

**Synthese, Charakterisierung und  
Reaktivität von Gruppe-15-Biradikaloiden  
und *cyclo*-Diphosphazenen**

---



vorgelegt von

René Kuzora, geb. am 24.01.1984 in Bergen auf Rügen

Rostock, 27. März 2013

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2009 bis März 2013 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.

René Kuzora

Rostock, 27. März 2013

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Axel Schulz, für die Aufnahme in den Arbeitskreis, seine Geduld, das in mich gesetzte Vertrauen und vor allem die mir gelassenen Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas, grade zu Beginn, als lange noch nicht klar war, in welche Richtung es gehen würde.

Des Weiteren gilt besonderer Dank Herrn Dr. Alexander Villinger, nicht nur für die vielen Strukturanalysen und für die Einarbeitung in die Einkristalldiffraktometrie, sondern auch für sein großes chemisches Wissen, das mir im Labor sehr oft weiterhalf.

Weiterhin möchte ich meinem Diplomanden Christian Godemann für die geleistete Arbeit bezüglich der Arsenverbindungen im Rahmen dieser Arbeit danken.

Dank gilt allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für all die kleinen und großen Dinge, die das alltägliche Arbeiten vereinfachten und den Arbeitsalltag auch mal etwas auflockerten.

Außerdem danke ich dem kompletten analytischen Service des Instituts für Chemie sowie des LIKATs für die Analytik. Besonders ist hier nochmal die Abteilung der Physikalischen Chemie für die Bereitstellung des Ramangeräts, Dr. Jabor Rabeah (LIKAT) für die EPR-Messungen sowie Dr. Serhiy Demeshko (Universität Göttingen) für die SQUID-Messungen zu nennen.

Dank geht auch an alle meine Kommilitonen und Freunde für die sehr schöne Zeit in und außerhalb der Universität. Insbesondere Marleen möchte ich für die schönen Zeiten danken, die auch mal von der Chemie ablenkten. Ich werde unser tägliches Mittagessen vermissen.

Meinen Eltern und meinen Großeltern, aber auch meinem Bruder kann ich gar nicht genug danken für ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht, grade zu Beginn des Studiums und zum Ende der Diplomarbeit und überhaupt.

Mein größter Dank aber gilt Katja, für ihre Geduld, ihr Vertrauen und ihre Ruhe, die ich sehr häufig in Anspruch nahm. Ich freue mich riesig auf alles Weitere, was nun auf uns zukommt...

*Für Katja*

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden ausgewählte Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Reduktion von Dichlor-*cyclo*-dipnictadiazanen vorgestellt. In diesem Zusammenhang wurden Reduktionen in Abhängigkeit sterisch anspruchsvoller Schutzgruppen mit ausgewählten Reduktionsmitteln untersucht. Im Speziellen wird die Synthese und Charakterisierung des ersten 1,3-Diphospha-2,4-diaza-*cyclo*-butan-1,3-diyls beschrieben, welches sowohl aromatischen als auch biradikaloiden Charakter besitzt. Seine Reaktivität wurde an einzelnen Oxidations- und Additionsreaktionen genauer untersucht. Darüber hinaus wurde versucht, die erhaltenen Ergebnisse auf die schweren Homologe der 15. Gruppe zu übertragen. So konnte zusätzlich das 1,3-Diarsa-2,4-diaza-*cyclo*-butan-1,3-diyl, das erste As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Biradikaloid, dargestellt werden. Des Weiteren wird die Synthese und Charakterisierung neuer *cyclo*-Diphosph(V)azen-Addukte [R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und deren Oligomerisationsverhalten in Gegenwart von Lewis-Basen beschrieben

## Summary

This thesis describes the reduction of dichloro-*cyclo*-dipnictadiazanes. In this context reductions depending on sterically demanding protecting groups with selected reducing agents were investigated. Especially the synthesis and characterization of the first 1,3-diphospha-2,4-diazane-*cyclo*-butane-1,3-diyl, which possesses both aromatic and biradicaloid character, are described. Its reactivity was further investigated towards some oxidation and addition reactions. Moreover it was attempted to transfer the results on the higher homologues. Additionally the 1,3-diarsa-2,4-diazane-*cyclo*-butane-1,3-diyl, the first As<sub>2</sub>N<sub>2</sub> biradicaloid, was prepared.

Furthermore the synthesis and characterization of adducts of *cyclo*-diphosph(V)azenes [R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and their oligomerization behavior in presence of Lewis bases were reported.

---

**Inhaltsverzeichnis**

1. Aufgabenstellung .....	1
2. Allgemeiner Teil .....	2
2.1. Abkürzungen.....	2
2.2. Maßeinheiten.....	3
2.3. Übersicht der verwendeten Schutzgruppen.....	4
2.4. Allgemeine Experimentelle Informationen.....	5
2.4.1. Arbeitstechnik und Materialien.....	5
2.4.2. Analysemethoden.....	5
2.4.3. Strukturbestimmung.....	6
3. Kenntnisstand.....	7
3.1. <i>Cyclo</i> -1,3-Diphospha-2,4-diazane.....	7
3.2. Reduktion von Phosphor-Chlor-Bindungen.....	10
3.3. Biradikale und Biradikaloide .....	13
3.4. <i>Cyclo</i> -Diphosph(V)azene.....	17
4. Ergebnisse und Diskussion.....	19
4.1. Auf dem Weg zum biradikaloiden $[P(\mu\text{-NR})_2]$ .....	19
4.1.1. Reduktion von $[ClP(\mu\text{-NHyp})_2]$ mit Lithium.....	19
4.1.2. Reduktion von $[ClP(\mu\text{-NHyp})_2]$ mit Titanocenverbindungen.....	23
4.1.3. Synthese und Eigenschaften des Phosphorbiradikaloids $[P(\mu\text{-N}Ter)_2]$ .....	26
4.1.4. Synthese und Eigenschaften des Arsenbiradikaloids $[As(\mu\text{-N}Ter)_2]$ .....	34
4.1.5. Reduktion von $[ClAs(\mu\text{-N}Ter)_2]$ mit Lithium.....	39
4.2. Reduktion von $[ClP(\mu\text{-NR})]$ in Abhängigkeit des sterischen Restes .....	43
4.2.1. Vergleich des Terphenyl- und Hypersilylrestes in Bezug auf die Reduktion .....	43
4.2.2. Verwendung der Dimethylphenylgruppe.....	44
4.2.3. Verwendung der Diisopropylphenylgruppe.....	47
4.2.4. Reduktion des monomeren $Mes^*\text{-N=P-Cl}$ .....	49
4.3. Oxidation der Biradikaloide $[E(\mu\text{-N}Ter)_2]$ (E = P, As).....	51

---

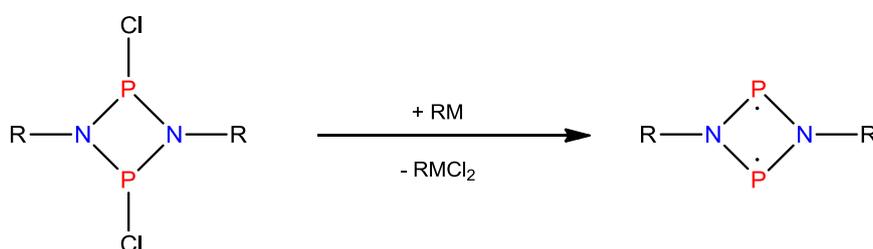
---

4.3.1. Das Sauerstoffderivat des Phosphorbiradikaloids.....	52
4.3.2. Die Schwefel-, Selen- und Tellur-Derivate des Phosphorbiradikaloids .....	55
4.3.3. Die Chalkogen-Derivate des Arsenbiradikaloids.....	60
4.4. Reaktion von $[P(\mu-NR)]_2$ mit Mehrfachbindungen und Silbersalzen .....	64
4.4.1. Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid.....	64
4.4.2. Reaktion mit Aceton .....	68
4.4.3. Reaktion mit Acetonitril.....	71
4.4.4. Reaktion mit <i>N,N'</i> -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid .....	73
4.4.5. Reaktion mit Silbersalzen .....	75
4.5. Vom <i>cyclo</i> -Diphosphazen zum Polymer.....	78
4.5.1. Synthese neuer <i>cyclo</i> -Diphosphazen-Addukte.....	78
4.5.2. Molekülstrukturen der <i>cyclo</i> -Diphosphazen-Addukte .....	84
4.5.3. Baseninduzierte Oligomerisation von $[R_1R_2PN]_2 \cdot (GaCl_3)_2$ .....	88
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	94
6. Anhang .....	99
A1. Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Verbindungen .....	99
A2. Kristallographische Daten zu den Verbindungen.....	128
7. Literatur.....	137

---

# 1. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, die Reduktion von 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanen in Abhängigkeit sterisch anspruchsvoller Schutzgruppen und mit Hilfe ausgewählter Reduktionsmittel zu untersuchen. Die Eigenschaften der erhaltenen Syntheseprodukte sollten anhand gängiger Analysemethoden (Einkristallröntgenstrukturanalyse, Raman-, IR- und NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie, Schmelzpunkt /DSC) untersucht und diskutiert werden.



**Schema 1.** Reduktion von 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan zu einem  $6\pi$ -Elektronensystem (R = organischer Rest; RM = Mg,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ ,  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ ).

Im Vordergrund stand dabei die Synthese des biradikaloiden 1,3-Diphospha-2,4-diazacyclo-butan-1,3-diyls (Schema 1) und die Untersuchung seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, in Verbindung mit Rechnungen zur Struktur. In diesem Zusammenhang sollten neben den gängigen Analysemethoden zusätzlich EPR- und SQUID-Messungen durchgeführt werden. Die Reaktivität des Biradikaloids wurde im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf seinen biradikaloiden Charakter mit verschiedenen Reagenzien untersucht. Des Weiteren sollten die Ergebnisse für die Reduktion von Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazanen auf die schwereren Pnictogene (Arsen, Antimon, Bismut) übertragen und untersucht werden.

Weiterhin sollte eine Reihe neuer *cyclo*-Diphosph(V)azen-Addukte synthetisiert und charakterisiert werden. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Synthese des  $[\text{MePhPN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$ , welches als Precursor zur Synthese von polymeren  $[\text{MePhPN}]_n$  eingesetzt werden sollte. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde die Modellverbindung  $[\text{Ph}_2\text{PN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  herangezogen.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. Abkürzungen

*Tabelle 1.* Verwendete Abkürzungen.

AO	Atomorbital	LS	Lewis-Säure
Ar	Aryl	Me	Methyl
Ar'	2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-phenyl	Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
ber	berechnet	Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	MO	Molekülorbital
CI	chemische Ionisation	MS	Massenspektrometrie
COD	1,5-Cyclooctadien	<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl	NAO	<i>natural atomic orbital</i>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
dia	diamagnetisch	Np	Neopentyl = 2,2-Dimethylpropyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	OM	Oxidationsmittel
Dmp	2,6-Dimethylphenyl	Ph	Phenyl
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	ppm	<i>parts per million</i>
Dsi	Bis(trimethylsilyl)methyl	$r_{\text{kov}}$	Kovalenzradius
EA	Elementaranalyse	$r_{\text{vdW}}$	van-der-Waals-Radius
EI	Elektronenstoß-Ionisation	RM	Reduktionsmittel
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>	RT	Raumtemperatur
ESI	Elektrospray-Ionisation	SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
Et	Ethyl	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether	Ter	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	THF	Tetrahydrofuran
Hyp	Hypersilyl = Tris(trimethylsilyl)silyl	Üs	Überschuss
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	UV-VIS	<i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>
IR	Infrarot-Spektroskopie	VB	Valenzbindungstheorie
LB	Lewis-Base	Zer	Zersetzung
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>		

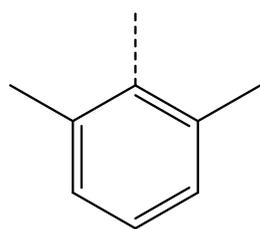
## 2.2. Maßeinheiten

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

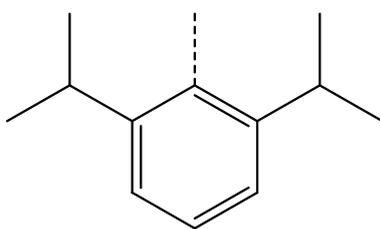
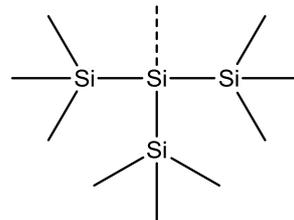
**Tabelle 2.** Vom SI-System abweichende Einheiten.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Masse	u	Absolute Molekülmasse	$1 \text{ u} = 1.660538921(73) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Zeit	d	Tage	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
Energie	kcal	Kilokalorien	$1 \text{ kcal} = 4186.8 \text{ J}$
	J	Joule	$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
Magnetische Flussdichte	T	Tesla	$1 \text{ T} = \text{kg A}^{-1} \text{ s}^{-2}$

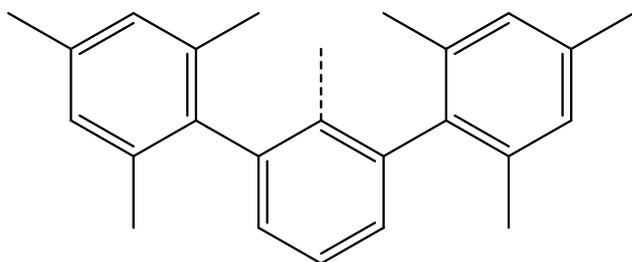
### 2.3. Übersicht der verwendeten Schutzgruppen



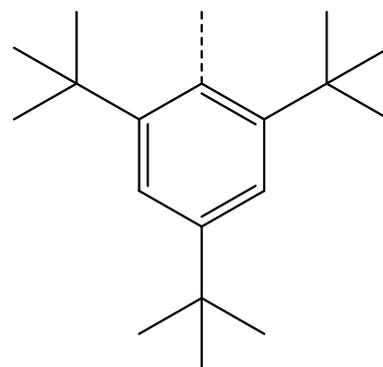
Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl

Hyp = Tris(trimethylsilyl)silyl



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

Mes\* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

**Abbildung 1.** Übersicht der verwendeten Schutzgruppen in Reihenfolge des größer werdenden sterischen Anspruchs.<sup>[1,2]</sup>

## 2.4. Allgemeine Experimentelle Informationen

### 2.4.1. Arbeitstechnik und Materialien

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

Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Diethylether, Anisol wurden über Na/Benzophenon und *n*-Hexan über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet. Acetonitril, Aceton und Tetrachlormethan wurden über Calciumhydrid getrocknet. Dichlormethan wurde über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet.<sup>[3]</sup> Alle Lösemittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert.

[CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>, [CIP( $\mu$ -Nter)]<sub>2</sub>, [ClAs( $\mu$ -Nter)]<sub>2</sub> und [ClSb( $\mu$ -Nter)]<sub>2</sub> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[4,5,6]</sup> [CIP( $\mu$ -NDmp)]<sub>2</sub> und [CIP( $\mu$ -NDipp)]<sub>2</sub> wurden nach einer neuer Synthesemethode aus dem Arbeitskreis Schulz dargestellt (unveröffentlicht). Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa) wurde ebenfalls nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[7]</sup> [Cp<sub>2</sub>TiCl]<sub>2</sub> wurde durch Reduktion von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (99.5 %, Alfa Aesar) mit Mangan und anschließender Sublimation erhalten. CS<sub>2</sub> wurde über Quecksilber entschwefelt und anschließend über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> destilliert. Magnesium (99 %, Merck) und Lithium (99 %, Merck), wurden unter Argon gelagert. Magnesium, Lithium, Bis(trimethylsilyl)acetylen (99 %, Merck), Schwefel (99 %, Apolda), Selen (99 %, Merck), Tellur (99 %, Alfa Aesar), KMnO<sub>4</sub> (98 %, Merck) und AgCl (99 %, Merck) wurden wie erhalten eingesetzt. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und Ag(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)·CH<sub>3</sub>CN wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[8,9]</sup> MePhPCl, Me(Dmp)PCl und Ph(*o*-Tol)PCl wurden nach Literaturvorschrift hergestellt,<sup>[10]</sup> Ph<sub>2</sub>AsCl ebenfalls.<sup>[11]</sup> <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PCl (99 %, Fluka) wurde vor Gebrauch frisch destilliert. GaCl<sub>3</sub> (99.99 %, Sigma-Aldrich) wurde eingesetzt wie erhalten.

### 2.4.2. Analysemethoden

NMR: <sup>13</sup>C-, <sup>13</sup>C DEPT-, <sup>19</sup>F-, <sup>29</sup>Si INEPT-, <sup>31</sup>P-, <sup>77</sup>Se-, <sup>125</sup>Te- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 250, 300 oder 500 gemessen und intern auf die

deutერიerten Lösemittel ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta_{\text{reference}} = 54$  ppm) oder die protischen Verunreinigungen der deutერიerten Lösemittel ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDHCl}_2$ :  $\delta_{\text{reference}} = 5.32$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ :  $\delta_{\text{reference}} = 7.16$  ppm) oder extern kalibriert ( $^{125}\text{Te}$ :  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ,  $^{77}\text{Se}$ :  $\text{SeMe}_2$ ,  $^{31}\text{P}$ : 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ ,  $^{29}\text{Si}$ :  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $^{19}\text{F}$ :  $\text{CFCl}_3$ ).  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet,  $\text{C}_6\text{D}_6$  über Na/Benzophenon. **IR**: Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR Einheit. **Raman**: Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul zur Messung der Raman-Spektren. Die Anregung erfolgte durch ein Nd:YAG-Laser (1064 nm). In der Dry-Box wurden luftempfindliche Proben in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. **Elementaranalyse**: C/H/N/S-Analysator Thermoquest Flash EA 1112. **Schmelzpunkte**: optische Bestimmung erfolgte mit einem EZ-Melt, Stanford Research Systems. Heizrate 20 °C/min. **MS**: Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron. **DSC**: DSC 823e von Mettler-Toledo, Heizrate 20 °C/min. **UV-VIS**: Lambda 2 UV/VIS Spektrometer von Perkin Elmer

**SQUID-Messungen**: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden auf einem *Quantum-Design* MPMS XL-5 SQUID Magnetometer, ausgerüstet mit einem 5 Tesla Magneten, innerhalb eines Temperaturbereich von 295 bis 2.0 K in einem magnetischen Feld von 0.5 Tesla durchgeführt. Die gepulverten Proben wurden in einer Geltasche mit einem antimagnetischen Probenhalter fixiert. Alle erhaltenen Daten wurden in Bezug auf den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters und der Geltasche korrigiert.

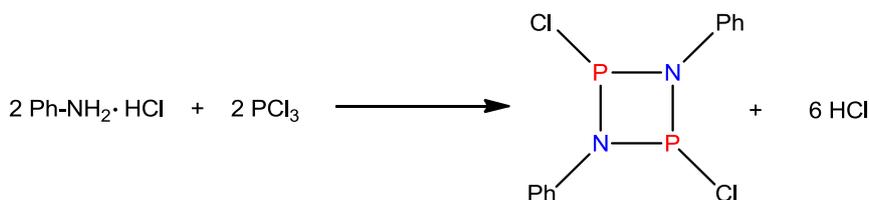
### 2.4.3. Strukturbestimmung

Kristalle wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben (sofern nicht anders angegeben) wurden während der Messung auf 173 K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit)  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ) gemessen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)<sup>[12]</sup> und durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*).<sup>[13]</sup> Semi-empirische Absorptions-Korrekturen wurden angewendet (*SADABS*).<sup>[14]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet.

### 3. Kenntnisstand

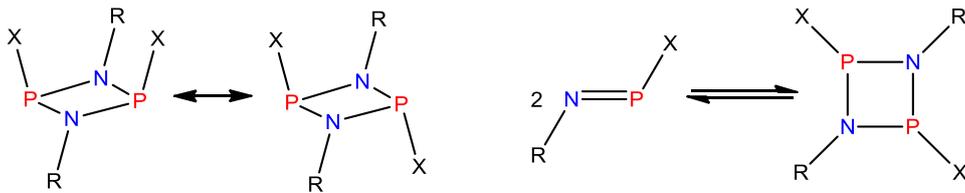
#### 3.1. *Cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane

Viergliedrige Ringe des Typs  $[XP(\mu\text{-NR})_2]_2$ , die alternierend Phosphor(III) und Stickstoff enthalten, werden *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane genannt (X = Halogen, R = organischer Rest; alter Name: 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidin).<sup>[15]</sup> Phosphor(III)-Stickstoff-Heterocyclen sind schon seit längerem bekannt. Bereits Ende des 20. Jahrhunderts gelang Michaelis und Schroeter erstmals die Synthese eines *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazans.<sup>[16]</sup> Dabei setzten sie Anilinhydrochlorid mit einem Überschuss Phosphortrichlorid um (Schema 2). Sie nannten die dabei erhaltende Verbindung „Phosphaazobenzolchlorid“, da sie davon ausgingen, die monomere Spezies  $C_6H_5-N=P-Cl$  isoliert zu haben. Die mögliche Existenz des Dimers, die, wie heute bekannt, die stabile Form darstellt, wurde von ihnen nur in einer Fußnote vermerkt.



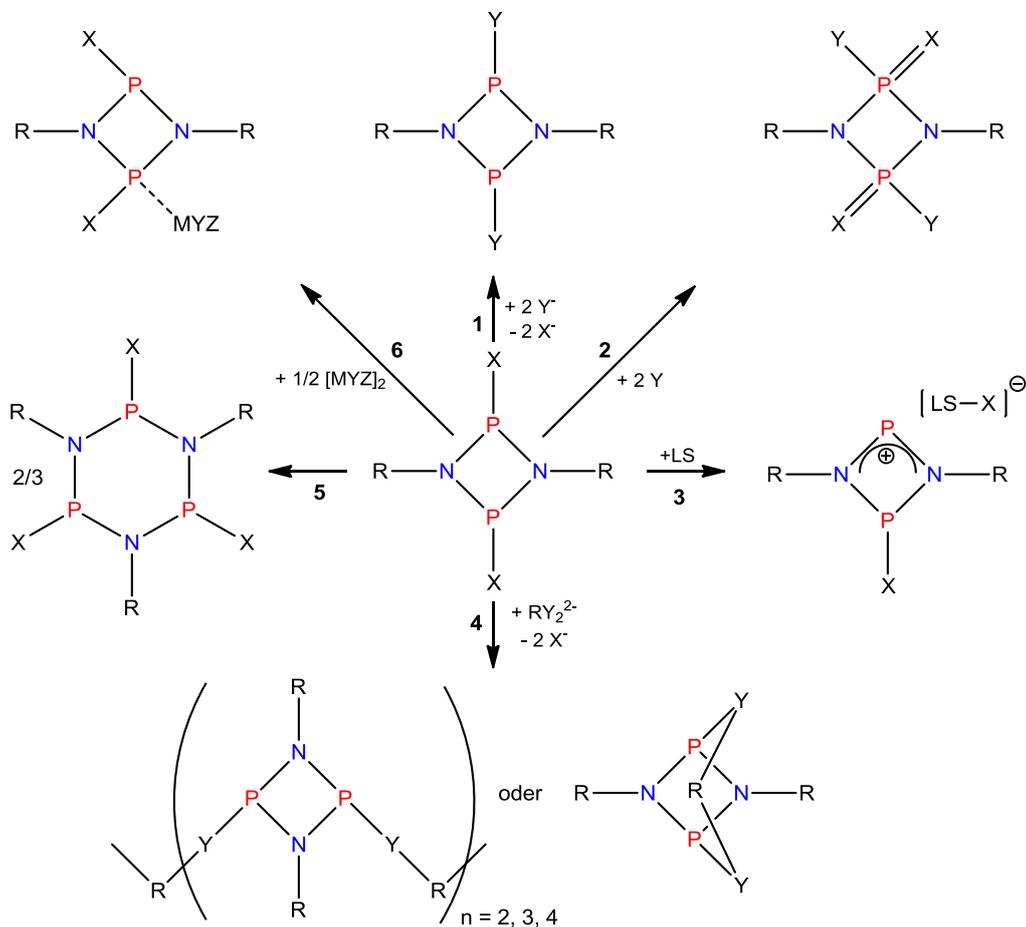
**Schema 2.** Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-diphenyl-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan.<sup>[16]</sup>

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an Untersuchungen zum Thema der *cyclo*-Diphosphadiazane durchgeführt. Teil dieser Untersuchungen waren unter anderem die *cis/trans*-Isomerie, wobei das *cis*-Isomer meist das thermodynamisch stabile und das *trans*-Isomer das kinetisch stabile Produkt darstellt,<sup>[17]</sup> sowie das Gleichgewicht der dimeren *cyclo*-Diphosphadiazanspezies mit dem monomeren Iminophosphan (Schema 3).<sup>[18,19,20]</sup> Für die Chlor-substituierten Derivate gelang es bisher nur in einem Fall, das Iminophosphan als Monomer zu stabilisieren.<sup>[21]</sup> Niecke und Mitarbeiter nutzen hierzu als sterisch anspruchsvolle Gruppe einen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylrest (= Supermesityl = Mes\*).



**Schema 3.** Links: Darstellung der *cis/trans*-Isomerie. Rechts: Monomer-Dimer-Gleichgewicht zwischen Iminophosphan und *cyclo*-Diphosphadiazan (R = organischer Rest, X = Halogen).

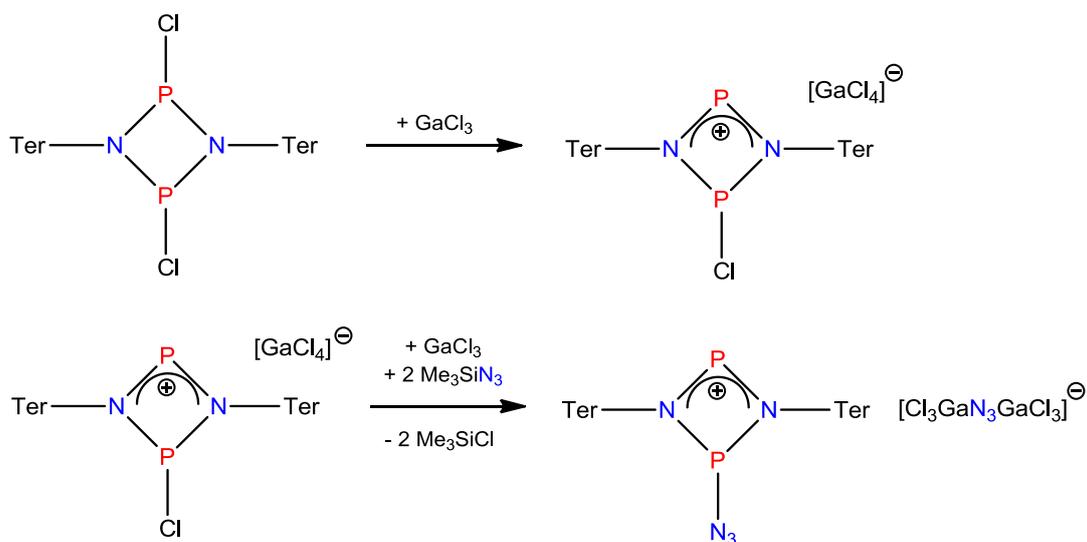
Die Chemie der *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane ist sehr facettenreich und wurde in den letzten Jahren sehr gut untersucht. Eine Übersicht dazu ist in Schema 4 gegeben.<sup>[15]</sup>



**Schema 4.** Übersicht über die Chemie der *cyclo*-Diphosphadiazane (R = organischer Rest): **1.** Nukleophile Substitutionen (z. B. X = Halogen; Y = Halogen, Pseudohalogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aminogruppe), **2.** Oxidationen (z. B. X = Halogen oder org. Rest; Y =  $1/2 O_2$ ,  $1/8 S_8$ ,  $1/x Se_x$ ), **3.** Reaktion mit Lewis-Säuren (z. B. X = Cl; LS =  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$ ), **4.** Intra- und intermolekulare Überbrückung des  $P_2N_2$ -Ringssystems (z. B. X = Halogen;  $RY_2$  = difunktionale Amino-, Alkoxy-, Sulfidgruppe), **5.** Oligomerisation (z. B. Ringerweiterung durch Lewis-Säuren; X = Halogen oder org. Rest), **6.** Koordination von Übergangsmetallen (Vielfalt an möglichen Komplexen hier nicht darstellbar, Beispiel hier: X = org. Rest; M = Rh, Ir; Y = Cl; Z = COD).

Bekannt sind unter anderem Reaktionen mit Oxidationsmitteln (genaueres siehe Kapitel 4.3) und eine Vielzahl an nukleophilen Substitutionen des Chloratoms am Ringphosphoratom. Intra- und intermolekulare Überbrückungen erhält man in der Regel durch Umsetzung mit difunktionalen Alkoholen oder Aminen. Des Weiteren spielen *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane eine bedeutende Rolle in der präparativen Phosphor-Stickstoff-Chemie, da sie gute Ausgangsstoffe für die Synthese von polycyclischen anorganischen und metallorganischen Verbindungen darstellen.<sup>[15,22]</sup>

Auch unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich seit Längerem mit der Synthese und der Chemie dieser Stoffklasse. Hervorzuheben sind an dieser Stelle die Arbeiten zum Thema der *cyclo*-Diphosphadiazeniumkationen, die zuvor nur in NMR-Studien beobachtet werden konnten.<sup>[23]</sup> 2008 gelang es erstmals, eine solche Verbindung mit Hilfe von Galliumtrichlorid als Lewis-Säure und eines sterisch anspruchsvollen Terphenylrestes zu isolieren und vollständig zu charakterisieren (Schema 5). Sowohl das Chlor- als auch das Azid-substituierte Kation konnten synthetisiert werden.<sup>[24]</sup>

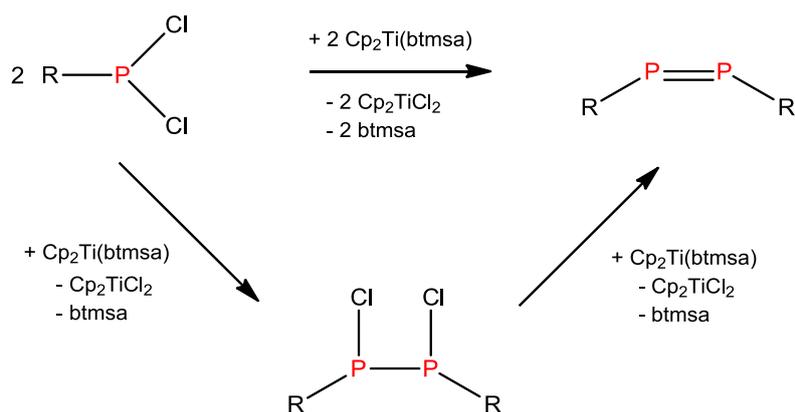


**Schema 5.** Synthese der ersten isolierten *cyclo*-Diphosphadiazeniumkationen nach Schulz *et al.*<sup>[24]</sup>

Neben den 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanen konnten sämtliche homologe Verbindungen des Arsen,<sup>[25]</sup> Antimon<sup>[26]</sup> und Bismut<sup>[27]</sup> in den letzten Jahren dargestellt werden, deren Chemie im Vergleich zu den Phosphorverbindungen jedoch noch recht wenig untersucht ist, da ihre Synthese bis vor Kurzem nur aufwändig und in geringen Ausbeuten gelang.<sup>[6]</sup>

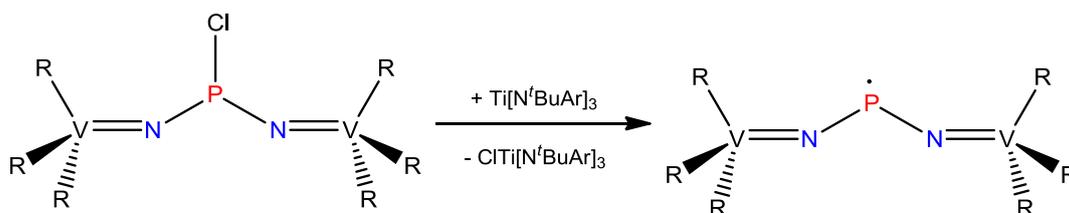
### 3.2. Reduktion von Phosphor-Chlor-Bindungen

Die Reduktion von Phosphor-Chlor-Bindungen hängt zum einen stark von der Umgebung des Phosphors, zum anderen von der Wahl des Reduktionsmittels ab. Eine in der präparativen Chemie gängige Reduktion ist die von Chlorphosphanen zu Phosphorwasserstoffen mittels einer Hydridquelle wie z. B. Lithiumaluminiumhydrid.<sup>[28]</sup> Ein weiteres Anwendungsgebiet ist unter anderem die Synthese von Diphosphenen. Erstmals gelang dies der Gruppe um Yoshifuji 1981, indem sie 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyldichlorphosphan mit elementarem Magnesium reduzierten und dabei das rote  $\text{Mes}^*-\text{P}=\text{P}-\text{Mes}^*$  erhielten. Im Allgemeinen lässt sich die dehalogenierende Kupplung von Halogenphosphanen durch Reduktionsmittel wie z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallen (Magnesium, Lithium, Natrium), Natriumnaphthalenid, Organolithiumverbindungen, Bis(trimethylsilyl)quecksilber, bivalenten Germanium- und Zinnverbindungen oder elektronenreichen Olefinen erreichen.<sup>[29,2a-b]</sup> Eine weitere elegante Methode zur reduktiven Synthese von Diphosphenen ist die Verwendung des Reduktionsmittels  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ <sup>[30]</sup> ( $\text{btmsa} = \text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{acetylen}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ ) mit einem reaktiven  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ -Fragment versteckt in dem  $\eta^2$ -verknüpften  $\text{btmsa}$ -Komplex.<sup>[7]</sup> In Abhängigkeit der Stöchiometrie und der sterischen Eigenschaften der Dichlorphosphate erhält man unterschiedliche Syntheseprodukte (Schema 6).



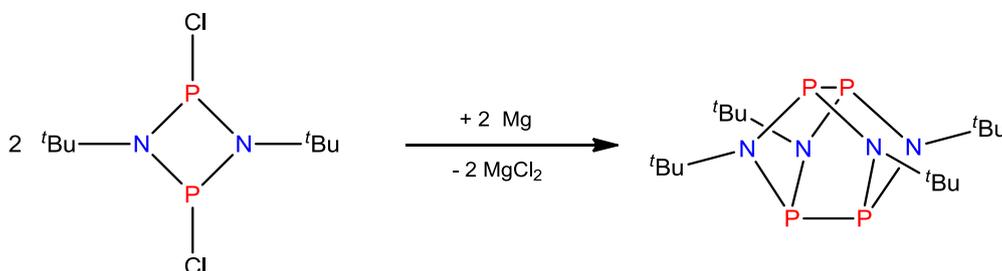
**Schema 6.** Reaktion von Dichlorphosphanen mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  in Abhängigkeit der Stöchiometrie ( $\text{R} = \text{Mes}^*$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ ).<sup>[30]</sup>

Einsatz finden Titanverbindungen als Reduktionsmittel unter anderem auch in der Synthese eines neutralen Phosphorradikals  $[\cdot\text{P}\{\text{NV}[\text{N}(\text{Np})\text{Ar}]_3\}_2]$  (Np = Neopentyl =  $\text{Me}_3\text{CCH}_2$ , Ar = 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), welches durch zwei Nitridovanadiumtrisamino-Liganden über ein  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Redoxsystem resonanzstabilisiert wird. In diesem Fall kommt der  $\text{Ti}[\text{N}^t\text{BuAr}]_3$ -Komplex<sup>[31]</sup> als Chloratomfänger zum Einsatz (Schema 7).<sup>[32]</sup>



**Schema 7.** Synthese des neutralen Radikals  $[\cdot\text{P}\{\text{NV}(\text{R})_3\}_2]$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{Np})\text{Ar}$ ).<sup>[32]</sup>

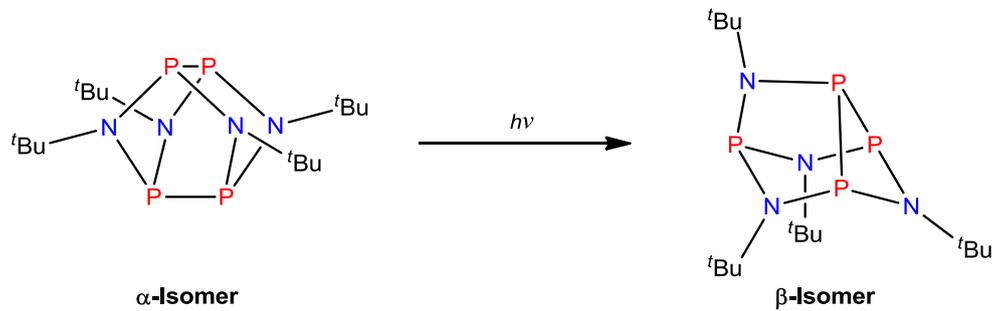
In Anbetracht der Aufgabenstellung dieser Arbeit ist natürlich die Reduktion von Phosphor-Chlor-Bindungen innerhalb der 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazane von großem Interesse. Wie bereits erwähnt, wurde in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an Untersuchungen zur Reaktion von *cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazanen getätigt (Schema 4). Über die Reduktion solcher Systeme findet man in der Literatur dagegen bisher sehr wenig, einzig die Reduktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$  mit Magnesium, beschrieben durch Paine *et al.*, ist bis dato bekannt (Schema 8).<sup>[33]</sup> Man erhält hierbei eine achtgliedrige Käfigverbindung  $\text{P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ , deren Strukturmotiv analog zum Tetraschwefeltetranitrid,  $\text{S}_4\text{N}_4$ , ist.<sup>[34]</sup>



**Schema 8.** Synthese der achtgliedrigen Käfigverbindung  $\text{P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$  nach Paine *et al.*<sup>[33]</sup>

Dabei handelt es sich um das  $\alpha$ -Isomer des  $\text{P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ , welches sich auf photochemischen Wege in das  $\beta$ -Isomer überführen lässt (Schema 9).<sup>[35]</sup> Dieses ist über

den reduktiven Syntheseweg bisher nur bei höheren Temperaturen im Gemisch mit dem  $\alpha$ -Isomer beobachtet worden.



**Schema 9.** Photochemische Umwandlung des  $\alpha$ - $P_4(N^tBu)_4$  in sein  $\beta$ -Isomer.<sup>[35]</sup>

### 3.3. Biradikale und Biradikaloide

Die Untersuchung von Radikalen trägt maßgebend zum Wissen der Bildung und Spaltung von Bindungen bei. Klassische kohlenstoffzentrierte Radikale sind im Allgemeinen bisweilen nur als kurzlebige Intermediate bekannt, was deren Isolierung und Charakterisierung als schwierig gestaltet.<sup>[36]</sup> Noch enger mit der Bindungsbildung und -spaltung sind Biradikale verknüpft. Biradikale im Speziellen sind Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen in zwei entarteten nicht-bindenden Molekülorbitalen, die nahezu unabhängig voneinander agieren.<sup>[37]</sup> Diese lassen sich vereinfacht in zwei Gruppen einteilen: i) delokalisierte Biradikale (sogenannte „Nicht-Kekulé“-Moleküle: definiert als Strukturen, denen mindestens eine Bindung der nach den Standardvalenzregeln erwarteten fehlt),<sup>[38]</sup> z. B. Trimethylenmethan (TMM)<sup>[39a]</sup> und Tetramethylenethan (TME);<sup>[39b]</sup> ii) lokalisierte Biradikale mit zwei wohldefinierten radikalischen Unterstrukturen, die nicht über ein klassisches  $\pi$ -System konjugiert sind, z. B. *cyclo*-Pentan-1,3-diyl (CP(1,3))<sup>[40a]</sup> und *cyclo*-Butandiyl (CB)<sup>[40b]</sup> (Abbildung 2).

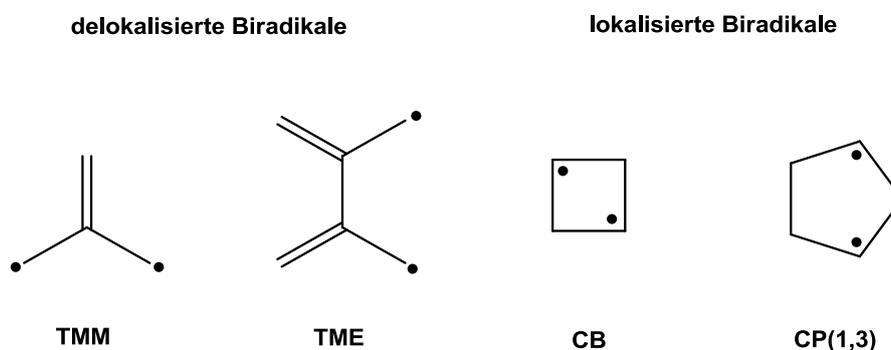


Abbildung 2. Typische Beispiele delocalisierter und lokalisierter Biradikale.

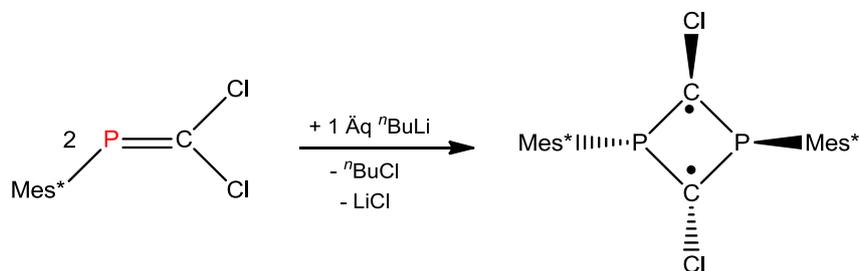
Die ungepaarten Elektronen befinden sich in allen genannten Radikalen in  $\pi$ -Orbitalen und die individuellen Spins können entweder zu einem Triplett- (TMM, TME, CB) oder Singulettgrundzustand (CP(1,3)) koppeln. Ein *open-shell*-Singulettzustand für CBs wurde lediglich als Übergangszustand bei der Ringinversion von Bicyclo[1.1.0]butanen postuliert.<sup>[41]</sup>

Für *cyclo*-Butandiyl kann anhand des MO-Diagramms gezeigt werden, dass durch die *through-space*-Wechselwirkung der beiden radikalischen p-Orbitale eine vergleichsweise große HOMO-LUMO-Lücke entsteht.<sup>[36c]</sup> Eine weitere Wechselwirkungen mit

den  $\pi$ -symmetrischen Orbitalen der verbrückenden Methylengruppen führen zu einem fast degenerierten Orbitalsystem. In Abhängigkeit der elektronischen Situation kann entweder ein Singulett- oder ein Triplettspinzustand erhalten werden. In organischen Biradikalen, wie *cyclo*-Butandiyl ist die Lücke zwischen den beiden Zuständen relativ gering. Berechnungen für CB zeigen, dass der Unterschied bei  $\Delta E_{S-T} = +1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  zugunsten des Triplettzustands liegt.<sup>[36c]</sup> Der energetisch günstigere Triplettzustand für kohlenstoffzentrierte Biradikale führt dazu, dass sie nur als extrem kurzlebige Spezies mittels Methoden wie EPR-Spektroskopie beobachtet werden können.

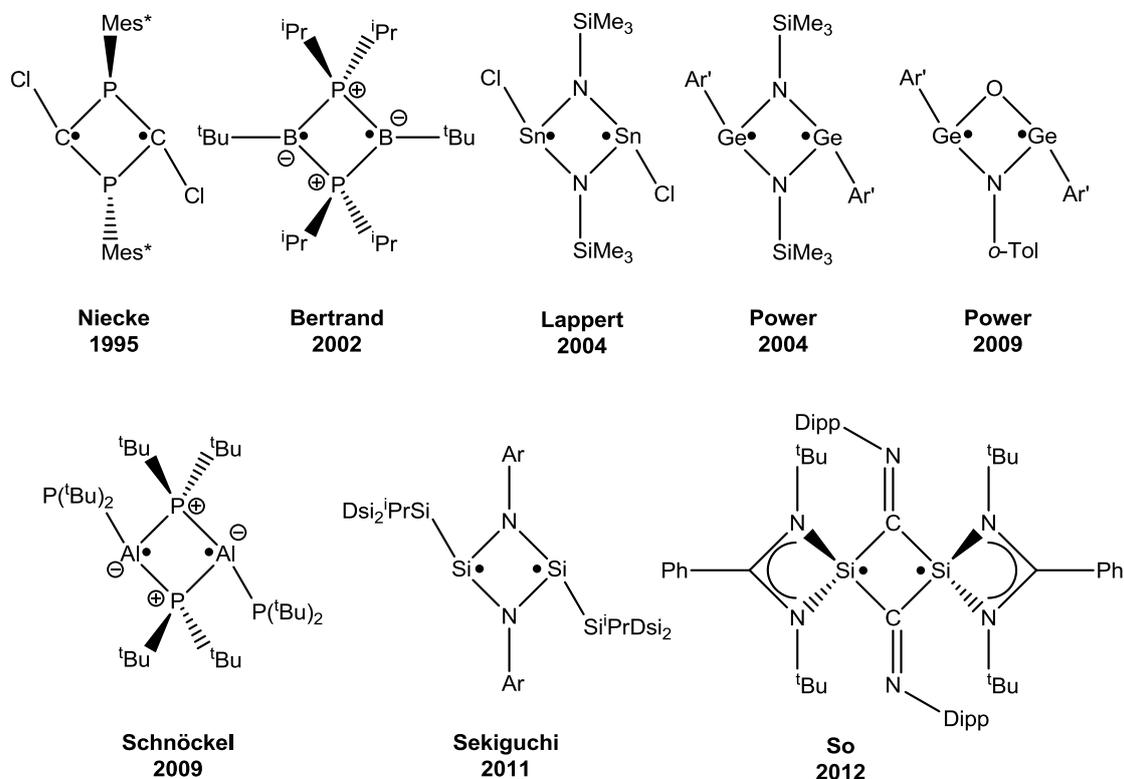
Eine Stabilisierung von Biradikalen ist möglich durch Einführen sterisch anspruchsvoller Substituenten, die eine Bindungsbildung oder Dimerisierung verhindern, Delokalisation oder die Substitution der Kohlenstoffatome durch Hauptgruppenelemente. Dies geschieht jedoch auf Kosten des Biradikalcharakters und eine Bezeichnung solch stabilisierter Systeme als Biradikaloide erscheint geeigneter.<sup>[42]</sup> Rechnungen zufolge erweisen sich in dieser Hinsicht gespannte bicyclo[1.1.0]butananaloge Verbindungen der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei als geeignet, da diese Systeme über eine hohe Ringspannung und intrinsisch kleine  $\sigma$ -Bindungsenergien verfügen.<sup>[43]</sup>

In den letzten zwei Dekaden gelang es erstmals, Biradikaloide in größeren Mengen zu synthetisieren und zu isolieren. Ein Meilenstein gelang Niecke *et al.* mit der Synthese des  $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$  und verschiedener Derivate,<sup>[44]</sup> die als isolobale Analoga des  $\text{S}_2\text{N}_2$  angesehen werden.<sup>[45]</sup> Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten eines Dichlorphosphaalkens mit einem Äquivalent  ${}^n\text{BuLi}$  bei  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  und langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man das Niecke-Biradikaloid (Schema 10).



**Schema 10.** Synthese des biradikaloiden 1,3-Diphospha-*cyclo*-butan-2,4-diyls nach Niecke.<sup>[44]</sup>

Ein weiterer wichtiger Schritt in der Chemie der Biradikaloide gelang der Gruppe um Bertrand mit der Synthese des  $[\text{}^t\text{BuB}(\mu\text{-P}^i\text{Pr}_2)]_2$  (Abbildung 3).<sup>[46]</sup>



**Abbildung 3.** Darstellung der bisher isolierten cyclischen Biradikaloide.

Die Synthese von  $[\text{}^t\text{BuB}(\mu\text{-P}^i\text{Pr}_2)]_2$  gelang durch Reaktion von 1,2-Dichlor-1,2-di-*tert*-butyldiboran mit zwei Äquivalenten des sekundären Lithiumphosphids  $\text{LiP}^i\text{Pr}_2$  in guten Ausbeuten. Hierbei wurde das  $(\text{RP})_2(\text{CR})_2$ -Strukturmotiv der Niecke-Biradikaloide isoelektronisch durch eine  $(\text{R}_2\text{P})_2(\text{BR})_2$ -Einheit ersetzt und die an den Boratomen lokalisierten Elektronenspins sind zu einem Singulettgrundzustand gekoppelt.

Ersetzt man, ausgehend vom  $\text{S}_2\text{N}_2$ , den Stickstoff isolobal durch eine ER-Gruppe und den Schwefel durch eine NR-Gruppe gelangt man zu den isovalenzelektronischen experimentell bekannten Spezies  $[\text{RE}(\mu\text{-NR}')_2]$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Der Gruppe um Lappert gelang erstmals 2004 die Synthese des zinnanalogen  $[\text{ClSn}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ -Biradikaloids durch eine Reaktion von  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-Cl})]_2$  mit Silbercyanat.<sup>[47]</sup> Im gleich Jahr konnten Power *et al.* durch Umsetzung der alkinanalogen Germaniumverbindung  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  mit Trimethylsilylazid im Überschuss zum  $[\text{Ar}'\text{Ge}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ -Biradikaloid gelangen.<sup>[48]</sup> 2009 waren es wieder Power *et al.*

denen in einer Reaktion der Germaniumverbindung  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  diesmal mit  $\text{ONC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  die Synthese der unsymmetrischen oxo/imido-überbrückten Spezies  $\text{Ar}'\text{Ge}(\mu\text{-O})(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3)\text{GeAr}'$  gelang.<sup>[49]</sup> Erst parallel zu unserer Arbeit gelang es Sekiguchi *et al.* die fehlende siliziumanaloge Verbindung  $[\text{RSi}(\mu\text{-NAr})]_2$  aus der Reaktion eines Tetrasila-2-yne mit einem Azobenzol zu isolieren.<sup>[50]</sup> Kürzlich konnten So *et al.* eine Verbindung, die nur aus Elementen der 14. Gruppe besteht, herstellen, wobei hier die Stabilisierung über Liganden erfolgt.<sup>[51]</sup> Alle genannten Verbindungen haben gemein, dass sie keine Signale in der EPR-Spektroskopie zeigen, was auf einen Singulettgrundzustand hinweist. Dies wird durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt.

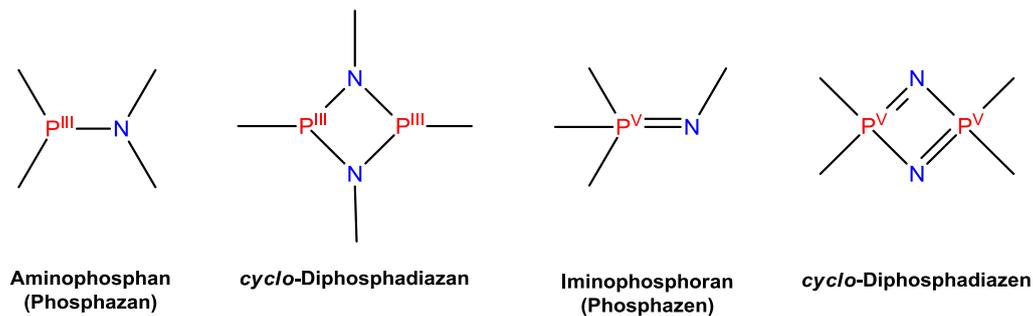
Des Weiteren besonders nennenswert ist die Arbeit von Schnöckel *et al.*, die mit dem  $[\text{RAl}(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)]_2$  ( $\text{R} = \text{P}'\text{Bu}_2$ ) das Gebiet der Biradikaloide erweiterten und an diesem Intermediat den  $\sigma$ -Bindungsbildungsprozess zum bicyclischen  $[\text{Al}_2(\text{P}'\text{Bu}_2)_4]$  beschrieben.<sup>[52]</sup> In Einklang mit sowohl quantenchemischen Rechnungen, aber auch der Kristallstrukturanalyse und den Synthesebedingungen konnte  $[\text{RAl}(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)]_2$  als Triplettmolekül bestimmt werden.

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

*Zitat frei nach J. A. Berson.<sup>[53]</sup>*

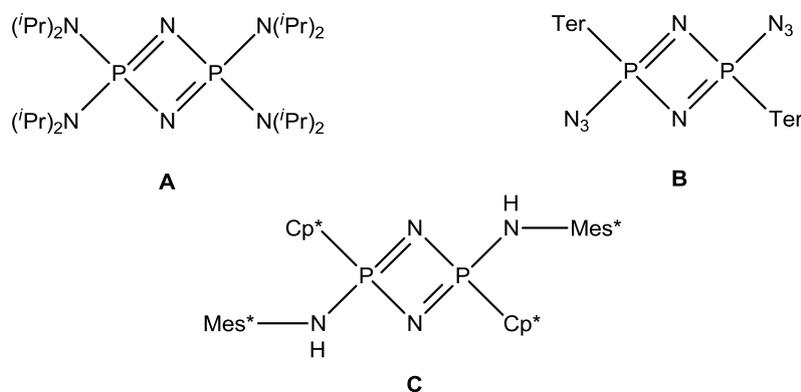
### 3.4. *Cyclo-Diphosph(V)azene*

Im Gegensatz zu den Phosphazanen mit Phosphor in der Oxidationsstufe III und einer Phosphor-Stickstoff-Einfachbindung, handelt es sich bei den Phosphazenen um binäre PN-Systeme mit Phosphor in der Oxidationsstufe V und Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungen (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Darstellung ausgewählter binärer PN-Systeme.

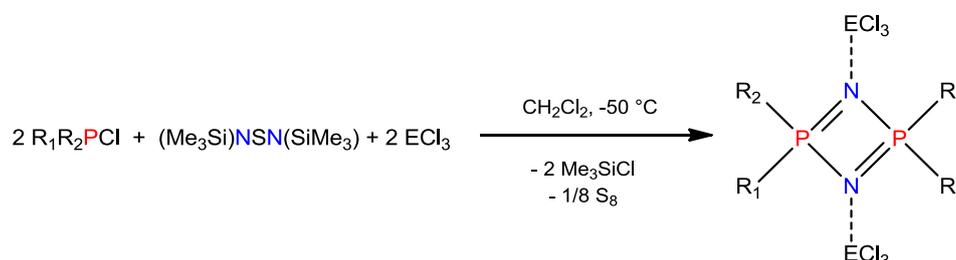
Vor allem die Polyphosphazene, als größte Gruppe anorganischer Makromoleküle, spielen eine sehr wichtige Rolle in der chemischen Industrie.<sup>[54]</sup> Durch ihr breites Anwendungsspektrum finden sie Einsatz in vielen alltäglichen Plasten z. B. als Faser, Gewebe, Rohren, Filme oder aber auch als Material für Organersatzteile. Für die Herstellung von Polyphosphazenen sind wiederum niedermolekulare cyclische Phosphazensysteme von Bedeutung.<sup>[55]</sup>



**Abbildung 5.** Strukturell charakterisierte *cyclo*-Diphosph(V)azene: **A** Bertrand, Majoral *et al.*,<sup>[56]</sup> **B** Wehmschulte *et al.* (Ter = 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl),<sup>[57]</sup> **C** Niecke *et al.* (Mes\* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl, Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl).<sup>[58]</sup>

Die erste Synthese eines cyclischen Phosphazensystems reicht zurück auf 1834, als Liebig und Wöhler das cyclische Hexachlortriphosphazen ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>3</sub> als Hauptprodukt aus einem Reaktionsgemisch von Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid gewinnen konnten.<sup>[59]</sup> Bislang ist eine Vielzahl an *cyclo*-Tri-, *cyclo*-Tetra- und *cyclo*-Polyphosphazenen bekannt,<sup>[60]</sup> jedoch nur eine geringe Anzahl an *cyclo*-Diphosphazenen (Abbildung 5). Das erste *cyclo*-Diphosphazen wurde 1984 von Bertrand *et al.* synthetisiert und kann als erstes stabiles „Heterocyclobutadien“ betrachtet werden.<sup>[56]</sup> Durch gezielte Photolyse eines Azidophosphans ( $(\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3$ ) erhielten sie das *cyclo*-Diphosphazen **A**. Verbindung **B** wurde von Wehmschulte *et al.* als Nebenprodukt bei der Darstellung des entsprechenden Bisazidophosphans durch teilweise Zersetzung unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur erhalten.<sup>[57]</sup> Durch trockene Thermolyse des Azidophosphans  $\text{Cp}^*\text{P}(\text{N}_3)\text{N}(\text{H})\text{Mes}^*$  im Vakuum konnte das *cyclo*-Diphosphazen **C** hergestellt werden, welches in einem Tautomeriegleichgewicht mit dem korrespondierenden *cyclo*-Diphosphazan  $[(\text{Mes}^*\text{N})(\text{Cp})\text{P}(\mu\text{-NH})]_2$  im Verhältnis 9:1 vorliegt.<sup>[58]</sup> Allen drei Synthesewegen gemein sind Azide als Ausgangsstoff und die Bildung des jeweiligen *cyclo*-Diphosphazens unter Freisetzung von molekularem Stickstoff.

Vor wenigen Jahren wurde im Arbeitskreis Schulz ein neuer, eleganter Syntheseweg zur Darstellung von *cyclo*-Diphosphazenen vorgestellt.<sup>[61]</sup> Durch Umsetzung von Chlorphosphanen mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid in Gegenwart einer Lewis-Säure wie  $\text{GaCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  gelang unter Eliminierung von Trimethylsilylchlorid und Schwefel die Synthese von *cyclo*-Diphosphazen-Addukten (Schema 11).



**Schema 11.** Synthese von *cyclo*-Diphosphazen-Addukten nach Schulz *et al.* ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$ ,  $\text{E} = \text{Ga}$ ,  $\text{Al}$ ;  $\text{R}_1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Cl}$ ,  $\text{E} = \text{Al}$ ).<sup>[61]</sup>

Erst kürzlich berichtete Bertrand über die Isolierung des monomeren  $\text{R}_2\text{PN}$ , einen formalen Nitridophosphan(V), stabilisiert durch Bis(imidazolidin-2-iminato-Reste).<sup>[62]</sup>

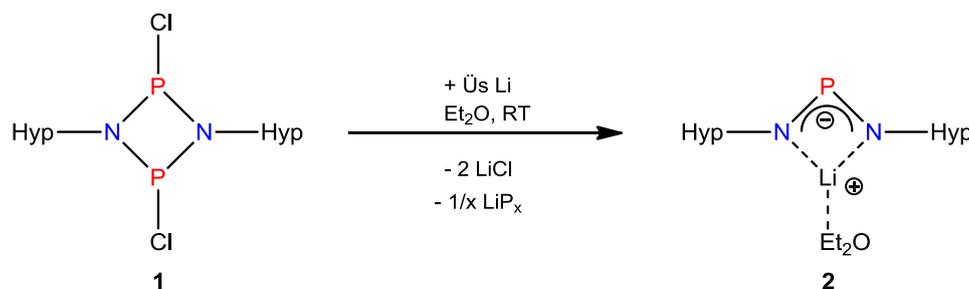
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Auf dem Weg zum biradikaloiden $[P(\mu\text{-NR})]_2$

Wie bereits erwähnt, beschrieben Paine *et al.* als Erste und bis dato auch als Einzige die Reduktion eines 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans.<sup>[33]</sup> Bei der Umsetzung von  $[ClP(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$  mit Magnesium erhielten sie die achtgliedrige Käfigverbindung  $P_4(N^t\text{Bu})_4$  (Schema 8). Es stellte sich somit die Frage nach dem Einfluss des Reduktionsmittels und der Größe der Schutzgruppe, ob z. B. durch Einführung einer größeren Schutzgruppe eine Dimerisierung zum  $P_4N_4$ -System verhindert werden kann. In diesem Zusammenhang wurde  $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**, Hyp = Hypersilyl = Tris(trimethylsilyl)silyl), welches sich leicht in größeren Mengen synthetisieren lässt,<sup>[4]</sup> in einer ersten Reaktion mit Lithium reduziert. In Bezug auf den Tolman-Winkel ist die Hypersilylgruppe sterisch deutlich anspruchsvoller als die *tert*-Butylgruppe (192 vs. 124°).

#### 4.1.1. Reduktion von $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit Lithium

Die Reaktion von  $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) mit Lithium führte unerwarteter Weise zu einem 1,3-Diaza-2-phosphaallylssystem (**2**) (Schema 12). Solche Diazaphosphaallyl-Lithiumkomplexe wurden bereits von Lappert<sup>[63]</sup> beobachtet und von Niecke *et al.*<sup>[64]</sup> in der Reaktion von  $R\text{-(H)N=P=N-Aryl}$  ( $R = \text{CPh}_3$ , 1-Ad,  $^t\text{Bu}$ ; Aryl =  $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ) mit  $^n\text{BuLi}$  erstmals isoliert.



**Schema 12.** Reaktion von **1** mit einem Überschuss an Lithium.

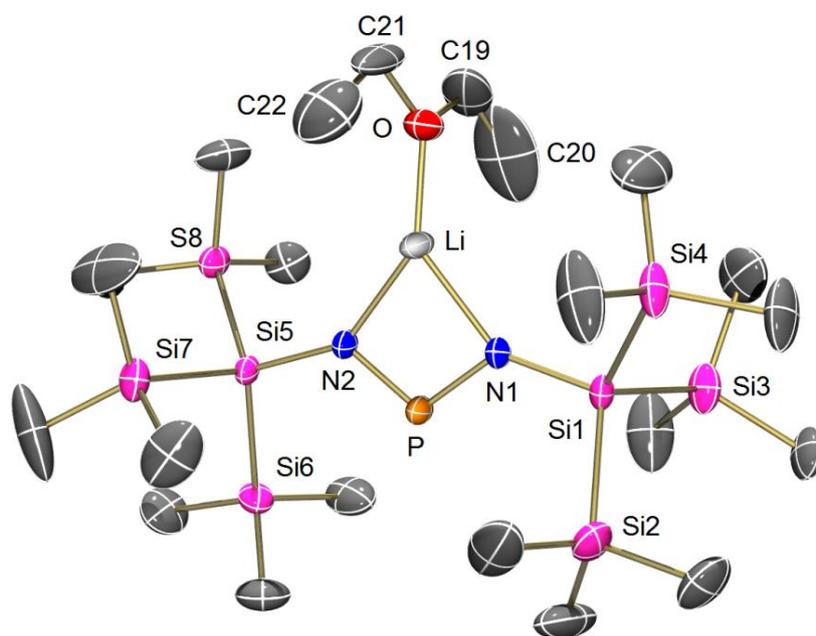
Nach zweitägigem Rühren von **1** in Diethylether bei Raumtemperatur mit einem fünffachen Überschuss an Lithium verfärbt sich die anfangs farblose Suspension mit der Zeit orange. Das Allylsystem lässt sich durch Extraktion mit *n*-Hexan in nahezu quantitativer Ausbeute (> 95 %) als oranger Feststoff isolieren. In welcher Form das Phosphoratom aus dem P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring entfernt wird, konnte bisher nicht geklärt werden, da dieses weder im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum noch durch andere gängige Analysemethoden nachweisbar ist. Es wird vermutet, dass es in Form von Lithiumphosphid, LiP<sub>x</sub>, bei der Filtration abgetrennt wird. Der Zersetzungspunkt von **2** liegt bei vergleichsweise niedrigen 98 °C, bei dem durch Entweichen des Diethylethers das Allylsystem an Stabilität verliert (vgl. monomere und dimere Form des Niecke-Allylsystems Li[R–N–P=N–Mes\*]: monomere Etherkomplex, R = CPh<sub>3</sub>, T<sub>Zer</sub> = 165 - 170 °C; dimere Form, R = <sup>t</sup>Bu, T<sub>Zer</sub> > 260 °C).<sup>[64]</sup> Das Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist mit einer Verschiebung von 401.5 ppm weit tieffeldverschoben (vgl. Li[R–N–P=N–Mes\*] (R = CPh<sub>3</sub>, 1-Ad, <sup>t</sup>Bu): δ(<sup>31</sup>P) = 350 - 380 ppm).<sup>[64]</sup> Dies ist auf die Hypersilylgruppen zurückzuführen, die im Vergleich zu üblichen Alkyl- und Arylschutzgruppen mehr Elektronendichte in den P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring doniert.

### ***Molekülstruktur der Verbindung 2***

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer auf –40 °C gekühlten gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten. Die Verbindung Li(Et<sub>2</sub>O)[P(NHyp)<sub>2</sub>] (**2**) kristallisiert in Form oranger Kristalle ohne weitere Lösemittelmoleküle in der monoklinen Raumgruppe *P2/n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Innerhalb des Moleküls findet man eine Fehlordnung der Lithium-Ethereinheit über zwei Lagen mit einer Besetzung von 0.56 zu 0.44, welche unter anderem Auswirkung auf die Genauigkeit der Strukturparameter der NPN-Einheit hat. In Abbildung 6 ist die Molekülstruktur der Hauptlage dargestellt. Das Allylsystem bildet mit dem Lithium eine Ebene (Abweichung 3°). Das Lithiumatom ist dabei verzerrt trigonal planar von den beiden Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom des Diethylethers umgeben und der N–P–N-Winkel ist mit 106.9(1)° größer als für die Niecke-Verbindungen (vgl. Li(Et<sub>2</sub>O)[Ph<sub>3</sub>C–N–P=N–Mes\*]: N–P–N 101.9(3)°).<sup>[64]</sup> Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen sind mit 1.585(2) und 1.586(2) Å denen der Niecke-Verbindung nahezu identisch (vgl. Li(Et<sub>2</sub>O)[Ph<sub>3</sub>C–N–P=N–Mes\*]: N–P 1.598(6) und 1.587(6) Å).<sup>[64]</sup> Sie liegen damit deutlich im Bereich der Summe der Kovalenzradien für

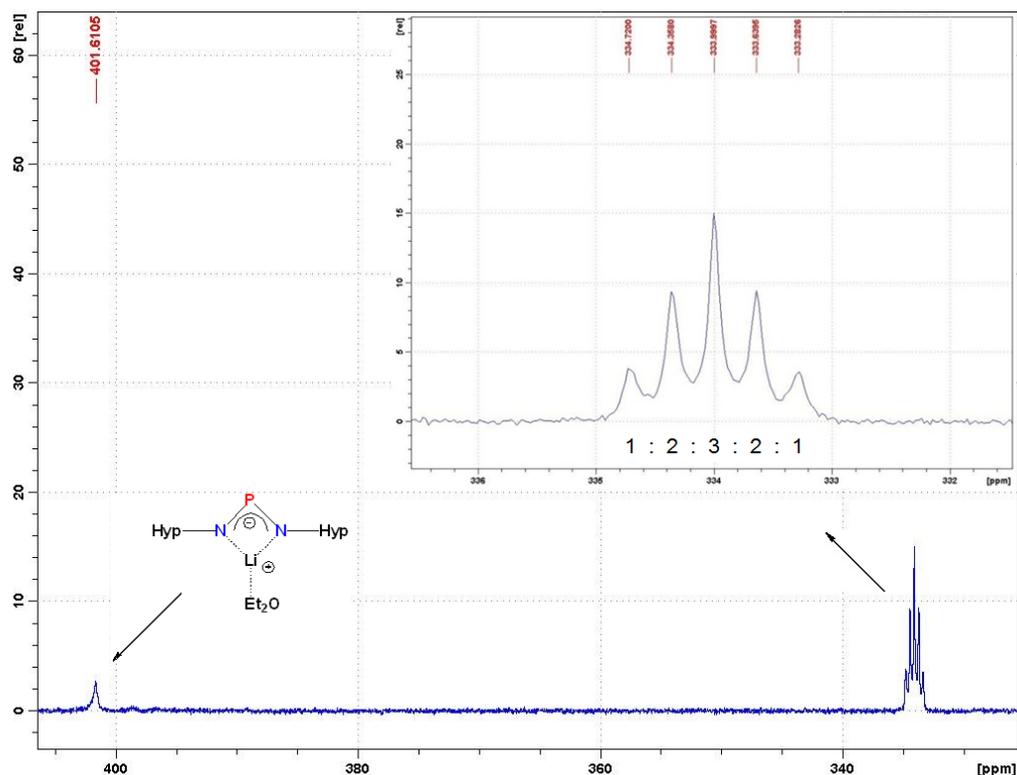
eine Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Dies und die Planarität des Si–N=P=N–Si-Gerüsts sprechen für die Ausbildung eines 4-Elektronen-3-Zentren- $\pi$ -Bindungssystems. Die Bindungslängen Li–N sowie Li–O unterscheiden sich in beiden Lagen deutlich, liegen aber in ähnlichen Bereichen wie die des Niece-Allylsystems (vgl. Li(Et<sub>2</sub>O)[Ph<sub>3</sub>C–N–P=N–Mes\*]: N1–Li 1.97(2), N2–Li 1.98(2) und Li–O 1.95(2) Å).<sup>[64]</sup> Des Weiteren sind C⋯H van-der-Waals-Wechselwirkungen des Diethylethers mit benachbarten Hypersilylgruppen innerhalb des Kristalls zu beobachten.



**Abbildung 6.** ORTEP-Darstellung von **2** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Li1–N2 2.01(7), Li1–N1 2.05(6), Li1⋯P1 2.53(6), N1–P1 1.585(2), N2–P1 1.586(2); N1–P1–N2 106.9(1).

### **Beobachtung auftretender Intermediate**

Für die Reduktion von [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (**1**) mit Lithium werden im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment während der Reaktion insgesamt drei Verbindungen beobachtet. Neben dem Signal für den Ausgangsstoff bei 257 ppm und der Resonanz für das 1,3-Diaza-2-phosphaallylssystem bei 401 ppm wird zusätzlich ein Quintett bei 334 ppm mit einer Kopplung von 42 Hz detektiert (Abbildung 7).



**Abbildung 7.** Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu beobachtendes Intermediat bei 334 ppm. Ausgangsstoff  $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  nicht dargestellt ( $\delta(^{31}\text{P}) = 257$  ppm).

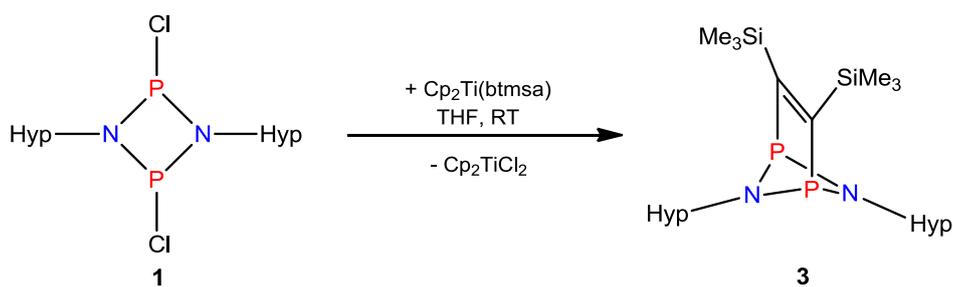
Da nach ausreichender Reaktionszeit nur das Produkt bei 401 ppm nachweisbar ist, muss es sich bei der Resonanz bei 334 ppm um ein Intermediat während der Reduktion handeln. Zu diesem Zeitpunkt der Versuche konnte noch nicht geklärt werden, um welche Art von Intermediat es sich genau handelte, da eine Isolierung der Substanz an dieser Stelle nicht möglich war. Erste Vermutungen der Bildung eines „nackten“  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierrings, welche sich zu einem späteren Zeitpunkt erhärteten und sich später auch bestätigen ließen (siehe Abschnitt 4.1.2), ergaben sich aus dem beobachteten Kopplungsmuster. In Abbildung 7 sieht man bei 334 ppm die Resonanz für das Intermediat als Quintett mit einem Verhältnis von 1:2:3:2:1. Das Kopplungsmuster ist mit dem von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum identisch. Es kommt zur einer Kopplung der  $^{31}\text{P}$ -Atome mit zwei  $^{14}\text{N}$ -Atomen (Isotopenhäufigkeit 99.6 %,  $I(^{14}\text{N}) = 1$ ) die meist nur in Fällen hoher Symmetrie auftritt. Wie bereits erwähnt war es an dieser Stelle nicht möglich, das Intermediat aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, da dieses durch das überschüssige Lithium weiter zum Allylsystem reduziert wird, und auch die Frage nach dem Verbleib des aus dem Ringsystem entfernten Phosphoratoms konnte nicht

beantwortet werden. Die Suche nach einem milderen Reduktionsmittel führte im nächsten Schritt zu Titanocenverbindungen der Oxidationsstufe II und III.

#### 4.1.2. Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit Titanocenverbindungen

Wie Arbeiten aus den Arbeitskreisen Schulz und Rosenthal bereits zeigten, ist  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  ein geeignetes Reduktionsmittel zur P–P-Bindungsbildung ausgehend von Dichlorphosphanen.<sup>[30]</sup> Vorteil gegenüber elementaren Metallen als Reduktionsmittel ist das einfache stöchiometrische Arbeiten durch eine homogene Reaktionsführung.

Die Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  ergibt das btmsa-überbrückte Additionsprodukt  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{btmsa})$  (**3**) (Schema 13). In Abhängigkeit des Lösemittels ergibt sich eine unterschiedliche Stöchiometrie der Reaktanten. In THF wird ein Äquivalent  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  zur Reduktion benötigt, da das Titan(II) bis hin zum Titan(IV) oxidiert wird. In Diethylether dagegen findet eine Oxidation des Titans nur bis zur Oxidationsstufe III statt, so dass ein zusätzliches Äquivalent benötigt wird. Die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom Lösemittel wurde für Metallocene wie z. B. Ferrocen bereits sehr gut untersucht.<sup>[66]</sup> Das formale Redoxpotential ( $E^\circ$ ) für  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$  in THF ist ebenfalls bekannt ( $E^\circ = -0.80 \text{ V}$ ),<sup>[67]</sup> jedoch wurden keine Vergleichswerte für Diethylether gefunden. Das formale Redoxpotential für **1** in THF muss schlussfolgernd oberhalb  $-0.80 \text{ V}$  liegen.



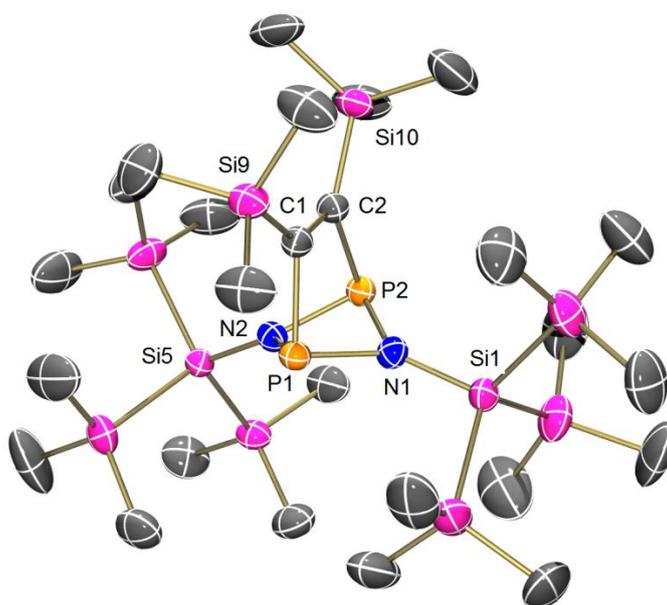
**Schema 13.** Reaktion von **1** mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ .

Die anfangs gelb-braune THF-Lösung aus **1** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  verfärbt sich im Verlauf der Reaktion aufgrund des ausfallenden  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$  zu einer roten Suspension. Durch Extraktion mit *n*-Hexan erhält man  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{btmsa})$  (**3**) als gelben Feststoff in sehr

guten Ausbeuten (> 90 %). Verbindung **3** zeigt eine Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 297 ppm; ein Intermediat lässt sich während der Reaktion nicht beobachten. Der Schmelzpunkt liegt bei 122 °C, eine Zersetzung findet ab ca. 175 °C statt.

### Molekülstruktur der Verbindung **3**

Verbindung **3** kristallisiert in Form gelber Kristalle ohne Lösemittelmoleküle aus *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.



**Abbildung 8.** ORTEP-Darstellung von **3** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–N1 1.742(1), P1–N2 1.723(1), P2–N1 1.733(3), P2–N2 1.739(2), P1...P2 2.442(1), P1–C1 1.936(3), P2–C2 1.934(3), C1–C2 1.343(4), Si1–N1 1.759(1), Si5–N2 1.765(1); N1–P1–N2 83.5(1), P1–N1–P2 89.3(1), P1–N2–P2 89.7(1), P1–N1–Si1 133.6(1), P2–N1–Si1 137.0(1), N1–P1–P2–N2 139.48(1).

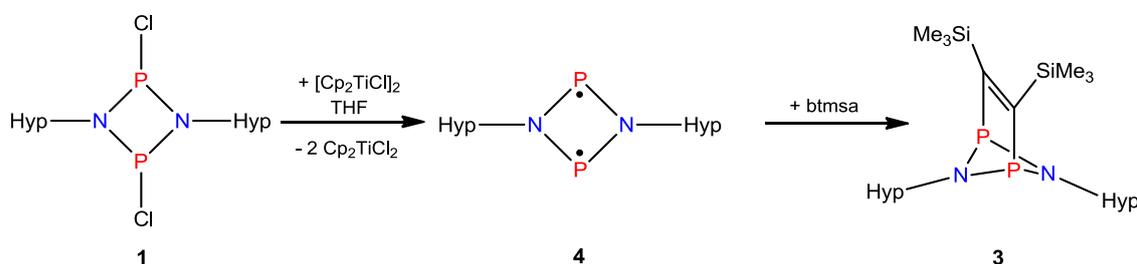
Der  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring in Verbindung **3** nimmt eine Schmetterlingskonformation ein, wobei der N1–P1–P2–N2-Diederwinkel 139.4° beträgt. Dieser weicht im Vergleich zu später präsentierten überbrückten  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Systemen mit am stärksten von der Planarität ab. Die P–N-Bindungslängen liegen mit 1.72 - 1.74 Å im typischen Bereich für *cyclo*-Diphosphadiazane ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$  Å).<sup>[65]</sup> Der Phosphor-Phosphor-Abstand ist mit 2.44 Å verhältnismäßig kurz (vgl.  $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})]_2$ : P...P 2.61 Å;  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22$  Å),<sup>[5,65]</sup> was auf die Überbrückung des Vierrings

zurück-zuführen ist. Überlappungseffekte können an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände mit 1.93 Å sind etwas länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ \AA}$ ) und der C–C-Abstand liegt mit 1.34 Å

genau im Bereich einer Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1.50$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.20 \text{ \AA}$ ),<sup>[65]</sup> ist jedoch im Vergleich zum  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  etwas verlängert (vgl.  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ : C1–C2 1.283(6) Å).<sup>[7]</sup> Die Hypersilylgruppen am Stickstoff winkeln nur wenig entgegen dem  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring ab (ca. 3 bzw. 7°), so dass die Stickstoffatome nahezu trigonal planar koordiniert sind. Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

### Reduktion mit Titan(III)ocenmonochlorid

Ein wichtiger Schritt auf dem Weg zum biradikaloiden  $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$  war die Feststellung, dass in Abhängigkeit des Lösemittels unterschiedliche Äquivalente an  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  zur Reduktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) benötigt werden. Es stellte sich die Frage nach der Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]_2$  in THF, da dieses Titanocen in der Lage sein sollte, das Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazan zu reduzieren, ohne den Ring zu öffnen und durch Abwesenheit des Acetylens (btmsa) keine anschließende Addition erfolgen kann. Die Reaktion von **1** mit Titanocenmonochlorid in THF ergibt ein Hauptprodukt mit einem Quintett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 334 ppm, welches zuvor als Intermediat in der Reduktion zum Diazaphosphaallylsystem **2** beobachtet wurde.



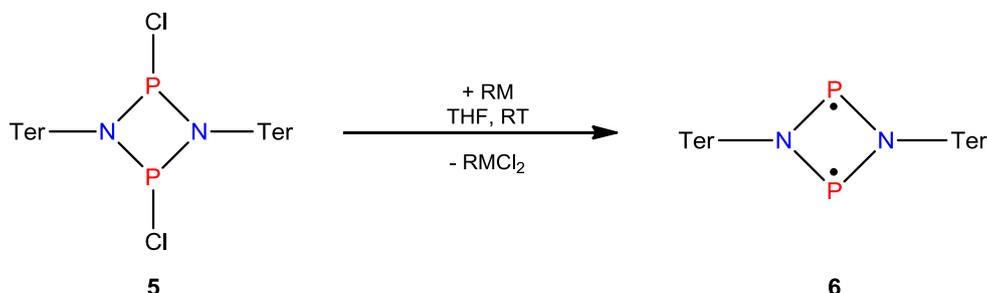
**Schema 14.** Reduktion von **1** mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]_2$  und Folgereaktion mit btmsa.

Die Vermutung, dass es sich bei der beobachteten Verbindung um den dechlorierten Vierring  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**4**) handelt, konnte durch Umsetzung von frisch präparierten **4**

mit freiem btmsa zum überbrückten  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{btmsa})$  (**3**) gefestigt werden (Schema 14). Schon während der Reaktion von  $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]_2$  konnte die Zersetzung des  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**4**) beobachtet werden, so dass ein Isolieren der Verbindung nicht möglich war. Kristalle von **4** für eine Einkristallstrukturanalyse, welche aus dem Reaktionsgemisch erhalten wurden, belegen die vermutete Verknüpfung des Ringsystems, erlauben aber keine detaillierte Diskussion aufgrund sehr starker Fehlordnung und mangender Reinheit der Kristalle. Um ein Isolieren und eine vollständige Analytik der biradikaloiden Verbindungen zu ermöglichen, wurden die Hypersilylgruppen gegen sterisch anspruchsvollere und weniger elektronenschiebende Terphenylgruppen ersetzt.<sup>[2]</sup>

#### 4.1.3. Synthese und Eigenschaften des Phosphorbiradikaloids $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$

$[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})]_2$  (**5**) lässt sich einfach in größeren Mengen darstellen.<sup>[5]</sup> Die Reduktion mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  in THF führt zu einer roten Suspension, aus der sich mit *n*-Hexan das biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$  (**6**) als leuchtend oranger, mikrokristalliner Feststoff mit Ausbeuten von > 95 % isolieren lässt (Schema 15).

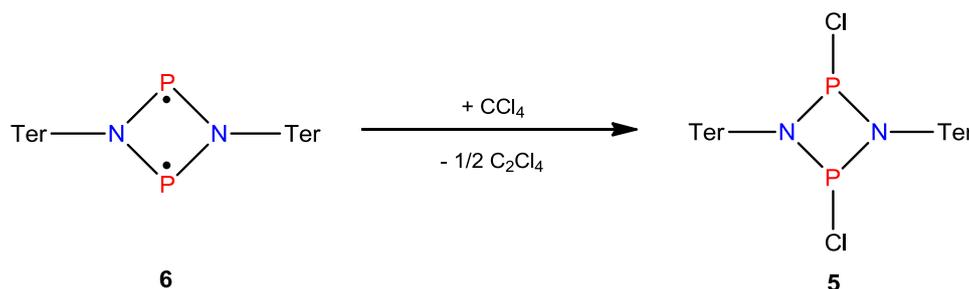


**Schema 15.** Reduktion von **5** zu **6** (RM =  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ ,  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ , Mg).

Ebenfalls möglich ist die Reduktion mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ , wobei es aufgrund einer gehemmten Kinetik nicht zur Addition des Acetylens an den  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring kommt. Am elegantesten ist die Reduktion mit Magnesium, da hier nur Magnesiumdichlorid anfällt, welches sich deutlich leichter abtrennen lässt als das  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ . Damit es jedoch zu einer Reaktion mit dem Magnesium kommt, ist es notwendig, bereits unter Argon gelagertes Magnesium mittels einwöchigen Rührens unter Argonatmosphäre zu

aktivieren. Mit einfachem Magnesium (egal in welcher Form), auch wenn unter Argon gelagert, kommt es nicht zur Reaktion. Die Ausbeuten liegen bei allen drei Reduktionswegen deutlich über 90 %.

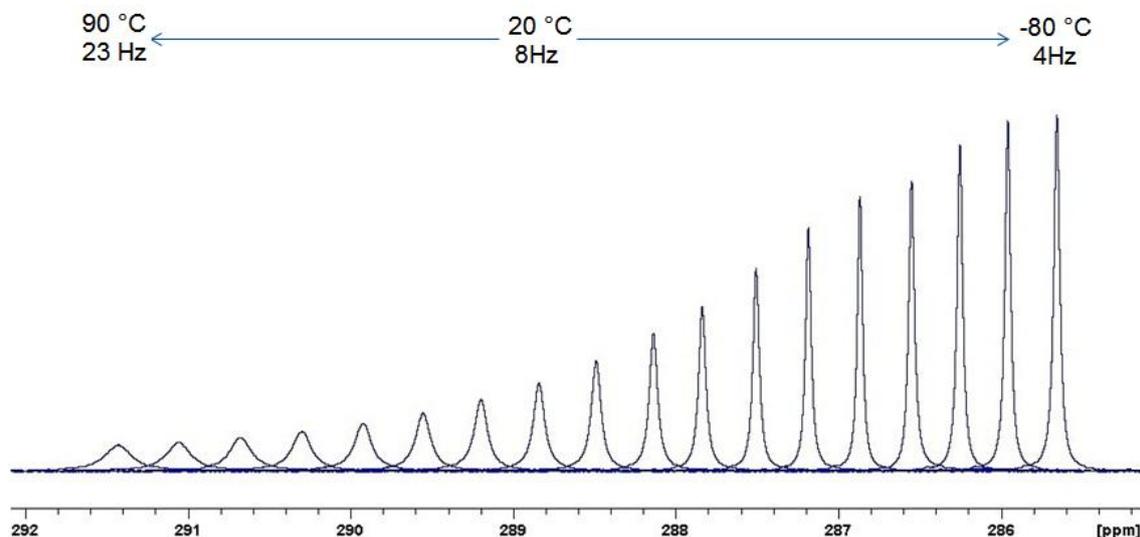
Das Biradikaloid **6** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch unter einer Argonatmosphäre sowohl als Feststoff als auch in Lösung über einen sehr langen Zeitraum stabil. Während es an der Luft einige wenige Minuten seine orange Farbe behält, verschwindet diese sofort bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O. Es lässt sich sehr gut in THF und allen aromatischen Lösemitteln in Lösung bringen, in Diethylether und *n*-Hexan ist es nur noch wenig löslich. Aufgrund seines biradikaloiden Charakters ist die Verwendung von halogenierten Lösemitteln ungeeignet, da **6** mit dem Lösemittel unter Halogenabstraktion reagieren würde. Während in Dichlormethan ein Gemisch mehrerer Produkte auftritt, lässt sich das [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (**6**) in Tetrachlormethan in einer sauberen Reaktion wieder in den Ausgangsstoff [ClP( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (**5**) überführen (Schema 16). Es wird sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer von **5** beobachtet.



**Schema 16.** Reaktion des Biradikaloids **6** mit Tetrachlormethan zum chlorierten Ausgangsstoff **5**.

Verbindung **6** besitzt eine Zersetzungstemperatur von 224 °C und ist damit thermisch erstaunlich stabil für ein Biradikaloid. Dies ist jedoch auf die schützenden Terphenylgruppen zurückzuführen. Im Vergleich zu anderen Terphenyl-substituierten P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringsystem liegt der Zersetzungspunkt jedoch verhältnismäßig niedrig (vgl. [ClP( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>: T<sub>Zer</sub> = 285 °C).<sup>[5]</sup> Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ist besonders geeignet, um die Reduktion ausgehend von **5** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 227.4$  (*cis*-Isomer), 264.1 ppm (*trans*-Isomer))<sup>[5]</sup> und die Bildung von **6** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 289.8$  ppm) zu verfolgen. Das Vorliegen normaler <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Signale für Verbindung **6** weist auf einen Singulettgrundzustand hin. Zudem deutet die charakteristische Entschirmung der P-Atome des zentralen P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringes auf ein PN- $\pi$ -Bindungssystem. Die Signale liegen in einem

typischen Bereich für cyclische PN-Aromaten (vgl. Ter-NP<sub>4</sub>:  $\delta(^{31}\text{P}) = 217.2 \text{ ppm}$ ,<sup>[24]</sup> Mes\*-NP<sub>4</sub>:  $\delta(^{31}\text{P}) = 226.7 \text{ ppm}$ ,<sup>[68b]</sup> (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>:  $\delta(^{31}\text{P}) = 292.1$  und  $317.2 \text{ ppm}$ ).<sup>[68a]</sup>



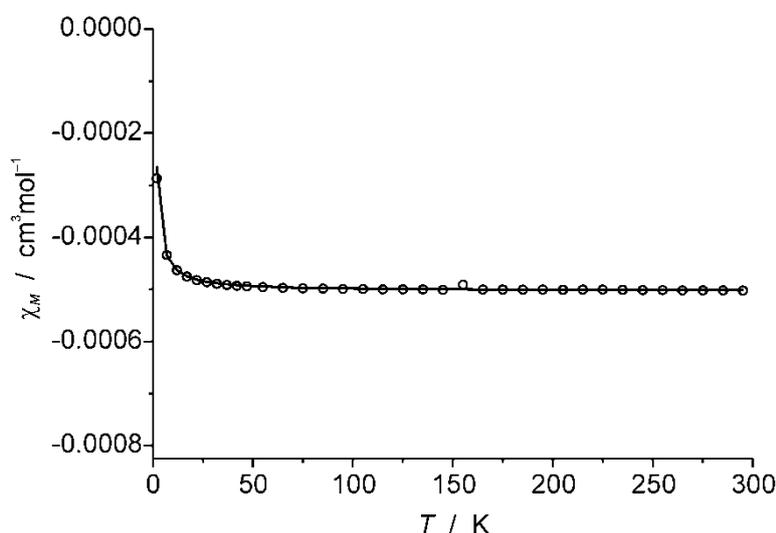
**Abbildung 9.** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 9 sieht man das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit steigender Temperatur beobachtet man ein Abfallen der Signalintensität (in Bezug auf sein Integral) und eine Vergrößerung der Halbwertsbreite, was ein Indikator für eine höhere Population des Triplettzustands bei höherer Temperatur ist. Dennoch lassen sich für **6** in EPR-Messungen im Feststoff und in Lösung bei Raumtemperatur und auch bei höheren Temperaturen (> 150 °C als Feststoff) keine Signale detektieren. Dies ist jedoch auch bei den literaturbekannten Biradikaloiden der Fall.<sup>[36c]</sup> SQUID-Messungen belegen zusätzlich den diamagnetischen Charakter der Verbindung **6**.

### SQUID-Messung der Verbindung 6

SQUID ist die Abkürzung für *Superconduction Quantum Interference Devices*, was so viel bedeutet wie: Supraleitende Quanteninterferenzeinheit. Dabei handelt es sich um einen sehr empfindlichen Magnetfelddetektor, hauptsächlich bestehend aus einem Supraleiterring, mit dem extrem geringe Magnetfeldänderungen gemessen werden können.<sup>[69]</sup> Unter anderem lässt sich damit die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  bestimmen, eine Proportionalitätskonstante zwischen dem Verhältnis der Magnetisierung eines Stoffes und dem angelegten Magnetfeld. Vereinfacht werden zwei Gruppen der magnetischen Suszeptibilität unterschieden: Diamagnetismus ( $\chi < 0$ ) und Paramagnetismus ( $\chi > 0$ ).<sup>[69]</sup>

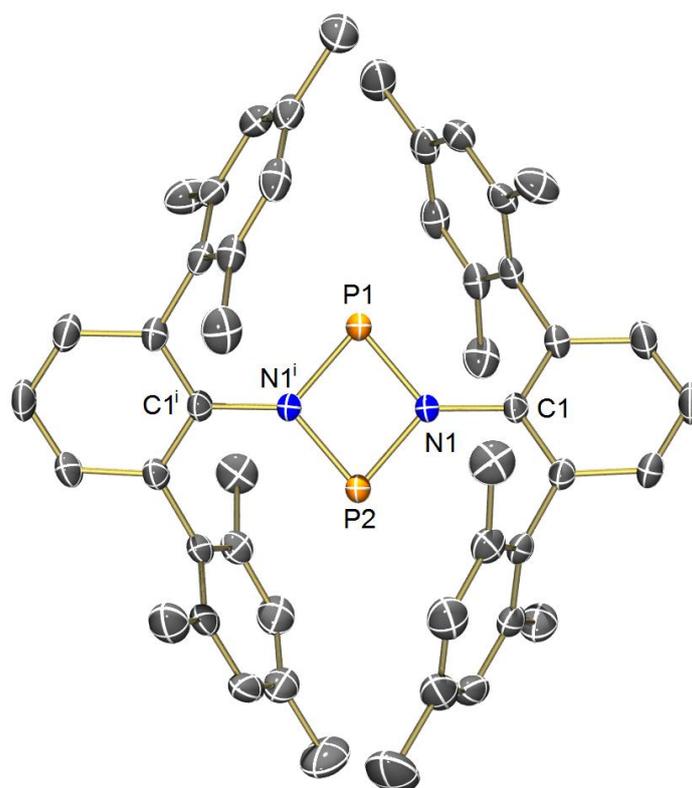
Die molare magnetische Suszeptibilität von **6** wurde in einem Temperaturbereich von 295 und 2 K bestimmt und bestätigt mit  $\chi_M^{\text{dia}} = -503 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , im Einklang des berechneten Wertes ( $\chi_M^{\text{ber}} = -516 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ),<sup>[70]</sup> den diamagnetischen Charakter der Verbindung. In Abbildung 10 ist die molare magnetische Suszeptibilität gegen den gesamten gemessenen Temperaturbereich dargestellt.



**Abbildung 10.** Auftragung von  $\chi_M$  gegen T bei 0.5 Tesla für Verbindung **6**. Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Kurve.

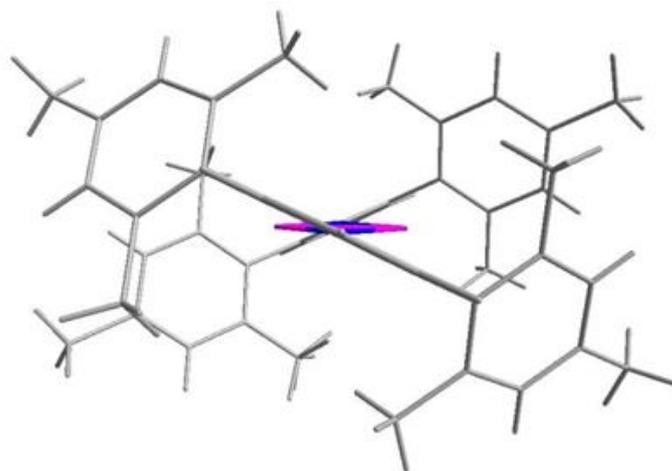
### Molekülstruktur der Verbindung **6**

Eine Einkristallstrukturanalyse der Kristalle von **6** bei  $-100\text{ °C}$  ist nicht möglich, da es bei dieser Temperatur zur Zerstörung der Kristalle kommt. Die Messung wurde deshalb bei  $-40\text{ °C}$  durchgeführt. Das Biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})]_2$  (**6**) kristallisiert in Form oranger Kristalle ohne Lösemittelmoleküle aus Toluol oder Diethylether in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle.



**Abbildung 11.** ORTEP-Darstellung von **6** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 233 K. Ausgewählte Abstände [ $\text{Å}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: N1–C1 1.423(2), N1–P2 1.715(1), N1–P1 1.718(1), P1 $\cdots$ P2 2.6186(8); C1–N1–P2 130.8(1), C1–N1–P1 129.6(1), P2–N1–P1 99.44(6), N1<sup>i</sup>–P1–N1 80.48(8), N1–P2–N1<sup>i</sup> 80.64(8), P2–N1–P1–N1<sup>i</sup> 0.0. Symmetriecode: (i)  $-x, y, -z+3/2$ .

Die Terphenylreste an beiden Stickstoffatomen verdrehen mit einem Winkel von  $27.6$  bzw.  $23.1^\circ$  vom zentralen Ringsystem und bilden so eine „Tasche“ aus den vier Mesitylgruppen in 2- und 6-Position, die den  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ring sterisch unter anderem vor Dimerisierung schützen (Abbildung 12).



**Abbildung 12.** Aufbau der den  $P_2N_2$ -Ring schützenden „Tasche“ in **6**.

Dies bewirkt unter anderem, dass  $[P(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$  im Vergleich zum  $P_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ <sup>[33]</sup> als Monomer vorliegt. Das  $P_2N_2$ -Ringsystem ist planar und weist eine  $C_s$ -Symmetrie auf ( $P1-N1-P2$  99.44(6),  $N1-P1-N1^i$  80.48(8) und  $N1-P2-N1^i$  80.64(8)°). Die P–N-Bindungslängen sind mit 1.715(1) und 1.718(1) Å nahezu identisch und denen der  $[CIP(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$ -Verbindung sehr ähnlich ((1.709(2) und 1.731(2) Å). Sie sind kleiner als die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung und weisen damit Doppelbindungscharakter auf ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62$  Å).<sup>[65]</sup> Auch der Vergleich der weiteren Strukturdaten zeigt nur geringe Unterschiede (Tabelle 3).<sup>[5]</sup> Die Stickstoffatome weisen eine trigonal planare Koordination auf ( $\Sigma \angle(\text{N}) = 359.8^\circ$ ).

**Tabelle 3.** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **5**, **6** und  $[P(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ .

	E–P <sup>[a]</sup>	P...E <sup>[a]</sup>	E–P–E <sup>[a]</sup>	P–E–P <sup>[a]</sup>	E–P–E–P <sup>[a]</sup>
$[P(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$	1.716(1) <sup>[b]</sup>	2.6186(8)	80.56(8) <sup>[b]</sup>	99.44(6)	0.0
$[CIP(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$	1.720(2) <sup>[b]</sup>	2.612(1)	80.93(8) <sup>[b]</sup>	98.83(8)	–5.4(1)
$[P(\mu\text{-PMes}^*)]_2$	2.223(4) <sup>[b]</sup>	2.166(2)	80.9(1) <sup>[b]</sup>	58.1(1) <sup>[b]</sup>	95.5 <sup>[c]</sup>

[a] E = N für  $[P(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$  (**6**) und  $[CIP(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$  (**5**),<sup>[3]</sup> E = P für  $[P(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ .<sup>[71]</sup> [b] Durchschnittswerte. [c] Standardabweichung in Literatur nicht angegeben.<sup>[71]</sup>

Der P...P-Abstand ist für Verbindung **5** und **6** nahezu identisch ( $[CIP(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$ : 2.612(1) vs.  $[P(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$ : 2.6186(8) Å; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22$  Å);<sup>[65]</sup> wesentliche transannulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Phosphoratomen werden aus

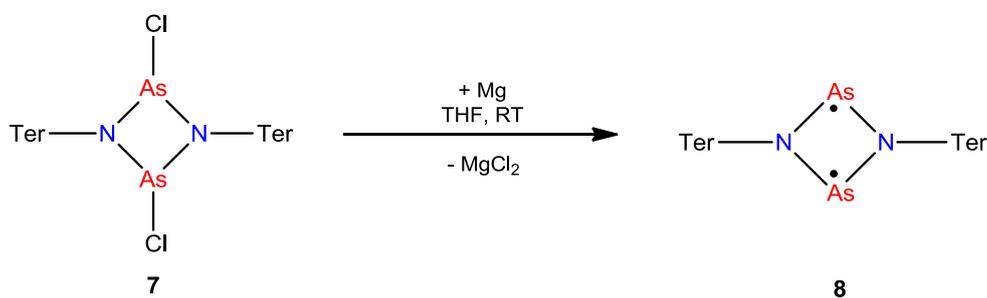


NICS(0)-Werte, NAO-Besetzungen und Ladungen wurden auf dem UB3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau unter Verwendung der experimentellen Strukturdaten und/oder der optimierten B3LYP/6-31G(d)-Struktur berechnet. Die vollständigen Optimierungen und Frequenzanalysen der Singulett- und Triplettzustände wurden auf dem UB3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet.<sup>[72]</sup>

Die Berechnung der elektronischen Struktur sowie MO und NAO-Analysen (NAO = *natural atomic orbital*)<sup>[73]</sup> stützen die Annahme, dass **6** als Biradikaloid mit sechs delokalisierten  $\pi$ -Elektronen aufgefasst werden kann (Abbildung 13). Das Vorliegen von Aromatizität wird durch die berechneten NICS(0)-Werte<sup>[74]</sup> von  $-6$  ppm gestützt (vgl.  $-7$  ppm für  $[\text{Li}(\text{dme})]_2^+[\text{Me}_3\text{SiC}(\mu\text{-P})]_2^{2-}$ ,<sup>[75]</sup> und  $+5$  ppm im antiaromatischen  $4\pi$ -Elektronensystem  $[\text{Si}(\mu\text{-Nter})]_2$ ).<sup>[76]</sup> NAO/MO-Analysen weisen auf ein elektronenreiches  $6\pi$ -Elektronensystem mit einer  $p_\pi$ -Orbitalbesetzung von  $1.65 e$  für die N- ( $2p_\pi$ ) und  $1.26 e$  für die P-Atome ( $3p_\pi$ ) hin. Die Gesamtladung des  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Rings beträgt  $-0.41 e$ . Die vollständige Optimierung auf UB3LYP/6-31G(d,p)-Niveau ergibt einen Singulettgrundzustand mit einem planaren  $\text{N}_2\text{P}_2$ -Ring ohne  $\text{P}\cdots\text{P}$ -Bindung. Der Singulettzustand von **6** ist  $22.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  günstiger als der Triplettzustand (UB3LYP/6-311+G(d,p)//6-31G-(d,p)). UHF- und CASSCF(2,2)/6-31G(d)-Rechnungen weisen auf einen offenschaligen Charakter hin. Die beiden wesentlichen Beiträge zur CI-Wellenfunktion für den  $^1\text{A}$ -Zustand sind  $\Phi(^1\text{A}) = 0.93|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle - 0.35|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle$  (Abbildung 13 links; HOMO =  $\pi_3$ , LUMO =  $\pi_4$ ). Dies entspricht einer Besetzung des nichtbindenden  $\pi_3$ -Orbitals mit  $1.7$  Elektronen. Daher kann für **6** ein deutlicher Biradikalcharakter angenommen werden, was im Einklang mit Rechnungen zu Nieckes Biradikaloid  $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$  ist.<sup>[44]</sup> Im VB-Bild lässt sich **6** am besten durch die Resonanz zwischen der biradikalischen Struktur **A** und den bipolaren Strukturen (**B** - **E**) beschreiben (Abbildung 13, rechts). Die berechneten Phosphor- und Stickstoff-NAO-Ladungen betragen  $q_{\text{P}} = +0.83$  bzw.  $q_{\text{N}} = -1.03 e$ , was eigentlich den Schluss zulässt, dass die VB-Darstellungen **B** - **E** eher unwahrscheinlich sind. Diese Annahme ignoriert jedoch 1.) die P-N- $\sigma$ -Bindungspolarisation der s-Elektronen der Valenzschale: Die Gesamt-s-p-d-Population dieser Elektronen beträgt  $2.91$  (P) bzw.  $4.38 e$  (N), und 2.) die Werte der  $p_\pi$ -AO-Population der Valenzschale mit  $1.26$  für die P- ( $3p_\pi$ ) und  $1.65 e$  für die N-Atome ( $2p_\pi$ ). Dies bedeutet, dass die P-N- $\sigma$ -Bindungspolarisation hauptsächlich für die Größe der Nettopartialladungen verantwortlich ist und nicht die  $\pi$ -Elektronenverteilung.

#### 4.1.4. Synthese und Eigenschaften des Arsenbiradikaloids $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$

Durch die quantitative und vor allem einfache Reduktion des 1,3-Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazans zum biradikaloiden  $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$  stellt sich die Frage nach der Synthese der analogen Arsenverbindung und ihren Eigenschaften im Vergleich zum Phosphorbiradikaloid. Ausgehend vom  $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ <sup>[77]</sup> (**7**) konnte  $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (**8**) in einer Reduktion mit Magnesium in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 17).



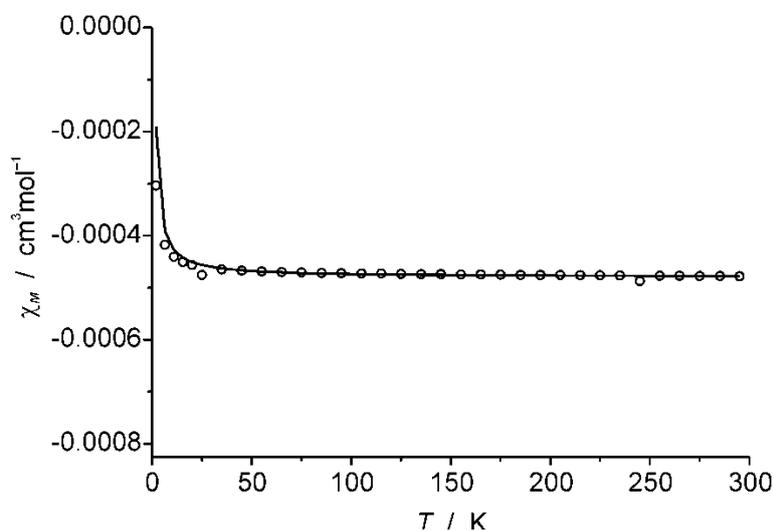
*Schema 17.* Synthese des Arsenbiradikaloids **8**.

Im Gegensatz zur Reduktion der Phosphorverbindung, wofür speziell aktiviertes Magnesium benötigt wird, gelingt die Reduktion der Arsenverbindung mit einfachem unter Argon gelagertem Magnesium in THF. Die anfangs gelbliche Lösung verfärbt sich nach wenigen Minuten über leicht fliederfarben hin zu einer intensiv dunkelvioletten Lösung. Je nach Qualität des Magnesiums kann der Reaktionsstart (Verfärbung zum Fliederfarbenen) unterschiedlich lang andauern. Zur sicheren Vervollständigung der Reaktion wird ca. 18 h lang gerührt. Das anfallende Magnesiumdichlorid lässt sich durch Extraktion mit Benzol vom gewünschten Produkt abtrennen. Nach Entfernen des Benzols erhält man  $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (**8**) als violetter Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute. Ebenfalls möglich ist die Reduktion mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  bzw. einem Äquivalent  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ . Im zweiten Fall findet keine Addition des Acetylens (btmsa) an den  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Ring statt. In beiden Fällen ist die Reaktion deutlich schneller als mit elementarem Magnesium, ein Farbumschlag kann sofort nach Zugabe des Lösemittels beobachtet werden. Der Zersetzungspunkt von  $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (**8**) liegt mit 245 °C etwas höher als der des Phosphorbiradikaloids (vgl.  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ ):

$T_{\text{Zer}} = 224 \text{ °C}$ ). Mittels EPR-Spektroskopie konnten auch in diesem Fall keine Signale detektiert werden, was deutlich auf einen offenschaligen Singulettgrundzustand hinweist. Auch bei Erhöhung der Temperatur auf bis zu  $180 \text{ °C}$  konnten keine Signale ermittelt werden.

In einigen Reaktionsansätzen kam es wiederholt zur Bildung eines roten statt violetten Produktes. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte neben der Bildung des Biradikaloids geringe Mengen an Terphenylamin nachgewiesen werden. Neue Erkenntnisse legen die Vermutung nahe dass es sich bei der roten Spezies ebenfalls um das Arsenbiradikaloid handelt.

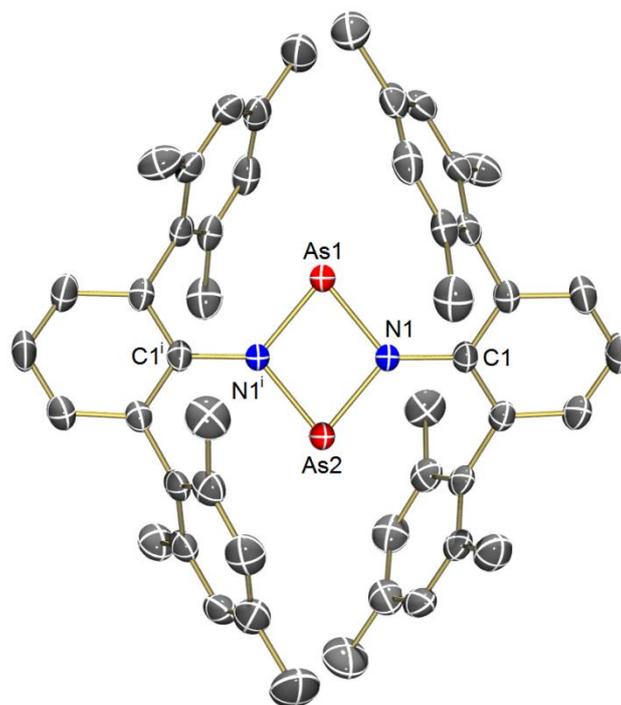
Für  $[\text{As}(\mu\text{-Nter})]_2$  (**8**) wurde analog Verbindung **6** die molare magnetische Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 295 und 2 K bestimmt (SQUID, siehe Seite 29). Die Verbindung **8** zeigt ebenfalls ausschließlich diamagnetisches Verhalten ( $\chi_M^{\text{dia}} = -480 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , ( $\chi_M^{\text{ber}} = -506 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; vgl.  $[\text{P}(\mu\text{-Nter})]_2$ :  $\chi_M^{\text{dia}} = -503 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>[70]</sup>



**Abbildung 14.** Auftragung von  $\chi_M$  gegen T bei 0.5 Tesla für Verbindung **8**. Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Kurve.

### Molekülstruktur der Verbindung **8**

Verbindung **8** kristallisiert in Form violetter Kristalle isostrukturell zu  $[\text{P}(\mu\text{-Nter})]_2$  aus Diethylether oder Benzol ohne Lösemittel in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.



**Abbildung 15.** ORTEP-Darstellung von **8** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: N1–C1 1.409(3), As1–N1 1.863(2), As2–N1 1.857(2), As1 $\cdots$ As2 2.884(1); N1<sup>i</sup>–As1–N1 78.5(1), As2–N1–As1 101.7(2), N1<sup>i</sup>–As1–As2–N1 180.0. Symmetriecode: (i)  $-x, y, -z+1/2$ .

Die Strukturdaten von **8** sind denen der Phosphorverbindung sehr ähnlich. Für den planaren  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Vierring ergibt sich eine Spiegelebene durch beide Arsenatome ( $C_s$ -Symmetrie). Die Bindungslängen und -winkel verändern sich in Bezug auf die Ausgangsverbindung  $[\text{ClAs}(\mu\text{-Nter})]_2$  nahezu gar nicht (Tabelle 4) und die As–N-Bindungslängen (N1–As1 1.863(2), N1<sup>i</sup>–As2 1.857(2)  $\text{\AA}$ ) liegen im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–As}) = 1.92$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=As}) = 1.74 \text{\AA}$ ).<sup>[65]</sup>

**Tabelle 4.** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für [As( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> und [ClAs( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>.<sup>[77]</sup>

	N–As <sup>[a]</sup>	As $\cdots$ As	N–As–N <sup>[a]</sup>	As–N–As <sup>[a]</sup>	N–As–N–As
[ClAs( $\mu$ -NTer)] <sub>2</sub>	1.866(6)	2.874(1)	79.30(6)	100.70(6)	0.0
[As( $\mu$ -NTer)] <sub>2</sub>	1.859(9)	2.884(1)	78.34(1)	101.66(8)	0.0

[a] Durchschnittswerte.

Der As1 $\cdots$ As2-Abstand verändert sich ebenfalls nicht und liegt mit 2.884(1) Å deutlich außerhalb einer Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}–\text{As}) = 2.42 \text{ Å}$ ),<sup>[65]</sup> weshalb auch hier keine wesentlichen transannulare Wechselwirkungen angenommen werden. Der Stickstoff ist trigonal planar koordiniert, die Phenylringe am Stickstoff sind vom Vierring aus nur um 5.0 bzw. 5.1° gegeneinander abgewinkelt. Des Weiteren verdrehen sich die Terphenylsysteme mit einem Winkel von 26.8 bzw. 22.3° vom zentralen Ringsystem und bauen auf diese Weise eine „Tasche“ analog zum [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> auf, die den As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring sterisch schützt. Aufgrund des etwas größeren Radius der Arsenatome im Vergleich zum den Phosphoratomen ( $r_{\text{kov,As}} = 1.21 \text{ Å} > r_{\text{kov,P}} = 1.11 \text{ Å}$ )<sup>[65]</sup> weisen die Terphenylreste untereinander für die Arsenverbindung einen etwas größeren Abstand auf als für das Phosphorbiradikaloid ([As( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>: C1 $\cdots$ C1<sup>i</sup> 5.164 Å, [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>: C1 $\cdots$ C1<sup>i</sup> 5.062 Å), was einen etwas schwächeren sterischen Schutz zur Folge hat. Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

### Rechnungen zur Molekülstruktur der Verbindung 6

Analog zur Verbindung [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> wurden Berechnungen zur elektronischen Struktur, MO- und NAO-Analysen des Arsenbiradikaloids durchgeführt. Die elektronische Situation der Verbindungen **6** und **8** ist sehr ähnlich und bestätigt die Annahme, dass Verbindung **8** als Biradikaloid mit sechs delokalisierten  $\pi$ -Elektronen betrachtet werden kann. Die  $p_{\pi}$ -Orbitalbesetzung für die N-Atome ( $2p_{\pi}$ ) beträgt 1.64 und 1.25  $e$  für die As-Atome ( $4p_{\pi}$ ) (vgl. [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>: 1.65  $e$  für N-Atome ( $2p_{\pi}$ ), 1.26  $e$  für P-Atome ( $3p_{\pi}$ )). Die Aromatizität des As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings wird durch die berechneten NICS(0)-Werte<sup>[74]</sup> von –6 ppm bestätigt (vgl. –6 ppm für [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>, –7 ppm für [Li(dme)]<sub>2</sub><sup>+</sup>[Me<sub>3</sub>SiC( $\mu$ -P)]<sub>2</sub><sup>2-</sup>,<sup>[75]</sup> und +5 ppm im antiaromatischen  $4\pi$ -Elektronensystem [Si( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>).<sup>[76]</sup> Die Gesamtladung des As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings beträgt –0.33  $e$  und ist damit etwas geringer als beim Phosphorbiradikaloid (–0.41  $e$ ). Die

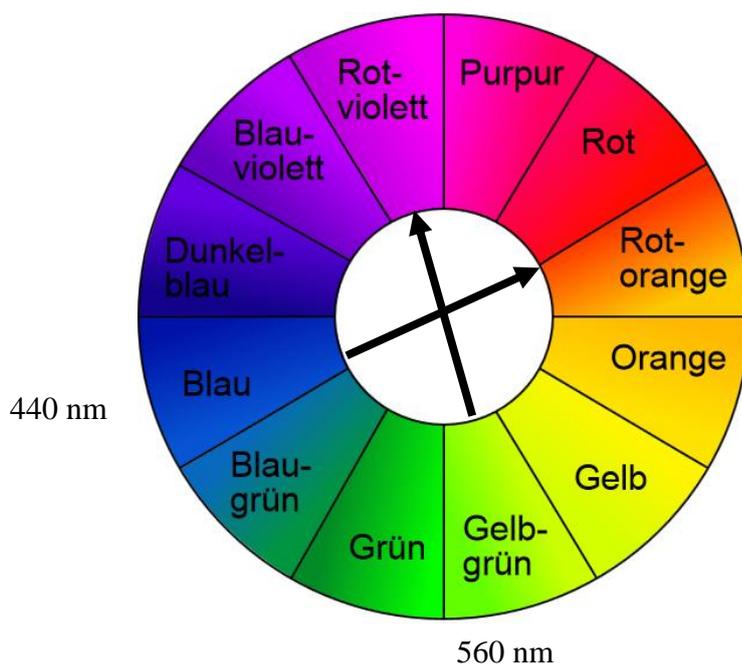
vollständige Optimierung auf dem UB3LYP/6-31G(d,p)-Niveau ergibt einen Singulettgrundzustand mit einem planaren As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring ohne As⋯As-Bindung. Der Singulettzustand von **8** ist 19.3 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als der Triplettzustand (UB3LYP/6-311+G(d,p)//6-31G(d,p)) und somit etwas geringer als bei der analogen Phosphorverbindung (22.6 kcal mol<sup>-1</sup>). UHF- und CASSCF(2,2)/6-31G(d)-Rechnungen weisen auf einen offenschaligen Charakter hin. MO-Rechnungen ergeben drei besetzte π-MOs und ein unbesetztes π-MO (LUMO). Die beiden wesentlichen Beiträge zur CI-Wellenfunktion für den <sup>1</sup>A-Zustand sind  $\Phi(^1A) = 0.92|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle - 0.40|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle$  (analog Verbindung **6**, Abbildung 13 links, HOMO = π<sub>3</sub>, LUMO = π<sub>4</sub>). Dies korrespondiert mit einer Besetzung des nichtbindenden π<sub>3</sub>-Orbitals von 1.7 Elektronen. Daher kann angenommen werden, dass Spezies **8** einen deutlichen Biradikalcharakter besitzt, was im Einklang mit Rechnungen zum [P(μ-NTer)]<sub>2</sub> (1.7 e) und Nieckes [ClC(μ-PMes\*)]<sub>2</sub> (1.6 e) Biradikaloid steht.<sup>[44]</sup> Die Beschreibung im VB-Bild ist analog zur Phosphorverbindung (siehe Abbildung 13 rechts). Die berechneten Arsen- und Stickstoff-NAO-Ladungen betragen  $q_{As} = +0.88$  bzw.  $q_N = -1.05 e$  (vgl. [P(μ-NTer)]<sub>2</sub>:  $q_P = +0.83$ ,  $q_N = -1.03 e$ ).

### ***UV-VIS-Messung der Verbindung 8***

Während das Phosphorbiradikaloid eine strahlend orange Farbe aufweist, besitzt das Arsenbiradikaloid eine intensive violette Farbe (ähnlich der von KMnO<sub>4</sub>). Nach Entfernen der Chloratome verändert sich die Struktur des As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringes nahezu gar nicht, die elektronische Situation dagegen ist komplett verschieden. In diesem Zusammenhang wurde eine UV-VIS-Messung durchgeführt. Diese wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit in aliphatischen Lösemitteln in Toluol durchgeführt.

Es konnten zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 560 nm und 378 nm bestimmt werden, wobei beide über einen recht breiten Bereich absorbieren. Für die Bande von 560 nm beträgt der Bereich ± 80 nm, für die Bande bei 378 nm beginnt er bei 440 nm und endet im nicht sichtbaren Bereich. 560 nm entsprechen einem Gelb-grün, die entsprechende Komplementärfarbe entspricht einem rot-violetten Farbton (Abbildung 16), was mit der Farbe von [As(μ-NTer)]<sub>2</sub> gut übereinstimmt. Die Bande bei 378 nm liegt am Rande des sichtbaren Lichts (380 nm bis 780 nm). Da sie aber bereits bei 440 nm eine beginnende Absorption vorweist, soll allgemein eine Absorption im blauen

Bereich angenommen werden. Als Komplementärfarbe ergibt sich ein rot-orangener Farbton, was in Kombination mit dem rot-violetten Farbton einen roten bis purpurnen Farbton ergibt. Beim Durchleuchten mit einer punktuellen Lichtquelle ist für eine Lösung des Arsenbiradikaloids ein deutlicher Rotton erkennbar. Bei normaler Raumbeleuchtung hingegen erscheint sowohl die Lösung als auch der Feststoff violett. Die für Terphenylsysteme charakteristische Absorption im Bereich um 290 bzw. 250 nm konnte nicht gemessen werden, da das verwendete Toluol in diesem Bereich zu stark absorbiert.

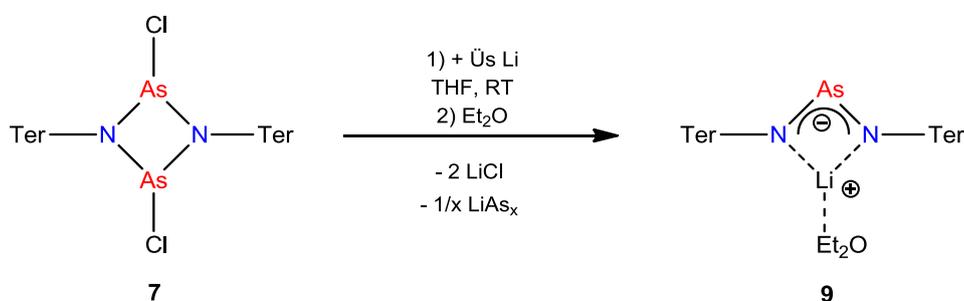


**Abbildung 16.** Farbkreis nach Isaac Newton mit Zuordnung für **8** (Bildquelle: Wikipedia, Artikel Farbkreis).<sup>[78]</sup>

#### 4.1.5. Reduktion von $[\text{CIAs}(\mu\text{-Nter})]_2$ mit Lithium

Die Reaktion von  $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) mit einem Überschuss an Lithium ergibt das Diazaphosphaallylsystem  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{NHyp})_2]$  (**2**) in quantitativer Ausbeute. Versuche die Terphenylverbindung  $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})]_2$  (**5**) mit Lithium zu reduzieren waren dagegen nicht erfolgreich. Die Reaktion ist innerhalb weniger Minuten beendet und führt zu einem Produktgemisch in dem das  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{Nter})_2]$  in nur sehr geringen Mengen vorliegt und sich nicht isolieren lässt (genauerer siehe Abschnitt 4.2.1). In der Reaktion

des Arsenanalogon  $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]_2$  (**7**) war es jedoch möglich  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{As}(\text{N}^-\text{Ter})_2]$  (**9**) in geringen Ausbeuten zu isolieren. Während der Reaktion von **7** mit einem Überschuss an Lithium in THF kann man die Bildung des biradikaloiden  $[\text{As}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]_2$  (**8**) anhand einer intensiven violetten Färbung beobachten. Mit fortlaufender Reaktion verfärbt sich die Reaktionslösung von violett nach rot, und es kommt zur weiteren Reaktion des Biradikaloids mit Lithium zum Diazaarsaallylsystem. Im Gegensatz zur Reduktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})_2]_2$  (**1**) handelt es sich jedoch nicht um eine quantitative Umsetzung und eine Vielzahl an Zersetzungsprodukten muss durch mehrmalige Extraktion mit Diethylether abgetrennt werden. Kristallisation aus Diethylether ergibt  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{As}(\text{N}^-\text{Ter})_2]$  (**9**) in Form roter Kristalle in geringer Ausbeute (14 %) (Schema 18).



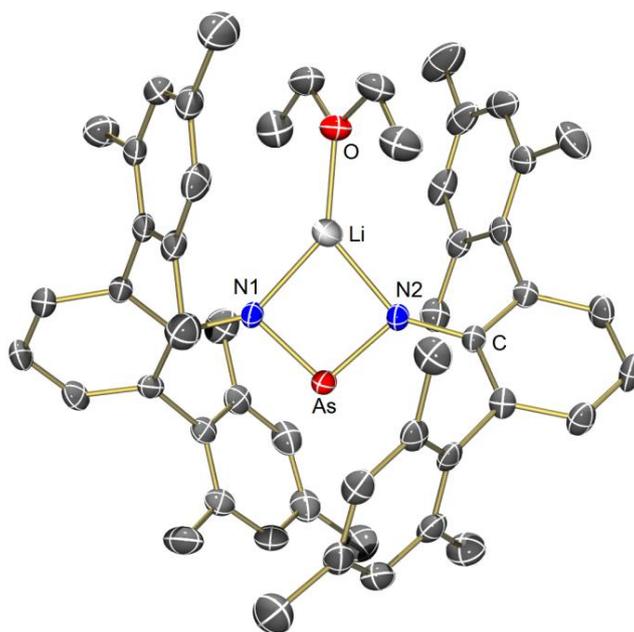
**Schema 18.** Darstellung des Diazaarsaallylkomplexes **9**.

Diazaarsaallylsysteme, wie **9** eines darstellt, sind in der Literatur bisher wenig bekannt. Nur zwei 1,3-Diazaarsaallylmetallkomplexe aus der Reaktion von  $\text{R}(\text{H})\text{NAs}=\text{NR}$  mit  $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ,  $\text{R} = 2,6\text{-Dipp}$ ), isoliert von Roesky *et al.*,<sup>[79]</sup> und eine cyclische Spezies  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{As} \cdot \text{Li}(\text{THF})_2]_{\infty}$  von Paver *et al.* sind beschrieben.<sup>[80]</sup>

Bei Verbindung **9** handelt es sich um eine äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Spezies. Trotz der sterisch deutlich anspruchsvolleren Terphenylgruppen liegt der Zersetzungspunkt von  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{As}(\text{N}^-\text{Ter})_2]$  mit  $79\text{ }^{\circ}\text{C}$  tiefer als der der Hypersilylphosphorverbindung **2** (vgl.  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{NHyp})_2]$ :  $T_{\text{Zer}} = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Durch Entweichen des Ethers bei dieser Temperatur kommt es zur Destabilisierung der Spezies und Zersetzung unter Schwarzfärbung. Die Zink- bzw. Cadmiumverbindungen von Roesky weisen aufgrund ihrer dimeren Struktur Zersetzungspunkte von  $302$  bzw.  $304\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf.<sup>[79]</sup> Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich neben den typischen Terphenylsignalen Resonanzen für den Diethylether bei  $0.85$  und  $3.16\text{ ppm}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

beobachten, welche aufgrund der Koordination an das Lithium im Vergleich zu ungebundenen Diethylether etwas hochfeldverschoben sind (1.11 und 3.26 ppm in  $C_6D_6$ ).<sup>[81]</sup> Obwohl eine CHN-Analyse sowie die Einkristallstrukturanalyse die Koordination von nur einem Ethermolekül belegen, entspricht die Integralintensität des gebundenen Diethylethers im  $^1H$ -NMR-Spektrum nicht genau dem stöchiometrischen Verhältnis und ist ca. 1/2 mal größer als erwartet.

### Molekülstruktur der Verbindung 9

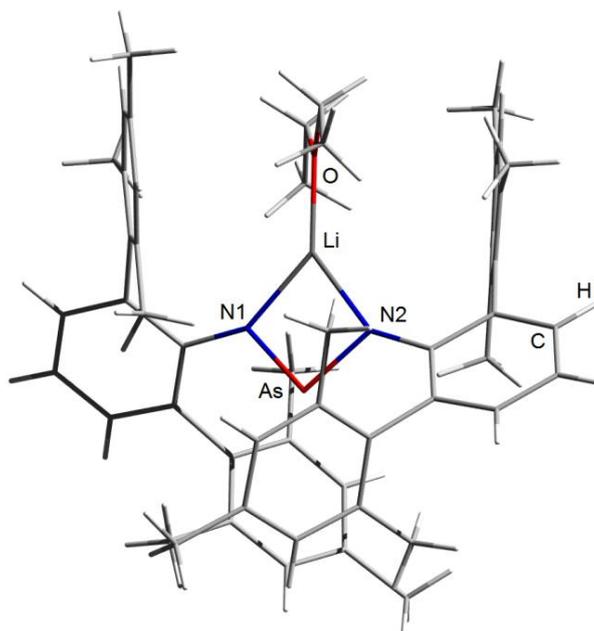


**Abbildung 17.** ORTEP-Darstellung von **9** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1–N2 1.756(2), As1–N1 1.757(2), As1...Li1 2.683(6), N1–Li1 1.963(6), N2–Li1 1.982(6), Li1–O1 1.876(6); N2–As1–N1 94.5(2), N1–As1–N2–Li 2.0(2).

**9** kristallisiert aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei  $-40\text{ °C}$  in Form roter Kristalle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Die Strukturparameter beider Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind nahezu identisch, weshalb an dieser Stelle nur ein Molekül diskutiert wird. Die Molekülstruktur eines Moleküls ist in Abbildung 17 dargestellt. Die zentrale N1–As1–N2–Li1-Einheit ist mit einem Diederwinkel von  $2.0(2)^\circ$  nahezu planar. Die Arsen-Stickstoff-Abstände betragen jeweils  $1.75\text{ Å}$  und weisen damit einen Doppelbindungscharakter auf

( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{As}) = 1.74 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Ähnliche Bindungslängen findet man in dem System von Roesky (vgl.  $\text{Zn}[\text{As}(\text{NDipp})_2]_2$ :  $\text{N}-\text{As} \ 1.74 \text{ \AA}$ ).<sup>[79]</sup> Die Stickstoffatome in **9** sind trigonal planar koordiniert und die Phenylringe winkeln nur leicht um  $4.5$  bzw.  $4.6^\circ$  ab, womit sich ein beinahe planares  $\text{C}-\text{N}=\text{As}=\text{N}-\text{C}$ -Gerüst ergibt. Ähnlich wie in  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{NHyp})_2]$  (**2**) lässt sich ein 4-Elektronen-3-Zentren- $\pi$ -Bindungssystem annehmen. Die Terphenylgruppen an beiden Stickstoffatomen verdrehen mit einem Winkel von  $37.9$  bzw.  $36.9^\circ$  vom zentralen Allylsystem, was zu einem fast rechten Winkel der Terphenylsysteme zueinander führt. Die dem Diethylether zugewandten Mesitylgruppen des Terphenylsystems sind dabei vom zentralen  $\text{LiAsN}_2$ -Ring weggedreht und stehen so parallel zum Diethylether (Abbildung 18), sodass dieser Platz zur Koordination findet. Die Abstände vom Stickstoff zum Lithium betragen für N1  $1.963(6)$  und für N2  $1.982(6) \text{ \AA}$ . Beide Abstände sind geringfügig kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Li}-\text{N}) = 2.04 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Der  $\text{Li1}-\text{O1}$ -Abstand ist mit  $1.876(6) \text{ \AA}$  ebenfalls kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Li}-\text{O}) = 1.96 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup>



**Abbildung 18.** Stellung der Terphenylgruppen innerhalb eines Moleküls der Verbindung **9**.

## 4.2. Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]$ in Abhängigkeit des sterischen Restes

Im vorigen Abschnitt wurde die Reduktion von Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazanen mit Lithium, Magnesium und Titanocenverbindungen unter Verwendung der Hypersilyl- und der Terphenylschutzgruppe beschrieben. In diesem Abschnitt soll das Reduktionsverhalten der *cyclo*-Diphosphadiazane in Bezug auf die beiden genannten sterischen Reste etwas detaillierter miteinander verglichen werden. Zusätzlich wurden Reduktionen unter Verwendung der 2,6-Dimethylphenyl-, der 2,6-Diisopropylphenyl- und im Fall der monomeren Iminophosphanspezies der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe (Mes\*) mit Magnesium und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  durchgeführt.

### 4.2.1. Vergleich des Terphenyl- und Hypersilylrestes in Bezug auf die Reduktion

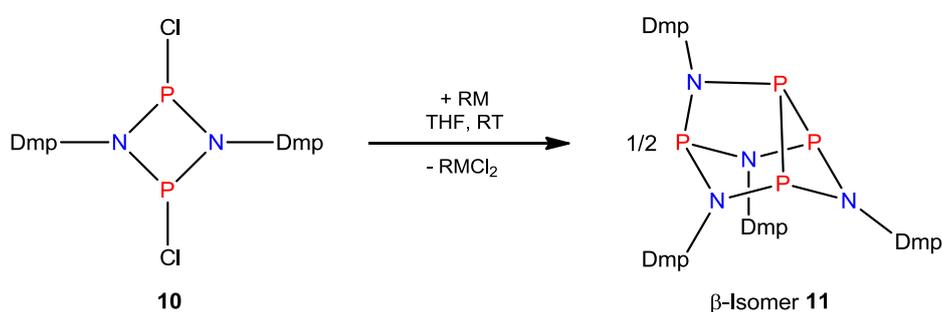
Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazane zeigen bezüglich der Reaktion mit Reduktionsmitteln deutlich unterschiedliches Verhalten bei Verwendung einer Hypersilyl- oder einer Terphenylgruppe. Dies ist unter anderem auf die Sterik der Schutzgruppe zurückzuführen (vgl. Tolman-Winkel, Hyp: 192 vs. Ter: 206°), wobei sich im dimeren System die Terphenylgruppen durch Ausbildung sogenannter „Taschen“ zusätzlich sterisch als besonders anspruchsvoll herausstellen. Dies führt unter anderem dazu, dass in der Reaktion mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  für den Hyp-Rest eine Reaktion zum Biradikaloid stattfindet, welches sofort durch das Acetylen (btmsa) überbrückt wird, so dass das Biradikaloid intermediär nicht angefangen werden kann. Für die Terphenylverbindung findet keine Überbrückung statt und das Biradikaloid lässt sich quantitativ isolieren. Dass hierbei neben sterischen auch weitere kinetische Effekte eine Rolle spielen, zeigen die später vorgestellten Reaktionen von  $[\text{P}(\mu\text{-N}^i\text{Ter})]_2$  mit Acetonitril, welches eine Reaktionszeit von 30 Tagen bei 60 °C benötigt, und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid, welches sterisch anspruchsvoller als das Acetylen (btmsa) ist, jedoch innerhalb weniger Sekunden vollständig reagiert (Abschnitt 4.4). Eine Addition von btmsa an das Terphenylbiradikaloid konnte zwar bis zum aktuellen Zeitpunkt nicht nachgewiesen werden, wird aber bei geeigneten Reaktionsbedingungen (sehr lange Reaktionszeit bei hoher Temperatur) nicht ausgeschlossen. Neben der Sterik sind auch elektronische Effekte für das Reaktionsverhalten von entscheidender Bedeutung. So zeigt sich der Hypersilyl- im Gegensatz zum Terphenylrest als Elektronendonator.

Dadurch wird deutlich mehr Elektronendichte in das P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringsystem geschoben und somit der biradikalische Charakter für [P( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub> deutlich erhöht (vgl. Gesamtladung des P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings:  $\Sigma q(\text{N}_2\text{P}_2) = -1.22$  (Hyp) vs.  $-0.41 e$  (Ter)). Neben dem geringeren sterischen Schutz für [P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> führt also zusätzlich die größere Elektronendichte im Ring zu einer größeren Reaktivität des Biradikaloids. So kommt es, dass in der Reduktion mit [Cp<sub>2</sub>TiCl]<sub>2</sub> die Bildung des Biradikaloids sich zwar beobachten lässt, dieses sich aber in Lösung schon während der Reaktion wieder zersetzt bzw. weiter reagiert. Des Weiteren führen im Allgemeinen elektronenschiebende Effekte zu einem negativeren Redoxpotential und elektronenziehende Effekte dagegen zu einem positiveren. Als klassisches Beispiel sei hierfür das Ferrocenredoxsystem [FeR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>]<sup>0</sup>/[FeR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>]<sup>+</sup> angeführt (formales Redoxpotential E<sup>o</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: [FeCp\*<sub>2</sub>] – 0.48 V, [FeCp<sub>2</sub>] 0.0 V, [Fe( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe)Cp] 0.27 V, [Fe( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe)<sub>2</sub>] 0.49 V).<sup>[66]</sup> Die Hypersilylgruppe setzt also das formale Redoxpotential des Ringphosphors für [CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub> herab und die Potentialdifferenz zum jeweiligen Reduktionsmittel wird geringer. Neben thermodynamischen Unterschieden zeigen sich zudem deutliche in der Kinetik. Ein sehr schönes Beispiel hierfür ist die Reaktion von [CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub> mit Lithium. In der Reduktion von [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> lässt sich quantitativ das Lithium-Diazaphosphaallylsystem isolieren und das Biradikaloid als Intermediat beobachten. Die Reaktion benötigt dabei mehrere Stunden bis Tage zur Vollständigkeit. Die Reduktion des Terphenylsystems [CIP( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (vgl. Tolman-Winkel, Hyp: 192 vs. Ter: 206°) mit Lithium verläuft dagegen innerhalb weniger Minuten ab. Nach etwa fünf Minuten ist der Ausgangsstoff im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nicht mehr zu beobachten, jedoch findet auch keine definierte Reaktion statt, und man erhält ein komplexes Gemisch an Signalen im NMR-Spektrum. Die Bildung des 1,3-Terphenyldiazaphosphaallylsystems wird durch Vorliegen eines breiten Signals bei 357.6 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in geringen Ausmaßen vermutet. Die Bildung des Biradikaloids als Intermediat wird nicht beobachtet, aber angenommen.

#### 4.2.2. Verwendung der Dimethylphenylgruppe

In der Reaktion von [CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub> mit dem Titanocen-btmsa-Komplex kommt es für R = Ter zur Bildung des Biradikaloids [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>, während für R = Hyp eine btmsa-Addition zu beobachten ist. Um den Einfluss des sterischen Anspruches der Gruppe R

näher zu untersuchen, wurde zunächst das System  $[\text{ClP}(\mu\text{-NDmp})]_2$  (Dmp = 2,6-Dimethylphenyl) genauer betrachtet. In der Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NDmp})]_2$  (**10**) mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ , aber auch in der Reaktion mit Magnesium, kommt es zur Bildung eines achtegliedrigen  $\text{P}_4\text{N}_4$ -Käfigs ( $\beta\text{-P}_4(\text{NDmp})_4$  (**11**), Schema 19). Anders als in der Reduktion nach Paine (Schema 8) von  $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$  mit Magnesium kommt es nicht zur Bildung des  $\alpha$ - sondern des  $\beta$ -Isomers ( $\alpha$ - vs.  $\beta$ -Isomer, siehe Schema 9). Das  $\alpha$ -Isomer wird in geringen Mengen von unter fünf Prozent im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment beobachtet. **11** lässt sich als gelber mikrokristalliner Feststoff fast quantitativ isolieren.



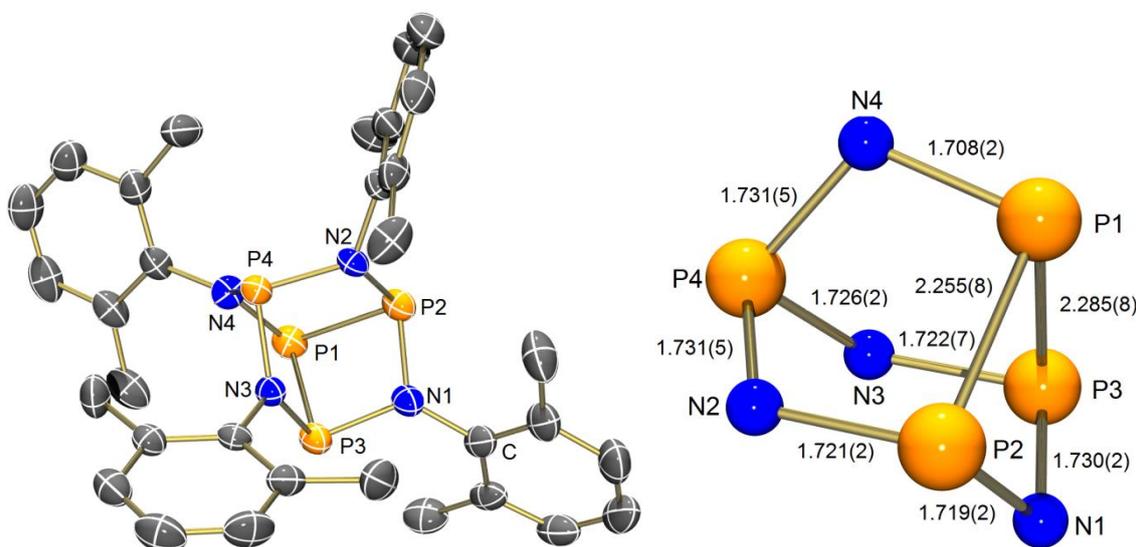
**Schema 19.** Reduktion von **10** mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  oder Magnesium.

Für Verbindung **11** lässt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Muster von drei Signalen beobachten. Neben zwei Dubletts ( $\delta(^{31}\text{P}) = 198.7$  ppm,  $^1J_{\text{PP}} = 137$  Hz;  $\delta(^{31}\text{P}) = 106.6$  ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz) wird zusätzlich ein Dublett eines Triplets ( $\delta(^{31}\text{P}) = 31.5$  ppm,  $^1J_{\text{PP}} = 137$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz) im Verhältnis 2:1:1 detektiert. Dieses Muster findet man auch für das  $\beta\text{-P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$  (vgl.  $\delta(^{31}\text{P}) = 166.5$  ppm, d,  $^1J_{\text{PP}} = 332$  Hz;  $\delta(^{31}\text{P}) = 87.5$  ppm, d,  $^2J_{\text{PP}} = 58$  Hz;  $\delta(^{31}\text{P}) = -10.7$  ppm, dt,  $^1J_{\text{PP}} = 332$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 58$  Hz; Verhältnis 2:1:1),<sup>[35]</sup> wobei die Schutzgruppen einen starken Einfluss auf die Größe der Kopplungskonstanten besitzen. Zusätzlich lässt sich ein Singulett mit geringem Integral bei 171.9 ppm detektieren, welches dem  $\alpha$ -Isomer zugeordnet wird (vgl.  $\alpha\text{-P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 132.7$  ppm).<sup>[33]</sup> Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 189 °C (vgl.  $\alpha\text{-P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ :  $T_{\text{Zer}} = 148 - 152$  °C).<sup>[33]</sup> Die Verbindung **11** ist gelb, sowohl luft- als auch feuchtigkeitsempfindlich und in den meisten gängigen Lösemitteln gut löslich. In der CI-Massenspektroskopie lässt sich die Fragmentierung des Grundmoleküls  $[\text{P}_4(\text{NDmp})_4 + \text{H}]^+$  ( $m/z = 601$ ) über  $[(\text{DmpN}(\text{H})\text{P})_2\text{NDmp}]^+$  ( $m/z = 420$ ) und  $[\text{DmpN}(\text{H})\text{PN}(\text{H})\text{Dmp}]^+$  ( $m/z = 271$ ) in systematischen Schritten zum monomeren Grundfragment  $[\text{DmpNP}]^+$  ( $m/z = 150$ ) beobachten.

### Molekülstruktur der Verbindung 11

Bereits bei der photolytischen Umwandlung des  $\alpha$ - $P_4(N^tBu)_4$  in das  $\beta$ -Isomer konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse in Einklang mit dem  $^{31}P$ -NMR-Spektrum gebracht werden.<sup>[35]</sup> Aufgrund starker Fehlordnung im Kristall war eine Strukturdiskussion zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht möglich. Dieses Problem tritt für  $\beta$ - $P_4(NDmp)_4$  nicht auf.

Die Verbindung **11** kristallisiert in Form gelber Kristalle ohne Lösemittelmoleküle aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 19 (links) dargestellt.



**Abbildung 19.** Links: ORTEP-Darstellung von **11** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Rechts: Darstellung der  $P_4N_4$ -Einheit mit Abständen in Å. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P2–P1–P3 75.72(3), N4–P1–P3 96.54(8), N1–P2–P1 83.34(7), N2–P2–P1 93.18(7), N3–P3–N1 105.85(9), N3–P3–P1 92.68(7), N1–P3–P1 82.19(8), N3–P4–N4 96.64(10), N3–P4–N2 99.24(9), N4–P4–N2 96.27(9), P2–N1–P3 107.86(11), P2–N2–P4 118.71(10), P3–N3–P4 119.02(11) P1–N4–P4 111.83(11).

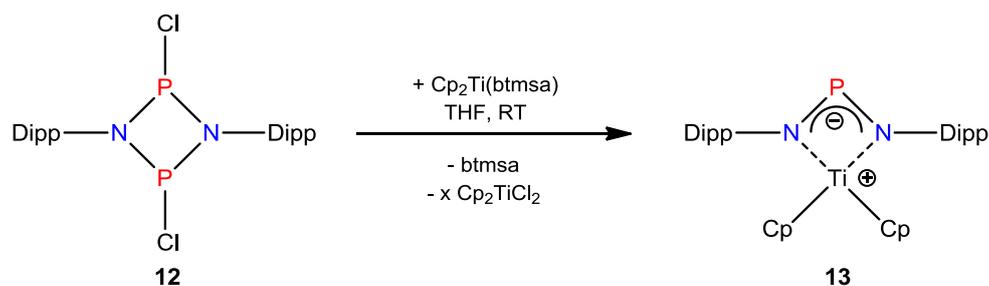
Ausgehend von einem  $P_4$ -Tetraeder sind vier Kanten jeweils N-überbrückt. Die Molekülstruktur kann aber auch als sechsgliedriger  $P_3N_3$ -Ring (aus den Atomen N1, P2, N2, P4, N3 und P3) in einer Sesselkonformation angesehen werden, wobei die Phosphoratome durch die P1N4-Einheit überbrückt werden (Abbildung 19 rechts). Die  $N3P3P2N2$ -Einheit kann dabei als planar angesehen werden ( $N3$ – $P3$ – $P2$ – $N2$  0.566(9)°)

und P4 und N1 winkeln jeweils einander entgegengesetzt um 55.8 bzw. 58.2° ab. Dies kommt der idealen Sesselkonformation nahe. Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen innerhalb des P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ringes sind dabei untereinander mit 1.72 - 1.73 Å nahezu identisch (siehe Abbildung 19 rechts) und liegen damit genau zwischen einer Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$  Å).<sup>[65]</sup> Sie liegen damit im ähnlichen Bereich wie die PN-Abstände in *cyclo*-Diphosphadiazanen (siehe Strukturdiskussion [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub>).<sup>[15]</sup> Der P-N-Abstand der überbrückenden Einheit ist mit 1.708(2) Å nur minimal kleiner. Die jeweiligen P-P-Abstände sind mit 2.28 Å für P3-P1 und 2.25 Å für P2-P1 im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 2.22$  Å).<sup>[65]</sup> Die einzelnen Stickstoffatome sind allesamt nahezu planar koordiniert ( $\Sigma \angle(\text{N1}) = 359.4$ ,  $\Sigma \angle(\text{N2}) = 356.2$ ,  $\Sigma \angle(\text{N3}) = 359.6$ ,  $\Sigma \angle(\text{N4}) = 359.5^\circ$ ), was für eine Delokalisierung der freien Elektronenpaar in das P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-System spricht. Die jeweiligen Dmp-Gruppen stellen sich aufgrund der Sterik fast orthogonal zueinander auf und bieten sich gegenseitig fast keinen Platz mehr. Zwischen den Molekülen untereinander gibt es nur schwache Wechselwirkungen. Bereits bei minimaler Vergrößerung der Schutzgruppen, in der Reduktion von [CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub>, wird aufgrund größerer Sterik eine Dimerisierung zum P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfig bezweifelt.

#### 4.2.3. Verwendung der Diisopropylphenylgruppe

Wie im vorigen Abschnitt vermutet, sollte ausgehend von der Dimethylphenylgruppe schon bei geringfügiger Vergrößerung der Substituenten in *ortho*-Position des Phenylrestes eine Dimerisierung zum P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfig nicht mehr möglich sein. Zur Untersuchung dieser Vermutung wurde der Dimethylphenylrest gegen die Diisopropylphenylgruppe ersetzt.

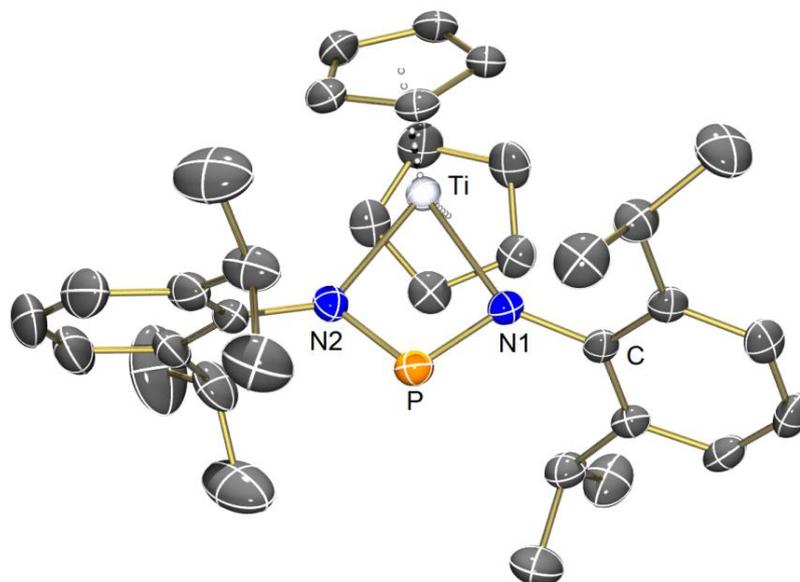
In der Reaktion von [CIP( $\mu$ -NDipp)]<sub>2</sub> (**12**) mit Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa) kommt es unter anderem zur Bildung eines Diazaphosphaallyltitanocensystems **13** (Schema 20). Die genaue Stöchiometrie lässt sich dabei nicht ermitteln, da es sich hierbei um eine Reaktion mit einer Vielzahl an Nebenprodukten handelt. Bildung des P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfigs oder des Biradikaloids wird dabei jedoch nicht beobachtet. Verbindung **13** lässt sich nur in Form sehr weniger Kristalle direkt aus der Reaktionslösung gewinnen. Die Ausbeute ist dabei nicht ermittelbar.



**Schema 20.** Reduktion von **12** mit  $\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}$  (genaue Stöchiometrie unbekannt).

Titan liegt in der Oxidationsstufe III paramagnetisch vor, weshalb die Verbindung im NMR-Experiment nicht detektiert werden kann. In der Reaktion mit Magnesium lässt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwischenzeitlich das Magnesiumallylsystem bei ungefähr 360 ppm beobachten, am Ende der Reaktion erhält man jedoch hauptsächlich das cyclische Dimer des protonierten Iminoaminophosphans  $[\text{Dipp(H)NP}(\mu\text{-NDipp})]_2$  in größeren Mengen.<sup>[82]</sup> Als Protonenquelle kommen vor allem die Schlenkanlage und die Lösemittel in Frage.

### Molekülstruktur der Verbindung 13



**Abbildung 20.** ORTEP-Darstellung von **13** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–N1 1.6008(1), P1–N2 1.6040(1), P1⋯Ti1 2.9555(7), Ti1–N1 2.2656(1), Ti1–N2 2.2959(1); N1–P1–N2 99.79(9), N1–Ti1–N2 65.61(6) N1–P1–N2–Ti1 0.09(9).

$\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{NDipp})_2]$  (**13**) kristallisiert in Form gelber Kristalle in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Die Strukturparameter beider Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind nahezu identisch, weshalb an dieser Stelle nur ein Molekül diskutiert wird. Die Molekülstruktur eines Moleküls ist in Abbildung 20 dargestellt. Die zentrale N1–P1–N2–Ti1-Einheit bildet eine Ebene mit einem Diederwinkel von nur  $0.09^\circ$ . Beide Stickstoffatome sind ebenfalls planar koordiniert ( $\Sigma\langle(\text{N1}) = 358.9$ ,  $\Sigma\langle(\text{N2}) = 358.4^\circ$ ). Die Phosphor-Stickstoff-Abstände betragen  $1.60 \text{ \AA}$  und liegen im Bereich einer P–N-Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Sie sind minimal länger als in der Hypersilyl-Lithiumverbindung (vgl.  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{NHyp})_2]$ : N–P  $1.58 \text{ \AA}$ ), was jedoch eher auf den weniger elektronenschiebenden Rest als auf die Wechselwirkung mit dem Titan zurückzuführen ist. Eine weitere Folge dessen ist der etwas kleinere N1–P1–N2-Winkel ( $99.7$  vs.  $106.9$  für  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{NHyp})_2]$  vs.  $101.9^\circ$  für  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{Ph}_3\text{C–N–P=N–Mes}^*]$ ).<sup>[64]</sup> Die Bindungslängen Ti–N1 und Ti–N2 liegen mit  $2.2656(1)$  bzw.  $2.2959(1) \text{ \AA}$  (vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–Ti}) = 2.07 \text{ \AA}$ )<sup>[65]</sup> deutlich außerhalb einer Einfachbindung, was für eine deutlich schwächere Koordination des Titans im Vergleich zu den Lithiumsystemen spricht, in denen der Li–N-Abstand sogar kleiner als die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ist.<sup>[64]</sup> Die schwache Koordination kann jedoch auch an der Sterik des Systems liegen, so stehen sowohl die Cyclopentadienyl- als auch die Diisopropylphenyleinheiten jeweils orthogonal zum Allylsystem, um maximal an Platz zu gewinnen. Zwischen den Molekülen untereinander gibt es nur schwache Wechselwirkungen.

#### 4.2.4. Reduktion des monomeren $\text{Mes}^*\text{–N=P–Cl}$

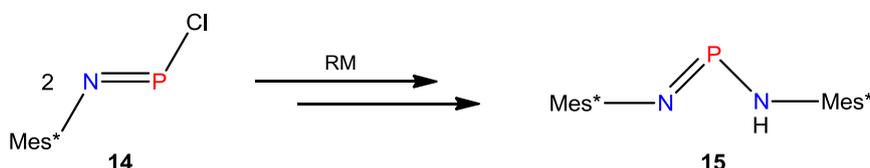
Das Gleichgewicht der dimeren *cyclo*-Diphosphadiazane mit dem monomeren Iminophosphan wurde bereits in der Einleitung angesprochen.<sup>[18,19,20]</sup> An dieser Stelle wurde deshalb neben den verschiedenen cyclischen Systemen eine Reduktion des monomeren  $\text{Mes}^*\text{–N=P–Cl}$  (**14**) mit Magnesium,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  durchgeführt. Während im ersten Schritt das Chloratom reaktiv entfernt wird und sich das Radikal  $\text{Mes}^*\text{–N=P}\cdot$  bildet, gibt es anschließend zwei Kopplungsmethoden. Zum

einen kann sich das Heterobutadien  $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}-\text{P}=\text{N}-\text{Mes}^*$  und zum anderen das cyclische  $\text{Mes}^*$ -Biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$  analog zu **6** bilden (Abbildung 21).



**Abbildung 21.** Mögliche Kopplung des monomeren Radikals  $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}\cdot$ .

Nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Mg, Li,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ ) in verschiedenen Lösemitteln (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Anisol) isoliert man meist das protonierte Iminoaminophosphan  $\text{Mes}^*-\text{N}(\text{H})-\text{P}=\text{N}-\text{Mes}^*$  (**15**) (Schema 21). Die Reaktion verläuft meist in hohen Ausbeuten und ist vom Lösemittel unabhängig, sofern dieses polar genug ist, damit eine Reduktion stattfindet. Die genaue Protonenquelle konnte nicht identifiziert werden, vermutet werden jedoch die Schlenkanlage und die Lösemittel. Zudem ist es äußerst schwierig das  $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$  frei von Supermesitylamin zu erhalten, welches die Reaktion stark beeinflussen würde.

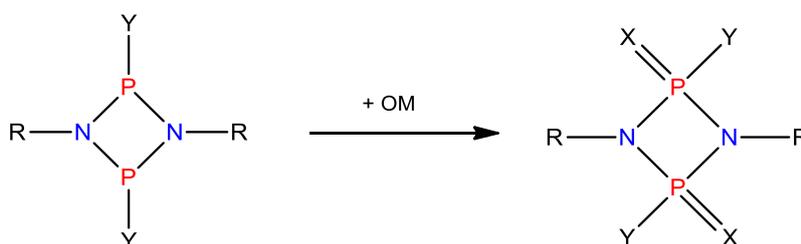


**Schema 21.** Reduktion des monomeren  $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$  zum Iminoaminophosphan (RM = Mg, Li,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ ).

Das Iminoaminophosphan **15** ist durch Umsetzung von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{Li}$  durch Lappert *et al.* bekannt.<sup>[83]</sup> Die Bildung dieses System lässt aber darauf schließen dass sich während der Reaktion das Biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$  intermediär bildet, welches durch die  $\text{Mes}^*$ -Reste jedoch nicht ausreichend stabilisiert wird. Es lässt sich zudem zwischenzeitlich eine Resonanz bei 320 ppm beobachten, die für ein Allylsystem etwas niedriger als erwartet liegt (vgl.  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{NHyp})_2]$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 401$  ppm,  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})[\text{P}(\text{Nter})_2]$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 357$  ppm) und, in Einklang der Elektronendonorfähigkeit der Reste, in etwa zwischen der des Hypersilyl- und des Terphenylbiradikaloid liegt (vgl.  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 334$  ppm,  $[\text{P}(\mu\text{-Nter})]_2$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 289$  ppm).

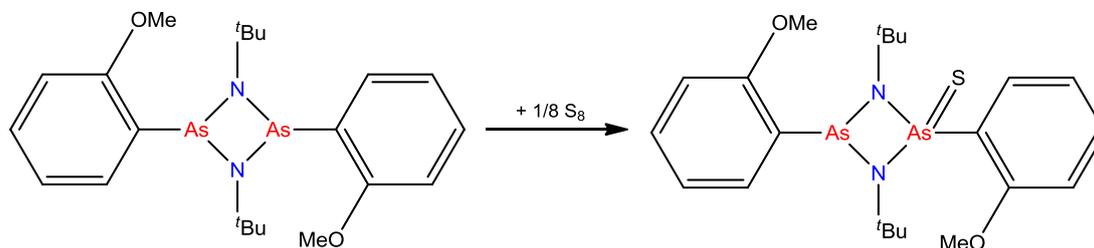
### 4.3. Oxidation der Biradikaloide $[E(\mu\text{-N}Ter)]_2$ ( $E = P, As$ )

Über die Oxidation der 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazane mittels Chalkogenen ist in der Literatur berichtet worden. Bekannt sind unter anderem Derivate des Sauerstoffs,<sup>[84a]</sup> Schwefels<sup>[84b]</sup> und des Selens.<sup>[84c]</sup> Im Fall des 1,3-Dimethyl-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans gelang die Oxidation sogar mit Tellur.<sup>[85]</sup> In allen Fällen wurden die beiden Phosphor(III)zentren innerhalb des  $P_2N_2$ -Vierrings zu einem  $P^V/P^V$ -System oxidiert (Schema 22). Oxidierte  $P^V/P^{III}$ -Systeme sind jedoch ebenfalls bekannt.<sup>[85]</sup>



**Schema 22.** Oxidation von *cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazanen ( $R =$  organischer Rest,  $OM =$  Oxidationsmittel;  $X = O, S, Se$  wenn  $Y = Cl$  bzw.  $X = O, S, Se, Te$  wenn  $Y = Me$ ).<sup>[84,85]</sup>

Die Oxidation von schwereren Pnictogenen innerhalb der *cyclo*-Dipnicta(III)diazane durch Chalkogene ist wesentlich schwieriger. Einzig die Oxidation eines *cyclo*-Diarsadiazans mit elementarem Schwefel zur Monosulfidverbindung  $As^V/As^{III}$  ist bekannt (Schema 23).<sup>[86]</sup>



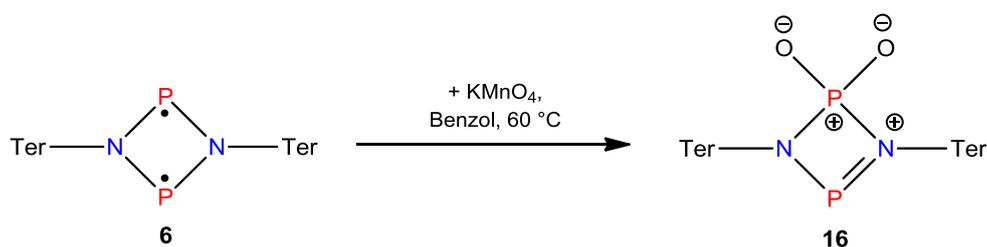
**Schema 23.** Einzige bekannte Oxidation eines schwereren *cyclo*-Dipnicta(III)diazans mit einem Chalkogen.<sup>[86]</sup>

Anders als die 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipnicta(III)-2,4-diazane enthalten die biradikaloiden Verbindungen **6** und **8** Phosphor bzw. Arsen in der formalen

Oxidationsstufe zwei. Die Frage nach dem Oxidationsverhalten gegenüber den Chalkogenen im Vergleich zu dem der *cyclo*-Diphosphadiazane ist deshalb von Interesse und soll in diesen Abschnitt geklärt werden.

#### 4.3.1. Das Sauerstoffderivat des Phosphorbiradikaloids

Die Oxidation des Phosphorbiradikaloids mit elementarem Sauerstoff gestaltet sich schwierig und die Verwendung von gängigen Oxidationsmittel wie DMSO oder  $\text{KMnO}_4$  in polaren Lösemitteln führt in einer sehr schnellen Reaktion zu einem Gemisch mehrerer Reaktionsprodukte aus dem sich keines gezielt isolieren lässt. Eine definierte Reaktion erhält man jedoch mit  $\text{KMnO}_4$  in Benzol. Bei Raumtemperatur ist über einen längeren Zeitraum keine Reaktion nachweisbar, erhöht man jedoch die Temperatur auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , so lässt sich eine langsame gezielte Reaktion im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachten. Es werden zwei Dubletts mit einer Verschiebung von 285.6 und 17.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von 13 Hz detektiert. Die Lage der Resonanzen spricht deutlich für ein  $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -System mit zwei unterschiedlich koordinierten Phosphoratomen.<sup>[85]</sup> Nach etwa 18 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  färbt sich die Reaktionslösung von orange nach gelb, und die Reaktion zu einem ungewöhnlichen 1,3-Diphospha(V/III)-2,4-diaza-1,1-dioxidsystem (**16**) ist abgeschlossen (Schema 24). Da sich das überschüssige Kaliumpermanganat in Benzol so gut wie nicht löst, lässt sich das Reaktionsprodukt durch Filtration und anschließendem Entfernen des Lösemittels in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren.



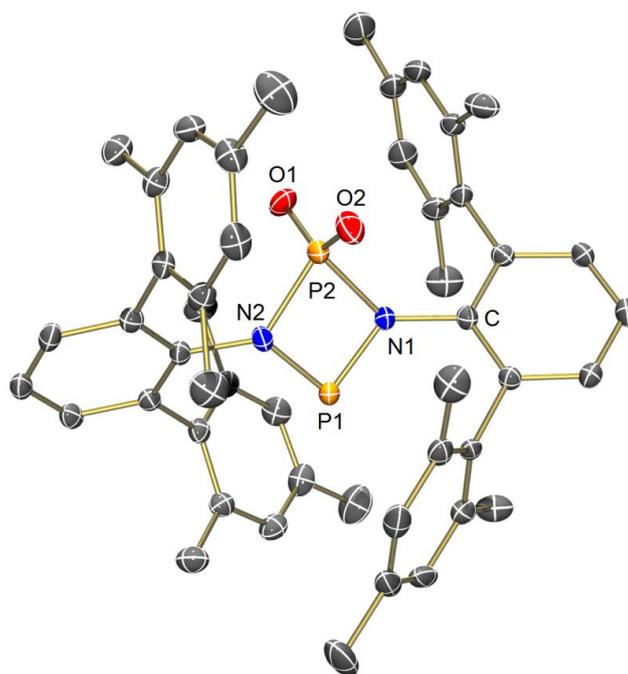
**Schema 24.** Oxidation von **6** mit  $\text{KMnO}_4$  zum Sauerstoffderivat **16** (Nebenprodukt unbekannt).

Bei der Verbindung **16** handelt es sich um einen gelben Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von  $286\text{ }^\circ\text{C}$ . Durch die nur teilweise oxidierte Form des Phosphors ergibt sich eine an Luft instabile Verbindung, welche sich innerhalb von einer halben

Stunde komplett von gelb nach farblos entfärbt. Mittels Infrarotspektroskopie oder Massenspektrometrie lässt sich die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung nachweisen. Im IR-Spektrum beobachtet man, nachdem die Probe nur wenige Sekunden Luft ausgesetzt war, eine charakteristische OH-Schwingung bei  $3473\text{ cm}^{-1}$  und im Massenspektrum lässt sich neben dem Molekülpeak bei  $749\text{ m/z}$  einer weiterer Peak bei  $767\text{ m/z}$  detektieren, der deutlich auf die Addition von einem Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  hinweist.

### *Molekülstruktur der Verbindung 16*

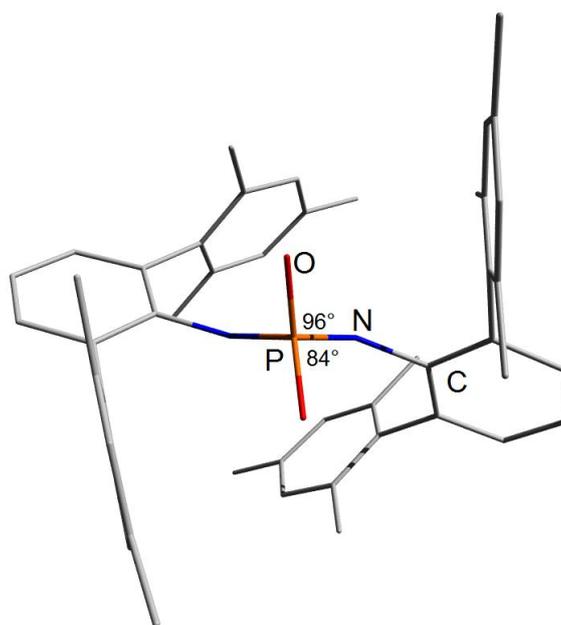
Die Verbindung **16** kristallisiert in Form gelber Kristalle ohne Lösemittelmoleküle aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.



**Abbildung 22.** ORTEP-Darstellung von **16** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: P1–N1 1.6450(1), P1–N2 1.6432(1), P2–N1 1.7986(1), P2–N2 1.7980(1), P1 $\cdots$ P2 2.5811(5), P2–O1 1.4606(1), P2–O2 1.4587(1); P1–N2–P2 97.09(5), P1–N1–P2 97.00(5), N2–P1–N1 87.49(5), N1–P2–N2 78.42(5), O1–P2–O2 126.34(7), N1–P1–P2–N2 179.80(9).

Der  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ring ist mit einem Diederwinkel von  $179.8^\circ$  nahezu planar und besitzt die Form eines Deltoids (Drachenviereck). Innerhalb des Ringsystems findet man

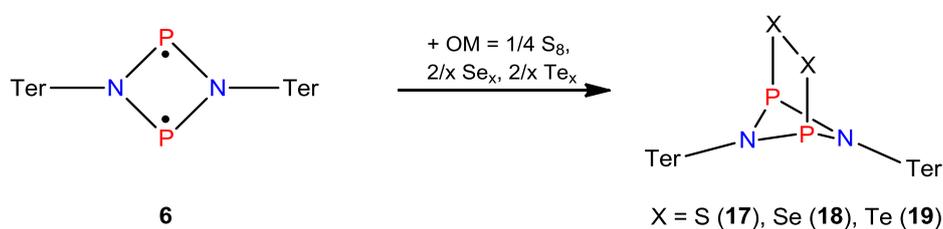
unterschiedlich lange P–N-Bindungslängen. Während die P1–N1- und P1–N2-Bindungen mit einer Länge von 1.6450(1) bzw. 1.6432(2) Å deutlichen Doppelbindungscharakter aufweisen, liegen die P2–N1- und die P2–N2-Bindungen mit 1.7986(1) und 1.7980(1) Å deutlich im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$  Å).<sup>[65]</sup> Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **6** sind jeweils zwei Bindungen verkürzt und zwei verlängert (vgl.  $[\mu\text{-NTer}]_2$ : N1–P2 1.715(1) und N1–P1 1.718(1) Å). Die P–O-Bindungslängen liegen mit 1.4606(2) und 1.4587(1) Å im typischen Bereich für P–O-Doppelbindungen (vgl.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ : P–O<sub>exo</sub> 1.434(4) Å).<sup>[87]</sup> Der O–P–O-Winkel beträgt 126.3° und weicht damit deutlich vom optimalen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Das ist unter anderem auf die freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen zurückzuführen. Zudem stehen diese mit 84 bzw. 96° nicht ganz orthogonal zum P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring. Die Terphenylsysteme sind mit 153.4 und 159.7° gegeneinander vom P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring abgewinkelt, so dass beide N-Atome in einer trigonal pyramidalen Umgebung vorliegen. Jeweils eine Mesitylgruppe eines Terphenylrestes richtet sich nahezu parallel zu einem Sauerstoffatom aus (Abbildung 23). Damit ergibt sich eine Art Schneise für den Sauerstoff, was unter anderem die Hydrolyseempfindlichkeit von Verbindung **16** erklären kann. Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.



**Abbildung 23.** Stellung der Terphenylgruppen und der Sauerstoffatome innerhalb eines Moleküls der Verbindung **16**.

### 4.3.2. Die Schwefel-, Selen- und Tellur-Derivate des Phosphorbiradikaloids

Die Oxidation mit den höheren Chalkogenen lässt sich leicht mit den jeweiligen Elementen durchführen, da diese in elementarer Form als Feststoff vorliegen. Neben Schwefel und Selen lässt sich das Phosphorbiradikaloid auch mit Tellur oxidieren. Anders als beim Phosphor(V/III)-Sauerstoffsystem kommt es zu einer Überbrückung des Ringsystems durch ein formales Dichalkogenid über zwei Phosphor(III)zentren (Schema 25). Die Chalkogene liegen formal in der Oxidationsstufe  $-1$  vor. Das formale Redoxpotential der überbrückten Verbindungen in THF muss so hoch sein, dass eine weitere Oxidation des Phosphors mit Schwefel nicht bis zur Oxidationsstufe V führt.



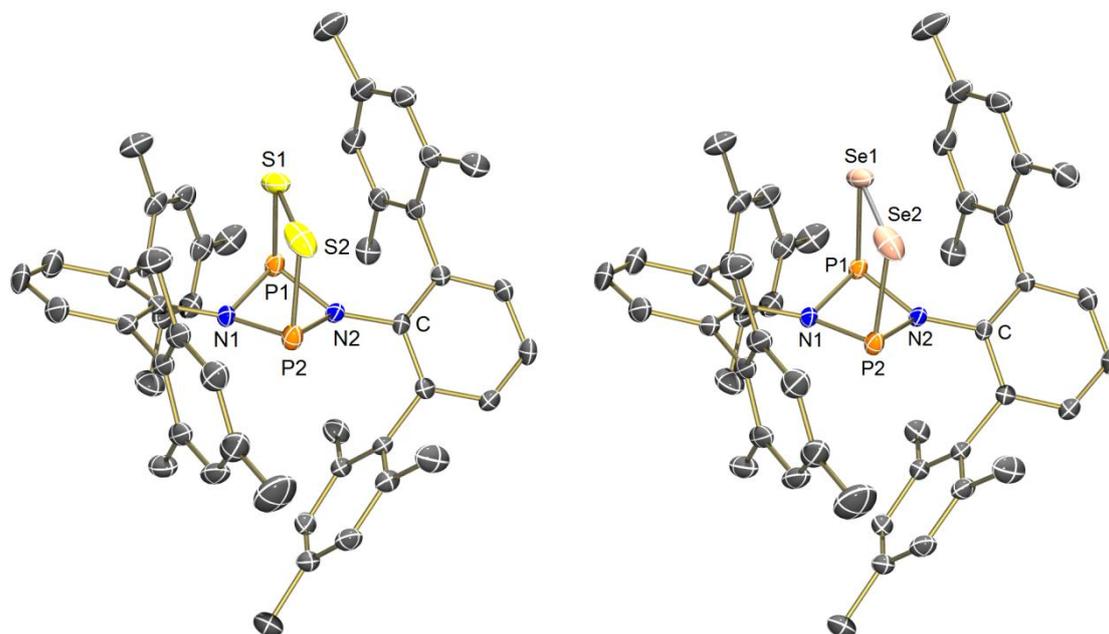
**Schema 25.** Oxidation von **6** mit Schwefel, Selen oder Tellur.

Die Durchführung der Synthese gestaltet sich genauso einfach wie die der Sauerstoffverbindung. Das Phosphorbiradikaloid und das jeweilige Oxidationsmittel im leichten Überschuss werden in THF zusammengegeben und die Suspension entsprechend lange gerührt. Der Reaktionsverlauf kann per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Während die Oxidation mit Schwefel innerhalb von Minuten bei Raumtemperatur vervollständigt ist, benötigt Selen mindestens eine Stunde unter gleichen Bedingungen. Für die Oxidation von **6** mit Tellur bedarf es dagegen zwei Wochen bei Temperaturen von ca.  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für eine vollständige Umsetzung. Diese Differenzen in den Reaktionsbedingungen lassen sich zum einem mit der zum Tellur hin schlechteren Löslichkeit in THF erklären und zum anderen mit dem fallenden Redoxpotential vom Schwefel hin zum Tellur. Durch Extraktion aus Benzol (für  $\text{Se}_x$  und  $\text{Te}_x$ ) oder *n*-Hexan (für  $\text{S}_8$ , da sich kleine Mengen Schwefel im Benzol lösen) und Entfernen des Lösemittels lassen sich alle drei Verbindungen ( $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2\text{S}_2$  (**17**),  $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2\text{Se}_2$  (**18**),  $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2\text{Te}_2$  (**19**) in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren.

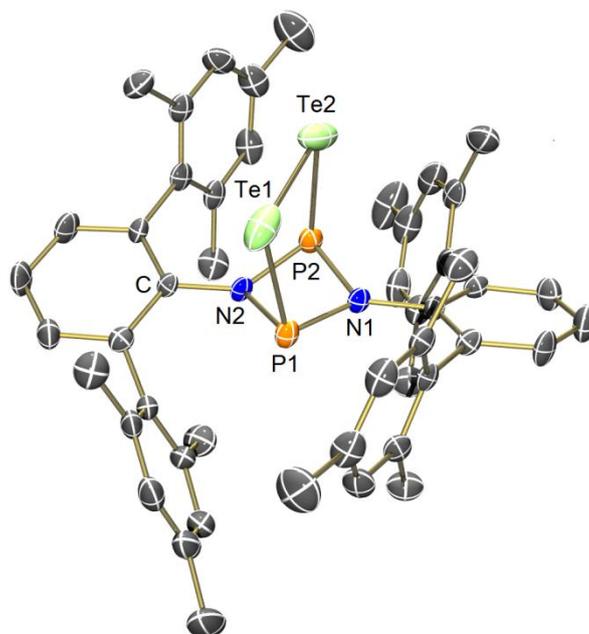
**Tabelle 5.** Spektroskopische Daten der Verbindungen  $[P(\mu\text{-N}^i\text{Ter})]_2X_2$  (**17**, **18** und **19**).

	X = S ( <b>17</b> )	X= Se ( <b>18</b> )	X = Te ( <b>19</b> )
Farbe	gelblich	orange	dunkelgrün
Zersetzungspunkt	282 °C	295 °C	304 °C
$^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung	237 ppm	231 ppm	215 ppm

Die Verbindungen **17**, **18** und **19** sind luftstabile Verbindungen. Vom Selen zum Tellur nimmt die Intensität ihrer Farbe zu, und man beobachtet ein Anstieg des Zersetzungspunktes um jeweils ca. 10 °C (Tabelle 5). Mit steigender Ordnungszahl der Chalkogene wandert zudem die Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weiter ins Hochfeld (S: 237 vs. Te: 215 ppm). Bedingt durch die größere Differenz der Elektronegativität vom Schwefel zum Phosphor als für Selen und Tellur zum Phosphor (P: 2.19, S: 2.58, Se: 2.55, Te: 2.10)<sup>[88]</sup> besitzt Schwefel den stärksten entschirmenden Effekt für den Phosphor. Für die Selenverbindung lässt sich im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ein Triplett bei 346.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von 45 Hz (Verhältnis 2:3:2) beobachten (vgl.  $[\text{As}(\mu\text{-N}^i\text{Ter})]_2\text{Se}_2$ : Singulett bei 397.8 ppm). Die Verschiebung liegt im typischen Bereich für Diselenide (vgl.  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$ :  $\delta(^{77}\text{Se}) = 461$  ppm,  $\text{Me}_2\text{Se}_2$ :  $\delta(^{77}\text{Se}) = 275$  ppm).<sup>[89]</sup> Zudem tritt jeweils ein Satellit im Bereich von 125 Hz auf. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann jedoch kein dazu passendes Kopplungsmuster detektiert werden. Es tritt ein Singulett mit Satelliten im Bereich von 28 Hz und 60 Hz auf, die nicht zum Se-Kopplungsmuster passen. Es wird eine Kopplung höherer Ordnung angenommen. Für vergleichbare Phosphordiselenidverbindungen wird dagegen häufig ein breites Dublett im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum beobachtet, dessen Kopplung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit über 350 Hz ebenfalls gefunden wird (z. B.  $[\text{N}(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Se})_2]\text{SbF}_6$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 113.2$  ppm (s,  $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 363$  Hz,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 45$  Hz);  $\delta(^{77}\text{Se}) = 344$  ppm (d,  $^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}) = 360$  Hz)).<sup>[90]</sup> Für die Tellurverbindung **19** konnte ein  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum vermessen werden, bei dem nur ein Singulett bei 287.5 ppm zu sehen ist (vgl.  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$ :  $\delta(^{125}\text{Te}) = 420$  ppm,  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Te}_2$ :  $\delta(^{125}\text{Te}) = 264$  ppm).<sup>[91]</sup> Kopplungen vom Tellur zum Phosphor werden sowohl im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, auch bei längeren Messzeiten, nicht beobachtet. Vergleichbare Verbindungen weisen eine  $^{31}\text{P}$ - $^{125}\text{Te}$  Kopplung von über 800 Hz auf (vgl.  $[\text{N}(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Te})_2]\text{SbF}_6$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 85.7$  ppm (s,  $^1J(^{31}\text{P}-^{125}\text{Te}) = 863$  Hz,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 39$  Hz);  $\delta(^{125}\text{Te}) = 254$  ppm (d,  $^1J(^{125}\text{Te}-^{31}\text{P}) = 870$  Hz)).<sup>[91]</sup>

*Molekülstrukturen der Verbindungen 17, 18 und 19*

**Abbildung 24.** ORTEP-Darstellung von **17** (links) und **18** (rechts) im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] siehe Tabelle 6.



**Abbildung 25.** ORTEP-Darstellung von **19** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] siehe Tabelle 6.

Die Verbindungen **17** und **18** kristallisieren in Form gelblicher bzw. orangener Kristalle ohne Lösemittelmolekül in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 24). Die Verbindung **19** kristallisiert mit einem Lösemittelmolekül aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle in Form dunkelgrüner Kristalle (Abbildung 25).

Die Strukturparameter für die einzelnen Verbindungen sind in Bezug auf den  $P_2N_2$ -Ring ähnlich und in Tabelle 6 zusammengefasst. Für die Verbindungen **17**, **18** und **19** beobachtet man geringfügig unterschiedlich lange P–N-Bindungen innerhalb des  $P_2N_2$ -Rings. So schwanken diese z. B. zwischen P1–N2 1.7066(1) und P1–B1 1.7689(1) Å für Verbindung **17** ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ ,  $r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$  Å).<sup>[65]</sup> In allen Fällen nimmt der  $P_2N_2$ -Ring eine Schmetterlingskonformation ein, wobei der N1–P1–P2–N2-Diederwinkel vom Schwefel- (145.2°) über Selen- (150.1°) zum Tellurderivat (156.0°) sich Richtung Planarität (180°) vergrößert.

**Tabelle 6.** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **17**, **18** und **19**.

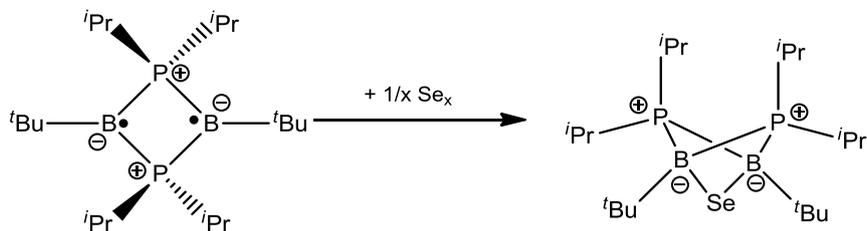
$[P(\mu\text{-N}Ter)]_2X_2$	<b>17</b> (X = S)	<b>18</b> (X = Se)	<b>19</b> (X = Te)
P1–N1	1.7689(1)	1.7659(1)	1.746(5)
P1–N2	1.7066(1)	1.7107(1)	1.704(5)
P2–N1	1.7328(1)	1.7290(1)	1.720(6)
P2–N2	1.7288(1)	1.7272(1)	1.752(8)
P1...P2	2.5557(7)	2.5758(7)	2.600(2)
P1–X1	2.1755(8)	2.3323(5)	2.6003(1)
P2–X2	2.1774(9)	2.3327(6)	2.6137(1)
X1–X2	2.0752(1)	2.3314(4)	2.6883(9)
N1–P1–N2	80.14(7)	80.27(7)	80.8(2)
N1–P2–N2	80.55(8)	80.86(7)	80.2(2)
P1–N1–P2	93.74(8)	94.95(7)	97.6(3)
P1–N2–P2	96.13(8)	97.04(8)	97.2(3)
N–P–P–N	145.21(1)	150.13(1)	159.2(4)
P–X–X–P	6.59(3)	7.31(1)	11.67(5)

Dieser Trend korreliert mit den Phosphor-Chalkogen-Bindungslängen (P–S 2.17, P–Se 2.33 und P–Te 2.60 Å), welche länger als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien ist ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–S}) = 2.08$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Se}) = 2.22$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Te}) = 2.41$  Å).<sup>[65]</sup> Dabei lässt sich vom Schwefel zum Tellur eine Abnahme der formalen Bindungsordnung beobachten

(BO(P–S) = 0.74, BO(P–Se) = 0.69, BO(P–Te) = 0.53; Berechnung nach Pauling-Gleichung:  $BO = 10^{(D-R)/0.71}$ ,  $R$  = beobachtete Bindungslänge in Å,  $D$  = Summe der Kovalenzradien in Å).<sup>[92]</sup> Der ionische Charakter der Bindung nimmt somit leicht zu. Die jeweilige Chalkogen-Chalkogen-Bindungslänge entspricht nahezu der Summe der Kovalenzradien (**17**: S1–S2 2.0752(1),  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S–S}) = 2.04$  Å; **18**: Se1–Se2 2.3314(4),  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Se–Se}) = 2.32$  Å; **19**: Te1–Te2 2.883(9),  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Te–Te}) = 2.68$  Å).<sup>[65]</sup> Zusätzlich verdrehen sich die Chalkogenatome in Bezug auf den P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring desto weiter je größer diese werden (P1–X1–X2–P2; X = S: 6.6, X = Se: 7.3, X = Te 11.7°). Die Terphenylsysteme winkeln beide Richtung Chalkogen ab, wobei Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen erkennbar sind. Während für das Schwefel- und Selenderivat jeweils eine Terphenylgruppe stärker abwinkelt (**17**: 144.8 vs. 171.7, **18**: 148.1 vs. 175.1°), ist das Abwinkeln im Fall des Tellurderivats für beide Terphenylgruppen aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Telluratome ähnlich (164.7 vs. 168.2°). Jeweils eine Mesitylgruppe steht dabei parallel zu den Chalkogenatomen, während die andere Mesitylgruppe sich etwas unterhalb des P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringes Richtung Phosphoratome dreht.

### Vergleich der Verbindung 18 mit dem Selenderivat des Bertrand-Biradikaloids

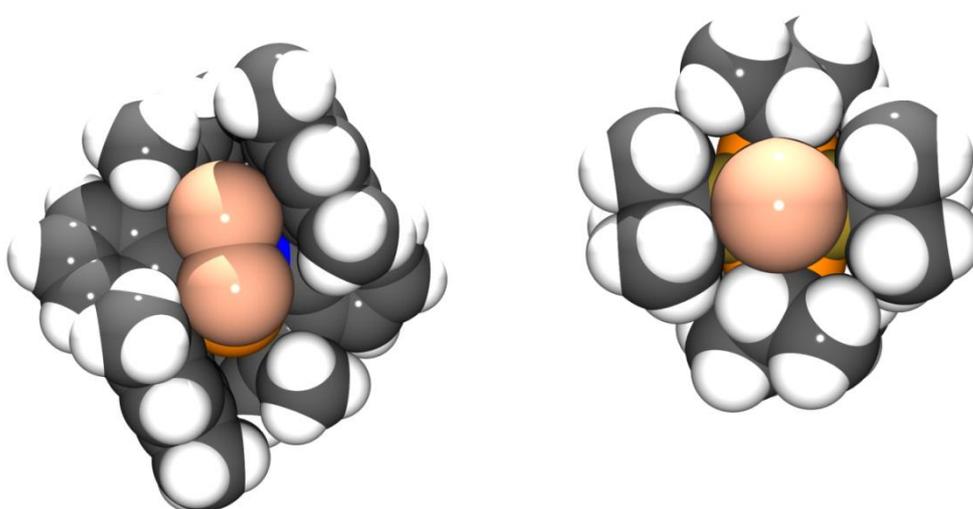
Die Oxidation eines Biradikaloids mit Selen ist schon durch Umsetzung des Bertrand-Biradikaloids [<sup>t</sup>BuB(μ-P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bekannt.<sup>[93]</sup> Anders als beim Diselenid-überbrückten System **18**, entsteht jedoch ein einfach überbrücktes [1.1.1]-bicyclisches System (<sup>t</sup>BuB(μ-Se)(μ-P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B<sup>t</sup>Bu, Schema 26).



**Schema 26.** Darstellung des Selenderivats nach Bertrand.<sup>[93]</sup>

Dass im Gegensatz zum Phosphorbiradikaloid nur ein Selenatom das B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ringsystem überbrückt, kann zwei Gründe haben, ungeachtet der Tatsache, dass es sich bei den

formalen Radikalzentren um verschiedene Elemente handelt. Zum einem ist der Bor···Bor-Abstand mit  $2.57 \text{ \AA}$ <sup>[46]</sup> geringfügig kürzer als der Phosphor···Phosphor-Abstand mit  $2.61 \text{ \AA}$ , es befindet sich also minimal weniger Platz zwischen den Radikalzentren. Viel entscheidender ist jedoch der Einfluss der Schutzgruppen (siehe Kalottenmodell Abbildung 26). Obwohl die Terphenylgruppen von der Sterik deutlich anspruchsvoller sind als die *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen, verdrehen sich diese so, dass sie eine „Tasche“ bilden können, in der genug Platz für zwei Selen- oder sogar zwei Telluratome ist. Zusätzlich sind sie in der Lage gegen den  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ring abzuwinkeln, um die „Tasche“ zu vergrößern. Die *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen bieten diese Möglichkeit nicht, sodass nur ein Selenatom Platz findet.

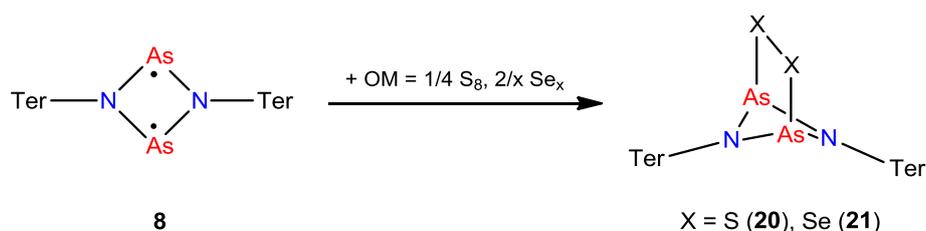


**Abbildung 26.** Kalottenmodell von **18** (links) und  $t\text{BuB}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Pr}_2)_2\text{B}^t\text{Bu}$  (rechts).

#### 4.3.3. Die Chalkogen-Derivate des Arsenbiradikaloids

Wie bereits erwähnt, gestaltet sich die Oxidation der *cyclo*-Diarsa(III)diazane deutlich schwieriger als die der *cyclo*-Diphospha(III)diazane. Einzig die Oxidation mit elementarem Schwefel zur Monosulfidverbindung ist bekannt.<sup>[86]</sup> Anders sieht es bei der Oxidation der Biradikaloiden aus. So lässt sich das Arsenbiradikaloid einfach und in quantitativer Ausbeute mit Schwefel und Selen analog den Phosphorverbindungen oxidieren (Schema 27). Die Oxidation von  $[\text{As}(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$  (**8**) mit Schwefel gestaltet sich dermaßen schnell, dass sich eine titrationsähnliche Reaktionsführung empfiehlt. Während die violette Lösung von  $[\text{As}(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$  vorgelegt wird, wird bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$

langsam eine Lösung von Schwefel in Toluol zugetropft. Die Reaktion ist beendet, sobald ein Farbwechsel der Lösung von violett nach gelb eintritt. Die Umsetzung ist dabei stöchiometrisch, es ergibt sich pro Molekül Biradikaloid ein Verbrauch von zwei Atomen Schwefel ( $1/4 S_8$ ). Nach der Aufarbeitung erhält man  $[As(\mu\text{-N}Ter)]_2S_2$  (**20**) als gelben, mikrokristallinen Feststoff in quantitativer Ausbeute. Die Umsetzung von **8** mit Selen dagegen verläuft bei weitem nicht so schnell wie die mit Schwefel, so dass die Reaktion analog den Phosphorverbindungen durchgeführt wird. Dabei werden  $[As(\mu\text{-N}Ter)]_2$  und schwarzes Selen zusammen in THF für mindestens 2 h gerührt. Nach einer halben Stunde beobachtet man eine Verfärbung der violetten Suspension hin zu einer bräunlich/gelben Farbe. Zur sicheren Vervollständigung der Reaktion empfiehlt es sich jedoch über Nacht zu rühren.  $[As(\mu\text{-N}Ter)]_2Se_2$  (**21**) lässt sich als gelb-oranger, mikrokristalliner Feststoff ebenfalls in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren.

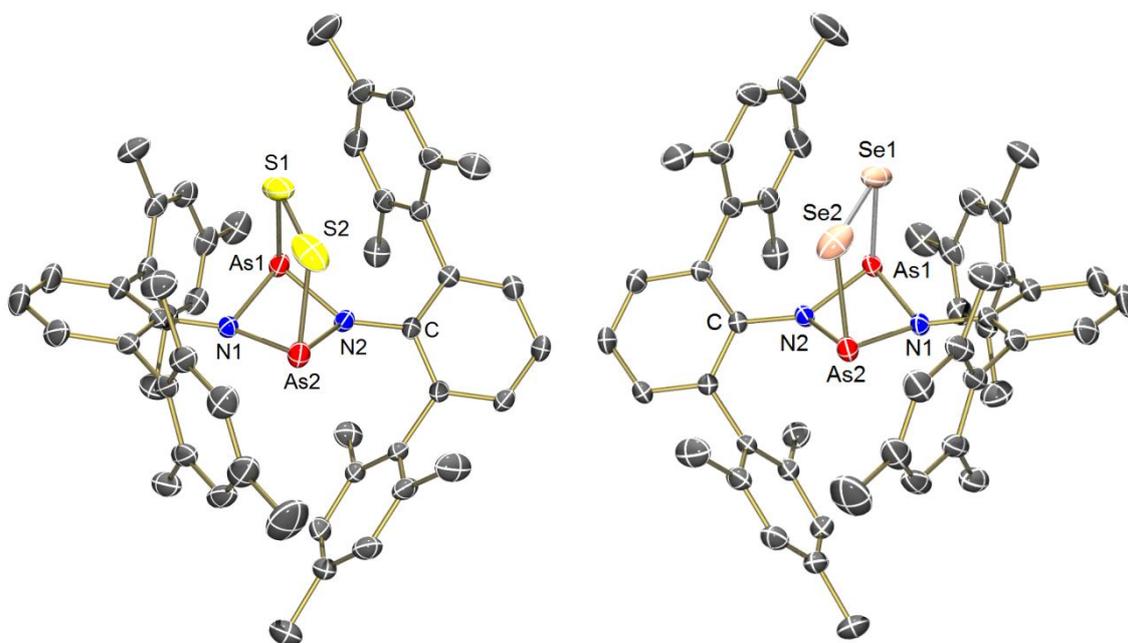


**Schema 27.** Oxidation von **8** mit Schwefel oder Selen.

Genau wie die analogen Phosphorverbindungen sind **20** und **21** luftstabile Verbindungen. Der Zersetzungspunkt liegt für das Schwefelderivat mit  $281\text{ }^\circ\text{C}$  im Bereich der Phosphor-Schwefelverbindung (**17**), der Zersetzungspunkt der Arsen-Selenverbindung mit  $304\text{ }^\circ\text{C}$  jedoch etwas höher als für  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2Se_2$  (**18**) im Bereich der Phosphor-Tellurverbindung (**19**) (vgl. **17**:  $T_{\text{Zer}} = 282$ , **18**:  $T_{\text{Zer}} = 295$ , **19**:  $T_{\text{Zer}} = 304\text{ }^\circ\text{C}$ ). Während für  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2Se_2$  im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ein Triplett bei  $346.3\text{ ppm}$  mit zwei zusätzlichen Satelliten beobachtet wird, lässt sich für das Arsenderivat ein Singulett bei  $397.8\text{ ppm}$  detektieren. Damit liegt es ebenfalls im typischen Bereich für Diselenide (vgl.  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$ :  $\delta(^{77}\text{Se}) = 461\text{ ppm}$ ,  $\text{Me}_2\text{Se}_2$ :  $\delta(^{77}\text{Se}) = 275\text{ ppm}$ ).<sup>[89]</sup> In der Massenspektrometrie kann mittels CI-Methode der Molekülpeak  $[M]^+$  für  $[As(\mu\text{-N}Ter)]_2Se_2$  mit dem exakten Isotopenmuster beobachtet werden. Der recht breite Bereich der Signale von  $957\text{ m/z}$  bis zu  $968\text{ m/z}$  wird hauptsächlich durch die sechs natürlich vorkommenden Selenisotope verursacht.

### Molekülstrukturen der Verbindungen **20** und **21**

Die Verbindungen **20** und **21** kristallisieren in Form gelblicher bzw. orangener Kristalle isostrukturell zu den Phosphorverbindungen ohne Lösemittelmoleküle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle.



**Abbildung 27.** ORTEP-Darstellung von **20** (links) und **21** (rechts) im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel[°]: **20**: As1–N2 1.839(2), As1–N1 1.908(2), As2–N1 1.861(2), As2–N2 1.867(2), As1⋯As2 2.7880(3), As1–S1 2.319(1), As2–S2 2.302(1), S1–S2 2.050(2); N2–As1–As2–N1 –143.2(2); **21**: As1–N2 1.846(1), As1–N1 1.910(1), As2–N1 1.861(1), As2–N2 1.870(1), As1⋯As2 2.8143(3), As1–Se1 2.4509(3), As2–Se2 2.4445(3), Se1–Se2 2.3228(4); N2–As1–As2–N1 148.0(1).

Genau wie bei den Phosphoranaloga besitzt der  $As_2N_2$ -Vierring eine Schmetterlingskonformation, die Diederwinkel sind mit  $143.2^\circ$  für das Schwefelderivat und  $148.0^\circ$  für die Selenverbindung um etwa  $2^\circ$  größer als in den jeweiligen Phosphorverbindungen (vgl. N1–P1–P2–N2  $145.1^\circ$  für **17** und  $150.1^\circ$  für **18**). Die As–N–Abstände der Verbindungen **17** und **18** sind untereinander nahezu identisch, die Arsen-Stickstoff-Abstände innerhalb der jeweiligen Verbindung sind dagegen leicht unterschiedlich. Im Schwefelderivat **17** betragen die einzelnen Bindungslängen As1–N1 1.908(2), As1–N2 1.839(2), As2–N1 1.861(2) und As2–N2 1.870(2) Å. Für die Selenverbindung **18** ist die Bindungssituation recht ähnlich, As1–N1 1.910(2), As1–N2

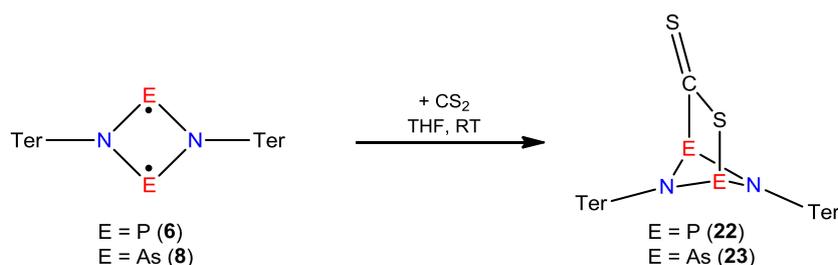
1.847(2), As2–N1 1.861(2) und As2–N2 1.870(2) Å. Während die Bindungen am As2-Atom in etwa gleich lang sind, etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{As}) = 1.74$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{As}) = 1.92$  Å),<sup>[65]</sup> zeigen sich die As1–N1-Bindungen im Bereich einer typischen Arsen-Stickstoff-Einfachbindung. Der Arsen-Schwefel-Abstand in **20** beträgt 2.319(1) für As1–S1 und 2.303(1) Å für As2–S2 und ist somit länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}-\text{S}) = 2.24$  Å).<sup>[65]</sup> Gleiches beobachtet man in **21** für den Arsen-Selen-Abstand (As1–Se1 2.451(1), As2–Se2 2.445(1) Å; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}-\text{Se}) = 2.37$  Å).<sup>[65]</sup> Der jeweilige Chalkogen-Chalkogen-Abstand entspricht mit S1–S2 2.051(2) bzw. Se1–Se2 2.323(1) Å jeweils der Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S}-\text{S}) = 2.06$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Se}-\text{Se}) = 2.32$  Å)<sup>[65]</sup> Wieder verdrehen sich die Chalkogenatome in Bezug auf den As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring, jedoch etwas stärker als im jeweiligen Phosphoranalogon (As1–X1–X2–As2; X = S: 11.32°, X = Se: 11.82°). Die Terphenylsysteme winkeln in beiden Fällen in Richtung des Chalkogens ab (**20**: 144.5 vs. 166.9, **21**: 145.7 vs. 169.7°), wobei die Unterschiede zwischen der Schwefel- und Selenverbindung für Arsen deutlich geringer ausfallen als für die Phosphorverbindungen (vgl. Phosphorderivate; **17**: 144.8 vs. 171.7, **18**: 148.1 vs. 175.1°). Jeweils eine Mesitylgruppe eines Terphenylrestes steht dabei parallel zu den Chalkogenatomen, während die andere Mesitylgruppe sich etwas unterhalb des As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings Richtung Arsenatome dreht. Die Stellung der Terphenylgruppen unterstützt, neben der Tatsache, dass Arsenverbindungen die Oxidationsstufe III bevorzugen, die sehr lange Stabilität an Luft. Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

#### 4.4. Reaktion von $[P(\mu\text{-NR})]_2$ mit Mehrfachbindungen und Silbersalzen

Das Verhalten von  $[P(\mu\text{-NR})]_2$  wurde bisher an der Reaktion mit btmsa und der Synthese der verschiedenen Chalkogenverbindungen untersucht. Aufgrund des biradikalen Charakters sowie der niedrigen Oxidationszahl in  $[P(\mu\text{-NR})]_2$  ergibt sich eine sehr reaktive Spezies, deren Reaktionsverhalten vor allem gegenüber kleineren Molekülen mit Mehrfachbindungen (unter anderem Schwefelkohlenstoff, Acetonitril, Aceton oder *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid) und weiteren oxidierenden Verbindungen, in diesem Fall Silbersalze, untersucht werden sollte.

##### 4.4.1. Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid

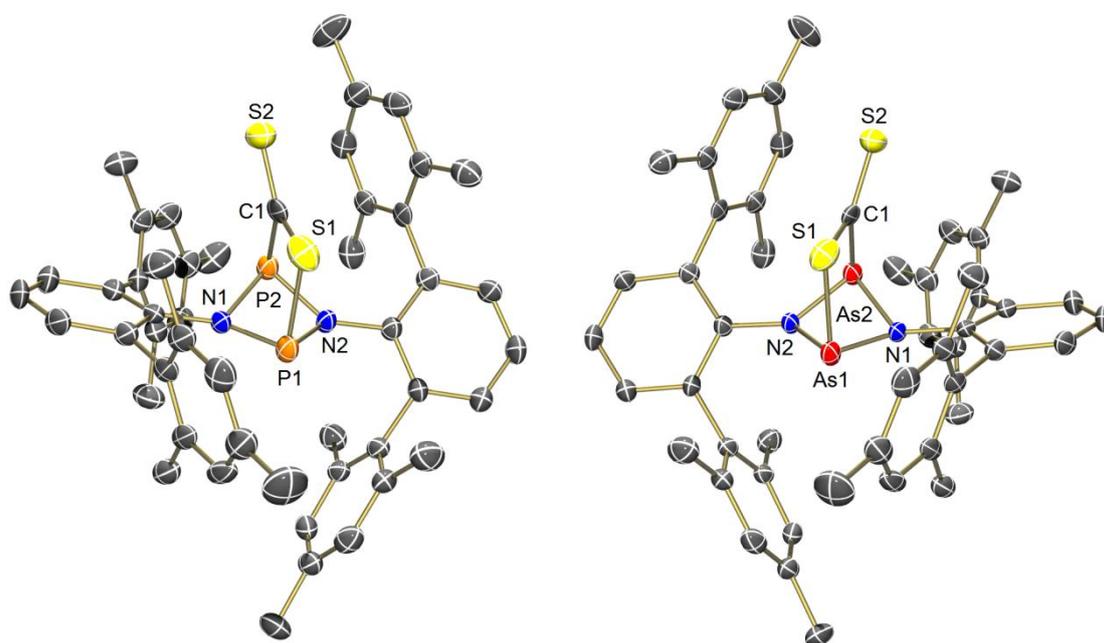
Eine sehr einfache und interessante Reaktion stellt die Umsetzung von  $[E(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$  ( $E = P, As$ ) mit Schwefelkohlenstoff dar. Versetzt man die orange Lösung des Phosphorbiradikaloids bzw. die violette Lösung der Arsenverbindung bei Raumtemperatur mit Schwefelkohlenstoff kommt es in beiden Fällen zu einer sofortigen Grünfärbung der Lösung. Noch einfacher gestaltet sich die Reaktion, wenn das Biradikaloid als Feststoff direkt in  $CS_2$  gelöst wird. Es kommt ebenfalls zu einer sofortigen, intensiven Grünfärbung. Die Intensität der grünen Farbe ist dabei in Abhängigkeit von der Phosphor- bzw. Arsenverbindung nicht zu unterscheiden. Als Produkt erhält man dabei, wie in Schema 28 dargestellt, einen CS-überbrückten  $E_2N_2$ -Vierring in quantitativer Ausbeute. Die Überbrückung des Schwefelkohlenstoffs findet dabei nicht über beide Schwefelatome sondern „side-on“ durch das Kohlenstoff- und ein Schwefelatom statt, ähnlich einigen Übergangsmetallkomplexen (z. B.  $(PPh_3)_2Pt(CS_2)$ ).<sup>[94]</sup>



**Schema 28.** Reaktion von  $[E(\mu\text{-NR})]_2$  ( $E = P, As$ ) mit Schwefelkohlenstoff.

Durch die C–S-Überbrückung ergeben sich zwei chemisch nicht äquivalente Phosphoratome und man beobachtet im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit einer Verschiebung von 288.7 und 205.6 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 23 Hz. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben sich für die Methylgruppen drei Signale mit gleicher Integralintensität bei 1.99, 2.04 und 2.28 ppm für die Phosphorverbindung (**22**) und bei 2.03, 2.08 und 2.28 ppm für das Arsenderivat (**23**). Aufgrund des exocyclischen Schwefelatoms sollte die Rotation der Mesitylreste in Lösung gehindert sein, was zur Unterscheidbarkeit der einzelnen Methylgruppen führt. Eine zweifelsfreie Identifizierung des vom  $\text{CS}_2$  stammenden Kohlenstoffes im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war nicht möglich. Die Phosphorverbindung zersetzt sich bei ungefähr 247 °C; die Arsenverbindung ist mit 285 °C thermisch deutlich stabiler. Während beide Verbindungen an der Luft ihre grüne Farbe mehrere Minuten, mitunter sogar Stunden behalten, entfärbt sich ihre Lösung innerhalb von wenigen Sekunden.

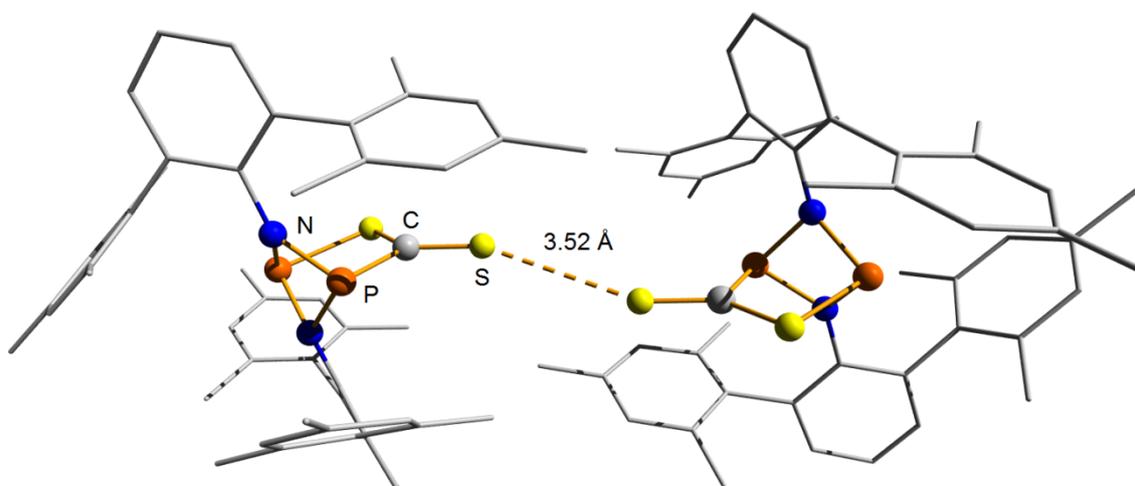
### Molekülstrukturen der Verbindungen **22** und **23**



**Abbildung 28.** ORTEP-Darstellung von **22** (links) und **23** (rechts) im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **22**: P1–N2 1.721(2), P1–N1 1.737(3), P2–N1 1.777(2), P2–N2 1.721(2), P1–S1 2.245(1), P1⋯P2 2.544(1), P2–C1 1.915(4), S1–C1 1.721(4), S2–C1 1.610(3); S1–C1–S2 127.6(2), N2–P1–P2–N1 140.83(2); **23**: As1–N2 1.860(3), As1–N1 1.862(3), As2–N1 1.864(3), As2–N2 1.930(3), As1–S1 2.359(2), As1⋯As2 2.778(1), As2–C1 2.014(4), S1–C1 1.727(4), S2–C1 1.619(4); S1–C1–S2 125.5(2), N2–As1–As2–N1 139.79(2).

Verbindung  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2(\text{CS}_2)$  (**22**) und  $[\text{As}(\mu\text{-N}Ter)]_2(\text{CS}_2)$  (**23**) kristallisieren in Form grüner Kristalle isostrukturell ohne Lösemittelmoleküle aus Kohlenstoffdisulfid/Toluol (10:1) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle.

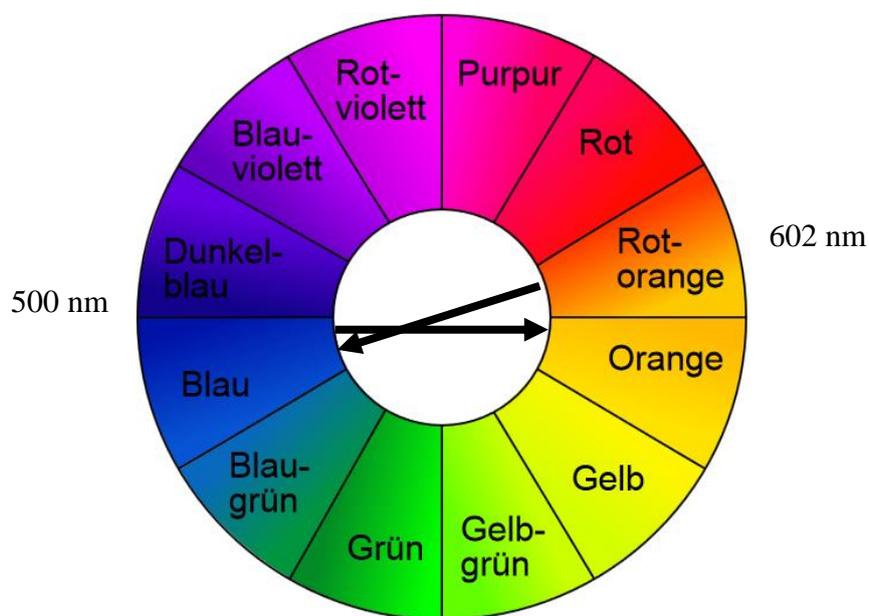
Die Diederwinkel des  $\text{P}_2\text{N}_2$ - und  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Vierringes sind mit  $140.8$  bzw.  $139.8^\circ$  sehr ähnlich und besitzen beide eine Schmetterlingskonformation. Die Pnictogen-Stickstoff-Abstände innerhalb eines Moleküls sind, abgesehen von jeweils einer Bindung, allesamt gleich lang (ca.  $1.72 \text{ \AA}$  für **22** und  $1.86 \text{ \AA}$  für **23**). In der Phosphorverbindung tritt die  $\text{P2-N1}$ -Bindung mit  $1.777(2) \text{ \AA}$  und für das Arsenderivat  $\text{As2-N2}$  mit  $1.930(3) \text{ \AA}$  etwas verlängert gegenüber den anderen  $\text{E}_2\text{N}_2$ -Ringbindungen auf (vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.82$ ,  $r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=As}) = 1.74$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-As}) = 1.92 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Die  $\text{P-S}$ -Bindungslänge beträgt  $2.245(1) \text{ \AA}$  und die  $\text{P-C}$ -Bindungslänge  $1.915(4) \text{ \AA}$ . Beide Abstände sind somit größer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-S}) = 2.14$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-C}) = 1.86 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Das gleiche trifft auf die jeweiligen Abstände in Verbindung **23** zu ( $\text{As1-S1}$   $2.359(2)$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-S}) = 2.24 \text{ \AA}$ ;  $\text{As2-C1}$   $2.014(4)$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-C}) = 1.96 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Die Bindungsparameter für das  $\text{CS}_2$ -Fragment sind in beiden Verbindungen ähnlich. Das exocyclische Schwefelatom besitzt zum Kohlenstoff eine Doppelbindung (**22**:  $\text{S2-C1}$   $1.610(3)$ , **23**:  $\text{S2-C1}$   $1.619(4)$ ; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S=C}) = 1.61 \text{ \AA}$ ,  $1.559(3) \text{ \AA}$  in festem  $\text{CS}_2$ ),<sup>[95]</sup> während die Bindung zwischen dem überbrückenden C-S eher einer Einfachbindung entspricht (**22**:  $\text{S1-C1}$   $1.721(4)$ , **22**:  $\text{S1-C1}$   $1.727(4)$ ; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S-C}) = 1.78 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Der  $\text{S1-C1-S2}$ -Winkel beträgt  $127.6$  (**22**) bzw.  $125.5^\circ$  (**23**).



**Abbildung 29.** Darstellung der van-der-Waals-Wechselwirkung innerhalb Verbindung **22**.

Die Strukturparameter für die Anordnung der Terphenylgruppen ist denen der Chalkogenverbindung sehr ähnlich. Innerhalb des Festkörpers kommt es zu einer dimeren Anordnung der Moleküle durch Kontakt der exocyclischen Schwefelatome (Abbildung 29). Der Abstand dieser beträgt  $3.52 \text{ \AA}$  für Verbindung **22** ( $3.49 \text{ \AA}$  für **23**) und liegt damit im Bereich einer Van-der-Waals-Wechselwirkung  $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}\cdots\text{S}) = 3.60 \text{ \AA}$ .<sup>[96]</sup> Dies sollte auch begründen, warum beide Verbindungen an Luft mehrere Stunden ihre grüne Farbe behalten, während ihre Lösung, in der die Moleküle separiert vorliegen, sich sofort entfärbt.

### UV-VIS-Messungen der Verbindungen **22** und **23**



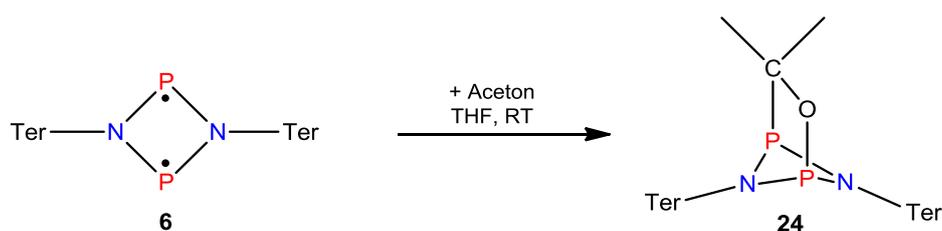
**Abbildung 30.** Farbkreis nach Isaac Newton mit Zuordnung für **22** und **23** (Bildquelle: Wikipedia, Artikel Farbkreis).<sup>[78]</sup>

Die grüne Farbe der Verbindungen **22** und **23** ist im Vergleich zu den bisher vorgestellten Verbindungen eher ungewöhnlich. Mittels UV-VIS-Messungen kann gezeigt werden, dass der Einfluss des Phosphors bzw. des Arsens in den Verbindungen **22** und **23** auf die Intensität der Grünfärbung keinen Einfluss hat. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in sehr vielen für die UV-VIS-Spektroskopie geeigneten Lösemitteln, konnten nur Messungen in verdünnten Toluollösungen durchgeführt werden, weshalb der Terphenylbereich nicht detektiert werden kann. Das

Absorptionsmuster beider Verbindungen ist nahezu identisch. Es tritt zum einem eine Absorptionsbande mit einem Maxima bei 603 (**22**) bzw. 602 nm (**23**) und zum anderen eine beginnende Absorption ab 500 nm (für beide Verbindungen) auf. Die Wellenlängen bei 602 bzw. 603 nm entsprechen einer Absorption im orangen bis rot-orangen, die Komplementärfarbe ist Blau (siehe Abbildung 30). Im sichtbaren Bereich liegt direkt kein zweites Maximum vor, aber man beobachtet eine beginnende Absorption innerhalb des blauen Bereichs (ab 500 nm). Als Komplementärfarbe ergibt sich ein orange-gelber Farbton, der in Kombination mit dem blauen Farbton in der Summe die grüne Farbe der Verbindung **22** und **23** widerspiegelt.

#### 4.4.2. Reaktion mit Aceton

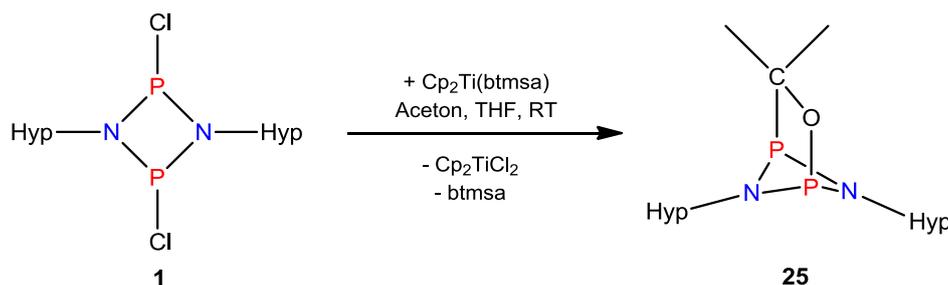
Anders als die Reaktionen mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (für R = Hyp), Kohlenstoffdisulfid oder *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (Abschnitt 4.4.4), die innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen sind, benötigt die Umsetzung von **6** mit Aceton mehrere Stunden. Nach Zugabe eines Überschusses von trockenem Aceton zu einer Lösung von **6** behält diese für längere Zeit ihre orange Farbe. Nach etwa 20 min Reaktionszeit befinden sich noch 80 % Ausgangsstoff in Lösung. Nach ungefähr 3 h ist die Reaktion vollständig und die Lösung fast farblos. In einer quantitativen Umsetzung lässt sich das Biradikaloid mit Aceton zu Verbindung **24** überbrücken (Schema 29).



**Schema 29.** Reaktion von **6** mit Aceton.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lassen sich zwei Dubletts bei 229.7 und 199.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{PP}} = 13$  Hz beobachten. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die unterschiedliche Koordination der beiden Phosphoratome. Der Zersetzungspunkt der Verbindung **24** liegt bei 220 °C.

Neben der Aceton-überbrückten Terphenylverbindung lässt sich ebenfalls das hypersilyl-stabilisierte Derivat synthetisieren und isolieren. Da sich das Biradikaloid  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**4**) jedoch nicht isolieren lässt, ist eine andere Herangehensweise notwendig. In einer Reaktion von  $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**1**) mit  $Cp_2Ti(btmsa)$  in THF in Gegenwart von Aceton erhält man statt der btmsa-überbrückten Verbindung (**3**) die Verbindung  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2((CH_3)_2CO)$  (**25**) in quantitativer Ausbeute (Schema 30).

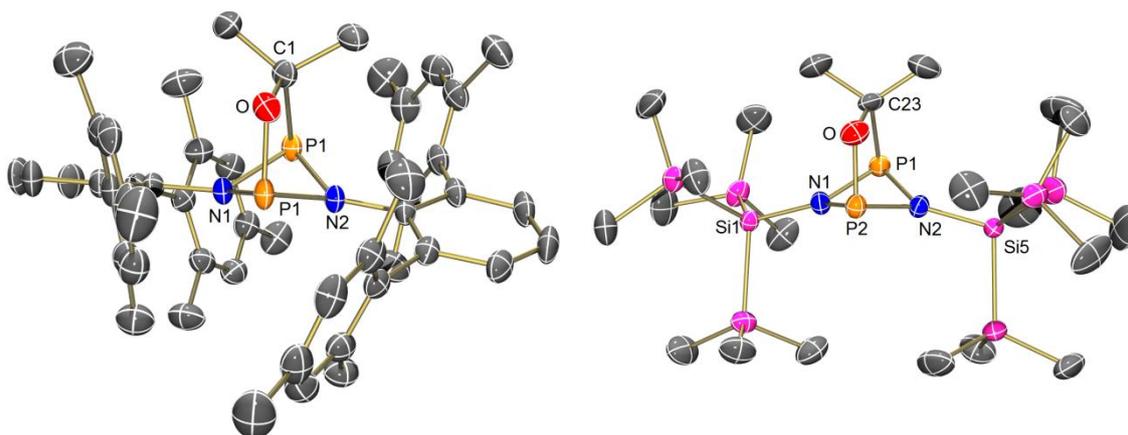


**Schema 30.** Synthese von Verbindung **25**.

Die Verschiebung für Verbindung **25** im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum liegt mit 283.5 und 247.6 ppm bei einer Kopplung von  $^2J_{PP} = 29$  Hz im Vergleich zu **24** weiter tieffeldverschoben. Die Differenz der beiden Dubletts ist für beide Verbindungen mit ca. 30 ppm in etwa gleich. Die Differenz zwischen der Hyp- und der Ter-Verbindung mit ca. 50 ppm lässt sich auch bei den jeweiligen Biradikaloiden beobachten (vgl.  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (**6**):  $\delta(^{31}P) = 334$  ppm vs.  $[P(\mu\text{-NTer})]_2$  (**8**):  $\delta(^{31}P) = 289$  ppm) und ist auf die unterschiedliche elektronische Situation (siehe Abschnitt 4.2.1) zurückzuführen.

### **Molekülstrukturen der Verbindungen 24 und 25**

Verbindung **24** kristallisiert Form farbloser Kristalle ohne Lösemittelmoleküle aus Toluol in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in. Verbindung **25** kristallisiert in Form gelblicher Kristalle ebenfalls ohne Lösemittelmoleküle aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.



**Abbildung 31.** ORTEP-Darstellung von **24** (links) und **25** (rechts) im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **24**: P1–N1 1.778(2), P1–N2 1.790(2), P2–N1 1.7561(1), P2–N2 1.7331(1), P1…P2 2.5138(1), P1–O 1.661(3), P2–C1 1.918(1), C1–O 1.466(1); N1–P1–N2 77.44(1), P1–N1–P2 90.69(8), P1–N2–P2 91.05(9), N1–P2–N2 79.51(8), N2–P1–P2–N1 128.69(1), P1–O–C1–P2 1.6(1); **25**: P1–N1 1.7138(1), P1–N2 1.7230(1), P2–N1 1.7567(1), P2–N2 1.7489(1), P1…P2 2.4156(1), P2–O 1.6482(1), P1–C23 1.893(9), C23–O 1.491(1); N1–P1–N2 83.87(7), P1–N1–P2 88.21(6), P1–N2–P2 88.17(7), N1–P2–N2 81.86(7), N2–P1–P2–N1 134.27(9), P2–O–C23–P1 2.3(5).

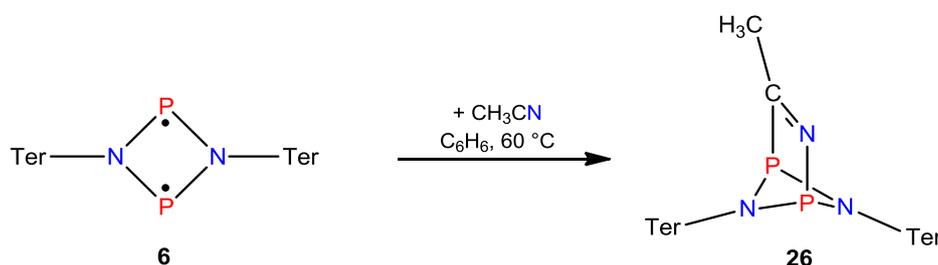
Anhand der Verbindungen **24** und **25** kann sehr gut der Einfluss der Schutzgruppe auf den  $P_2N_2$ -Vierring und die Überbrückung durch Aceton verglichen werden. Dabei unterscheiden sich die Terphenyl- und die Hypersilylgruppe nicht nur hinsichtlich der Sterik sondern auch der elektronischen Situation für den  $P_2N_2$ -Ring. Für beide Gruppen tritt dabei die gleiche Fehlordnung bezüglich der Acetoneinheit auf, da diese im Kristall nicht einheitlich in eine Richtung auf dem  $P_2N_2$ -Ring sitzen. In Abbildung 31 ist jeweils die Lage mit der größeren Besetzung dargestellt.

Im Vergleich zwischen **24** und **25** lässt sich beobachten, dass die Bindungen der Acetoneinheit zum  $P_2N_2$ -Ring innerhalb der Hypersilylverbindung nur minimal kürzer sind als in der Terphenylverbindung, so ist die P–C- als auch die P–O-Bindung jeweils nur 0.02 Å kürzer. Der P–O-Abstand ist dabei kleiner als die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung, während die P–C-Bindung sich genau im Bereich einer solchen befindet (1.893(9) vs. 1.918(9) Å für P–C und 1.6482(1) vs. 1.661(3) Å für P–O; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–O}) = 1.74$  Å).<sup>[65]</sup> Deutlicher fallen die Unterschiede in Bezug auf den  $P_2N_2$ -Ring selbst aus. Während die P–N-Abstände in der Terphenylverbindung im Schnitt nur 0.03 - 0.05 Å länger sind (vgl. Verbindung **24**: P1–N2 1.790(2) vs. **25**: P2–N2 1.7489(1) Å; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P})$

= 1.62 Å),<sup>[65]</sup> unterscheiden sich der Diederwinkel und der Phosphor-Phosphor-Abstand schon merklich. Der N–P–P–N-Winkel ist für  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$  mit  $134.27(9)^\circ$  etwa  $6^\circ$  größer als der für  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$  mit  $128.69(1)^\circ$ , der P⋯P-Abstand jedoch um 0.1 Å kürzer (2.4156(1) vs. 2.5138(1) Å). Er ist somit sogar kürzer als für  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{btmsa})$  (P1⋯P2 2.442(1) Å). Die Moleküle der jeweiligen Verbindung weisen untereinander nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

#### 4.4.3. Reaktion mit Acetonitril

Im Gegensatz zur Reaktion von  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$  mit Kohlenstoffdisulfid, die innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist, oder mit Aceton, die nur wenige Stunden benötigt, erfordert die Reaktion von **6** mit Acetonitril mehrere Tage. Da Acetonitril weniger sterisch anspruchsvoll als Aceton ist, muss der Grund für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der kurze C–N-Abstand von 1.153 Å innerhalb des Acetonitril sein.<sup>[97]</sup>



**Schema 31.** Reaktion von **6** mit Acetonitril.

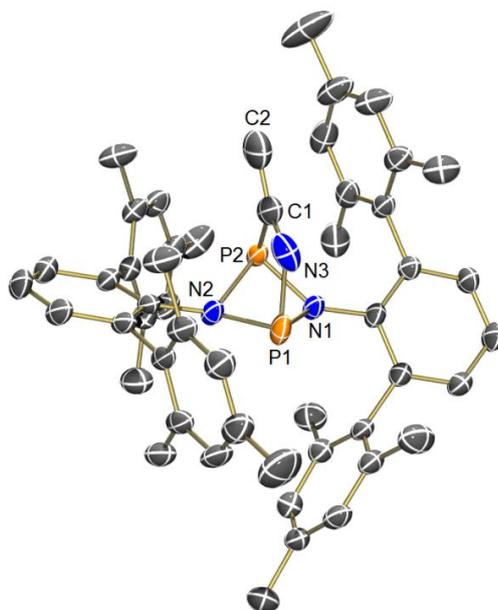
Die Reaktion von **6** mit Acetonitril lässt sich trotz der langen Reaktionszeit in fast quantitativem Ausmaß gestalten (Schema 31). Da sich Verbindung **6** in Acetonitril sehr schlecht löst, wurde das Phosphoriradikaloid in einem 1:1 Gemisch aus Benzol und Acetonitril gelöst, bei 60 °C für 30 Tage im Trockenschrank gelagert und der Reaktionsverlauf per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie regelmäßig verfolgt. Nach kurzer Zeit ließen sich neben dem Ausgangsstoff im geringen Maße zwei Dubletts bei 220.3 und 200.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{PP}} = 12$  Hz beobachten. Diese entsprachen der Acetonitril-überbrückten Verbindung  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2(\text{CH}_3\text{CN})$  (**26**).

Nach ca. 30 Tagen kristallisiert Verbindung **26** in Form oranger Kristalle aus der Reaktionslösung aus und kann einfach abgetrennt werden. Im Überstand konnte selbst

nach 30 Tagen Reaktionszeit geringe Mengen des Biradikaloids nachgewiesen werden. Die oben genannte Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist der der Terphenylacetonverbindung **24** sehr ähnlich (vgl. **24**:  $\delta(^{31}\text{P}) = 229.7$  (d) und  $199.4$  ppm (d),  $^2J_{\text{PP}} = 13$  Hz). Der Zersetzungspunkt liegt mit  $260$  °C etwas höher als der der Acetonverbindung (**24**).

### *Molekülstruktur der Verbindung 26*

Verbindung **26** kristallisiert in Form oranger Kristalle ohne Lösemittelmoleküle aus Benzol/Acetonitril (1:1) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.



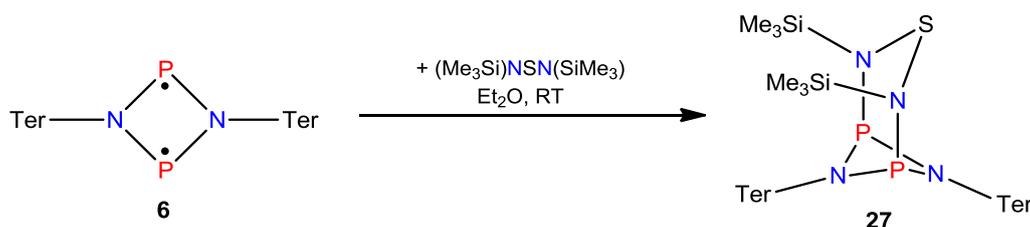
**Abbildung 32.** ORTEP-Darstellung von **26** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–N1 1.8052(3), P1–N2 1.7289(4), P2–N1 1.7935(3), P2–N2 1.7109(1), P1···P2 2.508(4), P1–N3 1.816(4), P2–C1 1.982(4), C1–N 1.3605(6); N1–P1–N2 78.17(1), P1–N1–P2 88.29(1), P1–N2–P2 93.62(1), N1–P2–N2 78.92(1), N2–P1–P2–N1 129.04(9), P1–O–C1–P2 4.31(8).

Verbindung **26** weist die gleiche Fehlordnung bezüglich der Acetonitrileinheit auf wie zuvor schon im Fall beider Acetonverbindungen (**22** - **25**) beobachtet. In Abbildung 32 ist die dominantere der beiden Lagen dargestellt (Besetzung 0.7705 zu 0.2295). Die Länge der P–C-Bindung beträgt  $1.98$  Å und ist damit etwas länger als die Summe der Kovalenzradien, der P1–N3-Abstand liegt mit  $1.81$  Å im Bereich einer Einfachbindung

( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Der C–N-Abstand innerhalb des Acetonitril beträgt  $1.36 \text{ \AA}$  und besitzt damit Doppelbindungscharakter ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{C}) = 1.46$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{C}) = 1.27$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{C}) = 1.14 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Das Abwinkeln des  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ringes und der P··P-Abstand sind der Acetonverbindung **24** sehr ähnlich ( $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2(\text{CH}_3\text{CN})$  (**26**),  $\text{N}_2\text{-P}_1\text{-P}_2\text{-N}_1$   $106.04(9)^\circ$ ,  $\text{P}\cdots\text{P}$   $2.508(4) \text{ \AA}$ ;  $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$  (**24**),  $\text{N}_2\text{-P}_1\text{-P}_2\text{-N}_1$   $128.67(1)^\circ$ ,  $\text{P}\cdots\text{P}$   $2.5138(1) \text{ \AA}$ ). Unterschiede lassen sich bei Betrachtung der einzelnen P–N-Abstände beobachten. Innerhalb der Verbindung **26** ergeben sich die einzelnen P–N-Bindungen mit  $\text{P}_1\text{-N}_1$   $1.8052(3)$ ,  $\text{P}_2\text{-N}_1$   $1.7935(3)$ ,  $\text{P}_1\text{-N}_2$   $1.7289(4)$  und  $\text{P}_2\text{-N}_2$   $1.7109(1) \text{ \AA}$ , und weisen damit Einfach- bzw. einen gewissen Doppelbindungscharakter auf (vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

#### 4.4.4. Reaktion mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

Des Weiteren wurde die Reaktion des Biradikaloids **6** mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid untersucht. Die anfangs orange Etherlösung verfärbt sich bei langsamer Zugabe des Schwefeldiimids hellgelb. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist eine saubere quantitative Umsetzung zu beobachten, wobei es zu einer Überbrückung des  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ringes durch das Schwefeldiimid, wie in Schema 32 beschrieben, kommt.



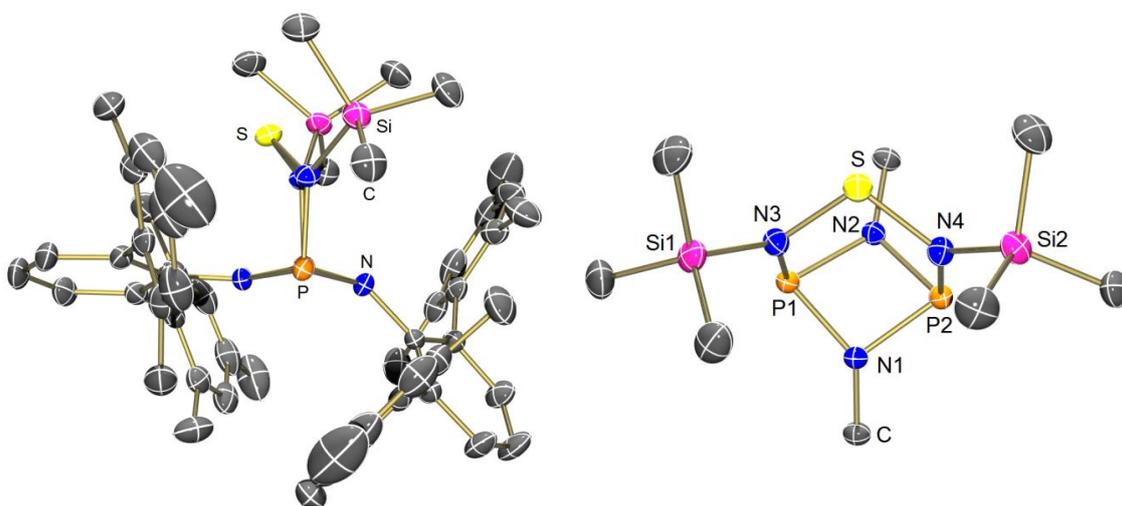
**Schema 32.** Reaktion von **6** mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid.

Das Vorhandensein von nur einem Singulett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $228 \text{ ppm}$  deutet auf eine Überbrückung über die Stickstoffatome des Diimids an den Phosphoratomen des zentralen  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring. Im Vergleich zur Reaktion von **6** mit Acetonitril oder Aceton verläuft die Reaktion mit dem Schwefeldiimid, welches von der Sterik deutlich

anspruchsvoller ist, sehr schnell. Innerhalb weniger Sekunden nach Zugabe eines Äquivalents des Schwefeldiimids ist die Reaktion vollendet und die Verbindung  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2(\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2)$  (**27**) lässt sich nach Entfernen des Lösemittels quantitativ als gelblicher Feststoff isolieren. Der Zersetzungspunkt liegt bei 214 °C.

### Molekülstruktur der Verbindung 27

Verbindung **27** kristallisiert in Form farbloser, leicht gelblicher Kristalle mit zwei Molekülen Lösemittel in der asymmetrischen Einheit aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle.



**Abbildung 33.** Links: ORTEP-Darstellung von **27** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Rechts: ORTEP-Darstellung der zentralen Einheit ohne Terphenylschutzgruppen (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–N1 1.7607(1), P1–N2 1.7514(1), P2–N1 1.7627(1), P2–N2 1.7738(1), P1–N3 1.7271(1), P2–N4 1.7146(1) P1···P2 2.6172(6), S1–N3 1.7040(1), S1–N4 1.7250(1); P1–N1–P2 95.94(6), P1–N2–P2 95.87(6), N2–P1–N1 81.74(6), N1–P2–N2 81.05(6), N1–P1–P2–N2 153.63(9).

Formal kann die zentrale Einheit auch als ternärer, sechsgliedriger  $\text{N}_3\text{P}_2\text{S}$ -Ring in einer Sesselkonformation betrachtet werden (ähnlich dem  $\beta\text{-P}_4(\text{NDmp})_4$ ). In diesem Fall wären die beiden Phosphoratome N-überbrückt. Das  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ringsystem ist mit einem Diederwinkel von  $153.63(9)^\circ$  weitaus weniger abgewinkelt als es bei den bisher untersuchten überbrückten Systemen (**3** und **22** - **26**) zu beobachten ist (vgl.  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2(\text{CH}_3\text{CN})$  (**26**):  $\text{N2-P1-P2-N1}$   $129.04(9)^\circ$ ). Der Schwefel und die beiden

Silylgruppen des Schwefeldiimids sind jeweils einer Terphenylgruppe zugewandt. Aufgrund der Sterik der Silylgruppen klappt eine Terphenylgruppe um etwa  $38^\circ$  nach unten ab, während die andere um ca.  $18^\circ$  nach oben geneigt ist. Dies ist ungewöhnlich, da bei allen anderen untersuchten Systemen die Terphenylgruppen in Bezug auf den  $P_2N_2$ -Ring beide nach oben neigen. Verbindung **27** ist in dieser Hinsicht ein sehr schönes Beispiel für die Flexibilität der Terphenylgruppen unter Beibehaltung ihres sterischen Schutzes. Die P–N-Abstände im  $P_2N_2$ -Ring sind mit ca.  $1.76 \text{ \AA}$  allesamt fast identisch, die Bindungen zum Stickstoff des Diimids dagegen sind mit  $1.7271(1)$  und  $1.7146(1) \text{ \AA}$  etwas kürzer ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Zusätzlich lässt sich eine Verlängerung des S–N-Abstandes hin zu einer Einfachbindung beobachten (S1–N3  $1.7071(1)$ , S1–N4  $1.7250(1) \text{ \AA}$ ; vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-S}) = 1.74$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=S}) = 1.54 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Der P···P-Abstand ist für ein überbrücktes System mit  $2.61 \text{ \AA}$  verhältnismäßig groß und bewegt sich im Bereich des Phosphorbiradikaloids ( $2.6186(8) \text{ \AA}$ , vgl.  $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ : P···P  $2.612(1) \text{ \AA}$ ).<sup>[5]</sup> Die ist wahrscheinlich auf die Überbrückung durch drei Atome im Vergleich zu den anderen überbrückten System mit zwei Atomen, die alle kürzere P···P-Abstände aufweisen, zurückzuführen. Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

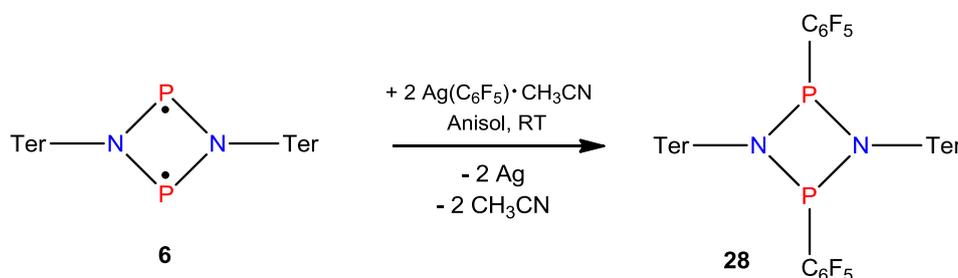
#### 4.4.5. Reaktion mit Silbersalzen

Neben den Chalkogenen sind auch Silbersalze in der Lage das Biradikaloid unter Bildung von Silber zu oxidieren. Einfachstes Beispiel dieses Reaktionstyps ist die Umsetzung des Phosphorbiradikaloids  $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$  mit Silberchlorid in THF (Schema 33). In diesem Fall gelangt man in quantitativer Ausbeute wieder zum chlorierten *cyclo*-Diphosphadiazan **5** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 227.4$  (*cis*-Isomer) und  $264.1 \text{ ppm}$  (*trans*-Isomer)).<sup>[5]</sup>



**Schema 33.** Reaktion von **6** mit AgCl.

In einer weiteren Reaktion wurde  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (**6**) mit zwei Äquivalenten  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  umgesetzt, wobei man  $[(\text{F}_5\text{C}_6\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}}))]_2$  (**28**) als Produkt erhält (Schema 34). Dieses erhält man in einer quantitativen Umsetzung als gelben Feststoff. Verbindung **28** weist ein Signal von 243.2 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf, welches durch die Fluorkopplungen als Multiplett auftritt (vgl.  $[(\text{F}_6\text{C}_5)\text{P}(\mu\text{-NDipp})]_2$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 264$  ppm).<sup>[98]</sup> Die Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liegen mit  $\delta(^{19}\text{F}) = -161.6$  (m, *m*-CF),  $-153.0$  (m, *p*-CF) und  $-129.7$  ppm (m, *o*-CF) ebenfalls in einem für  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen typischen Bereich (vgl.  $[(\text{F}_5\text{C}_6)\text{P}(\mu\text{-NDipp})]_2$ :  $\delta(^{19}\text{F}) = -160.9$  (m, *m*-CF),  $-149.2$  (m, *p*-CF) und  $-134.1$  ppm (m, *o*-CF).<sup>[98]</sup> Der Zersetzungspunkt der Verbindung **28** liegt bei 271 °C.

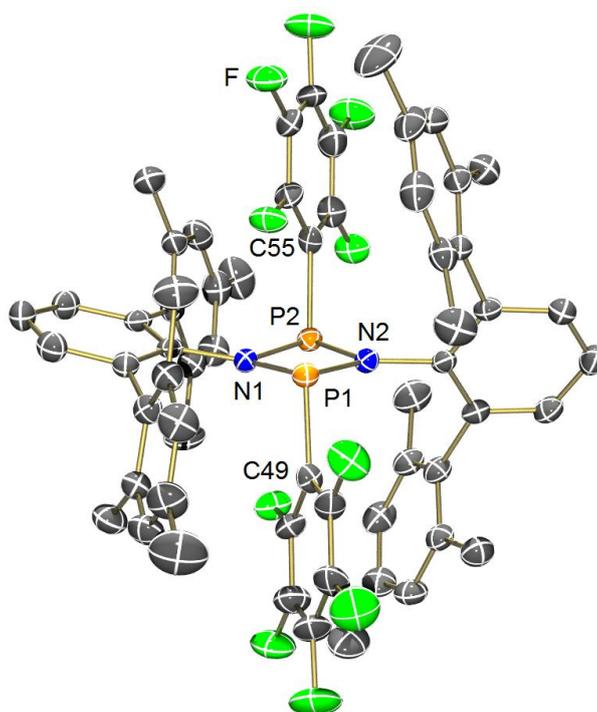


**Schema 34.** Reaktion von **6** mit  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die Reaktion  $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  mit  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  wird in Anisol durchgeführt, da eine Reaktion in THF zur Polymerisation des Lösemittels führt. Dies führt zur Annahme, dass die Reaktion über mindestens einen Teilschritt abläuft, wobei vermutlich ein kationisches Intermediat auftritt, da diese in der Lage sind, THF zu polymerisieren. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass die anfangs orange Lösung sich sehr schnell (innerhalb einer Minute) rot verfärbt (charakteristische Farbe für Diphosphadiazoniumkationen), während die Weiterreaktion zum gelben Endprodukt mehrere Stunden benötigt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen nach Reaktionsbeginn ergeben neben dem Signal für die Ausgangsverbindung zudem Multipletts bei 363 und 155 ppm mit einem komplexen Kopplungsmuster, welche aufgrund der zahlreichen Fluorkopplungen einem Strukturmuster nicht zuzuordnen sind. Das Intermediat lässt sich aus der Reaktionslösung nicht isolieren da sein Verhältnis zum Ausgangsstoff (zu Beginn der Reaktion) bzw. zum Produkt (zum Ende der Reaktion) zu gering ist. Nach vollständiger Reaktion sind keine Signale neben dem der Verbindung **28** zu beobachten.

### Molekülstruktur der Verbindung 28

Verbindung **28** kristallisiert in Form gelber Kristalle mit zwei Molekülen und einem halben Molekül Lösemittel in der asymmetrischen Einheit aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.



**Abbildung 34.** ORTEP-Darstellung von **28** im Kristall (H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–N1 1.7321(2), P1–N2 1.7181(2), P2–N1 1.7690(2), P2–N2 1.7147(2), P1–C49 1.9119(4), P2–C55 1.9206(3) P1···P2 2.6188(1); P1–N1–P2 97.23(1), P1–N2–P2 99.97(1), N2–P1–N1 81.67(1), N1–P2–N2 80.70(1), N1–P1–P2–N2 173.31(1).

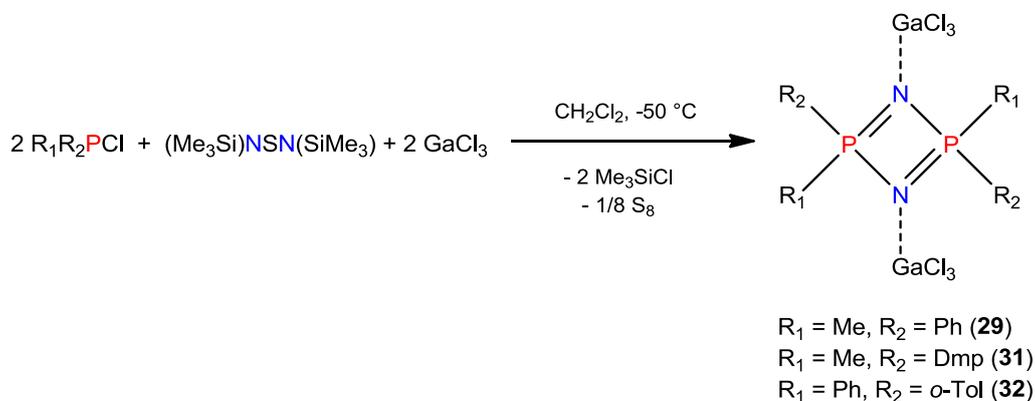
Die  $C_6F_5$ -Gruppen in Verbindung **28** weisen eine *trans*-Konformation auf. Auch hier zeigt sich die Flexibilität der Terphenylgruppen, welche sich jeweils so hin drehen, dass die  $C_6F_5$ -Einheiten wie in einer Schneise an den  $P_2N_2$ -Ring koordinieren können. Jeweils zwei Mesitylgruppen stehen mit einer  $C_6F_5$ -Einheit parallel in Reihe. Der  $P_2N_2$ -Ring ist nicht ganz planar ( $N1-P1-P2-N2$  173.31(1)°), weist jedoch typische Strukturparameter für *cyclo*-Diphosphazane auf (Abbildung 34).<sup>[99]</sup> Die C–P-Bindungen liegen mit 1.9119(4) und 1.9206(3) Å im Bereich einer Einfachbindung ( $\Sigma r_{kov}(P-C) = 1.86$  Å).<sup>[65]</sup> Zwischen den Molekülen findet man zahlreiche Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Fluoratome mit Protonen benachbarter Terphenylgruppen.

## 4.5. Vom *cyclo*-Diphosphazen zum Polymer

Im Gegensatz zu den bisher behandelten *cyclo*-Diphosphazanen mit Phosphor in der Oxidationsstufe III und Phosphor-Stickstoff-Einfachbindungen, handelt es sich bei den *cyclo*-Diphosphazenen um binäre PN-Systeme mit Phosphor in der Oxidationsstufe V und Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungen (Abbildung 4, Seite 17). In diesem Abschnitt wird die Synthese neuer *cyclo*-Diphosphazen-Addukte und deren basen-induziertes Oligomerisationsverhalten behandelt. Verglichen mit den *cyclo*-Diphosphazenen von Bertrand, Wehmschulte oder Niecke *et al.*, die mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Isopropylamin-, Supermesityl- oder Terphenylgruppen stabilisiert wurden (Schema 5),<sup>[56,57,58]</sup> besitzen die *cyclo*-Diphosphazen-Addukte nach Schulz *et al.* deutlich kleinere Rest und werden durch die Adduktbildung mit der jeweiligen Lewis-Säure (GaCl<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub>) stabilisiert.<sup>[61]</sup>

### 4.5.1. Synthese neuer *cyclo*-Diphosphazen-Addukte

Lewis-Säure katalysierte Cyclisierungsreaktionen wurden in der Phosphor-Stickstoffchemie eingehend untersucht.<sup>[68]</sup> So wird z. B. die Ringbildung von Triazadiphospholen, ausgehend vom *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)hydrazin]dichlorphosphan, durch eine GaCl<sub>3</sub>-induzierte Me<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung begünstigt. Ein ähnliches Konzept der Lewis-Säure katalysierten Cyclisierung liegt der Synthese von *cyclo*-Diphosph(V)azen-Addukten zu Grunde.

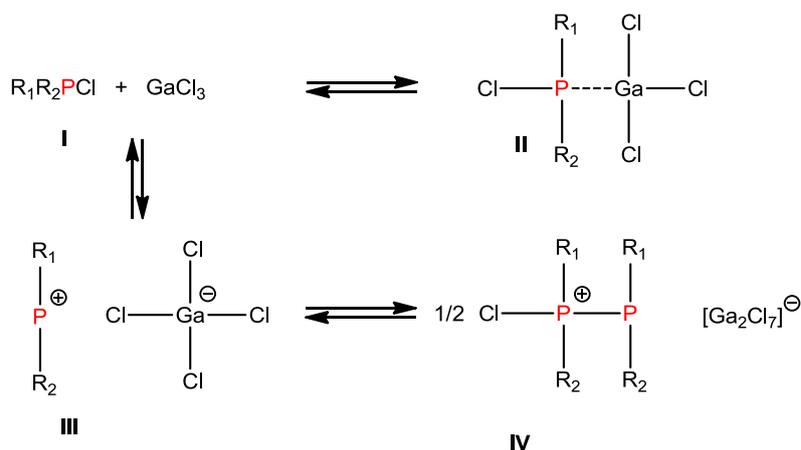


**Schema 35.** Synthese neuer *cyclo*-Diphosph(V)azen-Addukte.

Zu einer auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten  $\text{GaCl}_3$ -Lösung in Dichlormethan wird unter Rühren langsam das jeweilige Chlorphosphan und anschließend  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid ( $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}-\text{SiMe}_3$ ) zugegeben (Schema 35). Die gelbe Lösung wird dann über einen Zeitraum von vier Stunden langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei einer Temperatur von ungefähr  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  beginnt sich ein weißer Niederschlag zu bilden, welcher als jeweiliges *cyclo*-Diphosphazen identifiziert werden kann. Die Ausbeuten liegen dabei zwischen mäßig bis moderat, wobei durch Vergrößerung der Reste am Chlorphosphan eine Steigerung der Ausbeuten zu beobachten ist. Chlorphosphane, deren Reste sterisch zu anspruchsvoll sind, zeigen keine Reaktion mit dem Schwefeldiimid, da es in diesem Fall zur Bildung stabiler Lewis-Säure-Base-Addukte kommt (z. B.  $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ ).

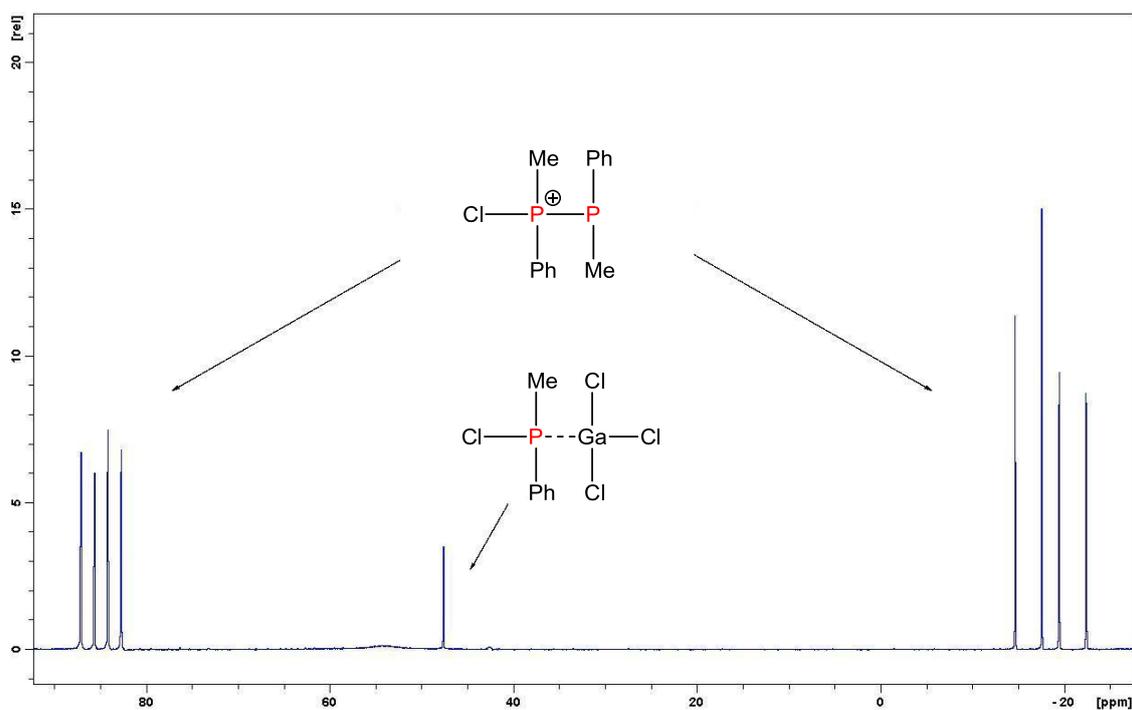
Hauptprodukt der Reaktion von  $\text{MePhPCl}$  und  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}-\text{SiMe}_3$  ist das *trans*-Isomer des Methylphenyl-*cyclo*-Diphosphazens (**29<sub>trans</sub>**), welches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $84.8\text{ ppm}$  als Singulett auftritt (Abbildung 36 links). In geringen Mengen von unter  $3\%$  bildet sich zudem das *cis*-Isomer (**29<sub>cis</sub>**, Abbildung 36 rechts). Dieses zeigt eine Singulett-Resonanz bei  $85.8\text{ ppm}$ . Der Zersetzungspunkt der Verbindung **29** (**29** ohne Zusatz entspricht *trans/cis*-Isomerengemisch, ca.  $97\%$  zu  $3\%$ ) liegt bei  $314\text{ }^{\circ}\text{C}$  und damit ca.  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  niedriger als der des Bis(diphenyl)-*cyclo*-diphosphazens (vgl.  $[\text{Ph}_2\text{PN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  (**30**):  $T_{\text{Zer}} = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>[61]</sup> Wird die Synthese mit Methyl(2,6-dimethylphenyl)chlorphosphan durchgeführt, ergibt sich hierbei nur das *cis*-Isomer **31** (Abbildung 37 links). Neben einem Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 88.9\text{ ppm}$  lässt sich keine weitere Resonanz für das jeweilige *trans*-Isomer beobachten. Der Zersetzungspunkt liegt mit  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  etwas höher als der der Verbindung **29**. Die *o*-Tol/Ph-Verbindung **32**, im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $74.9\text{ ppm}$  zu beobachten, liegt ebenfalls ausschließlich als *cis*-Isomer vor (Abbildung 37 rechts). Der Zersetzungspunkt liegt mit  $365\text{ }^{\circ}\text{C}$  sehr nahe an dem des Bis(diphenyl)-*cyclo*-Diphosphazens (vgl. **30**:  $T_{\text{Zer}} = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>[61]</sup>

Der Reaktionsmechanismus ist bisher nicht vollständig bekannt, jedoch findet ohne die Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  keine Reaktion zwischen dem jeweiligen Chlorphosphan und dem  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid bei niedrigen Temperaturen bzw. bei Raumtemperatur statt.



**Schema 36.** Gleichgewicht in der Reaktion von  $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}\text{Cl}$  mit  $\text{GaCl}_3$  (Verhältnis 1:1).

Untersuchungen zeigen, dass Galliumtrichlorid in der Reaktion mit Chlorphosphanen (**I**) ein Gleichgewicht zwischen dem Koordinationskomplex  $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Cl})\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$  (**II**) und dem Phosphanphosphoniumkation  $[\text{R}_1\text{R}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PR}_1\text{R}_2]^+$  (**IV**) ausbildet (Schema 36). Die Arbeitsgruppe um Burford führte dazu bereits ausführliche NMR-Studien am Beispiel von (Dialkyl/Diaryl)chlorphosphanen durch.<sup>[100]</sup> Dabei konnten sie sehr schön die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von den Substituenten am Phosphor und der Reaktionsstöchiometrie zeigen.



**Abbildung 35.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{MePhPCL}$  (Verhältnis 1:1).

Das Gleichgewicht der äquimolaren Reaktion von MePhPCI und GaCl<sub>3</sub> in Lösung lässt sich mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie recht einfach beobachten (Abbildung 35). Für das Phosphanphosphoniumkation (**IV**) [MePh(Cl)P–PMePh]<sup>+</sup> ergeben sich aufgrund zweier möglicher Konformere insgesamt vier Dupletts. Das Verhältnis der Konformere beträgt 4:5, die chemische Verschiebung liegt bei δ(<sup>31</sup>P) = 85.6 und –16.1 ppm (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 355 Hz) für das erste Konformer, beziehungsweise bei 84.2 und –20.9 ppm (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 355 Hz) für das zweite Konformer (vgl. [Ph<sub>2</sub>(Cl)P–PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: δ(<sup>31</sup>P) = 73 und 1 ppm, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 393 Hz; [Me<sub>2</sub>(Cl)P–PMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: δ(<sup>31</sup>P) = 96 und –28 ppm, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 311 Hz).<sup>[100]</sup> Der Koordinationskomplex (**II**) MePh(Cl)P·GaCl<sub>3</sub> weist ein Singulett bei δ(<sup>31</sup>P) = 45.6 ppm auf und liegt damit in einem typischen Bereich für diese Art von Komplexen (vgl. Ph<sub>2</sub>(Cl)P·GaCl<sub>3</sub>: δ(<sup>31</sup>P) = 41 ppm, Me<sub>2</sub>(Cl)P·GaCl<sub>3</sub>: δ(<sup>31</sup>P) = 57 ppm).<sup>[100]</sup> Sowohl das Monophosphoniumkation (**III**) [MePhP]<sup>+</sup>, als auch das unkoordinierte MePhPCI werden nicht beobachtet (siehe Tabelle 7).

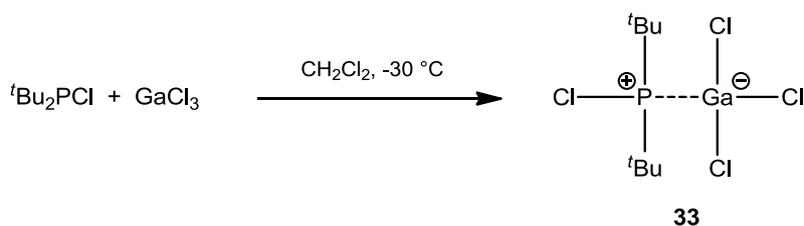
**Tabelle 7.** <sup>31</sup>P-NMR-Daten für die Reaktion von R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>PCI mit GaCl<sub>3</sub> (Verhältnis 1:1).<sup>[a]</sup>

R <sub>1</sub> /R <sub>2</sub>	[R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> (Cl)P–R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> P] <sup>+</sup>	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> (Cl)P·GaCl <sub>3</sub>
Me/Me <sup>[b]</sup>	96 [311], –28 [311]	57 (<5)
Ph/Ph <sup>[b]</sup>	73 [393], 1 [391]	41 (<10)
Me/Ph <sup>[c]</sup>	85.6 [355], –16.1 [355]	45.6 (~5)
	84.2 [355], –20.9 [355]	
Me/Dmp <sup>[c]</sup>	83.0 [395], –9.2 [395]	34.3 (~10)
	80.4 [405], –10.9 [405]	
<i>o</i> -Tol/Ph <sup>[c]</sup>	73.6 [397], –0.8 [397]	38.5 (~25)
	72.0 [404], –7.4[404]	
<sup>t</sup> Bu/ <sup>t</sup> Bu	-	102.4 (100)

[a] chemische Verschiebung in ppm angegeben, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> Kopplungskonstanten in Hz (in eckigen Klammern) und Verhältnis des Integrals zum Gesamtintegral in Prozent (in runden Klammern). [b] aus Literatur entnommen, keine Nachkommastellen angegeben.<sup>[100]</sup> [c] zwei Konformere beobachtet.

Das Verhältnis der Spezies **IV** und **II** bezogen auf das eingesetzte MePhPCI liegt bei 8:1. Durch Vergrößerung der Substituenten am Chlorphosphan wird das Gleichgewicht weiter zur Seite des GaCl<sub>3</sub>-Komplexes **IV** verschoben. Ersetzt man die Phenylgruppe durch die nur geringfügig größere 2,6-Dimethylphenylgruppe (Dmp), verringert sich das Verhältnis des Phosphanphosphoniumkations [Me(Dmp)(Cl)P–PMe(Dmp)]<sup>+</sup> **IV** zum Komplex Me(Dmp)(Cl)P·GaCl<sub>3</sub> **II** auf nahezu 2:1. Zusätzlich wird ein Konformer

des Kation **IV** etwas bevorzugt (neues Verhältnis 2:1). Im Fall des *o*-Tol/Ph-Phosphans fällt das Verhältnis von **IV** zu **II** sogar unter 1:1, das Phosphan-Galliumtrichlorid-Addukt wird deutlich bevorzugt und das Verhältnis der Konformere ist nahezu gleich. Größere Substituenten am Chlorphosphan, wie zum Beispiel *tert*-Butylgruppen, führen dazu, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Koordinationskomplexes liegt (Schema 37). Es lässt sich nur ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 102.4 ppm für  ${}^t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{P}\cdot(\text{GaCl}_3)$  (**33**) beobachten.



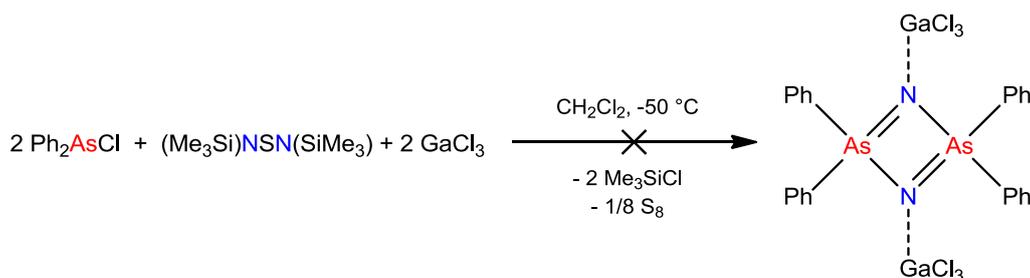
**Schema 37.** Reaktion von  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cl})$  mit  $\text{GaCl}_3$ .

Zur Reaktion mit dem Schwefeldiimid kommt es im nächsten Schritt nur, wenn das Gleichgewicht auf der Seite des  $[\text{R}_1\text{R}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PR}_1\text{R}_2]^+$ -Kations (**IV**) liegt. Das Lewis-Säure-Base-Addukt des Phosphans (**II**) ist dazu nicht in der Lage. Es kann angenommen werden, dass der kationische Phosphor das jeweilige Stickstoffatom des Schwefeldiimids besser angreifen kann. Es kommt zur Abspaltung von Trimethylsilylchlorid und Schwefel, wobei elementarer Schwefel jedoch als Nebenprodukt bisher nicht identifiziert werden konnte.

In der äquimolaren Reaktion des jeweiligen Chlorphosphans mit Galliumtrichlorid, mit Lage des Gleichgewichts auf der Seite des Phosphanphosphoniumkations (**IV**), ergibt sich jeweils ein gewisser Anteil an freiem  $\text{GaCl}_3$ . Dieses kann bei Zugabe des *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimids an eins der Stickstoffatome koordinieren, was zu einer Verlängerung der Si–N- und der S–N-Bindung des  $\text{GaCl}_3$ -koordinierten Stickstoffatoms führt.<sup>[101]</sup> Somit würde die Reaktion mit dem kationischen Phosphor unter Bildung des *cyclo*-Diphosphazen-Addukts zusätzlich begünstigt werden.

### Übertragung der bekannten Reaktionsführung auf Diphenylchlorarsan

Neben den Reaktionen der Chlorphosphane mit dem Schwefeldiimid in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  wurde versucht, mit bekannter Reaktionsführung das analoge *cyclo*-Diars(V)azen-Addukt zu synthetisieren. Dazu wurden vor allem Untersuchungen am Diphenylchlorarsan durchgeführt. Im Gegensatz zum  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  ist  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$  in der Lage, ohne Hilfe von  $\text{GaCl}_3$  mit dem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu reagieren. Dabei kommt es zur Bildung von *N,N'*-Bis(diphenylarsen)schwefeldiimid.<sup>[102]</sup> Mehrere Versuche eine gezielte Reaktion des Schwefeldiimids mit dem Chlorarsan in Anwesenheit von Galliumtrichlorid zum *cyclo*-Diarsazen-Addukt zu erreichen, führten immer zu einem gelben Öl, aus dem das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte (Schema 38).



**Schema 38.** Syntheseversuch eines *cyclo*-Diars(V)azen-Addukts.

Dennoch war es möglich aus einem Ansatz kleine Kristalle zu isolieren, welche durch Einkristallstrukturanalyse als  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}-\text{AsPh}_2 \cdot \text{GaCl}_3$  (**34**) identifiziert werden konnten (siehe 4.5.2, Abbildung 38 rechts). Die Bildung eines *cyclo*-Diarsazen-Addukts wird zum einen durch die von Arsen bevorzugte Oxidationsstufe III aber auch durch die kinetisch gehinderte Abspaltung der zweiten Trimethylsilylchloridgruppe sowie des Schwefels eingeschränkt. Durch die kristallographische Charakterisierung von **34** lassen sich jedoch weitere Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Bildung der *cyclo*-Diphosphazen-Addukte ziehen, da die phosphoranaloge Verbindung von **34** als Intermediat betrachtet werden kann.

#### 4.5.2. Molekülstrukturen der *cyclo*-Diphosphazen-Addukte

Einkristallstrukturanalysen werden für die *cyclo*-Diphosphazen-Addukte [MePhPN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**29trans** und **29cis**), [Me(Dmp)PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**31**) und [Ph(*o*-Tol)PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**32**) diskutiert. Zum Vergleich werden die Strukturdaten von [Ph<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**30**) herangezogen.<sup>[61]</sup> Des Weiteren werden die Kristallstrukturen von <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>(Cl)P·(GaCl<sub>3</sub>) (**33**) und Me<sub>3</sub>Si–NSN–AsPh<sub>2</sub>·GaCl<sub>3</sub> (**34**) besprochen.

**Tabelle 8.** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **30**,<sup>[61]</sup> **29trans**,<sup>[a]</sup> **29cis**,<sup>[b]</sup> **31**<sup>[c]</sup> und **32**.<sup>[d]</sup>

	<b>30</b> <sup>[61]</sup>	<b>29trans</b> <sup>[a]</sup>	<b>29cis</b> <sup>[b]</sup>	<b>31</b> <sup>[c]</sup>	<b>32</b> <sup>[d]</sup>
P1–N1	1.680(4)	1.664(2)	1.673(3)	1.6662(2)	1.6715(2)
P1–N2	1.671(3)	1.659(2)	1.654(3)	1.6780(2)	1.6733(2)
P2–N1	1.680(4)	1.664(2)	1.661(3)	1.6790(2)	1.6715(2)
P2–N2	1.671(3)	1.659(2)	1.667(4)	1.6678(2)	1.6733(2)
Ga1–N1	1.937(4)	1.923(2)	1.924(3)	1.9338(2)	1.9446(2)
Ga2–N2	1.937(4)	1.923(2)	1.923(3)	1.9395(2)	1.9446(2)
N2–P1–N1	88.7(2)	88.32(1)	89.18(1)	88.67(8)	88.37(9)
N2–P2–N1	88.7(2)	88.32(1)	89.10(1)	88.58(8)	88.37(9)
P2–N1–P1	91.3(2)	91.68(1)	90.63(1)	91.30(8)	91.54(9)
P2–N2–P1	91.3(2)	91.68(1)	91.07(1)	91.28(8)	91.54(9)
N–P–P–N	180.00	180.00	178.95(2)	175.47(1)	175.27(1)

[a] Abbildung 36 links; P2 = P1<sup>i</sup>, N2 = N1<sup>i</sup>, Ga2 = Ga1<sup>i</sup>; Symmetriecode: (i) –x+2, –y+2, –z+1.

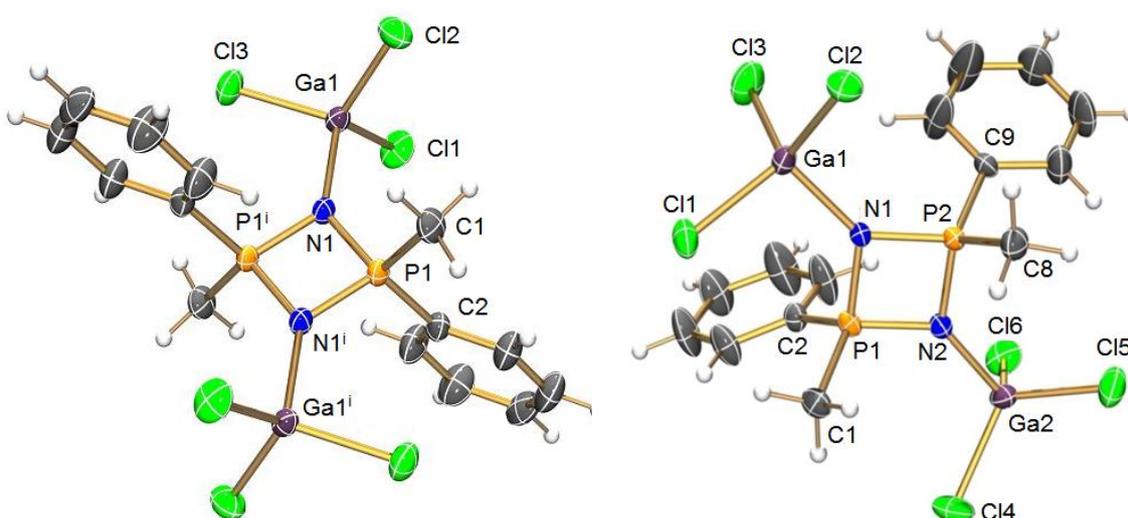
[b] Abbildung 36 rechts. [c] Abbildung 37 links. [d] Abbildung 37 rechts; P2 = P1<sup>i</sup>, N2 = N1<sup>i</sup>, Ga2 = Ga1<sup>i</sup>; Symmetriecode: (i) –x+2, –y+2, z.

Im Allgemeinen sind die Strukturparameter der P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringsysteme aller neu synthetisierten *cyclo*-Diphosphazen-Addukte dem des [Ph<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Systems (**30**) sehr ähnlich (Tabelle 8).<sup>[61]</sup> Die P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringe sind leicht verzerrt mit nahezu identischen P–N-Bindungslängen zwischen 1.65 - 1.67 Å. Damit sind sie deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$  Å)<sup>[65]</sup> und weisen einen partiellen Doppelbindungscharakter auf. Die Ga–N-Bindungslängen liegen mit 1.92 - 1.94 Å in einen für GaCl<sub>3</sub>-Addukte typischen Bereich (vgl. 1.978(3) Å im GaCl<sub>3</sub>-Monoaddukt des 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol und 1.965(2) Å in Me<sub>3</sub>Si–NSN–Me<sub>3</sub>Si·GaCl<sub>3</sub>).<sup>[68a,101]</sup>

*Trans*-[MePhPN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**29trans**) kristallisiert ohne Lösemittelmoleküle aus Dichlormethan in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro

Elementarzelle in Form farbloser Blöcke (Abbildung 36 links). Der  $P_2N_2$ -Ring ist planar ( $N1-P1-P1^i-N1^i$   $180^\circ$ ) und weist ein Inversionszentrum in der Mitte auf. Somit ergibt sich für die  $GaCl_3$ -Reste eine gestaffelte Konformation. Diese liegen nicht exakt mit dem  $P_2N_2$ -Ring in einer Ebene ( $N1^i-P1-N1-Ga1$   $175.3(2)^\circ$ ) und jeweils ein Chloratom eines  $GaCl_3$ -Restes weist einen Kontakt zu einem Wasserstoffatom einer Methylgruppe eines benachbarten Moleküls auf. Die Länge der intermolekularen  $Cl\cdots H$ -Abstände beträgt ungefähr  $2.87 \text{ \AA}$ .

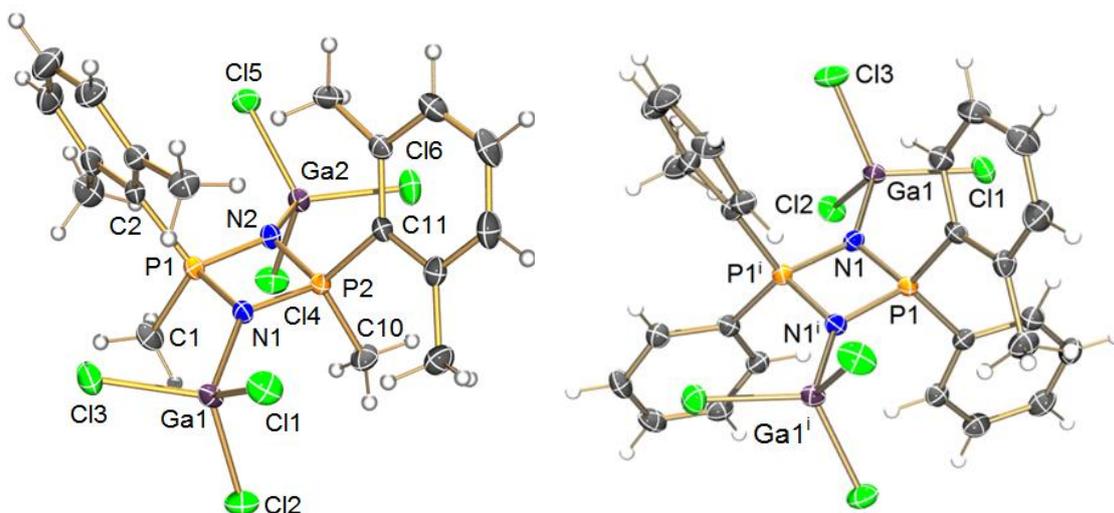
Obwohl das *cis*-Isomer (**29cis**) nur in sehr geringen Mengen von  $< 3 \%$  anfällt, war es möglich, Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. *Cis*- $[MePhPN]_2 \cdot (GaCl_3)_2$  kristallisiert ohne Lösemittel in Form dünner Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 36 rechts). Der  $P_2N_2$ -Ring ist fast vollständig planar ( $N1-P1-P2-N2$   $178.95(2)^\circ$ ) und die  $GaCl_3$ -Gruppen zeigen eine ekliptische Konformation nahezu in einer Ebene mit dem  $P_2N_2$ -Ringsystem ( $N2-P1-N1-Ga1$   $178.16(2)^\circ$ ). Statt intermolekularer  $Cl\cdots H$ -Kontakte, wie in der *trans*-Konformation, sind nur intramolekulare Kontakte zu beobachten. Cl1 tritt dabei in Kontakt zu einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylgruppe C1 ( $Cl\cdots H$   $2.87 \text{ \AA}$ ) und Cl3 steht in Wechselwirkung mit einem Aryl-H aus der Phenylgruppe ( $Cl\cdots H$   $2.75 \text{ \AA}$ ). Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass eine der beiden Phenylgruppen etwas stärker zum  $GaCl_3$  verdreht ist.



**Abbildung 36.** ORTEP-Darstellung von **29trans** (links; Symmetriecode: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ) und **29cis** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in Tabelle 8.

*Cis*-[Me(Dmp)PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**31**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 37 links). Aufgrund des sterischen Einflusses des Dmp-Restes verliert der P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring etwas an Planarität (N1–P1–P2–N2 175.47(1)°). Die GaCl<sub>3</sub>-Gruppen stehen etwas verdreht zueinander und werden deutlich aus der Ringebene gedrückt (N1–P1–N2–Ga2 160.16°). Sowohl intermolekulare als auch intramolekulare Cl···H-Wechselwirkungen werden beobachtet. Zum einen weist die phosphorgebundene Methylgruppe Kontakte von 2.87 Å zu einem Chloratom eines benachbarten Moleküls auf. Zum anderen ergibt sich für Cl6 ein intramolekularer Cl···H-Abstand zu einer am Phenylring gebundenen Methylgruppe von etwa 2.86 Å.

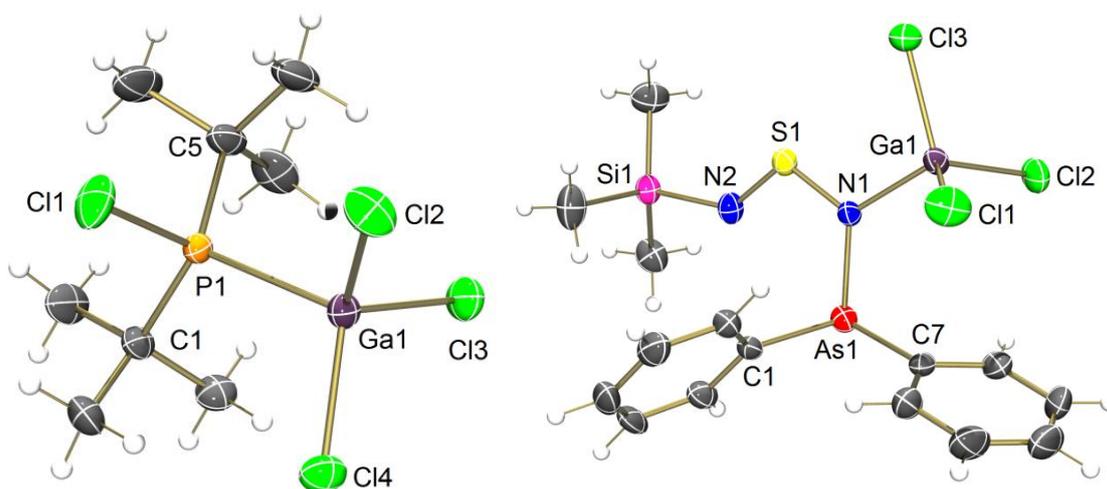
Die Diarylverbindung [Ph(*o*-Tol)PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**32**) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P*-4<sub>2</sub>*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem halben Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 37 rechts). Der P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring weicht ebenfalls etwas von der Planarität ab (N1–P1–P1<sup>i</sup>–N1<sup>i</sup> 175.47°). Die GaCl<sub>3</sub>-Gruppen weisen eine gestaffelte Konformation auf und liegen wieder deutlicher in der P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringebene (N1<sup>i</sup>–P1–N1–Ga1 177.25°) als es in der Verbindung **31** der Fall ist. Des Weiteren findet man intermolekulare Cl···H-Wechselwirkungen (Cl···H 2.76 Å), der GaCl<sub>3</sub>-Gruppen mit Wasserstoffatomen (in *para*-Position der *o*-Tolylgruppen) benachbarter Moleküle.



**Abbildung 37.** ORTEP-Darstellung von **31** (links) und **32** (rechts, Symmetriecode: (i)  $-x+2, -y+2, z$ ) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in Tabelle 8.

### Molekülstrukturen der Verbindungen **33** und **34**

Das  $t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$  Addukt (**33**) kristallisiert ohne Lösemittelmoleküle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 38 links). Die P–Ga-Bindung liegt mit 2.40 Å in einem typischen Bereich für Phosphan-Galliumtrichlorid-Addukte (vgl.  $i\text{Pr}_2(\text{Cl})\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ : P–Ga 2.40 Å,  $(\text{Et})_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ : P–Ga 2.35 Å).<sup>[100,103]</sup> Die Cl1 und Cl2 Atome weisen intramolekulare Cl···H-Kontakte mit benachbarten Methylgruppen mit Abständen von ca. 2.7 Å auf und das Cl3-Atom wechselwirkt intermolekular mit Wasserstoffatomen benachbarter Moleküle.



**Abbildung 38.** ORTEP-Darstellung von **33** (links) und **34** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **33**: Ga1–P1 2.4001(6), P1–Cl1 2.0137(4), P1–C1 1.8509(1), P1–C5 1.8578(1); C1–P1–C5 116.16(6), C1–P–Cl1 105.98(4), C5–P1–Cl1 104.59(5), C1–P1–Ga1 111.82(4), C5–P1–Ga1 112.07(4), Cl4–P1–Ga1 105.120(1), Cl2–Ga1–P1–Cl1 –35.79(2); **34**: Ga1–N1 1.964(2), As1–C1 1.939(3), As1–C7 1.949(3), As1–N1 1.953(2), N1–S1 1.576(2), N2–S1 1.494(2), N2–Si1 1.776(2); N1–S1–N2 110.66(1), As1–N1–S1–N2 4.9(2), Si1–N2–S1–N1 174.5(2), Ga1–N1–S1–N2 175.84(1).

Verbindung **34** kristallisiert ohne Lösemittelmoleküle in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 38 rechts). Die Strukturparameter sind denen des  $\text{GaCl}_3$ -Monoaddukts des  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimides  $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3\cdot\text{GaCl}_3$  sehr ähnlich.<sup>[101]</sup> Der N1–S1–N2-Winkel ist nur minimal kleiner (110.6 vs. 112.0°) und die S–N-Abstände sind nahezu gleich lang (N1–S1 1.576(2) vs. 1.571(2) und N2–S1 1.494(2) vs. 1.489(3) Å). Der Ga1–N1-

Abstand ist mit 1.964(2) Å identisch zu dem von  $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3 \cdot \text{GaCl}_3$  (Ga1–N1 1.965(2) Å).<sup>[101]</sup> Das Heteroatomgerüst des Moleküls ist dabei nahezu planar (Si1–N2–S1–N1 174.5(2) und  $\Sigma\langle\text{N1}\rangle = 359.3^\circ$ ). Die Moleküle untereinander weisen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auf.

#### 4.5.3. Baseninduzierte Oligomerisation von $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$

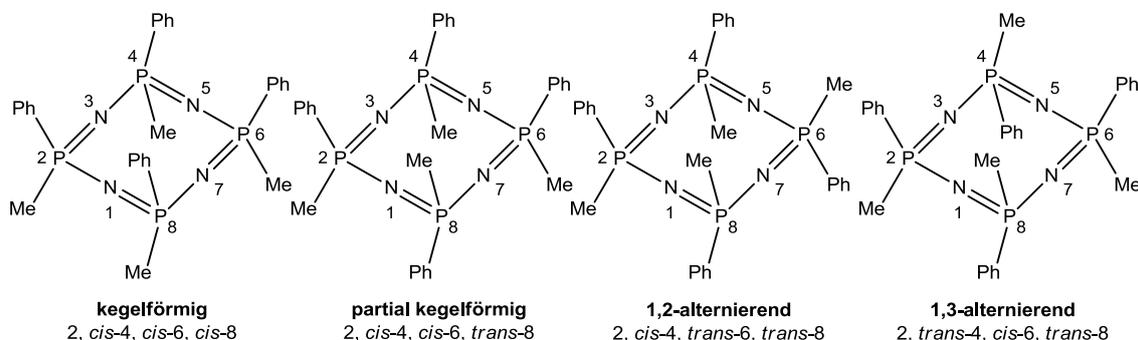
Für die Synthese von Polyorganophosphazene (POPs) gibt es drei Synthesestrategien:<sup>[54]</sup> (i) Synthese von Polydichlorphosphazen  $(\text{NPCl}_2)_n$ , ein polymeres Intermediat, mit anschließender nukleophiler Substitution des hoch reaktiven Chloratoms durch ausgewählte organische Substituenten; (ii) Polykondensation von substituierten Iminophosphoranen zur Herstellung bereits substituierter Polyorganophosphazene; (iii) Ring Opening Polymerisation (ROP) vollständig oder partiell substituierter *cyclo*-Phosphazene zur Synthese von POPs mit voraussagbaren Strukturen. Im Jahre 2006 entdeckte die Gruppe um Ian Manners eine neue Synthesemöglichkeit für hochmolekulare Poly(alkyl/aryl)phosphazene  $[\text{RPhPN}]_n$  (R = Me, Ph) in hohen Ausbeuten, in der sie Phosphorsäureester  $(\text{RO})_3\text{P}$  bei Raumtemperatur einsetzen.<sup>[104]</sup>

Bei der Synthese der hier beschriebenen *cyclo*-Diphosphazen-Addukte hat die Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  zwei Aufgaben. Zum einem die katalytische Abspaltung von Trimethylsilylchlorid, zum anderem die kinetische Stabilisierung der *cyclo*-Diphosphazene bezüglich einer Oligomerisation. Rechnungen von Ahlrichs und Schiffer belegen, dass die dimere Form der *cyclo*-Diphosphazene thermodynamisch bei weitem stabiler als die ihrer korrespondierenden monomeren Nitridophosphane ist.<sup>[105]</sup> Obwohl gewöhnlich die Bildung der cyclischen Tri- und Tetramere thermodynamisch als bevorzugt zu vermuten ist,<sup>[106]</sup> erzwingen sterisch anspruchsvolle Gruppen die ungewöhnliche Cyclodimerisierung. Die hohe thermodynamische Energie der korrespondierenden Monomere verhindert eine Dissoziation.

Schon bei Synthese des ersten *cyclo*-Diphosphazens durch Bertrand und Majoral wurde das Nitridophosphan(V) als Intermediat und Monomer der Oligo-/Polyphosphazene postuliert.<sup>[56]</sup> Mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Bis(imidazolidin-2-iminato)-Reste konnten Bertrand *et al.* vor Kurzem erstmals durch UV-Bestrahlung von  $\text{R}_2\text{NPN}_3$  das Intermediat  $\text{R}_2\text{PN}$  erhalten und isolieren.<sup>[62]</sup>

Wie zuvor erwähnt, ist im Fall der Verbindung  $[\text{MePhPN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  (**29**) der sterische Einfluss der Methyl- sowie der Phenylgruppe deutlich geringer als bei den *cyclo*-Diphosphazenen, welche zuvor von Bertrand, Majoral, Wehmschulte oder Niecke *et al.* mit Hilfe von Isopropylamin-, Supermesityl- oder Terphenylgruppen stabilisiert wurden (Schema 5).<sup>[56,57,58]</sup> In unserem Fall wird das Dimer hauptsächlich durch die Koordination der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  stabilisiert. In diesem Zusammenhang wurde deshalb das Verhalten von  $[\text{MePhPN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  (**29**) als Modellverbindung in Bezug auf die Abstraktion von  $\text{GaCl}_3$  durch Verwendung von Lewis-Basen untersucht. Es handelt sich hierbei um eine ROP. Zum Vergleich wurde  $[\text{Ph}_2\text{PN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  (**30**) als weitere Modellverbindung eingesetzt.

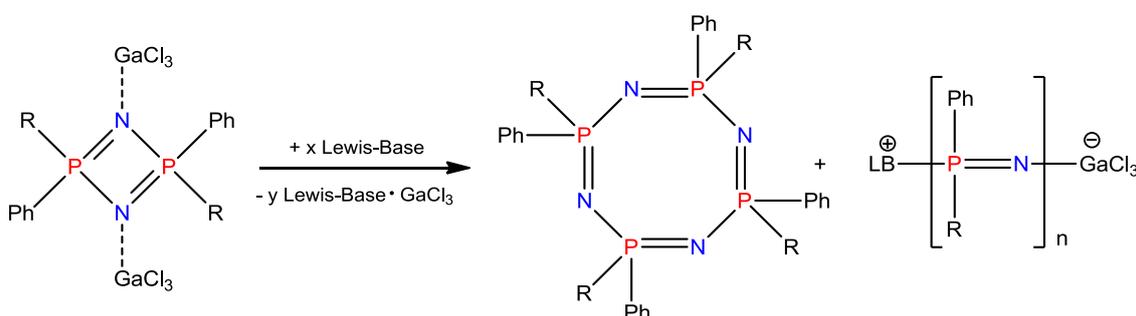
Die Reaktion von  $[\text{MePhPN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  (**29**) mit Lewis-Basen (z. B. DMAP,  ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ) ist innerhalb weniger Sekunden beendet. Setzt man **29** mit zwei Äquivalenten DMAP um, kommt es ganz unabhängig von den Reaktionsbedingungen immer zu einer quantitativen Umsetzung zum cyclischen Tetramer  $(\text{MePhPN})_4$ , wie sich durch  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigen lässt ( $\delta({}^{31}\text{P}) = 10.8$  und  $10.4$  ppm). Wie in Abbildung 39 dargestellt, kann es dabei zur Bildung von vier verschiedenen Konformeren kommen.



**Abbildung 39.** Übersicht der Me/Ph-*cyclo*-Tetraphosphazen-Konformere.

Da es sich bei der Verbindung  $[\text{MePhPN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  hauptsächlich um das *trans*-Isomer handelt, ist die bevorzugte Bildung des 1,2-alternierenden und 1,3-alternierenden Tetramers nicht unerwartet (Abbildung 39). In Betracht der Integrale der beiden Signale im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird dabei das 1,3-alternierende Isomer leicht bevorzugt. Jegliche Bildung des kegelförmigen oder partiell kegelförmigen Isomers wird dabei nicht beobachtet.

Wisian-Neilson *et al.* berichteten erstmals über die Synthese und Charakterisierung aller vier Isomere des Methylphenyl-*cyclo*-phosphazentetramers.<sup>[107]</sup> Um jedoch jedes der vier Isomere isolieren zu können, ist eine aufwändige Synthesestrategie notwendig. Zu Beginn werden 20 g des *trans*-[Me(Ph)PN]<sub>3</sub>-Trimers für sechs Tage auf 250 °C erhitzt, und man erhält am Ende ein 2:1 Gemisch des Trimers zum Tetramer. Ein Isolieren der einzelnen Verbindungen gelingt durch wiederholte Säulenchromatographie und Ausnutzen der unterschiedlichen Löslichkeit in einer Vielzahl an Lösemitteln. Am Ende werden alle Isomere in sehr moderaten Ausbeuten erhalten.



**Schema 39.** Allgemeine Reaktion von *cyclo*-Diphosphazenen mit Lewis-Basen in Abhängigkeit von R = Me, Ph unter Vernachlässigung der Stöchiometrie.

Setzt man beim Entfernen des GaCl<sub>3</sub> vom [MePhPN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nur ein Äquivalent Lewis-Base ein (DMAP oder <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P), lässt sich neben der Ausgangsverbindung und dem cyclischen Tetramer eine weitere Spezies beobachten. Eine genaue Interpretation der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ist nicht möglich, jedoch lässt ein Muster von jeweils vier (LB = DMAP) bzw. fünf (LB = <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P) neuen <sup>31</sup>P-NMR-Signalen die Bildung der linearen tetrameren Verbindungen vermuten. Wird ein zweites Äquivalent der jeweiligen Lewis-Base hinzugefügt, verschwinden diese Signale und es kommt zur quantitativen Bildung des cyclischen Tetramers.

Weitaus interessantere Ergebnisse ergeben sich bei der Reaktion der Modelverbindung [Ph<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>·(GaCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**30**) mit <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P oder DMAP. Wird GaCl<sub>3</sub> mit zwei Äquivalenten <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P abstrahiert, so lässt sich neben dem cyclischen Tetramer ( $\delta(^{31}\text{P}) = 6.4$  ppm) eine weitere Verbindung beobachten, welche als lineares Tetramer mit jeweils einem Molekül Lewis-Säure GaCl<sub>3</sub> und einem Molekül Lewis-Base <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P koordiniert in Lösung vorliegt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ergibt sich ein Muster von fünf Resonanzen

(Abbildung 40) mit einem Tripletts bei 1.9 ppm ( $^2J_{PP} = 7.9$  Hz), einem Duplett eines Tripletts bei 9.6 ppm ( $^2J_{PP} = 7.9$  Hz,  $^3J_{PP} = 19.0$  Hz), einem Duplett bei 17.1 ppm ( $^2J_{PP} = 7.9$  Hz), einem Duplett von Dupletts bei 17.2 ppm ( $^1J_{PP} = 15.7$  Hz,  $^xJ_{PP} = 19.0$  Hz) und einem weiteren Duplett von Dupletts bei 37.6 ppm ( $^1J_{PP} = 15.7$  Hz,  $^xJ_{PP} = 19.0$  Hz) ( $^xJ_{PP}$ :  $x = 2$  bzw.  $3$ ; das jeweilige Phosphoratom ist aufgrund des Kopplungsmuster nicht eindeutig zuzuordnen).

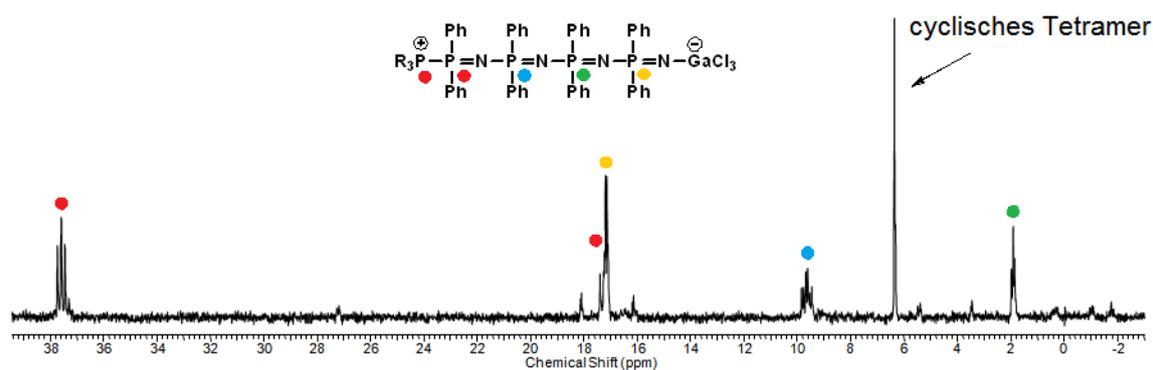


Abbildung 40.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **30** mit zwei Äquivalenten  $n\text{Bu}_3\text{P}$ .

In der Reaktion von  $[\text{Ph}_2\text{PN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  (**30**) mit zwei Äquivalent DMAP kann die Bildung mehrerer Substanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Neben dem üblich auftretenden cyclischen Tetramer lässt sich zudem das lineare Dimer, Tetramer und sogar das lineare Hexamer detektieren (Abbildung 41).

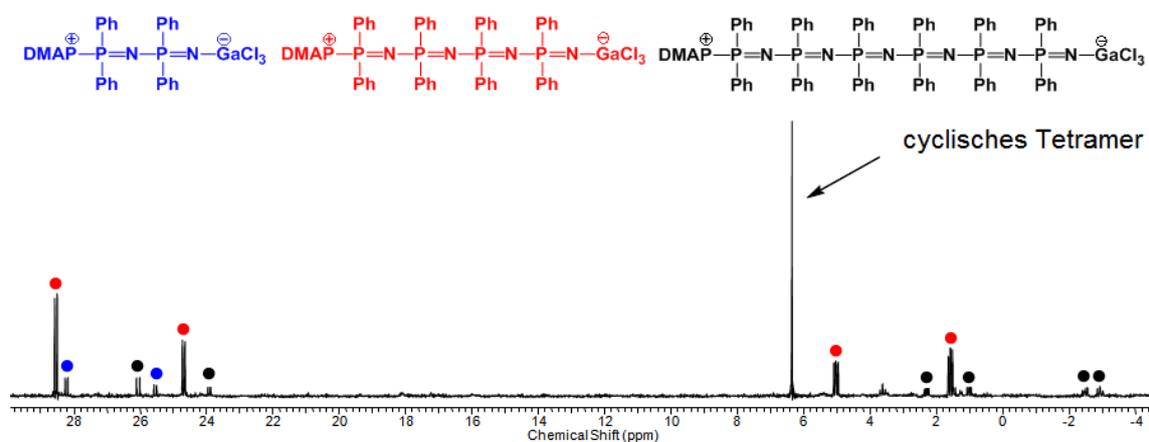


Abbildung 41.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **30** mit zwei Äquivalenten DMAP.

Das lineare Dimer ergibt sich aus zwei Dupletts bei jeweils 28.3 und 25.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von  ${}^2J_{PP} = 9.7$  Hz. Ein weiteres Muster von vier Resonanzen passt sehr gut zum linearen Tetramer. Dabei gehören zwei Duplets bei 28.6 ( ${}^2J_{PP} = 9.4$  Hz) und 24.7 ppm ( ${}^2J_{PP} = 8.7$  Hz) zu den terminalen Phosphoratomen und zwei Dupletts von Dupletts bei 5.0 ( ${}^2J_{PP} = 6.6$  Hz,  ${}^2J_{PP} = 9.4$  Hz) und 1.6 ppm ( ${}^2J_{PP} = 6.6$  Hz,  ${}^2J_{PP} = 8.7$  Hz) zu den inneren Phosphoratomen. Zusätzlich weist das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sechs weitere Resonanzen auf, die sich eindeutig dem linearen Hexamer zuordnen lassen. Die terminalen Phosphoratome zeigen Resonanzen in Form von Dupletts bei 26.1 ( ${}^2J_{PP} = 11.7$  Hz) und 23.9 ppm ( ${}^2J_{PP} = 9.4$  Hz). Die jeweils benachbarten Phosphoratome liegen als Dupletts von Dupletts mit einer chemischen Verschiebung von 2.3 ( ${}^2J_{PP} = 6.6$  Hz,  ${}^2J_{PP} = 11.7$  Hz) und 1.0 ppm ( ${}^2J_{PP} = 5.7$  Hz,  ${}^2J_{PP} = 9.4$  Hz) vor. Die beiden Resonanzen für die inneren Phosphoratome liegen ebenfalls als Dupletts von Dupletts bei  $-2.5$  ( ${}^2J_{PP} = 6.6$  Hz,  ${}^2J_{PP} = 10.9$  Hz) und  $-3.0$  ppm ( ${}^2J_{PP} = 5.7$  Hz,  ${}^2J_{PP} = 10.9$  Hz) vor. Zusätzlich lässt sich die Bildung des linearen Dimers, Tetramers und Hexamers neben dem cyclischen Tetramer durch ESI-Massenspektrometrie nachweisen (Abbildung 42). Dabei lässt sich sogar das lineare Oktamer bei  $m/z = 1630.42$  (Exakte Molekülmasse: 1629.43 u) detektieren, welches im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet wird.

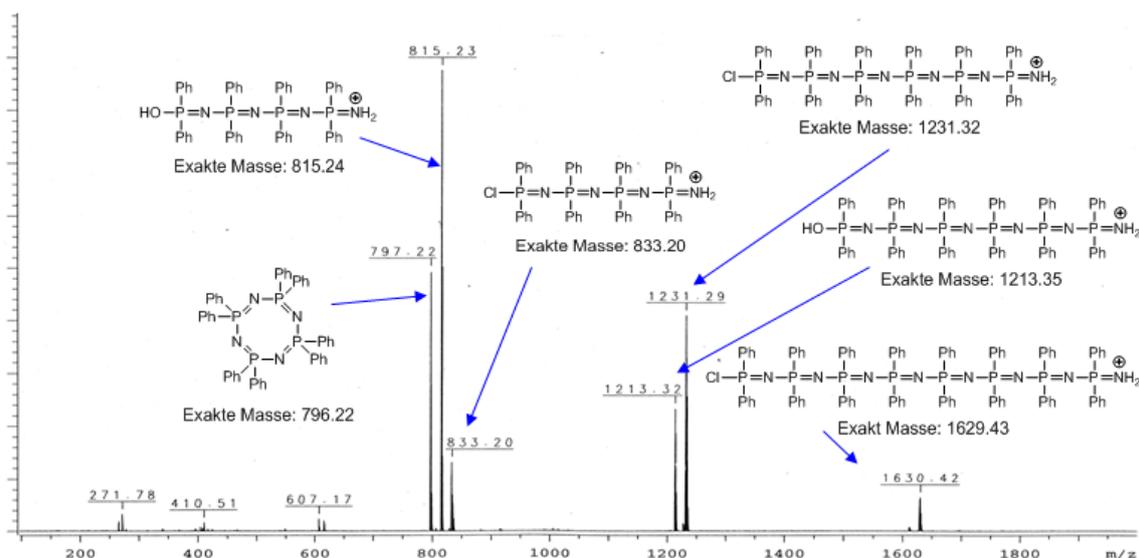


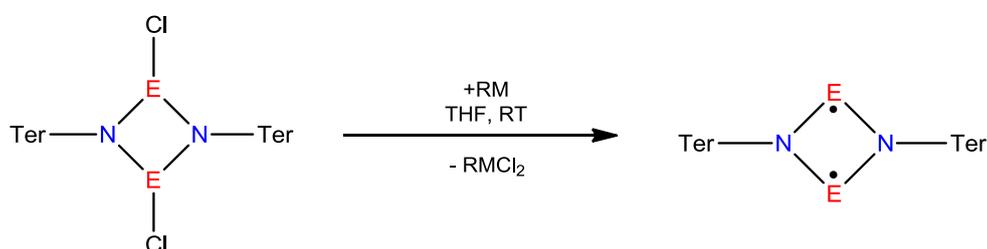
Abbildung 42. ESI-MS des Produktgemisches der Reaktion von **30** mit zwei Äquivalenten DMAP.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Synthese von Polymeren ausgehend von *cyclo*-Diphosphazen-Addukten nicht möglich ist. Dafür gibt es vor allem zwei wichtige

Gründe: Der erste ist die schlechte Löslichkeit der *cyclo*-Diphosphazen-Addukte in nahezu allen Lösemitteln, die nicht sofort die GaCl<sub>3</sub>-Gruppen abstrahieren. In diesen Zusammenhang ist die Konzentration der Ausgangsstoffe in jedem Fall so gering, dass keine guten Bedingungen für eine Polymerisation vorliegen. Das zweite Problem liegt darin, dass während der Reaktion die Lewis-Säure und die Lewis-Base an den Enden der jeweiligen Bausteine koordinieren und eine weitere Polymerisation dadurch verhindern. Dazu kommt, dass das Ph/Me-Dimer die Bildung des cyclischen Tetramers mit zwei oder mehreren Äquivalenten Lewis-Base bevorzugt. In allen Polymerisationsversuchen wurden keine Hinweise darüber erhalten, dass Ketten länger als das Tetramer auftreten. Im Gegensatz dazu ist das Ph/Ph-Dimer in der Lage, sowohl cyclische als auch lineare Produkte zu generieren. Die Bildung linearer Spezies ist im Vergleich zum Ph/Me-Dimer deutlich begünstigt und zumindest das lineare Oktamer konnte nachgewiesen werden. Des Weiteren wäre jede Form von Ph/Ph-Polymeren unlöslich und nicht einfach nachzuweisen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

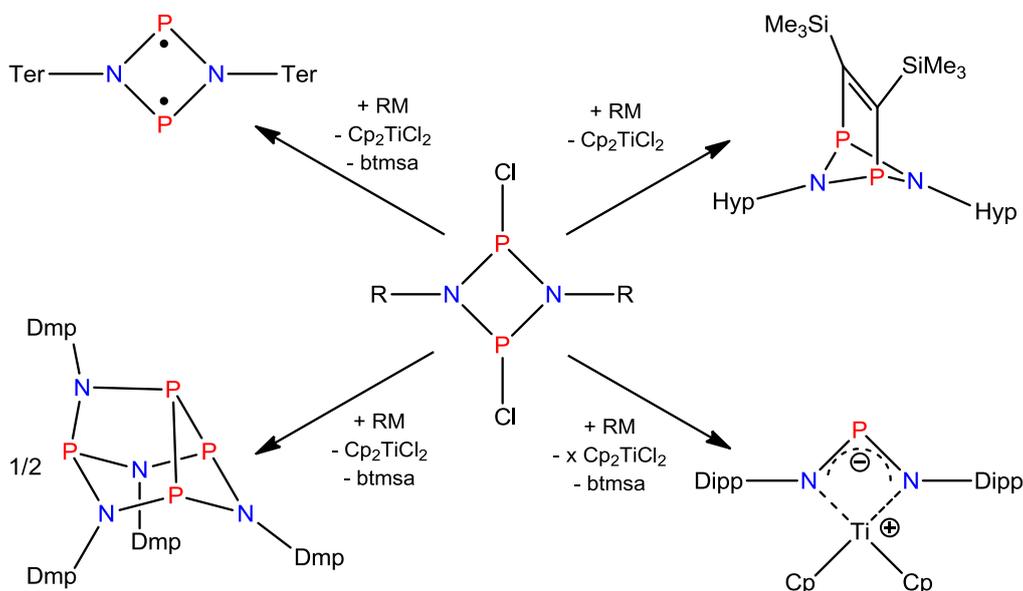
In den letzten Jahren konnte nur eine kleine Anzahl biradikaloider Hauptgruppenringmoleküle isoliert und charakterisiert werden.<sup>[36]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals, ausgehend von einem Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazan bzw. der analogen Arsenverbindung, die Synthese und Analyse viergliedriger, biradikaloider  $6\pi$ -Elektronen-Pnictogen-Heterocyclen, unter Einsatz milder Reduktionsmittel wie  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ ,  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  oder auch elementarem Magnesium (Schema 40).



**Schema 40.** Darstellung von  $[\text{E}(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ );  $\text{RM} = \text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa}), [\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2, \text{Mg}$ .

Eine Dimerisierung, wie sie im Fall der Reduktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$  mit Magnesium zum achtgliedrigen  $\text{P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$  zu beobachten ist,<sup>[33]</sup> wird mit Hilfe sperriger Terphenyl oder Hypersilylreste verhindert. Dabei kann das Phosphor- als auch das Arsenbiradikaloid als Intermediat bei der Reduktion des jeweiligen 1,3-Dichlor-*cyclo*-dipnictadiazan zum entsprechenden Diazapnictaallylssystem durch starke Reduktionsmittel wie z. B. Lithium beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass es im Fall der Reduktion der Hypersilylverbindung  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  zu einer btmsa-Überbrückung des Biradikaloids kommt, die für die Terphenylverbindung aufgrund des sterischen Anspruchs und der elektronischen Situation nicht auftritt. Erste Versuche das analoge Antimonsystem zu synthetisieren waren bisher wenig erfolgreich. Zwar gelingt die Synthese des Antimonbiradikaloids, jedoch ist dieses deutlich schwieriger zu isolieren als sein Phosphor- und Arsenanalogon, da es sich als weitaus labiler erweist. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wird ein Isolieren des Antimon- aber auch des Bismutbiradikaloids für die nähere Zukunft jedoch als sehr wahrscheinlich angesehen.

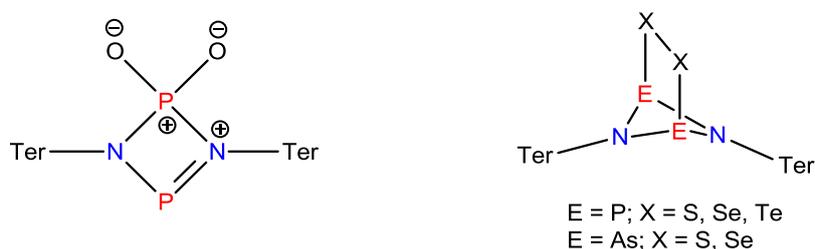
Untersuchungen mit weiteren Schutzgruppen zeigen, dass für die Reduktion von Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazanen, bei Vernachlässigung der Addition des Acetylens btmsa (für R = Hyp) durch Reduktion mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ , drei potentielle Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der verwendeten Schutzgruppe auftreten (Schema 41).



**Schema 41.** Reduktion von Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazanen mit  $\text{RM} = \text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  in Abhängigkeit des organischen Restes.

Im ersten Schritt der Reduktion kommt es zur Bildung der biradikaloiden Ringspezies, wobei eine Stabilisierung bisher nur bei Verwendung der Terphenylgruppen möglich ist. Für die Hypersilylgruppe lässt sich die Bildung des Biradikaloids zwar ebenfalls beobachten, ein Isolieren dieser ist jedoch nicht möglich. Neben dem sterischen Aspekt spielt die elektronische Situation der Schutzgruppe hierbei eine wichtige Rolle. Zum einen führt ein elektronenreicher  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ring zu einer deutlichen Verlängerung der Reaktionszeiten und zum anderen zur Destabilisierung des Biradikaloids bzw. zu dessen erhöhter Reaktivität (siehe Reaktion mit btmsa). Bei deutlich kleineren Schutzgruppen wie der *tert*-Butyl- oder der 2,6-Dimethylphenylgruppe kommt es zu Ausbildung eines achtgliedrigen  $\text{P}_4\text{N}_4$ -Käfigs wobei hier unterschiedliche Isomere auftreten können.<sup>[33]</sup> Jede weitere Reaktion die aufgrund der Sterik nicht zu einer der beiden Verbindungsklassen führt, verläuft zwangsläufig immer zum Allylsystem bzw. dem protonierten Iminoaminophosphan.

In einem weiteren Abschnitt wurde die Reaktivität des Biradikaloids  $[P(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})]_2$  untersucht. Es gelang unter anderem die Synthese verschiedener Chalkogenderivate. Während sich eine Umsetzung mit elementarem Sauerstoff als schwierig gestaltet, konnte durch Umsetzung mit  $\text{KMnO}_4$  ein 1,3-Diphospha(V/III)-2,4-diazan-1,1-dioxidsystem erhalten werden (Abbildung 43 links). Die Oxidation mit elementarem Schwefel, Selen oder auch Tellur lässt sich ebenfalls sehr einfach in quantitativen Ausbeuten durchführen, wobei hierbei Dichalkogen-überbrückte Systeme erhalten werden, welche neuartige ternäre Heterocyklen darstellen (Abbildung 43 rechts).

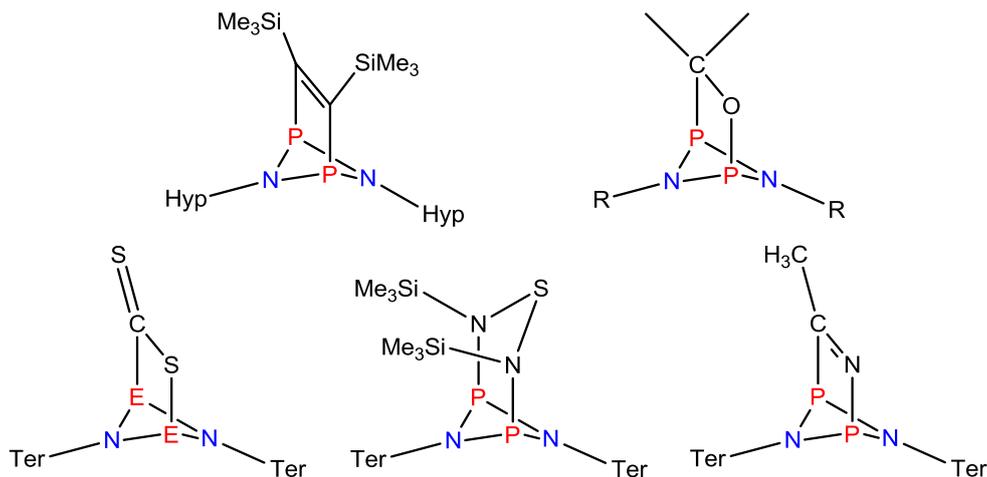


**Abbildung 43.** Isolierte Chalkogenderivate des Biradikaloids  $[E(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})]_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ).

Die Ergebnisse für die Oxidation des Phosphorbiradikaloids lassen sich nur im Fall des Schwefels und des Selens auf das Arsenbiradikaloid übertragen (Abbildung 43 rechts). Eine Oxidation von  $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})]_2$  mit Tellur lässt sich aufgrund der Reaktionsbedingungen (sehr lange Reaktionszeit bei hoher Temperatur) nicht bewerkstelligen, während eine Reaktion mit  $\text{KMnO}_4$  auch nach mehreren Wochen nicht eintritt.

Neben den vorgestellten Oxidationen gelang es zusätzlich das Phosphorbiradikaloid mit Bis(trimethylsilyl)acetylen, Acetonitril, Aceton,  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und, in diesem Fall auch das Arsenbiradikaloid, Kohlenstoffdisulfid zu überbrücken (Abbildung 44). Die Acetonverbindung stellt im Rahmen dieser Arbeit die einzige Verbindung dar die sowohl mit der Hypersilyl- als auch der Terphenylgruppe isoliert werden konnte. Sie kann somit sehr gut zum Vergleich des elektronischen Einflusses der Schutzgruppen auf die Bindungssituation im Ringsystem herangezogen werden. Zudem lässt sich eine kinetische Abhängigkeit der Addition von der zu addierenden Substanz beobachten. Während  $\text{CS}_2$  sofort addiert wird, benötigt Aceton mehrere

Stunden und Acetonitril einige Wochen bei erhöhter Temperatur für eine vollständige Umsetzung. Vereinfacht lässt sich die Reaktionszeit über die Länge der zu addierenden Mehrfachbindung abschätzen, so ist die CS-Doppelbindung im CS<sub>2</sub> deutlich länger als die CO-Doppelbindung im Aceton und diese wiederum länger als die CN-Dreifachbindung im Acetonitril (vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{S}) = 1.61$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{O}) = 1.24$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.14 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup>

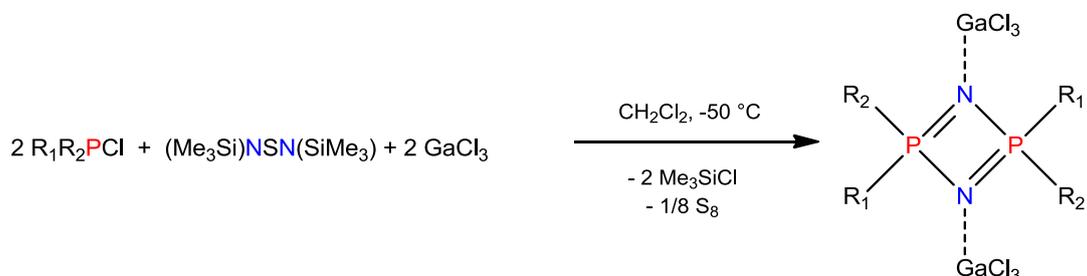


**Abbildung 44.** Übersicht der vorgestellten überbrückten Systeme (E = P, As; R = Hyp, Ter).

Des Weiteren ist eine Vielzahl weiterer möglicher Reaktionen denkbar, z. B. mit Kohlenstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Lewis-Säuren, Stickstoffmonoxid (welches selbst ein Radikal darstellt), Carbodiimiden, Diazene und Diphosphene, sowie Alkene und Alkine, um nur einige zu nennen. Zusätzlich lassen sich diese natürlich auch auf das Arsenbiradikaloid übertragen.

Eine weitere interessante Reaktion stellt die Oxidation des Phosphorbiradikaloids durch Silbersalze dar. Während mit Silberchlorid wieder die chlorierte Ausgangsverbindung erhalten wird, gelangt man durch Reaktion mit Ag(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) zum [(F<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)P(μ-NTer)]<sub>2</sub>. Die Oxidation mit Silbersalzen erweist sich deshalb als interessant, da durch die große Auswahl an Silbersalzen eine Vielzahl an verschiedenen Anionen/Resten mit unterschiedlichen Ergebnissen eingeführt werden könnte.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung neuer *cyclo*-Diphosph(V)azen-Addukte präsentiert (Schema 42), und deren baseninduziertes Oligomerisationsverhalten untersucht.



**Schema 42.** Synthese neuer *cyclo*-Diphosphazenen-Addukte ( $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Ph}$ ,  $\text{Dmp}$ ;  $\text{R}_1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_2 = o\text{-Tol}$ ).

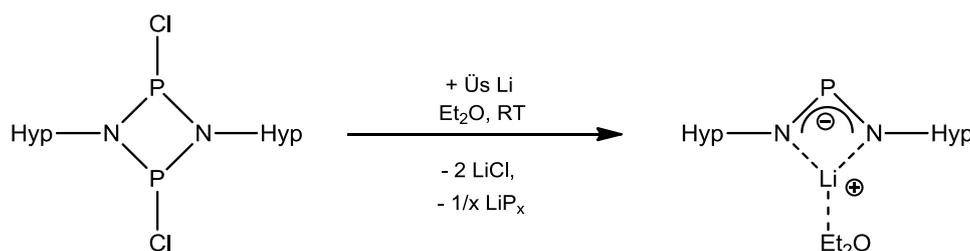
Die Synthese gelang durch Umsetzung von Chlorphosphanen mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid in Gegenwart von Galliumtrichlorid. Unter Verwendung verschiedener Chlorphosphane wurde der sterische Einfluss der Substituenten am Phosphan auf die dargestellte Reaktion untersucht und die Notwendigkeit der Bildung des  $[\text{R}_1\text{R}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PR}_1\text{R}_2]^+$ -Kations wurde verdeutlicht. Versuche ein arsenanaloges *cyclo*-Diars(V)azen herzustellen, waren nicht erfolgreich. Für die Polymerisationsversuche wurden die Modellverbindungen  $[\text{MePhPN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  und  $[\text{Ph}_2\text{PN}]_2 \cdot (\text{GaCl}_3)_2$  mit unterschiedlichen Lewis-Basen umgesetzt. Es ergab sich, dass die Bildung des cyclischen Tetramer als bevorzugt auftritt. Im Fall des Me/Ph-Dimers konnte zwischenzeitlich das lineare Tetramer beobachtet werden. Im Fall des Ph/Ph-Dimers gelangt man bis zum linearen Oktamer.

## 6. Anhang

### A1. Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Verbindungen

#### A1.1. 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,3-diaza-2-phosphaallyllithium

##### Diethylether-Addukt (2)

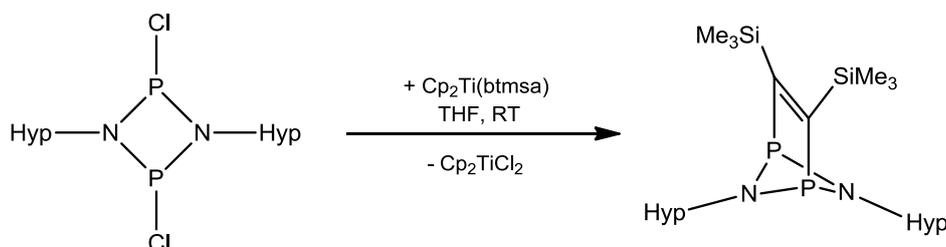


[ClP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.650 g, 1 mmol) und Lithium (0.035 g, 5 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL Et<sub>2</sub>O gelöst. Die anfangs farblose Suspension wird bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer orangen Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der orange Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene orange Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.603 g (0.93 mmol, 93 %) von **2** als orangen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 98 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 41.59 (41.23); H, 10.15 (9.91); N, 4.41 (4.37). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz):  $\delta = 401.5$  (s). **<sup>29</sup>Si-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.6 MHz):  $\delta = -52.1$  (m, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>31</sup>P) = 23.5 Hz, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -15.8 (m, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta = 0.18$  (s, 54 H, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 0.92$  (s, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): = 2946 (m), 2891 (m), 1435 (w), 1392 (w), 1305(w), 1240 (s), 1208 (m), 1179 (m), 1068 (s), 964 (m), 919 (m), 824 (vs), 741 (s), 683 (s), 620 (s), 559 (m). **Raman** (70 mW, 25 °C, 3 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2950 (1), 2893 (2), 1388 (4), 1242 (1), 839 (1), 745 (2), 689 (4), 626 (10). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z (%): 73 (12) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 91 (15), 247 (6) [Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 264(10) [H<sub>3</sub>N-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 499 (14), 555 (5) [(P(NHyp)<sub>2</sub>)<sup>-</sup> + 2H]<sup>+</sup>, 557 (12), 573 (100).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

### A1.2. 5,6-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,4-diphospha-2,3-bis(trimethylsilyl)-5,6-diazabicyclo[2.1.1]-hex-2,3-en (**3**)

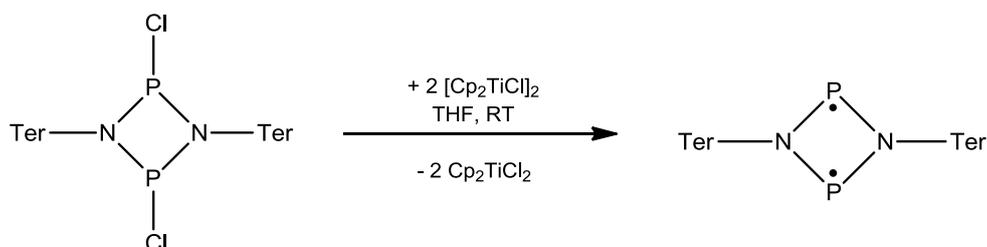


$[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.650 g, 1 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  (0.350 g, 1 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs gelb/braune Lösung wird bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig roten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.650 g (0.86 mmol, 86 %) von **3** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:**  $122\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 41.32 (40.89); H, 9.60 (9.63); N, 3.71 (3.93).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 297.2$  (s).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.6 MHz):  $\delta = -43.5$  (m,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-15.1$  (m,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-6.3$  (m,  $\text{PC}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 0.29$  (s, 54 H,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $\delta = 0.53$  (s, 18 H,  $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 199.2 - 197.8$  (m,  $\text{PC}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ),  $\delta = 2.09$  (m,  $\text{PC}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ),  $\delta = 1.25$  (s,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): = 2947 (m), 2982 (m), 1496 (w), 1435 (w), 1394 (w), 1310 (w), 1258 (m), 1240 (s), 1045 (w), 918 (m), 907 (m), 823 (vs), 755 (s), 743 (s), 725 (m), 685 (s), 670 (m), 622 (s), 549 (m). **Raman** (70 mW,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (1), 2895 (2), 1378 (4), 1242 (1), 1200 (1), 837 (1), 746 (2), 689 (4), 629 (10). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 73 (63)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 91 (73), 169 (16)  $[\text{btmsa} - \text{H}]^+$ , 227 (22)  $[\text{btmsa} + \text{iso-Butan} - \text{H}]^+$ , 247 (100)  $[\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$ , 264 (22)  $[\text{H}_3\text{N}-\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$ , 320 (12)  $[\text{HN}-\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3 + \text{iso-Butan}]^+$ , 754 (2)  $[\text{M}]^+$ .

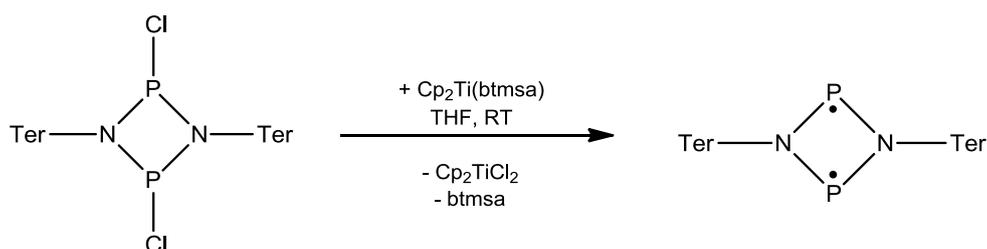
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

### A1.3. 2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-1,3-diphospha-2,4-diaza-cyclobutan-1,3-diyl (**6**)



$[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (0.786 g, 1 mmol) und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  (0.416 g, 2 mmol) werden zusammen gegeben und in 15 mL THF gelöst. Die anfangs grüne Lösung wird bei Raumtemperatur 6 h gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig roten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand wird wiederholt unter Rückkondensation mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene orange Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.596 g (0.83 mmol, 83 %) von **6** als orangen feinkristallinen Feststoff.

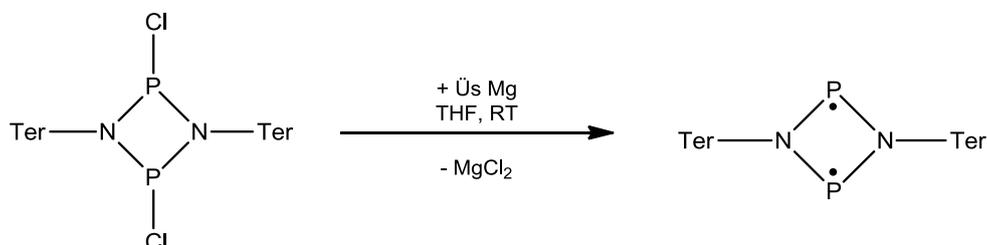
#### Syntheseweg 2



$[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (0.786 g, 1 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  (0.350 g, 1 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs gelb/braune Lösung wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig roten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand wird wiederholt unter Rückkondensation mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene orange Rückstand wird *in vacuo*

getrocknet. Man erhält 0.581 g (0.81 mmol, 81 %) von **6** als orangen feinkristallinen Feststoff.

### Syntheseweg 3



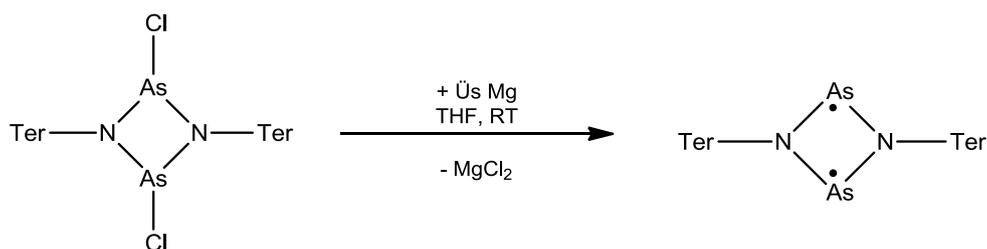
[ClP( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (0.786 g, 1 mmol) und aktiviertes Magnesium (eine Woche unter Argonatmosphäre gerührte Mg-Späne) im Überschuss (0.243 g, 10 mmol) werden zusammen gegeben und in 15 mL THF gelöst. Die anfangs farblose Suspension wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig orangen Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der orange Rückstand wird mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene orange Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.696 g (0.97 mmol, 97 %) von **6** als orangen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 224 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 80.42 (77.39), H 7.03 (7.08), N 3.91 (3.93). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz):  $\delta$  = 289.8 (s). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  = 2.03 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.72 (s, 4H, *m*-Mes), 6.89 (m, 2H, *m*-CH), 7.16 (m, 1H, *p*-CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 20.3 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.2$  Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 124.4 (s, CH), 128.6 (s, CH), 130.0 (s, CH), 132.4 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.6$  Hz), 135.6 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.4$  Hz), 137.5, 138.1 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.4$  Hz), 139.0 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.4$  Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3040 (w), 2969 (m), 2942 (m), 2912 (m), 2852 (m), 1611 (m), 1578 (w), 1411 (s), 1372 (m), 1235 (vs), 1069 (m), 1030 (m), 1005 (w), 905 (m), 887 (m), 842 (s), 797 (m), 753 (s), 735 (w), 696 (w), 558 (w), 549(w). **Raman** (70 mW, 25 °C, 3 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2920 (2), 2856 (1), 1611 (2), 1581 (2), 1427 (1), 1378 (3), 1303 (6), 1188 (2), 1157 (1), 1086 (1), 1105 (1), 942 (1), 868 (2), 845 (1), 734 (1), 707 (1), 652 (1), 588 (4), 574 (10), 561 (5), 542 (4), 487 (4), 422 (4), 366 (2), 329 (1), 270 (1), 254 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 69 (14), 330 (100)

$[\text{Ter-NH}_3]^+$ , 386 (33)  $[\text{Ter-NH} + \text{iso-Butan}]^+$ , 705 (24), 721 (18), 735 (29)  $[\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ , 767 (47).

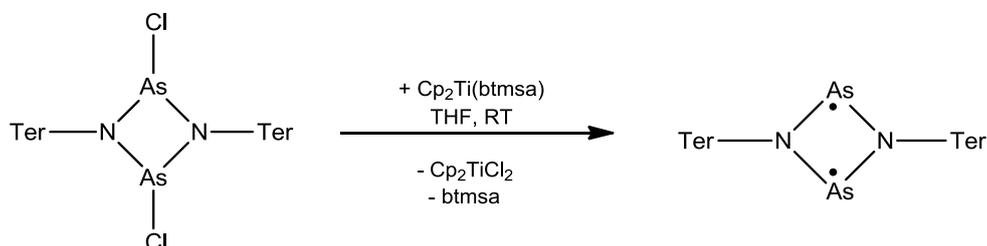
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

#### A1.4. 2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-1,3-diarsa-2,4-diaza-cyclobutan-1,3-diyl (8)



$[\text{ClAs}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$  (0.225 g, 0.26 mmol) und Magnesium im Überschuss (0.017 g, 0.7 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs gelbliche Suspension wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig violetten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der violette Rückstand wird mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene violette Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.190 g (0.24 mmol, 92 %) von **8** als violetten feinkristallinen Feststoff.

#### Syntheseweg 2



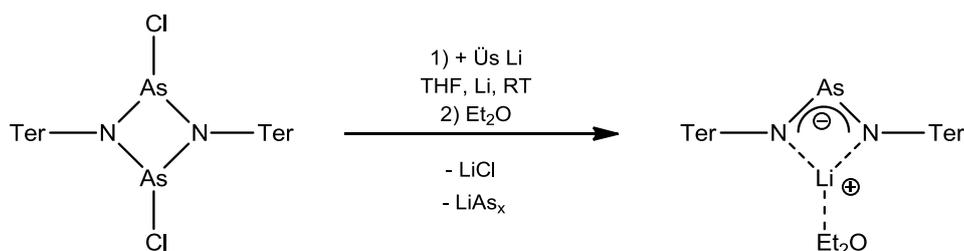
$[\text{ClAs}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$  (0.123 g, 0.140 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  (0.050 g, 0.143 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs gelb/braune Lösung wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und im Laufe der Reaktion zu eine kräftig rot/violetten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der

rote Rückstand wird wiederholt unter Rückkondensation mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene violette Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.101 g (0.125 mmol, 89 %) von **8** als violetten feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 245 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 71.64 (70.76); H, 6.26 (6.31); N, 3.48 (3.50). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  = 2.10 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 4H, *m*-CH-Mes), 6.84 (m, 3H, *CH*-Ph). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 20.1 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 21.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 122.2 (s, CH), 128.9 (s, CH), 129.9 (s), 130.0 (s, CH), 135.7 (s), 138.0 (s), 138.6 (s), 143.8 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2995 (m), 2945 (m), 2913 (m), 2852 (m), 2727 (w), 1609 (m), 1579 (w), 1556 (w), 1485 (w), 1435 (m), 1402 (s), 1373 (s), 1234 (s), 1212 (s), 1186 (m), 1159 (w), 1076 (m), 1028 (m), 1007 (m), 966 (m), 959 (m), 926 (w), 876 (s), 845 (vs), 827 (s), 793 (s), 746 (s), 677 (s), 667 (s), 650 (m), 627 (m), 584 (m), 565 (m), 550 (m). **Raman:** (500 mW, 25 °C, 250 scans, cm<sup>-1</sup>): 3044 (2), 3011 (2), 2916 (5), 2857 (2), 2728 (1), 1611 (3), 1582 (6), 1480 (1), 1415 (8), 1380 (2), 1304 (5), 1277 (10), 1253 (2), 1188 (1), 1160 (1), 1100 (1), 1084 (2), 1005 (1), 945 (1), 819 (1), 735 (1), 651 (1), 583 (2), 571 (3), 560 (2), 521 (1), 508 (1), 471 (2), 421 (4), 327 (4), 282 (1), 239 (2), 174 (8), 145 (8), 95 (3). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 330 (100) [Ter-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 386 (30) [Ter-NH + *iso*-Butan]<sup>+</sup>, 731 (1) [Ter-N(H)AsN(H)-Ter]<sup>+</sup>. **UV-VIS** (25 °C, Toluol, nm): 560, 378.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei -40 °C erhalten.

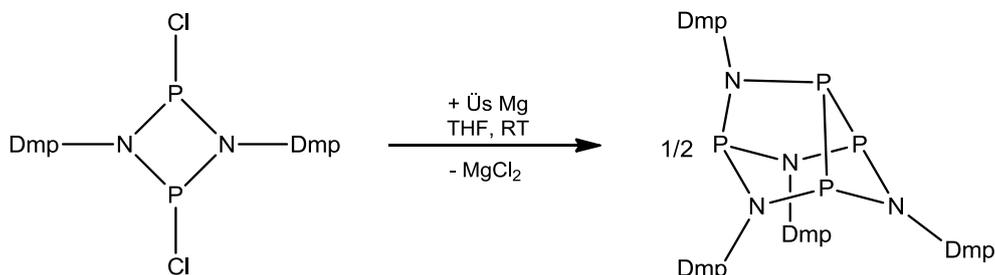
#### A1.5. 1,3-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-1,3-diaza-2-arsaallyllithium Diethylether-Addukt (**9**)



[ClAs( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (0.233 mg, 0.266 mmol) und Lithium (0.036 mg, 6 mmol) werden in 10 mL THF über Nacht gerührt. Die erhaltene rote Lösung wird im Vakuum getrocknet und mit Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen werden 10 mL Diethylether auf den erhaltenen Feststoff gegeben, wobei sich sofort ein weiß/brauner Niederschlag bildet. Filtrieren und trocknen im Vakuum liefert einen roten Feststoff. Umkristallisieren aus Diethylether resultiert in 0.031 g (14 %) von **9** in Form roter Kristalle.

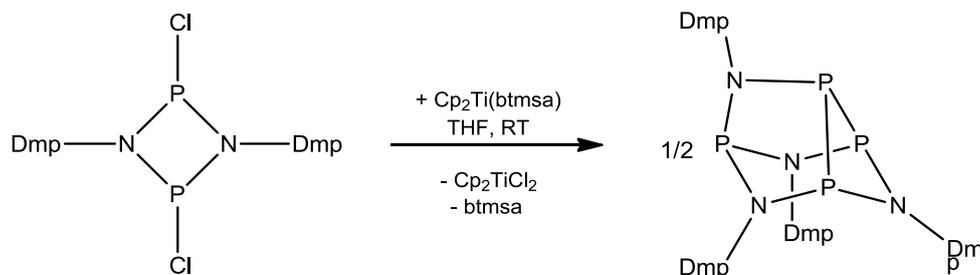
**Schmelzpunkt:** 79 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 77.02 (77.49); H, 7.46 (7.48); N, 3.46 (3.79). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  = 0.85 (t, 6H, CH<sub>3</sub> (Et<sub>2</sub>O)), 1.98 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.16 (q, 4H, CH<sub>2</sub> (Et<sub>2</sub>O)), 6.79 (s, 8H, *m*-CH-Mes), 6.85 (m, 4H, *m*-CH-Ph), 7.01 (m, 2H, *p*-CH-Ph). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz):  $\delta$  = 14.9 (s, CH<sub>3</sub> (Et<sub>2</sub>O)), 20.6 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 66.2 (s, CH<sub>2</sub> (Et<sub>2</sub>O)), 119.4 (s, CH), 129.0 (s, CH), 129.2 (s, CH), 131.4 (s), 135.9 (s), 136.5 (s), 139.8 (s), 150.5 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3469 (w), 3336(w), 3300 (w), 2966 (w), 2914 (m), 2854 (m), 2729 (w), 1601 (m), 1576 (m), 1485 (m), 1418 (s), 1375 (s), 1356 (m), 1259 (m), 1230 (s), 1180 (m), 1159 (m), 1119 (m), 1095 (m), 1072 (m), 1032 (m), 1005 (m), 957 (m), 849 (vs), 806 (m), 787 (m), 752 (s), 714 (s), 598 (s), 590 (s), 550 (s). **Raman** (60 mW, 25 °C, 400 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3013 (1), 2919 (2), 2857 (1), 1615 (2), 1586 (5), 1484 (1), 1405 (10), 1381 (1), 1304 (3), 1277 (9), 1164 (1), 1083 (2), 1007 (1), 948 (1), 913 (2), 728 (3), 651 (1), 597 (1), 579 (1), 560 (1), 525 (1), 481 (1), 388 (1), 329 (1), 261 (1), 238 (1), 93 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z, (%): 330 (100) [Ter-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 386 (24) [Ter-NH<sub>2</sub> + *iso*-Butan]<sup>+</sup>. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei -40 °C erhalten.

### A1.6. 2,4,7,8-Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-2,4,7,8-tetraaza-1,3,5,6-tetraphosphatricyclo[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]oktan (**11**)



[ClP( $\mu$ -NDmp)]<sub>2</sub> (0.186 g, 0.5 mmol) und Magnesium im Überschuss (0.096 g, 2 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs farblose Suspension wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer gelben Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der gelbe Rückstand wird mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.138 g (0.23 mmol, 92 %) von **11** als gelben feinkristallinen Feststoff.

#### Syntheseweg 2

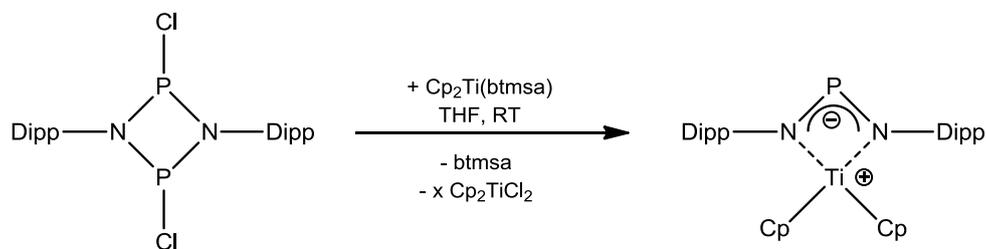


[ClP( $\mu$ -NDmp)]<sub>2</sub> (0.186 g, 0.5 mmol) und Titanocenbis(trimethylsilyl)acetylen Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa) (0.175 g, 0.5 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs gelb/braune Lösung wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig roten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand wird wiederholt unter Rückkondensation mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.132 g (0.22 mmol, 88 %) von **11** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 189 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 64.00 (63.58); H, 6.04 (6.34); N, 9.33 (8.99).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 198.7$  (d, 2P,  $^1J_{\text{PP}} = 137$  Hz, PPP), 106.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz,  $\text{PN}_3$ ), 31.5 (dt,  $^1J_{\text{PP}} = 137$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz, PPP).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 2.32$  (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.84 (m, 3H, CH). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3062 (w), 3015 (w), 2951 (w), 2915 (w), 2855 (w), 2730 (w), 1590 (w), 1463 (s), 1456 (m), 1445 (m), 1435 (m), 1423 (w), 1417 (m), 1373 (w), 1257 (m), 1200 (m), 1180 (m), 1098 (m), 1068 (w), 1024 (w), 985 (w), 927 (m), 838 (s), 818 (s), 762 (vs), 731 (w), 703 (m), 667 (w), 570 (m). **Raman** (460 mW, 25 °C, 150 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 (3), 3040 (3), 2953 (3), 2920 (7), 2866 (2), 2737 (1), 1593 (10), 1470 (2), 1445 (2), 1381 (2), 1259 (7), 1169 (2), 1107 (3), 991 (1), 897 (1), 752 (1), 735 (1), 685 (1), 590 (1), 565 (3), 530 (1), 507 (1), 463 (1), 446 (1), 428 (1), 401 (1), 349 (1), 230 (1), 79 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 122 (89)  $[\text{DmpNH}_3]^+$ , 150 (20)  $[(\text{Dmp})\text{NP}]^+$ , 271 (100)  $[(\text{Dmp})\text{N}(\text{H})\text{PN}(\text{H})(\text{Dmp})]^+$ , 420 (71)  $[(\text{DmpN}(\text{H})\text{P})_2\text{NDmp}]^+$ , 601 (44)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei  $-40$  °C erhalten.

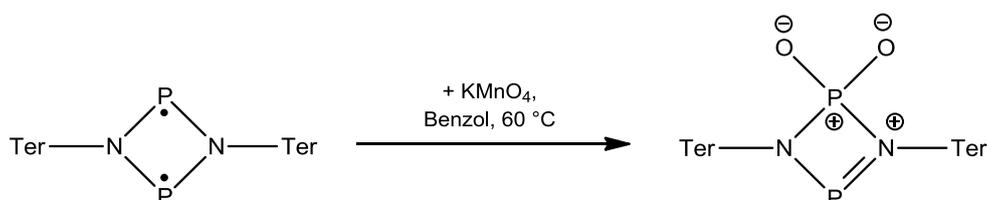
#### A1.7. 1,3-Bis[2,6-isopropylphenyl]-1,3-diaza-2-phosphaallyltitanocen (13)



$[\text{CIP}(\mu\text{-NDipp})]_2$  (0.355 g, 0.73 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  (0.259 g, 0.74 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs gelb/braune Lösung wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig roten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand wird wiederholt unter Rückkondensation mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe/braune Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält ein Produktgemisch aus dem sich Verbindung **13** nicht gezielt isolieren lässt. Eine vollständige Analytik ist deshalb nicht möglich. In der NMR-Spektroskopie lassen sich keine Signale für Verbindung **13** beobachten.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung des Produktgemisches bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

### A1.8. 2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan-1,1-dioxid (16)



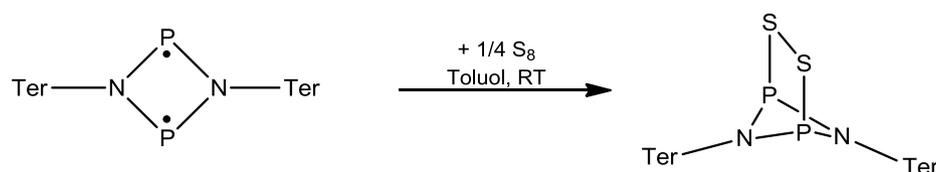
$[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$  (0.110 g, 0.15 mmol) wird in 10 mL Benzol gelöst und, ohne Rühren, mit kristallinem Kaliumpermanganat (0.047 g, 0.3 mmol) versetzt. Die anfangs orange Lösung wird bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen Tag im Trockenschrank gelagert und wird zum Ende der Reaktion zu einer gelben Lösung. Überschüssiges Kaliumpermanganat wird durch Filtration abgetrennt und das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt. Der gelbe Rückstand wird einmal mit wenig Diethylether gewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.106 g (0.14 mmol, 93 %) von **16** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:**  $286\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 76.98 (76.55); H, 6.73 (7.06); N, 3.74 (3.69).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 285.6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 13\text{ Hz}$ , N–P–N),  $\delta = 17.6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 13\text{ Hz}$ , N– $\text{PO}_2^-$ –N).  $^1\text{H}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 2.01$  (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.79 (m, 1H, *p*-CH), 6.82 (s, 4H, *m*-Mes), 6.84 (m, 2H, *m*-CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 21.0$  (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.4 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 126.9 (s, CH), 128.5 (s, CH), 129.8 (s), 130.8 (s, CH), 136.1 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.8\text{ Hz}$ ), 136.8 (s), 138.6 (s), 138.8 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.3\text{ Hz}$ ). **IR** (ATR,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2998 (w), 2971 (w), 3944 (m), 2853 (w), 2730 (w), 1610 (m), 1574 (w), 1567 (w), 1557 (w), 1504 (w), 1494 (w), 1486 (w), 1470 (w), 1461 (w), 1454 (m), 1441 (m), 1434 (m), 1412 (s), 1377 (m), 1343 (m), 1295 (w), 1267 (m), 1220 (vs), 1187 (w), 1164 (w), 1124 (w), 1085 (m), 1030 (w), 1008 (w), 985 (m), 954 (m), 939 (m), 910 (m), 888 (m), 844 (s), 800 (s), 776 (m), 750 (m), 740 (m), 716 (s), 697 (w), 676 (m), 601 (m), 559 (m), 551 (w), 534 (w). **Raman** ( $25\text{ mW}$ , 4 Scans, 6 s Akkumulationszeit,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048 (2), 3012 (1), 2914 (3),

2856 (1), 2728 (1), 1612 (3), 1578 (3), 1483 (2), 1428 (3), 1381 (2), 1304 (8), 1291 (9), 1186 (2), 1159 (1), 1127 (1), 1086 (4), 1012 (2), 1004 (2), 945 (1), 875 (5), 801 (1), 754 (2), 739 (2), 737 (2), 698 (1), 654 (1), 592 (3), 577 (10), 567 (5), 557 (3), 523 (4), 509 (2), 431 (3), 420 (1), 394 (2), 381 (1), 355 (1), 341 (1), 324 (1), 299 (2), 264 (3), 242 (3), 232 (4), 212 (3). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 330 (100) [Ter-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 386 (27) [Ter-NH + *iso*-Butan]<sup>+</sup>, 716 (23)[M - 2O]<sup>+</sup>, 721 (18), 749 (33) [M + H]<sup>+</sup>, 767 (44) [M + H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5 °C erhalten.

#### A1.9. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2,3-dithia-5,6-diaza-1,4-diphosphabicyclo[2.1.1]hexan (17)



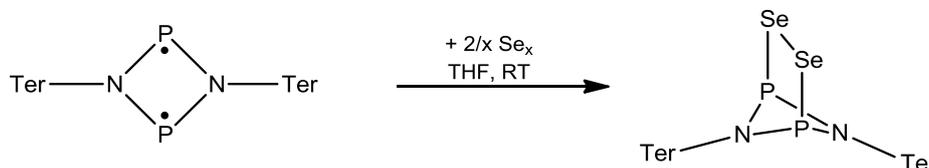
[P( $\mu$ -N<sub>2</sub>Ter)]<sub>2</sub> (0.150 g, 0.21 mmol) wird in 5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit in 5 mL Toluol gelösten Schwefel (0.07 g, 0.22 mmol) versetzt. Man erhält eine gelbliche Lösung, die weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt wird. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbliche Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.138 g (0.18 mmol, 86 %) von **17** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 282 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 73.82 (73.77); H, 6.45 (6.36); N, 3.59 (3.75). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz):  $\delta$  = 237.2 (s). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  = 2.11 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.59 (m, 2H, *m*-CH), 6.68 (m, 1H, *p*-CH), 6.78 (s, 4H, *m*-Mes). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 21.3 (br, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.5 (br, *p*-CH<sub>3</sub>), 122.4 (s, CH), 128.9 (s, CH), 130.8 (s, CH), 131.2 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.7$  Hz), 135.5 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.3$  Hz), 135.8 (s), 137.8 (s), 138.7 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.7$  Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3044 (w), 2998 (w), 2970 (w), 2944 (m), 2911 (m), 2850 (w), 2727 (w),

1609 (m), 1574 (w), 1567 (w), 1485 (w), 1470 (w), 1455 (m), 1441 (w), 1434 (m), 1403 (s), 1372 (m), 1284 (w), 1271 (w), 1249 (w), 1241 (w), 1219 (s), 1163 (w), 1080 (s), 1028 (m), 1004 (m), 967 (w), 945 (w), 900 (w), 862 (m), 848 (s), 842 (vs), 818 (m), 795 (s), 770 (w), 757 (s), 743 (m), 732 (m), 693 (s), 647 (w), 521 (w), 574 (w), 558 (w), 545 (m), 533 (w). **Raman** (400 mW, 25 °C, 400 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048 (3), 3013 (3), 2976 (2), 2947 (3), 2918 (9), 2858 (2), 2731 (1), 1614 (6), 1582 (5), 1483 (2), 1424 (3), 1381 (4), 1306 (10), 1289 (5), 1248 (1), 1190 (1), 1165 (1), 1092 (2), 1007 (2), 947 (1), 739 (1), 594 (3), 581 (9), 565 (4), 525 (2), 492 (4), 475 (1), 426 (2), 384 (2), 367 (2), 349 (3), 272 (4), 151 (5), 97 (9), 79 (4). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 330 (100)  $[\text{Ter-NH}_3]^+$ , 386 (33)  $[\text{Ter-NH} + \textit{iso}\text{-Butan}]^+$ , 687 (55)  $[\text{Ter-N(H)PN(H)-Ter}]^+$ , 781 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei  $-40$  °C erhalten.

#### A1.10. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2,3-diselena-5,6-diaza-1,4-diphosphabicyclo[2.1.1]hexan (18)



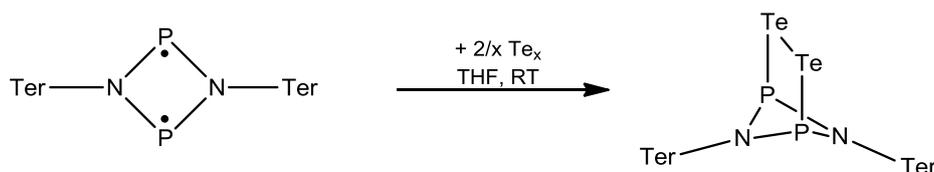
$[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$  (0.115 g, 0.16 mmol) und schwarzes Selen (0.06 g, 0.78 mmol) werden zusammen gegeben und in 8 mL THF gelöst. Die gräuliche Suspension wird bei Raumtemperatur 2 h gerührt und verbleibt durch überschüssiges Selen grau. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt. Der orange Rückstand wird nochmals mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene orange Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.129 g (0.15 mmol, 93 %) von **18** als orangen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 295 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 65.90 (65.52); H, 5.76 (5.89); N, 3.20 (3.33).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 231.6$  (s).  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 57.3 MHz):  $\delta = 346.4$  (m).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 2.13$  (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.56 (m, 2H,

*m*-CH), 6.66 (m, 1H, *p*-CH), 6.77 (s, 4H, *m*-Mes).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 21.5 (br, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.6 (br, *p*-CH<sub>3</sub>), 122.3 (s, CH), 128.9 (s, CH), 130.8 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.6$  Hz), 131.2 (s, CH), 135.5 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.4$  Hz), 135.7 (s), 137.8 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 0.4$  Hz), 138.7 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.7$  Hz). IR (ATR, 25 °C, 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3043 (w), 2997 (w), 2945 (m), 2911 (m), 2850 (w), 2726 (w), 1609 (m), 1580 (w), 1574 (w), 1567 (w), 1454 (m), 1434 (m), 1403 (s), 1372 (m), 1281 (w), 1271 (w), 1240 (w), 1218 (s), 1163 (w), 1080 (s), 1028 (m), 965 (w), 945 (w), 901 (s), 850 (s), 842 (vs), 822 (m), 795 (s), 752 (s), 732 (m), 693 (s), 646 (w), 591 (w), 574 (w), 557 (w), 545 (m), 532 (w). Raman (460 mW, 25 °C, 150 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3046 (2), 3009 (3), 2980 (2), 2947 (2), 2916 (7), 2856 (2), 2731 (1), 1613 (5), 1584 (4), 1484 (1), 1422 (3), 1381 (3), 1306 (7), 1287 (4), 1248 (1), 1192 (1), 1165 (1), 1092 (1), 1007 (1), 947 (1), 737 (1), 592 (2), 581 (7), 563 (4), 544 (3), 527 (1), 490 (1), 473 (1), 426 (1), 309 (2), 297 (3), 276 (2), 261 (2), 237 (10), 153 (2), 91 (4), 77 (2). MS (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 330 (100)  $[\text{Ter}-\text{NH}_3]^+$ , 386 (33)  $[\text{Ter}-\text{NH} + \textit{iso}\text{-Butan}]^+$ , 687 (55)  $[\text{Ter}-\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{H})-\text{Ter}]^+$ , 876 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 5 °C erhalten.

#### A1.11. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2,3-ditellura-5,6-diaza-1,4-diphosphabicyclo[2.1.1]hexan (19)

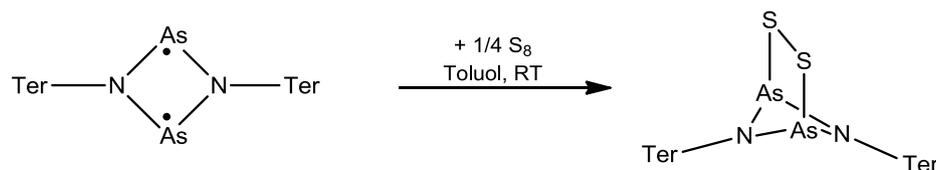


$[\text{P}(\mu\text{-N}\text{Ter})]_2$  (0.100 g, 0.14 mmol) und Tellur (0.06 g, 0.47 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die Suspension wird bei 60 °C für 14 Tage im Trockenschrank gelagert und wird am Ende der Reaktion dunkelgrün. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt. Der dunkelgrüne Rückstand wird nochmals mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.123 g (0.13 mmol, 91 %) von **19** als dunkelgrünen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 304 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** (17 + *n*-Hexan) berechnet % (gefunden): C, 61.29 (60.97); H, 6.10 (6.64); N, 2.65 (2.82).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 215.1$  (s).  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 78.9 MHz):  $\delta = 287.5$  (s).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 2.17$  (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.50 (m, 2H, *m*-CH), 6.63 (m, 1H, *p*-CH), 6.77 (s, 4H, *m*-Mes).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 21.2$  (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 22.2 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 122.3 (s, CH), 128.9 (s, CH), 130.5 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.1$  Hz), 131.4 (s, CH), 135.3 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.3$  Hz), 135.9 (s), 138.1 (s), 139.1 (t,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.6$  Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 64 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953 (m), 2913 (m), 2869 (w), 2850 (m), 2727 (w), 1610 (m), 1579 (w), 1575 (w), 1567 (w), 1484 (w), 1481 (w), 1454 (m), 1434 (w), 1407 (s), 1374 (s), 1336 (w), 1281 (w), 1223 (vs), 1163 (w), 1085 (m), 1029 (m), 1005 (m), 986 (w), 961 (w), 945 (w), 903 (s), 849 (s), 841 (s), 794 (s), 759 (w), 749 (s), 695 (m), 666 (w), 647 (w), 585 (w), 573 (m), 557 (w), 549 (w), 535 (w). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 330 (31)  $[\text{Ter-NH}_3]^+$ , 386 (10)  $[\text{Ter-NH} + \textit{iso}\text{-Butan}]^+$ , 687 (27)  $[\text{Ter-N(H)PN(H)-Ter}]^+$ , 716 (100)  $[\text{M} - 2 \text{ Te}]^+$ , 972 (21)  $[\text{M}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -40 °C erhalten.

#### A1.12. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2,3-dithia-5,6-diaza-1,4-diarsabicyclo[2.1.1]hexan (20)

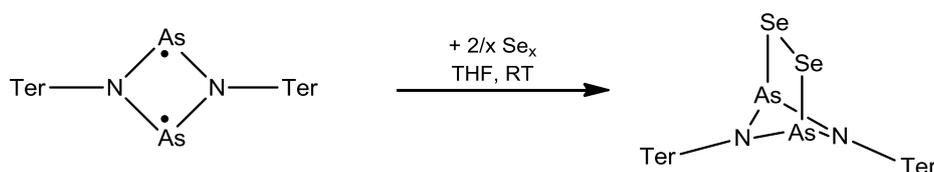


$[\text{As}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$  (0.124 g, 0.15 mmol) wird in 5 mL Toluol gelöst und mit Schwefel (0.048 g, 1.5 mmol) in 5 mL Toluol versetzt bis die violette Farbe verschwunden ist (nach ca. 1 mL), danach wird die Zugabe sofort beendet. Es resultiert eine klare gelbe Lösung. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.128 g (0.14 mmol, 96 %) von **20** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 281 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 66.35 (65.61); H, 5.80 (5.84); N, 3.22 (3.37); S, 7.38 (7.48).  **$^1\text{H-NMR}$**  (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 1.93 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.56 (m, 2H, *m*-CH), 6.73 (m, H, *p*-CH), 6.84 (s, 4H, *m*-Mes).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 20.9 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.7 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 120.5 (s, CH), 129.2 (s, CH), 129.6 (s), 130.7 (s, CH), 135.1 (s), 138.6 (s), 139.0 (s), 140.1 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2945 (w), 2912 (m), 2850 (w), 2729 (w), 1608 (m), 1579 (w), 1574 (w), 1450 (w), 1441 (w), 1398 (s), 1372 (m), 1253 (m), 1240 (m), 1219 (s), 1186 (w), 1164 (w), 1093 (w), 1078 (s), 1028 (m), 1014 (w), 1005 (m), 945 (w), 871 (s), 845 (s), 814 (s), 804 (s), 789 (s), 754 (vs), 737 (m), 723 (s), 694 (w), 667 (m), 646 (w), 623 (w), 590 (w), 569 (m), 544 (w), 530 (w). **Raman** (255 mW, 25 °C, 250 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3044 (3), 3012 (3), 2977 (2), 2947 (3), 2917 (7), 2857 (2), 2731 (1), 1613 (5), 1584 (5), 1484 (5), 1414 (5), 1383 (4), 1306 (8), 1270 (6), 1252 (2), 1191 (1), 1165 (1), 1086 (3), 1007 (2), 949 (1), 739 (1), 579 (5), 562 (3), 525 (2), 502 (1), 475 (2), 465 (2), 425 (4), 334 (5), 309 (2), 292 (4), 275 (2), 263 (2), 240 (2), 224 (4), 170 (2), 155 (4), 87 (10). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 330 (100)  $[\text{Ter-NH}_3]^+$ , 386 (35)  $[\text{Ter-NH} + \textit{iso}\text{-Butan}]^+$ , 731 (1)  $[\text{Ter-N(H)AsN(H)-Ter}]^+$ , 869 (7)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -40 °C erhalten.

#### A1.13. 5,6-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2,3-diselena-5,6-diaza-1,4-diarsabicyclo[2.1.1]hexan (21)



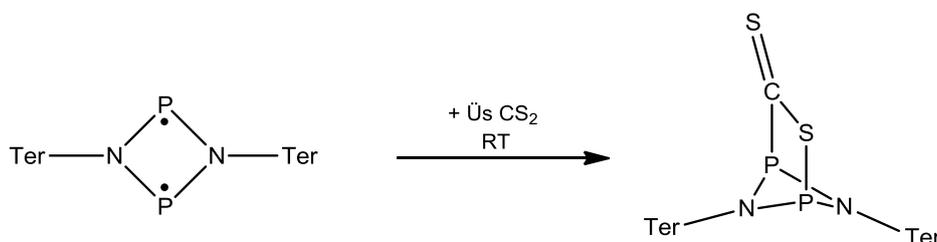
$[\text{As}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$  (0.110 g, 0.14 mmol) und schwarzes Selen (0.03 g, 0.38 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die gräuliche Suspension wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und verbleibt durch überschüssiges Selen grau/braun. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt. Der orange Rückstand wird nochmals mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene orange Rückstand wird *in*

*vacuo* getrocknet. Man erhält 0.121 g (0.13 mmol, 93 %) von **21** als orangen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 304 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 59.90 (58.55); H, 5.24 (5.10); N, 2.91 (2.91).  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 57.3 MHz):  $\delta = 397.85$  (s).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz):  $\delta = 2.16$  (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.57 (m, 2H, *m*-CH), 6.64 (m, 1H, *p*-CH), 6.76 (s, 4H, *m*-Mes).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 21.4$  (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.6 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 120.6 (s, CH), 129.2 (s, CH), 129.4 (s), 130.9 (s, CH), 135.3 (s), 138.3 (s), 139.1 (s), 140.4 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2945 (w), 2913 (m), 2851 (w), 2729 (w), 1608 (m), 1579 (w), 1557 (w), 1484 (w), 1446 (m), 1435 (w), 1398 (s), 1373 (m), 1259 (m), 1240 (w), 1218 (vs), 1186 (w), 1076 (m), 1064 (s), 1030 (m), 1015 (w), 1005 (w), 872 (s), 845 (s), 810 (w), 804 (m), 790 (s), 753 (s), 723 (m), 676 (w), 667 (m), 646 (w), 588 (w), 567 (m), 548 (w), 540 (w). **Raman** (25 mW, 4 Scans, 60 s Akkumulationszeit, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3040 (2), 3007 (1), 2912 (3), 2854 (1), 1607 (2), 1578 (3), 1477 (2), 1405 (6), 1378 (1), 1299 (5), 1279 (2), 1260 (5), 1244 (3), 1184 (1), 1155 (1), 1081 (3), 1002 (1), 942 (1), 868 (1), 734 (1), 716 (1), 573 (3), 553 (1), 509 (1), 480 (1), 458 (1), 417 (2), 324 (10), 283 (2), 235 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z*, (%): 153 (16), 330 (100) [ $\text{Ter-NH}_3$ ] $^+$ , 386 (30) [ $\text{Ter-NH}_2 + \textit{iso}$ -Butan] $^+$ , 731 (39) [ $\text{Ter-N(H)AsN(H)-Ter}$ ] $^+$ , 964 (99) [ $\text{M}$ ] $^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei 5 °C erhalten.

#### A1.14. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2-thia-5,6-diaza-1,4-diphoshabicyclo[2.1.1]hexan-3-thion (**22**)



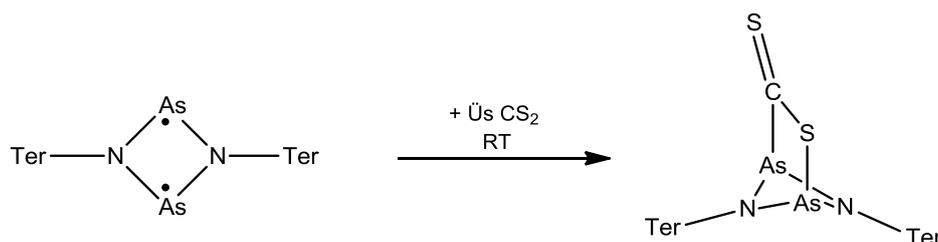
$[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$  (0.110 g, 0.15 mmol) werden in 1 mL  $\text{CS}_2$  gelöst wobei eine sofortige Grünfärbung auftritt. Nach 5 min Rühren wird das Lösemittel entfernt und der erhaltene

grüne Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.121 g (0.15 mmol, 99 %) von **22** als grünen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 247 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 74.21 (73.94); H, 6.36 (6.57); N, 3.53 (3.55).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 288.7$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 23$  Hz, N–P–C),  $\delta = 208.6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 23$  Hz, N–P–S).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 1.99$  (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.67 (m, 3H, CH), 6.76 (s, 4H, *m*-Mes).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz):  $\delta = 21.2$  (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.5 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 122.7 (s, CH), 128.4 (s, CH), 129.3 (s, CH), 130.8 (s, CH), 131.1 (s), 135.4 (s), 136.1 (s), 138.1 (s), 138.2 (s), 138.8 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042 (w), 2996 (w), 2971 (w), 2944 (m), 2912 (m), 2851 (m), 2729 (w), 1609 (m), 1579 (w), 1574 (w), 1567 (w), 1485 (w), 1454 (m), 1441 (m), 1434 (m), 1404 (s), 1373 (m), 1285 (w), 1270 (w), 1249 (m), 1240 (m), 1221 (s), 1163 (w), 1094 (s), 1081 (s), 1029 (m), 1005 (m), 946 (w), 900 (s), 850 (s), 843 (vs), 795 (s), 775 (m), 759 (s), 740 (s), 690 (m), 647 (w), 589 (w), 573 (w), 559 (m), 543 (w). **Raman** (460 mW, 25 °C, 150 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3046 (4), 3013 (5), 2987 (3), 2916 (9), 2858 (3), 2733 (1), 1614 (7), 1582 (6), 1483 (2), 1425 (3), 1383 (4), 1306 (10), 1290 (4), 1250 (1), 1192 (1), 1163 (1), 1099 (4), 947 (1), 907 (1), 741 (1), 954 (3), 581 (9), 565 (5), 527 (2), 513 (1), 490 (2), 473 (2), 459 (1), 426 (2), 382 (2), 369 (1), 342 (1), 295 (3), 272 (3), 234 (2), 154 (3), 95 (8), 79 (6). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 330 (100)  $[\text{Ter}-\text{NH}_3]^+$ , 386 (33)  $[\text{Ter}-\text{NH} + \textit{iso}\text{-Butan}]^+$ , 687 (55)  $[\text{Ter}-\text{N}(\text{H})\text{PN}(\text{H})-\text{Ter}]^+$ , 716 (49)  $[\text{M} - \text{CS}_2]^+$ , 767 (40), 795 (5)  $[\text{M} + 2\text{H}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten  $\text{CS}_2$ /Toluol-Lösung (10:1) bei –40 °C erhalten.

#### A1.15. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2-thia-5,6-diaza-1,4-diarsabicyclo[2.1.1]hexan-3-thion (**23**)

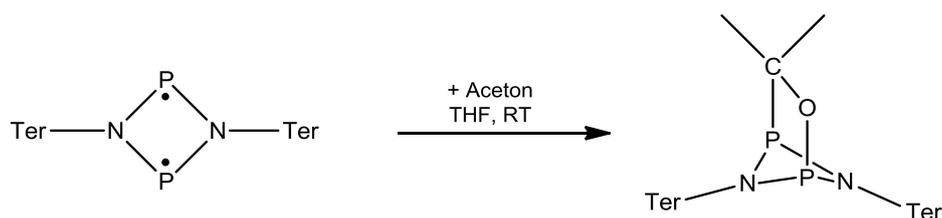


[As( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (0.130 g, 0.16 mmol) werden in 1 mL CS<sub>2</sub> gelöst wobei eine sofortige Grünfärbung auftritt. Nach 5 min Rühren wird das Lösemittel entfernt und der erhaltene grüne Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.141 g (0.16 mmol, 99 %) von **23** als grünen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 285 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 66.81 (66.94); H, 5.72 (5.70); N, 3.18 (3.41). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  = 2.03 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.66 (m, 3H, CH), 6.76 (s, 4H, *m*-Mes). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz):  $\delta$  = 21.0 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.5 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 120.9 (s, CH), 129.2 (s, CH), 129.4 (s), 129.8 (s, CH), 130.5 (s, CH), 135.5 (s), 138.2 (s), 139.0 (s), 140.5 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3039 (w), 2996 (w), 2945 (w), 2912 (m), 2850 (w), 2727 (w), 1608 (m), 1579 (w), 1556 (w), 1481 (w), 1452 (m), 1435 (m), 1398 (s), 1373 (m), 1262 (m), 1240 (m), 1219 (vs), 1186 (w), 1163 (w), 1078 (m), 1030 (m), 1014 (w), 1005 (w), 871 (s), 845 (s), 814 (m), 804 (m), 789 (s), 760 (m), 752 (s), 735 (m), 723 (s), 667 (m), 646 (w), 589 (w), 569 (m), 543 (w), 531 (w). **Raman** (25 mW, 4 Scans, 60 s Akkumulationszeit, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 3073 (1), 2918 (1), 2239 (10), 1614 (2), 1584 (4), 1411 (1), 1360 (2), 1306 (3), 1268 (2), 1179 (2), 1075 (1), 1027 (1), 1006 (3), 984 (8), 936 (1), 739 (1), 616 (1), 577 (4), 558 (2), 524 (2), 465 (2), 424 (2), 384 (2), 349 (2), 336 (2), 236 (5). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z, (%): 153 (5) [(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 330 (100) [Ter-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 386 (17) [Ter-NH<sub>2</sub> + *iso*-Butan]<sup>+</sup>, 804 (7) [M - CS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. **UV-VIS** (25 °C, Benzol, nm):  $\lambda$  = 602, 500, 296.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CS<sub>2</sub>/Toluol-Lösung (10:1) bei -40 °C erhalten.

**A1.16. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-3,3-dimethyl-2-oxa-5,6-diaza-1,4-diphosphabicyclo[2.1.1]hexan (24)**

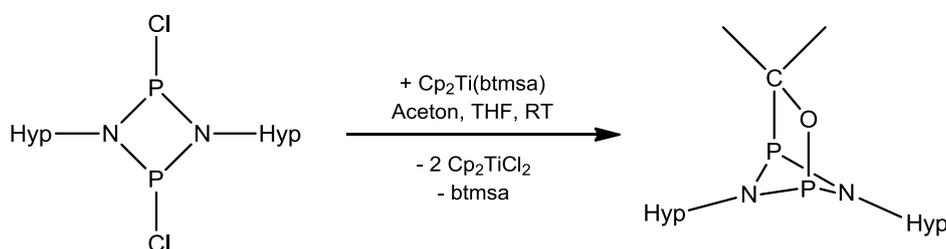


$[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (0.110 g, 0.15 mmol) werden in 5 mL THF gelöst und mit 1 mL Aceton (absolut) versetzt, wobei anfangs keine Entfärbung auftritt. Nach 3 h Rühren, wenn die Lösung farblos geworden ist, wird das Lösemittel und der Überschuss an Aceton *in vacuo* entfernt und der erhaltene farblose Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.115 g (0.14 mmol, 97 %) von **24** als farblosen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 220 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 79.04 (78.84); H, 7.28 (7.30); N, 3.61 (3.51).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 229.7$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 13$  Hz, N-P-C),  $\delta = 199.4$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 13$  Hz, N-P-O).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 1.11$  (d,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.5$  Hz, 6 H,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ ).  $\delta = 2.07$  (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.67 (m, 6 H, CH), 6.78 (s, 8 H, *m*-Mes).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz):  $\delta = 21.2$  (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.5 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 26.6$  (d,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.3$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta = 84.5$  (dd,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 34.6$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.5$  Hz ( $\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ ), 120.2 (s, CH), 128.8 (s), 129.2 (s, CH), 129.8 (s), 131.8 (s, CH), 136.7 (s), 137.0 (s), 138.0 (s), 140.4 (s). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2997 (w), 2973 (w), 2945 (w), 2913 (m), 2852 (w), 2728 (w), 1611 (m), 1580 (w), 1574 (w), 1568 (w), 1485 (w), 1455 (m), 1434 (m), 1428 (w). 1405 (s), 1373 (m), 1336 (w), 1287 (w), 1266 (w), 1236 (m), 1223 (s), 1186 (w), 1143 (m), 1079 (m), 1029 (m), 1005 (m), 973 (w), 942 (m), 910 (m), 887 (s), 840 (vs), 810 (m), 793 (s), 776 (w), 754 (s), 717 (w), 695 (w), 686 (m), 666 (w), 647 (w), 617 (w), 595 (w), 588 (w), 574 (w), 560 (w), 550 (m), 534 (w).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei -40 °C erhalten.

**A1.17. 5,6-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-3,3-dimethyl-2-oxa-5,6-diaza-1,4-diphosphabicyclo[2.1.1]hexan (25)**

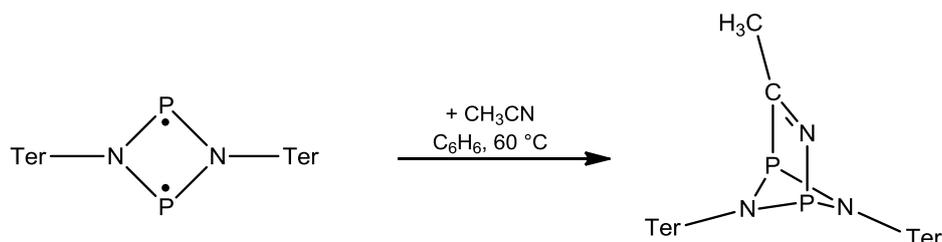


[CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.162 g, 0.25 mmol) und Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa) (0.87 g, 0.25 mmol) werden zusammen gegeben und in einem Gemisch aus THF und Aceton (10/0.5 mL) gelöst. Die anfangs gelb/braune Lösung wird bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt und im Laufe der Reaktion zu einer kräftig roten Suspension. Das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der rote Rückstand wird mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene farblose Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.174 g (0.22 mmol, 90 %) von **25** als farblosen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 157 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 39.21 (38.63); H, 9.40 (9.24); N, 4.35 (4.34). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz):  $\delta = 283.5$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29$  Hz, N–P–C),  $\delta = 247.6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29$  Hz, N–P–O). **<sup>29</sup>Si-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.6 MHz):  $\delta = -40.2$  (m, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $-14.9$  (m, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta = 0.31$  (s, 54 H, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta = 1.59$  (d,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10.7$  Hz, 6 H, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 1.2$  (s, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta = 27.3$  (d,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.4$  Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta = 83.2$  (dd,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 25.8$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.9$  Hz (PC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans, cm<sup>-1</sup>): = 2947 (m), 2891 (m), 1441 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1360 (w), 1312 (w), 1241 (s), 1189 (w), 1120 (w), 1054 (w), 920 (m), 825 (vs), 802 (vs), 754 (m), 745 (m), 700 (s), 685 (s), 623 (s), 545 (m). **Raman** (400 mW, 25 °C, 250 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2949 (5), 2893 (10), 1445 (1), 1404 (1), 1375 (1), 1261 (1), 1242 (1), 1192 (1), 1055 (1), 932 (1), 839 (1), 746 (1), 691 (2), 631 (5), 546 (1), 477 (1), 440 (1), 303 (1), 224 (1), 172 (5). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z (%): 73 (5) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 585 (40) [M – Aceton]<sup>+</sup>, 627 (3) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 643 (100) [M]<sup>+</sup>.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei  $-40\text{ °C}$  erhalten.

**A1.18. 5,6-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-3-methyl-2,5,6-triaza-1,4-diphosphabicyclo[2.1.1]hex-2-en (26)**

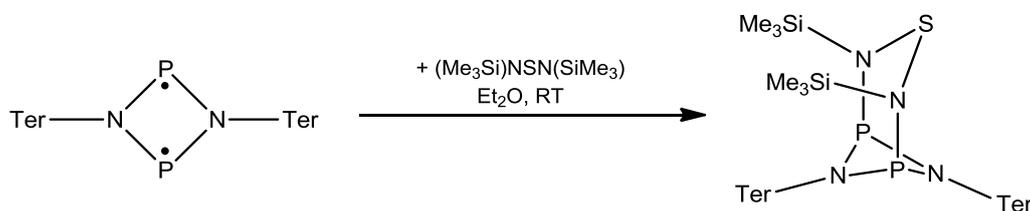


$[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (0.110 g, 0.15 mmol) werden in 3 mL Benzol gelöst und mit 3 mL Acetonitril (absolut) versetzt. Die anfangs orange Lösung wird bei  $60\text{ °C}$  für 30 Tage im Trockenschrank gelagert und wird zum Ende der Reaktion zu einer gelblichen Lösung aus der orange Kristalle gewachsen sind. Die Reaktionslösung wird filtriert und der Rückstand *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.109 g (0.14 mmol, 94 %) von **26** als orangen feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:**  $260\text{ °C}$  (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 79.23 (79.46); H, 7.05 (7.14); N, 5.54 (5.35).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25\text{ °C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 220.3$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ , N–P–CN),  $\delta = 200.6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$ , N–P–NC).  $^1\text{H}$ -NMR ( $25\text{ °C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 2.04$  (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.06 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.10$  (s, 3 H,  $\text{NCCCH}_3$ ), 2.32 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.74 (m, 6H, CH), 6.79 (s, 8H, *m*-Mes). **IR** (ATR,  $25\text{ °C}$ , 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2996 (w), 2972 (w), 2944 (w), 2914 (m), 2853 (w), 2728 (w), 1610 (m), 1580 (w), 1574 (w), 1568 (w), 1485 (w), 1448 (m), 1434 (m), 1403 (s), 1375 (m), 1259 (m), 1232 (s), 1188 (m), 1123 (w), 1086 (m), 1070 (w), 1032 (w), 1005 (w), 984 (m), 946 (w), 931 (w), 894 (m), 844 (vs), 803 (w), 793 (m), 783 (w), 749 (s), 731 (m), 691 (m), 666 (w), 647 (w), 628 (w), 605 (w), 596 (w), 573 (w), 561 (w), 550 (w), 536 (m), 528 (m).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus der Benzol/Acetonitril-Reaktionslösung (1:1) entnommen.

**A1.19. 6,7-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-2,4-bis(trimethylsilyl)-3-thia-2,4,6,7-tetraaza-1,5-diphosphabicyclo[3.1.1]heptan (27)**

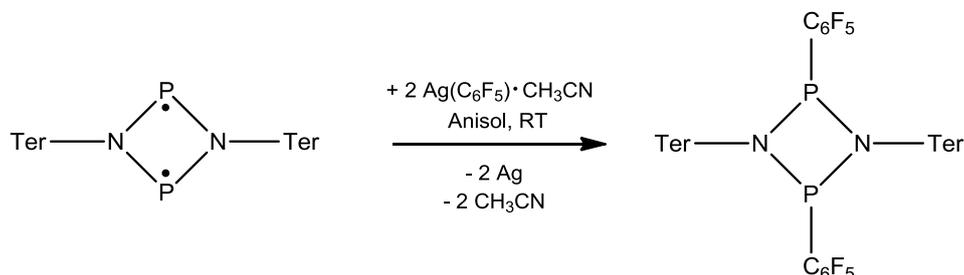


$[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$  (0.110 g, 0.15 mmol) werden in 18 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und mit  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (0.035g, 0.17 mmol) versetzt, wobei eine sofortige gelbliche Färbung auftritt. Nach 5 min Rühren wird das Lösemittel und der Überschuss an Schwefeldiimid *in vacuo* entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.137 g (0.14 mmol, 97 %) von **27** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 214 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 70.22 (69.93); H, 7.42 (7.83); N, 6.07 (6.11).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 228.2$  (s).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.6 MHz): 1.5 (m,  $\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 16 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2993 (w), 2967 (w), 2950 (m), 2914 (m), 2853 (w), 2727 (w), 1609 (m), 1575 (w), 1568 (w), 1494 (m), 1453 (w), 1445 (w), 1434 (w), 1399 (s), 1373 (m), 1291 (w), 1268 (w), 1244 (s), 1231 (s), 1221 (s), 1188 (m), 1165 (w), 1118 (w), 1102 (w), 1091 (m), 1032 (w), 1004 (w), 909 (s), 895 (m), 878 (s), 834 (vs), 791 (s), 753 (s), 740 (m), 688 (s), 647 (w), 635 (w), 592 (m), 577 (w), 552 (w), 538 (w). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 207 (6)  $[\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3 + \text{H}]^+$ , 330 (82)  $[\text{Ter-NH}_3]^+$ , 386 (24)  $[\text{Ter-NH} + \textit{iso}\text{-Butan}]^+$ , 447 (100)  $[\text{Ter-N(H)PN(H)-SiMe}_3]^+$ , 477 (59)  $[(\text{Ter-N})\text{P(NSiMe}_3)\text{S}]^+$ , 519 (41), 551 (16), 687 (5)  $[\text{Ter-N(H)PN(H)-Ter}]^+$ , 716 (12)  $[\text{M} - \text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3]^+$ , 923 (21)  $[\text{M}]^+$ .

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei -40 °C erhalten.

**A1.20. 1,3-Bis(pentafluorphenyl)-2,4-bis[2,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-  
cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan (28)**



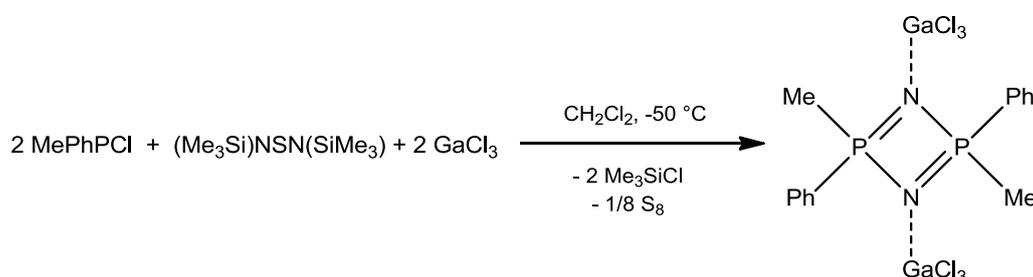
[P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> (0.115 g, 0.16 mmol) und (Pentafluorphenyl)silber·Acetonitril (0.106 g, 0.32 mmol) werden zusammen gegeben und in 10 mL THF gelöst. Die anfangs orange Lösung verfärbt sehr schnell rot und nach 14 h Rühren bei Raumtemperatur erhält man eine gelbe Suspension mit elementaren Silber. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel wird anschließend *in vacuo* entfernt. Der gelbe Rückstand wird nochmals mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösemittel wird entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.155 g (0.15 mmol, 92 %) von **28** als gelben feinkristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 271 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 68.57 (69.14); H, 4.80 (4.78); N, 2.62 (2.59). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz):  $\delta = 243.4$  (m). **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 282.4 MHz):  $\delta = -161.6$  (m, *m*-CF),  $-153.0$  (m, *p*-CF),  $-129.7$  (m, *o*-CF). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta = 1.67$  (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.46 (m, 2H, *m*-CH), 6.63 (m, 1H, *p*-CH), 6.66 (m, 4H, *m*-Mes). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 20.8$  (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 123.6 (s, CH), 128.1 (s, CH), 132.4 (s, CH), 135.6 (s), 135.9 (s), 136.6 (m), 138.2 (s), 138.3 (s), 139.0 (m). **IR** (ATR, 25 °C, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2979 (w), 2954 (w), 2917 (m), 2856 (w), 2729 (w), 1639 (w), 1634 (w), 1610 (w), 1509 (s), 1463 (s), 1455 (s), 1404 (s), 1375 (m), 1362 (m), 1338 (w), 1275 (m), 1212 (s), 1163 (w), 1136 (w), 1111 (w), 1077 (s), 1025 (m), 973 (vs), 916 (w), 897 (m), 878 (s), 802 (m), 771 (m), 752 (m), 719 (m), 695 (m), 666 (w), 656 (w), 645 (w), 618 (w), 597 (w), 589 (w), 575 (w), 559 (w), 549 (w), 528 (m). **Raman** (25 mW, 4 Scans, 60 s Akkumulationszeit, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2958 (2), 2940 (2), 2928 (4), 2926 (4), 2922 (4), 2899 (3), 2883 (3), 2874 (3), 1642 (1), 1617 (5), 1585 (4), 1488 (1), 1445 (2), 1419 (2), 1386

(2), 1310 (6), 1271 (5), 1234 (1), 1190 (1), 1165 (1), 1106 (2), 1011 (2), 950 (1), 906 (1), 891 (1), 809 (1), 747 (3), 625 (1), 593 (9), 584 (10), 566 (6), 553 (2), 534 (3), 501 (4), 451 (3), 429 (3), 408 (1), 378 (2), 355 (1), 338 (3), 301 (1), 288 (1), 273 (2), 242 (3), 232 (2), 196 (1), 167 (1), 152 (1).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

### A1.21. 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-*cyclo*-1,3-diaza-2,4-diphosphorin Galliumtrichlorid-Diaddukt (**29***trans/cis*)



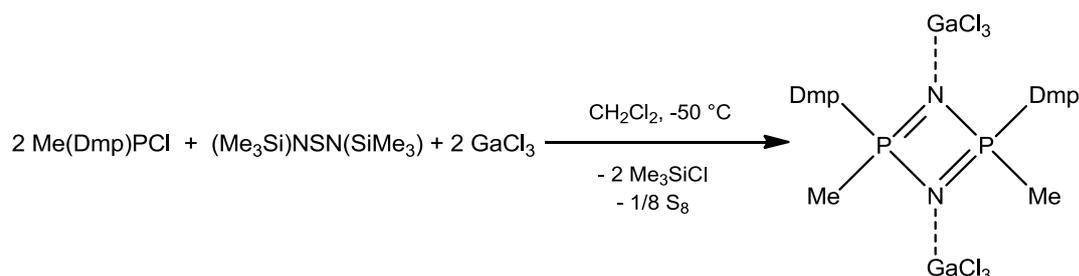
Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.352 g, 2.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wird bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren langsam Methylphenylchlorphosphan (0.316 g, 2.0 mmol) gegeben. Die erhaltene Lösung wird für 15 min bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (0.206 g, 1.0 mmol) versetzt. Danach wird die Lösung langsam über 4 h auf RT gebracht und aus der gelben bis orangen Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus. Die erhaltene Suspension wird eingeeengt und anschließend über ein Fritte (F4) filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.101 g (0.16 mmol, 16 %) von **29** als farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:**  $315\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 26.84 (26.34), H 2.57 (2.69), N 4.47 (4.22).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 121.5 MHz):  $\delta = 84.8$ .  $^1\text{H}$ -NMR (25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta = 2.90$  (d, 6 H,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14.0\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 7.81 (m, 4 H, *o*-H), 7.98 (t, 2 H,  $J = 7.35$ , *p*-H), 8.11 (m, 4 H, *m*-H). **IR** (ATR, 25  $^{\circ}\text{C}$ , 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3068 (w), 2991 (w), 2908 (m), 1810 (w), 1588 (m), 1552 (w), 1487 (w), 1438 (s), 1387 (w), 1339 (w), 1312 (m), 1298 (m), 1164 (w), 1120 (s), 1003 (vs), 908 (vs), 840 (s), 825 (s), 767 (m), 740 (vs), 730 (s), 680 (s), 573

(s). **Raman** (100 mW, 25 °C, 302 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073 (4), 2998 (2), 2984 (5), 1586 (5), 1398 (1), 1190 (1), 1166 (1), 1119 (2), 1027 (2), 999 (10), 616 (2), 568 (2), 400 (2), 361 (5), 246 (2), 170 (2), 135 (2), 115 (4) **MS** (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 46(15), 51(13), 57(12), 69(16), 71(17), 77(37)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 78(20), 91 (38), 109(12), 121(13), 122(32), 123(12), 124(15), 125(10), 136(14), 138(42), 139(51), 140(16), 183(18), 199(19), 201(13), 215(95), 216(29), 260(10), 261(91), 262(16), 276(67)  $[(\text{MePhPN})_2 + 2\text{H}]^{2+}$ , 277(55), 278(10), 291(12), 305(36), 319 (20), 320 (78), 321(17), 359(11) 379(48), 381(57), 383(12), 395(58), 396(13), 397(58), 398(10), 399(16), 415(72), 416(14), 417(100), 418(17), 419(41), 430(24), 432(30), 434(13), 459(15) 461(20).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-40$  °C erhalten.

#### A1.22. 2,4-Dimethyl-2,4-(2,6-dimethylphenyl)-*cyclo*-1,3-diaza-2,4-diphosphorin Galliumtrichlorid-Diaddukt (**31**)



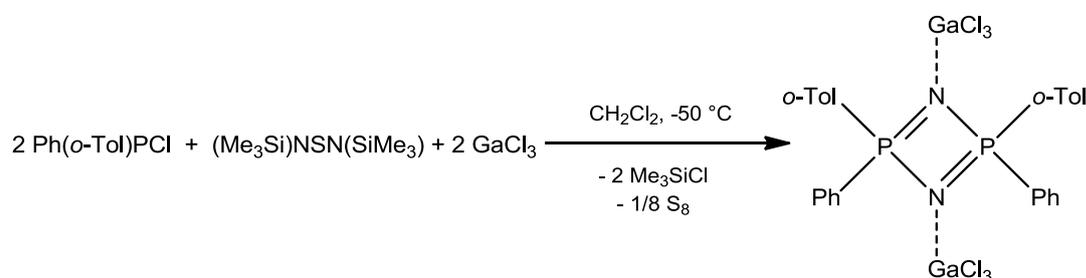
Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.352 g, 2.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wird bei  $-50$  °C unter Rühren langsam Methyl(2,6-dimethylphenyl)chlorphosphan (0.372 g, 2.0 mmol) gegeben. Die erhaltene Lösung wird für 15 min bei  $-50$  °C gerührt und anschließend langsam mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (0.206 g, 1.0 mmol) versetzt. Danach wird die Lösung langsam über 4 h auf RT gebracht und aus der gelben bis orangen Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus. Die erhaltene Suspension wird eingengt und anschließend über ein Fritte (F4) filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.192 g (0.25 mmol, 25 %) von **31** als farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 326 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 31.68 (31.48), H 3.54 (3.68), N 4.10 (3.39).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,

121.5 MHz):  $\delta = 88.9$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta = 2.94$  (d, 6 H,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13.3$  Hz, P- $\text{CH}_3$ ), 2.88 (s, 12 H,  $\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_2$ ), 7.58 (t, 2 H,  $J = 7.86$ , *p*-H), 7.60 (m, 4 H, *m*-H). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3068 (w), 3011 (w), 2992 (w), 2922 (w), 1588 (m), 1566 (w), 1454 (s), 1392 (m), 1377 (w), 1301 (m), 1251 (w), 1243 (w), 1173 (m), 1138 (m), 1060 (s), 1024 (m), 978 (vs), 909 (s), 898 (vs), 883 (vs), 817 (s), 787 (s), 779 (s), 737 (s), 709 (m), 578 (m), 534 (m). **Raman** (1500 mW, 25 °C, 500 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 (4), 3014 (3), 2993 (5), 2942 (7), 2924 (8), 1588 (6), 1458 (1), 1385 (3), 1244 (5), 1174 (1), 1068 (7), 785 (1), 532 (8), 400 (3), 364 (10), 209 (1), 147 (1), 125 (2). **MS** (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 67(1), 257(1), 330(5)  $[(\text{DmpMePN})_2 + 2\text{H}^+]^{2+}$ , 331(2), 361(2), 376(5), 377(3), 451(14), 452(3), 453(13), 454(3), 455(3), 469(26), 470(5), 471(34), 472(7), 473(13), 474(2), 475(1), 487(5), 488(2), 489(8), 490(2), 491(3), 515(72), 516(17), 517(100), 518(22), 519(31), 520(9), 521(6), 522(1), 893(1).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-40$  °C erhalten.

### A1.23. 2,4-Diphenyl-2,4-di-*ortho*-tolyl-cyclo-1,3-diaza-2,4-diphosphorin Galliumtrichlorid-Diaddukt (**32**)

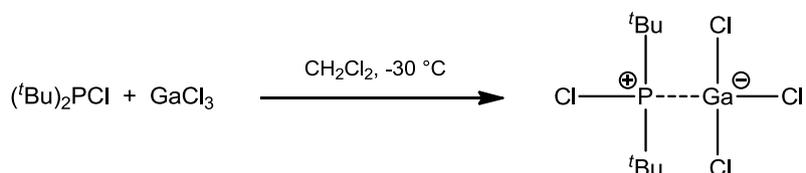


Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.352 g, 2.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wird bei  $-50$  °C unter Rühren langsam Phenyl(*ortho*-tolyl)chlorphosphan (0.469 g, 2.0 mmol) gegeben. Die erhaltene Lösung wird für 15 min bei  $-50$  °C gerührt und anschließend langsam mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (0.206 g, 1.0 mmol) versetzt. Danach wird die Lösung langsam über 4 h auf RT gebracht und aus der gelben bis orangen Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus. Die erhaltene Suspension wird eingengt und anschließend über ein Fritte (F4) filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.470 g (0.52 mmol, 52 %) von **32** als farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 365 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 40.1 (39.62), H 3.11 (3.33), N 3.60 (3.43).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202.5 MHz):  $\delta = 74.9$ .  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz): 2.28 (s, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ - $(\text{CH}_3)$ ), 7.47 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ - $(\text{CH}_3)$ ), 7.49 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ - $(\text{CH}_3)$ ), 7.72 (m, 4H, *o*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.81 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, *p*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.95 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, *p*-H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ - $(\text{CH}_3)$ ), 8.08 (m, 4H, *m*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ - $(\text{CH}_3)$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3083 (w), 3059 (w), 2980 (w), 1951 (w), 1584 (w), 1564 (w), 1494 (w), 1446 (w), 1436 (m), 1417 (w), 1385 (w), 1312 (w), 1288 (w), 1278 (w), 1265 (w), 1199 (w), 1188 (w), 1167 (w), 1138 (m), 1107 (m), 1084 (m), 1051 (w), 1028 (w), 999 (w), 958 (s), 869 (vs), 836 (m), 810 (m), 761 (m), 746 (s), 739 (s), 714 (m), 703 (m), 681 (s), 669 (m), 628 (w), 612 (w), 569 (s). **Raman** 500 mW, 25 °C, 250 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3061(4), 2928 (1), 1585(8), 1441 (1), 1393 (1), 1202 (1), 1167 (1), 1136 (1), 1113 (3), 1086 (1), 1051 (4), 1026 (2), 999 (6), 814 (1), 629 (2), 614 (1), 557 (1), 399 (1), 359 (6), 334 (1), 224 (4), 185 (1), 116 (6), 101 (10).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-40$  °C erhalten.

#### A1.24. Di-*tert*-butylchlorphosphan Galliumtrichlorid-Addukt (33)



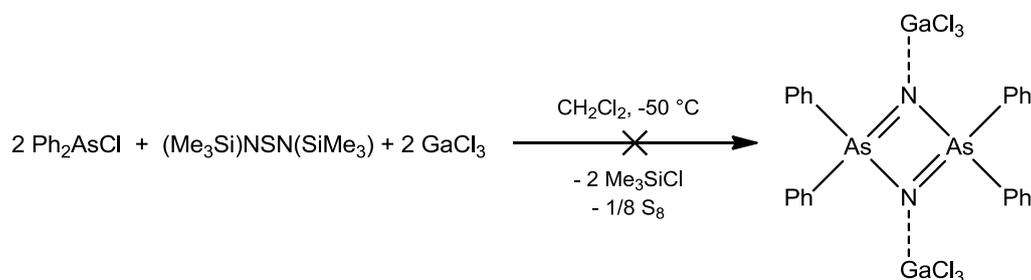
Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.176 g, 1.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wird bei  $-30$  °C unter Rühren langsam Bis(*tert*-butyl)chlorphosphan (0.180 g, 1.0 mmol) gegeben. Das Lösemittel wird entfernt und die erhaltende farblose Rückstand wird *in vacuo* getrocknet. Man erhält 0.350 g (0.99 mmol, 99 %) von **33** als farblosen mikrokristallinen Feststoff. Zu weiteren Reinigung kann Verbindung **33** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert werden.

**Schmelzpunkt:** 176 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 26.93 (26.66), H 5.09 (5.27).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202.5 MHz):  $\delta = 101.4$  (br).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz): 1.56 (d, 18 H,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17.8$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -

**NMR** (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125.7 MHz): 27.9 (d, 6C,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.5$  Hz, (CH)<sub>3</sub>C), 41.6 (s, 2C, (CH)<sub>3</sub>C). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2967 (w), 2942 (w), 2897 (w), 2869 (w), 2395 (w), 1464 (s), 1398 (w), 1373 (s), 1169 (m), 1069 (w), 1023 (m), 940 (m), 935 (m), 898 (w), 798 (m), 717 (w), 621 (m), 592 (s), 560 (s). **MS** (CI pos., *iso*-Butan): *m/z* (%): 183 (30), 181 (100) [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PCl + H]<sup>+</sup>, 145 (5) [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei -40 °C erhalten.

### A1.25. Syntheseversuch von 2,4-Bis(diphenyl)-*cyclo*-1,3-diaza-2,4-diarsarin Galliumtrichlorid-Diaddukt (*29trans/cis*)



Es wurden Reaktionen analog A1.21 - 23 und weitere Reaktionsführungen untersucht. Alle führten zur Bildung eines gelben unidentifizierbaren Öls. Zu keinem Zeitpunkt konnte ein *cyclo*-Diars(V)azen nachgewiesen werden. Aus einem Reaktionsansatz, Diphenylchloroarsan (0.264 g, 1.0 mmol) und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (0.103 g, 1.0 mmol) wurden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -50 °C vorlegt und langsam mit GaCl<sub>3</sub> (0.176 g, 1mmol) versetzt, ergaben bei Raumtemperatur sich einige wenige Kristalle. Diese konnten durch Einkristallstrukturanalyse als Me<sub>3</sub>Si-NSN-AsPh<sub>2</sub>·GaCl<sub>3</sub> (**34**) identifiziert werden.

Aufgrund der sehr geringen Anzahl an Kristallen war eine weitere Analyse der Verbindung **34** nicht möglich.

## A1.26. Übersicht Polymerisationsversuche

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenk-Arbeitstechnik oder in der Dry-Box unter einer Inertgasatmosphäre (Argon) ausgeführt. Einige Polymerisationsversuche wurden direkt in NMR-Rohren durchgeführt.

**Tabelle A1.1.** Ausgewählte Polymerisationsversuche für  $[\text{MePhPN}]_2(\text{GaCl}_3)_2$  (**29**).

Reagens	Ratio	Solvent	T/°	t	Produkte
-	-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	140	17 h	keine Reaktion
-	-	-	150	17 h	Sublimation führt zu unlöslichen Produkt
AIBN	kat.	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	80	65 min	keine Reaktion
<sup>n</sup> BuLi	8.1 Äq	THF	-78	10 min	kein Signal im <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum
Et <sub>3</sub> N	Üs	Et <sub>3</sub> N	RT	10 min	cyclisches Tetramer (1,2 und 1,3)
<sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P	1 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	lineares Tetramer (?)
<sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	cyclisches Tetramer (1,2 und 1,3)
DMAP	1 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	lineares Tetramer (?)
DMAP	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	45 min	cyclisches Tetramer (1,2 und 1,3)
DMAP	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	<5 min	cyclisches Tetramer (1,2 und 1,3)
DMAP	2 Äq	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	12 min	cyclisches Tetramer (1,2 und 1,3)
DMAP	2 Äq	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	150	12 min	cyclisches Tetramer (1,2 und 1,3)

**Tabelle A1.2.** Ausgewählte Polymerisationsversuche für  $[\text{Ph}_2\text{PN}]_2(\text{GaCl}_3)_2$  (**30**).

Reagens	Ratio	Solvent	T/°	t	Produkte
-	-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	18 h	keine Veränderung
DMAP	1 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	cyclisches Tetramer + lineare Produkte
DMAP	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	cyclisches Tetramer + lineare Produkte
<sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	cyclisches Tetramer + lineare Produkte
Ph <sub>3</sub> P	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	10 min	keine Reaktion
Ph <sub>3</sub> P	2 Äq	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	150	3 d	nur geringer Umsatz, Produktgemisch

## A2. Kristallographische Daten zu den Verbindungen

**Tabelle A2.1.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **2**, **3** und **6**.

Verbindung	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>6</b>
Formeleinheit	C <sub>22</sub> H <sub>64</sub> LiN <sub>2</sub> OPSi <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	635.38	755.70	716.84
Farbe	orange	gelb	orange
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.0923(2)	9.7085(6)	18.9867(7)
<i>b</i> [Å]	35.7078(8)	13.2115(9)	15.2521(7)
<i>c</i> [Å]	12.5988(3)	19.2434(1)	17.3210(7)
$\alpha$ [°]	90.00	99.214(4)	90.00
$\beta$ [°]	105.499(1)	92.474(4)	124.632(2)
$\gamma$ [°]	90.00	98.680(4)	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4375.17(1)	2402.7(3)	4127.2(3)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	0.965	1.045	1.154
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.30	0.36	0.14
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	233
Gemessene Reflexe	58668	30770	22827
Unabhängige Reflexe	10018	6266	4861
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6571	4646	3158
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.042	0.059	0.041
<i>F</i> (000)	1392	824	1528
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.055	0.041	0.047
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.150	0.115	0.134
GooF	1.06	1.02	1.07
Parameter	383	385	245

**Tabelle A2.2.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **8**, **9** und **11**.

Verbindung	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>11</b>
Formeleinheit	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>60</sub> AsLiN <sub>2</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	804.74	810.88	600.53
Farbe	violett	orange	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	19.0819(5)	11.2177(3)	15.3713(6)
<i>b</i> [Å]	15.3472(4)	20.4277(7)	9.9893(4)
<i>c</i> [Å]	16.7893(5)	39.7394(1)	20.3793(9)
$\alpha$ [°]	90.00	90	90
$\beta$ [°]	122.9840(10)	93.090(2)	103.457(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4124.3(2)	9093.1(5)	3043.3(2)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.296	1.185	1.311
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.66	0.79	0.28
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gemessene Reflexe	27741	92178	36100
Unabhängige Reflexe	5979	16004	7671
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3496	10273	4311
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.047	0.104	0.078
<i>F</i> (000)	1627	3440	1264
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.044	0.049	0.052
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.108	0.113	0.127
GooF	1.00	1.013	0.958
Parameter	242	1054	369

**Tabelle A2.3.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **13**, **16** und **17**.

Verbindung	<b>13</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
Formeleinheit	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> PTi	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	559.58	748.84	780.96
Farbe	gelb	gelb	gelblich
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.4438(6)	10.7419(3)	12.6318(5)
<i>b</i> [Å]	16.5835(9)	15.3547(5)	21.0205(8)
<i>c</i> [Å]	19.7588(1)	24.7274(7)	16.0688(7)
$\alpha$ [°]	68.597(3)	90	90
$\beta$ [°]	89.014(3)	95.865(2)	106.723(2)
$\gamma$ [°]	79.629(3)	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3129.7(3)	4057.2(2)	4086.2(3)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.188	1.226	1.269
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.35	0.15	0.25
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gemessene Reflexe	55489	65703	53511
Unabhängige Reflexe	12374	14034	9856
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7626	9583	7215
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.067	0.060	0.067
<i>F</i> (000)	1196	1592	1656
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.047	0.047	0.048
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.108	0.130	0.133
GooF	1.01	1.015	1.024
Parameter	701	499	500

**Tabelle A2.4.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **18**, **19** und **20**.

Verbindung	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
Formeleinheit	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> ·(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> As <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	874.76	1058.21	868.86
Farbe	orange	grün	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	12.7117(5)	12.5213(8)	12.6526(4)
<i>b</i> [Å]	20.9924(9)	23.4301(1)	21.0555(6)
<i>c</i> [Å]	16.1587(6)	16.8909(9)	16.1663(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90.00
$\beta$ [°]	106.168(2)	90.927(3)	107.586(1)
$\gamma$ [°]	90	90	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4141.4(3)	4954.7(5)	4105.5(2)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.403	1.419	1.406
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.90	1.28	1.77
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	193	173
Gemessene Reflexe	54560	43998	66112
Unabhängige Reflexe	12061	9204	13631
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8982	6131	8900
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.050	0.074	0.066
<i>F</i> (000)	1800	2144	1800
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.040	0.057	0.047
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.105	0.149	0.115
GooF	1.052	1.035	1.04
Parameter	499	554	499

**Tabelle A2.5.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **21**, **22** und **23**.

Verbindung	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
Formeleinheit	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> As <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>50</sub> P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>50</sub> As <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	962.66	792.97	880.87
Farbe	orange	grün	grün
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	12.7252(4)	12.5814(6)	12.5852(6)
<i>b</i> [Å]	21.0878(7)	21.2606(1)	21.4535(1)
<i>c</i> [Å]	16.2684(5)	16.2114(8)	16.3057(8)
$\alpha$ [°]	90.00	90	90.00
$\beta$ [°]	107.066(1)	106.038(2)	107.679(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4173.3(2)	4167.6(3)	4194.6(4)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.532	1.264	1.395
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.38	0.24	1.73
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gemessene Reflexe	76610	44823	57880
Unabhängige Reflexe	15098	9470	10963
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10902	5576	6279
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.059	0.068	0.101
<i>F</i> (000)	1944	1680	1824
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.037	0.061	0.055
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.089	0.150	0.129
GooF	1.03	1.024	0.945
Parameter	499	525	507

**Tabelle A2.6.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **24**, **25** und **26**.

Verbindung	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
Formeleinheit	C <sub>51</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O	C <sub>21</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>53</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	774.92	643.37	757.89
Farbe	farblos	gelblich	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	22.8742(9)	16.5810(8)	12.6279(4)
<i>b</i> [Å]	15.3061(7)	18.3811(1)	21.1223(6)
<i>c</i> [Å]	24.7109(1)	13.4374(6)	16.1140(6)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	105.686(2)	106.055(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	8651.7(6)	3942.9(3)	4130.5(2)
<i>Z</i>	8	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.190	1.084	1.219
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.14	0.37	0.14
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gemessene Reflexe	61137	66010	45174
Unabhängige Reflexe	10887	12555	8564
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6899	8660	5084
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.058	0.058	0.074
<i>F</i> (000)	3312	1400	1616
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.051	0.043	0.059
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.139	0.109	0.156
GooF	1.046	1.058	1.032
Parameter	570	403	547

**Tabelle A2.7.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **27**, **28** und **29<sub>trans</sub>**.

Verbindung	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29<sub>trans</sub></b>
Formeleinheit	C <sub>54</sub> H <sub>69</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> ·2(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ·0.25(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1072.55	1072.50	626.37
Farbe	farblos	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	14.9697(4)	11.9705(6)	8.758(5)
<i>b</i> [Å]	11.9960(3)	29.3489(1)	9.837(6)
<i>c</i> [Å]	34.4792(9)	30.5299(1)	14.936(9)
$\alpha$ [°]	90	90	80.659(1)
$\beta$ [°]	95.5380(10)	97.207(1)	75.957(1)
$\gamma$ [°]	90	90	72.74(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6162.8(3)	10641.1(1)	1186.5 (1)
<i>Z</i>	4	80	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.156	1.339	1.753
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.19	0.16	3.084
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gemessene Reflexe	90953	103798	19049
Unabhängige Reflexe	17951	20895	5406
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13139	10714	3340
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.059	0.096	0.0492
<i>F</i> (000)	2316	4452	616
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.050	0.066	0.0374
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.135	0.151	0.0707
GooF	1.036	1.020	0.933
Parameter	708	1607	237

**Tabelle A2.8.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **29***cis*, **30** und **31**.

Verbindung	<b>29</b> <i>cis</i>	<b>30</b>	<b>31</b>
Formeleinheit	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ·0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	626.37	767.40	821.02
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P-4</i> <sub>2</sub> <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.861 (3)	11.433 (5)	13.2711(2)
<i>b</i> [Å]	9.2603 (1)	12.642 (6)	13.2711(2)
<i>c</i> [Å]	16.659 (3)	20.859 (8)	18.2860(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	98.897 (1)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2292.7 (8)	2979 (2)	3220.57(1)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.815	1.711	1.693
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.192	2.648	2.375
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gemessene Reflexe	13601	23298	16744
Unabhängige Reflexe	3313	8634	3888
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2484	6997	3444
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0339	0.0288	0.0391
<i>F</i> (000)	1232	1528	1636
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0361	0.0285	0.0261
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1015	0.0702	0.0580
GooF	1.036	1.049	1.008
Parameter	119	314	185

**Tabelle A2.8.** Kristallographische Daten zu den Verbindungen **33** und **34**.

Verbindung	<b>33</b>	<b>34</b>
Formeleinheit	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> GaP	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> AsCl <sub>3</sub> Ga N <sub>2</sub> SSi
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	356.71	538.46
Farbe	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	9.0310(4)	9.7832(5)
<i>b</i> [Å]	15.2834(8)	11.2660(6)
<i>c</i> [Å]	10.7635(5)	11.6349(6)
$\alpha$ [°]	90	68.767(3)
$\beta$ [°]	90.589(2)	83.625(3)
$\gamma$ [°]	90	66.190(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1485.55(1)	1092.65(1)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.595	1.637
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.646	3.280
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173
Gemessene Reflexe	17811	26886
Unabhängige Reflexe	4304	7310
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4003	4423
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0181	0.0614
<i>F</i> (000)	720	536
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.0188	0.0406
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0472	0.0788
GooF	1.049	0.991
Parameter	133	220

## 7. Literatur

- [1] a) H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 199-200; M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1993**, *619*, 1053-1063.
- [2] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1-65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73-99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939-1946; d) E. Rivard, P. P. Powers, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047-10064.
- [3] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779-5784.
- [4] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304-9311.
- [5] F. Reiß, A. Villinger, A. Schulz, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962-9972.
- [6] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8211-8215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087 – 8091.
- [7] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900; b) U. Rosenthal, *Acetylene Chemistry - Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 139-171.
- [8] C. P. Warrens, D. J. Woollins, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 43-47.
- [9] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.
- [10] H. J. Bestmann, J. Lienert, E. Heid, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3875-3879.
- [11] T. Kaufmann, B. Altepeter, N. Klas, R. Kriegesman, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2353-2364.
- [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] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650-664 und die darin genannte Literatur.
- [16] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490-497.
- [17] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203-250 und die darin genannte Literatur.
- [18] a) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110-1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034-1036; b) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570-571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 552-553; c) E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202-205; d) E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 25-31; e) U. Wirringa, H. Voelker, H. W. Roesky, Y. Schermolovich, L. Markovski, I. Usón, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Dalton Trans.* **1995**, *12*, 1951-1956.
- [19] a) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897-5902; b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragona, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245-8251; c) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragona, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012-14013; d) N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*,

- 3204-3206; e) N. Burford, J. A. C. Clyburne, D. Silvert, S. Warner, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 482-484.
- [20] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struc. Chem.* **2011**, *22*, 35-43.
- [21] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781-1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715-1716.
- [22] a) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279-3289; b) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373-406.
- [23] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916-2919.
- [24] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565-6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465-6468.
- [25] a) G. A. Olah, A. A. Oswald, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 1428-1430; b) H. J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 417-418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 218-219; c) R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 1150-1152.
- [26] a) N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34b*, 888; b) D. C. Haagenson, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4491-4493; c) D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10734-10742.
- [27] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7737-7740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7575-7577.
- [28] L. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3414-3415.
- [29] a) M. Regitz, M. Scherer, O. J. Eds, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme Verlag Stuttgart, Germany, **1990**, 33-47; b) L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839-1906 und die darin genannte Literatur; c) P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, 2939.
- [30] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393-1398.
- [31] a) E. Kim, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 103-107; b) J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175-10188; c) P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, M. A. Russell, D. E. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2110-2111.
- [32] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3171-3174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3111-3114.
- [33] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 488-491.
- [34] M. Gregory, *J. Pharm.* **1835**, *21*, 315.
- [35] H. Bladt, S. G. Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steinerb, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 6637-6639.
- [36] a) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178-4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006-4011; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789-809; c) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007-1043 und die darin genannte Literatur.
- [37] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86-106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92-111.
- [38] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**, 232.
- [39] a) P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2587-2588; b) P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1066-1068; c) P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7416-7417.

- [40] a) M. Abe, W. Adam, T. Heiderfelder, W. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019-2026; b) R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356-1366.
- [41] K. A. Nguyen, M. S. Gordon, J. A. Boatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9241-9249.
- [42] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521-524.
- [43] M. M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340-354.
- [44] a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640-642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555-557; b) A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 995-998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 949-952.
- [45] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1850-1853.
- [46] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880-1881.
- [47] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600-4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500-4503.
- [48] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510-6511.
- [49] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164-14165.
- [50] K. Taleuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478-12481.
- [51] S.-H. Zhang, H.-W. Xi, K. H. Lim, Q. Meng, M.-B. Huang, C. W. So, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4258-4263.
- [52] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8285-8290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141-8145.
- [53] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238-244.
- [54] M. Gleria, R. De Jaeger, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 165-251 und die darin genannte Literatur.
- [55] H. R. Allcock, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 661-671.
- [56] A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089.
- [57] R. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756-2762.
- [58] J. Tirréé, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3115-3117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3025-3028.
- [59] J. Liebig, J. Wöhler, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1834**, *11*, 139-150.
- [60] a) H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen compounds*; Academic Press, New York **1972**; b) H. R. Allcock, *Chem. Eng. News* **1985**, *63*, 22-36.
- [61] C. Hubrich, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1403-1408.
- [62] F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, *337*, 1526-1528.
- [63] P. B. Hitchcock, H. A. Jasmin, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1634-1636.
- [64] E. Niecke, R. Detsch, B. Nieger, W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1119-1124.
- [65] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [66] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.

- [67] Y. Mugnier, C. Moise, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, 61-66.
- [68] a) S. Herler, A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968-7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790-7793; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236-1238; c) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839-2842; d) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614-617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603-606; e) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2007**, 633, 22-35; f) A. Schulz, A. Villinger, *Struc. Chem.* **2009**, 20, 59-62.
- [69] J. Clarke, A. I. Braginski, *The SQUID Handbook, Vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [70] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532-536.
- [71] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1056-1057.
- [72] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9136-9140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8974-8978.
- [73] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41-62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor – Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005** und die darin genannte Literatur.
- [74] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. J. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317-6318.
- [75] M. Sebastian, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulászi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 647-651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 637-641.
- [76] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5486-5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5374-5378.
- [77] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7359-7367.
- [78] Seite „Farbkreis“. In: Wikipedia, Bearbeitungsstand: 15. Juli 2012, 13:20 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Farbkreis&oldid=105603066>.
- [79] U. WIRringa, H. W. Roeksy. M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1680-1681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1628-1630.
- [80] M. A. Paver, J. S. Joy, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2001**, 2480-2481.
- [81] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [82] a) U. WIRringa, H. Voelker, H. W. Roesky, Y. Shermolovich, L. Markovski, I. Uson, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1995**, 12, 1951-1956; b) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A.D. Phillips, P.J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1404-1409.
- [83] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *Chem. Commun.* **1986**, 1633-1634.
- [84] a) R. Keat, L. Manojlouis-Muir, K. W. Muir, *Angew. Chem.* **1973**, 8, 343-344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 311-312; b) R. Keat, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 928-936; c) S. Gonzalez-Calera, D. J. Eisler, J. V. Morey, M. McPartlin, S. Singh, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1127-1130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1111-1114.
- [85] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2996-3004.

- [86] G. I. Kokorev, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, S. K. Batrutdinov, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, 60, 1852-1859.
- [87] M. Jansen, B. Lüer, *Z. Kristallogr.* **1986**, 177, 149-151.
- [88] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 90. Aufl., CRC Taylor & Francis, Boca Raton Fla. **2009**, Sektion 9, 9-98.
- [89] L. Christiaens, J-L. Piette L. Laitem, M. Baiwir, J. Denoel, G. Llabres, *Magn. Reson. Chem.* **1976**, 8, 354-356.
- [90] J. Konu, T. Chivers, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10678-10687.
- [91] P. Granger, S. Chapelle, W. R. McWhinnie, A. Al-RubaieE, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, 149-158.
- [92] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1960**.
- [93] H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1344-1345.
- [94] a) M. C. Baird, G. Hartwell, R. Mason, A. I. M. Rae, G. Wilkinson, *Chem. Comm.* **1967**, 92-94; b) R. Mason, A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 1767-1770.
- [95] B. M. Powell, G. Dolling, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 28-32.
- [96] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [97] A. Kratochwill, J. U. Weidner, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **1973**, 77, 408-425.
- [98] a) M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5784-5792; b) M. Kowalewski, B. Krumm, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5319-5322.
- [99] a) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279-3289. (b) M. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 373-406.
- [100] N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Serada, G. Wu, *Organometallics* **1997**, 16, 4712-4717.
- [101] C. Hubrich, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2362-2366.
- [102] a) M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1999-2005; b) M. Herberhold, K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 513, 160-174.
- [103] S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4770-4774.
- [104] K. Huynh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14002-14003.
- [105] R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6494-6498.
- [106] R. H. Allcock, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 315-356.
- [107] J. H. Jung, J. C. Pomeroy, H. Zhang, P. Wisian-Neilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15537-15542.