Darstellung, Charakterisierung und theoretische Untersuchung zur Stabilisierung niedrigkoordinierter Pnictogen-Stickstoffverbindungen

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. Mathias Lehmann
geboren am 07.02.1980
in Rostock

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der
Universität Rostock

Darstellung, Charakterisierung und theoretische Untersuchung zur Stabilisierung niedrigkoordinierter Pnictogen-Stickstoffverbindungen

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. Mathias Lehmann
geboren am 07.02.1980
in Rostock

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der
Universität Rostock

vorgelegt von
Mathias Lehmann, geb. am 07.02.1980 in Rostock
aus Rostock
Rostock, Januar 2009

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

Erklärung

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

Mathias Lehmann
Rostock, den XX.01.2009

Danksagung

Widmung

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung und Kenntnisstand 1

2. Allgemeiner Teil 6

2.1 Abkürzungen 6

2.2 Maßeinheiten 7

2.3. Quantenchemische Berechnungen 8

2.3.1 Methode und Software 8

2.3.2 Thermochemie 8

2.3.3 Basissätze und Pseudopotentiale 9

2.3.4 NBO-Analyse 10

3. Ergebnisse und Diskussion 13

3.1. Reaktionen von 2,6-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)anilin mit $PnCl_3$ 13

3.1.1 Einleitung 13

*3.1.2 Darstellung und Charkterisierung von N-2,6-Bis-(2,6-di-isopropylphenyl)phenyl-aminodichlorphosphan (**1**) und N-2,6-Bis-(2,6-di-isopropylphenyl)phenyl-aminodichlorarsan (**2**)* 13

3.2 Diskussion verschiedener Reste R und Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen für [2+2]-Cycloadditionen 16

3.2.1 Stabilisierung der N–P-Doppelbindung 16

3.2.2 Destabilisierung des N_2P_2-Rings 22

3.2.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse 24

3.3 Aminochlorstibane 25

3.3.1 Einleitung 25

*3.3.2 N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino-dichlorstiban (**3**)* 26

*3.3.3 N,N'-bis-((2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diamino)-chlorstiban (**4**)* 30

*3.3.4 N-Trimethylsilyl-N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino-dichlorstiban (**5**)* 31

3.4 Funktionalisierungen der Aminochlorstibane mit AgOTf 33

3.4.1 Einleitung 33

*3.4.2 N-Trimethylsilyl-N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino-bis-(trifluormethylsulfonyl)-stiban (**6**)* 33

3.5 Cyclisierungsreaktionen zu 1,3-Distiba-2,4-diazanen unter HCl- bzw. Me_3SiX-Abspaltung (X = Cl, O_3SCF_3) 37

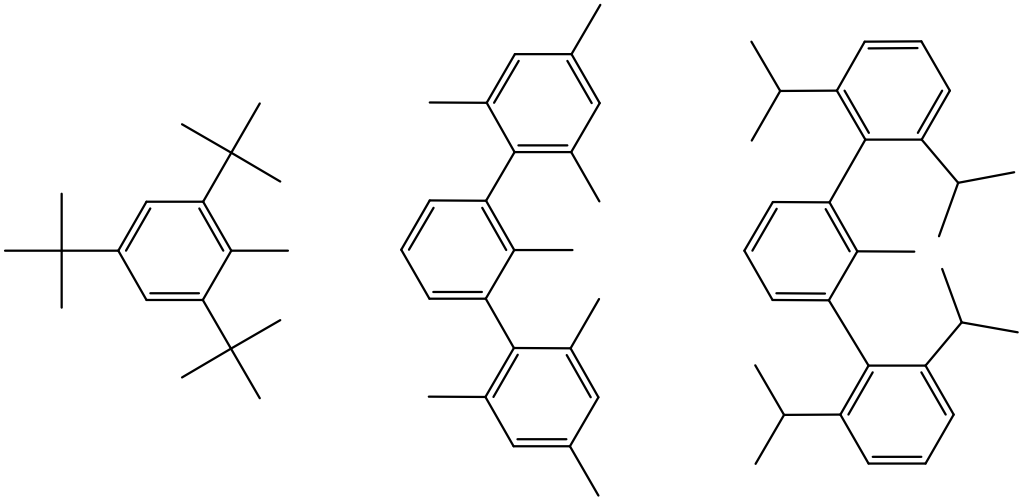
3.5.1 Einleitung 37

*3.5.2 1,3-Bis-(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**7**) und 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**8**)* 37
3.5.2 Zusammenfassung und Vergleich mit Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen 45
3.6 Einkristallröntgenstrukturanalytik einiger Addukte 48
3.6.1 Einleitung 48
*3.6.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $SbCl_3$•THF-Addukt (**9**)* 48
3.6.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $SbCl_3$• MesNH_2-Addukt (10)* 50
*3.6.4 Einkristallröntgenstrukturanalytik von Mes*N(H)$SbCl_2$• Mes*NH_2-Addukt (11)* .. 50
4. Experimenteller Teil 52
4.1 Allgemeine Informationen 52
4.2 Darstellung und Analytische Daten zu den Verbindungen 53
4.2.1 N-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl-aminodichlorphosphan (1) 53
4.2.2 N-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl-aminodichlorarsan (2) 54
4.2.3 N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-aminodichlorstiban (3) 55
4.2.4 Bis-(N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-amino)-chlor-stiban (4) 56
4.2.5 N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-N-(trimethylsilyl)-aminodichlor-stiban (5) 56
4.2.6 N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-N-(trimethylsilyl)-amino-bis-(trifluormethysulfonyl)-stiban (6) 57
4.2.7 Ergänzende NMR-Daten zu 1,3- Bis-(trifluormethysulfonyl)-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (7) 58
4.2.8 NMR-Daten zu 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (8) 58
5. Anhang 59
5.1 Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik 59
5.2 Literaturquellen 65

1. Aufgabenstellung und Kenntnisstand

Ziel dieser Arbeit war es, neue niedrig koordinierte Pnictogen–Stickstoff-Verbindungen darzustellen und zu charakterisieren. Dabei wird das Konzept der kinetischen Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Reste R genutzt, wobei vor allem die in Abbildung 1 dargestellten Systeme interessant sind.

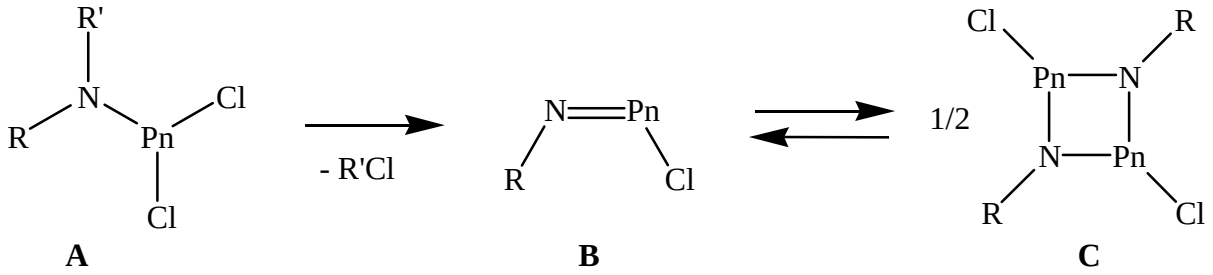
Abbildung 1. Verschiedene sterisch anspruchsvolle Reste R: Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl = Supermesityl, $Ar^{\#}$ = 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl, Ar' = 2,6-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)phenyl.



Mes* **$Ar^{\#}$** **Ar'**

Von besonderem Interesse ist dabei die in Schema 1 beschriebene Reaktion, wobei das Ziel besteht, eine Verbindung darzustellen, in der das formale Gleichgewicht zwischen **B** und **C** auf der Seite des Monomers **B** liegt. Dies ist bisher nur in Verbindungen mit R = Mes* gelungen. Das Gleichgewicht zwischen **B** und **C** liegt dabei nur für Pn = P vollständig auf der Seite von **B**[15-19]. Bei der analogen As-Verbindung wird in Lösung und Schmelze ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies beobachtet, während im Festkörper nur das Dimer **C** vorliegt[23,25]. Die Problematik liegt hier in der kinetischen Stabilisierung einer, in Bezug auf Poly-/Oligomerisierung, thermodynamisch instabilen N–Pn-Doppelbindung mit nur einem Rest R.

Schema 1. Eliminierungsreaktion (R' = H, $SiMe_3$, Li) von Aminodichlor–Pnictogen (Pn = P, As, Sb, Bi) **A** zum Iminochlor–Pnictogen **B** und Monomer-Dimer-Gleichgewicht zwischen Iminochlor–Pnictogen **B** und *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-diazan **C**.



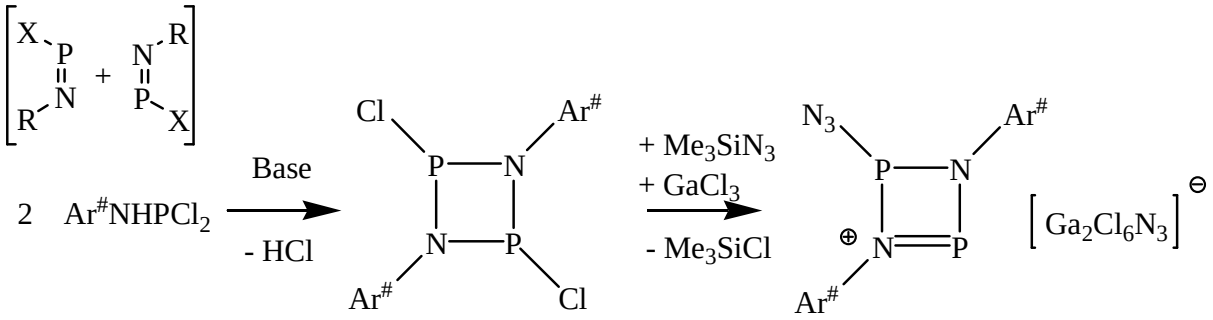
A **B** **C**

Im ersten Teil dieser Arbeit sollten die Edukte **A** für Pn = P, As und R = Ar' dargestellt werden. Die Verbindungen mit R = $Ar^{\#}$ sind im Arbeitskreis Schulz bereits in früheren Arbeiten dargestellt worden. Hier hat sich gezeigt, dass nur das Dimer **C** vorliegt und es konnte weder in Lösung, Schmelze oder im Festkörper eine Spezies vom Typ **B** beobachtet werden[20]. Deshalb wurde der Rest Ar' (Schema 1) gewählt, um den sterischen Anspruch im Vergleich zum Rest $Ar^{\#}$ zu erhöhen und so in weiteren Arbeiten mit den Verbindungen möglicherweise eine neue Spezies vom Typ **B** zu erhalten.

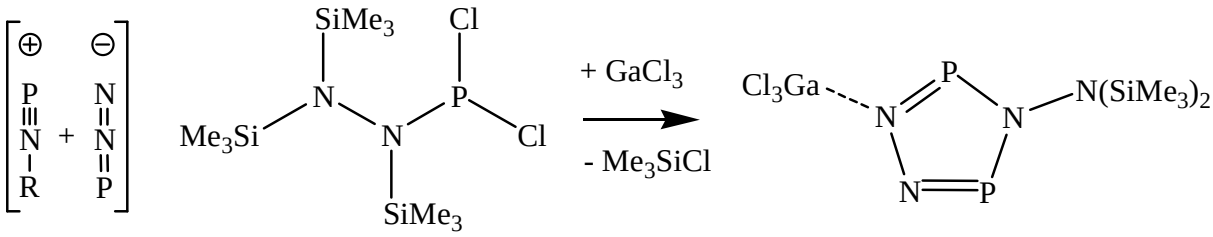
Zu dieser Problematik sollten weiterhin quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, um aufzuklären, inwieweit neben sterischen auch elektronische Ursachen für diese experimentellen Befunde vorliegen, da der sterische Anspruch von Mes* und $Ar^{\#}$ in einem ähnlichen Bereich liegt und mit großer Wahrscheinlichkeit nicht die einzige Ursache für das vorliegen von **B** in Fall von Mes* und von **C** im Fall von $Ar^{\#}$ ist.

Des Weiteren ergibt sich aus diesen Verbindungen eine interessante Folgechemie. So konnte aus Mes*NPCl das Diazonium-analoge Iminophopheniumkation Mes^*NP^+-Ion dargestellt werden, das die erste formale N–P-Dreifachbindung enthält[15]. In den letzten Jahren wurden im Arbeitskreis Schulz unter anderem die in Schema 2-5 dargestellten Heterocyclen synthetisiert[20-23]. Die Reaktion in Schema 2 stellt dabei im ersten Schritt eine formale [2+2]-Cycloaddition gemäß dem in Schema 1 beschriebenen Gleichgewicht dar. Die in Schema 3, 4 und 5 dargestellten Reaktionen können dagegen als formale [3+2]-Cycloadditionen aufgefasst werden. Besonders die Mes*-Systeme haben sich dabei als geeignete [N≡Pn]-Bausteine (Pn = P, As) erwiesen.

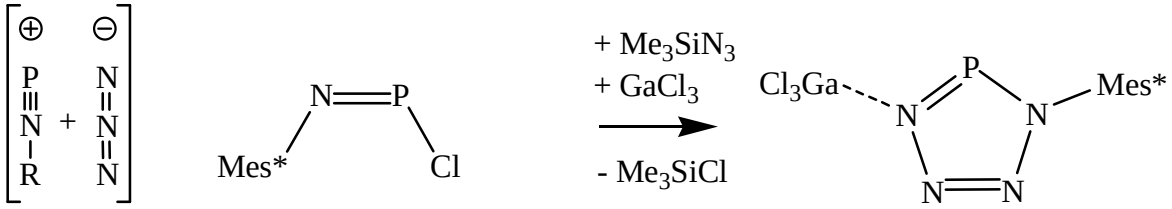
Schema 2. Schritt 1: Eliminierungsreaktion von Aminodichlorphosphan und formale [2+2]-Cycloaddition *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-diazan, Schritt 2: Cl/N_3-Austausch und N_3-Abstraktion zum cyclischen Diphosphadiazeniumkation und Hexachlorido-μ-azido-digallat-Anion. Lit. [20].



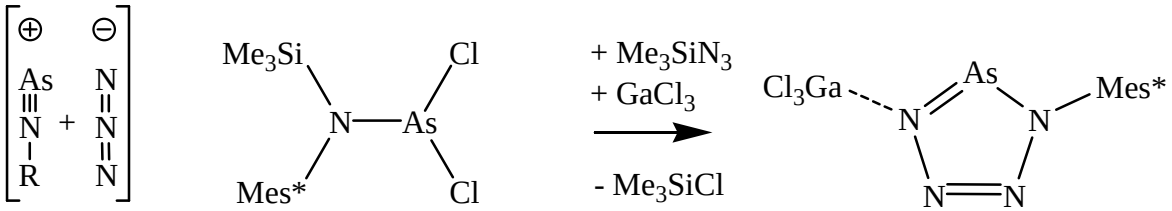
Schema 3. $GaCl_3$-assistierte Me_3SiCl-Eliminierung eines Hydrazindichlorphosphans zum Triazadiphosphol. Lit. [21].



Schema 4. Cycloaddition von einem Iminochlorphosphan mit Me_3SiN_3 unter Me_3SiCl-Eliminierung zu einem Tetrazaphosphol. Lit.[22].

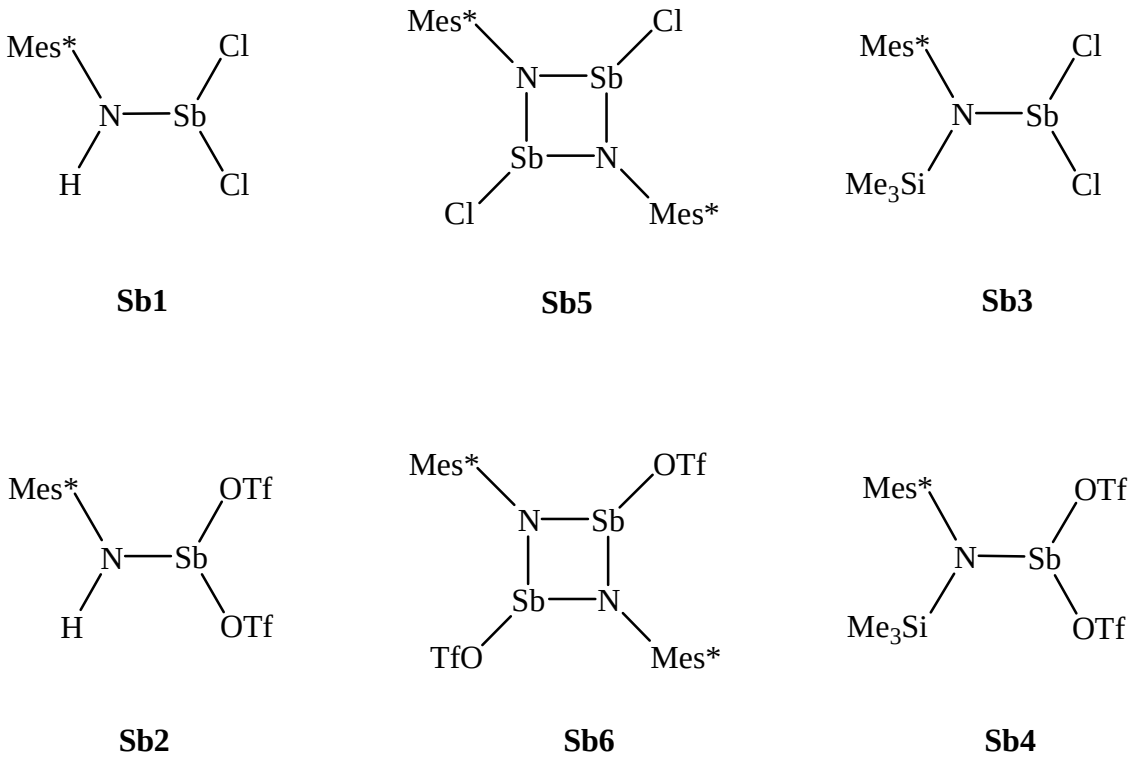


Schema 5. $GaCl_3$-assistierte Me_3SiCl-Eliminierung eines Aminodichlorarsans mit Me_3SiN_3 unter Me_3SiCl-Eliminierung zu einem Tetrazaarsol. Lit.[23].



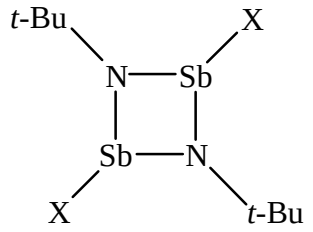
Unter einer $GaCl_3$-assistierten Cycloaddition versteht man dabei zum einen die katalytische Me_3SiCl-Eliminierung durch Angriff des $GaCl_3$ an ein Pn-gebundenes Cl-Atom (Pn = P, As) und zum zweiten die Stabilisierung des Produkts als $GaCl_3$-Addukt (Schema 3, 4, 5). Dieses Konzept soll auf die schweren Homologen Sb und Bi ausgedehnt werden. Der Hauptteil dieser Arbeit bestand nun darin, für die in Schema 6 gezeigten Antimon-Stickstoff-Verbindungen optimierte Synthesen zu erarbeiten, da die einzig bekannte unter diesen Verbindungen (**Sb6**) bisher nur schlecht und in niedrigen Ausbeuten zugänglich war[25].

Schema 6. Projektübersicht Antimon-Stickstoffchemie, Tf = Trifluormethylsulfonyl SO_2CF_3.

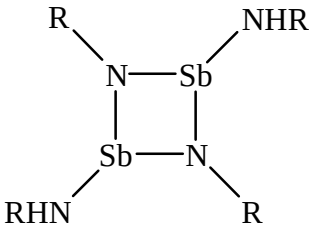


Bisher sind nur wenige Beispiele für Verbindungen dieser Art in der Literatur beschrieben. Monosubstituierte $RN(H)SbX_2$-Verbindungen (X = Cl, OTf) primärer Amine (**Sb1** und **Sb2** in Schema 6) sind nur einmal in Form von $Me_3SiN(H)SbCl_2$ erwähnt[24], aber nicht strukturell oder spektroskopisch untersucht worden, allerdings konnte das dreifachsubstituierte Derivat $(Mes^*NH)_3Sb$ bereits charakterisiert werden[35]. Im Arbeitskreis Schulz konnten bereits die Verbindungen $RN(SiMe_3)SbCl_2$ für R = $SiMe_3$, $N(SiMe_3)_2$ (nicht publizierte Ergebnisse) dargestellt werden (**Sb3** in Schema 6). Neben **Sb6** (Schema 6) sind eine Reihe cyclischer Verbindungen bekannt[26-34], von denen einige Beispiele in Abbildung 2 dargestellt sind.

Abbildung 2. Auswahl bekannter Distibadiazane. Dmp = 2,6-Dimethylphenyl, Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl.



X = Cl, N_3, OMe, OPh, O*t*-Bu, $N(SiMe_3)_2$, $P(SiMe_3)_2$, Me, *t*-Bu



R = Dmp, Dipp

Die Ergebnisse sollten theoretisch unter thermodynamischen Gesichtspunkten untersucht und mit den analogen Verbindungen der Homologen P, As und Bi verglichen werden. Des Weiteren sollten die unterschiedlich starke Bindungspolarität und -stärke der Pn–X-Bindung (X = Cl, OTf) und deren Einfluss auf die Reaktivität erläutert werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

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

Tabelle 1. Verwendete Abkürzungen.

AO	*atomic orbital*	**m**	Multiplett
Ar	Aryl	**MS**	Massenspektroskopie
Ar'	2,6-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)phenyl	**m/z**	Masse pro Ladung
Ar$^{\#}$	2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl	**Me**	Methyl
ber.	berechnet	**Mes***	2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl
bs	*broad singulet*	**MHz**	Megahertz
BO	Bindungsordnung	**mL**	Milliliter
bzw.	beziehungsweise	**mmol**	Millimol
d	Bindungslänge	**NBO**	*natural bond orbital*
d_{exp}	Experimentell bestimmte 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
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	**s**	Singulett
DFT	Dichtefunktional-Theorie	**T**	Temperatur
Et	Ethyl	**t**	Triplett
gef.	gefunden	***t*-Bu**	tert.Butyl
h	Stunde	**Tf**	Trifluormethylsulfonyl
Hz	Hertz	**THF**	Tetrahydrofuran
***i*-Pr**	*iso*-Propyl	**vgl.**	vergleiche
J	Kopplungskonstante	**ZPE**	*zero point energy*

2.2 Maßeinheiten

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

Tabelle 2. Vom SI-System abweichende Einheiten.

Grösse	**Symbol**	**Bezeichnung**	**Umrechnung in SI-Einheit**
Länge	Å	Ångström	1 Å = 100 pm
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	1 cm^{-1} = 100 m^{-1}
Zeit	d	Tag	1 d = 86400 s
	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s
Energie	eV	Elektronenvolt	1 eV = 1.60219 x 10^{-19} J
	a.u.	Hartree	1 a.u. = 4.35975 x 10^{-18} J

2.3. Quantenchemische Berechnungen

2.3.1 Methode und Software

Alle Strukturoptimierungen und thermodynamischen Daten wurden mit dem Programm-Paket *Gaussian03,* Revision E.01[1] berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem 3-fach parametrisierten Dichtefunktional B3LYP durchgeführt und mit dem Programm *MOLDEN*[2] 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[5]. Das Austausch-Korrelations-Funktional in B3LYP ist wie folgt definiert[6]:

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

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.

2.3.2 Thermochemie

Die Thermochemie in *Gaussian 03* 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 Nullpunktsschwingungsenergie (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 $E_{(0\text{-}298)}$ berücksichtigt werden ($E_{298} = E_0 + E_{(0\text{-}298)}$ mit $E_{(0\text{-}298)} = dE_{el} + dE_{vib} + dE_{rot} + dE_{trans}$). Die Standardenthalpie des Systems H_{298} ist: $H_{298} = E_{298} + p\,V = E_{298} + R\,T$.
Im Folgenden werden ausschließlich $\Delta_{298}H$-Werte diskutiert. Dies hat den Hintergrund, dass die Werte für isolierte Moleküle in der Gasphase berechnet werden, hier aber ausschließlich Reakionen in Lösung betrachtet werden. Dadurch sind alle Werte für die rotatorischen und translatorischen Beiträge besonders stark fehlerbehaftet, da Rotation und Translation in Lösung nur eingeschränkt möglich sind. Dies hat auf den Entropiebeitrag einen wesentlich stärkeren Einfluss, als auf die entsprechenden Beiträge zu $E_{(0\text{-}298)}$. Bekanntermaßen geht die Entropie gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ in den Wert für die freie Enthalpie $\Delta_{298}G$ ein. So ergeben sich beispielsweise für die in dieser Arbeit oft diskutierten Dimerisierungsreaktionen (siehe z.B. Schema 1) Unterschiede von 60 bis 100 kJ/mol zwischen $\Delta_{298}H$ und $\Delta_{298}G$ (die fast ausschließlich auf Beiträge der Translation und Rotation zurückzuführen sind), was doch recht unrealistisch erscheint und oftmals eine völlig andere Aussage liefert, die wiederum ausnahmslos in Kontrast zum Experiment steht. Daher ist der Wert für $\Delta_{298}H$, für die in dieser Arbeit diskutierten Reaktionen besser als Orientierung geeignet. Dies ändert natürlich nichts daran, dass alle Werte fehlerbehaftet sind, da Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und der Moleküle untereinander teilweise einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität von Verbindungen haben. Daher können die berechneten Werte lediglich als grobe Orientierung für die Verhältnisse in kondensierter Phase gelten.

2.3.3 Basissätze und Pseudopotentiale

Stukturoptimierungen sowie thermodynamische Berechnungen wurden mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz, Notation B3LYP/6-31G(d,p) für die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Silizium, Phosphor, Schwefel und Chlor durchgeführt. Für Arsen wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential (ECP28MWB) der Stuttgart-Gruppe mit der elektronischen Konfiguration As: $[Ar]d^{10}$[3]. und ein (4s4p1d)/[2s2p1d]-Basissatz (31,31,1) verwendet (Koeffizient der d-Funktion = 0.401524). Für Antimon wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential (ECP46MWB) der Stuttgart-Gruppe mit der elektronischen

Konfiguration Sb: $[Kr]d^{10}$[3]. und ein (4s4p1d)/[2s2p1d]-Basissatz (31,31,1) verwendet (Koeffizient der d-Funktion = 0.207, nicht optimiert). Für Bismut wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential (ECP78MWB) der Stuttgart-Gruppe mit der elektronischen Konfiguration Bi: $[Xe]f^{14}d^{10}$[4]. und ein (4s4p1d)/[2s2p1d]-Basissatz (31,31,1) verwendet (Koeffizient der d-Funktion = 0.17).

2.3.4 NBO-Analyse

Die Natürliche Bindungsorbitalanalyse (NBO) ist eine Populationsanalysenmethode, um Hybridisierungen, kovalente und nichtkovalente Effekte zu untersuchen.[7] Die NBO-Analyse transformiert sukzessive den *input*-Basissatz zu den verschiedenen lokalisierten Orbitalen:[8]

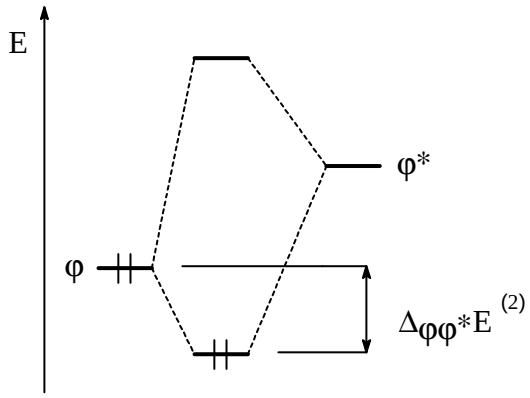
input-Basissatz $\rightarrow$ NAOs $\rightarrow$ NHOs $\rightarrow$ NBOs $\rightarrow$ NLMOs.

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 (Abbildung 3):

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

Abbildung 3. Korrektur im Lewis-Bild entsprechend einer Störungsrechnung 2. Ordnung.



Diese Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen besetztem Orbital, φ und unbesetztem Orbital, φ*, 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: $\varphi^{LMO}_{AB} = \varphi_{AB} + \lambda\varphi^*_{CD} + \ldots$.

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.

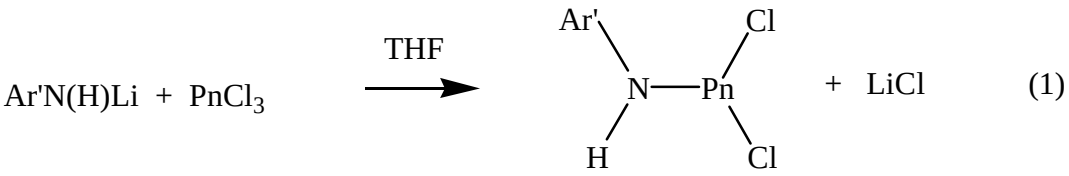
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Reaktionen von 2,6-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)anilin mit $PnCl_3$ (Pn = P, As)

3.1.1 Einleitung

Die entsprechenden $Ar^{\#}$-Verbindungen wurden bereits in früheren Arbeiten im Arbeitskreis von Prof. Axel Schulz bereits dargestellt (nicht publizierte Ergebnisse). Da sich dieser Rest nicht wesentlich in seiner Reaktivität von vorhergenanntem unterscheidet, wurde die gleiche Verfahrensweise zur Darstellung gewählt.

*3.1.2 Darstellung und Charkterisierung von N-2,6-Bis-(2,6-di-isopropylphenyl)phenyl-aminodichlorphosphan (**1**) und N-2,6-Bis-(2,6-di-isopropylphenyl)phenyl-aminodichlorarsan (**2**)*



(1)

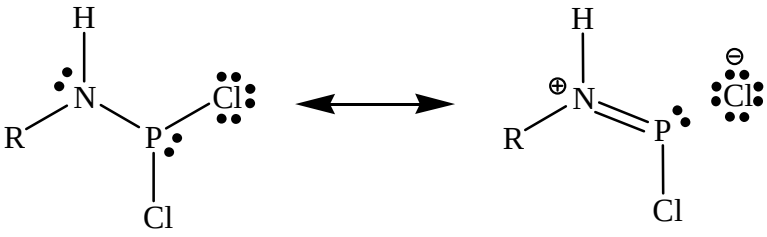
$Ar'NH_2$ wurde jeweils mit *n*-BuLi bei RT zum Ar'N(H)Li umgesetzt. Beide Verbindungen wurden daraufhin durch Reaktion des Ar'NHLi mit $PnCl_3$ (Pn = P, As) in THF bei 0 °C (Pn = P) bzw. -30 °C (Pn = As) erhalten. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. **2** kann direkt durch Einengen der Lösung bis zur beginnenden Kristallisation erhalten werden (Ausbeute 71 %), während **1** nach Entfernen des Benzols im Hochvakuum aus Dichlormethan umkristallisiert werden muss (Ausbeute 40 %). Dieses Projekt steht noch am Anfang und weitere Ergebnisse erfolgen zu einem späteren Zeitpunkt.

Einkristallröntgenstrukturanalytik von **1**

Die Substanz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* mit einem Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit sowie vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der P–N-Abstand beträgt nur 1.553(3) Å was auf einem erheblichen Doppelbindungscharakter schließen lässt (d_{kov}(N–P) = 1.8, d_{kov}(N=P) = 1.61). Dies ist wahrscheinlich auf eine starke

Wechselwirkung des LP am N-Atom mit einem σ*-Orbital einer P–Cl-Bindung zurückführen ist. Diese Aussage wird durch einen relativ großen P–Cl1-Abstand von 2.197(5) Å (d_{kov}(P–Cl) = 2.09, d_{exp}(P–Cl) = 2.03 in PCl_3)[36,37] und das nahezu planar koordinierte N-Atom gestützt. Dies entspricht der in Schema 8 dargestellteten Resonanz.

Schema 8. Lewis-Resonanzformel zur Darstellung der LP(N)-σ*(P–Cl)-Wechselwirkung in **1**.



Des Weiteren liegt das P-Atom mit einem Diederwinkel von nur 13 ° in der durch das N-Atom und dem zentralen Phenylring gebildeten Ebene, wodurch eine Konjugation der partiellen Doppelbindung mit dem aromatischen π-System möglich wird. Der P–Cl2-Abstand ist mit 2.061(6) Å dagegen im typischen Bereich für P–Cl-Einfachbindungen. Die Bindungswinkel N–P–Cl betragen für das eher ionisch gebundene Cl1-Atom 95.3(3) ° und für das eher kovalent gebundene Cl2-Atom 104.4(2) °. Der Winkel Cl1–P–Cl2 beträgt 91.1(2) °. Weiterhin findet man für jedes Cl-Atom vier Cl···H-Kontakte im Abstand von 2.9 bis 3.2 Å. Die Lösungsmittelmoleküle sind im unpolaren Bereich zwischen den einzelnen Molekülen angeordnet (Abbildung 5).

Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

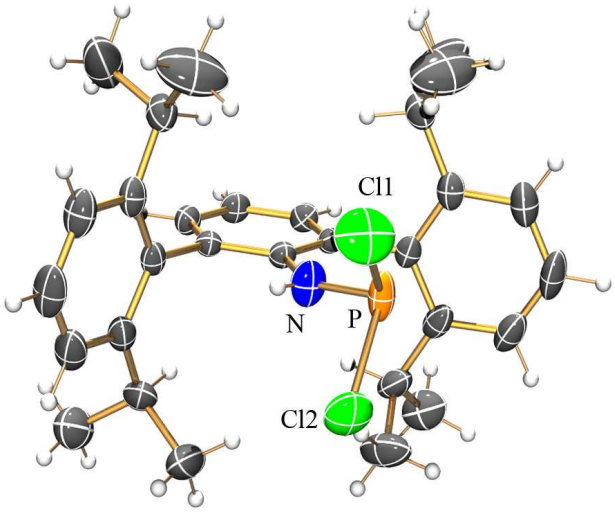
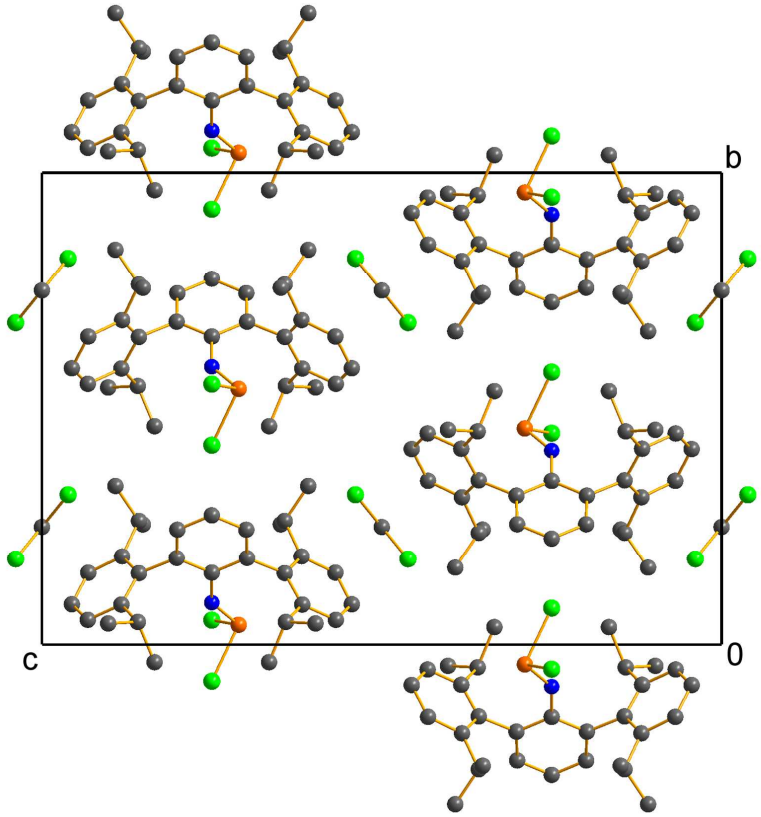


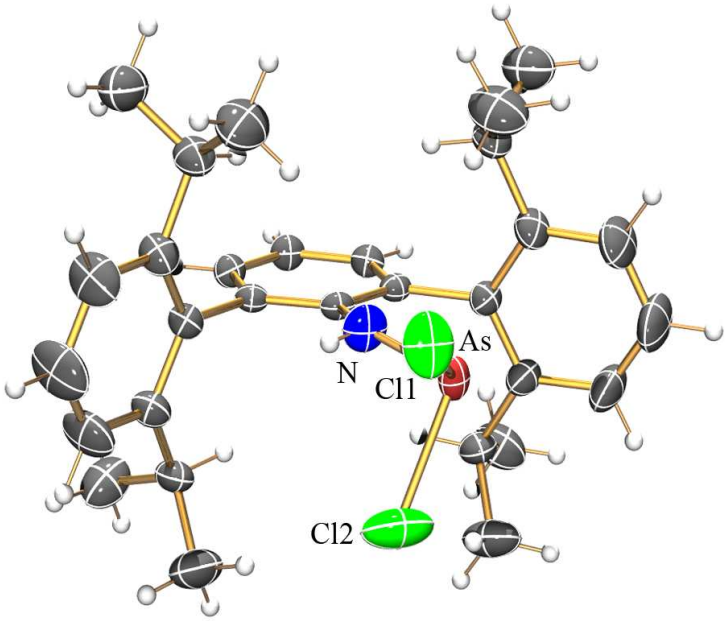
Abbildung 5. Darstellung der Elementarzelle von **1**, Blick entlang der a-Achse. (Farbcode: C grau, N blau, P orange, Cl grün, H-Atome nicht dargestellt).



Einkristallröntgenstrukturanalytik von **2**

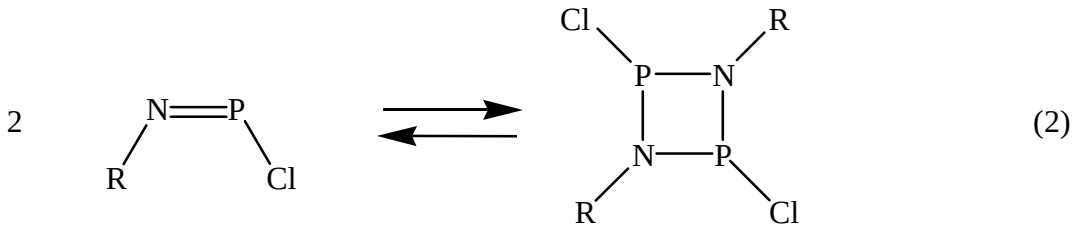
Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit einem Molekül Benzol pro Formeleinheit sowie zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der As–N-Abstand beträgt 1.706(2) Å, was, wie in **1**, auf einen starken partiellen Doppelbindungscharakter durch Wechselwirkung des LP am N mit den σ*-Orbitalen der As–Cl-Bindungen schließen lässt (d_{kov}(As–N) = 1.91, d_{kov}(As=N) = 1.71 Å). Dies wird auch hier durch einen relativ langen As–Cl1-Abstand von 2.327(4) Å (d_{kov}(As–Cl) = 2.1 Å) deutlich. Der zweite Abstand As–Cl2 ist mit 2.207(4) Å dagegen nur geringfügig größer als eine typische Einfachbindung. Die Winkel betragen N–As–Cl1 97.1(2) °, N–As–Cl2 98.6(2) ° und Cl1–As–Cl2 93.5(2) °. Weiterhin werden für beide Cl-Atome jeweils vier C–H-Kontakte im Abstand von 2.77 - 3.39 Å gefunden. Die Lösungsmittelmoleküle sind, analog zu **1**, in den Schichten zwischen den Molekülen angeordnet.

Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.



3.2 Diskussion verschiedener Reste R und Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen für [2+2]-Cycloadditionen

In diesem Kapitel soll am Beispiel der Phosphor-Verbindungen diskutiert werden, wie sich die unterschiedlichen Eigenschaften der Reste Mes*, Ar$^{\#}$ und Ar' auf das in Gleichung 2 dargestellte Monomer-Dimer-Gleichgewicht auswirken.

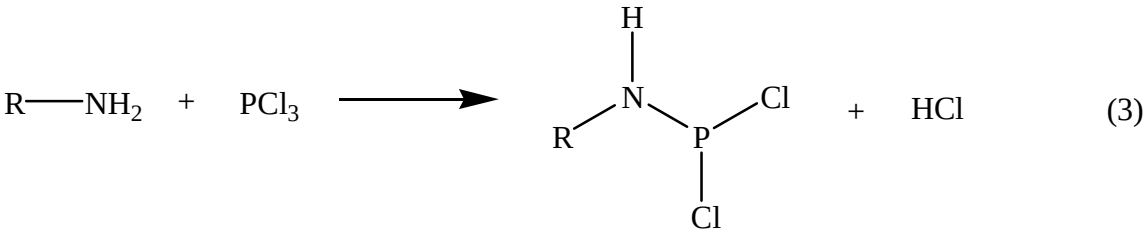


(2)

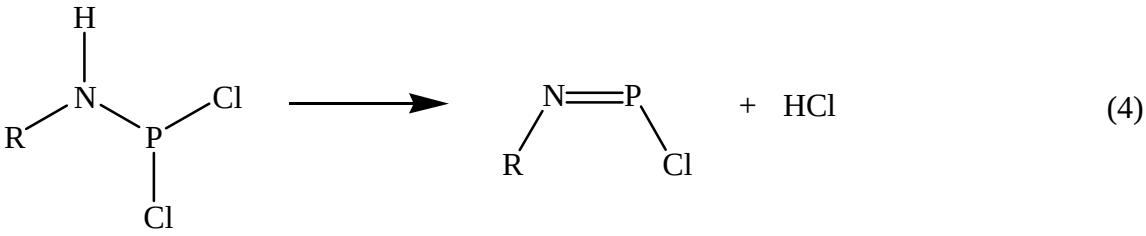
Dabei wird im ersten Teil die Stabilisierung der N–P-Doppelbindung und im zweiten Teil die Destabilisierung des Dimers untersucht.

3.2.1 Stabilisierung der N–P-Doppelbindung

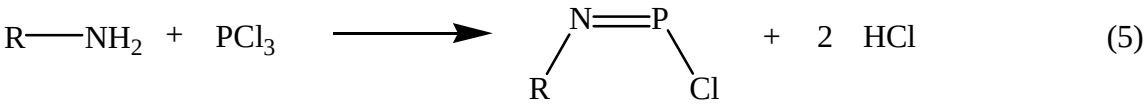
Dazu wurden Δ_{298}H-Werte für folgende Reaktionen aus quantenchemischen Rechnungen bestimmt, wobei Gleichung 5 natürlich die Summe aus Gleichung 3 und 4 darstellt:



(3)



(4)



(5)

Dies soll Aufschluss darüber geben, wie groß der Beitrag der Bildung der P–N-Einfachbindung durch die Reaktion in Gleichung 3, und der Beitrag der Bildung der P–N-Doppelbindung durch die Reaktion in Gleichung 4 zur gesamten Reaktionsenthalpie sind. Reaktion (3) ist dabei wichtig, um ein ungefähres Maß zu haben, inwieweit sich der unterschiedliche sterische Anspruch des verwendeten Restes R auf die relativen Stabilitäten der Aminodichlorverbindungen auswirkt, da vor allem die elektronische Stabilisierung durch den Aromaten untersucht werden soll und eine alleinige Betrachtung von Reaktion (4) das Ergebnis verfälschen könnte. Weiterhin wurden die Δ_{298}H-Werte für R = Methyl (Me), Phenyl (Ph), *p*-(NMe_2)phenyl (*p*-NMe_2Ph) und *p*-(NO_2)phenyl (*p*-NO_2Ph) berechnet um eine Orientierung für den Einfluss des aromatischen π-Systems insgesamt, sowie die Unterschiede zwischen elektronenarmen und elektronenreichen π-Systemen auf die Stabilität im Speziellen zu klären, ohne dabei die sterische Wechselwirkungen dabei zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Zuerst werden hier die berechneten Strukturen der sterisch ungehinderten (hypothetischen) unsubstituierten und substituierten Phenyl-Verbindungen besprochen. In Abbildung 7 sind zwei Strukturen dargestellt. Beide sind (Z)-Konformere im Bezug auf die Stellung des Phenylrestes und des Cl-Atoms an der P–N-Doppelbindung. Der Grund für das vorliegen dieser Konformation liegt in der starken Wechselwirkung des LP am N mit dem σ*-Orbital der P–Cl-Bindung. Der Unterschied in den Strukturen liegt vor allem in der Stellung des Phenylrings zur N–P-Doppelbindung. Während das π-System des Aromaten im ersten Fall

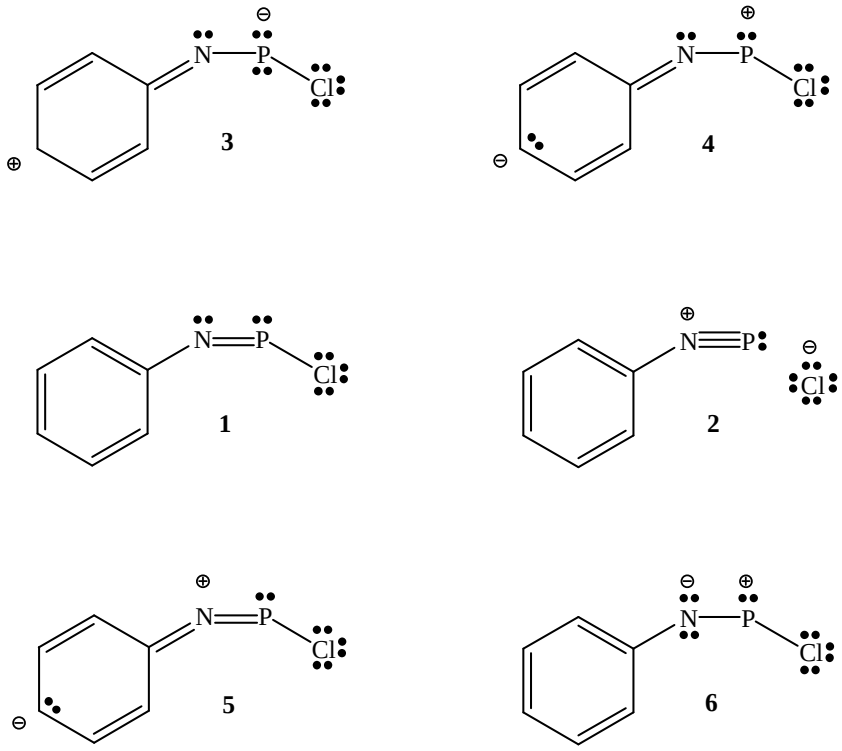
(Isomer A) in einer Ebene mit dem NPCl-Fragment liegt, steht es im zweiten Fall (Isomer B) orthogonal dazu (Abbildung 7). Für das LP am N-Atom sind die Verhältnisse genau umgekehrt. In Isomer A liegt es in der Ringebene, während es in Isomer B orthogonal dazu steht und dadurch in den Phenylring delokalisiert werden kann (Schema 9). Dies hat erheblichen Einfluss auf die jeweilige Wechselwirkung mit dem Aromaten. Isomer B stellt für R = Ph, *p*-NMe_2Ph und *p*-NO_2Ph einen Übergangszustand bezüglich der Rotation des P–Cl-Fragments um die C^1–N-Bindung dar (Abbildung 7), während Isomer A das globale Minimum repräsentiert. Isomer B ist vor allem in Bezug auf die sterisch anspruchsvollen Reste Mes*, $Ar^{\#}$ und Ar' interessant, da dieses Isomer dort ein lokales (Mes*) bzw. globales ($Ar^{\#}$, Ar') Minimum darstellt. Die Differenz der $\Delta_{298}H$-Werte zwischen beiden Strukturen ist in Tabelle 3 dargestellt.

Abbildung 7. Darstellung verschiedener Isomere aus der Strukturoptimierung für PhNPCl (links: A = globales Minimum, rechts: B = Übergangszustand). C^1–N–P–Cl liegen jeweils in einer Ebene. Diederwinkel: C^2–C^1–N–P: 180 °(A) bzw. 90 °(B).

Tabelle 3. Berechneter Unterschied $\Delta_{298}H$ (in kJ/mol) zwischen Isomer A und B und imaginäre Frequenzen f_{im} (in cm^{-1}) von Isomer B. Isomer A ist immer das stabile Isomer.

Spezies	$\Delta_{298}H$	f_{im}
R = NMe_2Ph	31	-66
R = Ph	15	-50
R = NO_2Ph	8	-36
R = Mes*	6	–

Schema 9. Ausgewählte Lewis-Resonanzformeln zur Verdeutlichung der Wechselwirkung des NPCl-Fragments mit dem aromtischen π-System.



Die Wechselwirkungen des NPCl-Fragments sollen anhand der in Schema 9 dargestellten Lewis-Resonanzformeln erläutert werden. Ausgehend von der Resonanzformel 1 ist in Isomeren A und B Resonanzformel 2 entscheidend für die Anordnung von R und Cl zueinander. Aus den Daten der NBO-Analyse gehen folgende Unterschiede hervor: Für Isomer A sind zusätzlich Resonanzformel 3 und Resonanzformel 4 von großer Bedeutung und repräsentieren die Konjugation der N–P-Doppelbindung mit dem π-System des Aromaten. Resonanzformel 4 wird dabei durch π-Akzeptorsubstituenten (z.B. *p*-NO_2) und Resonanzformel 3 durch π-Donorsubstituenten (z.B. *p*-NMe_2) stabilisiert. Das LP am N-Atom liegt in dieser Konformation in der Ringebene und kann dadurch keine Wechselwirkung gemäß Resonanzformel 5 eingehen (die Wechselwirkung mit den σ*-Orbitalen der C–C-Bindungen ist vernachlässigbar klein). Für Isomer B ist vor allem Resonanzformel 5 von Bedeutung und repräsentiert die Delokalisation des LP am N-Atom in das π-System. Die N–P-Doppelbindung liegt dagegen mehr oder weniger isoliert vor und wird nur indirekt durch den Substituenten am N-Atom beeinflusst.

Nun soll die Mes*-Verbindung betrachtet werden. Die Strukturoptimierung zeigt für Isomer A eine nahezu lineare Anordnung von C_{ipso}–N–P, was auf die abstoßende Wechselwirkung des NPCl-Fragments mit den orthoständigen *t*-Bu-Gruppen zurückzuführen ist. Dies führt zu einer Destabilisierung von Isomer A und es wird nur noch eine Differenz $\Delta_{298}H$ von ca. 6

kJ/mol zu Isomer B berechnet, das hier ein lokales Minimum repräsentiert, also keinen Übergangszustand darstellt. Aus der NBO-Analyse geht hervor, dass die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (Resonanzformel 3 in Schema 9) des π-Systems des Aromaten (Donor) mit der N–P-π*-Bindung (Akzeptor) hier zwischen den Werten für R = Ph und R = *p*-NMe_2Ph liegt, was auf eine Erhöhung der Elektronendichte im Aromaten durch die *t*-Bu-Gruppen im Vergleich zum Phenylderivat schließen lässt. Die geringe Differenz $\Delta_{298}H$ zwischen Isomer A und B könnte auch eine Erklärung für das vorliegen von Isomer B im Kristall[15] sein, da dieser kleine Enthalpieunterschied leicht mit intermolekularen Wechselwirkungen zu kompensieren ist. Dies kann an dieser Stelle allerdings nicht abschließend geklärt werden, da die Kristallstruktur zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht vorlag und in der entsprechenden Publikation keine intermolekularen Wechselwirkungen diskutiert werden. In der analogen OTf-Verbindung wird allerdings eine, der hier gefundenen Minimumstruktur, sehr ähnliche Struktur im Kristall gefunden[17].

Die Reste $Ar^{\#}$ und Ar' entsprechen in den elektronischen Eigenschaften des zentralen Phenylrings weitgehend dem unsubstituierten Phenylring. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die beiden orthoständi*g*en Substituenten jeweils orthogonal zum zentralen Ring stehen und somit keine Wechselwirkung zwischen den π-Systemen möglich ist. Für die berechneten Strukturen von $Ar^{\#}$NPCl und Ar'NPCl wird ausschließlich Isomer B gefunden, was hier vor allem auf die Pauliabstoßung zwischen den orthoständigen Substituenten und dem Cl-Atom in einem möglichen Isomer A zurückzuführen ist. Das hier keine Aufweitung des C_{ipso}–N–P-Winkels erfolgt, ist ein weiteres Indiz für den geringeren Enthalphieunterschied $\Delta_{298}H$ zwischen A und B bei diesen, im Vergleich zum Mes*, elektronenärmeren System.

Die berechneten Werte in Tabelle 4 zeigen klar, dass die Gesamtreaktion (5) für R = *p*-NMe_2Ph für Isomer A am günstigsten ist. Dies ist auf eine starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gemäß Resonanzformel 4 (Schema 9) zurückzuführen und drückt sich auch in der relativ niedrigen Ladung am P-Atom aus (Tabelle 5). Weiterhin wird hier die größte negative Ladung für das Cl-Atom gefunden, was auf ein ebenfalls auf ein hohes Gewicht von Resonanzformel 2 schließen lässt. Das andere Extrem innerhalb der sterisch ungehinderten Verbindungen ist die *p*-NO_2Ph-substituierte Verbindung. Hier ist die Reaktion zum Iminophosphan am stärksten endotherm, die Ladung am P am höchsten und am Cl am kleinsten, was einem größeren Gewicht von Resonanzformel 3 gegenüber Resonanzformel 2 und Resonanzformel 4 entspricht.

Tabelle 4. Berechnete $\Delta_{298}H$-Werte (in kJ/mol) für die Reaktionen entsprechend Gleichung 3, 4 und 5.

Spezies, Isomer	$\Delta_{298}H(3)$	$\Delta_{298}H(4)$	$\Delta_{298}H(5)$
R = Me [a]	-22	93	71
R = *p*-NMe_2Ph, A	-13	65	53
R = *p*-NMe_2Ph, B [c]	-13	97	84
R = Ph, A	-1	79	78
R = Ph, B [c]	-1	95	94
R = *p*-NO_2Ph, A	13	87	100
R = *p*-NO_2Ph, B [c]	13	95	108
R = Mes*, A	31	63	94
R = Mes*, B	31	69	100
R = Ar[#], B [b]	8	97	105
R = Ar', B [b]	17	97	113

a: nur ein Isomer, b: Isomer A nicht stabil, c: Isomer B stellt Übergangszustand dar

Tabelle 5. Partialladung in e aus NBO-Analysen für RNPCl, jeweils für Isomer A und B.

Spezies	N, A	P, A	Cl, A	N, B	P, B	Cl, B
R = Me [a]				-0.855	1.024	-0.402
R = *p*-NMe_2Ph [c]	-0.847	0.943	-0.433	-0.840	1.049	-0.405
R = Ph [c]	-0.860	1.009	-0.411	-0.844	1.058	-0.384
R = *p*-NO_2Ph [c]	-0.872	1.046	-0.389	-0.848	1.077	-0.361
R = Mes*	-0.881	0.991	-0.418	-0.854	1.072	-0.400
R = Ar[#] [b]				-0.853	1.092	-0.402
R = Ar' [b]				-0.855	1.096	-0.402

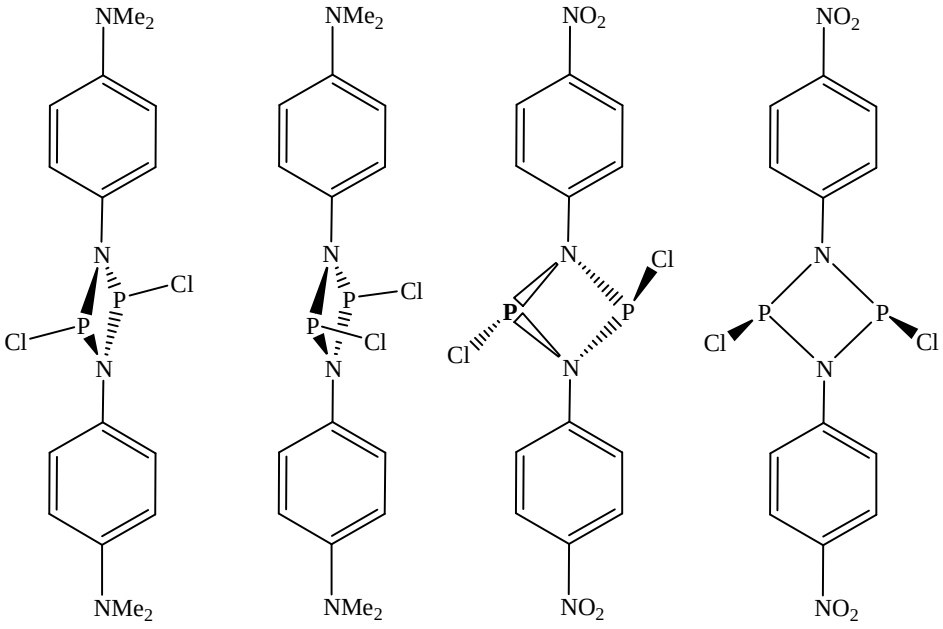
a: nur ein Isomer, b: Isomer A nicht stabil, c: Isomer B stellt Übergangszustand dar

Innerhalb von Isomer B sind die Änderungen der Reaktionsenthalpien und der Ladungsverteilung deutlich geringer. Dies entspricht der Erwartung, da die N–P-Doppelbindung hier mehr oder weniger isoliert vorliegt und nur indirekt durch den Substituenten beeinflusst wird. Das LP am N-Atom wird mit steigender Akzeptorwirkung des Aromaten stärker in den Ring delokalisiert wodurch die Wechselwirkung mit der σ*-P–Cl-Bindung geschwächt wird. Die Reaktion ist hier allerdings für R = *p*-NME_2Ph immer noch am günstigsten.

3.2.2 Destabilisierung des N_2P_2-Rings

Zuerst soll hier eine kurze Betrachtung der *cis*-*trans*-Isomerie (Abbildung 10) in den cyclischen Verbindungen erfolgen, da in $(Ar^{\#}NPCl)_2$ experimentell beide Spezies gefunden werden[20]. Die Rechnung zeigt für dieses System, dass die *trans*-Konformation um ca. 10 kJ/mol günstiger ist. Für die sterisch ungehinderten Systeme ist in allen Fällen die *cis*-Konformation stabiler, wobei der Enthalpieunterschied von ca. 6 kJ/mol für R = *p*-NO_2Ph, Ph über 9 kJ/mol für R = Me zu 13 kJ/mol für R = *p*-NMe_2Ph ansteigt. Dies hängt damit zusammen, dass das LP am N-Atom strukturbedingt nahezu reinen p-Charkter besitzt. In der *cis*-Konformation kann eine geringfügig bessere Delokalisation in die σ*-Orbitale der P–Cl-Bindungen erfolgen. In den Verbindungen für R = *p*-NO_2Ph, Ph wird das LP zusätzlich in den Phenylring delokalisiert, während es in der Methyl-Verbindung isoliert ist. Für R = *p*-NMe_2Ph wird in beiden Konformeren eine Verkippung des N_2P_2-Rings um 90 ° gegenüber den Phenylringen gefunden, was auf eine Pauliabstoßung zwischen dem elektronenreichen π-System und dem LP am N hindeutet.

Abbildung 8. Darstellung der *cis*-*trans*-Isomerie bei Diphosphadiazanen und verschiedener Anordnungen der Ringe zueinander in Abhängigkeit vom *para*-Substituenten am Phenylring (berechnete Strukturen).



Für R = Mes* ist aus sterischen Gründen nur noch die *trans*-Konformation möglich. Die berechneten Δ_{298}H-Werte sind aber alle in einem recht kleinen Bereich und sollen daher nicht weiter diskutiert werden. Für die nachfolgenden Betrachtungen werden die jeweils günstigsten Strukturen verwendet.

In der Tabelle 6 sind die Δ_{298}H-Werte für die Dimerisierung gemäß Reaktionsgleichung 2 jeweils für das Monomer als Isomer A und B dargestellt.

Tabelle 6. Reaktionsenthalpien für die Dimerisierung gemäß Gleichung 2 für unterschiedliche Reste R in Abhängikeit vom jeweiligen Isomer.

Spezies	Δ_{298}H, A	Δ_{298}H, B
R = Me [d]	– [a]	-105
R = *p*-NMe_2Ph [d]	-56	-119 [c]
R = Ph [d]	-79	-110 [c]
R = *p*-NO_2Ph [d]	-92	-108 [c]
R = Mes* [e]	65	53
R = Ar$^{\#}$ [e]	– [b]	-53
R = Ar' [e]	– [b]	-21

a: nur ein Isomer, b: Isomer A nicht stabil, c: Isomer B stellt Übergangszustand dar, d: *cis*-Dimer, e: *trans*-Dimer

Aus den dargestellten Werten ist ersichtlich, dass sich für die sterisch ungehinderten Systeme, ausgehend von Isomer B, nur geringe, während sich, ausgehend von Isomer A, deutlichere Unterschiede ergeben. Dies lässt den Schluss zu, dass die elektronischen Eigenschaften des Substituenten für die Stabilität des Dimers nur geringen Einfluss haben, solange eine freie Rotation des N_2P_2-Fragments möglich ist. Die Strukturen der berechneten Verbindungen (Abbildung 8) unterscheiden sich dabei recht deutlich. So wird bei eher elektronenziehenden Substituenten (*p*-NO_2Ph) eine planare (*cis*) oder eine nur leicht verkippte Anordnung (*trans*) der drei Ringe gefunden, was mit der gleichzeitigen Delokalisation des LP am N-Atom in die π*-Orbitale der Aromaten und die σ*-Orbitale der P–Cl-Bindungen begründet werden kann. Im Fall des elektronenschiebenden *p*-NMe_2Ph-Substituenten wird eine Verkippung des N_2P_2-Rings um 90 ° gegenüber den, in einer Ebene liegenden, Phenylringen erhalten.

Die stark endotherme Reaktion für R = Mes* hat verschiedene Ursachen. Der Großteil ist sicherlich auf die Pauliabstoßung zwischen den Mes*-Resten zurückzuführen. Dies hat unter anderem die Konsequenz, dass die beiden Phenylringe nicht mehr in einer Ebene liegen, sondern näherungsweise parallel gegeneinander verschoben sind. Das N-gebundene C-Atom

wird dadurch aus der Ebene zur Mitte des Moleküls gebogen und die *t*-Bu-Gruppen werden in die entgegengesetzte Richtung abgestoßen. Weiterhin gibt es abstoßende Wechselwirkungen mit dem zentralen N_2P_2-Ring was unter anderem eine *trans*-Konformation der Cl-Atome zur Konsequenz hat.

Im $Ar^{\#}$-System gibt es ebenfalls abstoßende Pauli-Wechselwirkungen zwischen den Resten (die Reaktion (2) ist ausgehend von Isomer B im Vergleich zu R = Ph um 50 kJ/mol ungünstiger), allerdings wird der zentrale viergliedrige Ring davon nicht sehr stark beeinflusst. Dieses System bildet im Prinzip einen Käfig um das N_2P_2-Fragment ohne dieses entscheidend zu beeinflussen. Daraus und durch das Vorliegen des, in Kapitel 3.2.1 besprochenen, Isomers B im Monomer resultiert eine immer noch deutlich negative Reaktionsenthalpie für die Dimerisierung. Für Ar' ergibt sich eine nur noch schwach exotherme Reaktion, was auf die gestiegene Pauliabstoßung der Reste, besonders in der Mitte des Moleküls, zurückzuführen ist.

3.2.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen qualitativ mit dem Experiment überein. So werden die im Experiment beobachteten Reaktionen auch hier richtig beschrieben. Die Zahlenwerte an sich sind dabei eher als ungefähre Orientierung zu werten und am Ende kann nur das Experiment zeigen, ob die hier getätigten Aussagen zutreffen. Besonders die sehr großen Systeme $Ar^{\#}$ und Ar' sind hierbei problematisch, da es sich um eine sehr große Zahl an Kernen und Elektronen handelt.

Es hat sich gezeigt, dass das Mes*-System einige Eigenschaften besitzt, die es von den anderen klar unterscheidet. So ist die sterische Wechselwirkung mit den gebundenen Fragmenten hier deutlich am stärksten. Dies ist anscheinend auch der Hauptgrund für das vorliegen der monomeren Verbindung.

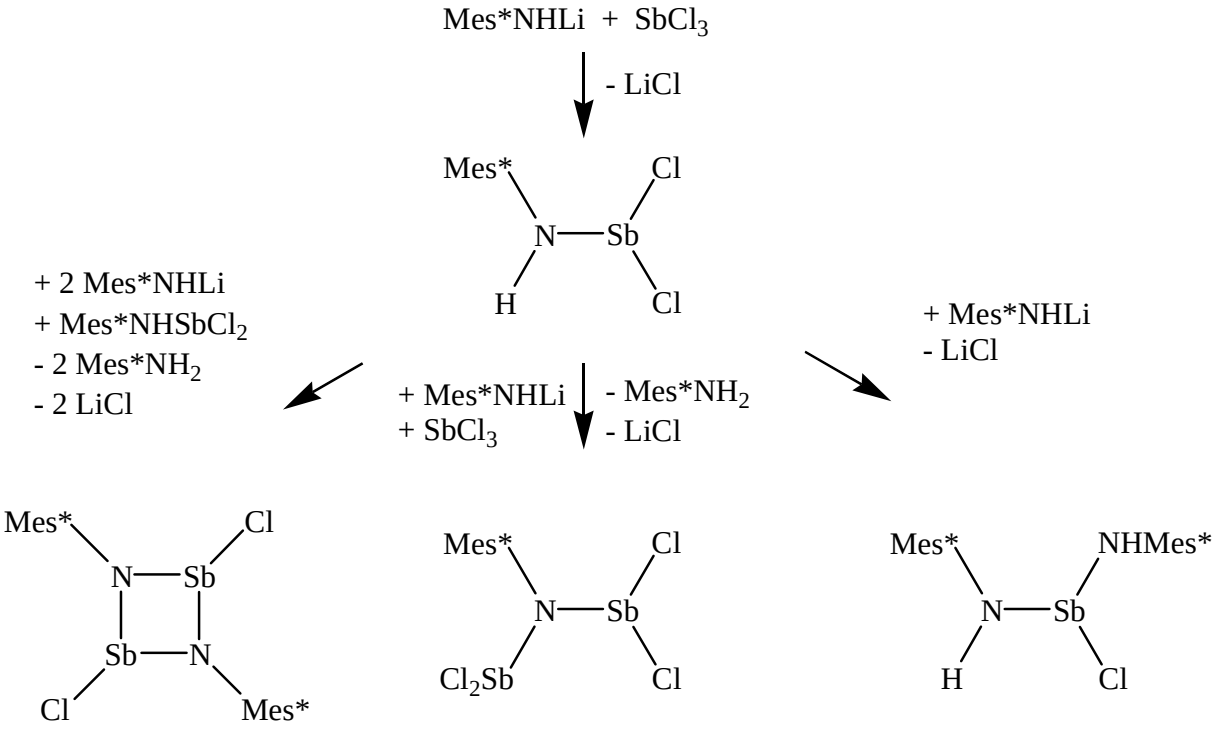
Inwieweit sich elektronenschiebende Substituenten auf die Systeme $Ar^{\#}$ und Ar' auswirken, ist schwer zu beurteilen und wird in Zukunft durch weitere Experimente und Berechnungen untersucht. Insgesamt gesehen wirkt sich vor allem die ungünstige Isomer B in beiden Systemen negativ auf die Beständigkeit des Monomers aus. Das Ar'-System wurde allerdings noch nicht eingehend untersucht, so dass hier kein abschließendes Urteil gegeben werden kann.

3.3 Aminochlorstibane

3.3.1 Einleitung

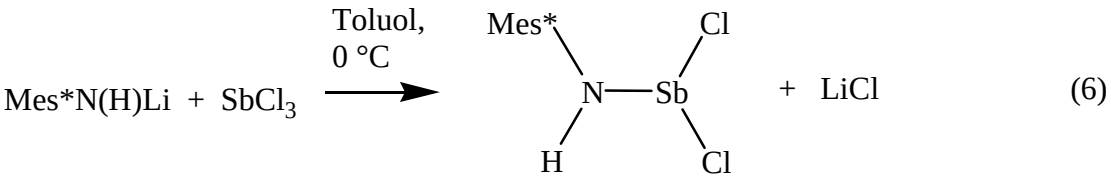
Die gezielte Darstellung von monosubstituierten Aminochlorstibanen im Allgemeinen und von Aminochlorstibanen mit dem Mes*-Rest im Speziellen wurde in der Literatur als problematisch betrachtet[25,27]. Das Problem dabei ist vor allem die Mehrfachsubstitutionam Antimon, aber auch die Deprotonierung (beim Einsatz von primären Aminen) und daraus folgende Oligo- und Polymerisierungsreaktionen (Schema 11). Mit den entsprechenden Me_3Si-Verbindungen sind diese Probleme nicht so stark ausgeprägt, da diese durch ihren sterischen Anspruch eine weitere kinetische Stabilisierung bewirken und zusätzlich die Me_3Si-Gruppe nicht so leicht angegriffen wird, wie ein N-gebundenes H-Atom.

Schema 10. Darstellung möglicher Nebenreaktionen bei der Synthese monosubstituierter Aminodichlorstibane.



*3.3.2 N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino-dichlorstiban (**3**)*

Darstellung und Charakterisierung



(6)

Die Darstellung der Verbindung **3** gelang erstmals durch Zugabe einer Suspension von einem Äquivalent Mes*NHLi in Toluol zu einer Lösung von einem Äquivalent $SbCl_3$ in Toluol. Vorherige Versuche die Verbindung durch die gleiche Verfahrensweise im Lösungsmittel THF darzustellen waren nicht erfolgreich. Der Vorteil von THF ist, dass hier die Löslichkeit des Li-Amids deutlich größer ist und daraus eine einfachere Handhabung dieser Lösung resultiert. Aus diesen Versuchen konnten aber lediglich folgende Addukte isoliert werden: $SbCl_3$•Mes*NH_2, Mes*$NHSbCl_2$•Mes*NH_2 sowie $SbCl_3$•THF, wobei die zweite Verbindung das Hauptprodukt darstellte (die Diskussion dieser Verbindungen erfolgt in Kapitel 3.6). Dies deutet auf das Eintreten der, in der Einleitung erläuterten, Probleme hin. Aufgrund des starken Donor-Charakters von THF gegenüber dem Li^+-Ion ist die Basizität und Aktivität des Amids sehr groß und wahrscheinlich erfolgt neben der Substitution am Sb-Zentrum parallel eine Deprotonierung der im ersten Reaktionsschritt entstandenen Verbindung Mes*$NHSbCl_2$ und anschließend weitere unkontrollierte Folgereaktionen. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen die Aktivität des Li-Amids durch Wahl eines weniger stabilisierenden Lösungsmittels herabzusetzen. Da Toluol den weiteren Vorteil hat, dass sich $SbCl_3$ sehr gut löst und damit praktisch immer ein Überschuss an dieser Verbindung vorhanden ist und außerdem das Reaktionsprodukt LiCl praktisch unlöslich ist, war dies die erste Wahl. Das Ergebnis war eine fast quantitative Umsetzung zum gewünschten Produkt, wobei ca. 5% Mes*NH_2 (Integration der Resonanzen im ^{1}H-NMR-Spektrum) als Nebenprodukt zu beobachten war. Die hohe Selektivität dieser Reaktion zeigt, dass zum einen die Aktivität des Amids sehr klein ist und zum anderen, das die Reaktion zum gewünschten Produkt schneller abläuft als die oben erwähnten Nebenreaktionen.

Die Verbindung kann abhängig vom Lösungsmittel in zwei Modifikationen erhalten werden. Durch Einengen der abfiltrierten Reaktionslösung und anschließender Kristallisation bei -25°C wird Modifikation A erhalten. Allerdings sollte die Substanz nur so lange wie unbedingt nötig im Hochvakuum getrocknet (max. ca. 30 min) und nicht länger als 48 h gelagert

werden, da sonst Zersetzung erfolgt. Dies wird durch Schwarzfärbung der Substanz angezeigt, was ein Indiz für die Entstehung von elementarem Sb ist. Nach bisherigen Erkenntnissen wird die Zersetzung durch Spuren von Verunreinigungen stark beschleunigt. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wird Modifikation B erhalten, welche in sehr sauberer Form über mehrere Wochen bei -30 °C unter Schutzgas stabil ist.

Einkristallröntgenstrukturanalytik von **3**

Modifikation A

In dieser Modifikation kristallisiert die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildungen 9 und 10). Der Sb–N-Abstand mit 1.995(2) Å sowie die Sb–Cl-Abstände mit 2.364(2) Å bzw. 2.378(2) Å liegen im typischen Bereich für Einfachbindungen[36] zum jeweiligen Element. Der Bindungswinkel Cl–Sb–Cl beträgt 91.37(4) ° und für N–Sb–Cl 95.92(8) ° bzw. 95.19(8) ° was darauf hindeutet, dass das Sb-Atom nahezu reine p-Orbitale zur Bindungsbildung nutzt. Weiterhin steht das Sb-Atom nahezu orthogonal zum Phenylring (< C2–C1–N–Sb 94.2(3) °). Dies ist zum einen auf den sterischen Anspruch der beiden orthoständigen *t*-Bu-Gruppen und zum anderen auf die Koordinationserweiterung des Sb-Atoms zurückzuführen. Wie in Abbildung 10 dargestellt liegt dieses η^6-koordiniert zum Phenylring eines benachbarten Moleküls mit einem Abstand von 3.667(3) Å zur Ringebene vor. Dieses Strukturelement ergibt eine Stapelfolge entlang der kristallographischen c-Achse, wobei jedes zweite Molekül die gleiche Ausrichtung im Raum hat und das dazwischen befindliche um ca. 120 ° verdreht ist. Zusätzlich ist jedes Sb-Atom noch von einem weiteren Cl-Atom einer benachbarten Stapelfolge im Abstand von 4.4 Å koordiniert. Die Cl-Atome bilden zusätzlich noch Kontakte zu C–H-Bindungen aus. Für das, nicht an das Sb-Atom koordinierte, Cl-Atom sind dies acht Cl···H-Kontakte zu benachbarten *t*-Bu-Gruppen mit Abständen zwischen 2.8 und 4.0 Å, wobei zwei davon intramolekular (o-*t*-Bu) sind. Beim zweiten Cl-Atom gibt es zusätzlich zur Koordination an das Sb-Zentrum noch sechs weitere Cl···H-Kontakte (je zwei intramolekulare und intermolekulare Kontakte zu benachbarten *t*-Bu-Gruppen, sowie zwei Cl···H(Aryl)-Kontakte) mit Abständen zwischen 2.9 und 3.8 Å.

Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall in Modifikation A. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

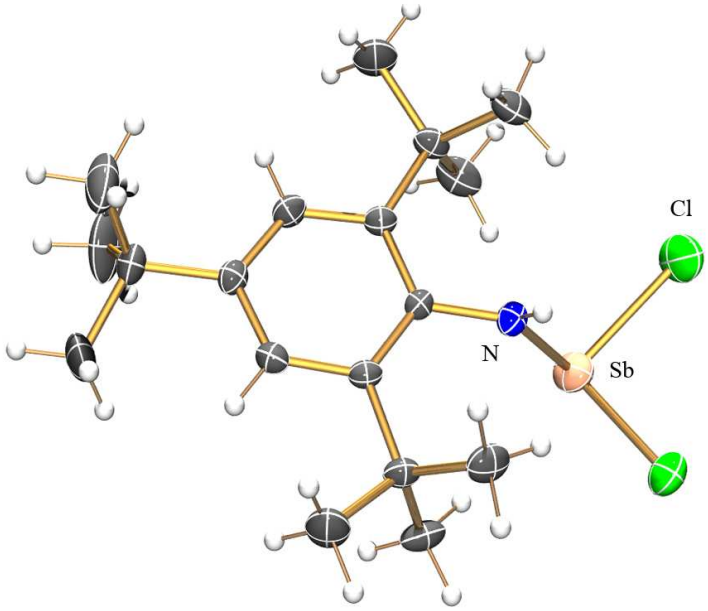
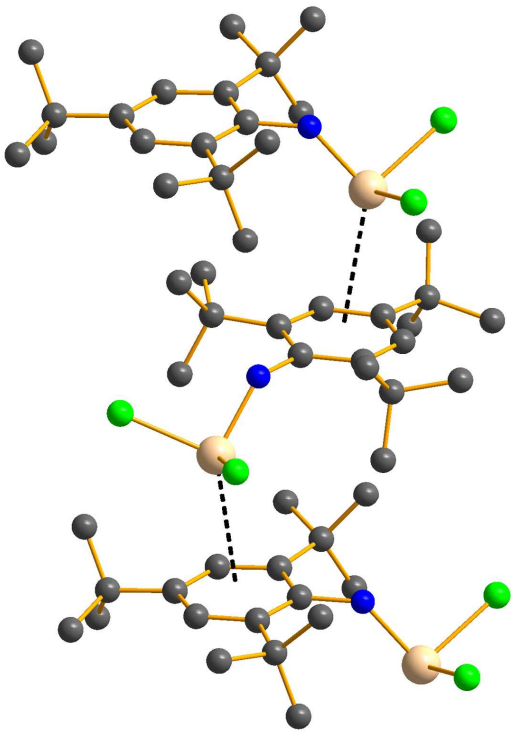


Abbildung 10. Verdeutlichung der intermolekularen Wechselwirkungen von **3** im Kristall in Modifikation A. (Farbcode: C grau, N blau, Cl grün, Sb rosa, H-Atome nicht dargestellt).



Modifikation B

Hier kristallisiert die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildungen 12 und 13), das bedeutet, dass die beiden Moleküle nicht äquivalent sind. Der Sb1–N1-Abstand ist mit 1.977(2) Å ist minimal kürzer als der Sb2–N2-Abstand mit 1.995(2) Å, der wiederum identisch mit der in Modifikation A gefundenen Bindungslänge ist. Der Sb1–Cl1-Abstand ist mit 2.3804(7) Å minimal größer, was, zusammen mit dem etwas kürzeren Sb1–N1-Abstand, auf die Koordinierung der beiden Cl1-Atome an ein Sb2-Atom über 3.98 Å zurückzuführen ist. Dadurch wird die Sb1–Cl1-Bindung leicht geschwächt und Sb1–N1-Bindung etwas verstärkt. Sb1 liegt hat einem Abstand von 3.662(3) Å zur Ringebene vom zweiten Molekül. Der Bindungswinkel Cl1–Sb1–Cl1 beträgt 88.84(4) ° und für N1–Sb–Cl1 jeweils 95.73(5) °, was auch hier darauf hindeutet, dass das Sb-Atom nahezu reine p-Orbitale zur Bindungsbildung nutzt. Für das zweite Molekül werden folgende Winkel gefunden N2–Sb2–Cl2A 94.49(9) °, N2–Sb2–Cl2B 100.57(9) ° sowie Cl1B–Sb–Cl2B 90.48(8) °. Beide Sb-Atome stehen orthogonal zum Phenylring (< C2–C1–N–Sb 90.6(2) °, < C20–C19–N2–Sb2 90.4(2) °), was wiederum auf den sterischen Anspruch des Mes*-Rests und die intermolekularen Wechselwirkungen der Sb-Atome zurückzuführen ist.

Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall in Modifikation B. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

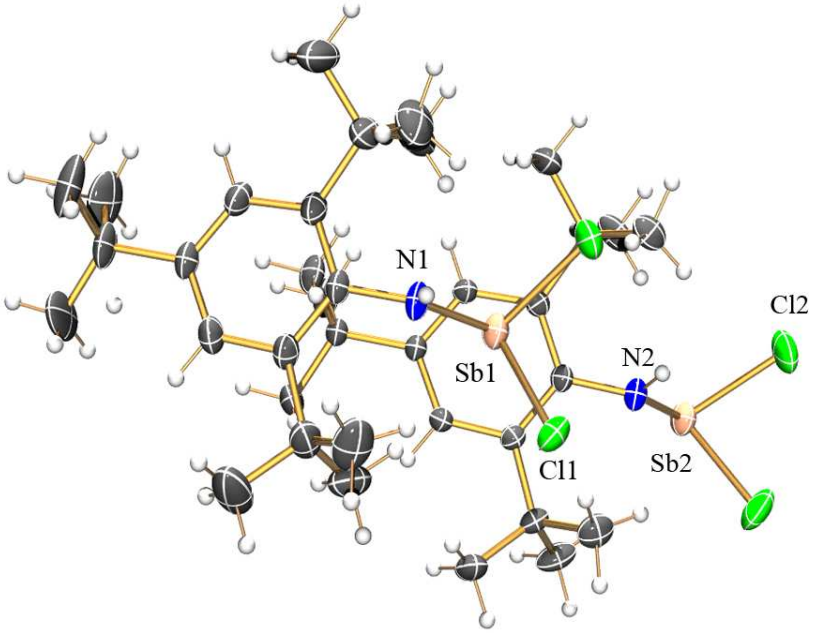
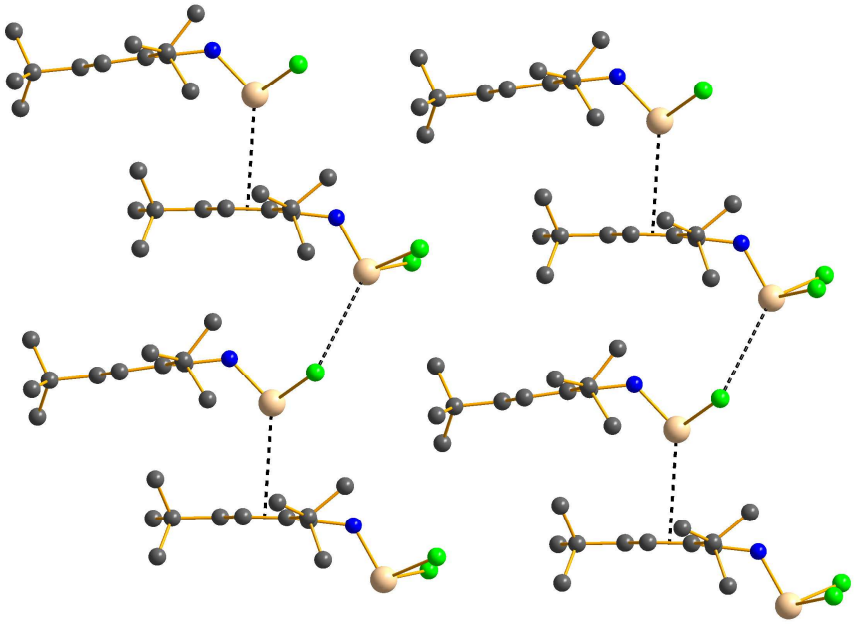
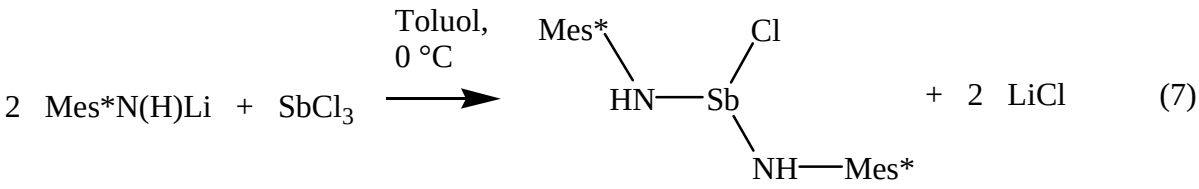


Abbildung 12. Verdeutlichung der intermolekularen Wechselwirkungen von **3** im Kristall in Modifikation B. (Farbcode: C grau, N blau, Cl grün, Sb rosa, H-Atome nicht dargestellt). Stapelung entlang der a-Achse.



*3.3.3 N,N'-bis-((2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diamino)-chlorstiban (**4**)*

Darstellung und Charakterisierung



(7)

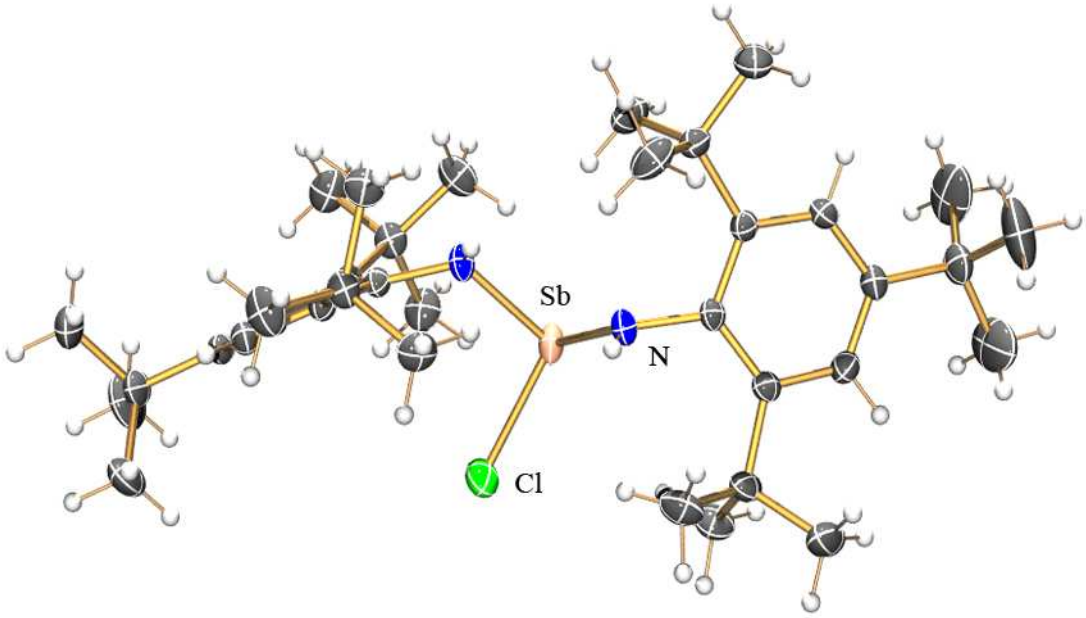
In Anlehnung an die in der Literatur[25] beschriebene Synthese des bisher einzig bekannten Distibadiazans mit dem Mes*-Rest durch Zugabe von zwei Äquivalenten Mes*NHLi zu einem Äquivalent $SbCl_3$ in Toluol und anschließender Umsetzung mit AgOTf, wurde versucht das Chlorderivat auf die gleiche Art und Weise darzustellen. Interessanterweise beobachtet man hier auch eine sehr selektive Reaktion zu **4**. Die Ausbeute liegt wie bei **3** > 90 %.

Einkristallröntgenstrukturanalytik von **4**

Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem halben Molekülen Toluol pro Formeleinheit sowie zwei Formeleinheitenen in der Elementarzelle (Abbildung

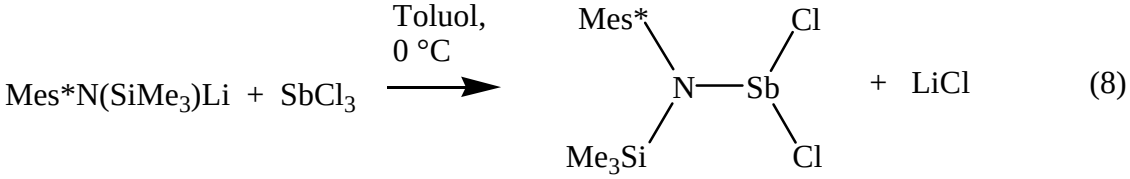
13). Die Sb–N-Abstände betragen 2.014(2) und 2.023(2) Å, der Sb–Cl-Abstand 2.4054(8) Å. Damit sind alle Bindungslängen etwas größer als in **3**. Dies kann auf den großen sterischen Anspruch der beiden Mes*NH-Substituenten zurückzuführen sein, da sich die vier orthoständigen *t*-Bu-Gruppen sehr nahe kommen. Als weitere Konsequenz dieser abstoßenden Wechselwirkung stehen die Phenylringe nahezu senkrecht zueinander. Das Cl-Atom hat sechs Cl···H-Kontakte zu *t*-Bu-Gruppen (vier intra- und zwei intermolekulare) im Abstand von 2.8 bis 3.3 Å sowie drei Cl···H-Kontakte zum Toluol (zweimal 3.3 Å zu einem Methyl–H, einmal 3.6 Å zu einem Aryl–H).

Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.



*3.3.4 N-Trimethylsilyl-N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino-dichlorstiban (**5**)*

Darstellung und Charkterisierung



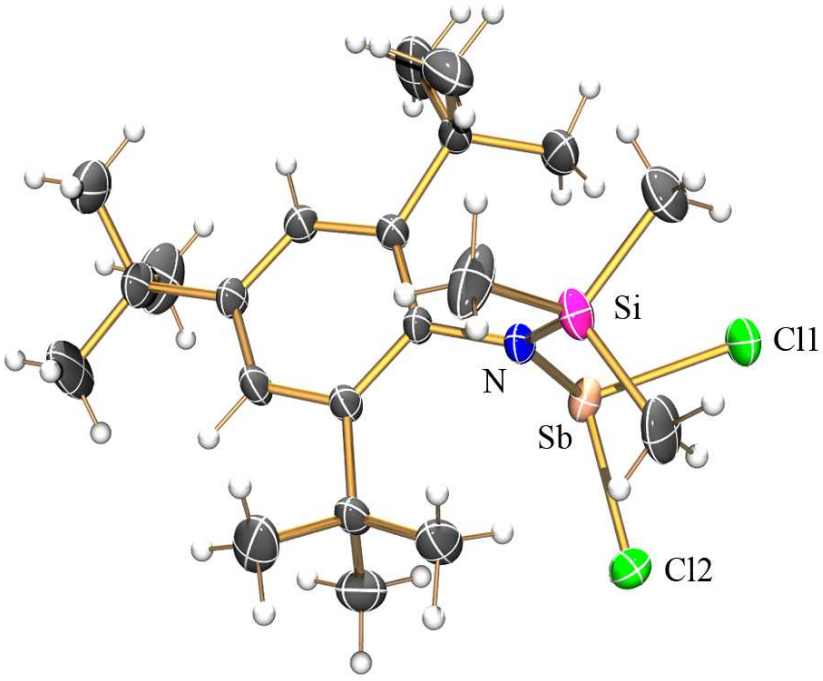
(8)

Aufgrund der einfachen Darstellung der beiden vorhergenannten Verbindungen wurde die Synthesemethode beibehalten. Dabei wurde Mes*N(H)SiMe$_3$ mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit SbCl$_3$ umgesetzt. Die Ausbeute dieser Reaktion ist etwas kleiner (85 %).

Einkristallröntgenstrukturanalytik von **5**

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 14). Der Sb–N-Abstand ist mit 2.056(3) Å minimal größer gegenüber **3**. Die Sb–Cl-Abstände betragen 2.373(2) bzw. 2.356(2) Å und sind nahezu identisch mit den in **3** gefundenen. Die Bindungswinkel N–Sb–Cl sind mit 103.42(7) bzw. 99.25(7) ° ebenfalls größer als in **3**. Das N-Atom ist planar koordiniert, was in etwa einer sp^2-Hybridisierung im VB-Bild entspricht. Das Sb-Atom liegt im Kristall wieder genau über einem aromatischen Ring eines weiteren Moleküls, allerdings beträgt der mittlere Abstand zu den C-Atomen 4.5 Å, was kaum noch als bindende Wechselwirkung bezeichnet werden kann, sondern als Packungseffekt zu werten ist. Die Cl-Atome weisen dagegen eine große Anzahl an Cl···H-Kontakten auf. Cl1 besitzt vier intramolekulare (je zwei zu *t*-Bu- und $SiMe_3$-Gruppen) sowie sechs intermolekulare (zu *t*-Bu-Gruppen) Wechselwirkungen und Cl2 drei intramolekulare (zu zwei *t*-Bu-, und zu einer $SiMe_3$-Gruppe) und sechs intermolekulare (zu fünf *t*-Bu-Gruppen, und zu einem Aryl–H) im Abstand zwischen 2.66 und 3.5 Å.

Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.



3.4 Funktionalisierungen der Aminochlorstibane mit AgOTf

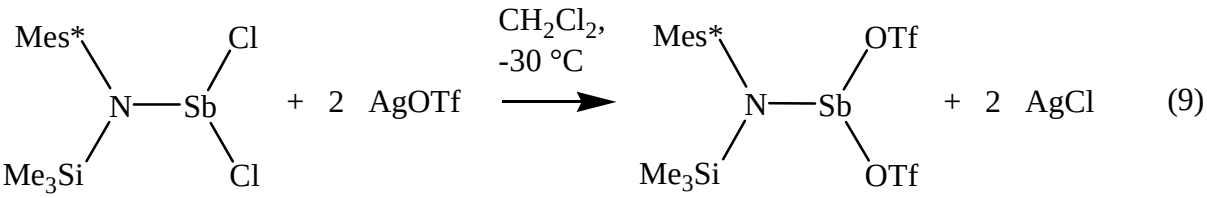
3.4.1 Einleitung

Die Umsetzung mit AgOTf ist in der Synthesechemie ein gängiges Mittel um an Hauptgruppenelementen Cl/OTf-Austauschreaktionen durchzuführen. Die hohe thermodynamische Triebkraft ist dabei die Bildung von AgCl.

Das OTf-Ion ist ein schwach koordinierendes Anion, da die einfach negative Ladung über die drei O-Atome und eine CF_3-Gruppe verteilt wird. Des Weiteren ist die Gruppenelektronegativität sehr groß und daher sind hier Verbindungen mit einem, im Vergleich zum Cl, höheren ionischen Charakter zu erwarten. Dies ist vor allem dann von Vorteil, wenn Eliminierungsreaktionen am Zentralatom erfolgen sollen. Insbesondere Me_3Si–X (X = Halogen, Pseudohalogen) bieten sich hier als Funktionalisierungsreagenzien an, da Me_3SiOTf eine gute Abgangsgruppe darstellt, die leicht im Hochvakuum entfernt werden kann. Die Bildung einer Si–O-Bindung ist hierbei die thermodynamische Triebkraft.

Eine Umsetzung von **3** mit AgOTf führte nicht zum gewünschten Ergebnis und es konnten lediglich Mes*NH_2 und **3** in geringen Mengen isoliert werden.

*3.4.2 N-Trimethylsilyl-N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino-bis-(trifluormethylsulfonyl)-stiban (**6**)*



(9)

Die Reaktion wurde in CH_2Cl_2 durchgeführt, da dies ein polares, für das Arbeiten mit Lewissäuren gut geeignetes Lösungsmittel ist, das sich bei der Aufarbeitung leicht abdestillieren lässt. Die Löslichkeit von AgOTf in CH_2Cl_2 ist relativ gering, daher wurden zwei Äquivalente als Suspension vorgelegt. Durch Zutropfen einer Lösung von einem Äquivalent **5** bei -30 °C und anschließendem Erwärmen auf RT wird das gewünschte Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die Substanz kristallisiert ausgesprochen gut in Form klarer farbloser Kristalle, was sich auch in der kleineren Löslichkeit im Vergleich zu **3** und **5** äußert. Abhängig vom Lösungsmittel kann die Verbindung solvatfrei (aus CH_2Cl_2, Struktur A) oder als *n*-Hexan-Solvat (Struktur B) erhalten werden. Das Produkt ist eine sehr

starke Lewissäure und polymerisiert sogar THF bei RT. Des Weiteren wird in CH_2Cl_2 eine intrinsische Me_3SiOTf-Eliminierung beobachtet, die in Kapitel 3.5 eingehender besprochen wird.

Einkristallröntgenstrukturanalytik von **6**

Struktur A

Hier kristallisiert die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 15). Der Sb–N-Abstand ist mit 1.966(2) Å deutlich kürzer, als in **5**. Dies ist ein klares Indiz für eine Veränderung der Bindungssituation. Die beiden OTf-Gruppen polarisieren das Sb-Atom sehr stark, wodurch Elektronendichte vom N zum Sb übertragen wird, was zu einer Verstärkung der Bindung und einem damit verkürzten Atomabstand führt. Dies wird durch quantenchemische Rechnungen gestützt, die in einem Kapitel 3.5.2 zusammenfassend diskutiert werden. Die Sb–O-Abstände sind mit 2.089(2) bzw. 2.098(2) Å relativ lang. Weiterhin sehr bemerkenswert ist die Koordinationserweiterung des Sb-Atoms durch vier (zwei intramolekulare in 3.2 bzw. 3.3 Å und zwei intermolekulare 3.3 bzw. 3.4 Å, d_{vdW}(Sb–O) = 3.7 Å)[36] Sauerstoffatome von OTf-Gruppen, was zu einer Struktur führt, in der dimere Einheiten vorliegen (Abbildung 16). Im Kern dieses Dimers wird aus den vier O-Atomen und zwei Sb-Atomen ein verzerrtes Oktaeder gebildet in dessen Mitte ein Inversionszentrum liegt. Außerdem gibt es noch einen relativ kurzen Si–O-Abstand in Bezug auf die Summe der van der Waals-Radien (d_{vdW}(Si–O) = 3.6 Å)[36] eines Sb-gebundenen O-Atoms von 3.3 Å, was die kleine Aktivierungsenergie für die im Kapitel 3.5 beschriebene intrinsische Me_3SiOTf-Eliminierung erklären könnte. Neben diesen Wechselwirkungen gibt es noch eine Reihe sekundärer O···H- und F···H-Kontakte. Dabei haben die Sb-gebundenen O-Atome jeweils drei intramolekulare Kontakte im Abstand von 2.5 - 2.8 Å, die an das Sb-Atom koordinierten jeweils einen weiteren intermolekularen Kontakt in 2.6 bzw. 2.7 Å Abstand und eines beiden verbleibenden O-Atome drei kürzere (2.5 - 2.6 Å) und das andere fünf lange (2.9 - 3.1 Å) Kontakte. Die 6 F-Atome haben insgesamt 18 F···H-Wechselwirkungen mit Abständen von 2.7 - 3.1 Å.

Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall in Modifikation A. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

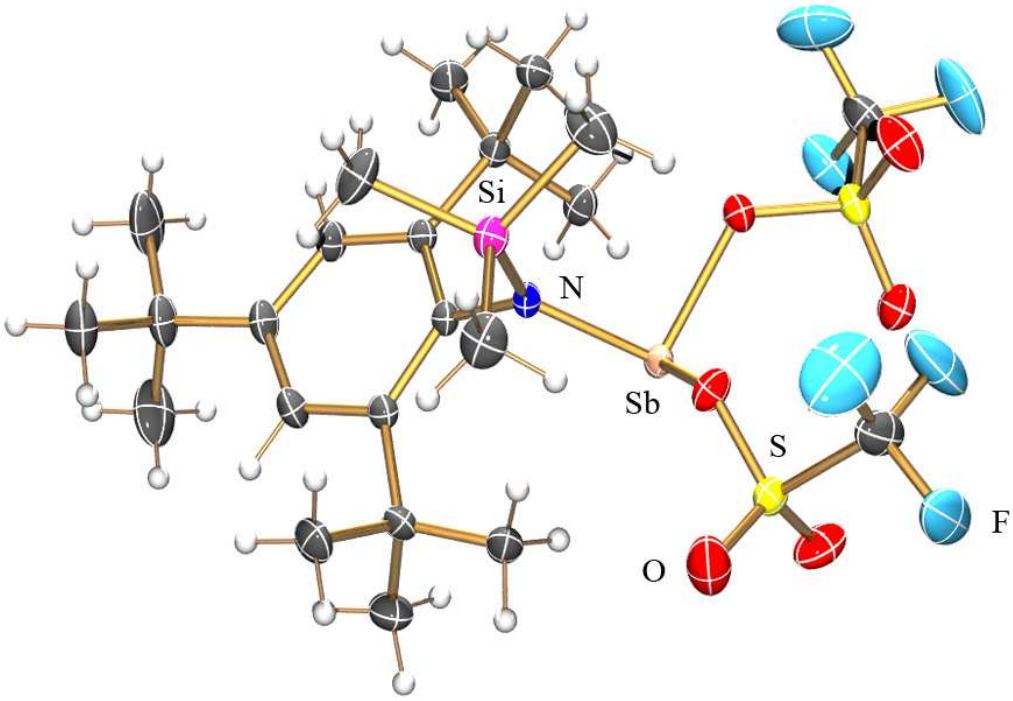
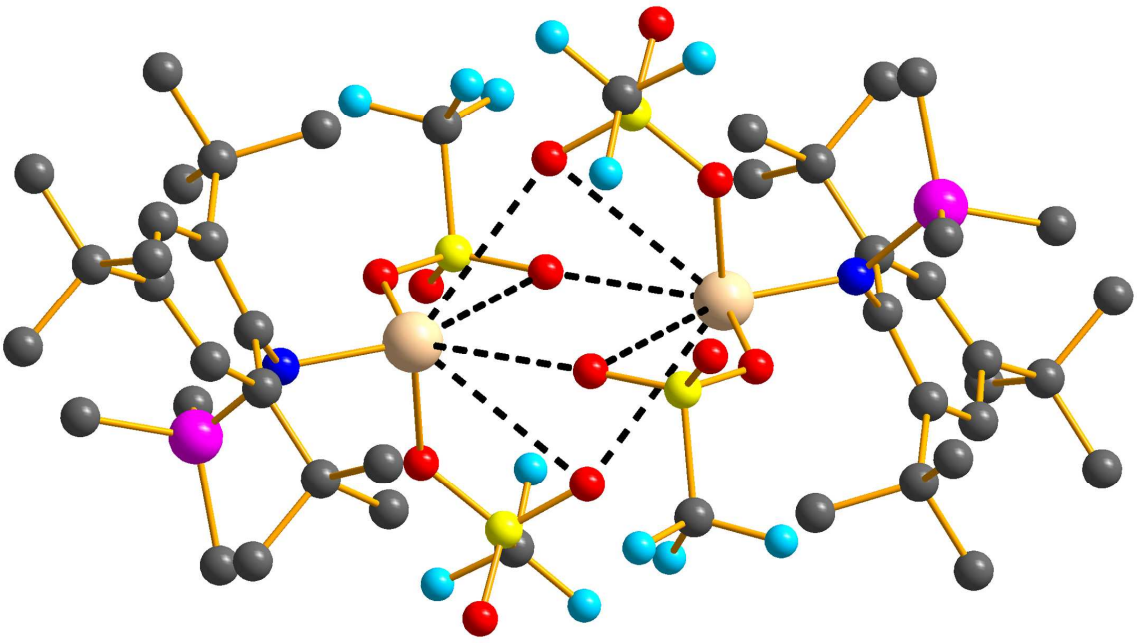


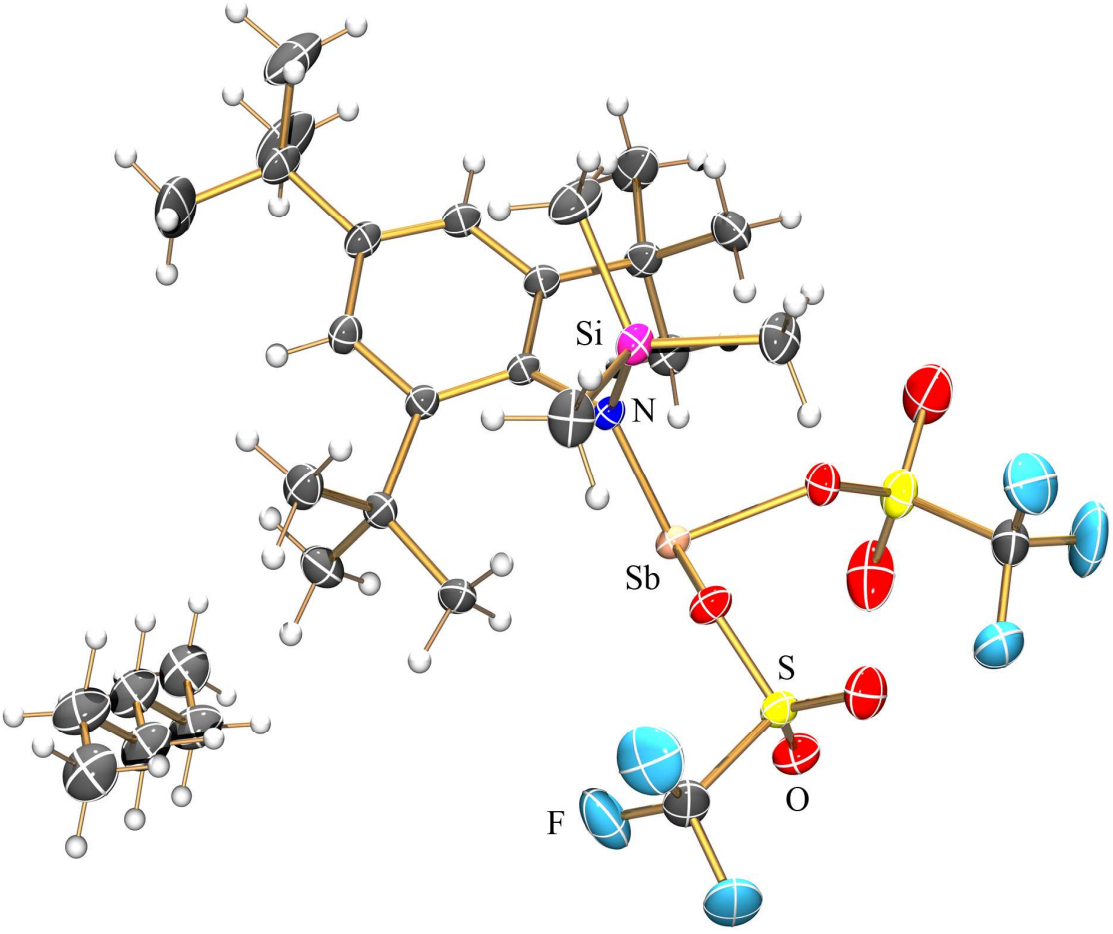
Abbildung 16. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung von **6** im Kristall in Struktur A. (Farbcode: C grau, N dunkelblau, O rot, F hellblau, Si pink, S gelb, Sb rosa, H-Atome nicht dargestellt).



Struktur B

In dieser Struktur kristallisiert die Substanz in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem halben Molekülen *n*-Hexan pro Formeleinheit sowie zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 17). Die dimeren Einheiten aus Struktur A finden sich auch hier wieder. Der Sb–N-Abstand (1.965(2) Å), die Sb-O-Abstände (2.071(2) bzw. 2.093(2) Å) sowie die Abstände der vier koordinierten O-Atome (3.1, 3.3, 3.5, 3.5 Å) zum Sb-Atom sind nahezu gleich und auch der O–Si-Abstand von 3.3 Å wird gefunden. Als Unterschiede zu der solvatfreien Struktur A sind ein C···F-Kontakt zwischen zwei Dimeren über je eine CF_3-Gruppe (C–F-Abstand 3.1 Å, d_{vdW}(C–F) = 3.2 Å)[36] und zwei F···H-Kontakte zum *n*-Hexan (F–H-Abstand 2.6 bzw. 2.8 Å). Das *n*-Hexan-Molekül wird dadurch ohne jegliche Fehlordnung in das Kristallgitter eingebaut, was durchaus eine Seltenheit darstellt, da *n*-Hexan zu keinen starken Wechselwirkungen mit anderen Molekülen befähigt ist.

Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** mit einem Molekül *n*-Hexan im Kristall in Struktur B. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.



3.5 Cyclisierungsreaktionen zu 1,3-Distiba-2,4-diazanen unter HCl- bzw. Me_3SiX-Abspaltung (X = Cl, O_3SCF_3)

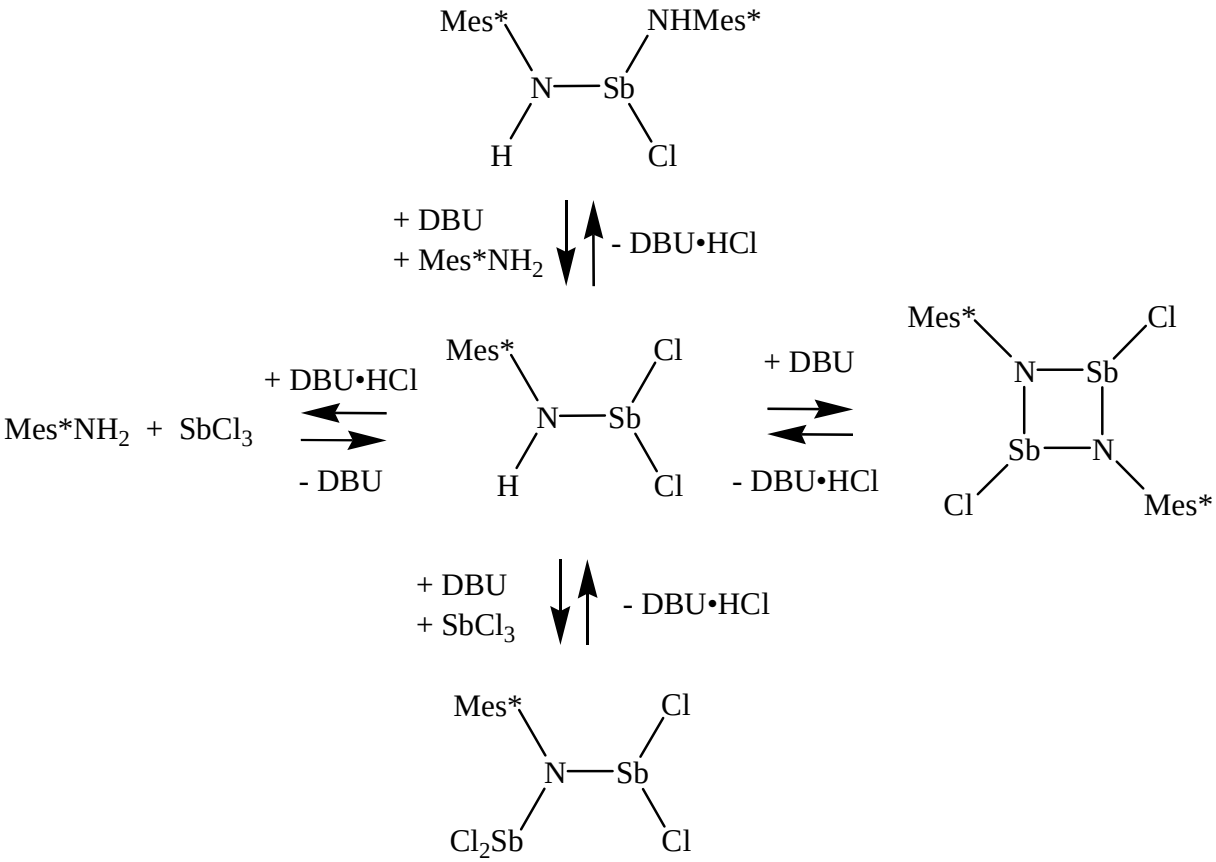
3.5.1 Einleitung

Die baseninduzierte (z.B. durch NEt_3, DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) Eliminierung von HCl und die thermische oder $GaCl_3$-assistierte Me_3SiCl-Eliminierung sind bekannte Reaktionen und schon oft zur Darstellung cyclischer Verbindungen genutzt worden (siehe Kapitel 1 Schema 2-5)[20-23,25-34].

*3.5.2 1,3-Bis-(trifluormethylsulfonyl)-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**7**) und 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**8**)*

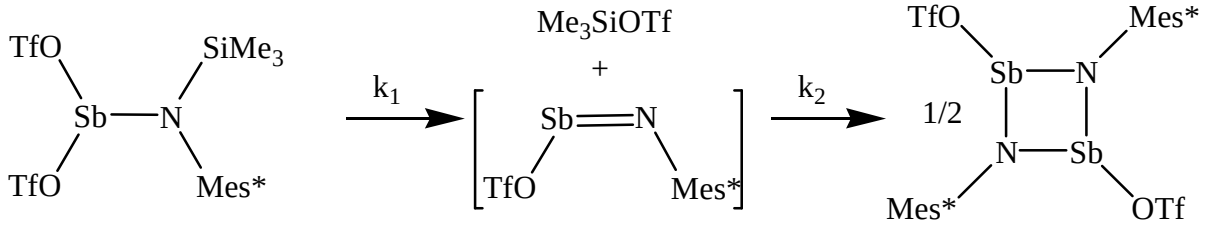
Die Verbindung **8** wurde erstmals durch Umsetzung von **3** mit DBU in Form gelber Kristalle erhalten. Die Ausbeuten waren allerdings sehr niedrig (< 10 %). Eine Isolierung der Verbindung war schwierig, da die Hauptprodukte der Reaktion, Mes*NH_2 und das Edukt **3**, nicht abgetrennt werden konnten. Der Grund hierfür liegt in der sehr ähnlichen Löslichkeit aller Verbindungen in den verwendeten Lösungsmitteln und dem großen Überschuss an Nebenprodukten im Produktgemisch. Eine Modifikation der Reaktionsbedingungen, des Lösungsmittel (*n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2) und auch der Base führten nicht zum Erfolg. Mit NEt_3 anstatt DBU wurde gar keine Produktbildung beobachtet, mit sterisch anspruchsvollen anionischen Basen wie Mes*N(H)Li und $(SiMe_3)_2NLi$ wurden lediglich unselektive Substitutionsreaktionen in niedrigen Ausbeuten beobachtet (z.B. konnten Kristalle von **4** und $(Mes*NH)_3Sb$ aus der Reaktion von **3** und Mes*N(H)Li isoliert werden).
Dies deutet darauf hin, dass Neutralbasen hier nicht nur deprotonieren, sondern vielmehr als Protonenüberträger wirken und dadurch das ein sehr dynamisches Gleichgewicht in der Reaktionslösung herrscht, wobei am Ende die thermodynamischen Endprodukte Mes*NH_2 und **3**, sowie eine Reihe nicht identifizierter Nebenprodukte erhalten werden (Schema 11). Diese Erkenntnisse führten dazu, die silylierten Verbindungen für die Cyclisierungsreaktionen zu nutzen, da hier keine Rückreaktionen von Me_3SiX (X = Cl, OTf) zum Edukt zu erwarten war, wenn das Produkt erst einmal entstanden ist.

Schema 11. Darstellung von möglichen Reaktionen durch DBU bzw. DBU•HCl. Alle Reaktionen sind von Verbindung **3** in der Mitte des Schemas ausgehend dargestellt.



Bei der Charakterisierung von **6** durch eine NMR-Studie im Lösungsmittel CD_2Cl_2 wurden mehrere Spezies sowie eine Orangefärbung der vorher farblosen Lösung beobachtet, wobei nach Vergleich mit bekannten ^{1}H-NMR-Spektren zwei Substanzen identifiziert werden konnten (Abbildung 19). Dabei handelt es sich um **7** und Me_3SiOTf im Stoffmengenverhältnis 1:2. Die Hauptspezies stellte zum Zeitpunkt der Messung (ca. 1 Stunde nach Lösen der Substanz) Verbindung **6** dar. Daraufhin wurde eine zweite Probe ungefähr 45 min nach lösen der Substanz über ca. drei Stunden in Abständen von ca. 30 min vermessen um die Reaktionsgeschwindigkeit abschätzen zu können. Außerdem wurde diese Probe noch einmal nach etwa 19 Stunden vermessen (Abbildung 20). Das Experiment konnte aus organisatorischen Gründen zu diesem Zeitpunkt nicht fortgeführt werden. Aus den erhaltenen Daten lässt sich allerdings eine grobe Abschätzung für die Zeit zur vollständigen Umsetzung machen.

Schema 12. Intrinsische Me_3SiOTf-Eliminierung über die Zwischenstufe des Iminostibans zum cyclo-1,3-Distiba-2,4-diazan.



Für die in Schema 12 dargestellte Reaktion kann unter den Bedingungen einer irreversiblen Reaktion und $k_2 >> k_1$ näherungsweise von einer Reaktion Pseudo-0ter Ordnung ausgegangen werden. Eine weitere Voraussetzung ist natürlich, dass beide Reaktionen exergon sind. Dies wird durch quantenchemische Rechnungen gestützt, in denen $\Delta_{298}H$-Werte von -4 kJ/mol für den ersten Reaktionsschritt sowie -122 kJ/mol für den zweiten Reaktionsschritt gefunden werden, was zumindest einer exothermen Reaktion entspricht. Da die Probe nicht thermostatiert wurde, kann hier nur eine sehr ungenaue Abschätzung erfolgen. Dazu wurden die Integrale aus den ^1H-Spektren für die beiden verschiedenen Me_3Si-Gruppen genutzt, wobei die Summe beider Integrale konstant = 100 gesetzt und dann der Wert für Me_3SiOTf gegen die Zeit aufgetragen wurde. Für das integrierte Geschwindigkeitsgesetzt einer Reaktion 0ter Ordnung ergibt sich bekanntermaßen ein linearer Zusammenhang von Produktkonzentration und Zeit: $[P] = k * t$ (für $[P]_0 = 0$)

Der letzte Wert nach 19 Stunden wurde nicht im Diagramm mit aufgetragen, da er stärker abweicht, was auf eine niedrigere Temperatur während der Lagerung der Probe zurückzuführen ist. Die Temperatur während der 3-stündigen Messung war hingehen relativ konstant. Anhand des ca. 50%-igen Umsatz nach 19 Stunden sollte die Reaktion nach ca. 40 Stunden bei RT beendet sein. Aus der Geradengleichung (Abbildung 18) ergibt sich ein Wert von ca. 30 Stunden bei 25 °C.

Tabelle 7. Daten aus der ^{1}H-NMR-Studie. Relative Konzentration bezieht sich auf Integration der ^{1}H-Signale der Silyl-Gruppen von **6** und Me_3SiOTf (Summe = 100), wobei hier der Wert für Me_3SiOTf angegeben ist.

t / min	Rel. Konz. / %
45	4.98
71	7.76
110	10.69
135	11.07
161	12.41
186	13.50
212	15.10
1142	48.92

Abbildung 18. Auftragung der Daten aus der ^{1}H-NMR-Studie in Tabelle 7.

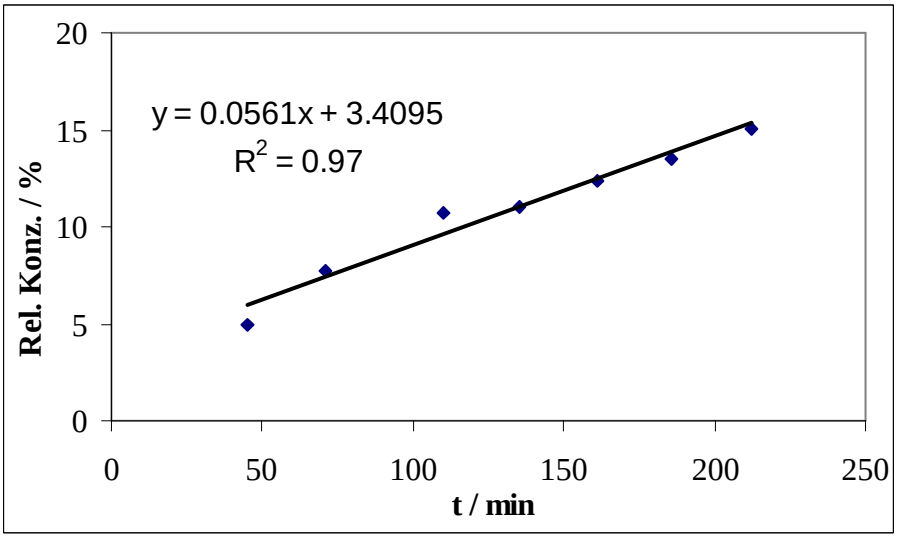


Abbildung 19. ^{1}H-NMR-Spektrum von **6** im Bereich von 0.15 – 1.65 ppm ca. eine Stunde nach Lösen der Substanz in CD_2Cl_2 aufgenommen bei 25 °C, Summe der Integrale = 100.

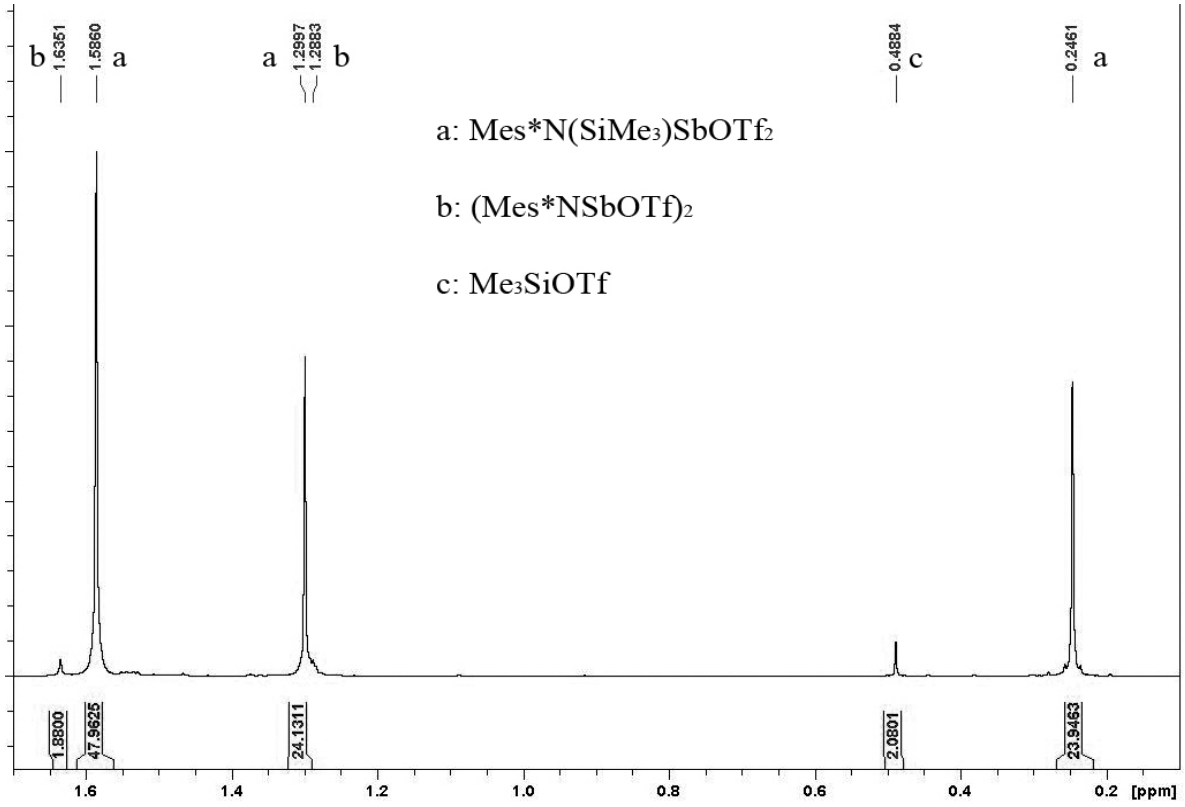
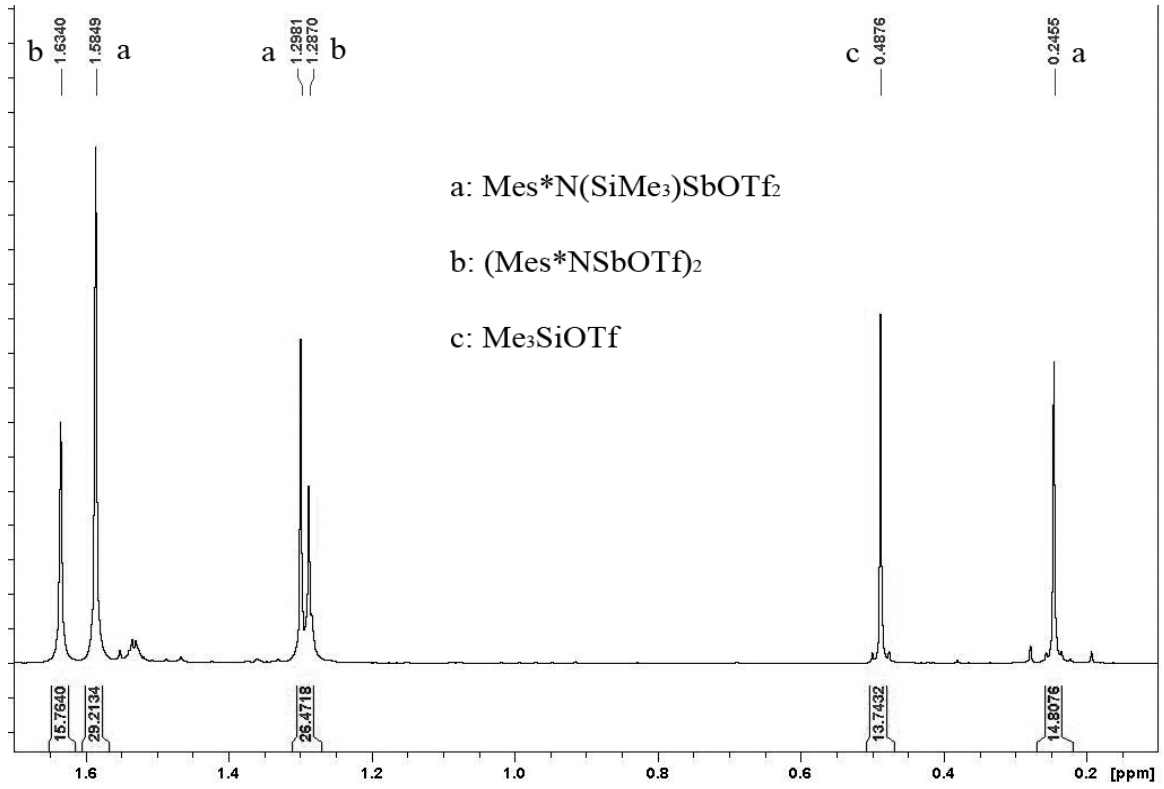
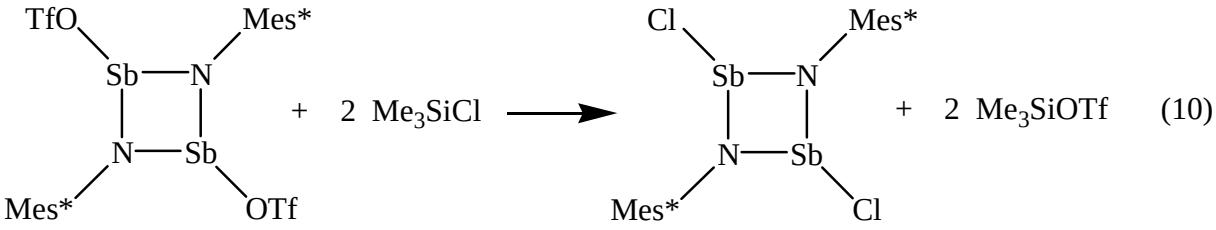


Abbildung 20. ^{1}H-NMR-Spektrum von **6** im Bereich von 0.15 – 1.65 ppm ca. 19 Stunden nach Lösen der Substanz in CD_2Cl_2 aufgenommen bei 25 °C, Summe der Integrale = 100.



Probe 1 wurde eine Woche später erneut vermessen, wobei nur noch **7** und Me_3SiOTf (Stoffmengenverhältnis 1:2) zu beobachten waren (Abbildung 21). Eine weitere Zugabe von wenigen Tropfen Me_3SiCl führte zu einem sofortigen Farbumschlag von orange nach gelb. Diese Probe wurde anschließend erneut vermessen, wobei im Spektrum (Abbildung 22) neben Me_3SiCl und Me_3SiOTf eine neue Spezies (Stoffmengenverhältnis 1:4 unter der Annahme des Vorliegens von **8**) zu beobachten war. Dies lässt den Schluss zu, dass **8** durch einfache Umsetzung mit Me_3SiCl aus **7** erhalten werden kann.



(10)

Die Daten aus ebenfalls vermessenen ^{13}C-, ^{13}C-DEPT-, ^{19}F- und ^{29}Si-INEPT-Spektren sind konsistent mit den hier besprochenen Ergebnissen.

Abbildung 21. ^1H-NMR-Spektrum von **6** im Bereich von 0 – 7.6 ppm eine Woche nach Lösen der Substanz in CD_2Cl_2 aufgenommen bei 25 °C, Integrale auf Anzahl H-Atome bezogen.

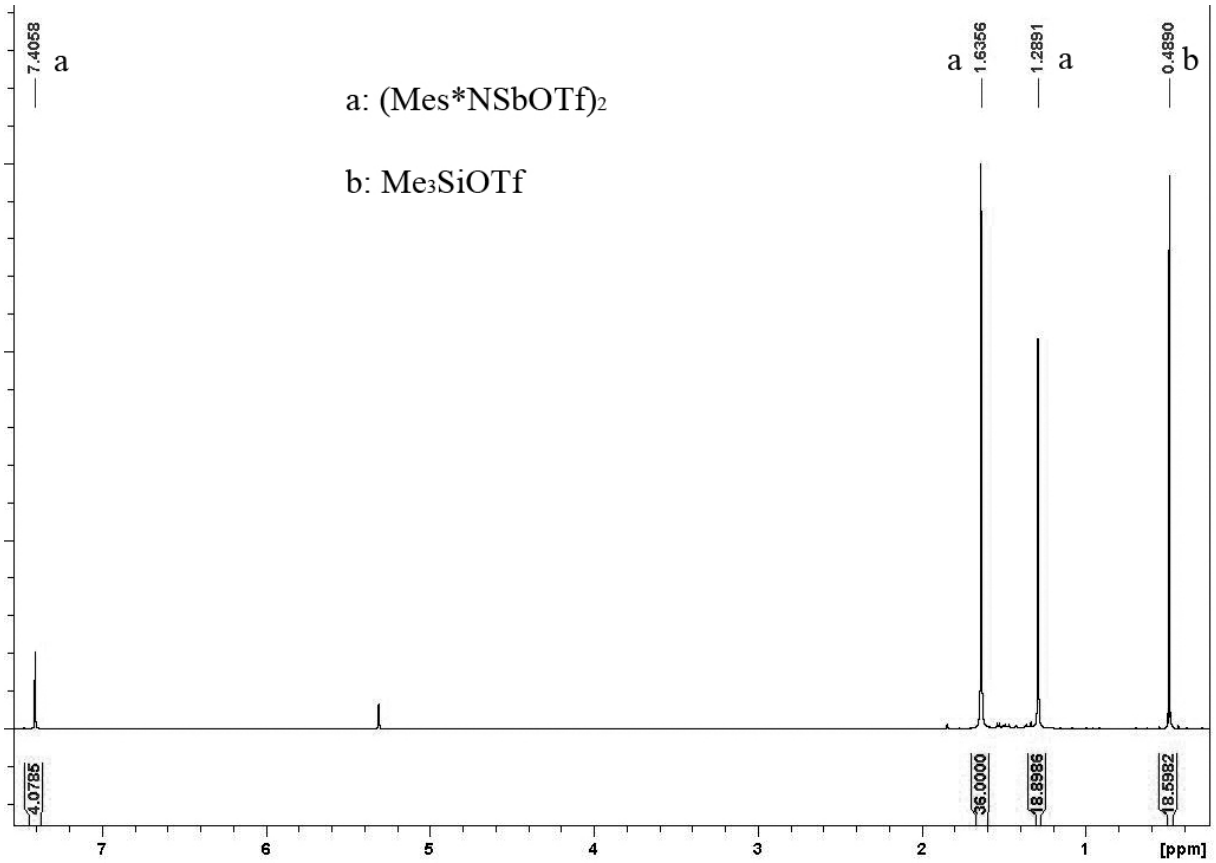
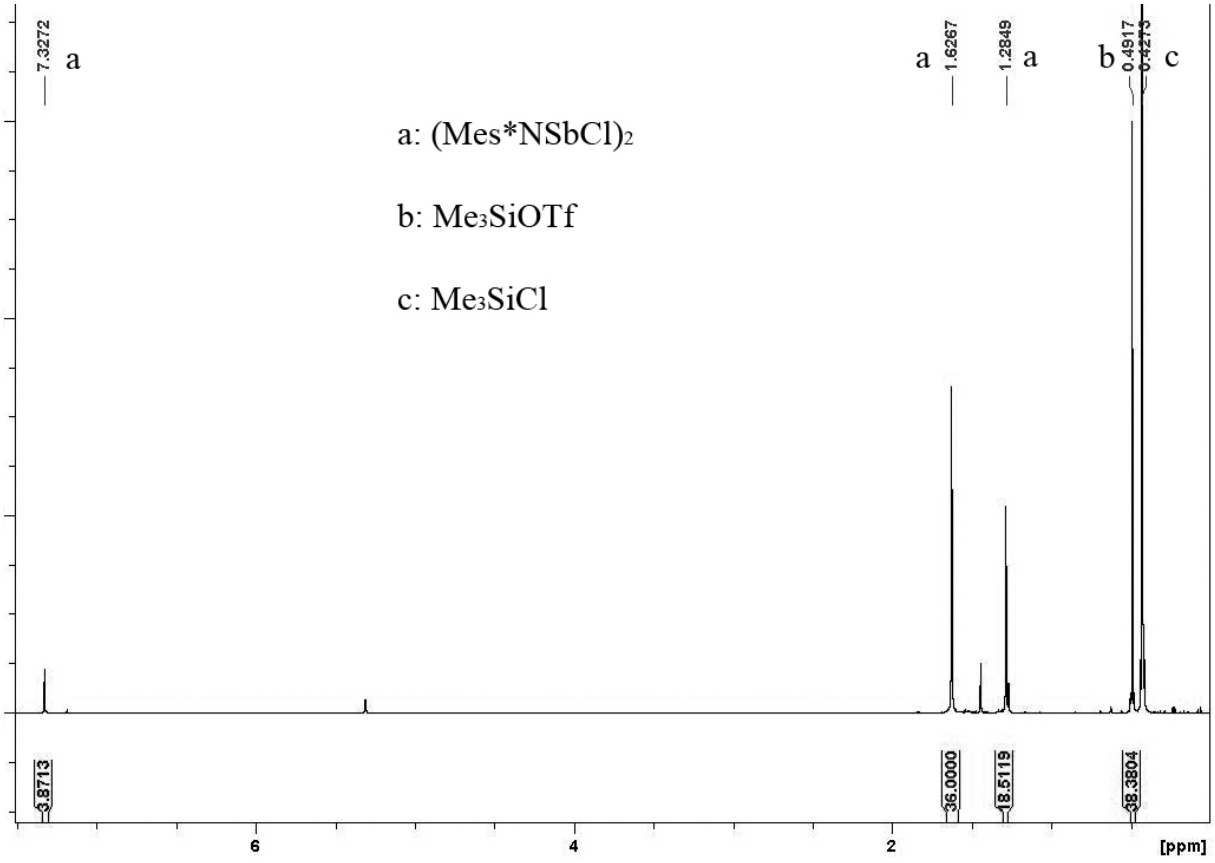


Abbildung 22. ^{1}H-NMR-Spektrum im Bereich von 0 – 7.6 ppm nach Zugabe von Me_3SiCl in CD_2Cl_2 aufgenommen bei 25 °C, Integrale auf Anzahl H-Atome bezogen.



Einkristallröntgenstrukturanalyse von **8**

Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildungen 23 und 24). Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte des planaren viergliedrigen N–Sb-Ringsystems. Der N_2Sb_2-Ring ist um ca. 45 ° aus der Ebene der Phenylringe herausgedreht. Die Ebenen der Phenylringe sind leicht verzerrt. Die Sb–N-Abstände betragen 2.038(2) bzw. 2.052(1) Å und der Sb–Cl-Abstand beträgt 2.4143(6) Å. Die Winkel im Ring betragen Sb–N–Sb 100.64(4) ° und N–Sb–N 79.36(4) °. Weiterhin ist jedes Sb-Atom durch ein weiteres Cl-Atom in 4.3 Å Entfernung koordiniert.

Abbildung 23. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

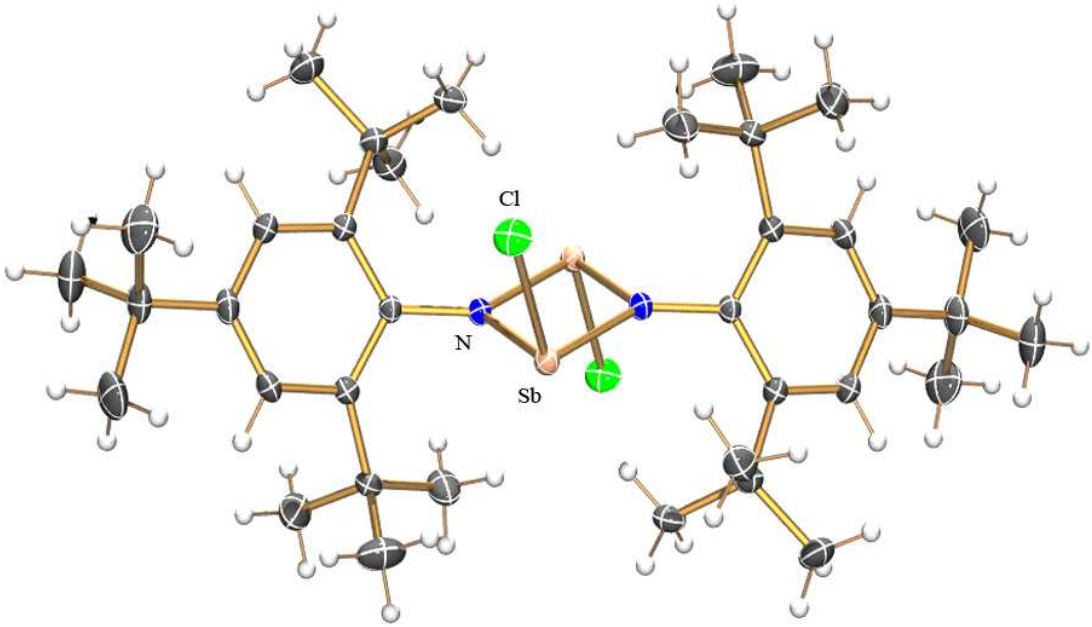
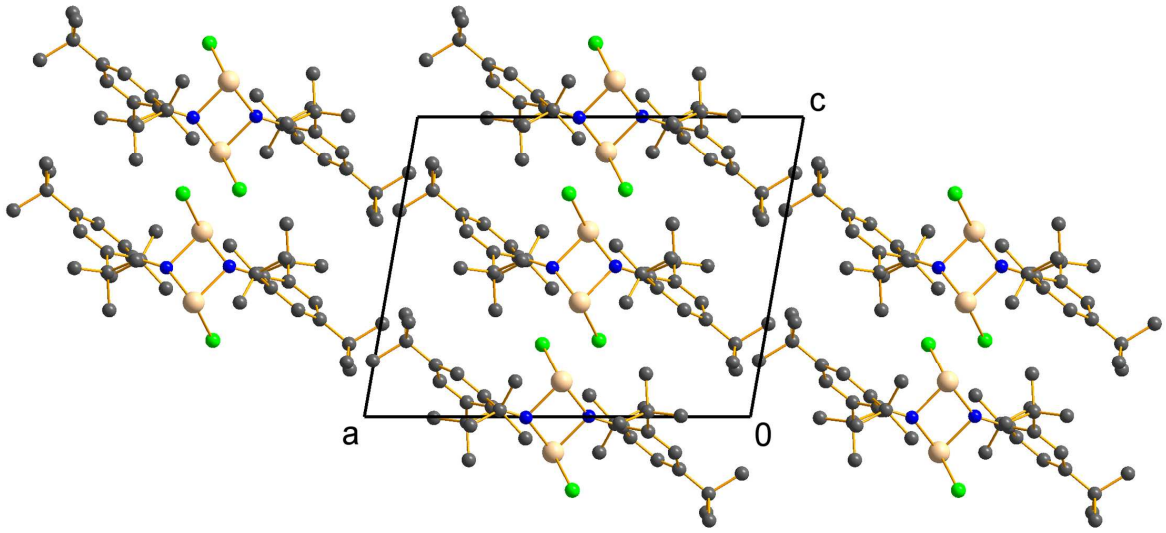


Abbildung 24. Darstellung der Elementarzelle von **8**. Blick entlang der b-Achse. (Farbcode: C grau, N blau, Cl grün, Sb rosa, H-Atome nicht dargestellt).



3.5.2 Zusammenfassung und Vergleich mit Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen

In diesem Kapitel erfolgt eine Gegenüberstellung der Dimerisierung von Mes*NPnX für Pn = P, As, Sb, Bi sowie X = Cl, OTf. Weiterhin erfolgen ein Vergleich der Mes*N(H)$PnCl_2$-Verbindungen mit den Mes*N($SiMe_3$)X_2-Verbindungen sowie deren HCl/$SiMe_3$X-Eliminierungsreaktionen.
Als erstes werden hier die Δ_{298}H-Werte für die in Gleichung 11 dargestellte Reaktion diskutiert.

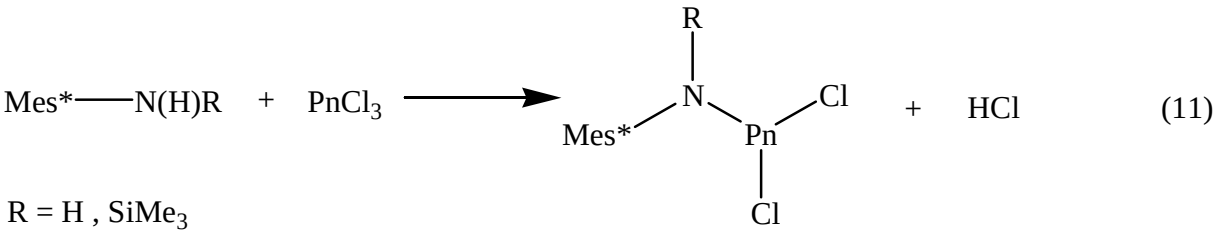


Tabelle 8. Berechnete Δ_{298}H-Werte (in kJ/mol) für Reaktion (11).

Spezies	Δ_{298}H, R = H	Δ_{298}H, R = $SiMe_3$
Pn = P	31	47
Pn = As	92	114
Pn = Sb	136	145
Pn = Bi	135	150

Auffallend ist hier der Anstieg der Δ_{298}H-Werte vom P zum Bi. Die berechneten Strukturen ähneln sich sehr stark, daher sind strukturelle Effekte anscheinend nicht der Grund für diesen Trend. Die Pauliabstoßung zwischen den orthoständigen *t*-Bu-Gruppen des Rings und dem $PnCl_2$-Fragment nimmt von oben nach unten ab, da die Bindungslänge für N–Pn in dieser Richtung zunimmt. Vielmehr scheint die Stärke der Pn–Cl-Bindung gegenüber einer Pn–N-Bindung von oben nach unten zuzunehmen. In der Literatur[37] werden für die Bindungsdissoziationsenthalpien der Verbindungen $PnCl_3$ recht einheitliche Werte von etwas über 300 kJ/mol für P, As und Sb angegeben, während der entsprechende Wert für $BiCl_3$ mit 270 kJ/mol nur geringfügig darunter liegt. Die Abnahme des kovalenten Charakters der Pn–Cl-Bindung durch die immer diffuseren Orbitale des Pn-Atoms wird anscheinend gut durch

die Zunahme des ionischen Charakters der Bindung kompensiert. So zeigen NBO-Analysen folgende Partielladungen auf dem jeweiligen Zentralatom in $PnCl_3$: P: 0.79, As: 1.03, Sb: 1.43, Bi: 1.46

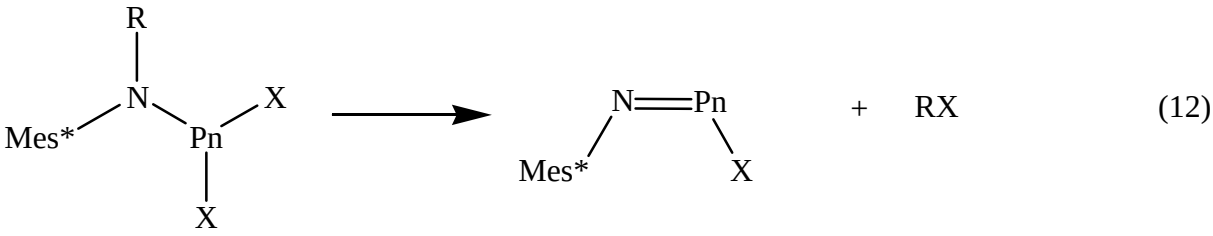
Der Stickstoff bevorzugt hingegen eher kovalente Bindungen, da hier die negative Ladung weniger gut stabilisiert werden kann. Weiterhin ist, aufgrund der kleinen räumlichen Ausdehnung der N-Atomorbitale, die Orbital-Überlappung in Verbindung mit den Schweratomen noch ungünstiger. Diese Daten sind auch sehr interessant im Zusammenhang mit den in Schema 10 und 11 (Kapitel 3.3.1 und 3.5.2) dargestellten Nebenreaktionen von **3** und könnten eine Erklärung für die relative Beständigkeit der N–P- und N–As-Bindung im Vergleich zur N–Sb-Bindung sein. Daher sind beim Antimon die $SiMe_3$-Verbindungen eindeutig besser als Synthesebausteine geeignet.

Für R = $SiMe_3$ werden die stärker endothermen Reaktionen gefunden, was auf die zusätzliche Pauliabstoßung durch die sperrige Silyl-Gruppe zurückzuführen ist. Dadurch ist das N-Atom planar von C_{ipso}–Si–Pn koordiniert und das LP(N) ist ein nahezu reines p-Orbital das in der Ebene der Phenylringe liegt. Dadurch kann es nicht, wie in den H-Verbindungen, in den Ring delokalisiert werden. Vergleicht man nun die Silyl-Verbindungen für X = Cl und OTf, fällt eine sehr deutlich Erhöhung des ionischen Charakters der Pn–X-Bindung auf. Dies äußert sich auch in einer stark gesteigerten Reaktivität (siehe Kapitel 3.4 und 3.5.1). Die Erhöhung der Partialladung am Zentralatom ist dabei in allem Fällen fast ausschließlich auf die OTf-Gruppen zurückzuführen, was insbesondere bei den Schweratomen Sb und Bi eher eine Formulierung als Kontaktionenpaar rechtfertigt (Tabelle 9).

Tabelle 9. Partialladungen in e aus NBO-Analysen für Mes*N($SiMe_3$)PnX_2 (Pn = P, As, Sb, Bi; X =Cl, OTf). Für X wurde jeweils die Summe aus beiden Partialladungen gebildet.

Spezies	Pn, X = Cl	Σ Cl	Pn, X = Otf	Σ Otf
Pn = P	1.034	-0.662	1.569	-1.196
Pn = As	1.212	-0.794	1.704	-1.283
Pn = Sb	1.531	-1.015	1.964	-1.418
Pn = Bi	1.521	-1.045	1.937	-1.419

Abschließend sollen hier noch die Eliminierungen zum Mes*NPnX (Gleichung 12) und die Dimerisierung (Gleichung 13) diskutiert werden.



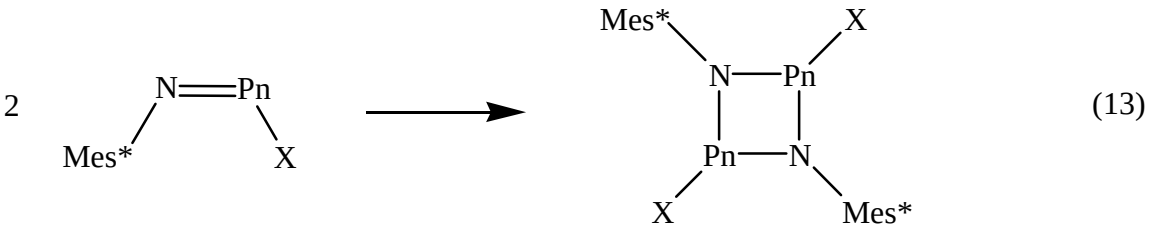
(12)

R = H , $SiMe_3$
Pn = P , As, Sb, Bi
X = Cl, OTf

Tabelle 10. Berechnete Δ_{298}H-Werte (in kJ/mol) für Reaktion (12).

Spezies	R = H, X = Cl	R = $SiMe_3$, X = Cl	R = $SiMe_3$, X = OTf
Pn = P	63	-72	-65
Pn = As	97	-44	-78
Pn = Sb	154	26	-4
Pn = Bi	188	54	17

Die Werte in Tabelle 10 zeigen klar, dass eine intrinsische HCl-Eliminierung für keine der Verbindungen zu erwarten ist. Dagegen sind die Me_3SiX-Eiliminierungen für Pn = P und As deutlich exotherm. Dies ist im Einklang mit dem Experiment ($Mes*N(SiMe_3)PCl_2$ ist nur bei tiefen Temperaturen stabil[18], Mes*NAsCl kann gemäß Gleichung 12 durch Zugabe von $GaCl_3$ aus $Mes*N(SiMe_3)AsCl_2$ bei – 40 °C erzeugt werden[23], siehe Kapitel 1). Für die in Kapitel 3.5.2 beschriebene Me_3SiOTf-Eliminierung wird nur noch eine schwach exotherme Reaktion gefunden.



(13)

Pn = P , As, Sb, Bi
X = Cl, OTf

Tabelle 11. Berechnete Δ_{298}H-Werte (in kJ/mol) für Reaktion (13).

Spezies	X = Cl	X = OTf
Pn = P	65	42
Pn = As	14	-2
Pn = Sb	-95	-122
Pn = Bi	-121	-135

Die Werte in Tabelle 11 entsprechen weitestgehend den Erwartungen und spiegeln auch die experimentellen Erfahrungen wider. Eine Ausnahme bildet hier das Mes*NPOTf, bei dem eine Kristallisation von Monomer und Dimer nebeneinander beobachtet wird, was in deutlichem Kontrast zum berechneten Wert für Δ_{298}H von +42 kJ/mol steht. Hier wird die Molekülstruktur anscheinend nicht korrekt beschrieben.
Die energetisch ungünstigeren Eliminierungsreaktionen gemäß Reaktionsgleichung 12 (Tabelle 10) und die stark exothermen Dimerisierungsenergien gemäß Reaktionsgleichung 13 (Tabelle 11) für Sb und Bi dokumentieren den stark endothermen Charakter der N–Pn-Doppelbindung.

3.6 Einkristallröntgenstrukturanalytik verschiedener Addukte

3.6.1 Einleitung

Sb(III)-Verbindungen mit elektronegativen Substituenten sind bekanntermaßen Lewis-Säuren. So sind sowohl anionische als auch neutrale Komplexverbindungen bekannt und gut untersucht[36]. Die in Kaptitel 3.6.2-4 diskutierten Addukte wurden als Nebenprodukte bei den Versuchen zur Darstellung von **3** erhalten.

*3.6.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $SbCl_3$•THF-Addukt (**9**)*

Das Addukt **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je einem Molekül $SbCl_3$ und THF pro Formeleinheit sowie vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 25). Die Sb–Cl-Abstände betragen 2.3672(9) Å, 2.3584(8) Å und 2.4153(9) Å. Zusätzlich dazu ist jedes Sb-Atom von zwei O-Atomen der THF-Moleküle in Abständen von 2.684(2) bzw. 2.954(2) Å und ein weiteres Cl-Atom im Abstand von 3.36 Å koordiniert, was zu einer

Kettenstruktur führt (Abbildung 26). Der kürzere Sb–O-Abstand liegt dabei in etwa auf einer Linie mit dem etwas längeren Sb–Cl-Abstand (< O–Sb–Cl = 173 °), was auf eine schwache Wechselwirkung des LP am O-Atom mit dem σ*-Orbital der Sb–Cl-Bindung hindeutet.

Abbildung 25. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

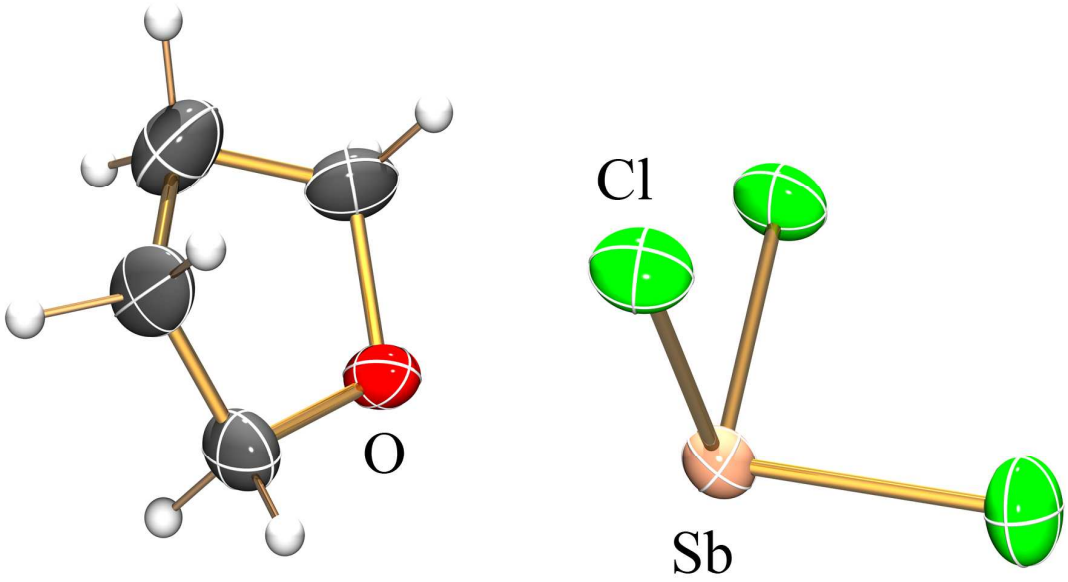
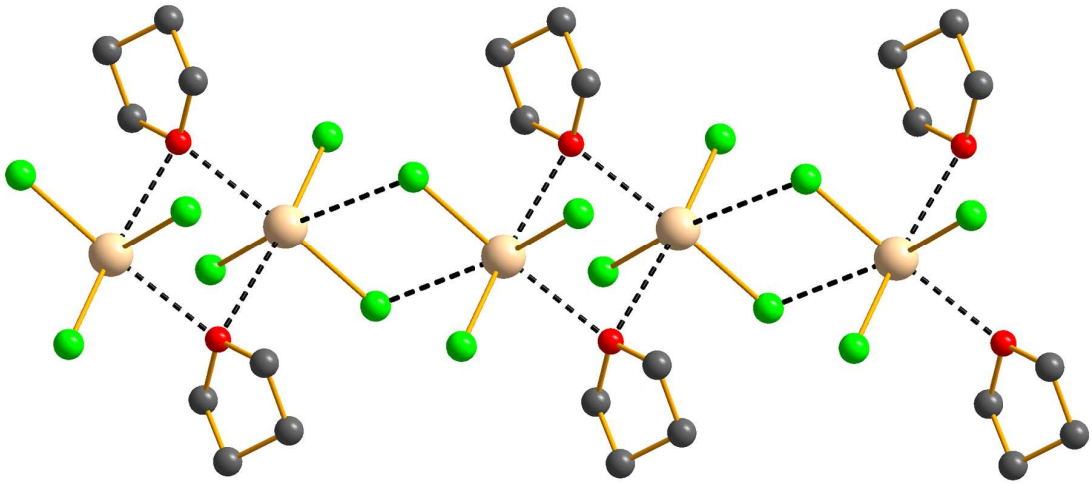


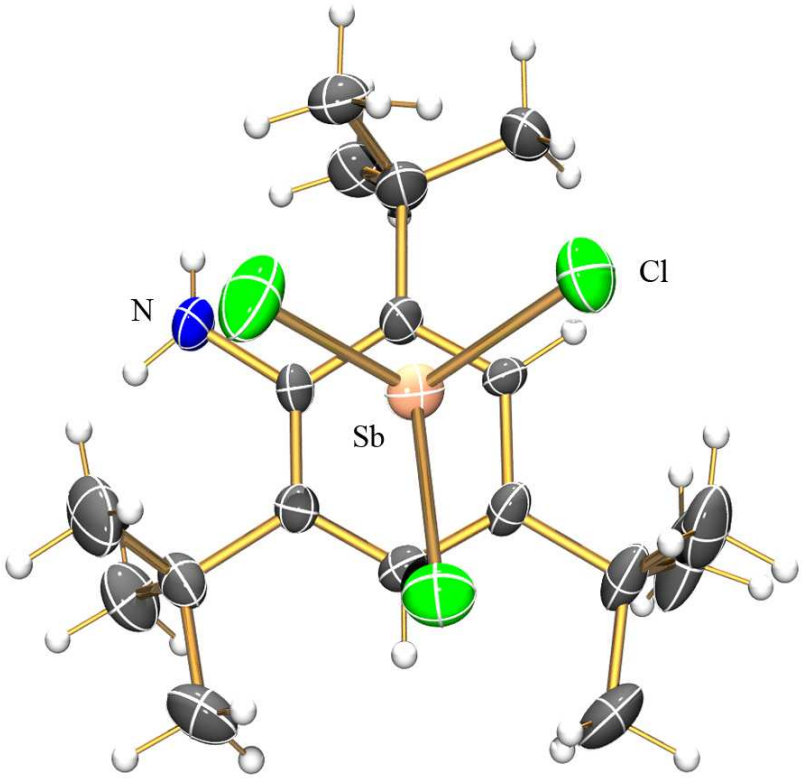
Abbildung 26. Verdeutlichung der intermolekularen Wechselwirkungen von **9** im Kristall. (Farbcode: C grau, O rot, Cl grün, Sb rosa, H-Atome nicht dargestellt)



3.6.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $SbCl_3$•MesNH_2-Addukt (**10**)*

Das Addukt **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je einem Molekül $SbCl_3$ und Mes*NH_2 pro Formeleinheit sowie vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 27). Die Sb–Cl-Abstände betragen 2.340(2) Å, 2.343(8) Å und 2.4442(9) Å. Zusätzlich dazu befindet sich das Sb-Atom in η^6-Koordination durch den Phenylring des Mes*NH_2. Der Abstand zur Ringebene beträgt 2.940(3) Å.

Abbildung 27. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

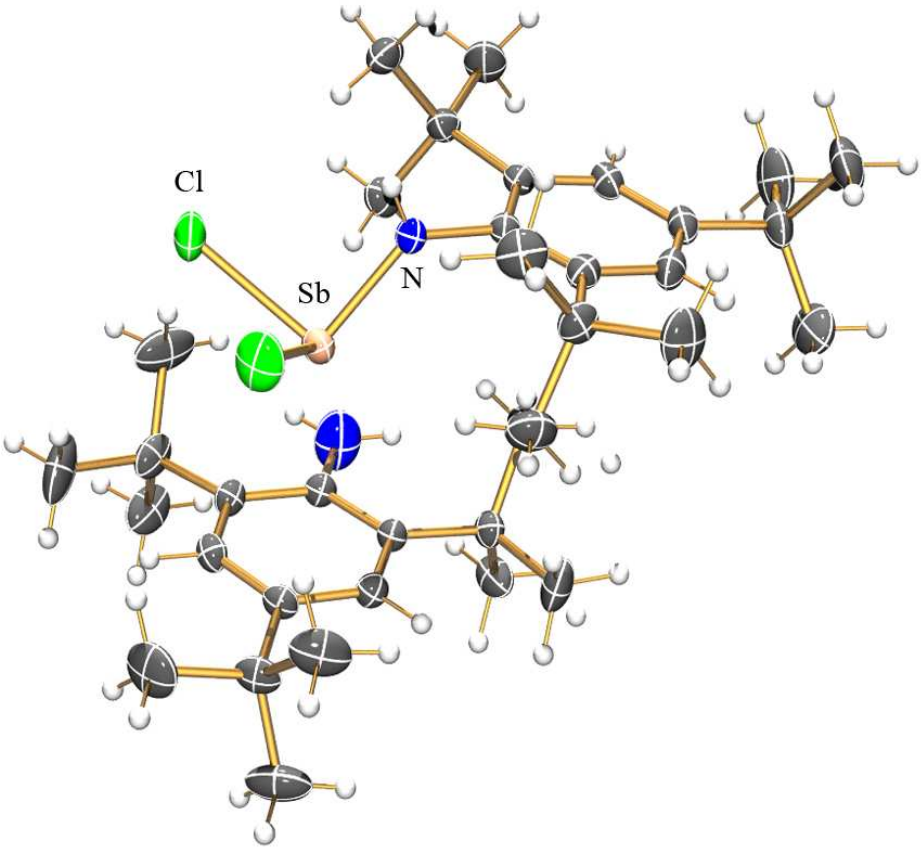


*3.6.4 Einkristallröntgenstrukturanalytik von Mes*N(H)$SbCl_2$•Mes*NH_2-Addukt (**11**)*

Das Addukt **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je einem Molekül Mes*N(H)$SbCl_2$ und Mes*NH_2 pro Formeleinheit sowie zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 28). Die Sb–Cl-Abstände betragen 2.378(2) Å und 2.3881(8) Å.

Zusätzlich dazu befindet sich das Sb-Atom in η^6-Koordination durch den Phenylring des Mes*NH_2. Der Abstand zur Ringebene beträgt 3.314(2) Å.

Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.



4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Informationen

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

Dichlormethan wurde nach einer Literaturvorschrift[9] gereinigt und über P_4O_{10} sowie CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Benzol, Toluol, *n*-Hexan, Diethylether and Tetrahydrofuran wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. PCl_3 (99.8 %, Acros), $AsCl_3$ (99.99 %, Merck) und Me_3SiCl wurden durch Destillation und $SbCl_3$ durch Sublimation gereinigt. Mes*NH_2 (99.5 %, Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. Mes*N(H)$SiMe_3$ wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift[10] dargestellt. Ar'NH_2 wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift[11] für das $Ar^{\#}NH_2$ dargestellt.

NMR: ^{19}F-, ^{29}Si-INEPT-, ^{13}C{^{1}H}- und ^{1}H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer vermessen und intern auf das deuterierte Lösungsmittel (^{13}C, $\delta_{Referenc}$ = 54 ppm) oder auf protische Verunreinigungen im deuterierten Lösungsmittel (^{1}H, $CDHCl_2$, $\delta_{Referenc}$ = 5.31 ppm) oder extern (^{19}F: $CFCl_3$, ^{29}Si-INEPT: $SiMe_4$) kalibriert. CD_2Cl_2 wurde vor der Verwendung über P_4O_{10} destilliert.

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

Strukturbestimmung: Kristalle wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur gemountet. Alle Messungen wurden bei 173(2) K durchgeführt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073) bestimmt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)[12] und durch *full-matrix least squares*

Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*).[13] Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).[14] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden rechnerisch eingefügt. Alle Sickstoff-gebundenen Wasserstoffatome, wurden frei verfeinert.

4.2 Darstellung und Analytische Daten zu den Verbindungen

*4.2.1 N-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl-aminodichlorphosphan (**1**)*

Zu einer Lösung von 2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)anilin (2.068g, 5.0 mmol) in THF (35mL) wird unter Rühren bei RT *n*-BuLi (2.5M, 5.05mmol, 2.1 mL) über 10 min zugetropft und eine Stunde gerührt. Die erhaltene klare gelbe Lösung wird anschließend tropfenweise über ca. eine Stunde zu einer Lösung von PCl_3 (0.755g, 5.5 mmol) in THF (5 mL) bei 0 °C zugegeben, wobei eine schwach gelbe Suspension entsteht. Diese wird anschließend über Nacht (13 h) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und anschließend wird der gelbe Rückstand mit Benzol (30 mL) extrahiert und über eine Fritte (F4) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man Ar'$NHPCl_2$•CH_2Cl_2, in Form farbloser Kristalle. Nach Trocknung im Hochvakuum resultieren 1.0g (40%) **1**. Schmelzpunkt 185 °C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C, 70.03 (69.37); H, 7.44 (7.63); N, 2.72 (2.52). ^{1}H-NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 300MHz): δ = 1.08 (d, 12H, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 6.85Hz, CH_3 (*i*-Pr)), 1.21 (d, 12H, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 6.85Hz, CH_3 (*i*-Pr)), 2.615 (sept, 4H, CH(*i*-Pr)), 5.32 (s, 1H, N*H*), 7.17-7.2 (m, 3H, ArH), 7.24-7.32 (m, 4H, ArH), 7.40-7.48 (m, 2H, ArH). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 300MHz): δ = 23.22 (s, CH_3 (*i*-Pr)), 25.55 (s, CH_3 (*i*-Pr)), 31.34 (s, CH (*i*-Pr)), 122.82 (s, *C*H), 124.31 (s, *C*H), 129.70 (d, $J(^{13}C\text{-}^{31}P)$ = 2.4Hz), 130.72 (s, *C*H), 131.20 (s, *C*H), *C*H),135.62 (d, $J(^{13}C\text{-}^{31}P)$ = 4.2Hz), 138.13 (d, $J(^{13}C\text{-}^{31}P)$ = 2.9Hz), 148.38 (d, $J(^{13}C\text{-}^{31}P)$ = 4.2Hz). IR (ATR-Messung): = 3269 (m), 3055 (w) 2962 (m), 2926 (w), 2866 (w), 1590 (vw), 1574 (w), 1470 (w), 1462 (w), 1456 (m), 1435 (w), 1419 (s), 1383 (m), 1362 (m), 1327 (w), 1284 (w), 1265 (m), 1259 (m), 1249 (m), 1230 (w), 1213 (m), 1178 (m), 1103 (vw), 1082 (w), 1072 (w), 1056 (m), 1007 (w), 970 (vw), 956 (vw), 926 (s), 836 (w), 818 (vw), 804 (m), 787 (m), 781 (m), 758 (s), 753 (s), 734 (m), 704 (w), 689 (w), 666 (vw), 643 (w), 618 (vw), 586 (s), 535 (m). Raman (75 mW, 25 °C, 3000 scans, cm^{-1}): = 3300 (1), 3060 (8), 2967 (9), 2932 (10), 2910 (9), 2868 (7), 2758 (2), 2714 (2), 1593 (4), 1447 (2), 1342 (2), 1284 (4), 1046 (2), 884 (1), 439 (2). MS (EI, m/z, >10 %,): 41 (20), 45 (43), 57 (22) $[C_4H_9]^+$, 69 (18), 84 (13), 97 (10), 244 (13), 286 (24), 312 (10), 328

(24), 354 (13) [M - Dipp (= Ar' – i-Pr)]$^+$, 370 (15) [Ar'NH - *i*-Pr]$^+$, 396 (15) [Ar' - H]$^+$, 413 (100) [Ar'NH]$^+$, 470 (50) [M - *i*-Pr]$^+$, 513 (18) [M]$^+$.
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukuranalyse wurden durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhalten.

*4.2.2 N-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl-aminodichlorarsan (**2**)*

Zu einer Lösung von 2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)anilin (2.068g, 5.0 mmol) in THF (35mL) wird unter Rühren bei RT *n*-BuLi (2.5M, 5.05mmol, 2.1 mL) über 10 min zugetropft und 1 Stunde gerührt. Die erhaltene klare gelbe Lösung wird anschließend tropfenweise über ca. eine Stunde zu einer Lösung von $AsCl_3$ (1.088g, 6 mmol) in THF (5 mL) bei -30 °C zugegeben, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Diese wird anschließend über Nacht (15 h) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und dann wird der gelbe Rückstand mit Benzol (25 mL) extrahiert und über eine Fritte (F4) filtriert, wobei man eine schwach orange gefärbte Lösung erhält. Diese wird auf ca. 5mL eingeengt wobei Ar'NH$AsCl_2$•C_6H_6 in Form großer farbloser Kristalle auskristallisiert. Die Lösung wird abdekantiert und weiter eingeengt, wobei weitere schwach gelbe Kristalle erhalten werden. Trocknung im Hochvakuum ergibt 2.0 g (71%) **2**. Schmelzpunkt 194 °C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C, 64.52 (64.25); H, 6.86 (6.92); N, 2.51 (2. 27). ^{1}H-NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 250MHz): δ = 1.10 (d, 12H, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 6.88Hz, CH_3 (*i*-Pr)), 1.22 (d, 12H, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 6.88Hz, CH_3 (*i*-Pr)), 2.67 (sept, 4H, CH(*i*-Pr)), 5.40 (s, 1H, N*H*), 7.05-7.17 (m, 3H, ArH), 7.32-7.37 (m, 4H, ArH), 7.43-7.51 (dd, 2H, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 6.70Hz, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.63Hz , ArH). $^{13}C\{^1H\}$-NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 250MHz): δ = 23.55 (s, *C*H_3 (*i*-Pr)), 25.52 (s, *C*H_3 (*i*-Pr)), 31.24 (s, *C*H (*i*-Pr)), 121.14 (s, *C*H), 125.24 (s, *C*H), 127.41 (s, *C*H), 130.61 (s, *C*H), 130.68 (s, *C*H), 135.55 (s, *C*H), 141.21 (s, *C*H), 148.95 (s, *C*H). IR (ATR-Messung, 25 °C): = 3262 (m), 3054 (w) 2961 (s), 2924 (m), 2865 (m), 1585 (vw), 1572 (w), 1457 (m), 1417 (s), 1383 (m), 1362 (s), 1327 (w), 1282 (w), 1264 (m), 1248 (w), 1232 (m), 1216 (m), 1177 (w), 1104 (vw), 1086 (w), 1072 (m), 1056 (m), 1006 (w), 969 (vw), 957 (vw), 935 (w), 906 (vw), 871 (s), 832 (w), 806 (m), 785 (m), 759 (s), 752 (s), 716 (w), 689 (w), 668 (vw), 639 (vw), 586 (m), 548 (w). Raman (75 mW, 25 °C, 3000 scans, cm^{-1}): = 3324 (1), 3056 (7), 3022 (4), 2966 (10), 2932 (9), 2910 (9), 2867 (6), 2757 (2), 2710 (2), 1591 (4), 1450 (3), 1419 (2), 1344 (2), 1310 (2), 1283 (4), 1218 (2), 1173 (2), 1105 (2), 1074 (2), 1047 (2), 1006 (2), 885 (2), 637 (2), 356 (4), 156 (2). MS (EI, m/z, >10 %,): 40 (14), 43 (24), 57 (20) $[C_4H_9]^+$, 69 (10), 71

(12), 244 (22), 286 (40), 328 (37), 370 (16) [Ar'NH - *i*-Pr]$^+$, 395 (27) [Ar' - H]$^+$, 413 (100) [Ar'NH]$^+$, 557 (<1) [M]$^+$.
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukuranalyse wurden durch Kristallisation aus C_6H_6 erhalten.

*4.2.3 N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-aminodichlorstiban (**3**)*

0.262 g (1 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-anilin wird bei RT in 20 mL Toluol vorgelegt. Unter starkem Rühren werden 0.4 mL (1 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan über 5 min zugetropft, wobei eine farblose Suspension entsteht. Nach 1 Stunde Rühren lässt man den Niederschlag absetzen. Anschließend wird eine Lösung von 0.229g (1 mmol) $SbCl_3$ in 5 ml Toluol schnell zugegeben und danach sofort der Rührer eingeschaltet. Die entstandene grün-braune Suspension filtriert man nach 1 Stunde. Der Niederschlag wird verworfen und die klare sektfarbene Lösung eingeengt. Man erhält 0.41 g (0.09 mmol bzw. 90%) Mes*N(H)$SbCl_2$ in Modifikation A in Form farbloser Kristalle. Umkristallisation aus *n*-Hexan ergibt hellgelbe Kristalle der Modifikation B. Schmelzpunkt 119 °C (Zersetzung). Alternativ kann die, im ersten Reaktionsschritt erhaltene, Suspension unter Rühren zu einer Lösung von 0.229 g $SbCl_3$ in 10 mL Toluol zugetropft werden. Die weiteren Schritte sind dann identisch. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C, 47.71 (46.72); H 6.67 (6.78); N 3.09 (2.80). NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 300 MHz): ^{1}H 1.29 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.55 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 5.56 (s, 1H, N*H*), 7.38 (s, 2H, C*H*); ^{13}C{^{1}H) 31.78 ((*C*H_3)$_3$), 33.66 ((*C*H_3)$_3$), 35.20 (*C*(CH$_3$)$_3$), 36.59 (*C*(CH$_3$)$_3$), 123.75 (*C*H), 134.23 (Ar-*C*), 138.44(Ar-*C*), 146.60(Ar-*C*). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm-1): 3383 (w), 2960 (s), 2908 (w), 2872 (w), 1621 (w), 1615 (w), 1598 (w), 1557 (w), 1504 (w), 1495 (w), 1471 (m), 1463 (m), 1456 (m), 1434 (m), 1418 (m), 1393 (m), 1362 (m), 1286 (w), 1239 (m), 1221 (s), 1191 (m), 1145 (w), 1116 (m), 1062 (w), 1000 (w), 924 (w), 914 (w), 881 (s), 833 (s), 816 (w), 778 (w), 767 (w), 749 (m), 668 (m), 651 (m), 642 (m), 565 (m), 547 (m). Raman (75 mW, 25 °C, 500 Scans, cm^{-1}) 3112 (5), 2965 (10), 2914 (10), 2712 (5), 1599 (3), 1454 (2), 1422 (2), 1394 (1), 1284 (2), 1241 (2), 1200 (2), 1189 (2), 1145 (2), 1115 (1), 1020 (1), 926 (1), 833 (1), 817 (2), 779 (1), 749 (2), 571 (2), 461 (2), 413 (1), 344 (5), 315 (3), 253 (2), 206 (1). MS (ESI negative, m/z, >10 %,): 161 (21), 198 (14) [$SbCl_2$]$^-$, 369 (29), 452 (100) [M - H]$^-$.
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukuranalyse wurden durch Kristallisation aus Toluol (Modifikation A) bzw. *n*-Hexan (Modifikation B) erhalten.

*4.2.4 Bis-(N-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-amino)-chlor-stiban (**4**)*

0,523 g (2 mmol) Mes*NH_2 wird bei RT in 30 mL Toluol vorgelegt. Unter starkem Rühren werden 0,8 mL (2 mmol) 2,5 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in *n*-Hexan über 5 min zugetropft, wobei eine farblose Suspension entsteht. Nach 1 Stunde Rühren lässt man den Niederschlag absetzen. Anschließend wird eine Lösung von 0,229g (1 mmol) $SbCl_3$ in 5 mL Toluol schnell zugegeben und danach sofort der Rührer eingeschaltet. Die entstandene grün-braune Suspension filtriert man nach 1 Stunde. Der Niederschlag wird verworfen und die klare sektfarbene Lösung eingeengt. Man erhält 0,61 g (0,09 mmol bzw. 90%) $(Mes*NH)_2SbCl$ in Form von farblosen Kristallen. Schmelzpunkt 146 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C, 63.77 (64.51); H 8.92 (8.99); N 4.13 (3.70). NMR (25 °C, CD2Cl2, 300 MHz): 1H 1.30 (s, 18H, *p*-*t*Bu), 1.55 (s, 36H, *o*-*t*Bu), 5.31 (s, 2H, N*H*), 7.32 (s, 4H, C*H*); $^{13}C\{^1H\}$ 31.87 ((*C*H_3)$_3$), 33.72 ((*C*H_3)$_3$), 35.00 (*C*(CH3)$_3$), 36.40 (*C*(CH_3)$_3$), 123.54 (*C*H), 141.30(Ar-*C*), 143.48(Ar-*C*), 144.00(Ar-*C*). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3405 (w), 3393 (w), 3087 (vw), 2950 (s), 2868 (m), 1598 (w), 1493 (vw), 1476 (w), 1464 (m), 1446 (w), 1442 (s), 1392 (m), 1360 (s), 1329 (w), 1287 (w), 1263 (w), 1240 (m), 1214 (s), 1188 (m), 1170 (w), 1140 (w), 1113 (m), 1081 (w), 1026 (w), 931 (w), 923 (w), 910 (w), 877 (s), 825 (m), 811 (m), 776 (m), 736 (s), 696 (w), 665 (w), 644 (w), 621 (w), 583 (w), 565 (w), 545 (w), 529 (w). Raman (75 mW, 25 °C, 500 Scans, cm^{-1}) 3203 (1), 3053 (2), 2962 (10), 2911 (10), 2784 (2), 2711 (2), 1600 (5), 1509 (2), 1462 (4), 1433 (4), 1290 (3), 1240 (3), 1200 (3), 1143 (3), 1116 (2), 1059 (1), 1029 (2), 925 (3), 869 (1), 823 (3), 784 (2), 741 (2), 709 (1), 620 (1), 572 (3), 536 (2), 520 (2), 463 (3), 424 (2), 401 (2), 367 (2), 302 (4), 258 (3), 213 (2).
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukuranalyse wurden durch Kristallisation aus Toluol erhalten.

*4.2.5 N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-N-(trimethylsilyl)-aminodichlor-stiban (**5**)*

0,334 g (1 mmol) Mes*N(H)$SiMe_3$ wird bei RT in 20 ml Toluol vorgelegt. Unter starkem Rühren werden 0,4 mL (1mmol) 2,5 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in *n*-Hexan über 5 min zugetropft, wobei eine farblose Suspension entsteht. Nach 2 Stunden Rühren lässt man den Niederschlag absetzen. Anschließend wird eine Lösung von 0,229g (1 mmol) $SbCl_3$ in 5 mL Toluol schnell zugegeben und danach sofort der Rührer eingeschaltet. Die entstandene grün-braune Suspension filtriert man nach 1 Stunde. Der Niederschlag wird verworfen und die klare sektfarbene Lösung eingeengt. Man erhält 0,45 g (0,085 mmol bzw. 85%)

Mes*N($SiMe_3$)$SbCl_2$ in Form farbloser Kristalle. Schmelzpunkt 116 °C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C, 48.02 (48.10); H 7.29 (7.34); N 2.67 (2.43). NMR (25 °C, CD2Cl2, 300 MHz): 1H 0.30 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 1.29 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.56 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 7.47 (s, 2H, C*H*); ^{13}C{^{1}H} 5.16 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 31.52 ((*C*H_3)$_3$), 35.09 ((*C*H_3)$_3$), 35.97 (*C*(CH3)3), 38.73 (*C*(CH3)3), 126.18 (*C*H), 138.24 (Ar-*C*), 147.88 (Ar-*C*), 150.42 (Ar-*C*). Raman (75 mW, 25 °C, 500 Scans, cm^{-1}) 3080 (2), 2962 (8), 2906 (10), 2780 (2), 2713 (2), 1601 (2), 1469 (2), 1446 (2), 1400 (2), 1282 (1), 1234 (1), 1176 (2), 1137 (2), 1101 (1), 1030 (1), 927 (1), 856 (1), 817 (2), 748 (1), 712 (1), 634 (1), 571 (2), 543 (1), 466 (1), 431 (1), 397 (1), 338 (5), 313 (3), 258 (2), 215 (2). MS (EI, m/z, >5 %,): 41 (10), 57 (52) [*t*-Bu]$^+$, 73 (94) [$SiMe_3$]$^+$, 121 (6), 164 (12), 177 (14), 220 (13), 244 (19), 246 (11) [Mes* - H]$^+$, 260 (19) [Mes*NH]$^+$, 276 (71) [Mes*N$SiMe_3$ – *t*-Bu]$^+$, 318 (24) [Mes*$SiMe_3$]$^+$, 332 (100) [Mes*N($SiMe_3$)]$^+$, 525 (<1) [M]$^+$.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukuranalyse wurden durch Kristallisation aus Toluol erhalten.

*4.2.6 N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-N-(trimethylsilyl)-amino-bis-(trifluormethysulfonyl)-stiban (**6**)*

0.514 g (2 mmol) AgOTf werden in 25 mL CH_2Cl_2 bei -30 °C vorgelegt (farblose Suspension). Unter Rühren werden 0,526 g (1 mmol) Mes*N($SiMe_3$)$SbCl_2$ in 5 mL CH_2Cl_2 über 5 min zugetropft. Anschließend lässt man die Lösung über 30 min auf RT erwärmen und weitere 30 min rühren. Dann wird die Lösung filtriert, der Niederschlag verworfen und die erhaltene klare farblose Lösung konzentriert. Man erhält (0,95 mmol) Mes*N($SiMe_3$)Sb(OTf)$_2$ in Form von klaren farblosen Kristallen. Schmelzpunkt 90 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C, 36.71 (36.50); H 5.09 (5.18); N 1.86 (2.34). NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 300 MHz): ^{1}H 0.26 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 1.30 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.59 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 7.54 (s, 2H, C*H*); ^{13}C{^{1}H} 3.84 (Si(*C*H_3)$_3$), 31.40 (C(*C*H_3)$_3$), 35.49 (C(*C*H_3)$_3$), 36.32 (*C*(CH$_3$)$_3$), 38.75 (*C*(CH$_3$)$_3$), 118.53 (q, *C*F_3) 126.31 (*C*H), 131.96 (Ar-*C*), 149.41 (Ar-*C*), 149.94. Raman (75 mW, 25 °C, 500 Scans, cm^{-1}) 2970 (9), 2905 (10), 2783 (2), 2715 (2), 1600 (4), 1458 (3), 1378 (2), 1290 (2), 1236 (4), 1200 (3), 1180 (2), 1140 (4), 1093 (3), 1029 (1), 923 (2), 860 (3), 836 (3), 814, (2), 769 (4), 742 (2), 692 (1), 636 (2), 590 (2), 569 (3), 510 (2), 479 (2), 392 (2), 344 (2), 320 (3), 263 (4), 220 (3), 194 (2) MS (EI, m/z, >5 %,): 41 (7), 57 (17) [C_4H_9]$^+$, 69 (9) [CF_3]$^+$, 73 (13) [$SiMe_3$]$^+$, 77 (12), 216 (5), 230 (10),

246 (100) [Mes* - H]$^+$, 261 (57) [Mes*NH_2]$^+$, 318 (10) [Mes*$SiMe_3$]$^+$, 332 (8) [Mes*N($SiMe_3$)]$^+$, 751 (<1) [M]$^+$.
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukuranalyse wurden durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 (solvatfreie Verbindung) bzw. *n*-Hexan (*n*-Hexan-Solvat) erhalten.

*4.2.7 Ergänzende NMR-Daten zu 1,3- Bis-(trifluormethysulfonyl)-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**7**)*

Die Verbindung ist bereits in der Literatur[25] beschrieben. In Kapitel 3.5 ist eine alternative Darstellungsmethode beschrieben, die allerdings noch optimiert werden muss. Es wurden zusätzlich, zu den bekannten, einige weitere NMR-Daten bestimmt.
NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 300 MHz): ^{19}F 78.03; ^{1}H (Literaturwerte[25] sind identisch): 1.29 (s, 18H, *p-t*Bu), 1.64 (s, 36H, *o-t*Bu), 7.41 (s, 4H, C*H*); ^{13}C{^{1}H} 31.57 (*p*-C(CH_3)$_3$), 34.94 (*p*-*C*(CH_3)$_3$), 35.49 (*o*-C(CH_3)$_3$), 37.39 (*o*-*C*(CH_3)$_3$), 118.97 (q, *C*F_3), 124.68 (*C*H), 140.59 (Ar-*C*), 146.34 (Ar-*C*), 147.39 (Ar-*C*)

*4.2.8 NMR-Daten zu 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**8**)*

Eine optimierte Synthese muss noch ausgearbeitet werden (siehe Kapitel 3.5).
NMR (25 °C, CD_2Cl_2, 300 MHz): ^{1}H 1.29 (s, 18H, *p-t*Bu), 1.63 (s, 36H, *o-t*Bu), 7.33 (s, 4H, C*H*); ^{13}C{^{1}H} 31.80 (C(*C*H_3)$_3$), 35.79 (C(*C*H_3)$_3$), 36.32 (*C*(CH_3)$_3$), 38.75 (*C*(CH_3)$_3$), 124.13 (*C*H), 143.14 (Ar-*C*), 144.88 (Ar-*C*), 146.64 (Ar-*C*)

5. Anhang

5.1 Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik

Tabelle 12. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen **1** und **2**.

Verbindung	Ar'N(H)PCl_2 (**1**)	Ar'N(H)$AsCl_2$ (**2**)
Formeleinheit	$C_{30}H_{28}Cl_2NP$, CH_2Cl_2	$C_{30}H_{38}AsCl_2N$, C_6H_6
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	599.41	636.54
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	*Pbcm*	$P2_1/m$
a [Å]	8.2200(16)	8.1530(16)
b [Å]	16.460(3)	24.710(5)
c [Å]	23.590(5)	8.4840(17)
α [°]	90	90
β [°]	90	96.23(3)
γ [°]	90	90
V [$Å^3$]	3191.8(11)	1699.1(6)
Z	4	2
ρ [g cm^{-3}]	1.247	1.244
μ [mm^{-1}]	0.442	1.181
T [K]	173(2)	173(2)
gemessene Reflexe	16908	24387
unabhängige Reflexe	3406	4534
Reflexzahl	2508	3658
R_{int}	0.0298	0.0257
F(000)	1264	668
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0522	0.037
wR_2 (alle Daten)	0.1457	0.1058
GooF	1.026	1.055
Zahl der freien Parameter	204	214

Tabelle 13. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung **3** in Modifikation A und B.

Verbindung	Mes*N(H)$SbCl_2$ (**3**), Modifikation A	Mes*N(H)$SbCl_2$ (**3**), Modifikation B
Formeleinheit	$C_{18}H_{30}Cl_2NSb$	$C_{18}H_{30}Cl_2NSb$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	453.08	453.08
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/m$
a [Å]	9.4450(19	9.873(2)
b [Å]	20.090(4)	16.534(3)
c [Å]	10.785(2)	12.977(3)
α [°]	90	90
β [°]	94.37(3)	96.88(3)
γ [°]	90	90
V [$Å^3$]	2040.5(7)	2103.2(7)
Z	4	4
ρ [g cm^{-3}]	1.475	1.431
μ [mm^{-1}]	1.612	1.564
T [K]	173(2)	173(2)
gemessene Reflexe	29713	31586
unabhängige Reflexe	5935	6038
Reflexzahl	4505	5217
R_{int}	0.0417	0.0202
F(000)	920	920
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.04	0.0248
wR_2 (alle Daten)	0.0905	0.0639
GooF	1.049	1.059
Zahl der freien Parameter	243	269

Tabelle 14. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungenen **4** und **5**.

Verbindung	$(Mes^*NH)_2SbCl$ (**4**)	$Mes^*N(SiMe_3)SbCl_2$ (**5**)
Formeleinheit	$C_{36}H_{60}ClN_2Sb$, C_7H_8	$C_{21}H_{38}Cl_2NSbSi$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	723.6	525.26
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	*P*-1	$P2_1/n$
a [Å]	10.547(2)	12.767(6)
b [Å]	14.573(3)	12.816(7)
c [Å]	14.883(3)	15.170(7)
α [°]	63.89(3)	90
β [°]	77.15(3)	92.413(13)
γ [°]	85.46(3)	90
V [Å^3]	2002.1(7)	2480(2)
Z	2	4
ρ [g cm^{-3}]	1.200	1.407
μ [mm^{-1}]	0.782	1.382
T [K]	173(2)	173(2)
gemessene Reflexe	54638	24981
unabhängige Reflexe	11321	6963
Reflexzahl	9459	5600
R_{int}	0.0241	0.0238
F(000)	766	1080
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0308	0.0426
wR_2 (alle Daten)	0.0789	0.1045
GooF	1.065	1.095
Zahl der freien Parameter	451	313

Tabelle 15. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung **6** in Struktur A und B.

Verbindung	Mes*N($SiMe_3$)SbOTf2 (**6**) Strukur A	Mes*N($SiMe_3$)SbOTf2 (**6**) Struktur B (*n*-Hexan-Solvat)
Formeleinheit	$C_{23}H_{38}F_6NO_6S_2SbSi$	$C_{23}H_{38}F_6NO_6S_2SbSi$, C_3H_7
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	752.5	795.59
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	P-1
a [Å]	14.090(8)	10.548(9)
b [Å]	16.142(9)	12.856(11)
c [Å]	14.472(8)	14.857(16)
α [°]	90	77.39(3)
β [°]	90.318(11	74.60(2)
γ [°]	90	65.997(17)
V [$Å^3$]	3292(3)	1760(3)
Z	4	2
ρ [g cm^{-3}]	1.518	1.501
μ [mm^{-1}]	1.070	1.005
T [K]	173(2)	173(2)
gemessene Reflexe	83570	42168
unabhängige Reflexe	11713	11844
Reflexzahl	9679	10119
R_{int}	0.0302	0.0317
F(000)	1528	814
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0225	0.0286
wR_2 (alle Daten)	0.0564	0.0770
GooF	1.018	1.077
Zahl der freien Parameter	373	401

Tabelle 16. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen **8** und **11**.

Verbindung	(Mes*NSbCl)$_2$ (**8**)	Mes*N(H)SbCl$_2$•Mes*NH$_2$ (**11**)
Formeleinheit	$C_{36}H_{58}Cl_2N_2Sb_2$	$C_{18}H_{30}NSbCl_2$, $C_{18}H_{31}N$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	833.24	714.52
Farbe	gelb	gelb
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	P-1
a [Å]	15.325(3)	9.3590(19)
b [Å]	10.702(2)	9.969(2)
c [Å]	12.134(2)	23.067(5)
α [°]	90	92.81(3)
β [°]	100.03(3)	95.97(3)
γ [°]	90	117.15(3)
V [Å^3]	1959.7(7)	1893.3(9)
Z	2	2
ρ [g cm^{-3}]	1.412	1.253
μ [mm^{-1}]	1.540	0.894
T [K]	173(2)	173(2)
gemessene Reflexe	40560	54136
unabhängige Reflexe	8585	10894
Reflexzahl	7068	9677
R_{int}	0.0266	0.0256
F(000)	848	752
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0235	0.0339
wR_2 (alle Daten)	0.0503	0.0898
GooF	1.010	1.064
Zahl der freien Parameter	199	423

Tabelle 17. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen **9** und **10**.

Verbindung	$SbCl_3$•THF (**9**)	$SbCl_3$•$MesNH_2$ (**10**)
Formeleinheit	Cl_3Sb, C_4H_8O	Cl_3Sb, $C_{18}H_{31}N$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	300.2	489.54
Farbe	farblos	gelb
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	7.621(15)	8.9070(18)
b [Å]	11.739(2)	14.670(3)
c [Å]	10.368(2)	17.151(3)
α [°]	90	90.0
β [°]	95.57(3)	90.13(3)
γ [°]	90	90
V [$Å^3$]	923.2(3)	2241.0(8)
Z	4	4
ρ [g cm^{-3}]	2.160	1.451
μ [mm^{-1}]	3.786	1.589
T [K]	173(2)	173(2)
gemessene Reflexe	13774	41272
unabhängige Reflexe	3076	9632
Reflexzahl	2268	7261
R_{int}	0.0428	0.0209
F(000)	568	992
R_1 (R [$I > 2\sigma(I)$])	0.0286	0.0302
wR_2 (alle Daten)	0.0473	0.0767
GooF	0.993	1.040
Zahl der freien Parameter	105	315

5.2 Literaturquellen

[1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

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

[3] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.

[4] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, 74, 1245.

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

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

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

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

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

[10] E. Niecke, J. Hombeul, M. Blättner, V. von der Gönna, A. Ruban, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1996**, Thieme, Stuttgart, NewYork.

[11] R.J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P.P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.

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

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

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

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

[16] T. Busch, W. W. Schoeller, E. Niecke, M. Nieger, H.Westermann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*(24), 4334-4340.

[17] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 25-31.

[18] L. N. Markovskii, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, G. V. Reitel *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1989**, *306*(5), 1137-1140.

[19] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, G. V. Reitel, M. I. Povolotskii, L. N. Markovskii *Zhurnal Obshchei Khimii* **1989**, 59(9), 2129-2131.

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

[21] S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968 - 7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790 – 7793.

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

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

[24] M. Becke-Goehring, H. Krill *Chem. Ber*. **1961**, *90*, 1059-1063

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

[26] N. Kuhn, O. J. Scherer *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 888.

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

[28] R. Bryant, S. C. James, J. C. Jeffrey, N. C.Norman, A. G. Orpen, U. Weckenmann *Dalton Trans.* **2000**, 4007-4009.

[29] D. C. Haagenson, L. Stahl, , R. J. Staples *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4491-4493.

[30] B. Ross, J. Belz, M. Nieger *Chem. Ber*. **1990**, *123*, 975-978.

[31] M. A. Beswick, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, D. S. Wright *Polyhedron* **1998**, *17*, 745-748.

[32] M. A. Beswick, B. R. Elvidge, N. Feeder, S. J. Kidd, D.S. Wright *Chem. Commun.* **2001**, 379-380.

[33] A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright *Dalton Trans.* **1994**, 2963-2966.

[34] T. Chivers, D. J. Eisler, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10734-10742

[35] N. Burford, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, T. S. Cameron *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4013-4016.

[36] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie,* 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**

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