der erhaltenen farblosen Lösung wird mit einer Spritze tropfenweise eine Lösung von *N*,*N´* ,*N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphan (**1**) (0.350 g, 1.0 mmol) in 10 mL Benzol bei 5 °C zugegeben, wobei eine schwach grünliche, klare Lösung erhalten wird, die sich unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde gelblich verfärbt. Nach zwei

Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der erhaltene orange Feststoff aus 5 mL Dichlormethan bei 0 °C umkristallisiert, wobei 1.04 g, (94%) **7** in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Smp. 103 °C (Zers.). Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 2966 (45), 2905 (100), 2496 (2), 2170 (15), 1414 (22), 1269 (12), 1172 (9), 1050 (11), 991 (7), 850 (12), 779 (14), 747 (17), 685 (25), 654 (64), 592 (14), 520 (15), 477 (23), 422 (32), 395 (30), 382 (29), 353 (55), 297 (24), 224 (54), 202 (44). ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 0.29 (s, 6 H, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$), 0.31 (s, 6 H, N(Si(CH_3)$_3$)$_2$), 0.49 (s, 6 H, N(Si(CH_3)$_3$)). ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 2.70, 2.75 (s, N(Si(*C*H$_3$)$_3$)$_2$), 2.82, 2.86 (s, N(Si(*C*H$_3$)$_3$)$_2$), 3.09, 3.14 (s, N(Si(*C*H$_3$)$_3$)). ^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 34.49, 34.81 (s). ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 13.0, 13.1 (s, N(*Si*(CH$_3$)$_3$)$_2$), 16.0, 16.1 (s, N(*Si*(CH$_3$)$_3$)$_2$), 24.2 (d, $^{2}J_{SiP}$ = 3.9 Hz, N(*Si*(CH$_3$)$_3$)), 24.5 (d, $^{2}J_{SiP}$ = 4.4 Hz, N(*Si*(CH$_3$)$_3$)). ^{31}P-MAS-NMR (25 °C, ω_{rot} = 15 kHz): δ_{iso} 114.6 (s), 111.7 (s). MS (EI, 70 eV, >5%, 35 °C); *m*/*z* (%): 508 (6.0) $[M_{mono}\text{-}2H]^+$, 434 (17.5) $[M_{mono}\text{-}2H\text{-}TMS]^+$, 401 (6.5) $[M_{mono}\text{-}2H\text{-}TMS\text{-}Cl]^+$. $C_{18}H_{54}N_{12}Cl_6Ga_2P_2Si_6 \cdot CH_2Cl_2$ (1106.26): ber. C 20.63, H 5.10, N 15.19; gef. C 19.27, H 4.97, N 15.59. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem **7** in einem Minimum Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst, und anschließend für ca. 12 Stunden bei 0 °C gekühlt wurde. Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.4.

5.4.11 *N,N´,N´*-[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethylsilyl]hydrazinodimethylarsan · $GaCl_3$ (9).

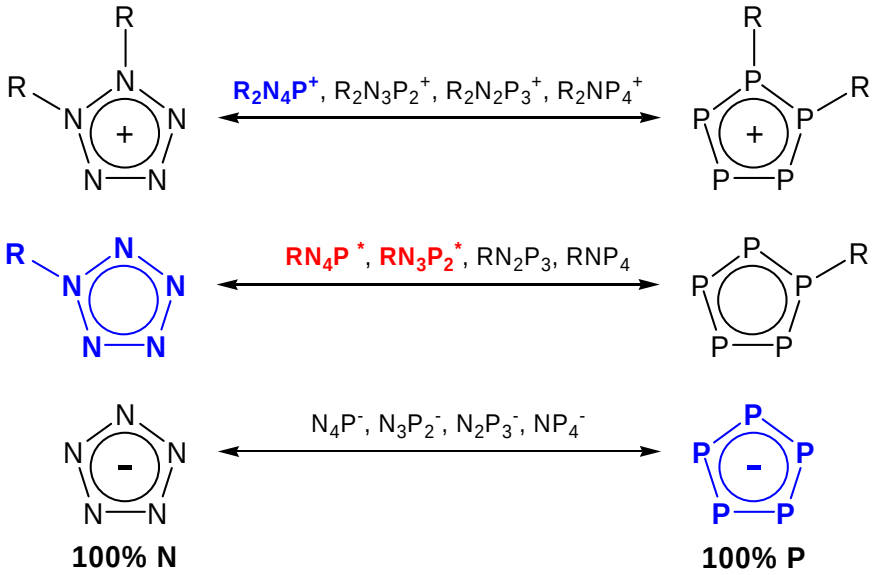
Eine Lösung von 0.393 g (1.0 mmol) *N,N´,N´*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)arsan (**8**) in 20 ml Dichlormethan wird bei -15 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0.194 g (1.1 mmol) $GaCl_3$ in 20 ml Dichlormethan über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die rote Lösung wird ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein braunes Öl, dass mit 10 ml Pentan digeriert wird. Der klare, farblose Überstand wird mit einer Spritze in einen zweiten Kolben überführt, und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **9** als farblosen feinkristallinen Feststoff. Smp. 70 °C (Zers.). Raman (200 mW, 25 °C, cm^{-1}): 3025 (12), 3001 (25), 2971 (40), 2932 (74), 2908 (91), 1411 (16), 1265 (5), 1043 (20), 889 (7), 812 (13), 760 (10), 689 (25), 642 (36), 623 (49), 592 (76), 501 (8), 479 (22), 399 (40), 383 (100), 351 (80), 287 (23), 234 (46), 192 (49), 140 (23). ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 0.42 (s, 9 H, (CH_3)$_3$Si), 0.71 (s, 6 H, (CH_3)$_2$ClSi), 0.72 (s, 6 H, (CH_3)$_2$Si),. 1.94 (s, 6H, (CH_3)$_2$As). ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 2.34 (s, Si(*C*H$_3$)$_3$), 4.52 (s, (*C*H$_3$)$_2$ClSi),

4.61 (s, (CH$_3$)$_2$ClSi), 12.8 (s, (CH$_3$)$_2$As). ^{29}Si-NMR (CD_2Cl_2, 25 °C): δ 14.8 (s, SiCl(CH$_3$)$_2$), 23.5 (s, Si(CH$_3$)$_3$). MS (EI, 70 eV, >5%, 25 °C); *m*/*z* (%): 392 (60) $[M]^+$, 377 (89) $[M\text{-}Me]^+$, 357 (65) $[M\text{-}Cl]^+$, 287 (59) $[M\text{-}AsMe_2]^+$. $C_9H_{27}N_2Cl_5AsGaSi_3$ (569.49): ber. C 18.98, H 4.78, N 4.92; gef. C 18.51, H 4.79, N 4.92. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch Kühlen einer gesättigten Lösung von **9** in Pentan auf 5 °C erhalten. Einkristallröntgenstrukturanalyse: s. Anhang 7.5.

6. Zusammenfassung.

In den vergangenen 50 Jahren sind nur sehr wenige planare fünfgliedrige Ringmoleküle und –Ionen, die ausschließlich die Elemente Phosphor(III) und/oder Stickstoff enthalten, isoliert und vollständig charakterisiert worden (Abbildung 22). Nur drei sind bekannt: Die neutralen Pentazole, RN_5,[53] das Pentaphosphacyclopentadienid-Anion, P_5^- [54] und die 1-Alkyl-4-aryltetraazaphospholium-Kationen (als Tetrachloroaluminate), $R_2N_4P^+$.[55] Darüber hinaus ist kürzlich das Pentazolat-Anion (cyclo N_5^-) detektiert worden.[56] In diese drei Klassen planarer Ringsysteme, lassen sich auch die neuen Azaphosphole **2**, **3**, **5** und **6** einordnen. Sie besitzen elektronische Strukturen, die formal der Hückel-Regel folgen ((4n+2)-π-Elektronen) und daher mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verwandt sind.[57]

Abbildung 22. Binäre fünfgliedrige P-N-Ringe mit P(III). In **Fettdruck** gezeichnete Spezies sind bekannt und vollständig charakterisiert, das Triazadiphosphol, sowie das Tetrazaphosphol sind mit einem Stern gekennzeichnet (R = organischer oder anorganischer Rest).



Es wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Azaphosphole durch formale Galliumtrichlorid assistierte TMS-Cl Eliminierung, gefolgt von einer [3+2] Cycloaddition in hohen Ausbeuten (> 94 %) gefunden, und die Produkte erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H, $^{29}Si\{^{1}H\}$, ^{31}P-MAS, Smp., MS). Die Struktur, Bindung und NMR-Daten der Azaphosphol-Addukte wurden auf der Basis von Kristallstruktur sowie MO-, NBO- und DFT-Rechnungen diskutiert. Die Galliumtrichlorid-Addukte **2**, **3**, **5** und **6** sind Charge-Transfer-Komplexe und die Bindung zwischen dem $GaCl_3$- und dem RP_xN_y-Fragment kann als eine typische Donor-Acceptor-Bindung klassifiziert werden. Die

ausschließliche Bildung der Azaphosphole verdeutlicht die Bevorzugung eines fünfgliedrigen PN-Ringes über die sechsgliedrigen Alternativen. Aufgrund der beachtlichen Stabilität der Phosphol-Addukte in Lösung als auch im Festkörper könnten sie ein großes Synthesepotential haben, z.B. als Quelle für binäre P-N-Spezies.

Die Synthese des 1-Bis-(trimethylsilyl)amin-substituierte Tetrazaphosphol war nicht möglich, stattdessen wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung des dimeren Phosphaniminato-Galliumdichlorid-Komplexes Bis[azido-(*N*,*N*′,*N*′-[tris(trimethylsilyl)]-hydrazino)(chloro)phosphanimino(dichloro)gallan] (**7**) in hohen Ausbeuten (> 94 %) gefunden, und das Produkt erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H, ^{29}Si{^{1}H}, ^{31}P-MAS, Smp., MS). Die Struktur, Bindung und NMR-Daten von **7** wurden auf der Basis von Kristallstruktur sowie MO-, NBO- und DFT-Rechnungen diskutiert. **7** stellt ein seltenes Beispiel eines strukturell-charakterisierten Phosphaniminato-Galliumdichlorid-Komplexes dar, bei dem die N-Ringatome nur dreifach koordiniert sind.[32] Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **7** in Lösung als auch im Festkörper könnte die Verbindung ein großes Synthesepotential haben, z.B. als Precursor zu Darstellung binärer Ga-P-Spezies.

Die Darstellung der zum Triazadiphosphol analogen Arsenverbindung durch entsprechende Reaktion von Hydrazino(dichloro)arsan mit Galliumtrichlorid ist nicht gelungen, dafür wurde ein einfaches Verfahren zur Darstellung des ersten Hydrazino(dimethyl)arsan stabilisiert als Galliumtrichlorid-Monoaddukt in hohen Ausbeuten (> 94 %) gefunden, und das Produkt erstmalig vollständig charakterisiert (X-ray, Raman, CHN, ^{13}C, ^{1}H, ^{29}Si{^{1}H}, Smp., MS). Die Bildung von **9** kann formal durch Chlor-Methyl-Austausch zwischen der Dichloroarsan- und der Silylgruppe erklärt werden. Die ausschließliche Bildung von **9** verdeutlicht die thermodynamische Bevorzugung des dimethylierten Arsan mit zwei Dimethylchlorosilangruppen am Hydrazinfragment gegenüber dem hypothetischen Addukt der Ausgangsverbindung **9**, was im Einklang mit DFT-Rechnungen steht. Darüber hinaus stellt **9** eines der seltenenen Beispiele eines strukturell-charakterisierten Lewis-Säure-Base-Adduktes dar, bei denen ein Arsenatom eines AsN-Skeletts involviert ist.[35] Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **9** in Lösung als auch im Festkörper könnte die Verbindungen ein großes Synthesepotential haben, z.B. als Quelle für binäre As-N- oder ternäre As-N-Ga-Spezies.

7. Anhang.

7.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · 2 $GaCl_3$ (3).

7.1.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3.

Formeleinheit	$C_6H_{18}Cl_6Ga_2N_4P_2Si_2$ (**3**)
Rel.Molmasse [g mol^{-1}]	616.52
Farbe	farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	*P*-1 (Nr. 2)
a [Å]	10.514(1)
b [Å]	10.622(3)
c [Å]	12.089(3)
α [°]	69.35(2)
β [°]	66.35(1)
γ [°]	72.53(1)
V [$Å^3$]	1137.3(5)
Z	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.800
μ, [mm^{-1}]	3.318
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
gemessene Reflexe	12473
unabhängige Reflexe	4239
Reflexzahl	3112
R_{int}	0.057
F(000)	608
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0408
wR_2 (alle Daten)	0.0842
GooF	1.10
Zahl der freien Parameter	199
CCDC #	277166

7.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 3.

Ga1-Cl1	2.117(2)	**Ga1-N3-P2**	114.8(2)
Ga1-Cl2	2.175(1)	**Ga1-N3-N4**	127.5(3)
Ga1-Cl3	2.126(2)	**Ga2-N4-P1**	116.4(2)
Ga2-Cl4	2.130(2)	**Ga2-N4-N3**	126.3(3)
Ga2-Cl5	2.110(2)	**Si1-N2 -N1**	113.9(3)
Ga2-Cl6	2.164(1)	**Si2-N2-N1**	119.0(3)
Si1-N2	1.791(4)	**Si1-N2-Si2**	127.0(2)
Si2-N2	1.786(4)	**N2-Si1-C1**	107.7(2)
Si1-C1	1.849(7)	**N2-Si1-C2**	109.4(2)
Si1-C2	1.852(6)	**N2-Si1-C3**	109.0(3)
Si1-C3	1.827(7)	**C1-Si1-C2**	110.6(3)
Ga1-N3	2.036(4)	**Cl1-Ga1-N3**	105.4(1)
Ga2-N4	2.035(4)	**Cl2-Ga1-N3**	96.5(1)
P1-N1	1.682(3)	**Cl3-Ga1-N3**	110.4(1)
P1-N4	1.630(4)	**Cl4-Ga2-N4**	109.3(1)
P2-N1	1.675(3)	**Cl5-Ga2-N4**	107.6(1)
P2-N3	1.637(4)	**Cl6-Ga2-N4**	97.0(1)
N1-N2	1.414(5)	**N1-P1-N4**	94.4(2)
N3-N4	1.379(5)	**N1-P2-N3**	94.4(2)
Si2-C4	1.845(5)	**P1-N1-P2**	117.1(2)
Si2-C5	1.855(5)	**P1-N1-N2**	121.5(3)
Si2-C6	1.847(6)	**P1-N4-N3**	117.1(3)
Cl1-Ga1-Cl2	112.10(6)	**P2-N3-N4**	116.9(3)
Cl1-Ga1-Cl3	119.95(7)	**P2-N1-N2**	121.4(3)
Cl2-Ga1-Cl3	109.78(6)	**N2-Si2-C4**	108.1(2)
Cl4-Ga2-Cl5	116.71(7)	**N2-Si2-C5**	109.4(2)
Cl4-Ga2-Cl6	111.22(6)	**N2-Si2-C6**	108.5(2)
Cl5-Ga2-Cl6	113.09(6)	**C1-Si1-C3**	110.8(3)

7.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 3.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å^2]
Ga1	-0.22157(5)	0.49610(5)	0.94240(4)	0.02956(13)
Ga2	-0.04414(5)	0.69172(5)	0.60111(4)	0.03112(13)
Cl1	-0.34231(13)	0.40497(14)	0.89817(12)	0.0469(3)
Cl2	-0.18415(13)	0.37916(13)	1.11823(10)	0.0426(3)
Cl3	-0.27904(13)	0.70820(12)	0.93373(11)	0.0440(3)
Cl4	-0.25621(12)	0.69121(14)	0.62561(11)	0.0459(3)
Cl5	-0.01223(16)	0.84857(14)	0.65075(12)	0.0553(4)
Cl6	0.09677(12)	0.67015(14)	0.41768(10)	0.0432(3)
P2	0.07795(12)	0.31556(12)	0.89188(10)	0.0312(3)
P1	0.18885(12)	0.42985(13)	0.62700(10)	0.0314(3)

Si1	0.27670(13)	0.03224(13)	0.79757(12)	0.0330(3)
Si2	0.49808(12)	0.23256(13)	0.69229(10)	0.0291(3)
N3	-0.0193(4)	0.4518(4)	0.8287(3)	0.0259(8)
N4	0.0370(4)	0.5095(4)	0.7020(3)	0.0269(8)
N1	0.2075(3)	0.3066(3)	0.7558(3)	0.0248(7)
N2	0.3241(3)	0.1967(4)	0.7487(3)	0.0302(8)
C1	0.1392(6)	0.0495(6)	0.7317(5)	0.0567(15)
H1A	0.0560	0.1152	0.7646	0.085
H1B	0.1127	-0.0397	0.7554	0.085
H1C	0.1761	0.0822	0.6402	0.085
C2	0.2086(7)	-0.0242(6)	0.9709(5)	0.0600(17)
H2A	0.2824	-0.0319	1.0042	0.090
H2B	0.1811	-0.1135	0.9976	0.090
H2C	0.1262	0.0428	1.0025	0.090
C3	0.4334(6)	-0.0904(6)	0.7391(6)	0.0650(17)
H3A	0.5050	-0.0977	0.7747	0.098
H3B	0.4714	-0.0591	0.6475	0.098
H3C	0.4078	-0.1802	0.7636	0.098
C4	0.4822(5)	0.4132(5)	0.6840(4)	0.0349(10)
H4A	0.4341	0.4727	0.6240	0.052
H4B	0.5765	0.4340	0.6567	0.052
H4C	0.4274	0.4288	0.7669	0.052
C5	0.5931(6)	0.2039(6)	0.5342(4)	0.0534(15)
H5A	0.6017	0.1077	0.5393	0.080
H5B	0.6875	0.2263	0.5022	0.080
H5C	0.5404	0.2626	0.4776	0.080
C6	0.5893(5)	0.1218(5)	0.8053(5)	0.0492(14)
H6A	0.5984	0.0256	0.8102	0.074
H6B	0.5345	0.1378	0.8881	0.074
H6C	0.6835	0.1433	0.7777	0.074

7.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetrazaphosphol · $GaCl_3$ (5).

7.2.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5.

Formeleinheit	$C_{18}H_{29}Cl_3GaN_4P$ (**5**)
Rel.Molmasse [g mol^{-1}]	508.51
Farbe	farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P\,2_1/m$ (Nr. 11)
a [Å]	6.0103(2)
b [Å]	14.8760(4)
c [Å]	13.4368(4)
α [°]	90.00
β [°]	92.2260(13)
γ [°]	90.00
V [Å^3]	1200.47(6)
Z	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.407
μ, [mm^{-1}]	1.557
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
gemessene Reflexe	22291
unabhängige Reflexe	2857
Reflexzahl	2213
R_{int}	0.1193
F(000)	524
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0479
wR_2 (alle Daten)	0.126
GooF	1.094
Zahl der freien Parameter	150
CCDC #	-

7.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 5.

Ga-N1	1.991(4)	**N1-Ga-Cl2**	105.02(6)
Ga-Cl2	2.1365(10)	**Cl2-Ga-Cl2**	114.58(6)
Ga-Cl2	2.1366(10)	**N1-Ga-Cl1**	101.84(11)
Ga-Cl1	2.1461(14)	**Cl2-Ga-Cl1**	114.27(3)
P-N1	1.630(4)	**Cl2-Ga-Cl1**	114.26(3)
P-N4	1.664(3)	**N1-P-N4**	88.19(18)
N1-N2	1.375(5)	**N2-N1-P**	114.4(3)
N2-N3	1.287(5)	**N2-N1-Ga**	116.0(3)
N3-N4	1.354(5)	**P-N1-Ga**	129.7(2)
N4-C1	.458(5)	**N3-N2-N1**	111.7(4)
C1-C2	1.405(3)	**N2-N3-N4**	111.5(3)
C1-C2	1.405(3)	**N3-N4-C1**	117.9(3)
C2- C3	1.399(4)	**N3-N4-P**	114.2(3)
C2-C5	1.555(4)	**C1-N4-P**	127.9(3)
C3-C4	1.385(4)	**C2-C1-C2**	123.9(3)
C3-H3	0.9500	**C2-C1-N4**	118.05(17)
C4-C3	1.385(4)	**C3-C2-C1**	115.9(3)
C4-C9	1.537(6)	**C3-C2-C5**	117.8(3)
C5-C82	1.488(7)	**C1-C2-C5**	126.2(3)
C5-C6	1.507(5)	**C4-C3-C2**	123.0(3)
C5- C71	1.519(10)	**C3-C4-C9**	120.88(18)
C5-C72	1.567(7)		
C5-C81	1.605(9)		
C9-C12	1.476(10)		
C9- C11	1.519(9)		
C9-C10	1.538(10)		

7.2.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 5.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å^2]
Ga	0.92129(8)	0.2500	-0.09544(3)	0.03778(18)
Cl1	0.6365(2)	0.2500	-0.19687(10)	0.0626(4)
Cl2	1.11322(17)	0.37084(7)	-0.09711(8)	0.0605(3)
P	0.5166(2)	0.2500	0.06155(8)	0.0402(3)
N1	0.7795(6)	0.2500	0.0361(3)	0.0383(8)
N2	0.9227(6)	0.2500	0.1184(3)	0.0443(9)
N3	0.8170(6)	0.2500	0.1999(3)	0.0429(9)
N4	0.5937(6)	0.2500	0.1818(2)	0.0317(7)
C1	0.4513(6)	0.2500	0.2672(3)	0.0295(8)
C2	0.3890(5)	0.33335(19)	0.3067(2)	0.0309(6)
C3	0.2604(5)	0.3299(2)	0.3912(2)	0.0327(6)
H3	0.2147	0.3849	0.4201	0.039

C4	0.1968(7)	0.2500	0.4347(3)	0.0324(9)
C5	0.4544(6)	0.4275(2)	0.2669(2)	0.0398(7)
C6	0.3591(9)	0.5026(3)	0.3274(4)	0.0879(18)
H6A	0.4109	0.4964	0.3972	0.132
H6B	0.1962	0.4996	0.3230	0.132
H6C	0.4084	0.5605	0.3015	0.132
C71	0.4578(18)	0.4412(7)	0.1550(7)	0.056(3)
H71A	0.5232	0.3883	0.1241	0.084
H71B	0.5471	0.4945	0.1406	0.084
H71C	0.3053	0.4498	0.1282	0.084
C81	0.7048(14)	0.4482(6)	0.3063(8)	0.047(2)
H81A	0.8069	0.4058	0.2758	0.070
H81B	0.7155	0.4415	0.3789	0.070
H81C	0.7448	0.5097	0.2883	0.070
C72	0.3114(12)	0.4454(4)	0.1690(5)	0.0496(18)
H72A	0.1531	0.4392	0.1825	0.074
H72B	0.3513	0.4018	0.1180	0.074
H72C	0.3403	0.5064	0.1451	0.074
C82	0.6950(11)	0.4371(5)	0.2469(6)	0.0524(19)
H82A	0.7432	0.3858	0.2074	0.079
H82B	0.7817	0.4390	0.3101	0.079
H82C	0.7185	0.4929	0.2100	0.079
C9	0.0597(8)	0.2500	0.5289(3)	0.0400(10)
C10	0.1796(17)	0.3122(10)	0.6051(6)	0.093(4)
H10A	0.3163	0.2831	0.6308	0.140
H10B	0.0818	0.3242	0.6602	0.140
H10C	0.2171	0.3690	0.5727	0.140
C11	-0.1652(12)	0.2931(7)	0.5050(6)	0.073(3)
H11A	-0.2556	0.2526	0.4624	0.109
H11B	-0.1437	0.3501	0.4703	0.109
H11C	-0.2415	0.3042	0.5670	0.109
C12	0.024(2)	0.1601(7)	0.5720(10)	0.103(5)
H12A	0.0668	0.1139	0.5243	0.154
H12B	-0.1333	0.1528	0.5866	0.154
H12C	0.1155	0.1537	0.6336	0.154

7.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol · $GaCl_3$ (6).

7.3.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 6.

Formeleinheit	$C_{18}H_{29}Cl_3GaN_3P_2$ (**6**)
Rel.Molmasse [g mol^{-1}]	525.45
Farbe	farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	*P*-1 (Nr. 2)
a [Å]	6.0716(12)
b [Å]	13.333(3)
c [Å]	14.842(3)
α [°]	92.74(3)
β [°]	90.54(3)
γ [°]	93.61(3)
V [Å^3]	1197.6(4)
Z	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.457
μ, [mm^{-1}]	1.626
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
gemessene Reflexe	6412
unabhängige Reflexe	3341
Reflexzahl	2525
R_{int}	0.0592
F(000)	540
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0572
wR_2 (alle Daten)	0.1492
GooF	1.035
Zahl der freien Parameter	244
CCDC #	-

7.3.2 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 6.

Ga1-N2	1.983(5)	**C1-N1-P2**	117.7(4)
Ga1-Cl2	2.1359(18)	**P1-N1-P2**	115.5(3)
Ga1-Cl1	2.150(2)	**N3-N2-P1**	120.0(4)
Ga1-Cl3	2.155(2)	**N3-N2-Ga1**	112.1(4)
P1-N2	1.640(5)	**P1-N2-Ga1**	127.8(3)
P1-N1	1.671(5)	**C71-C7-C72**	105.5(6)
P2-N3	1.608(5)	**C71-C7-C73**	107.5(5)
P2-N1	1.701(5)	**C72-C7-C73**	108.6(6)
N3-N2	1.376(7)	**C71-C7-C2**	110.6(5)
N1-C1	1.470(7)	**C72-C7-C2**	117.5(5)
C7-C71	1.527(9)	**C73-C7-C2**	106.8(5)
C7-C72	1.541(8)	**C92-C9-C4**	109.7(5)
C7-C73	1.546(10)	**C92-C9-C91**	110.7(7)
C7-C2	1.557(8)	**C4-C9-C91**	112.5(5)
C9-C92	1.503(10)	**C92-C9-C93**	108.3(6)
C9-C4	1.532(8)	**C4-C9-C93**	108.8(6)
C9-C91	1.533(9)	**C91-C9-C93**	106.6(6)
C9-C93	1.554(11	**C2-C1-C6**	123.2(5)
C1-C2	1.410(8)	**C2-C1-N1**	117.9(5)
C1-C6	1.413(8)	**C6-C1-N1**	118.3(5)
C4-C5	1.385(9)	**C5-C4-C3**	117.2(5)
C4-C3	1.393(8)	**C5-C4-C9**	120.6(5)
C2-C3	1.404(8)	**C3-C4-C9**	122.3(5)
C6-C5	1.391(8)	**C3-C2-C1**	116.6(5)
C6-C8	1.566(8)	**C3-C2-C7**	115.6(5)
C83-C8	1.541(9)	**C1-C2-C7**	127.8(5)
C82-C8	1.533(9)	**C4-C3-C2**	122.8(5)
C8-C81	1.543(8)	**C5-C6-C1**	115.5(5)
N2-Ga1-Cl2	106.26(15)	**C5-C6-C8**	118.7(5)
N2-Ga1-Cl1	103.84(17	**C1-C6-C8**	125.8(5)
Cl2-Ga1-Cl1	113.92(8)	**C82-C8-C83**	110.2(5)
N2-Ga1-Cl3	103.86(16)	**C82-C8-C81**	107.0(5)
Cl2-Ga1-Cl3	115.49(8)	**C83-C8-C81**	106.2(6)
Cl1-Ga1-Cl3	112.02(8)	**C82-C8-C6**	110.0(5)
N2-P1-N1	93.5(3)	**C83-C8-C6**	113.1(5)
N3-P2-N1	96.9(3)	**C81-C8-C6**	10.2(5)
N2-N3-P2	114.0(4)	**C4-C5-C6**	124.7(5)
C1-N1-P1	126.8(4)		

7.3.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 6.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å^2]
Ga1	0.38672(12)	-0.11037(5)	0.78448(5)	0.0281(3)
P1	0.0140(3)	0.05273(11)	0.76482(11)	0.0282(4)
P2	0.3541(3)	0.21054(12)	0.76636(12)	0.0310(4)
Cl1	0.5752(3)	-0.12853(12)	0.66352(11)	0.0405(5)
Cl2	0.5803(3)	-0.10530(14)	0.90572(12)	0.0481(5)
Cl3	0.0937(3)	-0.21047(12)	0.78257(12)	0.0411(5)
N1	0.0802(9)	0.1755(3)	0.7569(3)	0.0262(12)
N2	0.2716(8)	0.0249(4)	0.7765(3)	0.0284(12)
N3	0.4381(9)	0.0999(4)	0.7784(4)	0.0298(13)
C1	-0.0733(10)	0.2551(4)	0.7459(4)	0.0223(14)
C2	-0.1269(10)	0.3137(4)	0.8233(4)	0.0242(14)
C3	-0.2419(10)	0.3997(4)	0.8088(4)	0.0249(14)
C4	-0.3066(11)	0.4260(4)	0.7233(4)	0.0266(14)
C5	-0.2562(10)	0.3623(4)	0.6510(4)	0.0289(15)
C6	-0.1377(10)	0.2769(4)	0.6576(4)	0.0228(13)
C7	-0.0709(11)	0.2954(4)	0.9236(4)	0.0303(15)
C71	-0.2605(12)	0.3239(5)	0.9847(4)	0.0383(17)
H01A	-0.2983	0.3927	0.9736	0.057
H01B	0.2154	0.3201	1.0479	0.057
H01C	-0.3894	0.2773	0.9717	0.057
C72	-0.0217(14)	0.1877(5)	0.9471(4)	0.045(2)
H02D	0.0999	0.1649	0.9100	0.067
H02E	-0.1535	0.1426	0.9352	0.067
H02F	0.0199	0.1871	1.0110	0.067
C73	0.1321(13)	0.3668(6)	0.9504(5)	0.049(2)
H02G	0.2572	0.3501	0.9125	0.074
H02H	0.1704	0.3590	1.0139	0.074
H02I	0.0974	0.4365	0.9419	0.074
C8	-0.0882(11)	0.2138(4)	0.5692(4)	0.0294(15)
C81	-0.1469(14)	0.2718(5)	0.4856(4)	0.0470(19)
H02A	-0.0575	0.3356	0.4862	0.071
H02B	-0.3037	0.2852	0.4868	0.071
H02C	-0.1167	0.2313	0.4308	0.071
C82	-0.2325(12)	0.1151(5)	0.5645(4)	0.0369(17)
H01G	-0.2004	0.0760	0.6168	0.055
H01H	-0.2010	0.0762	0.5089	0.055
H01I	-0.3885	0.1300	0.5647	0.055
C83	0.1570(12)	0.1921(6)	0.5602(4)	0.0416(18)
H01D	0.2475	0.2557	0.5631	0.062
H01E	0.1796	0.1560	0.5023	0.062
H01F	0.2000	0.1507	0.6095	0.062
C9	-0.4315(11)	0.5203(4)	0.7084(4)	0.0317(16)
C91	-0.4436(16)	0.5881(5)	0.7944(5)	0.064(3)
H02J	-0.2940	0.6077	0.8167	0.095
H02K	-0.5252	0.5514	0.8405	0.095
H02L	-0.5195	0.6484	0.7809	0.095

C92	-0.6588(14)	0.4902(6)	0.6716(7)	0.068(3)
H02M	-0.7382	0.5506	0.6621	0.102
H02N	-0.7392	0.4486	0.7147	0.102
H02O	-0.6471	0.4518	0.6141	0.102
C93	-0.3061(14)	0.5840(5)	0.6379(6)	0.056(2)
H02P	-0.1578	0.6050	0.6610	0.084
H02Q	-0.3868	0.6437	0.6267	0.084
H02R	-0.2948	0.5436	0.5814	0.084
H016	-0.2772	0.4416	0.8595	0.030
H021	-0.3062	0.3779	0.5928	0.035

7.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Bis[azido-(*N*,*N´*,*N´*-[tris(trimethylsilyl)]-hydrazino)(chloro)phosphanimino(dichloro)gallan] (**7**).

7.4.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 7.

Formeleinheit	$C_{18}H_{54}Cl_6Ga_2N_{12}P_2 \cdot CH_2Cl_2$ (**7**)
Rel.Molmasse [g mol^{-1}]	1106.28
Farbe	farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	10.3989(8)
b [Å]	13.4213(8)
c [Å]	36.025(2)
α [°]	90.00
β [°]	93.914(5)
γ [°]	90.00
V [Å^3]	5016.2(6)
Z	4
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.465
μ, [mm^{-1}]	1.738
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
gemessene Reflexe	21576
unabhängige Reflexe	7830
Reflexzahl	5306
R_{int}	0.0959
F(000)	2264
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0632
wR_2 (alle Daten)	0.1635
GooF	1.047
Zahl der freien Parameter	442
CCDC #	-

7.4.2 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 7.

Ga01-N1	1.942(5)	**N4-P2-N10**	116.6(3)
Ga01-N4	1.943(5)	**N5-P2-N10**	102.7(3)
Ga01-Cl6	2.1527(19)	**N4-P2-Cl2**	107.1(2)
Ga01-Cl5	2.1545(18)	**N5-P2-Cl2**	109.7(2)
Ga01-Ga02	2.8079(10)	**N10-P2-Cl2**	102.9(2)
Ga02-N4	1.954(5)	**N6-Si5-C53**	110.9(3)
Ga02-N1	1.957(5)	**N6-Si5-C51**	110.5(3)
Ga2-Cl4	2.1494(19)	**C53-Si5-C51**	107.6(3)
Ga2-Cl3	2.1640(19)	**N6-Si5-C52**	110.1(3)
P2-N4	1.555(5)	**C53-Si5-C52**	107.5(4)
P2-N5	1.632(6)	**C51-Si5-C52**	110.1(3)
P2-N10	1.693(5)	**N1-P1-N2**	116.2(3)
P2-Cl2	2.031(3)	**N1-P1-N7**	116.0(3)
Si5-N6	1.779(5)	**N2-P1-N7**	103.9(3)
Si5-C53	1.855(7)	**N1-P1-Cl1**	107.5(2)
Si5-C51	1.857(7)	**N2-P1-Cl1**	109.9(2)
Si5-C52	1.881(7)	**N7-P1-Cl1**	102.5(2)
P1-N1	1.569(5)	**N3-Si3-C031**	110.3(3)
P1-N2	1.624(5)	**N3-Si3-C32**	109.1(3)
P1-N7	1.718(6)	**C031-Si3-C32**	110.0(4)
P1-Cl1	2.040(3)	**N3-Si3-C31**	111.7(3)
Si3-N3	1.778(6)	**C031-Si3-C31**	108.2(4)
Si3-C031	1.852(7)	**C32-Si3-C31**	107.5(4)
Si3-C32	1.862(8)	**N5-Si4-C42**	108.7(3)
Si3-C31	1.867(7)	**N5-Si4-C43**	110.1(3)
Si4-N5	1.805(5)	**C42-Si4-C43**	110.3(4)
Si4-C42	1.837(8)	**N5-Si4-C41**	110.8(4)
Si4-C43	1.840(8)	**C42-Si4-C41**	109.5(5)
Si4-C41	1.851(9)	**C43-Si4-C41**	107.5(4)
Si1-N2	1.824(6)	**N2-Si1-C13**	111.1(3)
Si1-C13	1.843(9)	**N2-Si1-C11**	108.1(3)
Si1-C1	1.846(8)	**C13-Si1-C11**	109.4(5)
Si1-C12	1.865(8)	**N2-Si1-C12**	109.6(3)
Si2-N3	1.765(6)	**C13-Si1-C12**	107.0(5)
Si2-C21	1.851(8)	**C11-Si1-C12**	111.7(4)
Si2-C22	1.873(9)	**N3-Si2-C21**	107.2(3)
Si2-C23	1.874(8)	**N3-Si2-C22**	111.7(3)
Cl8-C7	1.733(11)	**C21-Si2-C22**	108.8(4)
Cl7-C7	1.708(10)	**N3-Si2-C23**	112.5(3)
N10-N11	1.168(9)	**C21-Si2-C23**	108.3(4)
N6-N5	1.472(7)	**C22-Si2-C23**	108.3(4)
N6-Si6	1.776(5)	**N11-N10-P2**	118.9(5)
N3-N2	1.480(7)	**N5-N6-Si6**	121.0(4)
N7-N8	1.067(9)	**N5-N6-Si5**	115.6(4)
N8-N9	1.235(11)	**Si6-N6-Si5**	122.8(3)
N11-N12	1.155(10)	**N2-N3-Si2**	120.3(4)
C61-Si6	1.858(8)	**N2-N3-Si3**	114.4(4)

C62-Si6	1.859(8)	**Si2-N3-Si3**	124.8(3)
C63-Si6	1.872(8)	**N8-N7-P1**	119.5(6)
N1-Ga1-N4	87.9(2)	**N6-N5-P2**	118.3(4)
N1-Ga1-Cl6	112.06(16)	**N6-N5-Si4**	115.0(4)
N4-Ga1-Cl6	115.35(16)	**P2-N5-Si4**	126.3(3)
N1-Ga1-Cl5	113.21(16)	**P2-N4-Ga1**	132.1(3)
N4-Ga1-Cl5	112.45(16)	**P2-N4-Ga2**	126.2(3)
Cl6-Ga1-Cl5	113.42(8)	**Ga1-N4-Ga2**	92.2(2)
N1-Ga1-Ga2	44.13(15)	**N3-N2-P1**	118.3(4)
N4-Ga1-Ga2	44.06(15)	**N3-N2-Si1**	117.6(4)
Cl6-Ga1-Ga2	127.79(6)	**P1-N2-Si1**	122.9(3)
Cl5-Ga1-Ga2	118.76(6)	**P1-N1-Ga1**	128.5(3)
N4-Ga2-N1	87.2(2)	**P1-N1-Ga2**	130.3(3)
N4-Ga2-Cl4	112.75(16)	**Ga1-N1-Ga2**	92.2(2)
N1-Ga2-Cl4	118.46(16)	**N7-N8-N9**	172.5(9)
N4-Ga2-Cl3	112.69(16)	**N12-N11-N10**	173.7(8)
N1-Ga2-Cl3	111.55(17)	**Cl7-C7-Cl8**	114.4(6)
Cl4-Ga2-Cl3	112.00(8)	**N6-Si6-C61**	106.1(3)
N4-Ga2-Ga1	43.74(15)	**N6-Si6-C62**	112.4(3)
N1-Ga2-Ga1	43.71(14)	**C61-Si6-C62**	108.5(4)
Cl4-Ga2-Ga1	130.38(6)	**N6-Si6-C63**	114.2(3)
Cl3-Ga2-Ga1	117.52(6)	**C61-Si6-C63**	108.2(4)
N4-P2-N5	116.8(3)	**C62-Si6-C63**	107.2(4)

7.4.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 7.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å^2]
Ga1	0.03912(7)	0.44794(6)	0.370316(19)	0.0322(2)
Ga2	-0.21414(7)	0.37643(6)	0.35853(2)	0.0342(2)
Cl5	0.12468(18)	0.52458(14)	0.32559(5)	0.0485(5)
P2	-0.00189(16)	0.24175(13)	0.32645(5)	0.0317(4)
Si5	0.34461(17)	0.17863(14)	0.31106(5)	0.0340(5)
P1	-0.18087(16)	0.60735(14)	0.37959(5)	0.0347(4)
Cl3	-0.31402(18)	0.40516(16)	0.30493(5)	0.0537(5)
Si3	-0.52554(18)	0.66945(15)	0.39116(6)	0.0379(5)
Cl1	-0.0231(2)	0.69790(16)	0.38092(7)	0.0655(6)
Cl6	0.16309(17)	0.44039(15)	0.42059(5)	0.0506(5)
Cl2	-0.16497(18)	0.16687(16)	0.30929(6)	0.0562(5)
Cl4	-0.32760(17)	0.28747(14)	0.39363(5)	0.0471(5)
Si4	0.1305(2)	0.11149(15)	0.38774(5)	0.0425(5)
Si1	-0.2356(2)	0.59840(16)	0.46109(6)	0.0450(5)
Si2	-0.3256(2)	0.84238(15)	0.40653(6)	0.0474(6)
Cl8	0.6003(4)	0.1449(3)	0.48027(10)	0.1392(14)
Cl7	0.8597(4)	0.1044(3)	0.51062(9)	0.1302(13)
N10	0.0533(5)	0.2826(4)	0.28603(15)	0.0351(13)

N6	0.1927(5)	0.1194(4)	0.31422(14)	0.0315(13)
N3	-0.3698(5)	0.7154(4)	0.40573(14)	0.0335(13)
N7	-0.2681(6)	0.6462(5)	0.34000(18)	0.0399(15)
N5	0.1092(5)	0.1628(4)	0.34140(14)	0.0325(13)
N4	-0.0410(5)	0.3229(4)	0.35437(14)	0.0310(12)
N2	-0.2710(5)	0.6372(4)	0.41296(15)	0.0357(13)
N1	-0.1316(5)	0.4969(4)	0.37943(14)	0.0319(13)
N8	-0.2234(7)	0.6481(6)	0.3142(3)	0.071(2)
C51	0.3447(6)	0.3035(5)	0.3332(2)	0.0399(17)
H20A	0.3266	0.2965	0.3594	0.060
H20B	0.2783	0.3452	0.3204	0.060
H20C	0.4293	0.3347	0.3315	0.060
N11	-0.0171(7)	0.3253(6)	0.2650(2)	0.0587(19)
C61	0.2751(8)	-0.0544(6)	0.2741(2)	0.054(2)
H22A	0.3105	-0.0827	0.2978	0.081
H22B	0.3413	-0.0143	0.2631	0.081
H22C	0.2478	-0.1085	0.2571	0.081
C031	-0.5171(7)	0.5350(5)	0.3800(2)	0.051(2)
H03A	-0.4832	0.4983	0.4020	0.076
H03B	-0.4601	0.5252	0.3597	0.076
H03C	-0.6036	0.5105	0.3722	0.076
C32	-0.5894(8)	0.7404(6)	0.3495(2)	0.058(2)
H03D	-0.5936	0.8114	0.3557	0.086
H03E	-0.6759	0.7162	0.3416	0.086
H03F	-0.5323	0.7309	0.3292	0.086
C53	0.3806(8)	0.1963(6)	0.2618(2)	0.054(2)
H03G	0.3812	0.1314	0.2493	0.081
H03H	0.4652	0.2280	0.2607	0.081
H03I	0.3144	0.2388	0.2492	0.081
C12	-0.0618(8)	0.6207(7)	0.4748(2)	0.068(3)
H03J	-0.0086	0.5830	0.4583	0.103
H03K	-0.0426	0.5990	0.5005	0.103
H03L	-0.0428	0.6919	0.4727	0.103
N9	-0.1851(9)	0.6549(10)	0.2826(3)	0.125(4)
C43	0.1611(9)	-0.0233(6)	0.3854(2)	0.062(2)
H03M	0.2396	-0.0351	0.3725	0.093
H03N	0.0880	-0.0560	0.3717	0.093
H03O	0.1719	-0.0506	0.4106	0.093
C23	-0.2845(8)	0.8888(6)	0.3597(2)	0.062(2)
H03P	-0.2096	0.8523	0.3517	0.093
H03Q	-0.2641	0.9601	0.3613	0.093
H03R	-0.3581	0.8785	0.3417	0.093
C52	0.4766(7)	0.0993(6)	0.3338(2)	0.056(2)
H03S	0.4603	0.0886	0.3600	0.085
H03T	0.5597	0.1331	0.3323	0.085
H03U	0.4787	0.0349	0.3211	0.085
C31	-0.6416(7)	0.6858(6)	0.4280(2)	0.061(2)
H04A	-0.6105	0.6492	0.4504	0.092
H04B	-0.7262	0.6600	0.4190	0.092
H04C	-0.6490	0.7567	0.4339	0.092
C62	0.0693(8)	0.0779(6)	0.2374(2)	0.056(2)

H04D	-0.0052	0.1203	0.2415	0.083
H04E	0.0426	0.0234	0.2205	0.083
H04F	0.1361	0.1176	0.2265	0.083
C13	-0.2649(11)	0.4640(6)	0.4667(2)	0.079(3)
H04G	-0.2084	0.4263	0.4511	0.119
H04H	-0.3551	0.4490	0.4591	0.119
H04I	-0.2466	0.4453	0.4928	0.119
C22	-0.1847(9)	0.8666(6)	0.4405(3)	0.077(3)
H04J	-0.1098	0.8290	0.4331	0.116
H04K	-0.2059	0.8455	0.4654	0.116
H04L	-0.1646	0.9380	0.4408	0.116
C21	-0.4659(8)	0.9139(6)	0.4210(2)	0.057(2)
H04M	-0.4889	0.8905	0.4455	0.086
H04N	-0.5391	0.9042	0.4028	0.086
H04O	-0.4438	0.9849	0.4225	0.086
C63	0.0057(8)	-0.0551(6)	0.3007(2)	0.066(2)
H04P	-0.0696	-0.0142	0.3054	0.099
H04Q	0.0384	-0.0870	0.3239	0.099
H04R	-0.0193	-0.1064	0.2822	0.099
C42	-0.0161(10)	0.1356(7)	0.4120(3)	0.088(4)
H04S	-0.0311	0.2076	0.4132	0.132
H04T	-0.0055	0.1087	0.4373	0.132
H04U	-0.0899	0.1034	0.3985	0.132
C41	0.2707(10)	0.1690(7)	0.4140(2)	0.079(3)
H04V	0.3490	0.1557	0.4011	0.118
H04W	0.2800	0.1406	0.4391	0.118
H04$	0.2574	0.2411	0.4156	0.118
C11	-0.3413(10)	0.6694(8)	0.4906(2)	0.085(3)
H04$	-0.4316	0.6556	0.4828	0.128
H04	-0.3243	0.7408	0.4881	0.128
H04A	-0.3241	0.6495	0.5167	0.128
C7	0.7590(9)	0.1847(8)	0.4861(3)	0.087(3)
H04$	0.7919	0.1952	0.4612	0.104
H04	0.7611	0.2498	0.4990	0.104
Si6	0.1344(2)	0.02557(15)	0.28267(5)	0.0407(5)
N12	-0.0775(8)	0.3678(8)	0.2420(2)	0.106(4)

7.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N*,*N´* ,*N´*-[Bis(dimethylchlorsilyl)-trimethhylsilyl]hydrazinodimethylarsan · $GaCl_3$ (9).

7.5.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 9.

Formeleinheit	$C_9H_{27}Cl_5GaN_2AsSi_3$ (**9**)
Rel.Molmasse [g mol^{-1}]	569.49
Farbe	farblos
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	*Pbca* (Nr. 61)
a [Å]	11.7766(2)
b [Å]	13.9927(2)
c [Å]	28.3298(4)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00
V [Å^3]	4668.37(12)
Z	8
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.620
μ, [mm^{-1}]	3.307
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
gemessene Reflexe	28431
unabhängige Reflexe	5341
Reflexzahl	4064
R_{int}	0.074
F(000)	2288
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0365
wR_2 (alle Daten)	0.0948
GooF	1.03
Zahl der freien Parameter	190
CCDC #	-

7.5.2 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 9.

As-N1	1.851(2)	**Cl3-Ga-Cl1**	110.36(4)
As-C9	1.924(3)	**Cl2-Ga-As**	116.60(3)
As-C8	1.936(3)	**Cl3-Ga-As**	103.34(3)
As-Ga	2.4897(5)	**Cl1-Ga-As**	103.23(3)
Ga-Cl2	2.1458(10)	**N1-Si1-C2**	105.38(15)
Ga-Cl3	2.1617(10)	**N1-Si1-C1**	115.25(15)
Ga-Cl1	2.1747(9)	**C2-Si1-C1**	108.6(2)
Cl4-Si2	2.0693(13)	**N1-Si1-C3**	109.48(14)
Cl5-Si3	2.0724(14)	**C2-Si1-C3**	111.13(19)
Si1-N1	1.768(3)	**C1-Si1-C3**	107.00(17)
Si1-C2	1.857(4)	**N2-Si2-C4**	111.97(15)
Si1-C1	1.862(3)	**N2-Si2-C5**	110.97(16)
Si1-C3	1.863(3)	**C4-Si2-C5**	113.93(19)
Si2-N2	1.759(3)	**N2-Si2-Cl4**	109.98(10)
Si2-C4	1.844(4)	**C4-Si2-Cl4**	104.47(13)
Si2-C5	1.851(4)	**C5-Si2-Cl4**	105.02(14)
Si3-N2	1.742(3)	**N2-Si3-C6**	112.39(15)
Si3-C6	1.840(4)	**N2-Si3-C7**	110.06(16)
Si3-C7	1.842(4)	**C6-Si3-C7**	111.90(18)
N1-N2	1.463(3)	**N2-Si3-Cl5**	109.56(10)
N1-As-C9	105.87(12)	**C6-Si3-Cl5**	107.08(14)
N1-As-C8	108.31(13)	**C7-Si3-Cl5**	105.57(14)
C9-As-C8	102.95(15)	**N2-N1-Si1**	121.02(18)
N1-As-Ga	121.06(8)	**N2-N1-As**	115.57(17)
C9-As-Ga	108.49(10)	**Si1-N1-As**	122.55(13)
C8-As-Ga	108.66(11)	**N1-N2-Si3**	117.63(18)
Cl2-Ga-Cl3	112.46(5)	**N1-N2-Si2**	116.63(18)
Cl2-Ga-Cl1	110.28(4)	**Si3-N2-Si2**	125.20(15)

7.5.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 9.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å^2]
As	0.89567(3)	0.20305(2)	0.07789(1)	0.0238(1)
Ga	0.68593(3)	0.20521(3)	0.08886(1)	0.0297(1)
Cl1	0.63446(8)	0.33593(7)	0.05328(3)	0.0435(3)
Cl2	0.62532(8)	0.20481(8)	0.16029(3)	0.0554(4)
Cl3	0.62953(9)	0.08166(7)	0.04951(4)	0.0538(3)
Cl4	1.23494(9)	0.02824(8)	0.06199(4)	0.0598(4)
Cl5	1.06757(11)	0.04664(8)	0.23804(4)	0.0666(4)

Si1	0.98169(8)	0.29216(6)	0.17450(3)	0.0292(3)
Si2	1.20562(7)	0.13320(7)	0.11199(3)	0.0325(3)
Si3	1.01742(8)	0.02772(7)	0.16855(3)	0.0327(3)
N1	0.9930(2)	0.20583(17)	0.12916(9)	0.0236(7)
N2	1.0669(2)	0.12248(17)	0.13441(9)	0.0251(7)
C1	0.8868(3)	0.2590(3)	0.22445(12)	0.0446(11)
C2	0.9238(4)	0.4008(3)	0.14550(14)	0.0543(14)
C3	1.1248(3)	0.3155(3)	0.20001(13)	0.0414(11)
C4	1.2263(3)	0.2465(3)	0.07984(13)	0.0430(12)
C5	1.3124(3)	0.1114(3)	0.15874(15)	0.0515(14)
C6	0.8615(3)	0.0195(3)	0.16846(14)	0.0433(12)
C7	1.0842(3)	-0.0847(3)	0.14931(15)	0.0459(11)
C8	0.9373(3)	0.3058(2)	0.03552(12)	0.0370(11)
C9	0.9356(3)	0.0904(2)	0.04262(11)	0.0346(10)
H1A	0.91660	0.20180	0.24010	0.0670
H1B	0.81040	0.24580	0.21240	0.0670
H1C	0.88340	0.31180	0.24710	0.0670
H2A	0.97350	0.41950	0.11940	0.0810
H2B	0.91970	0.45290	0.16850	0.0810
H2C	0.84760	0.38720	0.13330	0.0810
H3A	1.15310	0.25730	0.21530	0.0620
H3B	1.11960	0.36700	0.22340	0.0620
H3C	1.17720	0.33440	0.17480	0.0620
H4A	1.16730	0.25310	0.05570	0.0640
H4B	1.30120	0.24640	0.06470	0.0640
H4C	1.22140	0.30010	0.10200	0.0640
H5A	1.29640	0.05010	0.17420	0.0770
H5B	1.30880	0.16290	0.18210	0.0770
H5C	1.38830	0.10950	0.14470	0.0770
H6A	0.82910	0.08050	0.17890	0.0650
H6B	0.83740	-0.03140	0.19000	0.0650
H6C	0.83480	0.00520	0.13650	0.0650
H7A	1.16700	-0.07760	0.14980	0.0690
H7B	1.05930	-0.10000	0.11720	0.0690
H7C	1.06200	-0.13650	0.17070	0.0690
H8A	0.92010	0.36730	0.05040	0.0560
H8B	0.89420	0.29980	0.00610	0.0560
H8C	1.01880	0.30220	0.02870	0.0560
H9A	0.91760	0.03340	0.06130	0.0520
H9B	1.01710	0.09140	0.03560	0.0520

8. Literatur.

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

[2] a) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30(3)*, 217–237; b) A. Schmidpeter *Phosphorus and Sulfur* **1986**, *28*, 71–89 und dort zitierte Literatur.

[3] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme Stuttgart, **1990** (und dort zitierte Literatur).

[4] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.

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

[6] S. Herler, Dissertation 2005, LMU, München

[7] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 127–128; b) J. C. Tebby, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC Press Boston, **1991**.

[8] H. Schmidbaur, S. D. Nogai, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2004**, *630*, 2218–2225.

[9] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.

[10] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, **1995**, Anhang V.

[11] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 945–946.

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

[13] H. Nöth, T. Seifert *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602–612.

[14] S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624(6)*, 987–990.

[15] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

[16] D. L. Fiacco,Y. Mo, S. W. Hunt, M. E. Ott, A. Roberts, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 484–493 und dort zitierte Literatur.

[17] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1;* b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

[18] E. Rivard, A. Lough, T. Chivers, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 802–811.

[19] (4) (a) David, G.; Niecke, E.; Nieger, M.; van der Goenna, V.; Schöller, W. W. *Chem. Ber.* **1993**, *126(7)*, 1513–17. (b) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *12*, 1781–1782

[20] (5) (a) Burford, N.; Clyburne, J. A. C.; Bashi, P. K.; Cameron, T. S. *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 8829–8830.

[21] (b) Burford, N.; Clyburne, J. A. C.; Losier, P.; Parks, T. M. In *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 4th ed., Engl.; Karsch, H. H. Ed.; Thieme-Verlag: Stuttgart.

[22] Charbonnel, Y.; Barrans, J. *Tetrahedron.* **1976**, *32*, 2039–2043.

[23] Biesemeier, F.; Müller, U.; Massa, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1933–1934.

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

[25] (a) NBO Version 3.1, Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. (b) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struc. (Theochem)* **1988**, *169*, 41. (c) Weinhold, F.; Carpenter, J. E. *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227.

[26] E. Rivard, A. Lough, T. Chivers, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 802–811.

[27] Biesemeier, F.; Müller, U.; Massa, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1933–1934.

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

[29] H. Nöth, T. Seifert *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602–612.

[30] S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624(6)*, 987–990.

[31] M. R. Marre-Mazières, M. Sanchez, R. Wolf, *Nouv. J Chim.* **1985**, *9(10)*, 605–615.

[32] F. Heshmatpour, D. Nusshaer, R. Garbe, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1995**, *621(3)*, 443–50.

[33] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, J. W. Steed, *Inorg.Chem.* **2001**, *40*, 6035–6038.

[34] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 4255–4260

[35] J. C. Carter, G. Jugie, R. Enjalbert, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1248–1254

[36] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M.

Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[37] MOLDEN: G. Schaftenaar, J. Noordik, J. Comput.-Aided Mol. Des. **2000**, 14, 123.

[38] T. M. Klapötke, A. Schulz, Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry, Wiley & Sons, Chichester, **1998.**

[39] I. N. Levine, Quantum Chemistry, 5. Aufl., Prentice Hall, Upper Saddle River, **2000.**

[40] J.M.L. Martin, A. Sundermann, J. Chem. Phys. **2001**, 114, 3408–3420.

[41] a) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys. **1993**, 80, 1431; b) T. Leininger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H.-J. Werner, H.-J. Flad, Chem. Phys. **1997**, 217, 19.

[42] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

[43] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.

[44] C. J. Cramer, *Essentials of Computional Chemistry*, John Wiley & Sons, Chicester, **2002**, 309–317

[45] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397.

[46] A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, M. I. Povolotskii, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, S551–563.

[47] a) N. Metzler, H. Nöth, H. Sachdev, *Angew. Chem*. **1994**, *106*, 1837–1839; b) K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1995**, *621*, 500–505.

[48] C. Kruppa, M. Nieger, B. Ross, I. Väth, Eur. J. Inorg. Chem. **2000**, 165–168.

[49] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, Angew. Chem. **1987**, 99, 1299–1300.

[50] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3–C7.

[51] a) M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, J. Mag. Res. **2000**, 147,296–330; b) T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielsen, Monatshefte für Chemie **2002**, 133, 1555-1574.

[52] S. Herler, P. Mayer, J. Schmedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971.

[53] a) R. Huisgen, I. Ugi, Chem. Ber. 1957, 90, 2914–2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, Chem. Ber. 1958, 91, 2324–2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, Chem. Ber. **1958**, 91, 531–537; J. D. Wallis, J. D. Dunitz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 910.

[54] a) M. Baudler, D. Düster, D.Z. Ouzounis, Z. Anorg. Allg. Chem. **1987**, 544, 87–94; b) O. J. Scherer, T. Brück, Angew. Chem. 1987, 99, 59; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1987**, 26, 59; c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, Naturforsch. Teil B, **1989**, *44*, 381–382; d) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1987**, *26(5)*, 419–441.

[55] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Goenna, W. W. Schöller, *Chem. Ber.* **1993**, *126(7)*, 1513–17.

[56] a) A. Hahma, E. Holmberg, N. Hore, R. Tryman, S. Wallin, H. Östmark, *33th Int. Annual Conf. of ICT*, Karlsruhe, Germany, **2002**, 62/1; b) A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41(16)*, 3051–3054; c) H. Östmark, S. Wallin, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claidge, E. Hedlun, L. Yudina, *Chem Phys. Let.* **2003**, *379(5,6)*, 539–546; d) C. John, L. A. Burke, *Chem. Commun.* **2003**, *8*, 1016–1017; e) L. Belau, Y. Haas, S. Zilberg, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108(52)*, 11715–11720; f) P. Carlqvist, H. Östmark, T. Brinck, *J. Org. Chem.* **2004**, *69(9)*, 3222–3225.

[57] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Corrdination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, 258–286; b) J. D. Woolins, *Non-Metal Rings, Cages and Clusters*, Chichester: John Wiley & Sons, **1988**.