

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zu Gruppe-15- Biradikaloiden

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Alexander Hinz, geb. am 01.04.1989 in Crivitz

Rostock, 13.03.2015

Datum der Verteidigung: 16.06.2015

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann, Universität Bremen
3. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Schnepf, Universität Tübingen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis Dezember 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe 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. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 13.03.2015

.....

Alexander Hinz

Danksagung

Zu großem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die Auswahl eines äußerst vielversprechenden Themas und das in mich gesetzte Vertrauen verpflichtet, nachdem ich erst zur Dissertation in die Arbeitsgruppe eingetreten bin. Darüber hinaus sind die fachlichen Diskussionen und die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit beim Bearbeiten des Themas der Grundstein für das Gelingen der Arbeit gewesen.

Weiterin gilt außerordentlicher Dank Herrn Dr. Alexander Villinger, der seine Expertise, vor allem in Sachen praktischer Laborarbeit und Einkristall-Röntgendiffraktometrie, bereitwillig teilte. Die aus den Diskussionen gewonnenen Anregungen waren unverzichtbar.

Herrn Prof. Dr. Wolfram Seidel danke ich für die Kooperationen im Zusammenhang mit seinen Sulfanylacetylenen.

Frau Prof. Angelika Brückner und Frau Dipl.-Chem. Jacqueline Priebe gilt mein Dank für die Aufnahme von EPR-Spektren.

Bei Herrn Dr. Udo Armbruster möchte ich mich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei den Hochdruck-Experimenten bedanken.

Herzlicher Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schulz, die im Laboralltag dem ohnehin schon angenehmen und produktiven Arbeitsklima die Würze verliehen und ihn durch die gute Zusammenarbeit wesentlich erleichterten. Besonders hervorheben möchte ich dabei Herrn M.Sc. Jonas Bresien, der die Computer und Rechentechnik trotz meiner Anwesenheit benutzbar hielt. Darüber hinaus möchte ich Herrn Dr. Fabian Reiß und Herrn Dr. Christian Hering für die vielen kleinen Hilfen von Chemikalien bis zu praktischen Tipps danken.

Großer Dank gilt auch Frau M.Sc. Julia Rothe und Herrn B.Sc. Jan-Martin Wolter für ihre geleisteten Arbeiten im Rahmen der Master- bzw. Bachelor-Arbeit.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Philipp Thiele, Herrn Dipl.-Chem. Manuel Folk, Herrn Dipl.-Chem. Steffen Kleinschmidt, Herrn Dipl.-Chem. Christian Godemann möchte ich mich für Chemikalienspenden bedanken.

Zu Dank verpflichtet bin ich der Analytikabteilung des Instituts für Chemie und des Leibniz-Instituts für Katalyse, darunter Frau Isabel Schicht, Frau Brigitte Goronzi, Frau Heike Borgwaldt, Frau Petra Duncker, Dr. Christine Fischer und Frau Sigrun Roßmeisl. Besonderer Dank

in diesem Zusammenhang gilt Herrn Dr. Michalik für die Einweisung in den NMR-Messbetrieb und Tieftemperatur-NMR-Messungen.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker danke ich für ein Reisestipendium zu einer Tagung.

Mein persönlicher Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu cyclischen Gruppe-15-Biradikaloiden präsentiert. Die Chemie dieser offenschaligen Singulett-Biradikaloide wurde im Hinblick auf die Variation der organischen Substituenten untersucht. Besondere Schwerpunkte lagen auf der systematischen Synthese cyclischer Gruppe-15-Biradikaloide und der Aufklärung ihrer Reaktivität, insbesondere der des bekannten 1,3-Diphospha-2,4-diazan-1,3-diyls. Dabei konnte ein neuer allgemeiner Zugang zu Tripnicta-cyclopropanen, z. B. Azadiphosphiridinen, entwickelt werden, der die Synthese präzedenzloser Heterocyclen ermöglichte. Weiterhin gelang die Reduktion verschiedener Dichlordipnictadiazane, wodurch die ersten Singulett-Biradikaloide mit unterschiedlichen Radikalzentren isoliert werden konnten. Durch eine Ringerweiterungsreaktion von Hetero-cyclobutandiylen unter Verwendung von CO oder Isonitrilen konnten die ersten offenschaligen stabilen Singulett-cyclopentan-1,3-diyle dargestellt und charakterisiert werden.

Summary

In this thesis, the results of several studies concerning cyclic group 15 biradicaloids are presented. The dependence of the formation of open-shell singlet biradicaloids on the organic substituent was investigated. The systematic synthesis of novel cyclic group 15 biradicaloids and the extensive elucidation of their reactivity was in the focus of the present work, especially of the known 1,3-diphospha-2,4-diazane-1,3-diyl. Thereby, a general synthetic access to unprecedented tripnicta-cyclopropanes, e.g. azadiphosphiridines, was developed. Furthermore, by reduction of several dichlorodipnictadiazanes, hitherto unknown singlet biradicaloids with distinct radical centres were prepared. Moreover, by a ring expansion reaction of the heterocyclobutanediyls utilizing CO or isonitriles, the first stable open-shell singlet cyclopentane-1,3-diyls were successfully isolated and characterized.

Inhalt

1	Zielsetzung.....	1
2	Einleitung.....	2
2.1	Singulett-Biradikaloide	2
2.2	Azadiphosphiridine und Azadiarsiridine.....	11
2.3	Gruppe-15-Radikale	12
3	Ergebnisse und Diskussion	14
3.1	Neue Diphosphadiazandiyle: Variation des organischen Substituenten	14
3.2	Schwere Dipnictadiazandiyle: $[\text{Sb}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$ und $[\text{Bi}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$	18
3.3	Derivatisierung von $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$ (1P) und $[\text{As}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$ (1As).....	22
3.3.1	Metallkomplexe	22
3.3.2	Re(pseudo)halogenierung	24
3.3.3	Doppelbindungsaktivierung	28
3.3.4	Dreifachbindungsaktivierung.....	39
3.4	Biradikaloide mit zwei verschiedenen Radikalzentren	55
3.4.1	N_2PE -Biradikaloide (E = As, Sb, Bi).....	55
3.4.2	N_3E -Biradikaloide (E = P, As, Sb, Bi).....	70
3.4.3	Vorstufen für N_2SbE -Biradikaloide (E = As, Bi)	77
3.4.4	Vorstufen für gemischte Gruppe-13-Gruppe-15-Biradikaloide.....	79
3.5	Ein-Elektronen-Oxidation – Radikalkationen	82
3.6	Heterocyclopentan-1,3-diyle	88
3.6.1	Aktivierung von CO.....	88
3.6.2	Reaktion des Diphosphadiazandiyls (1P) mit verschiedenen Isonitrilen.....	95
3.6.3	Reaktion des Isonitrils CN-Dmp mit verschiedenen Dipnictadiazandiylen....	103
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	108
5	Anhang.....	110
5.1	Biradikalcharakter der betrachteten Biradikaloide.....	110

5.2	Arbeitstechnik	112
5.3	Analysenmethoden.....	112
5.4	Darstellung neuer Verbindungen	115
5.5	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	206
5.6	Ausgewählte Atomabstände und Winkel in den Strukturen.....	229
6	Literaturverzeichnis.....	315

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	J	J-Kopplungskonstante
Ad	Adamantyl	Kap.	Kapitel
AO	<i>atomic orbital</i> (Atomorbital)	LP	<i>lone pair</i> (freies Elektronenpaar)
Ar*	2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	m	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)
β	Biradikalcharakter	m	<i>meta</i> (NMR)
ber.	berechnet	Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
BCP	<i>bonding critical point</i>	Mes*	2,4,6-Tri(<i>tert</i> -butyl)phenyl
Bn	Benzyl	MO	<i>molecular orbital</i>
BO	<i>bond order</i>	n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen	NAO	<i>natural atomic orbital</i>
CAS	<i>complete active space</i>	NBO	<i>natural bond orbital</i>
cf.	<i>confer</i>	NICS	<i>nucleus-independent chemical shift</i>
°Hex	Cyclohexyl	NLMO	<i>natural localized molecular orbital</i>
CI	<i>configuration interaction</i>	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	NOON	<i>natural orbital occupation number</i>
DBU	1,8-Diazabicycloundec-7-en	NPA	<i>natural population analysis</i>
dd	Dublett von Dubletts	NRT	<i>natural resonance theory</i>
Dep	2,6-Diethylphenyl	o	<i>ortho</i>
DFT	<i>density functional theory</i>	p	<i>para</i>
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	ppm	<i>parts per million</i>
DME	Dimethoxyethan	q	Quartett (NMR)
Dmp	2,6-Dimethylphenyl	r_{kov}	Kovalenzradius
DMSO	Dimethylsulfoxid	r_{vdw}	van-der-Waals-Radius
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
EA	Elementaranalyse	SCF	<i>self-consistent field</i>
ELF	<i>electron localization function</i>	Schmp.	Schmelzpunkt
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>	sh	<i>shoulder</i> (IR)
gef.	gefunden	SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
HMPTA	Hexamethyl-phosphorsäuretriamid	Tab.	Tabelle
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	°Bu	<i>tert</i> -butyl
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>	TD-DFT	<i>time-dependent density functional theory</i>
Hyp	Tris(trimethylsilyl)silyl	Ter	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
IR	Infrarot	TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	THF	Tetrahydrofuran

TS	<i>transition state</i>	w	<i>weak (IR)</i>
vs	<i>very strong (IR)</i>	WBI	<i>Wiberg bond index</i>
vw	<i>very weak (IR)</i>		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s^{-1}
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s^{-1}
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10^{-10} m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
magnetische Feldstärke	G	Gauß	1 G = 10^{-4} T
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Energie	kJ	Kilojoule	1 kJ = $10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorien	1 kcal = 4.187 kJ
	a.u.	Hartree	1 a.u. = 2625.5 kJ
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	1 cm^{-1} = 100 m^{-1}
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Gruppe-15-Biradikaloide sind seit den Untersuchungen von Niecke et al. zum Diphosphacyclobutandiyl im Zentrum vieler Studien gewesen. Aufbauend auf den Ergebnissen unserer Arbeitsgruppe, die die Darstellung der offenschaligen Singulett-Biradikaloide $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ (**1P**) und $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ (**1As**) ermöglichten, ist ein Ziel dieser Arbeit die ausführlichen Untersuchung der Reaktivität dieser beiden Cyclobutan-1,3-diyl-Derivate. Dabei spielen zwei Reaktionstypen eine wichtige Rolle: Die Aktivierung von Molekülen, die sowohl Hauptgruppenelemente als auch andere kleine Moleküle mit interessanten Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen beinhaltet, und die Umsetzung mit Übergangsmetallsalzen, die zur Oxidation der biradikaloiden Spezies und zur Bildung von Komplexen führen kann.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Darstellung neuer Singulett-Biradikaloide. Die Untersuchungen zu diesem Themenkomplex beinhalten ausgehend von $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ zum einen die Variation des sterisch anspruchsvollen Substituenten und zum anderen die Synthese der Biradikaloide $[\text{Sb}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ und $[\text{Bi}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit den schweren Pnictogenen Sb und Bi als Radikalzentren. Darüber hinaus soll die Bandbreite der verfügbaren Cyclobutandiyl-Derivate erweitert werden, indem Verbindungen des Typs $[\text{E}^1(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{E}^2]$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) mit unterschiedlichen Radikalzentren dargestellt werden. Die Reaktivität neuer Biradikaloide soll in Bezug auf ihr Vermögen zur Aktivierung kleiner Moleküle untersucht werden.

Interessante Bindungssituationen sollen mit theoretischen Methoden (NBO-, ELF-, Populations- und Frequenzanalysen) evaluiert werden. Für neue Verbindungen soll eine vollständige Charakterisierung erfolgen, die experimentelle analytische Methoden (Elementaranalytik, Schmelzpunktbestimmung, spektroskopische Methoden, Massenspektrometrie, Einkristalldiffraktometrie) umfasst.

2 Einleitung

2.1 Singulett-Biradikaloide

Biradikale wurden schon lange als reaktive Intermediate diskutiert und deren erste Erwähnung findet sich bereits 1915 in Arbeiten von Schlenk und Brauns.^[1,2] Nach heutiger IUPAC-Definition werden Moleküle mit gerader Elektronenzahl, in denen zwei Radikalzentren vorliegen, die nahezu unabhängig voneinander agieren, als Biradikale bezeichnet.^[3] Für ideale Biradikale befinden sich die beiden ungepaarten Elektronen in entarteten, orthogonalen Molekülorbitalen. In einem solchen System ist entsprechend der Hund'schen Regel ein Triplett-Zustand als Grundzustand zu erwarten. Derartige Biradikale sind äußerst reaktiv und werden daher häufig nur als transiente Spezies oder in Matrixisolationsexperimenten beobachtet.^[4,5]

Interagieren die beiden Radikalzentren jedoch miteinander, kommt es zur Stabilisierung des Systems. Der niedrigstliegende Singulettzustand wird energetisch günstiger, sodass er in Abhängigkeit vom betrachteten System sogar unter dem Triplettzustand liegen kann. Diese Art von Biradikalen wird daher angemessener als Biradikaloid bezeichnet.^[6] Nichtsdestotrotz sind die Übergänge vom Biradikal zum Biradikaloid und schlussendlich zur geschlossenschaligen Spezies fließend. Der Grenzfall „Singulett-Biradikaloid“ kann jedoch als Spezies mit nicht-klassischer Bindung zwischen den zwei Radikalzentren aufgefasst werden. Gegen die „klassische“ Bindung spricht sowohl der Abstand der Radikalzentren, der wesentlich länger als für kovalente Wechselwirkungen erwartet ist, als auch der Winkel zu den anderen Bindungen. Jedoch sind die beiden Elektronen stets antiferromagnetisch gekoppelt. Diese lange, labile „Bindung“ liefert die Erklärung für die hohe Reaktivität dieser Biradikaloide.

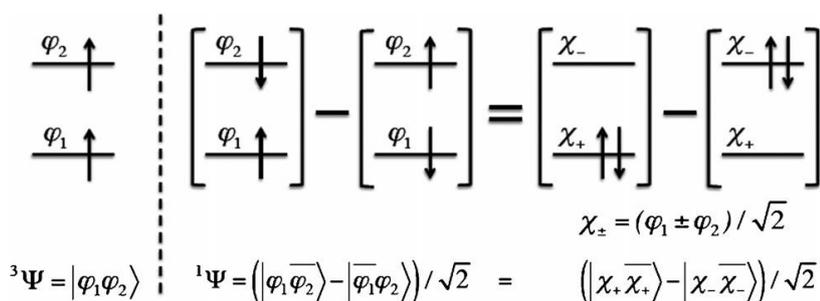


Abbildung 1. Quantenmechanische Beschreibung der Biradikaloide durch Triplett- (${}^3\Psi$) und Singulett-Wellenfunktionen (${}^1\Psi$), in denen die ungepaarten Elektronen unterschiedliche Orbitale besetzen (φ_1 und φ_2).^[7]

Die quantenmechanische Beschreibung der beiden ungepaarten Elektronen, die unterschiedliche Orbitale besetzen, kann durch einen Triplett-Zustand ${}^3\Psi$ oder Singulett-Zustand

$^1\Psi$ erfolgen (Abbildung 1). Dabei wird $^1\Psi$ als Linearkombination zweier Zustände erhalten ($|\varphi_1\overline{\varphi_2}\rangle$ und $|\overline{\varphi_1}\varphi_2\rangle$), deren Beteiligung durch die Koeffizienten c_1 und c_2 angegeben wird.

Ersetzt man in der mathematischen Beschreibung für $^1\Psi$ nun $(\varphi_1 + \varphi_2) / \sqrt{2}$ und $(\varphi_1 - \varphi_2) / \sqrt{2}$ durch χ_+ bzw. χ_- , erhält man für das System eine Formulierung, die der Besetzung beider Orbitale mit einem Elektronenpaar anstelle beider Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen entspricht. Die Beteiligung beider Zustände an der Gesamtwellenfunktion wird durch entsprechende Koeffizienten, c_1 und c_2 , beschrieben. In jedem Fall gilt, dass für $c_1 = 1$ oder $c_2 = 1$ ein gewöhnliches geschlossenschaliges System erhalten wird, während durch Beteiligung beider Wellenfunktionen an der Gesamtwellenfunktion ein Biradikaloid beschrieben wird. Dabei können nun aus *multi-reference configuration interaction*-Rechnungen die Koeffizienten für diese beiden wesentlichen Beiträge zur Wellenfunktion ermittelt werden.

$$d = 2 \sqrt{\frac{c_1^2 c_2^2}{c_1^2 + c_2^2}} \qquad \beta = 2 \frac{c_2^2}{c_1^2 + c_2^2}$$

Abbildung 2. Skalen für den Biradikalcharakter von Neese et al. (d) und Miliordos et al. (β) [7,8]

Aus diesen Koeffizienten wurden verschiedene Skalen abgeleitet, die den Biradikalcharakter quantifizieren. Dabei sind die Skalen von Miliordos (β) und Neese (d) besonders angenehm zu handhaben (Abbildung 2), weil sie stets Werte zwischen 0 und 1 annehmen, sodass es möglich ist, einen prozentualen Anteil des Biradikalcharakters am Gesamtsystem anzugeben.^[7,8] Darüber hinaus bieten auch die Besetzungszahlen von HOMO und LUMO bzw. deren Verhältnis eine Möglichkeit, den Biradikalcharakter abzuschätzen. Interessanterweise besitzt ein klassisches organisches Biradikaloid, das Criegee-Intermediat der Ozonolyse von Alkenen, nur sehr geringen Biradikalcharakter; es ist also treffender als Zwitterion zu beschreiben (Abbildung 3).

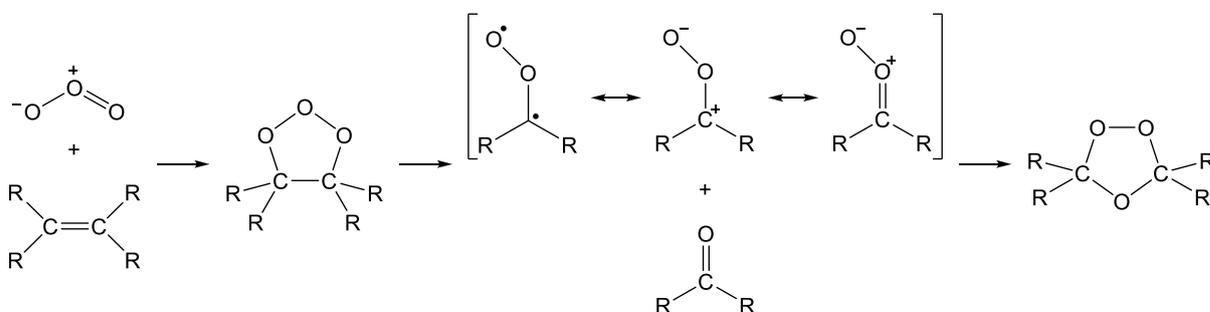


Abbildung 3. Ozonolyse von Alkenen mit Criegee-Intermediat.^[7,8]

In jüngerer Vergangenheit wurden Singulett-Biradikaloide mit großem Interesse in Hinblick auf ihre Reaktivität und ihre Entstehung in Bindungsbildungsprozessen untersucht. Herausra-

gende Beispiele sind die schweren [1.1.1]Propellane, über deren erstes, das Pentastanna-[1.1.1]propellan, Sita et al. bereits 1989 berichteten (Abbildung 4).^[9] In diesem Pentastanna-[1.1.1]propellan beträgt der Sn–Sn-Abstand zwischen den Brückenkopf-atomen 3.367(1) Å, während die gewöhnlichen Sn–Sn-Kontakte zwischen 2.841(1) und 2.864(1) Å liegen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sn–Sn}) = 2.80 \text{ \AA}$). Die leichteren Kongenere, das Pentagerma-[1.1.1]propellan und das Pentasila-[1.1.1]propellan wurden durch Breher et al. dargestellt und charakterisiert.^[10,11] In beiden Fällen ist der Abstand zwischen den Brückenkopf-atomen mit 2.869(2) bzw. 2.636(1) Å wesentlich länger als für eine typische Einfachbindung erwartet ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Ge–Ge}) = 2.42$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Si–Si}) = 2.32 \text{ \AA}$). Der kleinste Vertreter dieser Klasse gespannter Cyclen, das [1.1.1]Propellan, wird jedoch üblicherweise nicht als Biradikaloid bezeichnet, obwohl auch hier der Abstand der Brückenkopf-atome mit 1.60(2) Å größer als für eine Einfachbindung erwartet ist ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C–C}) = 1.50 \text{ \AA}$).^[12] Die Bindungssituation, insbesondere zwischen den beiden Brückenkopf-atomen, ist zwar auch schon vor der erfolgreichen Synthese durch Wiberg Gegenstand theoretischer Studien gewesen, wird jedoch bis heute kontrovers diskutiert. Neueste Beschreibungen gehen von einer „charge-shift“-Bindung im [1.1.1]Propellan aus, die im Wesentlichen die zwitterionische Formulierung beider Radikalzentren darstellt.^[13,14]

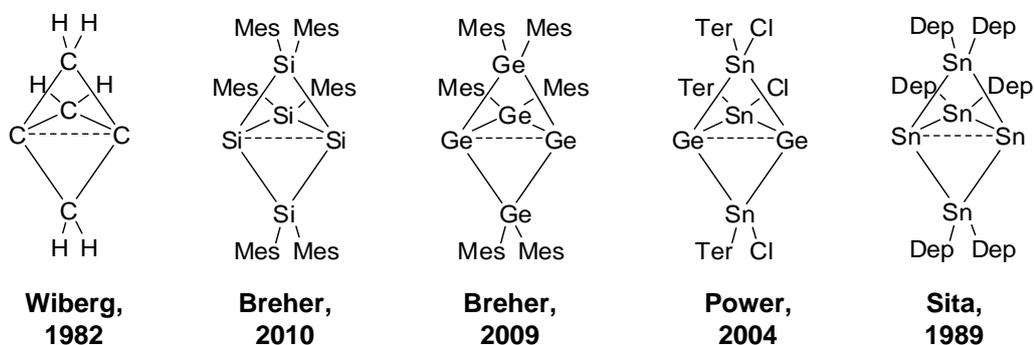


Abbildung 4. Literaturbekanntes biradikaloide Propellane (Dep = 2,6-Diethylphenyl).^[15]

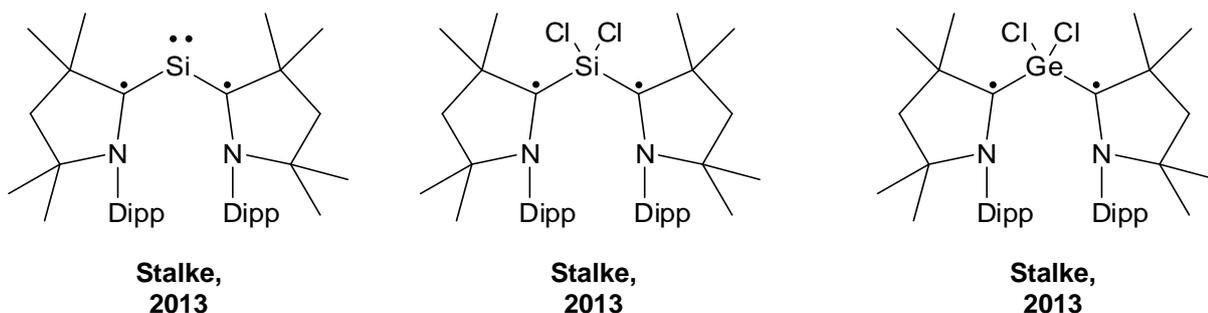


Abbildung 5. Offenkettige 1,3-Biradikaloiden (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die jüngste Klasse von Biradikaloiden sind die von Stalke et al. synthetisierten offenkettigen Systeme (Abbildung 5), die auf Arbeiten zu Carben-substituierten Silanen und Germanen basieren.^[16–20] Sowohl das Carben-stabilisierte Silylen als auch seine Vorstufe, das Dichlor-silylen, sowie das homologe Germylen tragen Biradikalcharakter. In diesem Kontext wurde ebenfalls die Richtigkeit der Beschreibung von Hauptgruppenelement-Verbindungen mit Carben-Resten als Element(0)-Spezies diskutiert. Stalke et al. schlossen aus Elektronendichtemessungen, dass die Bezeichnung „Silylon“ für die Verbindung korrekt ist. Das bedeutet, dass es sich aus Sichtweise der Komplexchemie um ein Si(0)-Atom, koordiniert von zwei Carbenen handelt. Eine alternative Benennung wäre „Silylen“, als Si(II) mit zwei kovalent gebundenen Carben-Substituenten. Carben-substituierte Hauptgruppenverbindungen lagen in jüngerer Vergangenheit im Fokus vieler Arbeiten. Grundsätzlich besitzen alle durch zwei Carbene stabilisierten Elemente bzw. Moleküle (z. B. B₂, BH, B₂H₂, Ga, In, C, C₂, CO, Si₂, SiCl₂, Si₂Cl₄, P, P₂, P₄, P₂O₄, As, Cu, Ag, Au, Au₂, NPN, NP(N)N, PN, PPP, PAsP, OC-C₆H₄-CO)^[21–23] Biradikalcharakter, der allerdings häufig nur gering ausgeprägt ist, sodass die Beschreibung als zwitterionische Spezies geeigneter erscheint. Die Möglichkeit, liganden-zentrierte Biradikaloide zu generieren, ist nicht auf Carben-Liganden beschränkt: Auch über biradikaloide Singulett-Komplexe mit Zink- oder Nickel-Zentralatom und *o*-Semichinonato-, Dithiolato- oder Diketiminato-Liganden^[24–28] wurde durch Wieghardt et al. berichtet. Auch Systeme mit Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen (z. B. Si≡Si, Ge≡Ge, Ga=Ga) zeigen Eigenschaften von Biradikalen, insbesondere in der Aktivierung kleiner Moleküle wie etwa H₂ und C₂H₄.^[29]

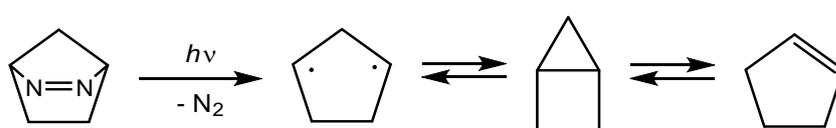


Abbildung 6. Photolyse des bicyclischen Azoalkans.^[30]

Häufig untersuchte, jedoch nur kurzlebige biradikaloide Spezies sind die Derivate des Cyclopentan-1,3-diyls. Cyclopentan-1,3-diyl ist eine Verbindung, die aus der photolytischen Denitrogenierung des bicyclischen Azoalkans gewonnen werden kann (Abbildung 6), wie bereits 1975 durch Buchwalter und Closs gezeigt wurde.^[30] Dabei weist das Biradikal eine sehr kleine Singulett-Triplett-Lücke von lediglich $< 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf.^[31]

Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Adam et al. durchgeführt, die zur Beobachtung sowohl des Singulett- als auch des Triplett-Cyclopentan-1,3-diyls führten.^[4,32–37] In jüngerer Vergangenheit wurden theoretische und spektroskopische Studien vor allem von Abe

et al. durchgeführt, die den Einfluss von unterschiedlichen Substitutionsmustern sowie von Heteroatomen im Cyclopentan-diyl untersuchten (Abbildung 7).^[38,39] Daraus ließen sich Konzepte für das Design besonders langlebiger Cyclopentan-1,3-diyle ableiten, die jedoch nach wie vor den Millisekundenbereich nicht überschreiten. Am Stammsystem Cyclopentan-1,3-diyl führte Carpenter Isotopensubstitutionsexperimente durch, die zu einem verbesserten Verständnis der Chemie zwischen geschlossenschaligem Bicyclopentan, offenschaligem Singulett-Cyclopentandiyl, Triplett-Cyclopentandiyl und Cyclopenten führten.^[40]

Cyclopentan-1,3-diyle sind jedoch sehr kurzlebig und bislang nur als transiente Spezies beobachtet worden. Isolierte Produkte, die die intermediäre Existenz der Cyclopentandiyle belegen, sind z. B. Abfangprodukte,^[32,35,41,42] [2.1.0]Bicyclopentane (Hausane)^[33,34,43–50] oder auch Cyclopentene,^[51,52] sofern 1,2-Gruppenwanderung möglich ist (Abbildung 8).

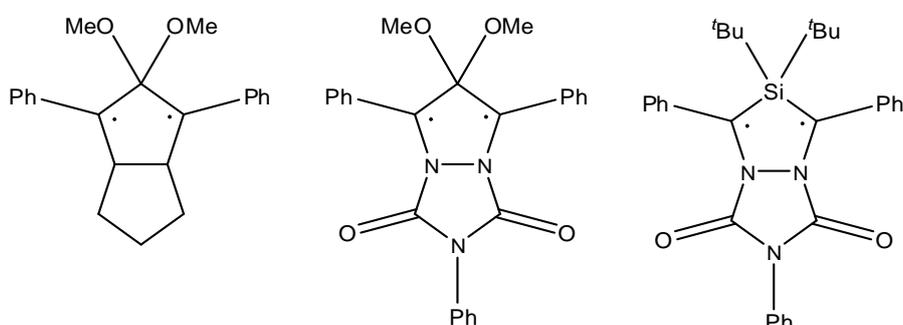


Abbildung 7. Beobachtete (Hetero-)Cyclopentan-1,3-diyle.

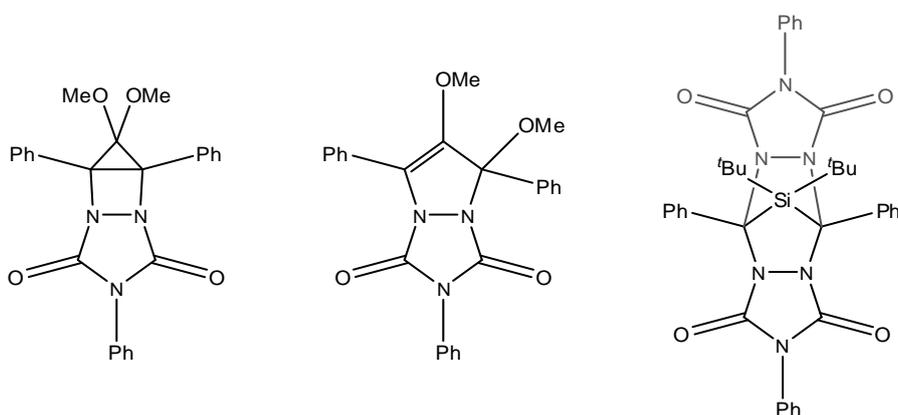


Abbildung 8. Isolierte Reaktionsprodukte, die das Cyclopentandiyl als Intermediat belegen.

Aus Arbeiten der Gruppe um Power sind weitere Typen von Hauptgruppen-Biradikaloiden bekannt (Abbildung 9). 2004 berichteten Power et al. über einen Ge_5R_4 -Cluster ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, Ter), der biradikalischen Charakter besitzt.^[53] Aus Reaktionen von Digerminen konnte mit Nitroso-Arylen je nach Stöchiometrie und weiterer Substitution am Aromaten sowohl das vom Cyclohexan abgeleitete 1,4-Biradikaloid als auch das erste unsymmetrische Cyclobutan-1,3-diyl erhalten werden.^[54,55]

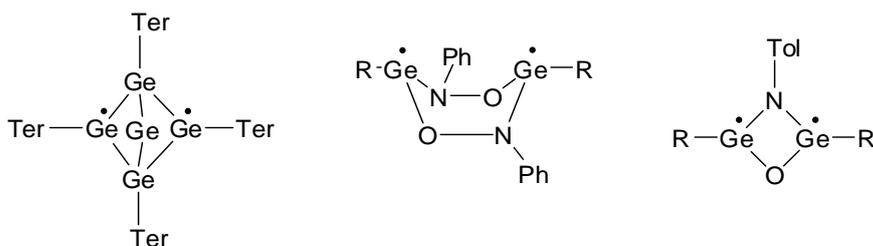


Abbildung 9. Ausgewählte Germanium-zentrierte Singulett-Biradikaloide (Ter = C₆H₃-2,6-(C₆H₂-2,4,6-Me₃)₂, R = C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)₂) aus den Arbeiten von P. P. Power.

In der Oxo-Imido-verbrückten Spezies [N(μ -GeR)₂O] (R = 2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl) beträgt der transannulare Ge–Ge-Abstand 2.728 (2) Å, was wesentlich länger als die typische Einfachbindungslänge von $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Ge–Ge}) = 2.42$ Å ist, während die zweifach NO-verbrückte Spezies [RGe(μ -ONPh)]₂ durch Ge–Ge-Abstände von 2.4731(7) (R = 2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl) bzw. 2.5403(3) Å (R = 2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,5-diisopropylphenyl) gekennzeichnet ist. Bei Letzteren handelt es sich um Abstände, die nur geringfügig gegenüber der Einfachbindungslänge vergrößert sind. Power et al. führen jedoch die intermediäre Bildung des *long-bond*-Isomers zur Begründung der hohen Reaktivität heran.

Isolobal substituierte Cyclobutandiyl-Derivate sind die wohl am ausführlichsten studierten Singulett-Biradikaloide (Abbildung 10). Das archetypische System ist das Dischwefeldinitrid, S₂N₂, das aber nur geringen Biradikalcharakter aufweist.^[56,57] Intensive Studien wurden durch das von Niecke et al. untersuchte P₂C₂-Biradikaloid ausgelöst.^[58] Im C-zentrierten Biradikaloid [ClC(μ -PMes*)]₂ beträgt der P–P-Abstand bedingt durch die geringe Ringgröße 2.521(2) Å, was die aus der Summe der Kovalenzradien erwartete Einfachbindungslänge um 0.3 Å übertrifft ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22$ Å).

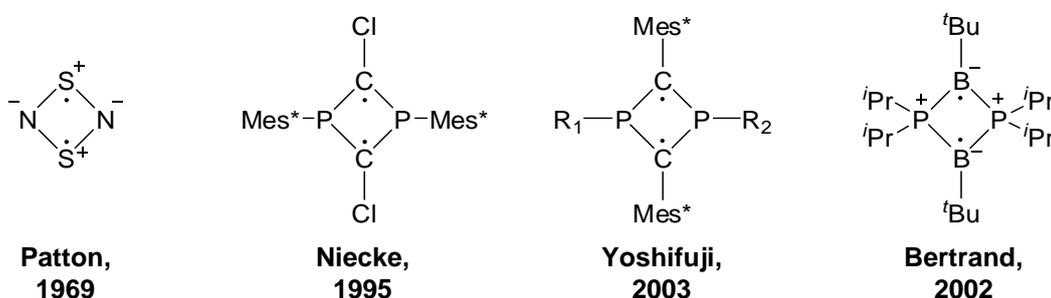


Abbildung 10. Ausgewählte Hetero-cyclobutan-1,3-diyle.

Die Folgechemie des P₂C₂-Biradikaloids wurde bereits in Hinblick auf Valenzisomerisierung und ionische Derivate wie das deprotonierte [Li(THF)_x][Me₃SiC(μ -PMes*)₂C], das protonierte [Me₃SiC(μ -PMes*)₂CH₂][AlCl₄] und das Dianion [C(μ -PMes*)]₂²⁻ untersucht.^[59,60] Eine

hohe Variabilität in der Wahl der Substituenten wurde durch die alternative Synthese von P_2C_2 -Biradikaloiden durch Yoshifuji und Ito erzielt, in der Phosphaalkine zuerst mit Lithiumorganylen und anschließend Halogenorganylen umgesetzt werden, was nicht nur Variationen der organischen Reste sondern sogar die Catenierung mehrerer Biradikaloide ermöglicht.^[61–66] Darüber hinaus konnte auch das P_2C_2 -Monoradikal dargestellt werden, indem statt eines Halogenorganyls mit Iod oxidiert wurde. Aufgrund der enormen Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind die P_2C_2 -Biradikaloide der japanischen Arbeitsgruppen durchaus für praktische Anwendungen, beispielsweise in OFETs (*organic field-effect transistor*, organischer Feldeffekttransistor) geeignet.

Auch das 2002 von Bertrand et al. dargestellte P_2B_2 -Biradikaloid bot einen ausgezeichneten Ausgangspunkt für Folgechemie: typisch radikalische Reaktivität und auch typisch ionische Reaktivität konnten beobachtet werden.^[67–72] Auch bietet das P_2B_2 -Biradikaloid einen Einblick in das Wesen der Singulett-Biradikaloide: Es existieren je nach sterischem Anspruch der organischen Substituenten cyclische geschlossenschalige *short-bond*- und offenschalige *long-bond*-Isomere mit einem P–P-Abstand von 1.89 bzw. 2.57 Å.

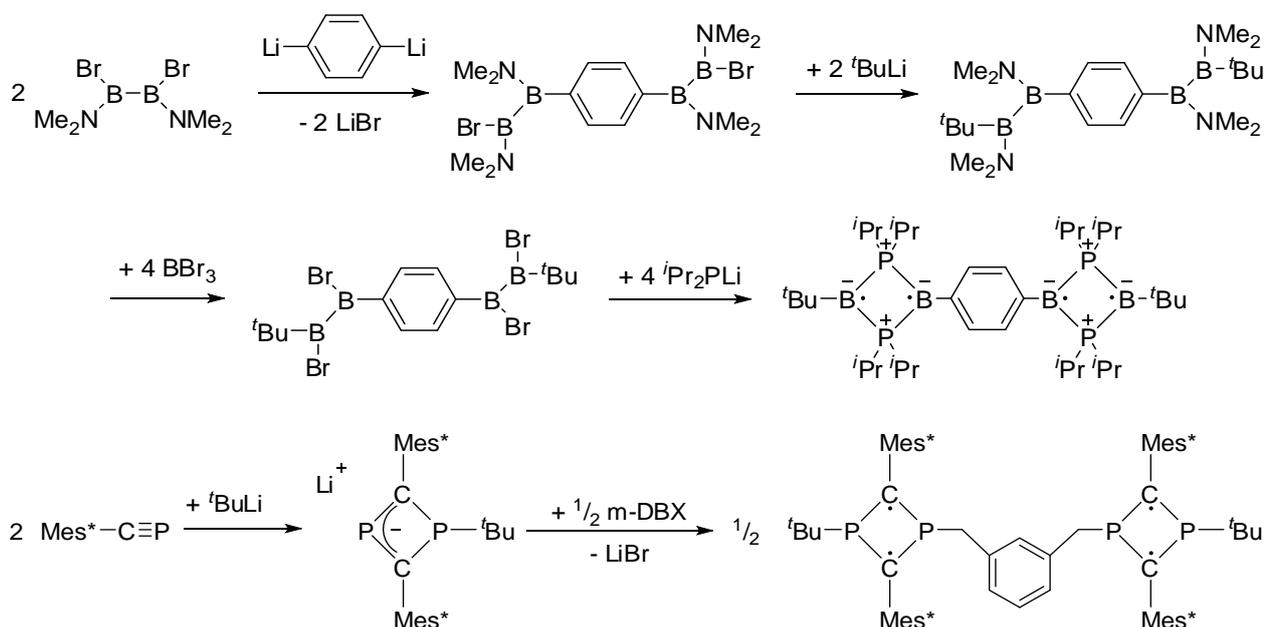


Abbildung 11. Catenierung des B_2P_2 - und P_2C_2 -Biradikaloids.

Bereits 2004 konnte die Catenierung von B_2P_2 -Biradikaloiden durch Bertrand et al. erreicht werden (Abbildung 11), wobei in Abhängigkeit der verbindenden Einheit entweder ein offenschaliges Tetradikaloid oder ein geschlossenschaliges *short-bond*-Isomer mit transannularer Bindung gebildet wurde.^[67] Ito, Yoshifuji et al. berichteten über P_2C_2 -Biradikaloide, die ausgehend von Diphosphacyclobutanid leicht funktionalisiert werden konnten.^[63,64,73–75] Durch

Umsetzung mit Di- und Trihalogenarylen konnte so auch ein Tetra- bzw. Hexaradikaloid generiert werden.^[66] Darüber hinaus konnte durch Schnepf et al. die metalloide Clusterverbindung $\text{Ge}_{14}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_5^{3-}$ synthetisiert werden, die drei biradikaloide Tetragermacyclobutandiyl-Einheiten enthält. Ein weiteres Germanium-basiertes Tetraradikaloid wurde kürzlich von Sekiguchi et al. untersucht, wobei es sich um ein Bis-pentagermapropellan handelt, in dem die beiden Propellane durch ein Spiro-Germaniumatom verknüpft sind.

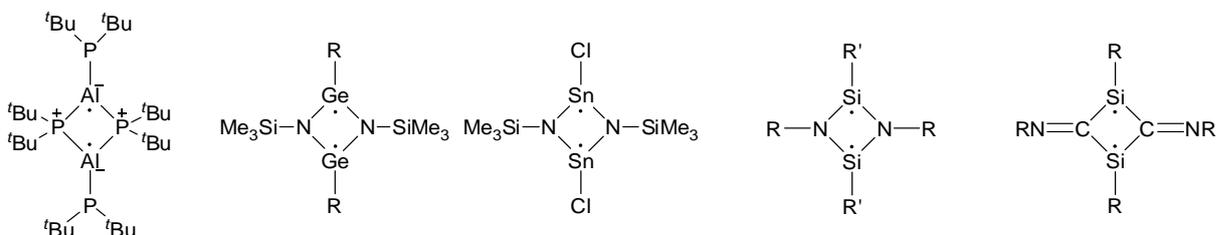


Abbildung 12. Ausgewählte isolobal substituierte Derivate des Cyclobutan-1,3-diyls.

Außer den bereits erwähnten P_2C_2 - und P_2B_2 -Cyclen konnten auch analoge Verbindungen mit verschiedenen weiteren Elementkombinationen des Typs P_2Al_2 ,^[76] Ge_2N_2 ,^[77] Sn_2N_2 ,^[78] Si_2N_2 ,^[79] und Si_2C_2 ,^[80] dargestellt und charakterisiert werden (Abbildung 12). Jedoch ist die Untersuchung der Reaktivität in vielen Fällen noch nicht Gegenstand weiterführender Studien gewesen.



Abbildung 13. Die bekanntesten 1,3-Dipnicta-2,4-diazan-1,3-diyle **1P** und **1As** (Ter = 2,6-Dimesitylphenyl).

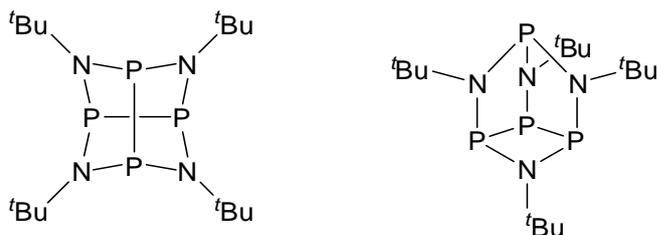


Abbildung 14. Die beiden Isomere des $\text{P}_4(\text{NR})_4$ -Käfigs (mit $\text{R} = \text{tBu}$, α -Isomer links, β -Isomer rechts).

In diesem Kontext gelang unserer Arbeitsgruppe bereits die Synthese und Isolierung von Biradikaloiden, deren zentrales Strukturelement ausschließlich aus Gruppe-15-Elementen besteht (Abbildung 13): ein 1,3-Diphospha-2,4-diazan-diyl (**1P**) und dessen schwereres Homologes, 1,3-Diarsa-2,4-diazan-diyl (**1As**).^[81,82] Diese Biradikaloide tragen lediglich zwei Substituenten am viergliedrigen Ring und sind daher für Folgechemie aufgrund verhältnismäßig geringer sterischer Hinderung besonders geeignet. Die Synthese der Dipnictadiazandiyle **1P** und **1As** gelang durch die Reduktion der Dichlordipnictadiazane in guten Ausbeuten. Sind die organischen Substituenten zu klein, kann es zur Dimerisierung der entsprechenden

Diphosphadiazandiyle kommen, wobei Käfigverbindungen des Typs $P_4(NR)_4$ entstehen.^[83] Zu diesen Käfigen existieren bislang zwei bekannte Isomere (Abbildung 14).^[84]

Die Darstellung derartiger reaktiver Spezies ist eine lohnende Herausforderung, da an kinetisch stabilisierten Singulett-Biradikaloiden Untersuchungen möglich sind, die an transienten Intermediaten nicht durchführbar sind, insbesondere die Bestimmung derer Festkörperstrukturen. Derartige Systeme bieten auch attraktive Varianten der Folgechemie. Aus vorigen Arbeiten ist bekannt, dass Dipnictadiazandiyle (**1P**, **1As**) schwere Chalcogene aktivieren können, wobei ein E_2 -Fragment ($E = S, Se, Te$) auf das Biradikaloid übertragen wird und sich [2.1.1]bicyclische Spezies bilden (Abbildung 15).^[82,85] Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von **1P** mit $KMnO_4$ [$O_2P(\mu-NTer)_2P$] lieferte, was insbesondere in Hinblick auf die zwitterionische Struktur mit unterschiedlich valenten P-Atomen bemerkenswert und für Koordinationschemie interessant ist.

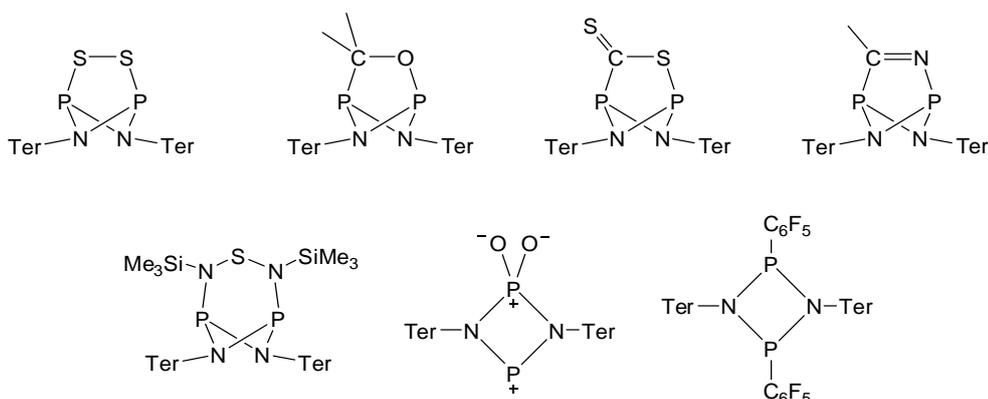


Abbildung 15. Bereits bekannte Produkte aus Reaktionen mit dem Diphosphadiazandiyl **1P**.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch Reaktion mit kleinen, ungesättigten Molekülen ebenfalls [2.1.1]Bicyclen gebildet werden, so zum Beispiel mit Kohlenstoffdisulfid, Aceton und Acetonitril. Die einzige Ausnahme war bei der Aktivierung des N,N' -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimids zu beobachten, welches zu N,N' -Überbrückung führt, die die Bildung eines [3.1.1]Bicyclus zur Folge hat.^[86] Mit $AgC_6F_5 \cdot CH_3CN$ als Oxidationsmittel konnte unter Ausfällung von elementarem Silber das Pentafluorphenyl-substituierte Diphosphadiazan [$(C_6F_5)P(\mu-NTer)_2$] generiert werden.

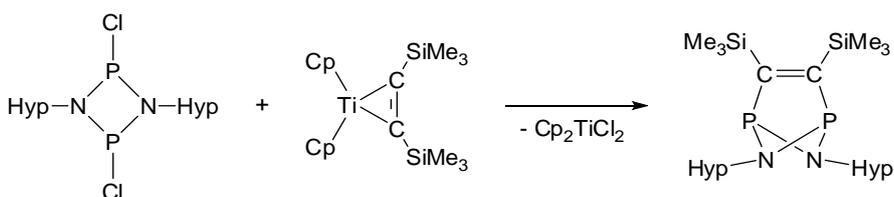


Abbildung 16. Bekannter Reduktionsversuch am Hypersilyl-substituierten Dichlordiphosphadiazan (Cp = Cyclopentadienyl).

Bei der Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ (Hyp = Tris-(trimethylsilyl)-silyl) mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ konnte ein BTMSA-überbrücktes (BTMSA = Bis(trimethylsilyl)acetylen) Diphosphadiazan isoliert werden (Abbildung 16). Es gelang jedoch nicht mit **1P** Alkine zu aktivieren.

2.2 Azadiphosphiridine und Azadiarsiridine

Azadiphosphiridine wurden erstmalig 1981 von Niecke et al. beobachtet und durch baseninduzierte Eliminierung von HF an einem linearen P=P=N-Fragment synthetisiert (Abbildung 17).^[87] Die erste Molekülstruktur eines solchen $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridins konnte im selben Jahr bestimmt werden.^[88]

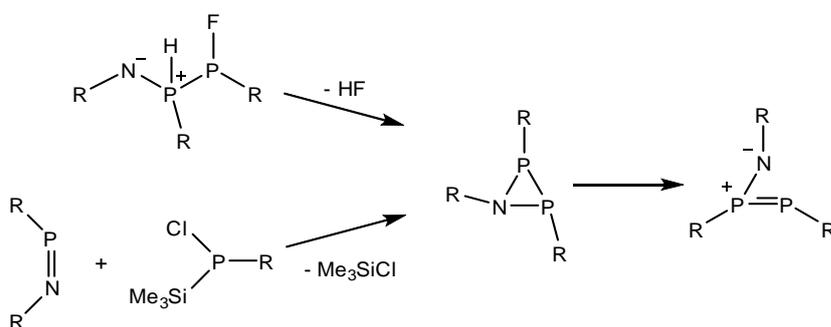


Abbildung 17. Synthesemöglichkeiten für $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine.^[89]

Die Variationsmöglichkeiten der Substituenten wurden vergrößert, als Niecke et al. einen weiteren synthetischen Zugang fanden, indem Phosphan-diyle mit Iminophosphanen abgefangen wurden.^[90,91] Die Autoren nahmen die intermediäre Bildung eines Iminodiphosphens an, das durch die Zugabe katalytischer Mengen HMPTA (Hexamethyl-phosphorsäuretriamid) zu einem $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridin isomerisiert wurde. Später konnten Niecke et al. diese Reaktivität umkehren und selektiv Ringöffnungsreaktionen von $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridinen zu Iminodiphosphanen durchführen (Abbildung 17).^[89] Metallkoordinierte $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine wurden von Niecke et al., Danopoulos et al. und Roesky et al. untersucht.^[92–95]

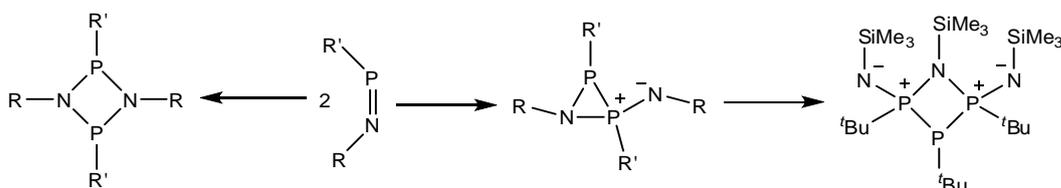


Abbildung 18. Oligomerisierung von Iminophosphanen.

Weiterhin konnten Niecke et al. auch über die ersten $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridine berichten, die durch die Dimerisierung von Iminophosphanen mit geeignetem Substitutionsmuster in einer

[2+1]Cycloaddition erzeugt wurden (Abbildung 18). Dabei wurde nicht das thermodynamisch stabilere [2+2]Cycloadditionsprodukt, ein Cyclodiphosphadiazan, gebildet, sondern das kinetische Produkt, das auch durch Zugabe von Lewis- oder Brønsted-Säure zum thermodynamischen isomerisiert werden konnte.^[96–98] Wichtige Beiträge zu spektroskopischen Untersuchungen von Azadiphosphiridinen lieferten Wrackeyer et al. und Gudat et al.^[99,100] $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridine können durch ein drittes Äquivalent Iminophosphan sogar zu einem Triphosphazan reagieren (Abbildung 18).^[101] Durch Umsetzung von Phosphonium-Kationen mit Iminophosphanen konnte das bislang einzige ionische Azadiphosphiridin durch Sanchez et al. generiert werden (Abbildung 19).^[102]

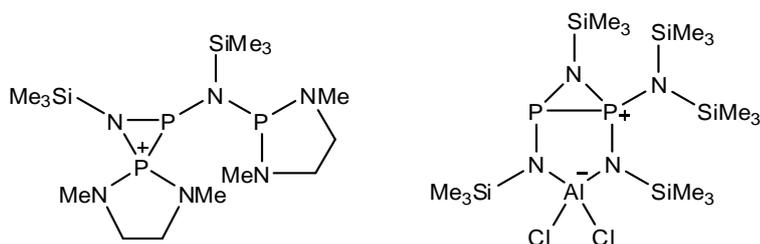


Abbildung 19. (Zwitter)Ionische Azadiphosphiridine.

In einer jüngeren Studie berichteten Burford et al. über das erste [3.1.0]bicyclische $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridin, das formal durch die Reaktion zweier Äquivalente des persilylierten Iminophosphans $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}(\text{SiMe}_3)$ mit AlCl_3 unter Eliminierung eines Äquivalents Me_3SiCl erzeugt wurde (Abbildung 19).^[103] Dieses Azadiphosphiridin ist in wenigstens zweierlei Hinsicht bemerkenswert, da der P–P-Abstand der für Azadiphosphiridine kürzeste ist und die J_{PP} -Kopplung die schwächste ($^1J_{\text{PP}} = -91 \text{ Hz}$, $-63 \text{ }^\circ\text{C}$; $^1J_{\text{PP}} = -94 \text{ Hz}$, $+37 \text{ }^\circ\text{C}$).

Studien über dreigliedrige Heterocyclen, die zwei Arsen-Atome enthalten, sind rar, insbesondere, wenn das dritte Atom ein Hauptgruppenelement ist. Es existieren bislang drei Publikationen zu As_2S - und As_2C -Heterocyclen, von denen lediglich ein Metall-kordinierter As_2S -Ring kristallografisch charakterisiert werden konnte.^[104–106]

2.3 Gruppe-15-Radikale

Stabile Radikale von Hauptgruppenelementen haben in jüngster Vergangenheit große Aufmerksamkeit auf sich gezogen (Abbildung 20). Die Kenntnis derartiger Verbindungen wurde von P. P. Power^[107] und kürzlich, mit Fokus auf Carben-substituierten Radikalen, von G. Bertrand in Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[108] Ausgewählte Beispiele für Bor-,^[109–113] Kohlenstoff-,^[114,115] Stickstoff-^[116] und Silicium-zentrierte^[117,118] Radikale können in der Literatur gefunden werden. Unlängst gelang Beckmann et al. auch die Oxidation von Dichalcogeniden und die anschließende Isolierung der Radikalkationen.^[119]

Der Kuban-artige Radikalcluster $[\text{Me}_3\text{SiNP}(\mu^3\text{-N}^t\text{Bu})_3\{\mu^3\text{-Li}(\text{thf})\}_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), der von Chivers et al.^[120] untersucht, und der Vanadium-Komplex $[\text{P}\{\text{NV}[\text{N}(\text{Np})\text{Ar}]_3\}_2]$ ($\text{Np} = \text{CH}_2^t\text{Bu}$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$),^[121] über den Cummins et al. berichteten, sind prominente Beispiele für Metallkomplexe, die P-Radikalzentren beinhalten. Durch thermisch induzierte Bindungsbrüche bzw. -bildungen konnte die Bildung bzw. Rekombination von P-Radikalen in verschiedenen Diphosphanen und ihren schweren Homologen beobachtet werden.^[122–127] Sterisch anspruchsvolle Arene boten genug kinetische Stabilisierung, um die Radikale, die durch die Oxidation von Triarylphosphanen,^[128] Tetraaryldiphosphanen^[129] oder auch Phosphaalkenen^[130] erhalten wurden, an der Dimerisierung zu hindern. Darüber hinaus konnten Dipnictene um ein Elektron reduziert und Dipnictane oxidiert werden, um die entsprechenden Radikationen zu erhalten.^[131,132]

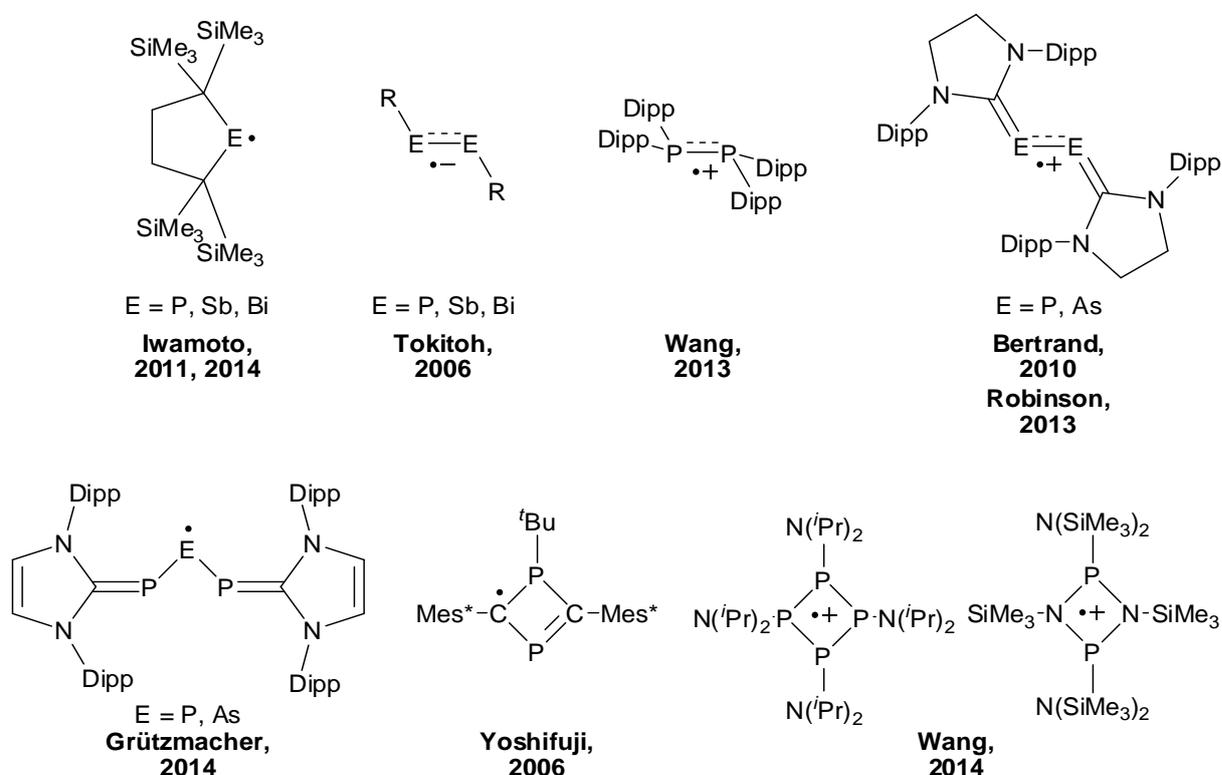


Abbildung 20. Bekannte stabile Gruppe-15-Radikale.

Carben-substituierte Gruppe-15-Radikale wie das NHC-stabilisierte P_2 -Radikalkation wurde durch Bertrand et al. untersucht.^[133–136] Das schwerere Homologe As_2 -Radikalkation konnte durch Robinson et al. dargestellt werden. Erst kürzlich gelang Grützmaier et al. die Synthese NHC-substituierter P_3 - und PAsP -Radikale.^[137] Darüber hinaus wurden Radikalverbindungen, die das Cyclobutan-Gerüst als Grundstruktur aufweisen, durch Ito, Yoshifuji et al.^[65,138] im Fall des Diphosphacyclobutans und Wang et al. im Fall von cyclischen Diphosphadiazanen und Tetraphosphanen, untersucht.^[139]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Neue Diphosphadiazandiyle: Variation des organischen Substituenten

Zu Beginn dieser Arbeit war das durch Terphenylreste stabilisierte **1P** das einzig bekannte stabile Diphosphadiazandiyl. Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ ließen die intermediäre Bildung von $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachten (Quintett, 322.1 ppm, $^1J_{\text{PN}} = 43.5$ Hz), jedoch gelang die Isolierung zunächst nicht, auch wenn sie inzwischen durch die Arbeitsgruppe Schulz realisiert werden konnte.^[86] Die Reduktion des monomeren Mes^*NPCl zur Generierung von $[\text{P}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$ war bislang nicht erfolgreich ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri}(tert\text{-butyl})\text{phenyl}$). Mit den Resten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-}$ und Dmp ($\text{Dmp} = 2,6\text{-Dimethylphenyl}$) wurden Käfigverbindungen des Typs $[(\text{RN})_4\text{P}_4]$ detektiert, in beiden Fällen wurde jeweils das β -Isomer isoliert und kristallisiert.^[140]

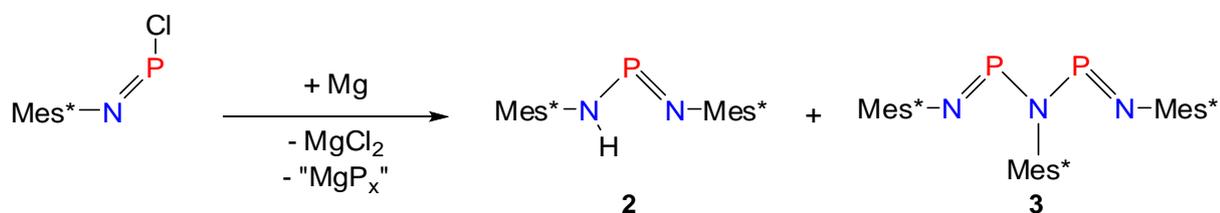


Abbildung 21. Reduktion des Imino-chlor-phosphans $\text{Mes}^*\text{-N}=\text{P}-\text{Cl}$ unter Bildung von **2** und **3**.

Zunächst wurden die Versuche zur Reduktion von Mes^*NPCl mit Magnesium fortgeführt (Abbildung 21). Die dunkelrote Reaktionsmischung zeigte zwei Singulett-Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum (306 (breit), 271 ppm). Als die Isolierung beider Spezies zunächst scheiterte, wurden Trapping-Versuche mit Diphenylacetylen oder Schwefel unternommen. In beiden Fällen wurde keine Reaktion des Alkins bzw. Schwefels beobachtet. Beide Verbindungen konnten schließlich isoliert werden, die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie brachte Klarheit über deren Identität: Es handelte sich um $\text{Mes}^*\text{NPN}(\text{H})\text{Mes}^*$ (**2**) und das 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadien (**3**, Abbildung 21 und Abbildung 22). Die Verbindungen sind aus Arbeiten von Niecke et al. bereits bekannt, zur letzteren fehlte bislang lediglich die Molekülstruktur.^[141,142] Die Molekülstruktur von **3** weist, wie auch von Niecke et al. für $[(\text{Mes}^*\text{NP})_2\text{NMe}]$ gefunden, *cis*- und *trans*-Konfiguration an je einer $\text{P}=\text{N}$ -Bindung auf. Ein Unterschied ist in der Konformation der Mes^* -Gruppen zu finden, denn während bei **3** ein terminaler Substituent in der N-P-N-P-N -Ebene liegt, stehen bei der literaturbekannten Struktur beide Mes^* -Reste orthogonal zu dieser Ebene. Die P-N -Bindungslängen sind bei **3** durch den sterischen Anspruch der Mes^* -Substituenten etwas aufgeweitet. Auch bei stöchiometrischer Reduktion von Mes^*NPCl mit KC_8 bildete sich ein Gemisch: Neben dem Edukt wurden **2** und **3** beobachtet,

darüber hinaus jedoch auch noch mehrere andere Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, die auf die Bildung von cyclischen Spezies mit mehreren P-Atomen hindeuten (ausgewählte Signale, δ in ppm: 97 (dd, $J = 255, 21$ Hz); -320 (t, $J = 213$ Hz); -60 (t, $J = 210$ Hz)), aber nur mit sehr geringer Intensität auftraten.

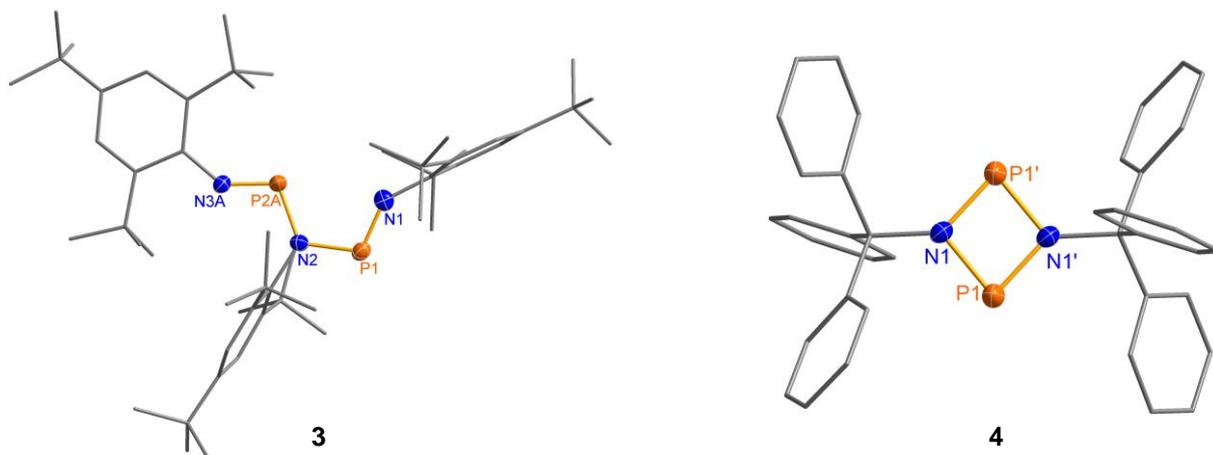


Abbildung 22. Molekülstruktur von **3** (links) und **4** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**3**) P1–N1 1.535(2), P1–N2 1.706(2), N2–P2A 1.746(2), P2A–N3A 1.534(3), N1–P1–N2 106.1(1), P1–N2–P2A 117.4(1), N3A–P2A–N2 108.4(2); (**4**) P1–P1' 2.591(3), P1–N1' 1.704(4), P1–N1 1.710(4), N1–P1–N1' 81.3(2), P1–N1–P1' 98.7(2).

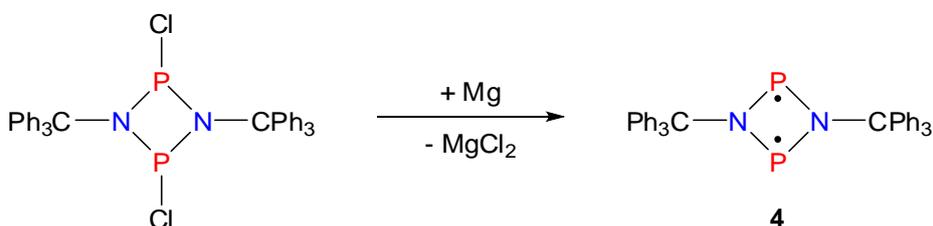


Abbildung 23. Darstellung des Trityl-substituierten Diphosphadiazandiyls (**4**, Trityl = Triphenylmethyl). Mes* ist als Substituent offenbar nicht zur Stabilisierung des N_2P_2 -Biradikaloids geeignet. Daher wurden weitere Versuche zur Synthese des Trityl-substituierten Biradikaloids $[\text{P}(\mu\text{-NCPh}_3)]_2$ unternommen (Abbildung 23). Die Ausgangsverbindung, $[\text{ClP}(\mu\text{-NCPh}_3)]_2$, wurde nach einer in der Arbeitsgruppe Schulz entwickelten Syntheseroute dargestellt.^[143] Die Reduktion des Dichlor-diphosphadiazans mit Magnesium war analog zur Terphenyl-Verbindung möglich und führte zum intensiv gelben Biradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-NCPh}_3)]_2$ (**4**). Jedoch ist das Produkt in allen gängigen organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich, sodass für Folgechemie ausreichende Mengen nicht auf einfache Weise zu erhalten waren. Kristallisiert werden konnte **4** aus Dichlormethan, wobei aber bereits nach 24 h bei -40 °C geringe Mengen von $[\text{ClP}(\mu\text{-NCPh}_3)]_2$ co-kristallisieren. Aus Fluorbenzol gelang die Kristallisation von reinem **4** als Fluorbenzol-Solvat (Abbildung 22). Für Folgechemie ist dieses Biradikaloid besonders in einer Hinsicht interessant: Die zu erwartende Labilität der C–N-Bindung könnte durch

reduktive Abspaltung des Trityl-Rests die Synthese des $[N_2P_2]^{2-}$ -Dianions ermöglichen. Dagehingehende Versuche mit Natriumhydrid oder elementarem Kalium waren jedoch nicht erfolgreich. Im Fall des Hydrids wurde Tritylamin erhalten. Die Umsetzung von $[P(\mu-NCPH_3)]_2$ mit Kalium liefert in polaren Solventien wie DME sehr schnell eine tiefrote Lösung. Versuche, das rote Produkt zu isolieren, scheiterten bislang. Die äußerst empfindliche Spezies verursacht jedoch ein Signal im EPR-Spektrum ($g = 2.003$, s), was auf die Bildung eines Radikalanions hindeutet. Für die Abspaltung des organischen Rests ist möglicherweise das Silyl-Analogon des Trityl-Rests, $(Ph)_3Si-$, besser geeignet, da sich Silyl-Reste verhältnismäßig einfach durch Fluoridquellen abspalten lassen.

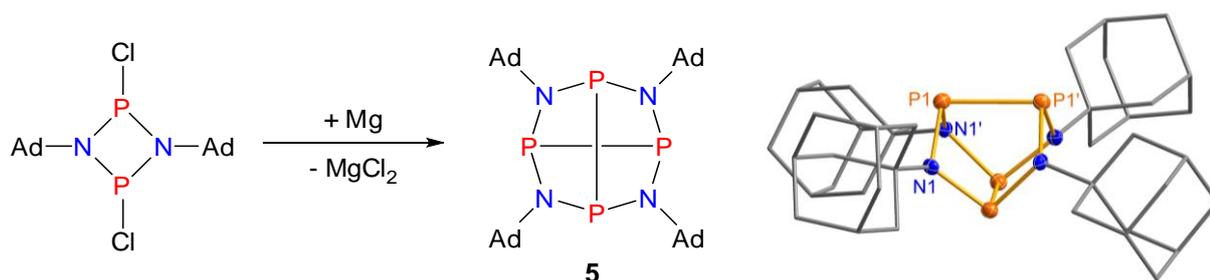


Abbildung 24. Links: Die Reduktion des Adamantyl-substituierten Dichlordiphosphadiazans führt zur Bildung des α -Isomers des $[P_4(NR)_4]$ -Käfigs (**5**). Rechts: Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–P1' 2.328(2), P1–N1' 1.712(3), P1–N1 1.750(2), N1–P1–N1' 95.99(8), N1–P1–P1' 95.54(9).

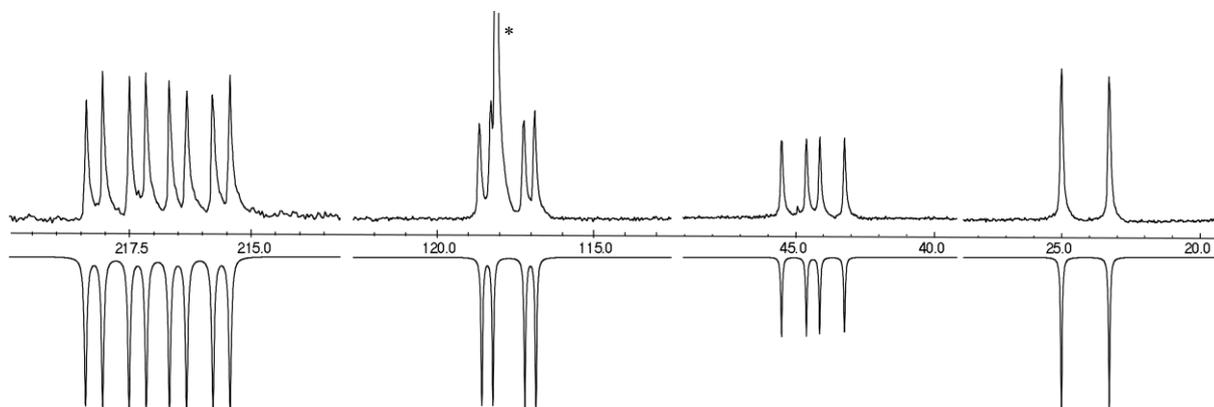


Abbildung 25. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[ClP(\mu-NAd)]_2$ mit Mg (gemessenes Spektrum oben, simuliertes unten; das mit * markierte Singulett bei 118 ppm ist **5** zuzuordnen).

Die Reduktion des Adamantyl-dichlordiphosphadiazans $[ClP(\mu-NAd)]_2$ durch Magnesium führt zur Bildung des α - $[(AdN)_4P_4]$ -Käfigs (**5**). Bei der Reduktion konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie ein Intermediat beobachtet werden, das ein ABCD-Spinsystem besitzt (Abbildung 25), dessen Identität jedoch nicht aufgeklärt werden konnte, da das System binnen 24 h vollständig zu **5** abreagiert. Denkbar sind verschiedene cyclische N_4P_4 -Spezies, die möglicherweise auch noch $MgCl_2$ abspalten können, oder auch Verbindungen, in denen eine $N=P$ -Doppelbindung vorliegt.

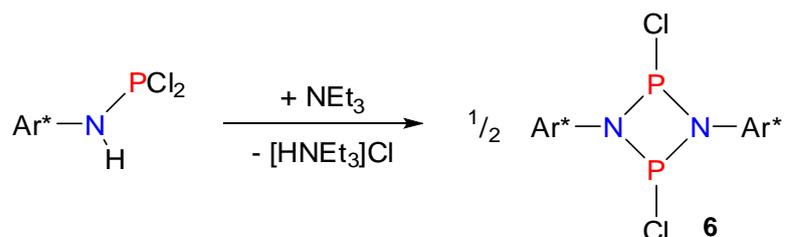


Abbildung 26. Darstellung des Aryl*-substituierten Dichlor-diphospha-diazans **6**.

Die Variation der organischen Reste wurde mit Ar* (Ar* = 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl) abgeschlossen (Abbildung 26). Auch hier ist das Problem die Schwerlöslichkeit der entstehenden Verbindungen. Bereits das Dichlor-diphosphadiazan [ClP(μ -NAr*)]₂ (**6**) ist so schwer löslich, dass die Isolierung nicht gelang und nur NMR- und Massenspektren die Existenz belegen ($\delta(^{31}\text{P}) = 282.9$ ppm; $m/z = 1008$ [M]⁺, 973 [M-Cl]⁺).

3.2 Schwere Dipnictadiazandiyle: $[\text{Sb}(\mu\text{-NTer})_2]$ und $[\text{Bi}(\mu\text{-NTer})_2]$

Besonderes Interesse lag an der Synthese der schweren Interpnictogen-Biradikaloide $[\text{Sb}(\mu\text{-NTer})_2]$ und $[\text{Bi}(\mu\text{-NTer})_2]$. Die Darstellung der entsprechenden Dichlordipnictadiazane war erst kürzlich optimiert worden, sodass sie in für Folgechemie attraktiven Ausbeuten dargestellt werden konnten.^[144,145]

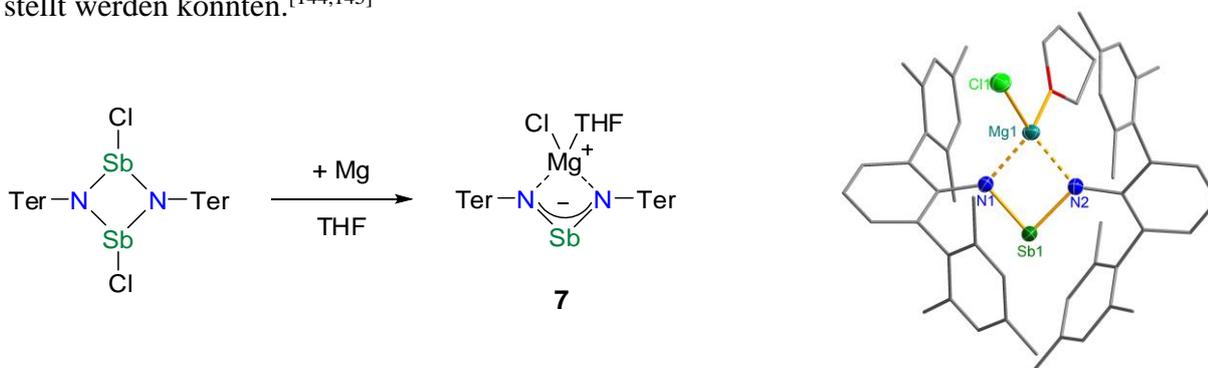


Abbildung 27. Reduktion des Dichlor-distibadiazans mit Magnesium. Rechts: Molekülstruktur von **7**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb1–N1 1.963(1), Sb1–N2 1.971(1), Mg1–N1 2.080(1), Mg1–N2 2.092(2), N1–Sb1–N2 85.97(6).

Die Reduktion von $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2]$ wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln unter Verwendung verschiedener Reduktionsmittel durchgeführt. Die Darstellung der Zielverbindung, des Distibadiazandiyls **1Sb**, gelang nicht. Selbst durch verhältnismäßig milde Reduktionsmittel wie $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$, das Benzophenon-Radikalanion oder auch starke wie K oder KC_8 kann $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2]$ reduziert werden. Die Reduktion mit Magnesium läuft überraschenderweise wesentlich langsamer ab als die des leichteren Homologen $[\text{ClAs}(\mu\text{-NTer})_2]$. Eine hohe Polarität des Lösemittels ist dafür notwendig: In Diethylether läuft die Reduktion sehr langsam ab, während in THF, DME und Mischungen aus THF und Toluol (1:1) innerhalb von 48 h eine Reaktion beobachtet werden konnte. Die zu Beginn gelbe Lösung wird zunächst grün und schlägt schließlich in einen tiefblauviolettten Farbton um. Daraus konnte jedoch lediglich das Bis-terphenylimino-antimonid $[(\text{TerN})_2\text{Sb}]\text{MgCl}\cdot\text{THF}$ isoliert werden (**7**, Abbildung 27), das seinerseits eine interessante Verbindung, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von Dipnictadiazanen oder entsprechenden offenkettigen Isomeren (Verbindungen des Typs $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{SbECl}_2$ mit $\text{E} = \text{As}, \text{Bi}$; cf. Kap. 3.4.3), ist.

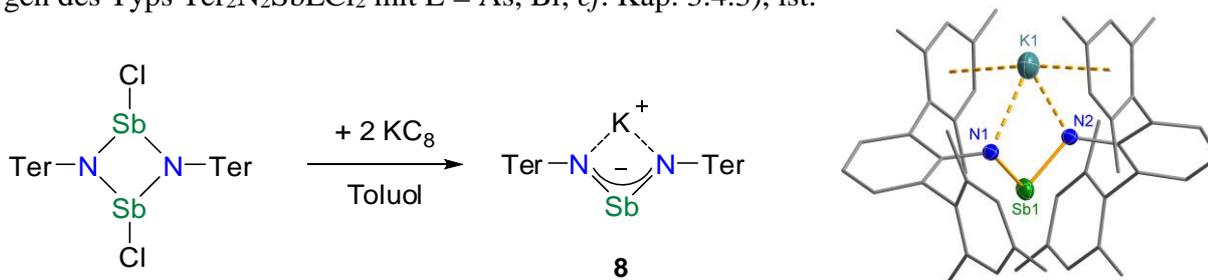


Abbildung 28. Reduktion des Dichlor-distibadiazans $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2]$ mit Kalium oder Kaliumgraphit. Rechts: Molekülstruktur von **8**, die die Konnektivität der Atome belegt.

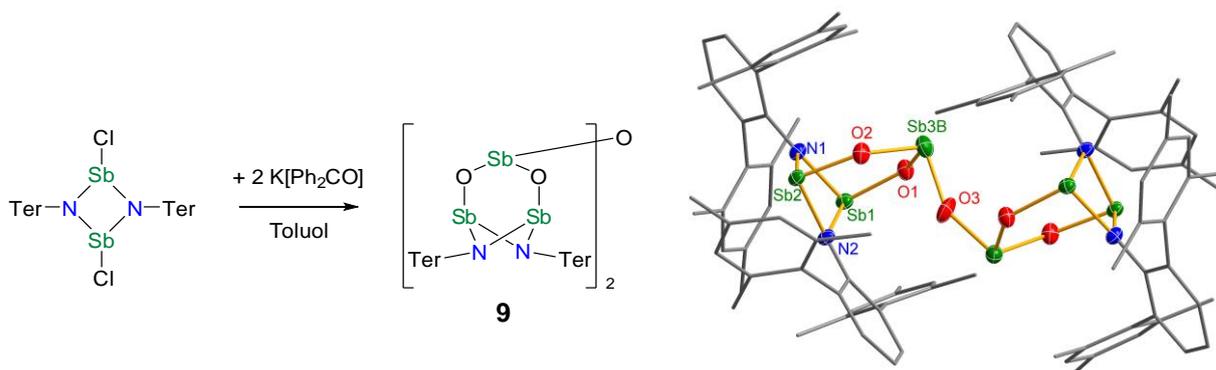


Abbildung 29. Reduktion des Dichlor-distibadiazans mit dem Benzophenon-Ketylradikal führt zur Bildung von **9**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb1–Sb2 3.1820(3), Sb1–N1 2.055(2), Sb1–N2 2.072(2), Sb2–O2 1.944(2), Sb3A–O3 1.921(5), N1–Sb1–N2 77.79(9), O3–Sb3A–O2 97.1(2).

Auch mit K oder KC_8 als Reduktionsmittel konnte lediglich das überreduzierte Produkt, das Bis-terphenylimino-antimonid (**8**), in geringer Ausbeute isoliert werden (Abbildung 28). Unter Verwendung des Ketyl-Radikals als Reduktionsmittel konnte die bis-bicyclische Verbindung **9** in geringer Ausbeute isoliert werden (Abbildung 29).

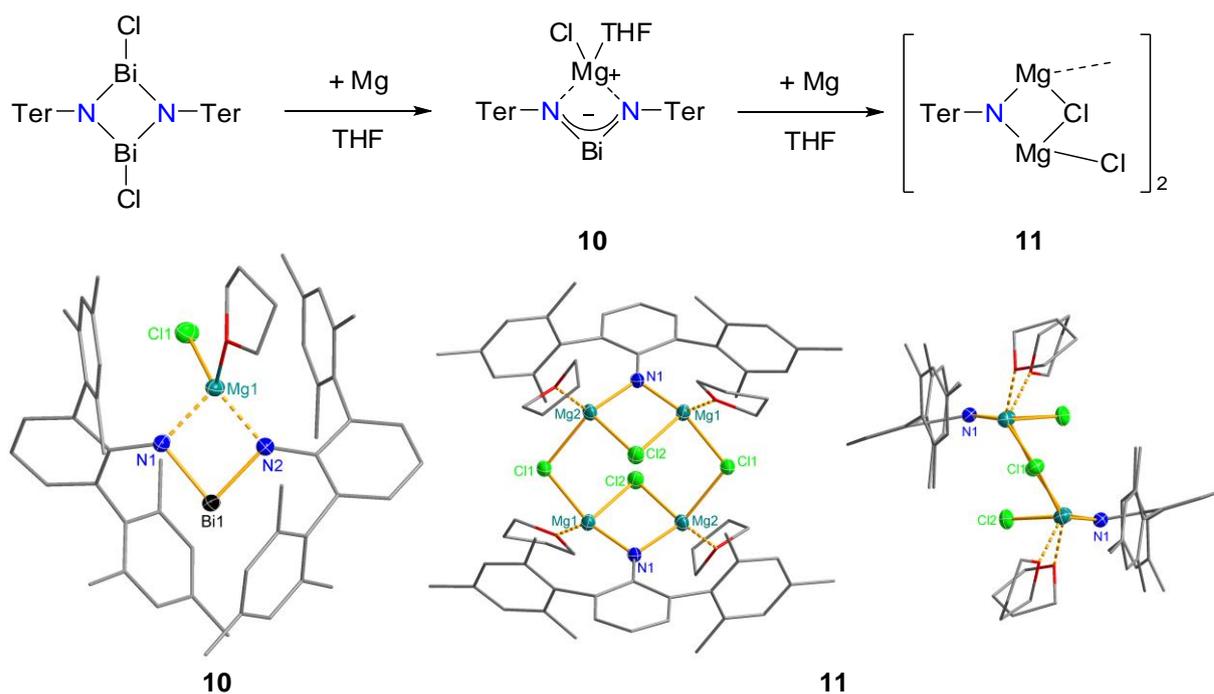


Abbildung 30. Reduktion des Dichlor-dibismadiazans mit Magnesium zu **10** und **11**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**10**) Bi1–N1 2.075(2), Bi1–N2 2.086(2), Mg1–N1 2.070(2), Mg1–N2 2.078(2), N1–Bi1–N2 82.78(8); (**11**) Mg1–Mg2 3.043(2), Mg1–N1 1.980(3), Mg2–N1 1.984(3), Mg1–Cl1 2.405(1), Cl2–Mg2 2.459(1), Cl2–Mg1 2.439(1), Cl1–Mg2 2.423(1), Mg1–N1–Mg2 100.3(1).

Ebenso führte die Reduktion des Dichlor-dibismadiazans $[\text{ClBi}(\mu\text{-N-Ter})_2]$ mit Magnesium nicht zur Bildung eines stabilen Biradikaloids. Die Reduktion mit Magnesium in THF lief schneller ab als beim Dichlor-distibadiazan und resultierte in einer sehr dunklen, blaugrünen Lösung, in der auch ein schwarzer Feststoff suspendiert war. Nach 12-stündiger Reaktionszeit

und anschließender Extraktion mit Benzol wurden zunächst farblose Kristalle erhalten, die als das MgCl_2 -Addukt des Mangelium-Terphenylimids (**11**) identifiziert werden konnten. In einer zweiten Kristallfraktion gelang im Anschluss die Isolierung des intensiv farbigen blaugrünen Bis-terphenylimino-bismutids $[(\text{TerN})_2\text{Bi}]\text{MgCl}\cdot\text{THF}$ (**10**, Abbildung 30). Es kann also leicht zur Überreduktion sowohl des Biradikaloids, als auch des bereits überreduzierten Bis-terphenylimino-bismutids kommen.

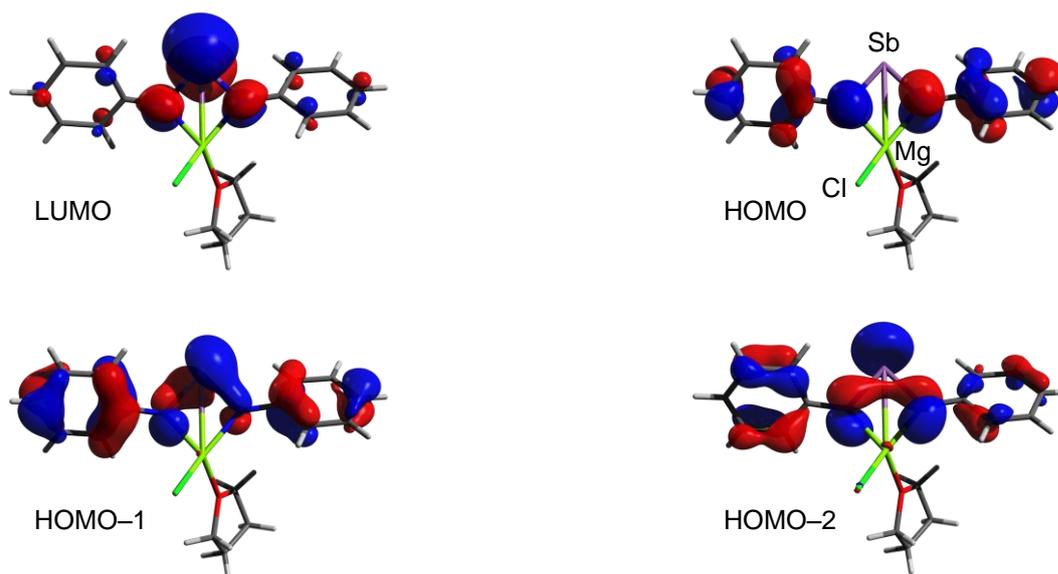


Abbildung 31. Grenzorbitale (LUMO oben links bis HOMO–2 unten rechts) von **7** (Modell mit Phenylresten).

Strukturell sind die Verbindungen **7** und **10** durch kurze N–Sb- (Sb1-N1 1.963(1), Sb1-N2 1.971(1), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 2.11 \text{ \AA}$) bzw. N–Bi-Bindungen (Bi1-N1 2.075(2), Bi1-N2 2.086(2), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Bi}) = 2.22 \text{ \AA}$) sowie spitze N–Sb–N- und N–Bi–N-Winkel (N1-Sb1-N2 85.97(6), N1-Bi1-N2 82.78(8) $^\circ$) gekennzeichnet. Weiterhin konnte durch quantenchemische Rechnungen die Ursache für die starke Farbigkeit der Anionen ermittelt werden (λ_{max} : **7** 585, **10** 455, 697 nm): Die drei langwelligsten Übergänge liegen im sichtbaren Bereich (HOMO→LUMO, HOMO–1→LUMO, HOMO–2→LUMO, Abbildung 31). Sie alle führen zur Populierung eines Orbitals, das die größten Koeffizienten an einem am p-Orbital des schweren Pnictogens senkrecht zur N_2EMg -Ebene besitzt. Da dieses Orbital im Grundzustand nicht besetzt ist, gleichzeitig aber ein *in-plane*-Donororbital vorhanden ist (HOMO–2), sind diese Verbindungen prinzipiell Carbenanaloge mit kleiner HOMO–LUMO-Lücke, die durch σ -Hin- und π -Rückbindung Metalle komplexieren könnten.

9 besitzt ein Distibadiazan-Grundgerüst, das in seinen Bindungslängen (Sb1-N1 2.055(2), Sb1-N2 2.072(2), Sb2-N1 2.061(2), Sb2-N2 2.096(2) \AA) dem Dichlor-distibadiazan $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2]$ ähnelt (2.051(2), 2.063 (2) \AA). Darüber hinaus treten charakteristisch kurze

Sb–O-Bindungen (Sb1–O1 1.972(2), Sb2–O2 1.944(2), Sb3A–O3 1.921(5), Sb3A–O2 1.936(3), Sb3A–O1 1.942(3) Å) und spitze N1–Sb–N2-Winkel auf (N1–Sb1–N2 77.79(9), N1–Sb2–N2 77.11(9)°).

Das Terphenylimid **11** weist sehr kurze Mg–N-Abstände auf (1.984(3), 1.980(3), *cf.* 2.070(2), 2.078(2) Å in **10**). Darüber hinaus tritt eine interessante Koordinationsgeometrie für die MgCl-Einheiten auf, in der zwei planare NMg₂Cl-Vierringe vorliegen (Mg–Cl 2.439(1), 2.459(1) Å), deren Ebenen durch ein weiteres μ^2 -verbrückendes Cl-Atom über etwas kürzere Mg–Cl-Kontakte verknüpft sind (2.405(1), 2.423(1) Å).

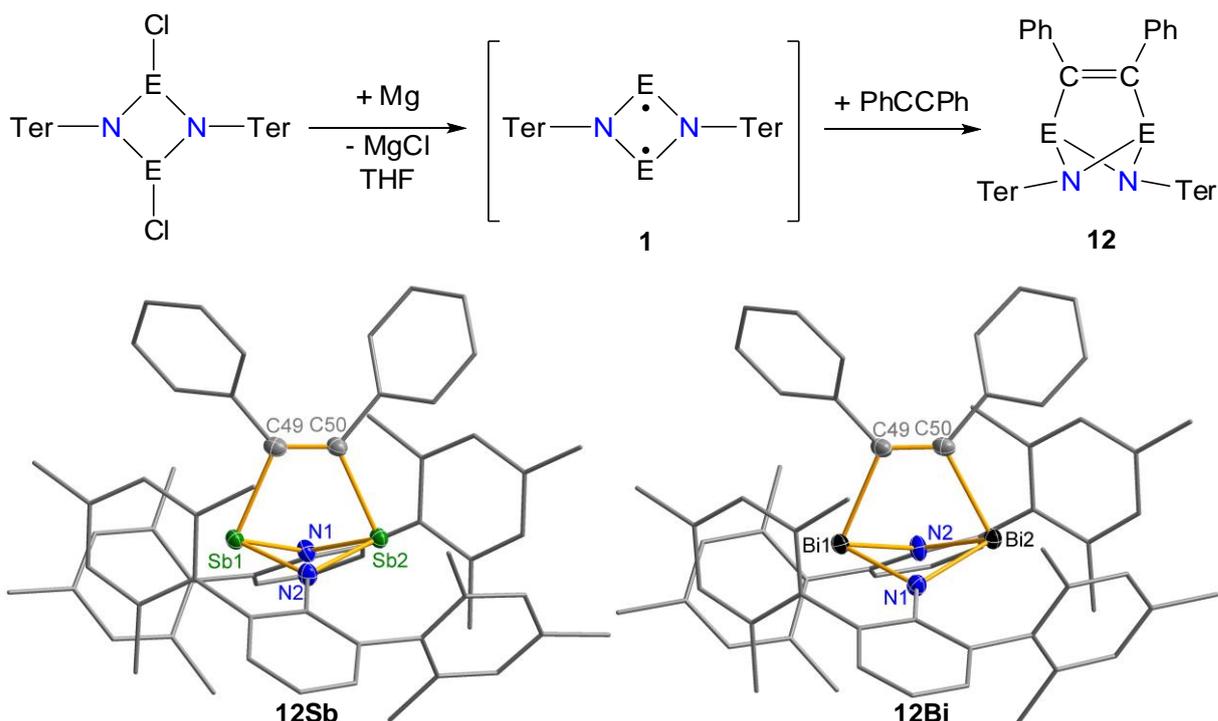


Abbildung 32. Abfangprodukte **12Sb** und **12Bi**, die die intermediäre Existenz des Distiba- und Dibisma-diazandiyls belegen. Unten: Molekülstruktur von **12Sb** und **12Bi**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**12Sb**) Sb1–Sb2 3.0921(3), Sb1–C50 2.223(2), Sb2–C49 2.218(2), C49–C50 1.326(4), C50–C49–Sb2 113.6(2), C49–C50–Sb1 113.2(2); (**12Bi**) Bi1–Bi2 3.2761(2), Bi1–C49 2.324(2), Bi2–C50 2.319(2), C49–C50 1.327(3), C50–C49–Bi1 114.5(2), C49–C50–Bi2 115.07(2).

Theoretische Studien sagen aufgrund von CASSCF-Rechnungen einen stärkeren Biradikalcharakter β für das Distibadiazandiyl **1Sb** und das Dibismadiazandiyl **1Bi** voraus (43% bzw. 47%), als er für **1P** und **1As** gefunden wurde (25%, 33%, *cf.* Kap. 5.1). Der Beweis der intermediären Existenz von **1Sb** und **1Bi** gelang durch Bildung von Abfangprodukten mithilfe von Tolan als Biradikalfänger (Abbildung 32).

Die Reduktion der Dichlor-dipnictadiazane in Gegenwart von Acetylen oder Diphenylacetylen liefert die gewünschten [2.1.1]bicyclischen Spezies **12Sb** und **12Bi**, die ohne Anwesenheit eines Reduktionsmittels nicht gebildet werden. Deren Struktur wird in Kap. 3.3.4 vergleichend mit den leichteren Homologen diskutiert. Möglicherweise gelingt die Synthese und

Isolierung des Distiba- und des Dibismadiazandiyls mit anderen organischen Substituenten, die noch besser für sterische und elektronische Stabilisierung der schweren Radikalzentren sorgen können.

3.3 Derivatisierung von $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ (**1P**) und $[As(\mu\text{-N}Ter)]_2$ (**1As**)

3.3.1 Metallkomplexe

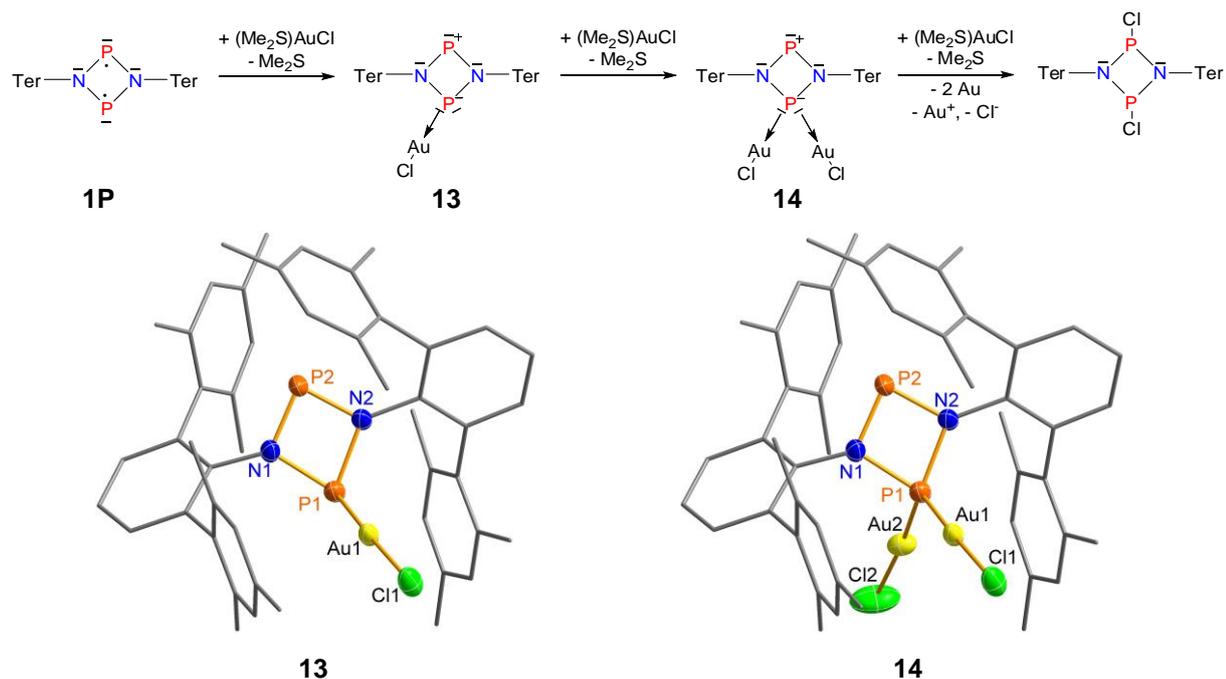


Abbildung 33. Komplexierung von **1P** mit $(Me_2S)AuCl$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.599(2) Au1–P1 2.224(2), Au2–P1 2.117(2), Au1–Cl1 2.307(2), Au2–Cl2 2.275(5), P2–N1 1.648(5), P2–N2 1.660(5), P1–N1 1.777(5), P1–N2 1.781(5), N1–P1–N2 78.0(2), N1–P2–N2 85.2(2).

Phosphane sind generell gute Liganden für weiche Metallzentren. Auch **1P** sollte über Elektronenpaare verfügen, die zur Koordination von Metallen genutzt werden können. Die Wahl der Metallkomplexquelle fiel auf $(Me_2S)AuCl$, da Gold(I) bevorzugt lineare Komplexe ausbildet, wodurch sterische Hinderung durch die Terphenyl-Reste im Gegensatz zu anderen typischen Reagenzien wie $Fe_2(CO)_9$ oder $Mo(CO)_6$ wenig ins Gewicht fallen sollte. Die Umsetzung von **1P** mit $(Me_2S)AuCl$ lieferte zunächst je nach Stöchiometrie **13** oder **14** (Abbildung 33). In polaren Lösungsmitteln wie THF waren die Komplexe gut löslich, in aromatischen überraschend schlecht. Nachteilig auf die Lebensdauer der Komplexe wirkte sich sowohl eine hohe Polarität des Lösungsmittels als auch überschüssiges $(Me_2S)AuCl$ aus, denn nach einigen Tagen bildete sich unweigerlich $[ClP(\mu\text{-N}Ter)]_2$ und ein Goldspiegel an der Kolbenwand. Streubel et al. untersuchten mit theoretischen Methoden Komplexe von Gruppe-15-Biradikaloiden.^[146] Unerwarteterweise koordinierten hier beide $AuCl$ -Fragmente an das

selbe Phosphoratom, sodass ein Isomer des Komplexes erhalten wurde, das nicht vorausgesagt war. Die Erklärung liefert die Sterik: Im Gegensatz zu den beiden Cl-Atomen im $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ ist das Au-Atom wesentlich größer, sodass bereits durch die Koordination des ersten Au-Atoms sich beide Terphenyle auf der dem Au-Atom abgewandten Seite schon sehr nahe kommen, was die Koordination in *trans*-Position unmöglich macht. Dass dennoch ein zweites AuCl-Fragment koordiniert werden kann, ist ungewöhnlich, denn somit wird aus dem Biradikaloid **1P** durch Koordination ein Zwitterion gebildet. Die Ladungsverteilung zeigt für **13** zwei annähernd gleich geladene P-Atome (P 0.63, P(Au) 0.76 *e*), wohingegen bei **14** ein wesentlich deutlicherer Unterschied auftritt (P 0.72, P(Au) 1.19 *e*).

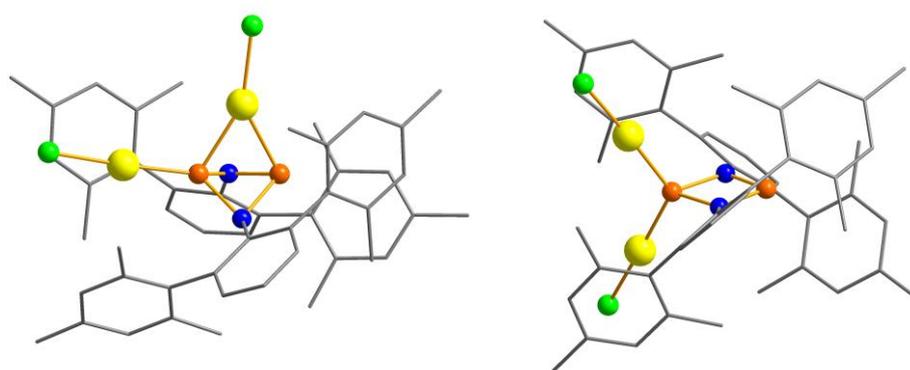


Abbildung 34. Stabile berechnete Isomere von **14**.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Daten zu **13** und **14** (δ in ppm, Ladung in *e*, Abstand in Å).

	13	14
$\delta(^{31}\text{P})$ (beob.)	290.6, 307.3 (156 Hz)	285.7, 330.8 (26.0 Hz)
$\delta(^{31}\text{P})$ (theor.)	271.5, 286.9	253.8, 336.0
Ladung P	+0.63, +0.76	+0.72, +1.19
Ladung Au	-0.31	-0.30, -0.30
Ladung Cl	-0.39	-0.36, -0.36
P–P-Abstand	2.654	2.633
P–Au-Abstand	2.271	2.239, 2.239
(Au)P–N-Abstand	1.786, 1.803	1.812, 1.812
P–N-Abstand	1.681, 1.698	1.670, 1.671

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der AB-Spinsysteme von **13** und **14** liegen in Übereinstimmung mit berechneten Werten im typischen Bereich für zweifach koordinierten Phosphor: **13** besitzt wie auch **14** ein AB-Spinsystem (**13** 290.6, 307.3 ppm, $|J_{\text{PP}}| = 156$ Hz; **14** 285.7, 330.8 ppm, $|J_{\text{PP}}| = 26.0$ Hz, Tabelle 1). Auffällig sind dabei die deutlich unterschiedlichen J_{PP} -Kopplungskonstanten, die darauf hindeuten, dass bei **13** wesentlich stärkere transannulare Wechselwirkungen auftreten als bei **14**. Auch Kupfer(I)-chlorid besitzt die notwendige lineare

Struktur, um ein geeignetes Komplexfragment zur Koordinierung von **1P** zu bilden. Tatsächlich läuft eine Reaktion von **1P** mit CuCl in Benzol ab, die zur Bildung paramagnetischer Spezies und einer deutlich roten Lösung führt. Isoliert werden konnten jedoch nach kurzer Zeit lediglich das Bis-terphenyl-dichlor-diphosphadiazan [CIP(μ -N Ter)]₂ und ein schwarzer, amorpher Niederschlag. DFT-Berechnungen wurden zur Unterstützung der praktischen Befunde herangezogen. Mögliche Gold-Komplexe, in denen die Radikalzentren formal eine oxidative Addition an AuCl durchlaufen, sind für eine AuCl-Einheit keine Minima auf der Energiehyperfläche. Ist bereits einmal AuCl terminal koordiniert, kann das zweite η^2 -artig von beiden P-Atomen koordiniert werden, jedoch ist dieses Isomer um 151 kJ mol⁻¹ ungünstiger als das gefundene, zweifach terminal koordinierte (Abbildung 34).

3.3.2 Re(pseudo)halogenierung

Die Funktionalisierung von Diphosphadiazanen war schon seit längerem Gegenstand von Untersuchungen.^[147] Im Wesentlichen spielen zwei synthetische Ansätze entsprechend der Triebkraft eine Rolle: Die Bildung von stabilen, flüchtigen Trimethylsilylspezies, z. B. Triflat oder Chlorid, oder die Fällung von Silberchlorid oder -iodid.^[145,148]

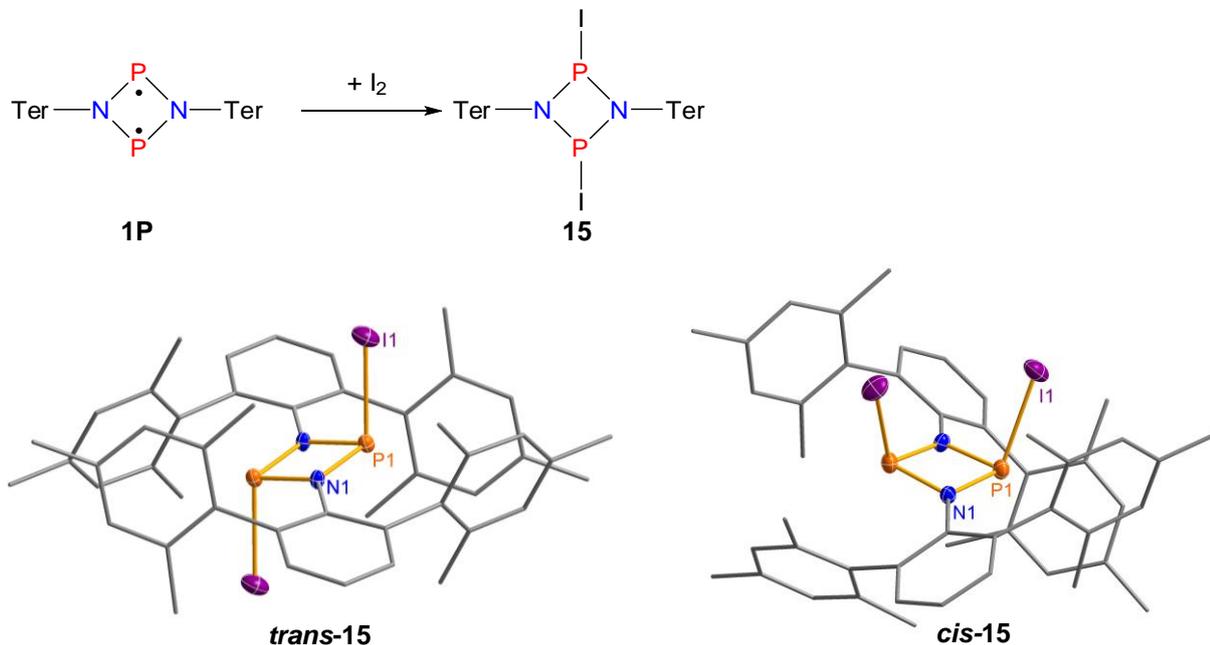


Abbildung 35. Direkte Iodierung von **1P**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (*cis*-**15**) I1–P1 2.579(1), P1–P1' 2.617(2), N1–P1–I1 111.5(1), N1'–P1–I1 94.3(1), I1–P1–P1' 103.60(3); (*trans*-**15**) P1–I1 2.557(1), P1–P1 2.623(2), N1–P1–I1 103.4(1), N1'–P1–I1 99.7(1), I1–P1–P1' 105.30(7).

Durch Reoxidation des Diphosphadiazandiyls **1P** ist nun eine weitere Möglichkeit erschlossen: Die Umsetzung mit elementarem Iod lieferte in guten Ausbeuten das Diioddiphosphadiazan **15** (Abbildung 35). **15** ist insbesondere für weitere Halogenaustauschreaktionen mit Sil-

bersalzen interessant, da dabei die Fällung von AgI als besonders starke Triebkraft auftritt. Die Molekülstrukturen weisen für polarisierte Einfachbindungen übliche P–N-Bindungslängen auf (*trans* 1.725(4), 1.727(4), *cis* 1.746(3), 1.706(3) Å). Die P–I-Bindungen besitzen eine Länge von 2.579(1) (*cis*) und 2.557(1) Å (*trans*), wobei das *cis*-Isomer durch die Abstoßung beider I-Atome etwas verzerrt ist (I–P–I-Winkel 26.99(5)°). Weiterhin ist die $\nu(\text{P–I})$ -Schwingung gut im Raman-Spektrum zu beobachten: Sie ist etwa zehnmal so intensiv wie die nächststärkste Bande und wurde bei 296 cm⁻¹ gefunden, was in der typischen Größenordnung für P–I-Schwingungen liegt (*cf.* PI₃ 325, 303 cm⁻¹) und gut mit der beim bereits bekannten [IP(μ -NDipp)] gefundenen $\nu(\text{P–I})$ -Schwingung bei 306 cm⁻¹ übereinstimmt.^[149]

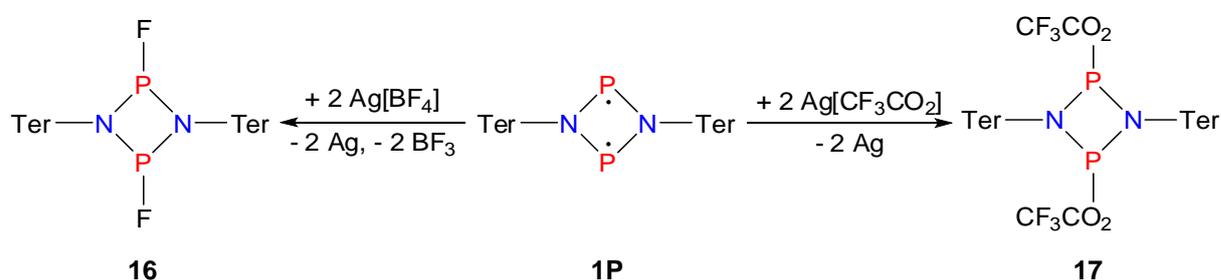


Abbildung 36. Reoxidation mit Silbersalzen führte zu den Diphosphadiazanen **16** und **17**.

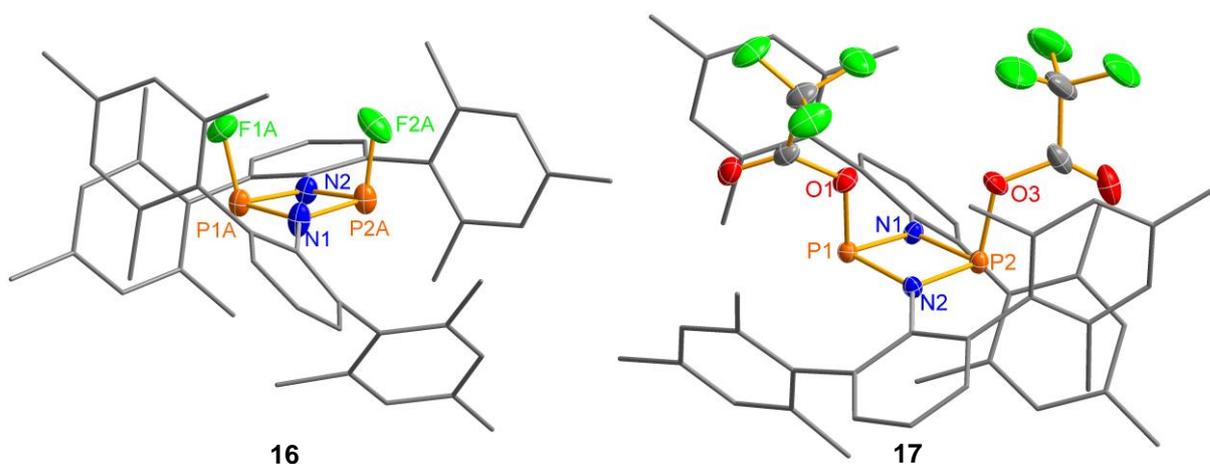


Abbildung 37. Molekülstruktur von **16** und **17**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**16**) P1A–P2A 2.609(1), P1A–F1A 1.603(2), P2A–F2A 1.608(2), F1A–P1A–P2A 100.53(8); (**17**) P1–P2 2.6063(3), P1–O1 1.7308(8), P2–O3 1.7394(9), O1–P1–P2 95.58(3), O3–P2–P1 96.63(3).

Weiterhin ist die Reoxidation auch direkt mit Silbersalzen möglich (Abbildung 36). So reagierte **1P** mit AgBF₄ unter Zersetzung des Anions zum Difluordiphosphadiazan **16** und entsprechend mit Ag(O₂C₂F₃) zum Bis(trifluoroacetat)diphosphadiazan **17**. In beiden Fällen (**16** und **17**) kristallisierte das *cis*-Isomer (Abbildung 37). Beide Strukturen weisen das Diphosphadiazan-Gerüst auf, wobei die P–F-Bindungslängen von **16** und die P–O-Bindungslängen von **17** erwartungsgemäß stark polarisiert sind (**16** P1A–F1A 1.603(2), P2A–F2A 1.608(2),

17 P1–O1 1.7308(8), P2–O3 1.7394(9) Å). Phosphorazide sind besonders spannend im Hinblick auf mögliche photolytische Zersetzung des Azids unter Bildung des Nitridophosphorans [NP(μ -NTer) $_2$ PN]. Eine geeignete Route zur Synthese des Diazidodiphosphadiazans **18** ist die Umsetzung von **1P** mit AgN $_3$ (Abbildung 38). Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Silbersalzes lief die Reaktion jedoch, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, nur sehr langsam ab und war bei Raumtemperatur auch nach 24 h noch nicht abgeschlossen. Bei 60 °C war der Umsatz innerhalb von 24 h vollständig, allerdings ist die Erhöhung der Temperatur wenig wünschenswert, da das gebildete Diazid **18** sich langsam thermisch und photolytisch zersetzte. Eine elegante Route zur Lösung dieses Problems liegt im Einsatz von Hg(N $_3$) $_2$, das spürbar besser löslich ist und zu einer wesentlichen Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, sodass innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur vollständiger Umsatz erzielt werden konnte. Weiterhin ist auch die Umsetzung von **15** mit AgN $_3$ möglich und gerade in Hinblick auf absolute Chloridfreiheit des Produkts eine gute Alternative.

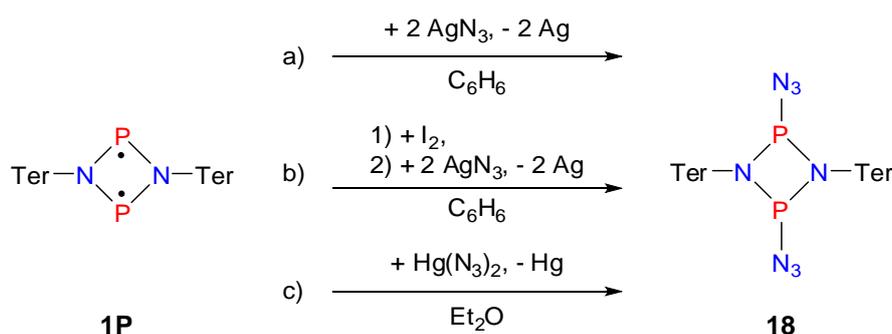


Abbildung 38. Drei Darstellungsmöglichkeiten von $[(\text{N}_3)\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**18**) ausgehend von **1P**.

Azid-Gruppen besitzen charakteristische N–N-Streckschwingungen, von denen die asymmetrische in Bezug auf Raman- und IR-Spektroskopie von Interesse besonderem sind. In **18** treten zwei Azid-Einheiten auf, sodass ein gleichphasiger (2102 cm^{-1} , Raman-aktiv) und ein gegenphasiger Kopplungsmodus (2092 cm^{-1} , IR-aktiv) beobachtet wird. Die Werte liegen im typischen Bereich für kovalente Azide und sind etwas kleiner als die im kationischen $[(\text{N}_3)\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ (Raman 2144 ; IR 2142 cm^{-1}) beobachteten und als die vom kovalenten Trimethylsilyl-azid (Raman 2138 ; IR 2132 cm^{-1}). Sowohl das *cis*- als auch *trans*-Isomer von **18** zeigen die für kovalente Azide typische *trans-bent*-Struktur (Abbildung 39). Die P–N $_{\alpha}$ -Bindungslängen liegen im Bereich von $1.772(2)$ bis $1.87(1)$ Å, wobei die im *cis*-Isomer vorliegenden wieder etwas länger sind als die des *trans*-Isomers, während die unterschiedlichen N $_{\alpha}$ –N $_{\beta}$ ($1.21(2)$ - $1.23(1)$ Å) und N $_{\beta}$ –N $_{\gamma}$ -Bindungslängen ($1.127(4)$ - $1.136(3)$ Å) charakteristisch für kovalent gebundene Azide sind. Entsprechend liegen die P–N $_{\alpha}$ –N $_{\beta}$ -Winkel bei annähernd 120° ($114.4(3)$ - $116.6(6)^\circ$), wohingegen die N $_{\alpha}$ –N $_{\beta}$ –N $_{\gamma}$ -Winkel fast 180° erreichen

(173.5(3) - 174.3(3)°). Experimente zur Thermolyse und Photolyse von **18** lieferten leider keinen Hinweis auf die Bildung eines stabilen Nitridophosphorans ($\delta(^{31}\text{P}^{\text{V}})$, theor.) -41 für $[(\text{N}_3)\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{PN}]$, -72 ppm für $[\text{NP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$. Durch Photolyse ließ sich nur unselektive Zersetzung unter Braunfärbung der ursprünglich farblosen Lösung feststellen, während Thermolyse in mäßiger Ausbeute **1P** regenerierte.

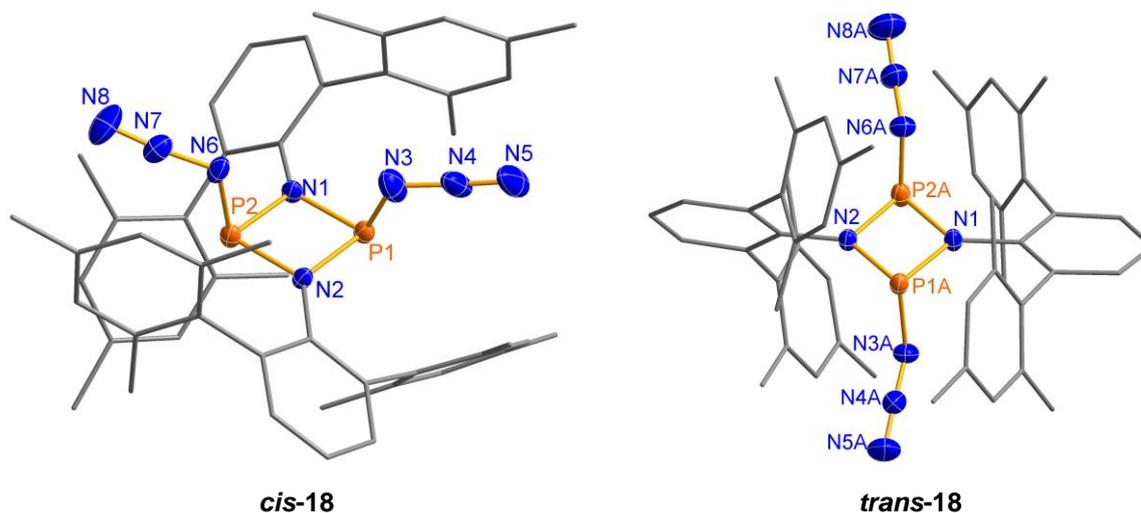


Abbildung 39. Molekülstruktur von **18**, $[(\text{N}_3)\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (*cis-18*) P1–N3 1.87(1), N3–N4 1.21(2), N4–N5 1.127(4), P2–N6 1.799(5), N6–N7 1.251(4), N7–N8 1.136(3), N5–N4–N3 169.1(7), N8–N7–N6 173.8(4), N4–N3–P1 110(1), N5–N4–N3 169.1(7); (*trans-18*) P1A–P2A 2.6090(6), P1A–N3A 1.772(2), P2A–N6A 1.782(2), N3A–N4A 1.226(3), N4A–N5A 1.130(3), N6A–N7A 1.228(2), N7A–N8A 1.130(3), N4A–N3A–P1A 115.4(2), N5A–N4A–N3A 174.3(3).

Alle vorgestellten Diphosphadiazane liegen im typischen Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomer vor, von denen jeweils das *cis*-Isomer weniger weit tieffeldverschoben im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet wird, was mithilfe von DFT-Rechnungen bestätigt wurde (Tabelle 2). Schweratoms substitution führt dabei zu einer Hochfeldverschiebung, wohingegen elektronenziehende Substituenten Tieffeldverschiebung verursachen; im Gegensatz dazu wurde bei P^{V} -Derivaten, den Bisiminohalogenphosphoranen $[(\text{Mes}^*\text{N})_2\text{PX}]$, ein gegenläufiger Trend beobachtet (X = Cl -18.5 , Br -30.2 , I -42.9 ppm).^[150]

Tabelle 2. ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **15** ($[\text{IP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$), **16** ($[\text{FP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$), **17** ($[(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$), **18** ($[(\text{N}_3)\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$) und $[(\text{NC})\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ (^{19}F -NMR-Daten in Klammern, das Verhältnis ist als *trans:cis* angegeben).^[151–153]

	15	16	17	18	$[(\text{NC})\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$	$[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$	$[\text{FP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$
<i>cis</i>	267.3	202.9 (–32.3)	215.3	185.8	159.3	227.4	165.5 (–23.2)
<i>trans</i>	296.7	249.8 (–33.5)	247.6	242.3	174.4	264.1	247.9 (–36.4)
Verhältnis	1:0.39	1:1.7	1:3.4	1:0.25	1:0.39	1:0.33	100% <i>cis</i>

Difluordiphosphadiazan **16** weist ein AA'XX'-Spinsystem auf (Abbildung 40), das in guter Übereinstimmung mit dem beim literaturbekannten Bis-*tert*-butyl-difluordiphosphadiazan ist, welches von Nixon et al. und Niecke et al. untersucht wurde.^[152,153] Sowohl ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Verschiebungen sind ähnlich, als auch die ¹J_{PF}-Kopplung (**16** *cis* –1228, *trans* –1208; [FP(μ-N^tBu)]₂ *cis* –1181, *trans* –1171 Hz).

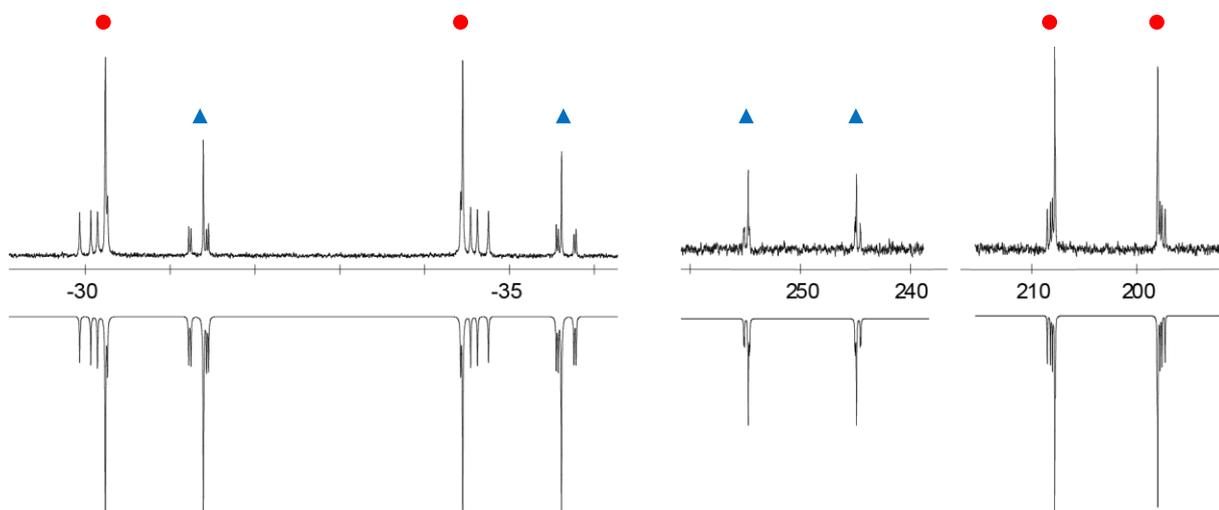
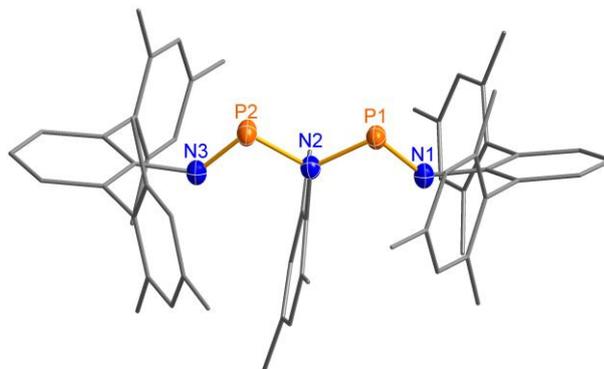
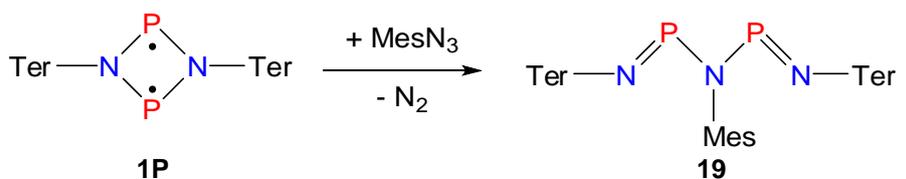


Abbildung 40. ¹⁹F- (links) und ³¹P-NMR-Spektren (rechts) von [FP(μ-NTer)]₂ (**16**, *cis* ●, *trans* ▲; gemessenes Spektrum oben, simuliert unten).

3.3.3 Doppelbindungsaktivierung

Organische Azide tragen in ihrer N₃-Einheit aktivierbare Doppelbindungen. Wird eine N=N-Bindung im Sinne eines 1,2-Angriffs aktiviert, so sollte es zur Bildung eines [2.1.1]Heterobicyclus kommen. Allerdings wurde bei organischen Aziden der 1,3-Angriff häufiger beobachtet. So wurde ein entsprechender, durch einen 1,3-Angriff an Phosphor-Zentren gebildeter N3P-Heterocyclus als Intermediat der Staudinger-Reaktion diskutiert.^[154] Weiterhin konnte der 1,3-Angriff in Cycloadditionsreaktionen zur Synthese von Lewis-Säure-stabilisierten Tetrazapnictolen [R–N₄E→X] (E = P, As, Sb; X = GaCl₃, CPh₃⁺, B(C₆F₅)₃) ausgenutzt werden.^[155–157] Die Hoffnung bei der Aktivierung von Aziden war, ein hochgespanntes [1.1.1]Bicyclopentan zu erhalten, das in Brückenkopfpositionen P-Atome besitzt und als verbrückende Elemente über N-Brücken verfügt. Die Umsetzung von **1P** mit Trimethylsilylazid läuft auch bei thermischer Anregung (70 °C in Benzol) nicht ab. Im Gegensatz dazu reagiert **1P** bereitwillig mit Mesitylazid (MesN₃, Abbildung 41), wobei sofort bei Zugabe des Azids unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Lösung behält eine gelb-orange Farbe bei; das Produkt **19** zeigt aber im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei +296.0 ppm.



19

Abbildung 41. Umsetzung von **1P** mit MesN_3 . Unten: Molekülstruktur von **19**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.541(1), P1–N2 1.697(1), P2–N3 1.538(1), P2–N2 1.702(1), N1–P1–N2 103.63(7), N3–P2–N2 103.80(7).

Die Festkörperstruktur belegt, dass eine Ringöffnung stattgefunden hat und es zur Bildung des Triaza-diphospha-pentadiens **19** gekommen ist. Das macht die scharfe ^{31}P -NMR-Resonanz ungewöhnlich, denn verwandte Systeme wurden bereits von Niecke et al. untersucht und weisen bei Raumtemperatur durch intramolekulare Dynamik breite ^{31}P -NMR-Resonanzen auf (cf. Verbindung **3**, Kap. 3.1).^[141] Die Ursache muss im unterschiedlichen Verhalten von Mes^* - und Ter-Substituenten liegen. Ter ist wesentlich weitreichender sterisch anspruchsvoll, während Mes^* extremen sterischen Druck auf das erste Atom am Substituenten ausübt; daher ist davon auszugehen, dass die Dynamik im Fall von **19** bei Raumtemperatur noch nicht angeregt ist.

Berechnungen zum Reaktionsablauf legen verschiedene Reaktionspfade offen, wobei allerdings nur wenige der Übergangszustände lokalisiert werden konnten (Abbildung 42). Zunächst gibt es drei Möglichkeiten für den Angriff des Azids am Phosphor: (i) Es kommt zur Bildung einer [2.1.1]bicyclischen Spezies durch Doppelbindungsaktivierung (**B**), (ii) es kann zur Bildung eines Staudinger-artigen spirocyclischen N_3P -Intermediats kommen (**C**), oder (iii) molekularer N_2 wird konzertiert beim Angriff abgespalten, sodass ein P-Atom einen exocyclischen Imino-Substituenten trägt (**D**). (ii) ist energetisch sehr ungünstig, führt aber abgesehen davon zwanglos zum Iminophosphoran-Intermediat (**D**). Zu diesem gelangt man aber auch durch (i), wodurch der Weg über das Vierring-Intermediat unwahrscheinlich erscheint, sofern das α -N-Atom zugänglich ist, was die Erklärung dafür liefert, warum die Ak-

tivierung von Me_3SiN_3 nicht erfolgreich war. Ebenso führt vom [2.1.1]Bicyclus **B** kein sinnvoller Reaktionspfad in Richtung des gefundenen Produkts.

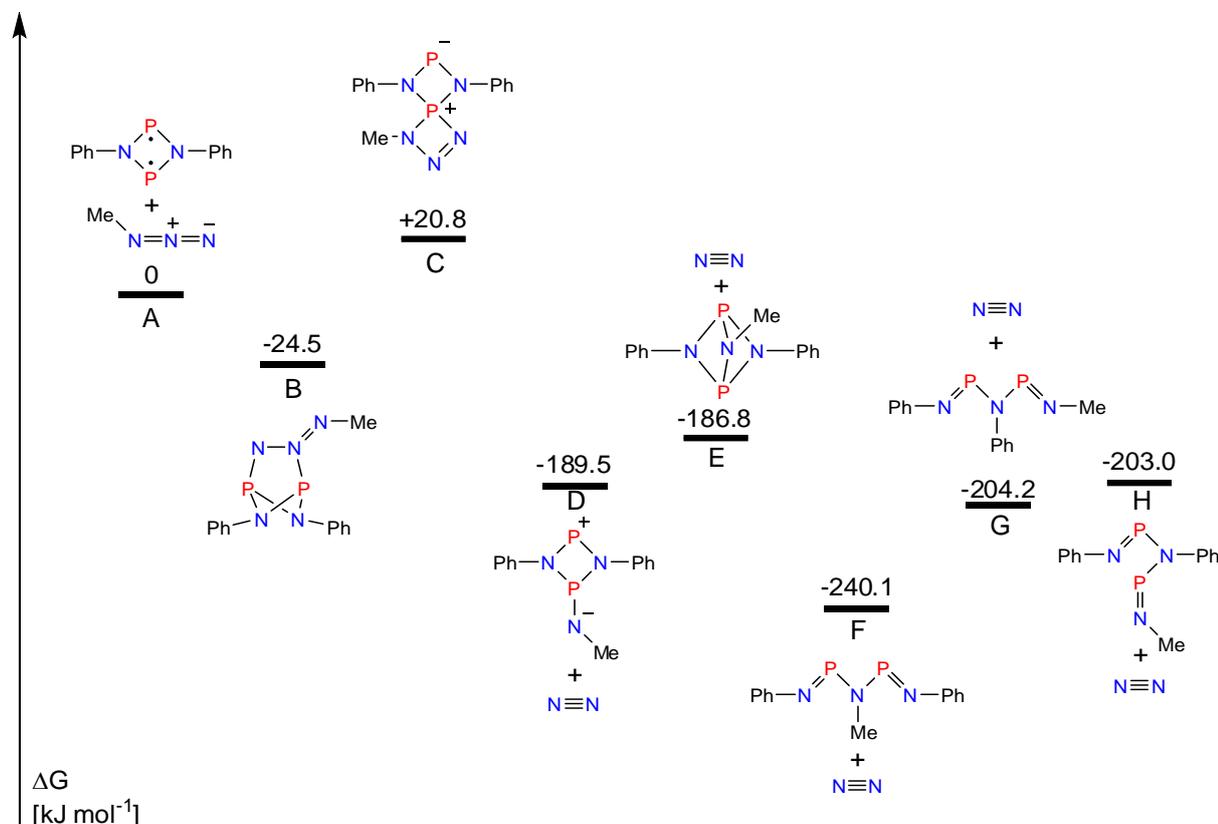


Abbildung 42. Berechnete Intermediate zur Bildung von **19** durch die Umsetzung von **1P** mit MeN_3 am Modell $[\text{P}(\mu\text{-NPh})]_2$ und MeN_3 . Die Energieskala ist auf die Ausgangsstoffe referenziert und nicht maßstabsgetreu.

In der Folge wird dann anschließend ein [1.1.1]Heterobicyclus (**E**) gebildet, der die beiden P-Atomen als Brückenköpfe enthält. **E** ist aber aufgrund der hohen Ringspannung ebenfalls nicht stabil und es werden wiederum sterischem Druck folgend zwei gegenüberliegende P–N-Bindungen geöffnet, was zur Bildung des Pentadiens führt (**F** - **H**). Im Falle von **19** ist der Substituent des Azids der mit dem geringsten sterischen Anspruch, sodass er ausschließlich in zentraler und die beiden Terphenyl-Gruppen in terminaler Position gefunden werden. Die Molekülstruktur von **19** (Abbildung 41) ist durch eine planare NPNPN-Einheit gekennzeichnet (Torsionswinkel $-175.85(8)$, $-176.96(8)^\circ$). Die äußeren P–N-Bindungen entsprechen Doppelbindungen, während die inneren polarisierte Einfachbindungen sind (P1–N1 1.541(1), P1–N2 1.697(1), P2–N2 1.702(1), P2–N3 1.538(1) Å). Die innere C–N-Bindung ist kürzer als die beiden äußeren (N1–C1 1.405(2), N2–C25 1.450(2), N3–C34 1.407(2) Å) und die N–P–N-Winkel sind erwartungsgemäß etwas spitzer als der P–N–P-Winkel (N1–P1–N2 103.63(7), N3–P2–N2 103.80(7), P1–N2–P2 116.71(7)°).

Um neue Gruppe-15-Käfigverbindungen darzustellen, ist es möglich, biradikaloide Spezies mit Dipnictenen umzusetzen, wobei die Pnictogen-Pnictogen-Doppelbindung formal zu einer Einfachbindung reduziert wird und entsprechend die Pnictogene im Biradikaloid zur Oxidationsstufe +III reoxidiert werden. Die Reaktion von **1P** mit Diphenyldiazen (Azobenzol) läuft nach Reaktionsverfolgung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie sehr schnell und quantitativ zu **20P** ab (Abbildung 43), wobei ein Bicyclo-[2.1.1]hexan-Derivat entsteht, bei dem sich Phosphor-Atome auf den Brückenkopfpositionen und auf allen verbrückenden Lagen Stickstoff-Atome befinden. Zuvor wurden bereits das Bicyclo-[2.2.2]octan- $[\text{P}_2(\mu\text{-N}_2\text{Me}_2)_3]$ und das Bicyclo-[2.2.1]heptan-Derivat $[\text{P}_2(\mu\text{-N}_2\text{Me}_2)_2(\mu\text{-N}(\text{NHMe}))]$ beschrieben.^[158–160]

Die Molekülstruktur von **20P** weist nur wenig Besonderheiten auf. Die P–N-Bindungen besitzen Längen von 1.729(1) (P1–N2) bis 1.771(1) Å (P2–N4) und fallen damit alle zwischen die Summe der Kovalenzradien für Einfach- und Doppelbindung. Im Durchschnitt besitzen die Bindungen des Vierrings eine Länge von 1.750 Å, wobei an jedem Stickstoffatom eine kürzere und eine längere Bindung existiert, während die Bindungen zu den Stickstoffatomen des ehemaligen Diazens mit 1.763 Å etwas verlängert sind, der Unterschied ist jedoch gering. Die N–N-Einfachbindung ist mit 1.453(2) Å verhältnismäßig lang ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.42$ Å), gleichzeitig wird der transannulare P–P-Abstand trotz Abwesenheit einer Bindung um etwa 0.1 Å auf 2.4960(6) Å verkürzt.

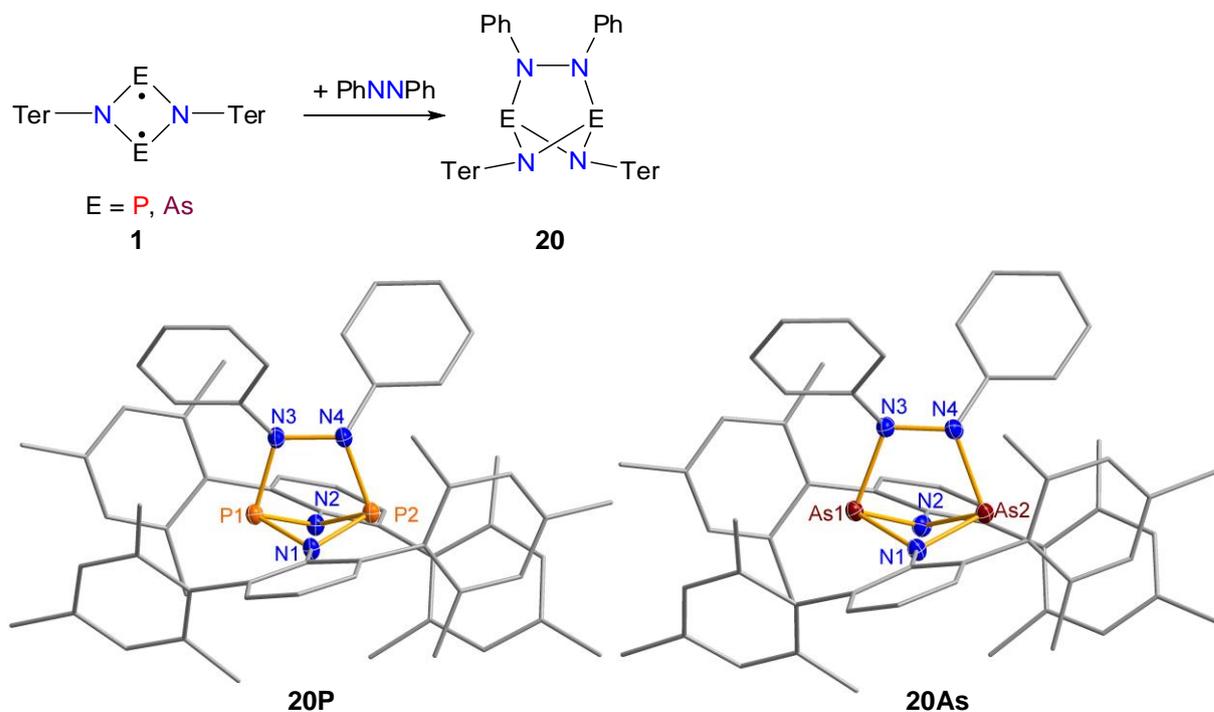


Abbildung 43. Aktivierung von PhNNPh durch **1P** und **1As**. Unten: Molekülstruktur von **20P** und **20As**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**20P**) P1–P2 2.4960(6), N3–N4 1.453 (2), N3–N4–P2 106.7(1); (**20As**) As1–As2 2.7338(3), N3–N4 1.445(3), N4–N3–As1 109.2(1).

Auch **1As** zeigt diese Reaktivität, was zur Bildung des N_4As_2 -Bicyclus **20As** führt. Auch dort liegt eine lange N–N-Einfachbindung vor (N1–N2 1.445(3) Å) und ein verglichen mit **1As** verkürzter transannularer As⋯As-Abstand (As1–As2 2.7338(3) Å). Die As–N-Kontakte zum vormaligen Azobenzol sind tendenziell etwas länger als die innerhalb des Diarsadiazans, der Unterschied ist aber gering (As1–N3 1.927(2), As2–N4 1.915(2); As1–N2 1.865(2), As1–N1 1.910(2), As2–N1 1.864(2), As2–N2 1.918(2) Å).

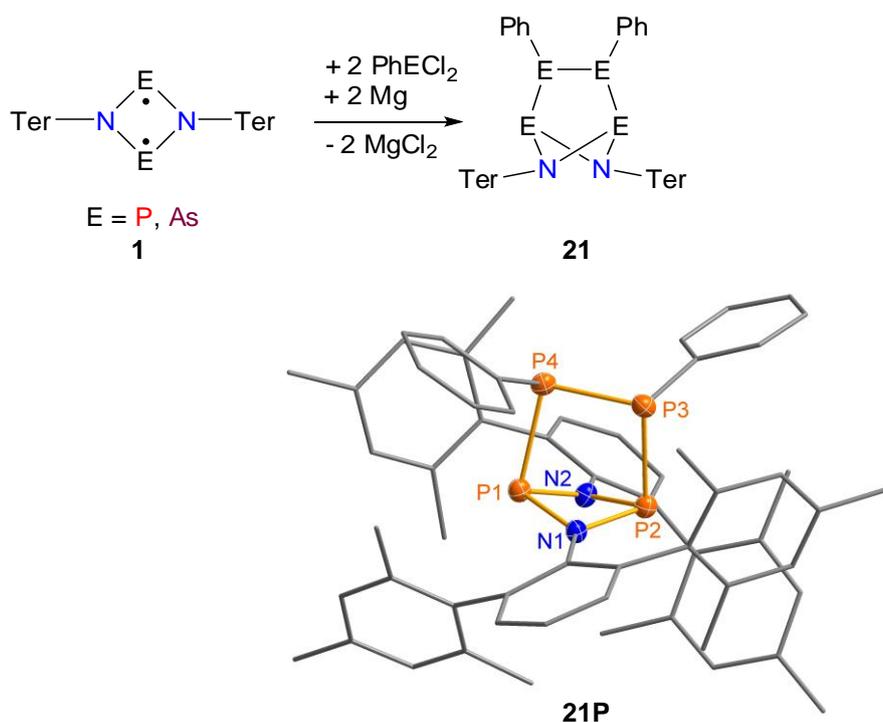


Abbildung 44. Reaktionsschema zum Abfangen von *in-situ* generierten Diphenyldipnictenen durch **1P** und **1As**. Unten: Molekülstruktur von **21P**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**21P**) P1–P2 2.5886(9), P1–P4 2.2983(9), P2–P3 2.3009(9), P3–P4 2.1755(9), P4–P3–P2 94.16(3).

Im Gegensatz zum Azobenzol sind im Fall der schwereren Pnictogene P, As, Sb und Bi die Diphenyldipnictene nicht stabil, sie oligomerisieren zum Beispiel zu Hexaphenyl-*cyclohexaphosphanen*, -arsanen und -stibanen. Dennoch ließ sich *in situ* durch Reduktion von Phenylchlorphosphan generiertes Diphenyldipphosphen mithilfe von **1P** oder **1As** abfangen, wobei vom Bicyclo-[2.1.1]hexan abgeleitete Käfigmoleküle entstanden (Abbildung 44). Dazu wurde zu einer Lösung des Biradikaloids in THF, in der ein Überschuss an Magnesiumspänen suspendiert war, innerhalb einer Stunde tropfenweise Phenylchlorphosphan zugegeben. Dabei änderte sich die Farbe mehrfach, beim Zutropfen entfärbte sich die Lösung, sie regenerierte aber innerhalb weniger Minuten wieder die originale orange Farbe. Sobald keine Farbänderung bei Zugabe des Dichlorphosphans mehr zu beobachten war, war der Umsatz vollständig. In der Regel war dazu ein mindestens doppelter Überschuss notwendig. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand mit Benzol extrahiert und

das Extrakt zur Kristallisation eingeengt. Bereits an dieser Stelle war es möglich, zur Einkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle zu gewinnen, makroskopisch war das Produkt jedoch noch stark mit Cyclophosphanen verunreinigt. Durch fraktionierte Kristallisation aus mit *n*-Hexan überschichteten Lösungen von **21P** in Dichlormethan war die Isolierung erreichbar, auch wenn dafür Ausbeuteeinbußen hingenommen werden mussten. Durch das Vorliegen zweier Paare magnetisch verschiedener Phosphoratome erzeugt **21P** im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AA'XX'-Spektrum. Das simulierte Spektrum stimmt sehr gut mit dem gemessenen überein (Abbildung 45). Der Vergleich mit $\text{Ph}_4(\text{P}_4\text{N})^{\text{cHex}}$ ($^{\text{cHex}}$ = Cyclohexyl) zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung, sowohl in Bezug auf die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten.^[161]

Tabelle 3. ^{31}P -NMR-Daten von **21P** (δ in ppm, J in Hz).^[161]

	21P	21P (ber.)	Ph₄(P₄N)cHex
δ_{X}	-23.7	-12.2	-1.7
δ_{A}	259.5	265	101.2
$J_{\text{P1-P2}}$	44.0	20.0	-41.4
$J_{\text{P1-P4}} = J_{\text{P2-P3}}$	-241.6	-188	-323.7
$J_{\text{P1-P3}} = J_{\text{P2-P4}}$	11.7	3.2	14.2
$J_{\text{P3-P4}}$	-313.3	-260	-329.7

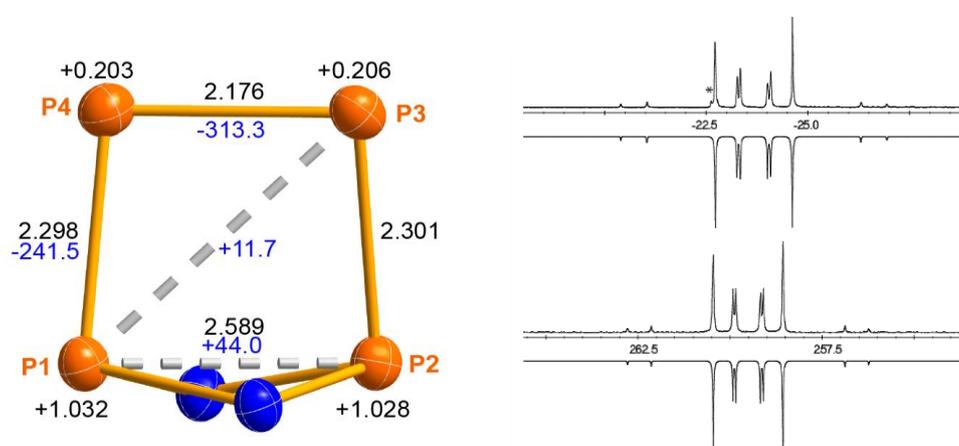


Abbildung 45. Kopplung und Parameter von **21P** sowie gemessenes und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum (das mit * gekennzeichnet Singulett wird durch $(\text{PhP})_6$ verursacht).

Die ermittelten Kopplungskonstanten sind mit den Bindungslängen korreliert. Die größte Kopplungskonstante ist zwischen den Phosphor-Atomen mit der kürzesten Bindung (P2–P3, 2.1755(9) Å), der vormaligen Doppelbindung des Diphosphens, zu finden. Die den etwas aufgeweiteten Bindungen zwischen P2–P3 (2.3009(9) Å) bzw. P1–P4 (2.2983(9) Å) entsprechende Kopplungskonstante ist wesentlich kleiner, fällt aber dennoch in den typischen Bereich für $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungen. Die Bindungslängen liegen nah am Erwartungswert aus der Sum-

me der Kovalenzradien für eine P–P-Einfachbindung von 2.22 Å. Sowohl die Kopplung P1–P3 als auch P2–P4 und P1–P4 sind um eine Größenordnung kleiner und besitzen das entgegengesetzte Vorzeichen, was charakteristisch für ${}^2J_{PP}$ -Kopplungen ist und somit ein Indiz für die Abwesenheit einer direkten transannularen Bindung liefert. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen P–P-Bindungslängen liegt in der Ladung der Phosphoratome. Berechnete NBO-Ladungen ergeben folgendes Bild: Die Atome P1 und P2 tragen Ladungen von +1.028 bzw. +1.032 e , während P3 und P4 lediglich Ladungen von +0.203 bzw. +0.206 e aufweisen. Allein die Coulomb-Abstoßung wäre eine Erklärung für die im Vergleich zu P2–P3 verlängerten Bindungen P1–P4 und P2–P3. Die größte Coulomb-Abstoßung tritt zwischen P1 und P4 auf, zwischen denen auch der größte Abstand liegt (2.5886(9) Å). Die P–N-Bindungslängen variieren zwischen 1.729(2) Å und 1.753(2) Å und liegen damit, wie für eine polare kovalente Bindung erwartet, zwischen der Summe der Kovalenzradien für eine Einfach- ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ Å) bzw. Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$ Å). Der Torsionswinkel zwischen den beiden P–C-Bindungen beträgt 141.4°.

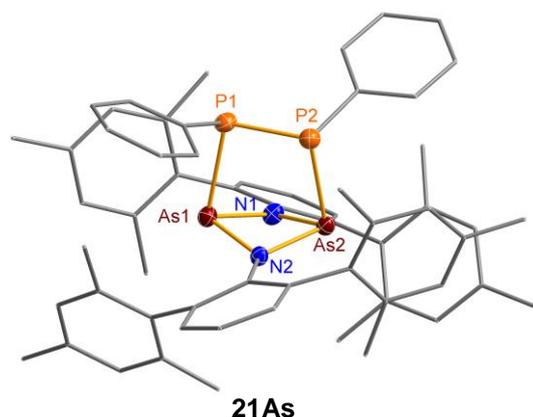


Abbildung 46. Molekülstruktur von **21As**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.8312(5), As1–P1 2.427(1), As2–P2 2.431(1), P1–P2 2.174(1), P2–P1–As1 96.69(4).

In analoger Weise lässt sich Diphenyldiphosphen mit **1As** abfangen (*cf.* Abbildung 44), was dann zu **21As**, einem der wenigen Moleküle, das drei verschiedene Pnictogene enthält, führt. Wie auch bei der Synthese von **21P** ist auch bei **21As** das Hauptproblem das Isolieren des Produkts, da durch die Reduktion des überschüssigen Phenylchlorphosphan gebildeten Gemisch aus Cyclophosphanen gebildet wird, wodurch die Ausbeute sehr geschmälert wird. **21As** besitzt im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett-Signal bei –12.2 ppm (ber. –19.7 ppm), das verglichen mit dem entsprechenden Signal von **21P** um 13 ppm weiter tieffeldverschoben ist.

Die Molekülstruktur weist einige markante Merkmale auf (Abbildung 46). Die N–As-Bindungslängen variieren zwischen 1.864(3) Å und 1.901(3) Å, was auf polare kovalente Bindungen hinweist, da die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung 1.92 Å und

für die Doppelbindung 1.74 Å beträgt. Der As–As-Abstand bleibt mit 2.8312(5) Å nahezu unverändert im Vergleich zum Edukt. Die As–P-Bindungen weisen Längen von 2.427(1) Å bzw. 2.431(1) Å auf. Auch hier sind also die Bindungen zu der zweiatomigen Brücke im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien von 2.32 Å elongiert. Mit 2.174(1) Å ist die Bindung zwischen den beiden Phosphoratomen von nahezu identischer Länge wie diejenige im **21P** (cf. 2.1755(9) Å). Der Torsionswinkel der beiden P–C-Bindungen zueinander beträgt 140.7° und ist damit genauso groß wie der entsprechende Winkel bei **21P**. Er hängt anscheinend nur vom eingesetzten Dipnichten ab und nicht vom abfangenden Biradikaloid.

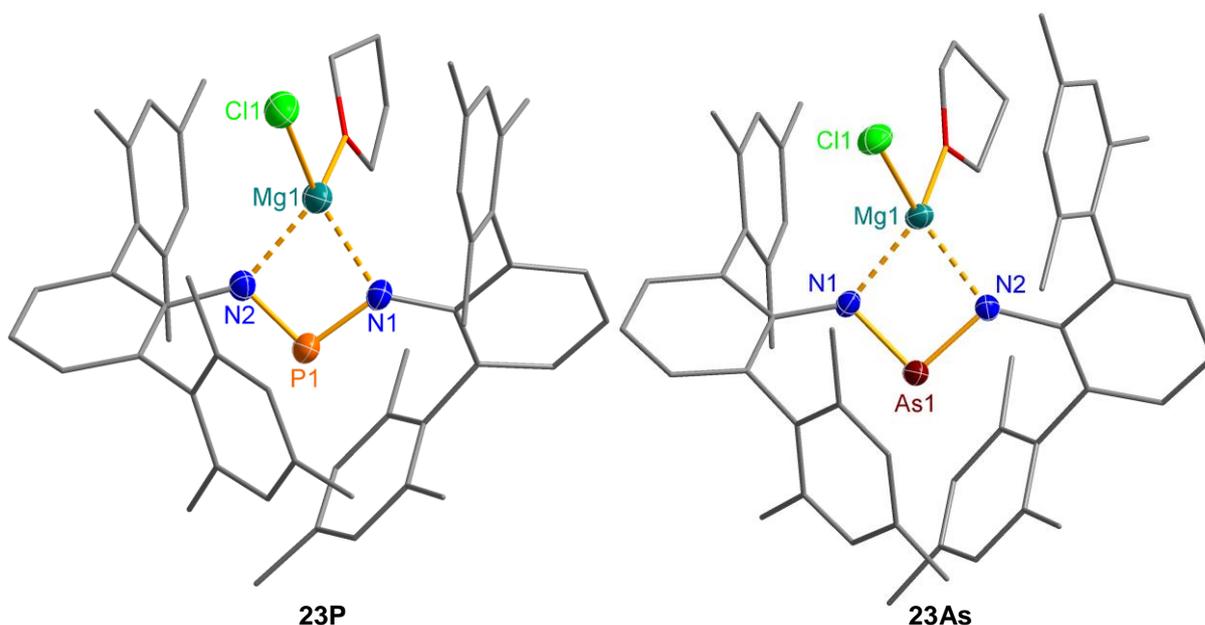


Abbildung 47. Molekülstruktur von **23P** und **23As** mit koordiniertem THF am Magnesium. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**23P**) P1–N2 1.607(2), P1–N1 1.615(2), Mg1–N2 2.088(2), Mg1–N1 2.102(2), N2–P1–N1 98.3(1); (**23As**) As1–N1 1.764(2), As1–N2 1.769(2), Mg1–N1 2.082(2), Mg1–N2 2.091(3), N1–As1–N2 91.9(1).

Versuche, mit **1P** oder **1As** Diphenyldiarsen, PhAsAsPh, abzufangen, waren weniger erfolgreich. In beiden Fällen konnte Hexaphenyl-*cyclo*-hexaarsan isoliert werden, jedoch nicht **22P** oder **22As**. **22P** konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum identifiziert werden und besitzt eine Singulett-Resonanz bei +251.4 ppm (ber. +258.8 ppm), was in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Signal von **21P** (259.4 ppm) steht. Darüber hinaus konnten in der Reaktion von **1P** bzw. **1As** mit Phenylchlorarsan und Magnesium auch geringe Mengen des Allyl-analogen [(TerN) $_2$ P] $^-$ -Anions als Magnesiumchlorid-Salz erhalten werden (**23P** und **23As**, Abbildung 47), das durch Überreduktion des Biradikaloids gebildet wird. Versuche, die beiden für die Darstellung gemischter N $_2$ E 1 E 2 -Heterocyclen (E = Gruppe-15-Element) interessanten Salze aus den Biradikaloiden in präparativem Maßstab herzustellen, misslingen; alter-

native Synthesemöglichkeiten sind in Kap. 3.4.1 beschrieben. **23P** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei einer Verschiebung von 351.5 ppm auf.

Strukturell sind **23P** und **23As** ihren schweren Homologen (**7** und **10**) in Bezug auf das Vorliegen stark polarisierter E–N-Bindungen ähnlich, deren Länge beträgt hier 1.607(2) und 1.615(2) Å für **23P** bzw. 1.764(2) und 1.769(2) Å für **23As**. Die N–E–N-Winkel sind dagegen größer als 90° (N1–P1–N2 98.3(1), N1–As1–N2 91.9(1)°), was einen stärkeren E–N-Doppelbindungscharakter andeutet.

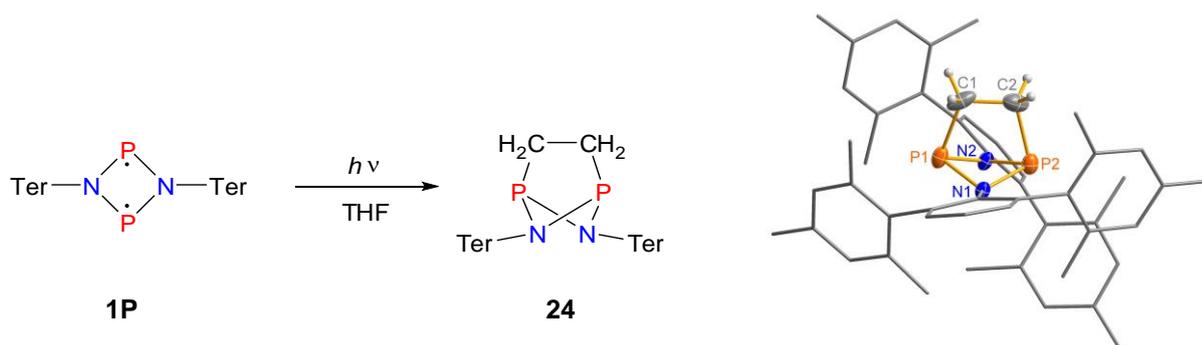


Abbildung 48. Photochemische Ethen-Generierung aus THF und Abfangreaktion mit **1P**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.532(1), P1–C1 1.870(3), P2–C2 1.863(3), C1–C2 1.520(4), C2–C1–P1 105.0(2).

Die Bestrahlung von **1P** in THF mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe resultierte innerhalb von 60 Minuten in weitgehender Entfärbung der Lösung. Ziel der Bestrahlung war es, durch die photochemische Anregung die Population des ohnehin schon teilbesetzten LUMOs des Biradikaloids weiter zu erhöhen, sodass eine transannulare Bindung entsteht und möglicherweise weiter Umlagerungsprodukte zu erhalten, wie es auch Niecke et al. für das C_2P_2 -Biradikaloid beobachteten.^[162] Allerdings wurde unerwarteterweise das von Ethen überbrückte Diphosphadiazan erhalten (**24**, Abbildung 48). In Hexan und Diethylether konnte lediglich Zersetzung festgestellt werden. Die symmetrische Überbrückung von **24** wird durch die Existenz eines Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt. Die Ethen-Protonen verursachen im ^1H -NMR-Spektrum ein Multipllett mit Kopplungen höherer Ordnung (ein Spinsystem aus 4 H- und 2 P-Atomen), wobei die Auflösung des Spektrums nicht für die Anpassung der Kopplungsparameter genügte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte lediglich eine Singulett-Resonanz bei +223.2 ppm. **24** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden und weist einige strukturelle Charakteristika auf. Der P–P-Abstand von 2.532(1) Å ist kürzer als im Biradikaloid, aber 0.03 Å länger als in **20P**, während der C–C-Abstand (1.520(4) Å) einer Einfachbindung entspricht ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C–C}) = 1.50 \text{ Å}$). Das Interessante an der Bildung von **24** ist die photolytische Generierung von Ethen aus THF und der selektiven Abfangreaktion dessel-

ben. Untersuchungen von Kizilkilic et al. zur Fragmentierung von gasförmigem THF unter Anregung durch UV-Strahlung belegen die Bildung von Ethen als eine mögliche Zerfallsreaktion des THF.^[163] Dass hier selektiv nur Ethen abreagiert, ist möglicherweise der verwendeten UV-Strahlungsquelle geschuldet, da die hier verwendeten Mitteldruck-Quecksilberdampflampe wesentlich langwelligere Emissionsmaxima aufweist als die von Kizilkilic et al. verwendete Strahlungsquelle, sodass das entsprechende O=CH₂-Fragment hier nicht gebildet wird. Die Bestrahlung von **1As** führte zu weitergehender Zersetzung unter Bildung eines bräunlichen amorphen Feststoffs, wonach lediglich TerNH₂ isoliert werden konnte. Auch die Bestrahlung von **1As** in Diethylether oder *n*-Hexan führte zu Zersetzung.

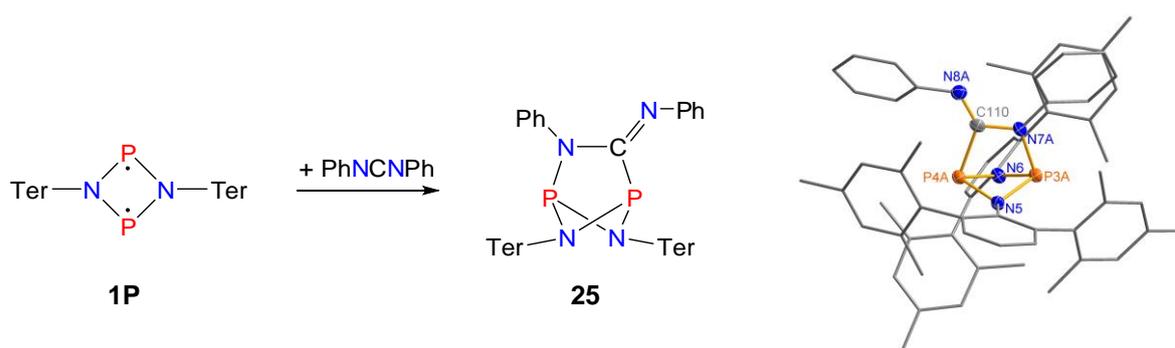


Abbildung 49. 1,2-Aktivierung des Diphenylcarbodiimids führt zur Bildung von **25**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P3A–P4A 2.5150(7), P3A–N7A 1.772(1), P4A–C110 1.940(2), N7A–C110 1.394(2), N7A–C111 1.420(2), C110–N7A–P3A 109.7(1), N7A–C110–P4A 105.1(1).

Weitere für die Aktivierung von Mehrfachbindungen interessante Verbindungen sind Carbodiimide. Da in der Reaktion von **1P** mit Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid eine 1,3-Aktivierung stattgefunden hatte,^[186] bestand die Hoffnung, diese auch beim Carbodiimid hervorrufen zu können, wodurch ein N-heterocyclisches Carben gebildet werden würde. Darüber hinaus sind Carbodiimide als isolobale Verbindungen im Gegensatz zum CO₂ leichter zu handhaben und daher möglicherweise als Modellverbindung geeignet. Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid und Dicyclohexyl-carbodiimid reagieren nicht mit **1P**, was dem sterischen Druck geschuldet ist. Diphenyl-carbodiimid^[164] ist für die Aktivierung geeignet und reagiert bereitwillig mit dem Biradikaloid, wodurch **25** entsteht (Abbildung 49), kann aber nicht für längere Zeit gelagert werden, da es z. B. zum Triazin oligomerisiert. **25** besitzt ein AB-Spinsystem im ³¹P-NMR-Spektrum, (218.5, 196.7 ppm, ²J_{PP} = 6 Hz). Die Molekülstruktur von **25** im Festkörper zeigt eine unsymmetrische 1,2-Verbrückung der vormaligen Radikalzentren durch eine C=N-Doppelbindung, die entsprechend zu einer Einfachbindung aufgeweitet wird (1.394(2) Å).

Die Umsetzung von **1P** mit trockenem CO₂ führt sofort zu einer sichtbaren Farbintensivierung (Abbildung 50). Das rot-orange Produkt **26** ist überraschenderweise nicht das primäre Produkt der 1,2-Aktivierung, sondern das einfach oxigenierte Biradikaloid, das auch das Produkt der Umsetzung von **1P** mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl) ist.

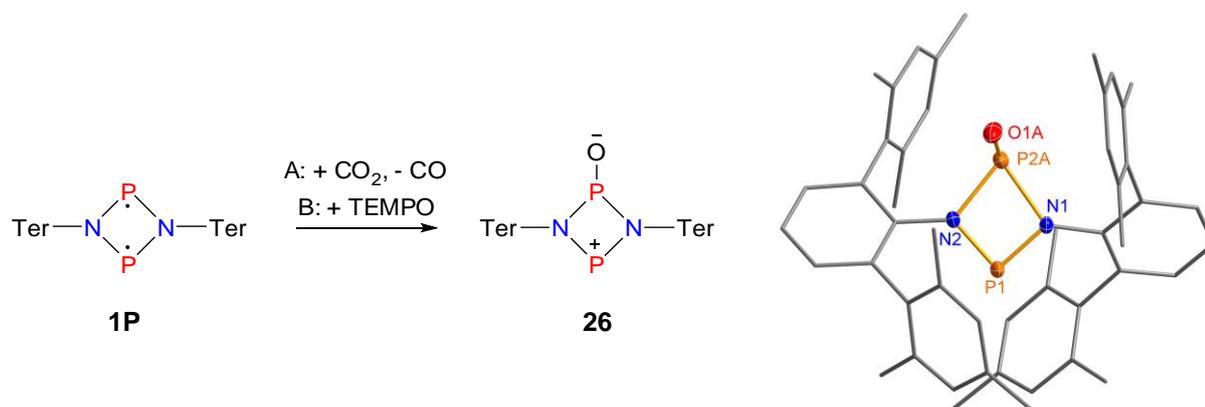


Abbildung 50. Darstellung von **26** durch Oxidation von **1P** mit CO₂ oder TEMPO. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2A 2.6895(8), P2A–O1A 1.477(2), P1–N1 1.626(2), P1–N2 1.627(2), P2A–N2 1.877(2), P2A–N1 1.963(2), O1A–P2A P1 115.20(8).

Da formal beide P-Atome von P^(II) zu P^(III) oxidiert werden, muss als zweites Reaktionsprodukt CO entstanden sein. **1P** ist ein starkes Reduktionsmittel, das auch in der Lage ist, CO₂ zu reduzieren. Die NMR-Daten ($\delta(^{31}\text{P}) = 196.6, 335.0 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PP}} = 52 \text{ Hz}$) sind konsistent mit den berechneten Werten und plausibel für die gefundene Struktur, da 335 ppm im typischen Bereich für zweifach koordinierte P-Atome liegt und 200 ppm charakteristisch für dreifach koordinierte P-Atome mit elektronegativen Substituenten ist. Überraschend gut ist die Übereinstimmung mit den Daten der Kationen $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{P}]^+$ (203.6, 366.6 ppm; 53 Hz) und $[(\text{N}_3)\text{P}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{P}]^+$ (197.0, 349.3 ppm),^[148] was deutlich den zwitterionischen Charakter von **26** untermauert. Die Molekülstruktur von **26** besitzt sehr unterschiedliche P–N-Bindungslängen innerhalb des N₂P₂-Heterocyclus (P1–N1 1.626(2), P1–N2 1.627(2), P2A–N2 1.877(2), P2A–N1 1.963(2) Å). Der transannulare P⋯P-Abstand beträgt 2.6895(8) Å und ist somit länger als im Biradikaloid. Die P2–O1-Bindung ist dafür sehr kurz (1.477(2) Å, cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{O}) = 1.62$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}\equiv\text{O}) = 1.48 \text{ Å}$, P=O in POCl₃ 1.447(5) Å),^[165] bedingt durch die hohe Bindungspolarisation, die durch die große Elektronegativitätsdifferenz und den zwitterionischen Charakter von **26** verursacht wird.

3.3.4 Dreifachbindungsaktivierung

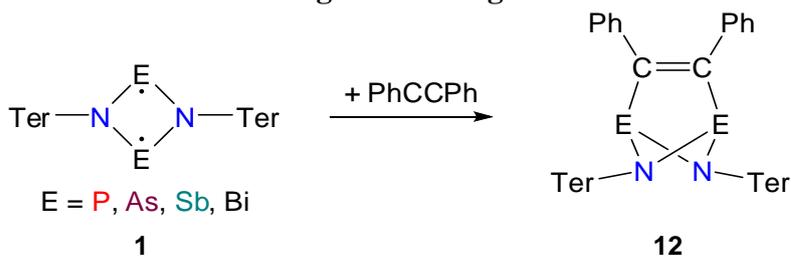


Abbildung 51. Reaktion von 1,3-Dipnicta-2,4-diazan-1,3-diylen mit Diphenylacetylen.

Nachdem Doppelbindungen bereitwillig mit den Biradikaloiden aktivierbar waren, sollten auch Moleküle mit Dreifachbindungen mit **1P** und **1As** reagieren, was zur Bildung von [2.1.1]Heterobicyclen führen sollte. Molekularer Stickstoff konnte auch bei erhöhtem Druck nicht mit **1P** und **1As** aktiviert werden. Aus vorigen Untersuchungen war bekannt, dass **1P** nicht mit Bis(trimethylsilyl)-acetylen reagiert, was aber sterischen Gründen geschuldet ist. Ein geeignetes Alkin ist Diphenylacetylen (Tolan): Die Reaktion von **1P** und **1As** mit Diphenylacetylen war innerhalb von Minuten quantitativ und ließ die Isolierung der Produkte **12P** und **12As** zu (Abbildung 51 und Abbildung 52). Diphenylacetylen wurde ebenfalls als Abfangreagenz der intermediär generierten schweren Dipnictadiazandiyle **1Sb** und **1Bi** eingesetzt (cf. Kap. 3.2).

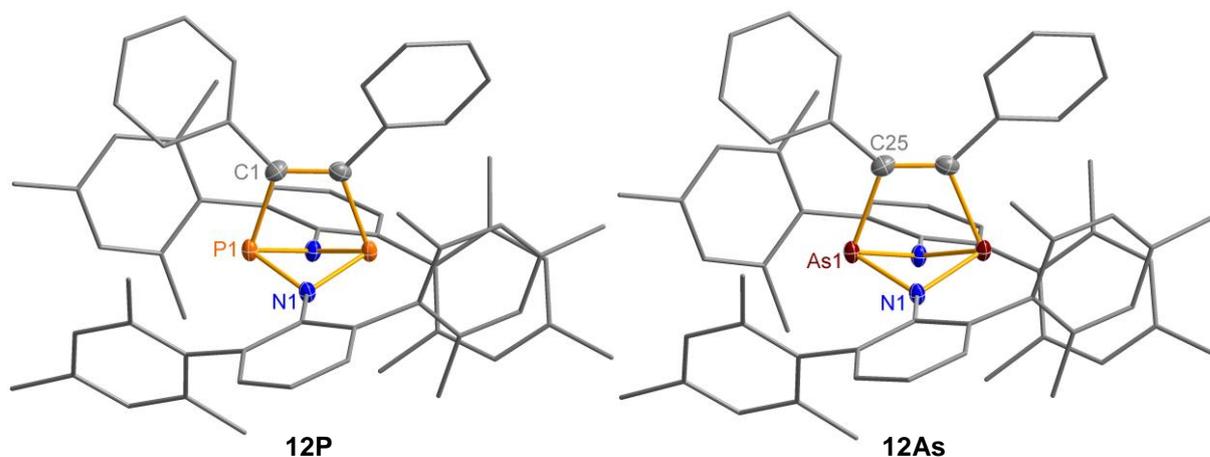


Abbildung 52. Molekülstruktur von **12P** und **12As**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**12P**) P1–C1 1.915(1), P1–P1' 2.5204(5), C1–C1' 1.349(2), C1'–C1–P1 107.80(3); (**12As**) As1–C25 2.039(2), As1–As1' 2.7504(3), C25–C25' 1.342(4), C25'–C25–As1 110.20(5).

Die Molekülstrukturen von **12P**, **12As**, **12Sb** und **12Bi** weisen einige markante Merkmale auf. Die C=C-Bindungen liegen im Bereich von Doppelbindungen (**12P** 1.349(2), **12As** 1.342(4), **12Sb** 1.326(4), **12Bi** 1.337(4); $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$). Im Gegensatz zur N=N-Doppelbindungsaktivierung am Azobenzol (Kap. 3.3.3) sind hier die Bindungslängen in der verbrückenden Einheit nicht verglichen mit der Summe der Kovalenzradien für die erwartete C=C- bzw. N–N-Bindung aufgeweitet. Das bedeutet, dass die lange N–N-Bindung in **20P** und

20As nicht auf die hohe Ringspannung zurückzuführen sein kann. Die E–E-Kontakte sind wesentlich länger als die Summe der Kovalenzradien (P: 2.5204(5), As: 2.7504(3), Sb: 3.0921(3), Bi: 3.2682(3) Å).

Nachdem bereits bekannt war, dass die Biradikaloide **1P** und **1As** mit Alkinen (Diphenylacetylen) reagieren, wurde dennoch der Versuch unternommen, Schwefel-substituierte Alkine einzusetzen, da häufig bei Beteiligung derartiger Alkine besondere Reaktivität beobachtet wurde.^[166–169] Dadurch wurde unvorhergesehenerweise eine Umlagerungsreaktion zu Aza-diphosphiridinen (P₂N-Heterocyclen) gefunden (cf. Kap. 2.2 für Hintergrundinformationen).

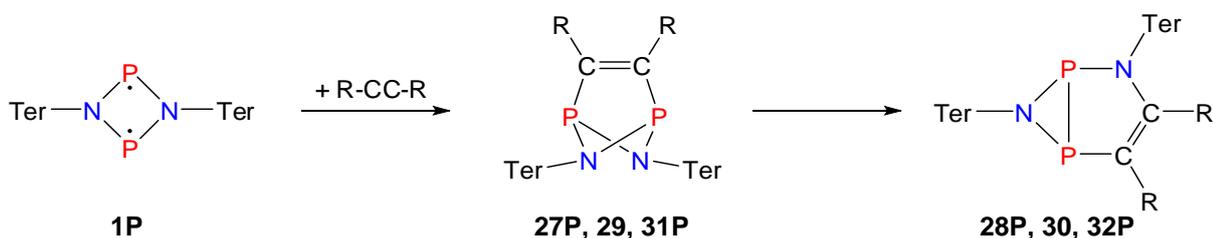


Abbildung 53. Aktivierung von Alkinen durch **1P** und Umlagerung zu Azadiphosphiridinen (R = SBn für **27P** und **28P**, R = SC₂H₄SiMe₃ für **29** und **30**, R = H für **31P** und **32P**, Bn = Benzyl).

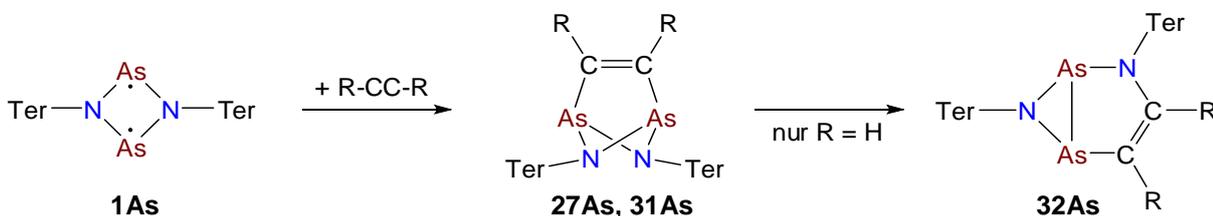


Abbildung 54. Aktivierung von Alkinen durch **1As** und Umlagerungsreaktion, die für R = H abläuft, nicht aber für R = SBn (R = SBn für **27As**, R = H für **31As** und **32As**).

Die Umsetzung von **1P** mit Bis(benzylsulfanyl)acetylen lief glatt und schnell unter Bildung von **27P** ab, die Lösung wurde sofort intensiv gelb (Abbildung 53). Die Vollständigkeit der Reaktion konnte leicht durch ³¹P-NMR-Spektroskopie überprüft werden, denn das Eduktsignal (276.4 ppm) verschwand zugunsten des Produktsignals bei 232.4 ppm, wobei das Auftreten eines Singuletts auf symmetrische Überbrückung des Biradikaloids hindeutet.

Bei dem Versuch, Kristalle von **27P** zu erhalten, fiel jedoch nach zwei Wochen das Aza-diphosphiridin **28P** in Form farbloser Einkristalle an. Tatsächlich hatte sich auch das NMR-Spektrum wesentlich verändert, anstelle des tieffeldverschobenen Singuletts traten zwei Dubletts bei –55.8 ppm und –79.9 ppm auf. Im Festkörper läuft die Umlagerung nicht ab, dagegen in Lösung stets und in jedem der verwendeten Lösungsmittel. Bei jedem Versuch der Kristallisation, der länger als einen Tag dauerte, kristallisierte ausschließlich das Azadiphosphiridin,

auch wenn es erst in äußerst geringem Anteil vorlag. Versuche zur schnellen Kristallisation aus Benzol führten zu nadelförmigen Kristallen, deren Qualität sie nicht für eine weiterführende Messung geeignet erscheinen ließ, jedoch zur Bestimmung der Elementarzelle genügte. Die Zelle ist isotyp zur Elementarzelle der analogen aus Benzol kristallisierten Arsen-Verbindung **27As** (Abbildung 54)

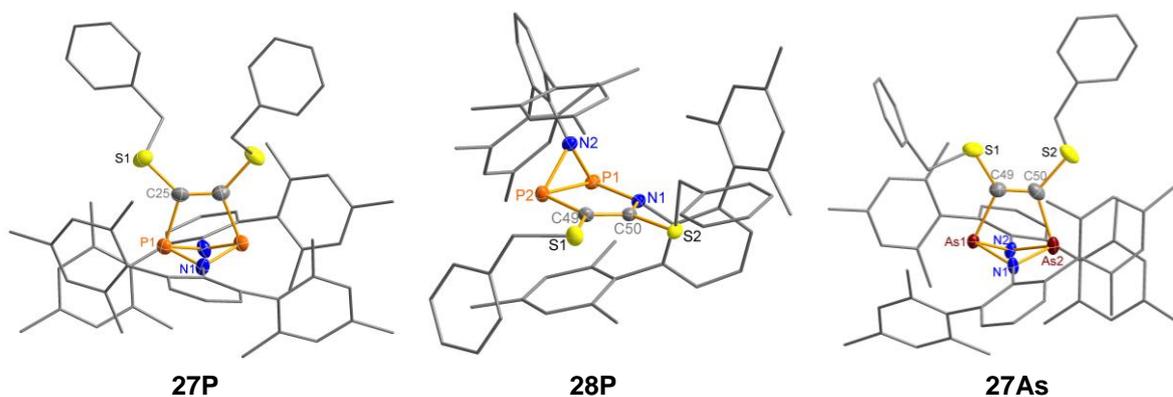


Abbildung 55. Molekülstruktur von **27P**, **28P** und **27As**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**28P**) P1–P2 2.2063(6), P2–C49 1.809(1), C49–C50 1.356(2), N2–P1 1.711(1), N2–P2 1.771(1); (**27As**) As1–As2 2.7665(8), As1–C49 2.041(4), As2–C50 2.007(4), C49–C50 1.349(5), C49–C50–As2 110.8(3).

Aus *n*-Hexan konnten durch Abkühlen auf -40 °C ebenfalls nadelförmige Kristalle gewonnen werden, die sich jedoch während der Messung zersetzten, wodurch die Qualität der Daten in Mitleidenschaft gezogen wurde. Nichtsdestotrotz bestätigt die Messung die Konnektivität und Identität der Verbindung **27P**. Hinweise auf diese Molekülstruktur liefern auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, denn beide Benzylgruppen sind äquivalent, genau wie die alle Methylgruppen der Terphenylsubstituenten. Die verbrückenden Kohlenstoffatome sind im ^{13}C -NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts bei 168.3 ppm zu beobachten ($^1J_{\text{PC}} = 78.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 9.4\text{ Hz}$). Die Kopplung von über 50 Hz ist charakteristisch für direkte P–C-Bindungen.

Durch die Umlagerung werden eine P–P- und eine N–C-Bindung auf Kosten einer P–N- und einer P–C-Bindung geknüpft. Dass das Azadiphosphiridin **28P** in der Tat das thermodynamische Produkt der Reaktion ist, wird auch durch Rechnungen bestätigt: Die Umlagerungsreaktion ist exergonisch ($\Delta_{\text{R}}G = -9.2\text{ kJ mol}^{-1}$). Eine entsprechende Umlagerung wird beim Arsen-Derivat **27As** nicht beobachtet (Abbildung 54). Auch dieser Befund wird durch Rechnungen untermauert, denn in diesem Fall ist die Reaktion mit einer freien Reaktionsenthalpie von $+27.3\text{ kJ mol}^{-1}$ endergonisch. Ebenso ist für Diphenylacetylen als verbrückendes Alkin (**12P**) das Azadiphosphiridin energetisch ungünstiger (3.9 kJ mol^{-1}), weshalb auch dabei keine Umlagerung zu erwarten ist. In diesem Falle liegt die Ursache am sterischen Druck, der durch die unflexiblen Phenyl-Gruppen des Alkins (Diphenylacetylen) ausgeübt wird.

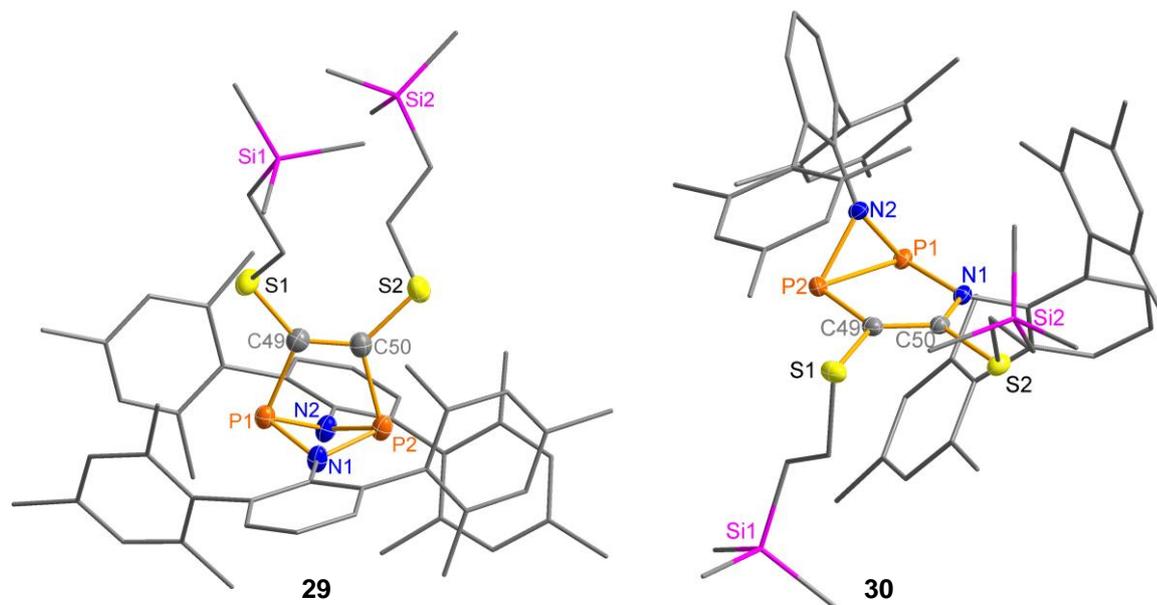


Abbildung 56. Molekülstruktur von **29** und **30**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**29**) P1–P2 2.5299(9), P1–C49 1.904(3), P2–C50 1.912(3), C49–C50 1.351(3), C49–C50–P2 107.52(18); (**30**) P1–P2 2.2234(4), P2–C49 1.7940(11), P1–N1 1.7701(9), P1–N2 1.7092(9), P2–N2 1.7466(9).

Das Azadiphosphiridin **28P** besitzt markante NMR-spektroskopische Eigenschaften (Tabelle 4). Die Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum besitzen eine Kopplungskonstante von 113 Hz. Dieser Wert ist sehr gering für eine $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung, liegt aber im Bereich bekannter Azadiphosphiridine. Eine strukturell entfernt ähnliche Verbindung, die von Burford et al. untersucht wurde, besitzt eine $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 94 Hz. Damit sichergestellt ist, dass es sich nicht um einen Einzelfall handelt, wurde die Reaktion mit einem weiteren Alkin, Bis(2-trimethylsilyl-ethyl-sulfanyl)acetylen, durchgeführt, die zunächst ebenfalls zum [2.1.1]Bicyclus **29** führte und dann zum entsprechenden Azadiphosphiridin **30**.

Um den Einfluss der Sulfanyl-Gruppen auf die Umlagerung zu untersuchen, wurden zunächst entsprechende quantenchemische Rechnungen am Modell der Reaktion von $[\text{E}(\mu\text{-NPh})]_2$ mit C_2H_2 durchgeführt, die zum Resultat führten, dass nicht nur das Azadiphosphiridin stabiler als der [2.1.1]Bicyclus ist, sondern auch das entsprechende Azadiarsiridin. Somit schien die Umlagerung schien nicht auf Schwefel-substituierte Alkine begrenzt zu sein, sondern sogar unter Einsatz von C_2H_2 das schwerere homologe Azadiarsiridin zugänglich (*cf.* Abbildung 54). Daher wurde eine letzte Serie von Experimenten mit Acetylen durchgeführt, wobei **31P** und **31As** erhalten wurden (Abbildung 57 und Abbildung 58). Beide Verbindungen waren überraschend schwerlöslich in konventionellen organischen Lösungsmitteln. **31P** und **31As** zeigen charakteristische Signale für die ehemaligen Acetylen-Protonen bei 7.69 bzw. 8.18 ppm, anhand derer die Umlagerungsreaktion verfolgt werden konnte. Im Laufe der Umlagerung entstanden neue Resonanzen für die C_2H_2 -Einheit bei 4.10 und 6.15 ppm für **32P** und bei etwas

tieferem Feld (4.40 und 6.56 ppm) für **32As**. Die Reaktion war sehr langsam und benötigte ca. 7 Wochen bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz. Versuche, die notwendige Reaktionszeit durch Bestrahlung oder Temperaturerhöhung zu verkürzen, führten lediglich zur Zersetzung.

Tabelle 4. Ausgewählte spektroskopische Daten der Azadiphosphiridine.

	$\delta(^{31}\text{P})$		$\delta(\text{Pc})$	$\delta(\text{Pn})$	$^1J_{\text{PP}}$
27P	231.6	28P	-79.9	-55.7	-113
29	230.7	30	-76.7	-48.3	-102
31P	212.3	32P	-87.0	-60.4	-91
	$\delta(^1\text{H})$		$\delta(\text{H}_{49})$	$\delta(\text{H}_{50})$	$^3J_{\text{HH}}$
31P	7.69	32P	4.10	6.15	6.7
31As	8.18	32As	4.40	6.56	6.8

Die neuen Diphospha-diaza-[2.1.1]bicyclohexene sind symmetrisch, sodass beide Terphenyl-Gruppen in **27P**, **29**, **31P**, **27As** und **31As** magnetisch äquivalent sind, wie durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegt ist. In jedem verursachen die *ortho*-Methylgruppen eine Resonanz, was freie Rotation der Mesitylgruppen andeutet. Dies ist ein Unterschied zu den Diazen- oder Diphosphen-überbrückten Verbindungen (**20**, **21**), in denen es jeweils eine *endo*- und eine *exo-ortho*-Methylgruppe gibt (pro-*R* und pro-*S*). Die verbrückenden C-Atome werden bei tiefem Feld als Dublett von Dubletts durch die Kopplung mit beiden P-Atomen gefunden ($\delta = 168.3$ ppm (**27P**), 168.8 ppm (**29**), 168.1 ppm (**31P**)) bzw. als Singuletts für die As-Verbindungen ($\delta = 172.6$ (**27As**), 171.4 ppm (**31As**)). Die Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich für $^1J_{\text{CP}}$ - und $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungen, sind jedoch für die Sulfanylacetylen-Brücken etwas stärker ($^1J_{\text{CP}} = -78.1$ (**27P**), -73.6 (**29**), -59.4 Hz (**31P**), $^2J_{\text{CP}} = 9.4$ (**27P**), 9.2 (**29**), 6.6 Hz (**31P**)).^[170] **29** zeigt zusätzlich noch ein AA'XX'-Spinsystem für die Ethylen-Gruppen (Tabelle 5). Die Signale sind durch die zusätzlichen kleinen, aber nicht aufgelösten Kopplungen zu den P-Atomen verglichen mit dem Bis(2-trimethylsilyl-ethylsulfanyl)acetylen verbreitert, zeigen ansonsten aber nur geringfügige Änderungen (Tabelle 5).^[166]

Tabelle 5. ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **29** und **30**.

	$\delta(\text{H}_A)$	$\delta(\text{H}_X)$	$J_{\text{AA}'}$	J_{AX}	$J_{\text{AX}'}$	$J_{\text{XX}'}$
29	0.90	2.53	-14.1	13.0	4.8	-12.2
30	0.76	2.73	-14.2	12.8	5.0	-11.1

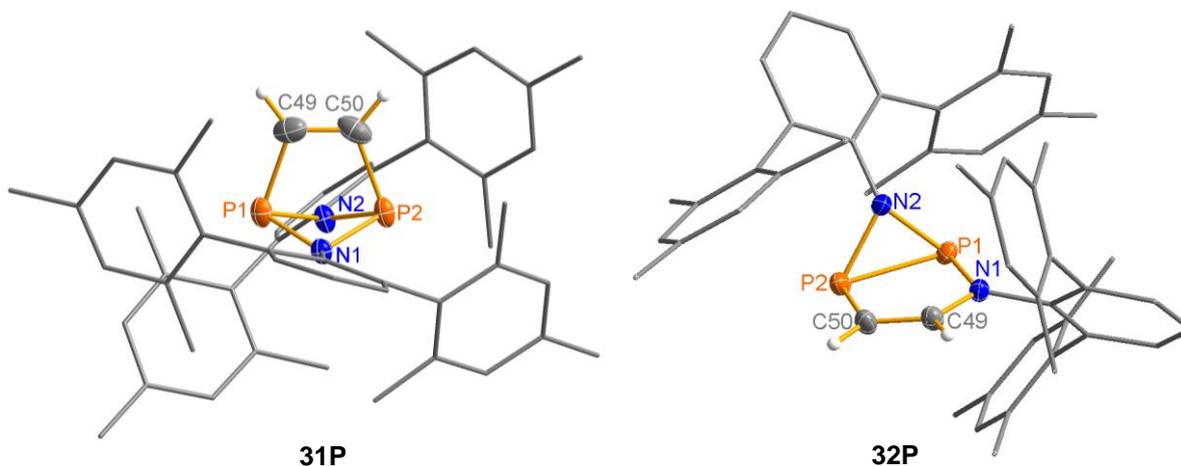


Abbildung 57. Molekülstruktur von **31P** und **32P**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**31P**) P1–P2 2.5235(6), P1–C49 1.883(2), P2–C50 1.891(2), C49–C50 1.317(3); (**32P**) P1–P2 2.2224(5), P2–C49 1.793(2), N1–C50 1.391(2), P1–N1 1.754(1), P1–N2 1.718(1), P2–N2 1.761(1).

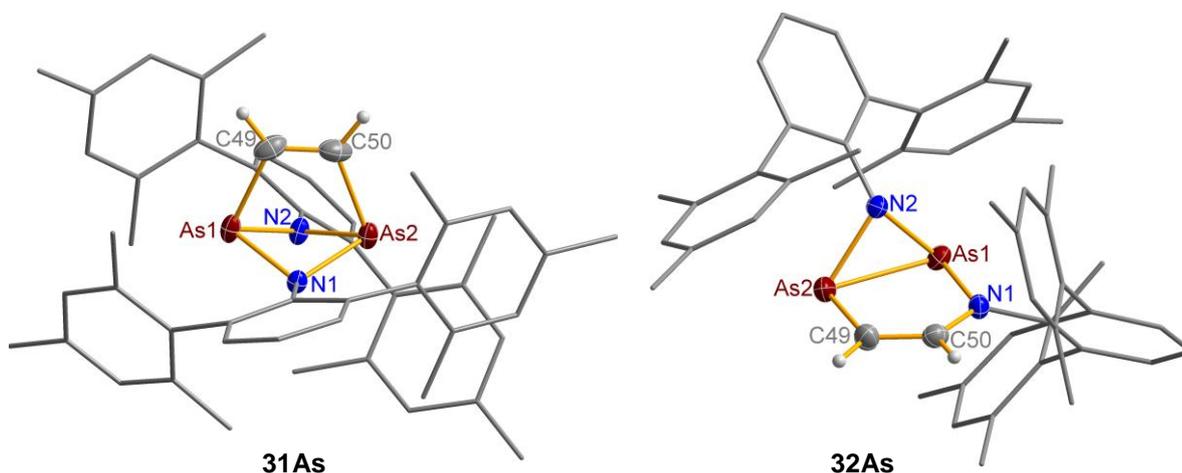


Abbildung 58. Molekülstruktur von **31As** und **32As**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**31As**) As1–As2 2.7611(4), As1–C49 2.008(3), As2–C50 2.007(3), C49–C50 1.307(4), C49–C50–As2 111.3(2); (**32As**) As1–As2 2.4333(5), As2–C49 1.901(3), N1–C50 1.378(4), As1–N1 1.893(2), As1–N2 1.896(2), As2–N2 1.924(2).

Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren von **31P** zeigen ebenfalls ein AA'XX'-Spinsystem (Abbildung 59). Beide sind nicht durch andere Signale überlagert, sodass die Kopplungskonstanten ermittelbar waren.

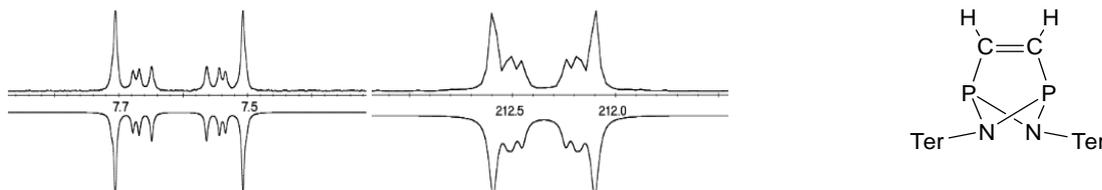


Abbildung 59. $\text{P}_2\text{C}_2\text{H}_2$ -Einheit von **31P** in ^1H - (links) und ^{31}P -NMR-Spektrum (rechts). $J_{\text{HH}'} = 7.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 9.7$ Hz, $J_{\text{PH}'} = 50.0$ Hz, $J_{\text{PP}'} = -10.9$ Hz. $\delta(^1\text{H}) = 7.69$ ppm, $\delta(^{31}\text{P}) = 212.3$ ppm.

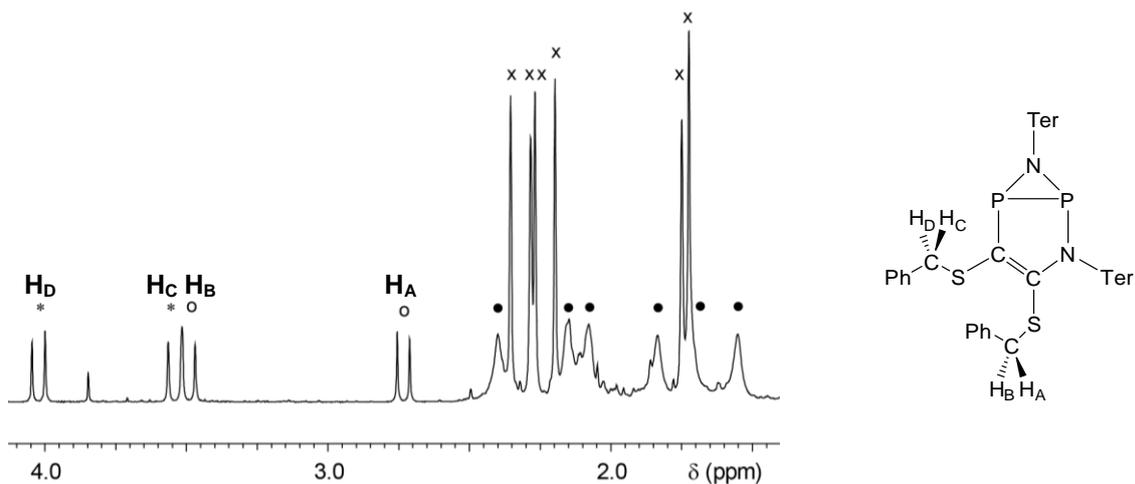


Abbildung 60. ^1H -NMR-Spektrum von **28P**. Diastereotope H-Resonanzen bei 2.73 (H_A), 3.49 (H_B), 3.54 (H_C) und 4.20 (H_D) ppm. 12 Singulets für die Methylgruppen im Bereich von 1.2 - 2.4 ppm, darunter sechs scharfe Signale (mit x gekennzeichnet) und sechs verbreiterte (mit einem Kreis gekennzeichnet).

Auch die umgelagerten Verbindungen zeigen interessante NMR-Spektren: So ist im ^{31}P -NMR-Spektrum von **28P** ein AB-Spinsystem zu beobachten ($\delta = -55.7, -79.9$, $^1J_{\text{PP}} = -113$ Hz), dessen Verschiebungen im typischen Bereich für λ^3 -P-Atome in Azadiphosphiridinen liegen.^[87,88,90,91] Die Kopplung ist relativ schwach; eine schwächere wurde nur in dem von Burford et al. untersuchten $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridin gefunden.^[103] Durch die chemische Inäquivalenz beider Terphenyl-Gruppen und deren sterischen Anspruch ist für jede Methylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett zu beobachten (Abbildung 60). Darüber hinaus weist das ^1H -NMR-Spektrum für jedes der diastereotopen Protonen der Methylengruppen ein Dublett auf, deren Verschiebung in CD_2Cl_2 von 2.73 ppm bis 4.02 ppm variiert (C_6D_6 : 3.05 bis 4.23 ppm). Die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten betragen 11.1 Hz bzw. 11.6 Hz (C_6D_6 : 11.3 Hz bzw. 11.5 Hz). Daraus lässt sich ableiten, dass das gesamte Molekül in seiner Anordnung sehr starr ist und insbesondere die SBn-Gruppen rotationsgehindert sind. Darüber hinaus ist für jede Methylgruppe der beiden nicht äquivalenten Terphenyl-Substituenten ein Singulett zu beobachten, (6 scharfe und 6 verbreiterte Resonanzen), was auch hier die Hemmung jedweder Rotation von größeren Molekülteilen deutlich macht.

Tabelle 6. Ausgewählte spektroskopische Daten (δ in ppm, J in Hz) von **32P**, gemessen (ber.).

	δ	$J(\text{H}_X)$	$J(\text{H}_Y)$	$J(\text{P}_B)$
H_X	4.10	-	-	-
H_Y	6.15	6.7 (7.8)	-	-
P_B	-60.4	4.4 (4.3)	-1.0 (-5.4)	-
P_A	-87.0	47.0 (41.7)	8.0 (1.9)	-91.0 (-67.0)

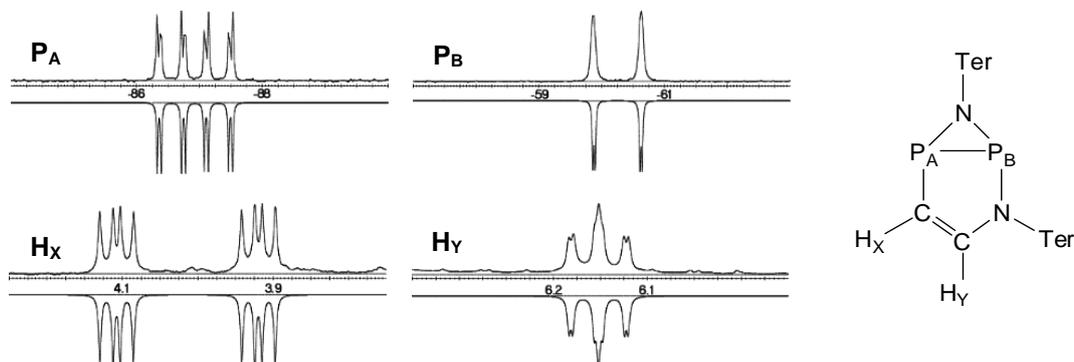


Abbildung 61. $\text{P}_2\text{C}_2\text{H}_2$ -Einheit von **32P** im ^1H - (unten) und ^{31}P -NMR-Spektrum (oben).

32P weist ein ABXY-Spinsystem auf, in dem die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung lediglich -91 Hz bei Raumtemperatur beträgt und somit die kleinste bislang für Azadiphosphiridine beobachtete ist (Abbildung 61 und Tabelle 6). **27As** und **29** kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 55 und Abbildung 56). In beiden Fällen wird nur eines der symmetrieunabhängigen Moleküle zur Strukturdiskussion herangezogen, da das zweite durch Fehlordnung belastet ist. In allen Strukturen der [2.1.1]Bicyclohexene **27As**, **29**, **31P** und **31As** ist der N_2P_2 -Heterocyclus durch die Addition des Alkins gewinkelt (Tabelle 7). Die P–C- und As–C-Bindungen sind länger als nach der Summe der Kovalenzradien erwartet ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ \AA}$, $(\text{As–C}) = 1.96 \text{ \AA}$).^[171] Während P–N- und As–N-Bindungen der erwarteten Länge entsprechen (Tabelle 7, cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–N}) = 1.92 \text{ \AA}$), findet eine Kontraktion des P–P- bzw. As–As-Abstands statt (cf. P–P $2.6186(8) \text{ \AA}$, As–As $2.8839(4) \text{ \AA}$), wie sie auch für die Aktivierung von Diazanen gefunden wurde (Kap. 3.3.3). Die C=C-Bindungenlängen entsprechen Doppelbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C=C}) = 1.34$, **31P** C49–C50 $1.306(4)$, **29** $1.351(4)$, **27As** $1.348(5) \text{ \AA}$). In allen Fällen sind die vormaligen sp-C-Atome nun planar von Substituenten umgeben, da die Winkelsumme 359.7 – 359.9° beträgt.

Tabelle 7. Ausgewählte Strukturdaten der [2.1.1]Bicyclohexene (\AA , $^\circ$; E = P, As).

	27P	29	31P	27As	31As
E–E	2.595(2)	2.5299(9)	2.5235(6)	2.7665(8)	2.7611(4)
E–N	1.755	1.759	1.754	1.899	1.895
E–C	1.906(3)	1.908(3)	1.887(2)	2.024(4)	2.008(3)
C–C	1.380(6)	1.351(3)	1.317(3)	1.349(5)	1.307(4)
$\Sigma < \text{C}$	360.0	359.9	359.9	359.9	359.7

Die Azadiphosphiridine **28P**, **30** und **32P** besitzen eine ähnliche Struktur des P₂N₂C₂-Kerns, der aus einem Azadiphosphiridin mit anellierter P₂NC₂-Einheit besteht (Tabelle 8). Dieser fünfgliedrige Ring ist planar, wie durch die Summe der Innenwinkel gezeigt wird (**28P** 539.9°, **30** 539.9°, **32P** 539.7°, planares Pentagon 540°). Die Winkel zwischen den Ebenen des drei- und fünfgliedrigen Rings sind nahezu orthogonal (**28P** 98.89(6)°, **30** 102.51(3)°, **32P** 99.88(4)°). Im Gegensatz zum pyramidal konfigurierten N₂ (Σ_{Winkel} **28P** 337.3°, **30** 348.5°, **32P** 340.8°) ist N₁ annähernd planar koordiniert (Σ_{Winkel} **28P** 351.5°, **30** 357.9°, **32P** 358.8°), was den aromatischen Charakter des fünfgliedrigen Rings untermauert. N₁ ist in **32P** am stärksten planarisiert, da das Alkin in diesem Fall sehr klein ist, sodass die sterischen Wechselwirkungen mit den Terphenyl-Gruppen am geringsten sind. Die C-Atome des vormaligen Alkins sind wie erwartet sp²-hybridisiert und die Winkelsumme liegt bei 360° (C₄₉ in **28P** 360.0°, **30** 359.8°, **32P** 359.9°; C₅₀ in **28P** 359.9°, **30** 359.7°, **32P** 359.8°). Die P–P-Abstände (**4a**: 2.2063(5), **4b**: 2.2234(5), **4c**: 2.2224(5) Å) stimmen gut mit dem erwarteten Wert für Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ \AA}$) und den von Niecke et al. berichteten Daten überein (P–P 2.211(2) Å).^[90,91] Charakteristisch für aromatische Systeme sind die Bindungslängen innerhalb des fünfgliedrigen Rings, die sämtlich zwischen der Summe der Kovalenzradien für eine Doppel- und Einfachbindung liegen (Tabelle 8).

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen der fünfgliedrigen Ringe (Å, °).

	28P	30	32P	$\Sigma r_{\text{kov}}(\text{X=Y})$	$\Sigma r_{\text{kov}}(\text{X–Y})$
C–C	1.356(2)	1.374(1)	1.346(2)	1.34	1.50
C–N	1.417(2)	1.395(1)	1.391(2)	1.27	1.46
P–C	1.809(1)	1.794(1)	1.793(1)	1.69	1.86
P–N	1.740(1)	1.770(1)	1.754(1)	1.62	1.82

Die dreigliedrigen Ringe zeigen P–N-Bindungen, die mit polarisierten Einfachbindungen konsistent sind (**28P**: 1.710(1), 1.772(1) Å, **30**: 1.709(1), 1.749(1) Å, **32P**: 1.718(1), 1.761(1) Å), aber etwas verlängert verglichen mit den von Niecke et al. gefundenen Werten (1.698(4), 1.710(4) Å).^[90] Nichtsdestotrotz ist, da es sich um λ³λ³-Azadiphosphiridine handelt, das N-Atom zentral über der P–P-Bindung lokalisiert. Dies steht im Gegensatz zu λ³λ⁵-Azadiphosphiridinen, in denen es wesentlich dichter am λ⁵-P-Atom liegt, wie zum Beispiel in Burfords Azadiphosphiridin (1.637(2), 1.874(2) Å).^[103] Das erste Azadiarsiridin, **32As** (Abbildung 58), kristallisiert aus Toluol in der Raumgruppe *P*-1 ohne Lösungsmittel wie auch das isotype **32P**. Der As–As-Abstand korrespondiert klar zu einer Einfachbindung (*cf.* $\Sigma r_{\text{kov}} = 2.42 \text{ \AA}$) und weicht damit deutlich von den von Stoppioni et al. gefundenen Bindungslängen ab (2.850(3) Å),^[106] was der Metallkoordinierung zuzuschreiben ist (Abbildung 62).

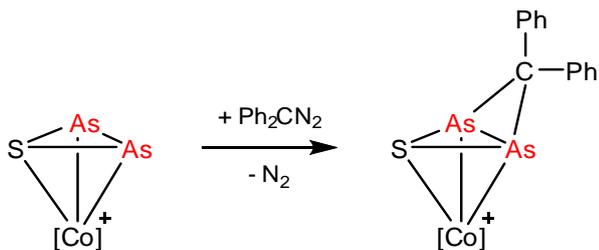


Abbildung 62. Der literaturbekannte strukturell charakterisierte As_2S -Heterocyclus von Stoppioni et al. (der zusätzliche Ligand am Co-Zentrum ist triphos = Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphane). As–As-Bindungslänge: 2.850(3) Å.

Im selben Zusammenhang stellten Stoppioni et al. verlängerte As–S- (2.28 Å) und As–C-Bindungen (2.01 Å, cf. Σr_{kov} 2.23 Å und 1.96 Å) fest, wohingegen das Azadiarsiridin As–N-Bindungen aufweist (1.896(2) Å und 1.924 Å), die gut mit der Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–N}) = 1.92$ Å) übereinstimmen. Der As_2NC_2 -Ring ist planar mit einer Innenwinkelsumme von 539.7°. Verglichen mit **32P** ist der Winkel zwischen drei- und fünfgliedrigem Ring etwas spitzer (96.56(7)°).

Tabelle 9. NICS(0)-Werte der Azadipnictiridine (in ppm, NICS = nucleus-independent chemical shift).^[172]

	28P	30	32P	32As
dreigliedriger Ring	-27.33	-25.75	-26.29	-25.50
fünfgliedriger Ring	-9.39	-8.04	-8.20	-8.66

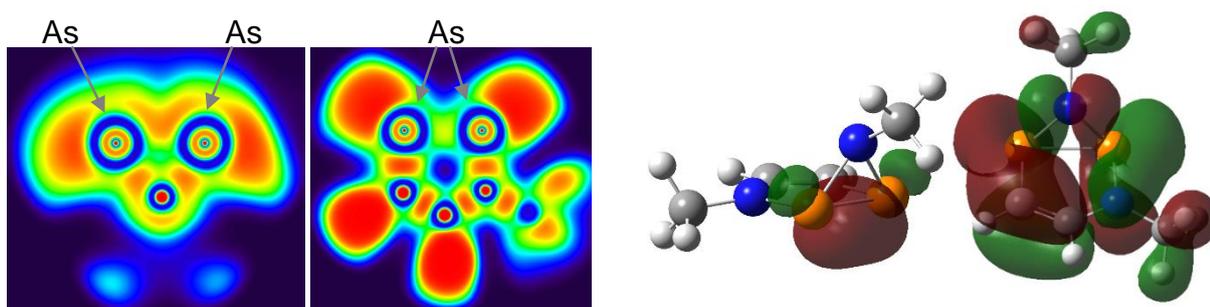


Abbildung 63. Darstellung der ELF von **32As** (links: Ebene durch den dreigliedrigen Ring und durch den fünfgliedrigen Ring) sowie HOMO und NBO-P–P-Bindung von **32P** (rechts).

Die NICS-Werte deuten Aromatizität sowohl im dreigliedrigen als auch im fünfgliedrigen Heterocyclus von **32** an (cf. Tabelle 9). Innerhalb des dreigliedrigen E_2N -Rings würde sogar ein Hückel-aromatisches System vorliegen, da zwei Elektronen (N-Elektronenpaar) vorhanden sind, während im Widerspruch dazu der fünfgliedrige Ring ein Antiaromat ist (C=C-Doppelbindung und N-Elektronenpaar). Die Untersuchung der Molekülorbitale half in dieser

Angelegenheit nicht weiter, da sie stark delokalisiert sind (Abbildung 63, rechts). Es existiert kein reines π -bindendes MO über den gesamten fünfgliedrigen Ring; stets liegt mindestens eine Knotenebene vor. Sechs π -Elektronen könnten durch Delokalisation der P–P-Bindung in den fünfgliedrigen Ring erreicht werden, was auch tatsächlich laut NRT einen Beitrag liefert (Abbildung 64). Dennoch lässt sich aus der NBO-Analyse auf eine P–P-Bindung, die primär durch p-Atomorbitale gebildet wird, schließen (WBI 0.94). Die Lage der Bindung ist allerdings ungewöhnlich, da sie um 32° (31° für das Azadiarsiridin) von der Kern-Kern-Verbindungsachse abgewinkelt ist, was typisch für Bananen-Bindungen ist, wie sie auch für andere gespannte P-cyclische Verbindungen wie P_4 diskutiert wurden.^[173] Dadurch ist die Bindung dann aber eine σ -Bindung, sodass die Elektronen für Hückel-Aromatizität nicht zur Verfügung stehen. Das Bild der elektronischen Situation wird durch ELF-Analysen unterstützt (Abbildung 63), die deutlich den Mangel an Elektronendichte zwischen den P-Atomen zeigen. Dies führt zu dem Schluss, dass es sich bei der P–P-Bindung um eine σ -2-Elektronen-2-Zentren-Bindung handelt, die von der Kern-Kern-Verbindungsachse abgewinkelt ist, sodass das Molekül ein nicht-klassisches aromatisches System besitzt, in das beide Heterocyclen eingebunden sind.

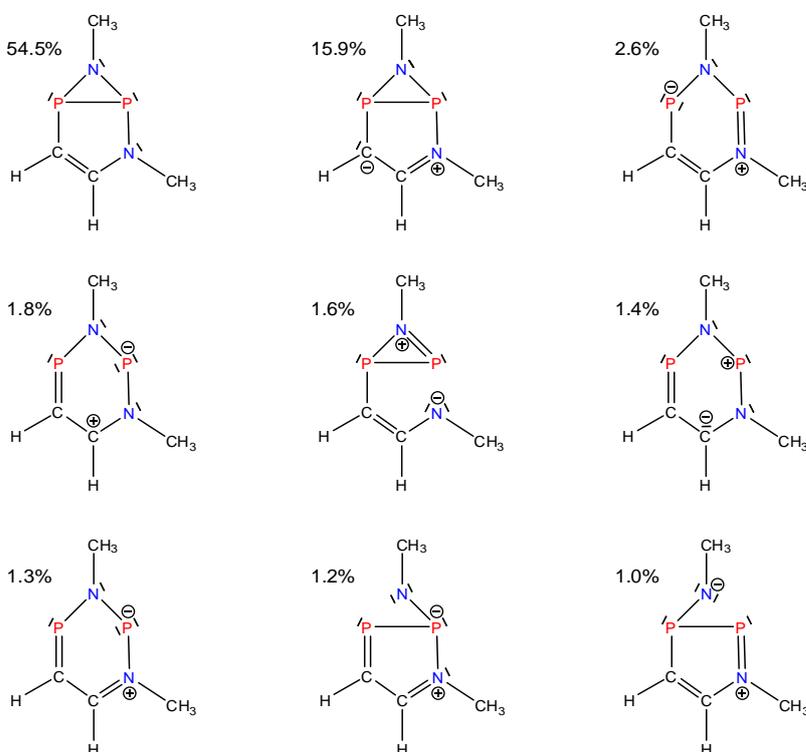


Abbildung 64. NRT-Resonanzschema des Modell-Azadiphosphiridins mit Methylgruppen.

In dem Versuch, auf diesem langwierigen Weg ein Azadibismiridin zu generieren, wurde zunächst die Reduktion von **1Bi** in Acetylen-gesättigter THF-Lösung vorgenommen, was zu

dem erwarteten Produkt **31Bi** führt. Bei längerer Zeit in Lösung konnte jedoch nur unselektive Zersetzung festgestellt und nicht das erwartete AB-Spinsystem für die C₂H₂-Einheit des Azadibismiridins im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden.

Tabelle 10. Ausgewählte gemessene und berechnete ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der acetylenischen C₂R₂-Einheiten in ppm (Hz).

	31P	32P	31As	32As	31Bi
δ(¹ H)	7.69	4.10 (6.7)	8.18	4.40 (6.8)	12.91
δ(¹ H)		6.15 (6.7)		6.56 (6.8)	
calc.	7.74	4.62 (7.8)	9.16	4.63 (7.3)	9.32
		6.73 (7.8)		5.99 (7.3)	
δ(¹³ C)	168.1 (-59.4, 6.6)	111.59 (-62.0)	171.4	111.3	182.4
δ(¹³ C)		151.57 (2.2, 6.8)		153.2	
calc.	167.4 (-69.0, 8.0)	110.1 (-78.4, 0.2)	169.6	107.8	178.8
		147.9 (1.7, 3.2)		146.4	
	27P	28P	29	30	27As
δ(¹³ C)	168.3 (-78.1, 9.4)	131.67 (-72.3)	168.8 (-73.0, 9.4)	126.70 (-72.8)	172.6
δ(¹³ C)		154.36 (-2.6, -6.5)		156.03 (3.1, 7.1)	
calc.	170.2	135.0 (-101.4, 1.4)	167.2	119.6	171.5
		144.4 (-2.1, -20.3)		166.0	

Eine weitere interessante Dreifachbindung für die Aktivierung besitzen Phosphaalkine. Die Synthese derartiger Moleküle mit stabiler P–C-Dreifachbindung wurde von Regitz et al. und Becker et al. zu Beginn der 1980er Jahre entwickelt und führte bereits zu einigen spektakulären neuen Verbindungsklassen.^[174–180] Auch Metallkomplexe sind bekannt, generell ähnelt die Reaktivität von Phosphaalkinen der der Alkine.^[181,182]

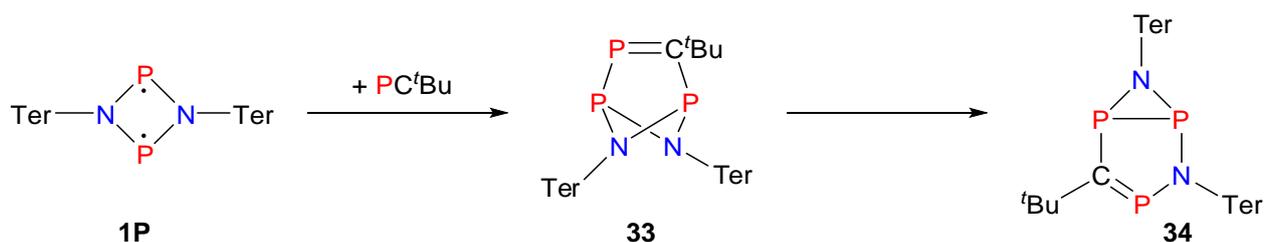


Abbildung 65. Aktivierung von PC^tBu mit **1P** und anschließende Umlagerung zu **34**.

Diese Analogie im Reaktionsverhalten wurde auch in Bezug auf die Reaktion von *tert*-Butylphosphaacetylen mit **1P** beobachtet. Zunächst wird das 1,2-Aktivierungsprodukt **33**, ein [2.1.1]Heterobicyclus gebildet (Abbildung 65). Sofort bei Zugabe des Phosphaalkins wird die Lösung rot und im ³¹P-NMR-Spektrum ist ein AMX-Spinsystem zu beobachten (218.1, 259.7, 358.4 ppm; $|J_{\text{AM}}| = 23.2$, $|J_{\text{AX}}| = 18.5$, $|J_{\text{MX}}| = 190.1$ Hz, Abbildung 66), was die Bildung einer P–P-Einfachbindung bestätigt.

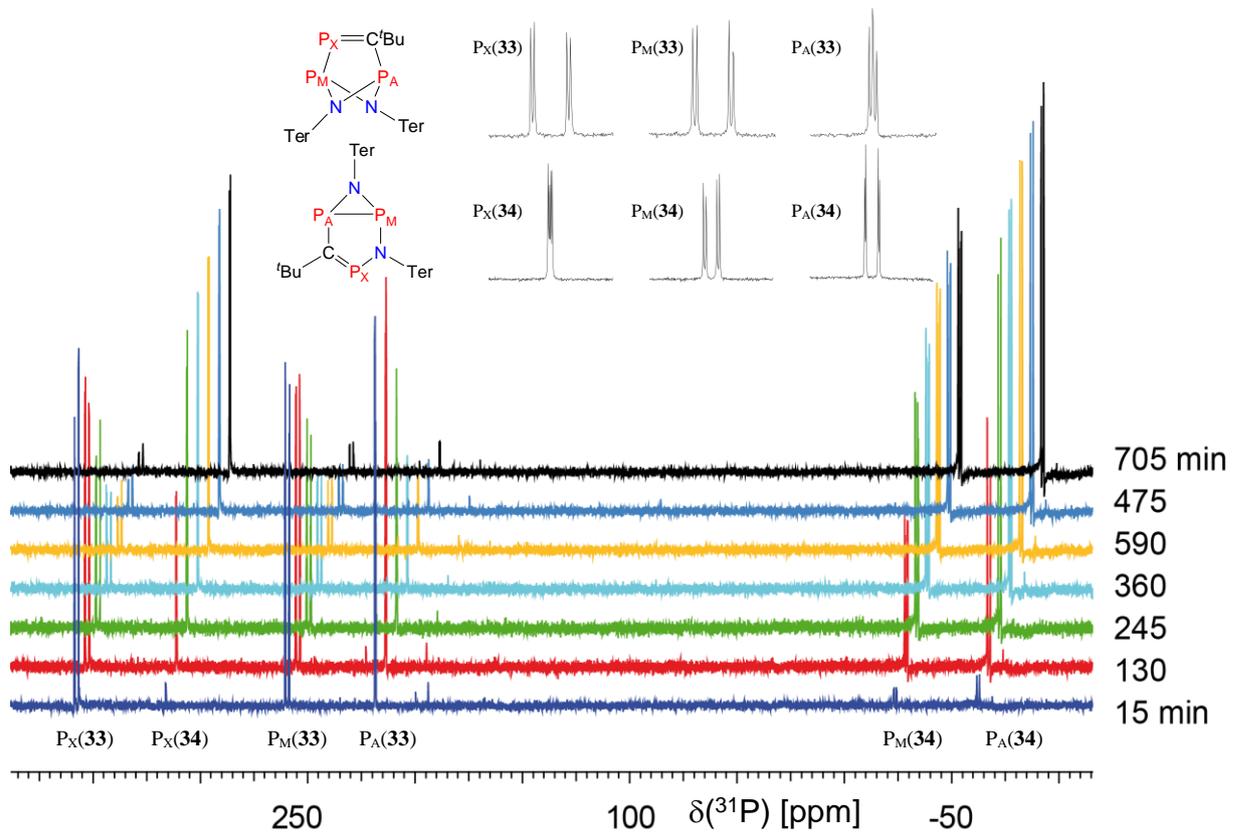


Abbildung 66. NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umlagerung von **33** zu **34** (Resonanz bei -68.6 ppm von PC'Bu entfernt).

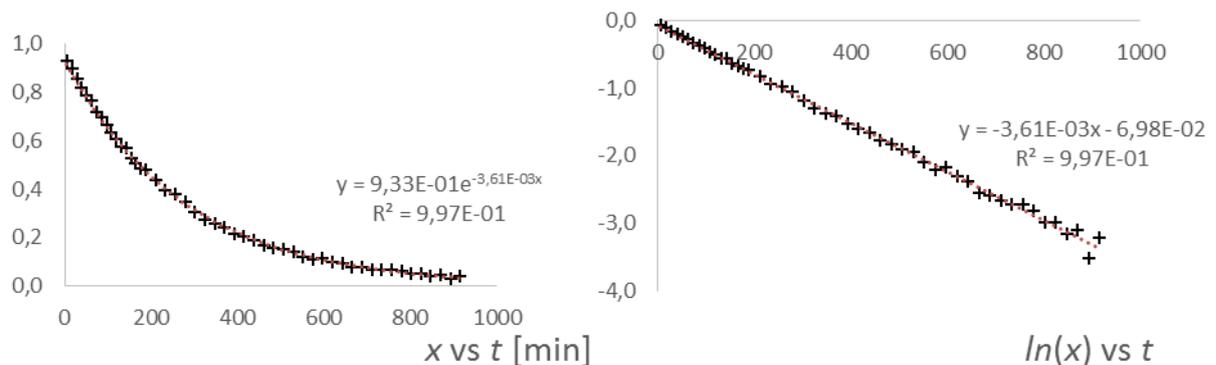


Abbildung 67. Reaktionsverfolgung der Umlagerung von **33P** zu **34P** durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie (x = Stoffmengenanteil von **33P**).

Die Umlagerung läuft dann aber wesentlich schneller als im Falle der konventionellen Alkine ab: Es wurde eine Reaktionskinetik 1. Ordnung gefunden, wie es auch für einen monomolekularen Zerfall zu erwarten ist (Abbildung 67). Die Halbwertszeit beträgt 150 min bei Raumtemperatur, sodass die Reaktion über Nacht vollständig ist und **34** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden kann. **34** besitzt ebenfalls ein AMX-Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum (-62.1 , -23.6 , 316.2 ppm; $|J_{\text{AM}}| = 26.2$, $|J_{\text{AX}}| = 125.6$, $|J_{\text{MX}}| = 13.2$ Hz). Die $^1J_{\text{PP}}$

Kopplung wird etwas schwächer, ist aber für ein Azadiphosphiridin noch relativ groß, und die Verschiebungen liegen im typischen Hochfeld-Bereich für Azadiphosphiridine und im Tief-feldbereich für das zweifach koordinierte Phosphor-Atom.

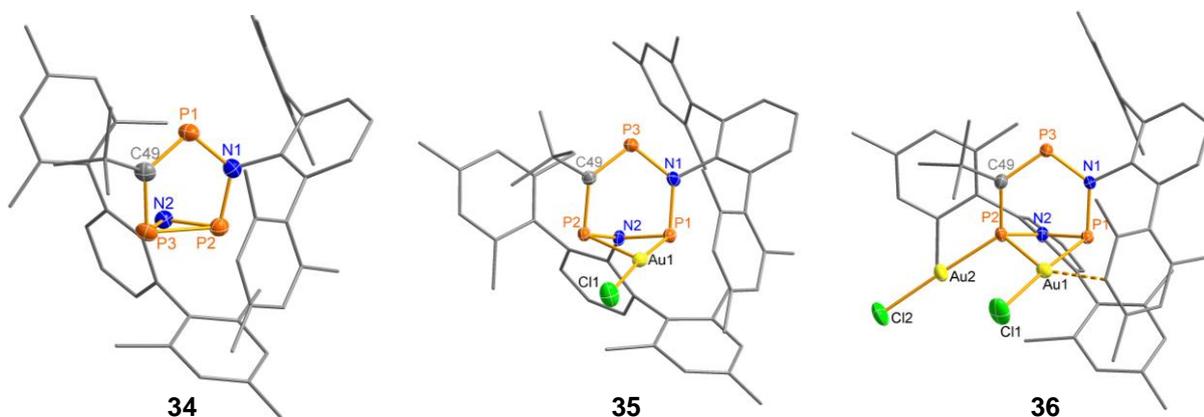


Abbildung 68. Molekülstruktur von **34**, **35** und **36**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**34**) P2–P3 2.2166(7), P1–N1 1.718(2), P3–C49 1.802(2), P1–C49 1.681(2), P1–N1 1.718(2); (**35**) Au1–P1 2.3533(8), Au1–P2 2.3657(8), Au1–Cl1 2.3608(8), P1–P2 2.661(1), P1–Au1–Cl1 171.30(3), P1–Au1–P2 68.66(3); (**36**) Au1–P2 2.3470(9), Au1–P1 2.3533(8), Au1–Cl1 2.363(1), Au2–P2 2.2158(8), Au2–Cl2 2.2778(9), P1–P2 2.632(1), P2–Au1–P1 68.12(3), P1–Au1–Cl1 172.36(4), P2–Au2–Cl2 178.14(4).

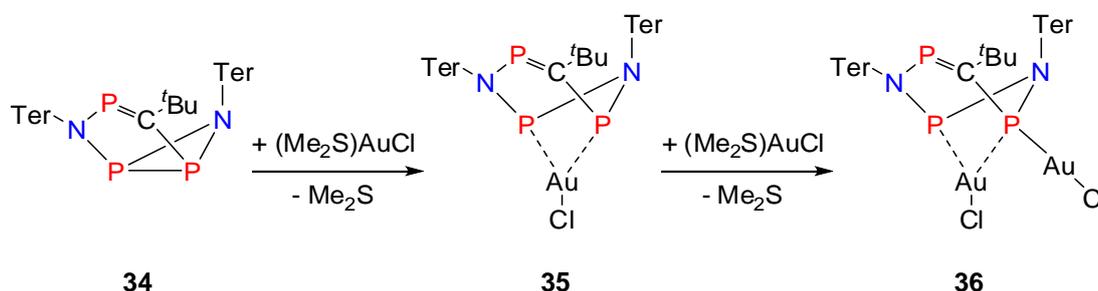


Abbildung 69. Komplexierung von AuCl führt zur Bildung von **35** und **36**.

Strukturell weist **34** einen nicht mehr planaren fünfgliedrigen Ring auf (Summe der Innenwinkel 538.58°, Abbildung 68). Der dreigliedrige Heterocyclus von **34** ist annähernd rechtwinklig zum fünfgliedrigen Ring angeordnet. Die transannulare P–P-Bindungslänge liegt mit 2.2166(7) Å im erwarteten Bereich für eine P–P-Einfachbindung (cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22$ Å). Dabei liegt nach Interpretation der NBO- und ELF-Daten eine sogenannte Bananen-Bindung vor, deren BCP nicht auf der Kern-Kern-Verbindungsachse liegt, wie sie auch bei den aus der Aktivierung von Alkinen resultierenden Azadiphosphiridinen gefunden wurde (Kap. 3.3.4). Diese Bananen-Bindung sollte leichter für weitere Aktivierung zugänglich sein als konventionelle, lineare Bindungen. Daher wurde **34** im Anschluss mit Metallkomplexen umgesetzt, um die Bindungsaktivierung zu untersuchen. Die Wahl eines geeigneten Metallfragments fiel auf Spezies mit geringem sterischen Anspruch, $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$, anstelle der häufig in der Phosphor-

Koordinationschemie eingesetzten Metallcarbonyl-Komplexe, z. B. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$, da die Sterik als wesentlicher Einflussfaktor in Bezug auf die Zugänglichkeit der von beiden Terphenyl-Gruppen gebildeten „Tasche“ eingeschätzt wurde (Abbildung 69). **34** besitzt drei unterschiedliche Phosphor-Atome, die für die Metallkoordination zugänglich sind. Durch die sterische Abschirmung wurde aber nur das Elektronenpaar von P2 als möglicher Donor angesehen. Nach der Umsetzung von **34** mit einem Äquivalent $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ waren im ^{31}P -NMR-Spektrum drei neue, zu tieferem Feld verschobene Resonanzen von **35** zu beobachten (+334.2, +9.5, -21.2 ppm). Überraschenderweise wiesen diese keine starke $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung (typischerweise > 90 Hz) auf (beobachtet: $J_{\text{P1-P3}} = 5.6$ Hz, $J_{\text{P2-P3}} = 20.6$ Hz, $J_{\text{P1-P2}} = 26.0$ Hz). Dieses Resultat führte zu der Annahme, dass das Gold-Fragment in die P–P-Bindung inserierte, was durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie und durch Berechnungen bestätigt werden konnte. Allerdings blieb damit das Elektronenpaar von P2 weiterhin zugänglich, sodass ein weiteres Äquivalent $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ eingesetzt wurde, um den zweikernigen Komplex **36** zu generieren. Ein Überschuss an $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ führt zu keiner weiteren Komplexierung. **36** weist ^{31}P -NMR-Resonanzen bei noch tieferem Feld als **35** auf, was seine Ursache in der noch stärkeren Entschirmung der Phosphor-Kerne durch weitere Abgabe von Elektronendichte an die Metallfragmente hat (+328.7, +11.2, -11.6 ppm). Die Kopplungskonstanten liegen im selben Bereich, der auch schon für **35** beobachtet wurde (< 30 Hz; $J_{\text{P1-P3}} = 20.8$, $J_{\text{P1-P2}} = 10.4$, $J_{\text{P2-P3}} = 20.8$ Hz), was ebenfalls die Abwesenheit einer direkten P–P-Bindung untermauert.

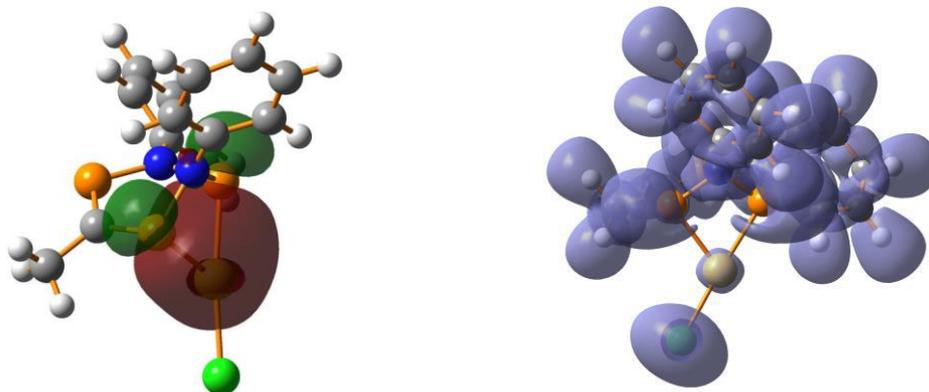


Abbildung 70. Darstellung der 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung nach NBO und der ELF von **35** (0.65), die kein disynaptisches Bassin der Bananenbindung zwischen den P-Atomen mehr aufweist.

Der Vergleich der strukturellen Daten zeigt deutlich die Öffnung der P–P-Bindung in **35** und **36**, was aus den P–P-Abständen gefolgert werden kann (2.655(3) bzw. 2.632(1) Å). Während P–P-Einfachbindungen üblicherweise in einem Bereich von 2.1 - 2.3 Å gefunden werden, liegen die P–P-Kontakte von **35** und **36** wesentlich darüber. Außer der Vergrößerung des P–P-Abstandes hat die Koordination von AuCl nur geringfügigen Einfluss auf die Bindungslängen im Heterocyclus (cf. **34** → **35**: P1–N1 1.732(1) → 1.739(2), N1–P3 1.718(1) → 1.697(3), P3–

C49 1.681(2) → 1.689(3), C49–P2 1.801(2) → 1.784(3) Å). Die Au–P-Abstände für das verbrückende Au-Atom sind in beiden Komplexen ähnlich (**35**: 2.3533(8), 2.3657(8), **36**: 2.3470(9), 2.3533(8) Å) und in einem charakteristischen Bereich für Gold(I)-Komplexe mit zwei Phosphan-Liganden.^[183] Im Gegensatz dazu ist der terminale Au2–P2-Kontakt in **36** signifikant kürzer und beträgt 2.2158(8) Å in Übereinstimmung mit bekannten Werten für Terphenylphosphan-Komplexe von AuCl.^[184] Interessanterweise befindet sich die Au–Cl-Einheit asymmetrisch zwischen den beiden P-Atomen mit einer nahezu linearen P1–Au1–Cl1-Einheit (**35**: 171.30(3)°, **36**: 172.36(4)°), was ein T-förmiges P1–Au–P2–Cl-Fragment mit einer seltenen pseudo-quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie erzeugt. Diese ziemlich merkwürdige Anordnung der AuCl-Addukte in **35** und **36** wird durch η^3 -Koordination einer Mesityl-Gruppe an das Lewis-saure Gold(I)-Zentrum stabilisiert (Au...C 2.65 - 3.2 Å, cf. $\Sigma r_{vdw}(Au...C) = 3.21$ Å). Unter Berücksichtigung dieser η^3 -Koordination kann die Koordinationssphäre als pseudo-quadratisch-planar aufgefasst werden, was in Bezug auf eine formale Oxidationsstufe von +III für Gold verdächtig ist. In diesem Fall würde die P–P-Bindungsspaltung als oxidative Addition aufzufassen sein. Um dieses Problem näher zu beleuchten (2-Elektronen-3-Zentren-Bindung an Au^(I) vs. oxidative Addition mit Au^(III)) wurden DFT- und CASSCF(2,2)-Rechnungen ausgeführt. Die CASSCF(2,2)-Rechnung zeigte offensichtlichen Singulett-Biradikalcharakter für **35**, der hauptsächlich auf der P–P-Einheit lokalisiert ist, was die Beschreibung als 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung an Au^(I) unterstützt. Die Spaltung der P–P-Bindung kann ebenfalls durch Analyse der Molekülorbitale, NBO und ELF nachvollzogen werden. Die ELF von **35** und **36** weist kein disynaptisches Bassin zwischen den P-Atomen mehr auf (Abbildung 70), während die NBO-Analyse das Auftreten einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung aufzeigt. Weiterhin identifizieren die NBO-Daten das AuCl-Fragment als Elektronenakzeptor und **34** als Donor. Für einen oxidativen Prozess sollte das Resultat genau umgekehrt sein. Der Gesamt-Ladungstransfer beträgt lediglich 0.14 *e* in **35** und 0.24 *e* in **36** und wird primär von den P-Atomen verursacht. Interessanterweise ändern sich die Partialladungen am Gold nicht wesentlich durch die zusätzliche Koordination (AuCl: 0.49, **35**: 0.48, **36**: 0.52 *e*), denn sie wird hauptsächlich vom Cl-Atom akzeptiert, wodurch eine ionischere Au–Cl-Bindung entsteht. Es sei angemerkt, dass die Partialladungen am Gold wie auch die Besetzungszahlen der fünf d-Orbitale annähernd identisch in AuCl, **35** und **36** sind (zwischen 9.6 und 9.9 *e*). Im Falle einer oxidativen Oxidation, die ein formales Au^(III)-Zentrum erzeugt, sollte ein entscheidender Unterschied zu beobachten sein, d.h. Partialladungen von > 1 *e* und kleinere d-Orbital-Besetzung (< 9.3 *e*).^[185]

3.4 Biradikaloide mit zwei verschiedenen Radikalzentren

3.4.1 N₂PE-Biradikaloide (E = As, Sb, Bi)

Bislang existieren zwar verschiedene vom Cyclobutandiyl abgeleitete Hauptgruppenbiradikaloide, die zentralen viergliedrigen Ringe sind jedoch – mit Ausnahme des Ge₂NO-Heterocyclus – stets aus zwei Paaren von Atomen aufgebaut. In jedem Fall sind die Radikalzentren Atome der gleichen Sorte.^[54] Daher gingen die Bestrebungen dieser Arbeit dahin, z. B. ein N₂PAs-Biradikaloid zu synthetisieren. Eine geeignete Ausgangsverbindung dafür schien wiederum das Dichlor-arsa-phospha-diazan zu sein, das durch Reduktion in das entsprechende Biradikaloid überführt werden könnte. Derartige Dichlor-arsa-phospha-diazane finden in der Literatur erst einmal Erwähnung; das betreffende [CIP(μ-N^tBu)₂AsCl] wurde von Scherer et al. aus dem silylierten ^tBuNPN(SiMe₃)^tBu durch Umsetzung mit Arsen(III)chlorid dargestellt (Abbildung 71).^[186] Das intermediär gebildete ^tBuN(AsCl₂)PN(SiMe₃)^tBu zerfällt unter Abspaltung von Me₃SiCl quantitativ zu einer Mischung aus *cis*- und *trans*-[CIP(μ-N^tBu)₂AsCl].

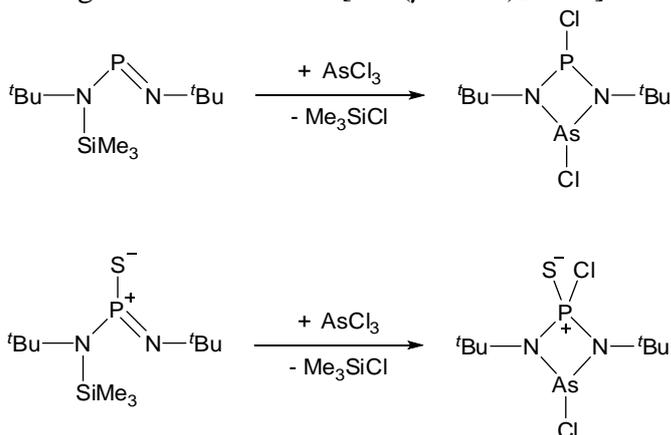


Abbildung 71. Arsa-phospha-diazan-Synthese nach Scherer et al.^[186,187]

Zur Stabilisierung des Biradikaloids genügt der sterische Anspruch der ^tBu-Gruppen jedoch vermutlich nicht, daher wurde auf die bewährten Terphenyle zurückgegriffen. Zur Synthese der Dichlorspezies wurde eine etwas andere Route gewählt, da die Silylierung von TerNPN(H)Ter nicht möglich war.

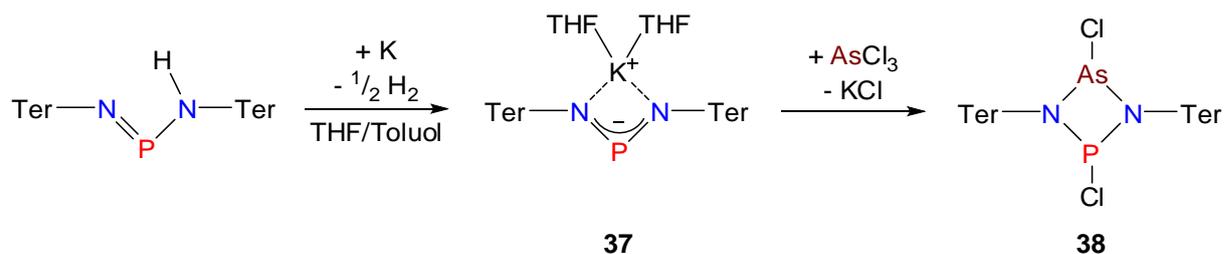


Abbildung 72. Synthetischer Zugang zu gemischten Dipnictadiazanen.

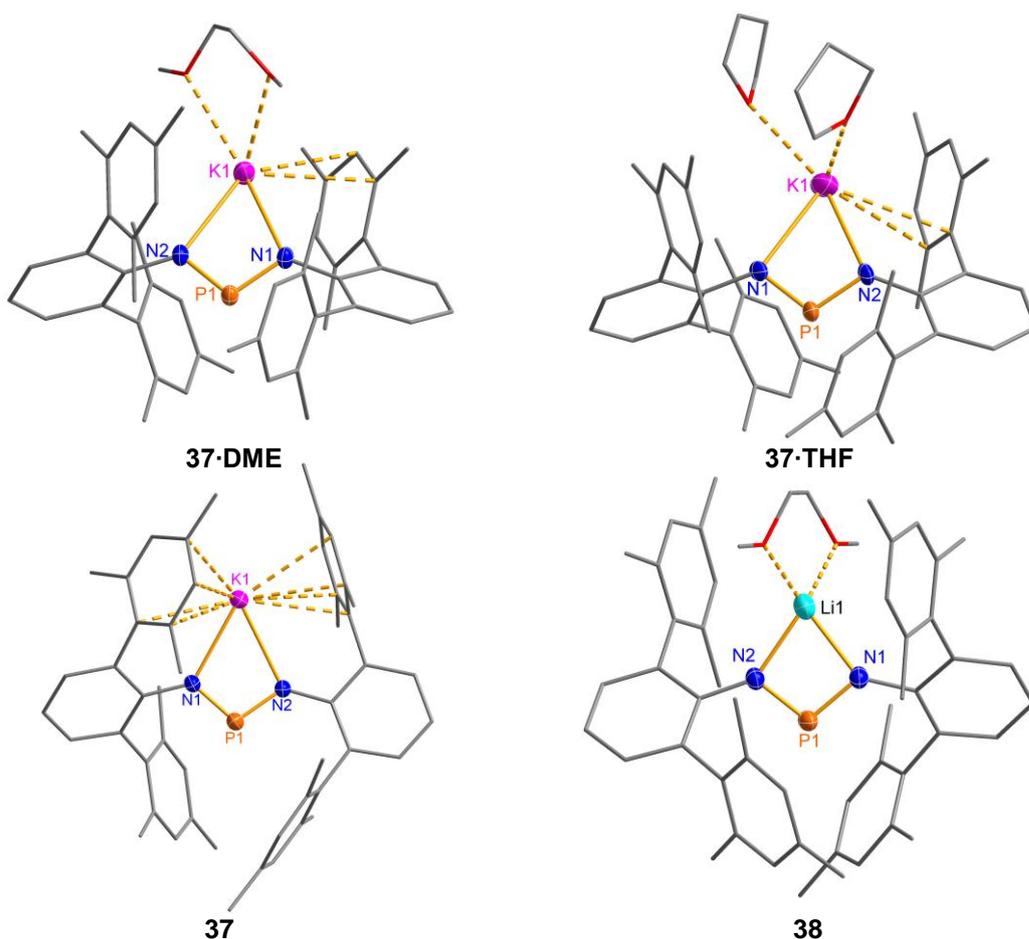


Abbildung 73. Verschiedene Salze mit [(TerN)₂P]⁻-Anion. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**37·DME**) P1–N2 1.591(1), P1–N1 1.599(1), K1–N2 2.736(1), K1–N1 2.745(1), N2–P1–N1 104.88(6); (**37**) P1–N1 1.597(2), P1–N2 1.605(2), K1–N1 2.665(2), K1–N2 2.762(2), N1–P1–N2 102.5(1); (**38**) P1–N1 1.605(2), P1–N2 1.609(2), Li1–N2 2.098(5), Li1–N1 2.139(5), N1–P1–N2 100.66(9).

TerNPN(H)Ter, das aus vorigen Arbeiten unserer Gruppe bekannt war,^[188] kann nicht mit *n*-BuLi lithiiert werden, weil *n*-BuLi an die P=N-Bindung addiert. Deshalb wurde das Amino-Imino-Phosphan TerNPN(H)Ter in Anlehnung an Arbeiten von Niemeyer et al. mit elementarem Kalium direkt metalliert,^[189–193] sodass das Kaliumsalz des Bis-terphenylimino-phosphids erhalten wurde (**37**, Abbildung 72 und Abbildung 73). Erstaunlicherweise besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den ³¹P-NMR-Daten des Kalium- (**37**) und des Lithium- (**38**, 350.7 ppm) oder Magnesium-Salzes (**23P**, 351.8 ppm), wohingegen nur geringe Differenzen zwischen den verschiedenen Solvaten des Kalium-Salzes auftreten (solvatfrei 323.6, bis-THF-Solvat 322.3, DME-Solvat 321.4 ppm). Dieser Unterschied ist auf die Größe der gebundenen Kationen zurückzuführen, was durch NBO-Analysen untermauert werden kann. Die unterschiedlichen Ionenradien von K⁺ im Vergleich zu Li⁺ und Mg⁺ und führen dazu, dass ein sehr unterschiedlicher Ladungstransfer vom NPN-Anion auf das Metall-Kation auftritt. Dies äußert sich auch in den berechneten Ladungen: Während für Li⁺ lediglich eine NBO-Ladung von +0.46 *e* ermittelt wurde, besitzt K⁺ eine positive Ladung von +0.91 *e*. Aus störungstheoretischen Rechnungen resultieren im Fall von K⁺ 46 kJ mol⁻¹ und für Li⁺ 291 kJ mol⁻¹ Stabili-

sierungsenergie durch Ladungstransfer. Der unterschiedliche Ladungstransfer macht sich direkt bei der ^{31}P -NMR-Verschiebung bemerkbar, denn durch den Ladungstransfer befindet sich am P-Atom weniger Elektronendichte und der Kern ist stärker entschirmt. Sowohl $[(\text{TerN})_2\text{P}]\text{K}$ als auch $[(\text{TerN})_2\text{P}]\text{Li}$ oder $[(\text{TerN})_2\text{P}]\text{MgCl}$ können mit Gruppe-15-Element-Chloriden zur Reaktion gebracht werden (Abbildung 72). Die Umsetzung von **37** mit AsCl_3 läuft schnell ab; im Anschluss konnte ohne ein beobachtbares Intermediat wie das offenkettige $\text{Ter-N=P-N(Ter)-AsCl}_2$ nahezu quantitativ eine Mischung aus *cis*- und *trans*- $[\text{ClP}(\mu\text{-N(Ter)})_2\text{AsCl}]$ (**39**) isoliert werden (*cis*: 10%, 243 ppm, *cf.* 226 ppm in $[\text{ClP}(\mu\text{-N(Ter)})_2]$; *trans*: 90%, 269 ppm, *cf.* 264 ppm in $[\text{ClP}(\mu\text{-N(Ter)})_2]$).^[151] Die Isomere von **39** wurden durch DFT-Berechnungen untersucht, mit dem Resultat, dass das *cis*-Isomer das energetisch tiefliedendste ist. Das *trans*-Isomer ist etwas weniger günstig (+1.3 kJ mol⁻¹) und das offenkettige $\text{Ter-N=P-N(Ter)-AsCl}_2$ wesentlich energetisch ungünstiger (+38.0 kJ mol⁻¹), was den praktischen Befund unterstreicht, dass nur cyclische Spezies beobachtet werden konnten. **39** besitzt das gleiche makroskopische champagnerfarbene Erscheinungsbild wie das Dichlor-diarsadiazan $[\text{ClAs}(\mu\text{-N(Ter)})_2]$.

Chlorid-Abstraktion von **39** durch Umsetzung mit GaCl_3 ermöglichte die Isolierung des roten Phosphenium-Salzes **40** in nahezu quantitativer kristalliner Ausbeute (Abbildung 74). Im ^{31}P -NMR-Spektrum verursacht **40** eine Singulett-Resonanz bei +385.1 ppm, was auf die selektive Abstraktion des Chlorids vom Phosphor-Atom hinweist (*cf.* 366 ppm für P^+ und 204 ppm für P-Cl in $[\text{ClP}(\mu\text{-N(Ter)})_2\text{P}]^+$).^[148]

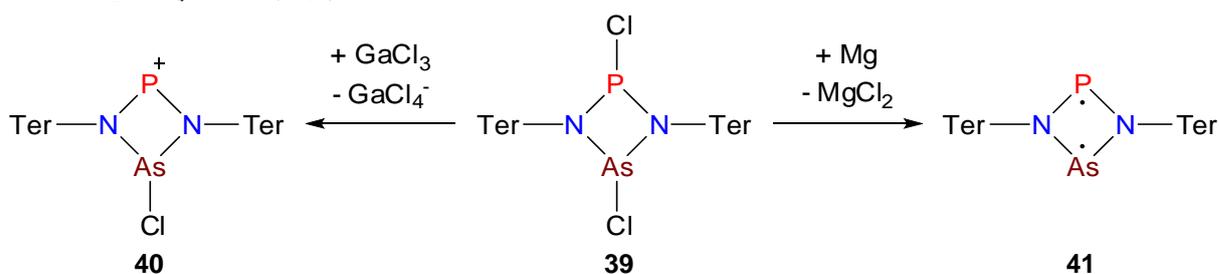


Abbildung 74. Reaktivität des Dichlor-arsa-phospha-diazans.

Dieser Befund konnte durch die Festkörperstruktur bestätigt werden, die darüber hinaus eine verhältnismäßig kurze As-Cl-Bindung aufweist (Abbildung 75, 2.170(2) Å, *cf.* 2.2605(7) Å in $[\text{ClAs}(\mu\text{-N(Ter)})_2]$).^[151] Offensichtlich kann das Phosphenium-Kation besser durch Delokalisation der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in die leeren p-Atomorbitale des P^+ -Ions als die des hypothetischen As^+ -Ions stabilisiert werden, was in Übereinstimmung mit den Daten der NBO-Analyse steht. Die formale $\text{p-LP(N)} \rightarrow \text{p-AO(P)}$ -Hyperkonjugation ist für einen signifikanten π -Bindungscharakter entlang der N-P-N-Einheit verantwortlich. Darüber hinaus existiert kein Austausch des Cl^- -Ions zwischen P- und As-Zentrum, der auf der NMR-

Zeitskala in Lösung beobachtet werden konnte, was in Übereinstimmung mit Berechnungen ist, aus denen das Phosphenium-Kation $[\text{ClAs}(\mu\text{-Nter})\text{P}]^+$ im Vergleich zum Arsenium-Kation $[\text{ClP}(\mu\text{-Nter})\text{As}]^+$ als das energetisch um 42.3 kJ mol^{-1} günstigere Isomer hervorgeht.

Ausgehend von diesem Dichlor-phospha-arsa-diazan konnte durch Reduktion mit Magnesium das rotviolette Phospha-arsa-diazandiyl (**41**) in guter Ausbeute dargestellt werden. Die Reaktion kann optisch verfolgt werden, da ein Farbumschlag von blassgelb (**39**) auf rot-violett auftritt. Die Kristalle des Biradikaloids **41** entfärben sich bei Anwesenheit von Luft oder Wasser rasch. Wie die Verbindungen **39** und **40** ist **41** thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst jenseits von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{Zers.}}$ **39** 226, **40** 235, **41** 214 $^\circ\text{C}$) ohne zu schmelzen. **41** ist das erste Singulett-Biradikaloid mit zwei unterschiedlichen Radikalzentren.

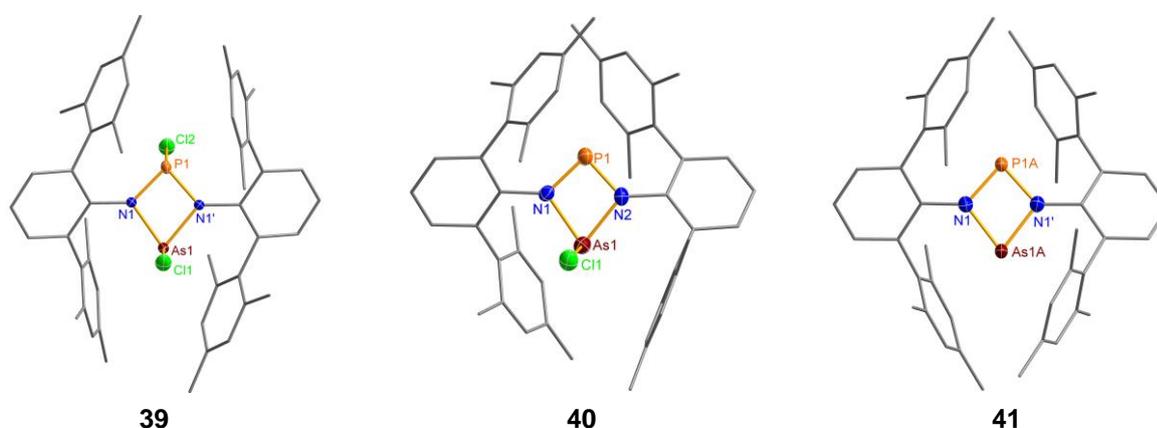


Abbildung 75. Molekülstruktur von **39**, **40** und **41**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: (**39**) As1–N1 1.903(4), As1–N1' 1.904(3), P1–N1 1.686(8), P1–N1 1.710(9); (**40**) As1–P1 2.7616(16), As1–N2 1.939(4), As1–N1 1.952(4), P1–N1 1.650(4), P1–N2 1.668(4), N1–P1–N2 87.9(2), N2–As1–N1 72.62(17); (**41**) As1A–N1 1.8889(16), P1A–N1 1.714(2), As1A–P1A 2.790(2).

Tabelle 11. Ausgewählte analytische Daten von **39**, **40**, **41**, **1P** und **1As**.

	39	40	41	1P	1As
$T_{\text{Zers.}} / ^\circ\text{C}$	235	214	210	224	245
$\delta(^{31}\text{P})$	242.9 ^[a] 268.8 ^[b]	385.1	268.8	276.4	-
E...E / \AA	2.768(8)	2.762(2)	2.790(2)	2.619(1)	2.884(1)
N–P / \AA	1.698(9)	1.650(4) 1.668(4)	1.714(3)	1.715(1) 1.718(1)	-
N–As / \AA	1.904(4)	1.952(4) 1.939(4)	1.889(2)	-	1.863(2) 1.857(2)
N–P–N / $^\circ$	85.2(3)	87.9(2)	83.2(2)	80.5(1)	-
N–As–N / $^\circ$	74.3(1)	72.6(2)	74.1(1)	-	78.5(1)

[a] zwei Singulett-Resonanzen durch *cis*- und [b] *trans*-Isomer.

Zur Untersuchung der Bildung von **41** ist ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht besonders gut geeignet, da die chemischen Verschiebungen von **41** und **39** sehr ähnlich sind (Tabelle 11, $\delta(^{31}\text{P}) = \textit{cis}$ -**39** 243, *trans*-**39** 269, **41** 269 ppm). Die UV/vis-Spektren zeigen zwei starke Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 550$ und 376 nm, mithilfe von DFT-Berechnungen genauer beschrieben werden kön-

nen. Diese Banden sind geringfügig hypsochrom verschoben verglichen mit $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ (**1As**; 560, 378 nm), allerdings ist der Unterschied mit dem Auge kaum wahrnehmbar. Die Bande bei 560 nm wird durch einen $\pi_{\text{Ph}}-\pi_{4\text{Ring}}^*$ -Übergang verursacht (HOMO \rightarrow LUMO, Abbildung 76), während die Absorption bei 376 nm einem $\pi_{4\text{Ring}}-\pi_{4\text{Ring}}^*$ -Übergang zugeordnet werden kann (HOMO-1 \rightarrow LUMO).

Die Bildung des präzedenzlosen heteroatomaren Biradikaloids **41** konnte auch durch Einkristalldiffraktometrie bestätigt werden. **41** kristallisiert isotyp zu **1P** und **1As** bei Raumtemperatur aus Benzol in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das hervorstechendste Strukturmerkmal ist der deltoide planare viergliedrige N_2PAs -Heterocyclus, in dem zwei jeweils gleichlange P-N- (1.714(3), cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ \AA}$) und As-N-Bindungen (1.889(2), cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-N}) = 1.92 \text{ \AA}$) auftreten, die nur geringen Doppelbindungscharakter aufweisen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As=N}) = 1.74 \text{ \AA}$) und in guter Übereinstimmung mit den in den Biradikaloiden **1P** und **1As** gefundenen Werten stehen (**1P** 1.716(1), **1As** 1.867(2) \AA). Der Vergleich des transannularen As-P-Abstandes von 2.790(2) \AA , der signifikant kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.65 \AA) aber wesentlich größer als die Summe der Kovalenzradien (2.32 \AA) ist, mit den bei **39** und **40** gefundenen Werten zeigt deutlich, dass er durch Chloridabstraktion sinkt und durch Reduktion steigt. Es ist erwähnenswert, dass die metrischen Parameter der N-P-N- und N-As-N-Einheiten von **41** denen der homoatomaren Biradikaloide **1P** und **1As** ähneln, wenn auch der N-P-N-Winkel in **41** etwas stumpfer (83.2 vs. 80.5°) und der N-As-N-Winkel etwas spitzer (74.1 vs. 78.5°) ist. Der transannulare Abstand in allen drei Biradikaloiden weist eine vergleichbare Vergrößerung verglichen mit der Summe der Kovalenzradien auf (**41** 16%, **1P** 18%, **1As** 19%), was ein weiteres Indiz für eine etwa gleichgroße Reaktivität darstellt.

Der Biradikalcharakter von **41** kann durch Berechnungen zur elektronischen Struktur (UHF, CASSCF(2,2); MO, NAO, NOON) bestimmt werden. Insbesondere die größten Koeffizienten der beteiligten Wellenfunktionen der MR-CASSCF-Rechnungen (*multi-reference complete active space self-consistent field*) sind dazu geeignet: Sie weisen zwei dominante Beiträge zur CI-Wellenfunktion für den ^1A -Zustand auf ($\Phi(^1\text{A}) = 0.93|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle - 0.37|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle$). Ein gutes Maß für den Biradikalcharakter ist $\beta = 2 c_2^2 / (c_1^2 + c_2^2)$, aus welchem auf einen Biradikalcharakter von 28% geschlossen werden kann (cf. $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ 25% und $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ 32%). Darüber hinaus weisen die Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale (*natural orbital occupation numbers*, NOON; HOMO: 1.407 und LUMO: 0.593) deutlich auf den offensichtlichen Singulett-Biradikalcharakter hin.

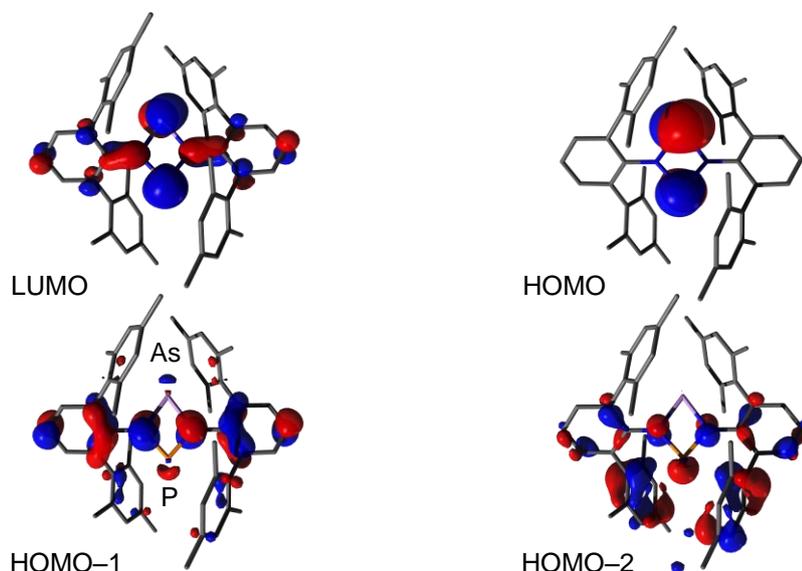


Abbildung 76. Molekülorbitale von **41** (Isoflächenwert 0.04).

Die Grenzorbitale von **41** sind hauptsächlich auf dem N₂PAs-Heterocyclus lokalisiert (Abbildung 76), wobei das HOMO und LUMO primär transannular antibindend (HOMO) bzw. bindend (LUMO) sind. Ein grundsätzlicher Unterschied zu allen homoatomaren Biradikaloiden ist, dass durch den Bruch in der Symmetrie das HOMO größere Koeffizienten am As- als am P-Atom aufweist; auf der anderen Seite besitzt das LUMO entsprechend größere Koeffizienten am P-Atom.

Die Analyse der NBO-Daten zeigt große negative Partialladungen für beide N-Atome ($-1.18 e$), während die positive Ladung in unterschiedlichem Maße auf die schweren Pnictogene verteilt ist (P $+1.04$, As $+0.98 e$). Diese starke Polarisierung tritt hauptsächlich im σ -Bindungssystem auf, während das π -Bindungssystem p-Atomorbital-Besetzungszahlen entsprechend einer biradikaloiden Lewis-Darstellung besitzt ($2p\pi(N) = 1.74$, $3p\pi(P) = 1.10$ und $4p\pi(As) = 1.16 e$; $\Sigma p\pi = 5.74 e$).

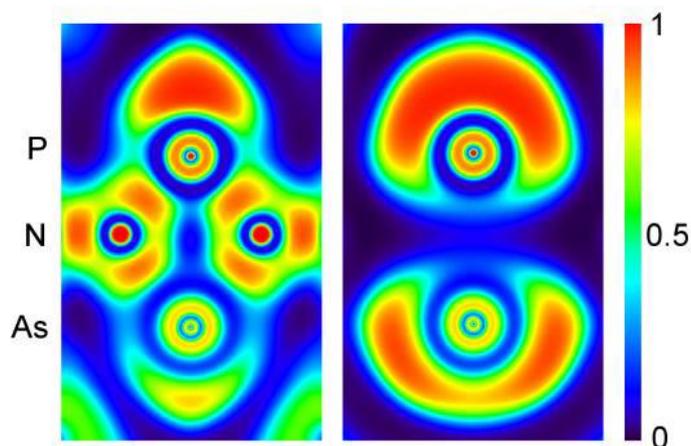


Abbildung 77. Darstellung der ELF von **41**.

NRT-Rechnungen wurden genutzt, um das Gewicht der verschiedenen Lewis-Formeln im Resonanzschema zu ermitteln. Die führende Struktur besitzt ein 6- π -Elektronen-System im N₂PAs-Ring mit einer Dewar-Typ-Bindung zwischen P- und As-Atom und jeweils ein freies Elektronenpaar an den N-Atomen. Zwitterionische Strukturen weisen wesentlich geringeren Beitrag auf und tragen die negative Ladung stets auf der N–As–N-Einheit. Berechnungen bezüglich der Aromatizität des N₂PAs-Heterocyclus resultierten in einem NICS(0)-Wert von –5 ppm (*cf.* [E(μ -N₂Ter)]₂ mit E = P, As –6 ppm), was in Einklang mit der Existenz eines 6- π -Elektronen-Systems im Sinne von Hückel-Aromatizität steht. Die berechnete ELF weist einige faszinierende Unterschiede zwischen den Radikalzentren auf (Abbildung 77). Wie erwartet, sind die N–As-Bindungen stärker polarisiert als die N–P-Bindungen. Weiterhin sind aber die freien Elektronenpaare des P-Atoms wesentlich anders strukturiert als die des As-Atoms: Die ELF des P-Elektronenpaars weist eine Bananenform auf, mit einem Maximum in der N₂PAs-Ebene. Im Gegensatz dazu besitzt die ELF für die As-Elektronenpaare zwei Maxima, jeweils über und unter der N₂PAs-Ebene. Daher sollte die Reaktivität beider Radikalzentren ebenfalls unterschiedlich sein, was für Folgereaktionen ausgenutzt werden kann.

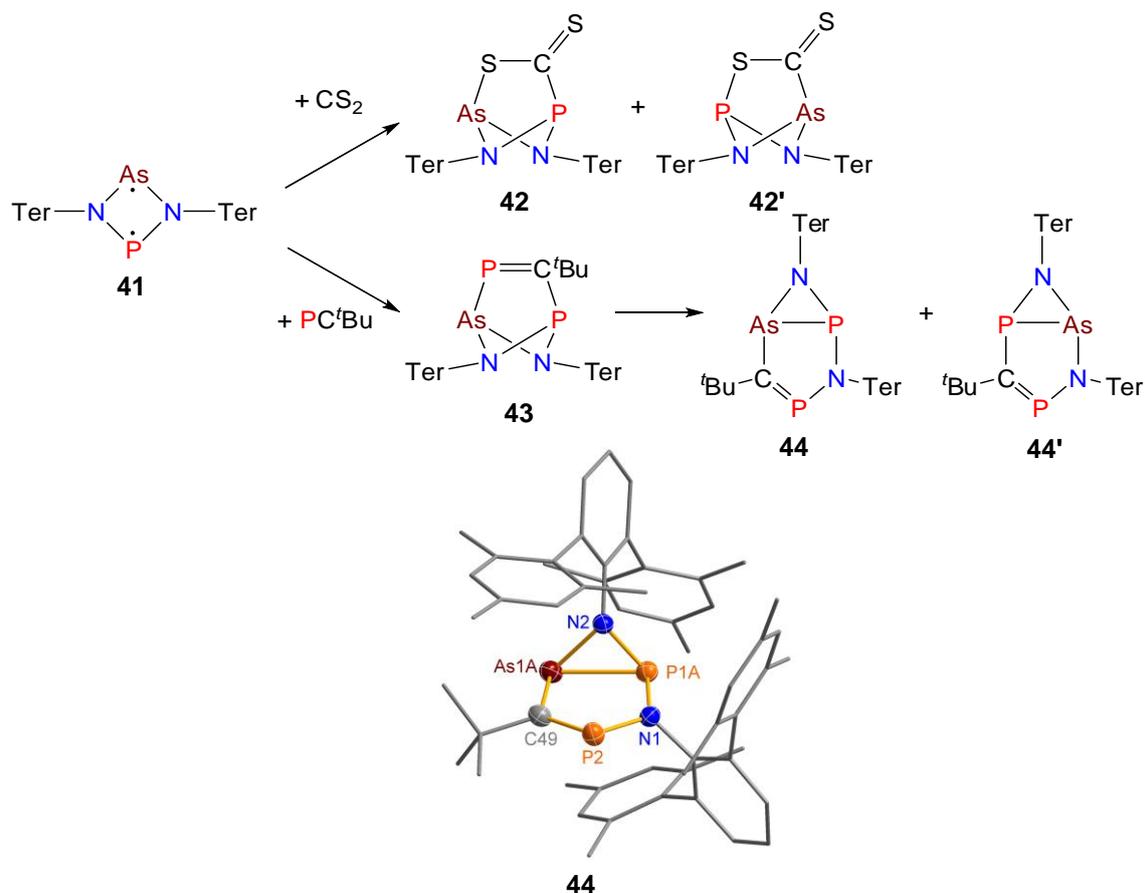


Abbildung 78. Aktivierung kleiner Moleküle durch **41** und unten Molekülstruktur von **44**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1A–P1A 2.344(3), As1A–C49 1.919(3), As1A–N2 1.928(3), P1A–N2 1.702(3), P1A–N1 1.722(3), P2–C49 1.674(3), P2–N1 1.719(3).

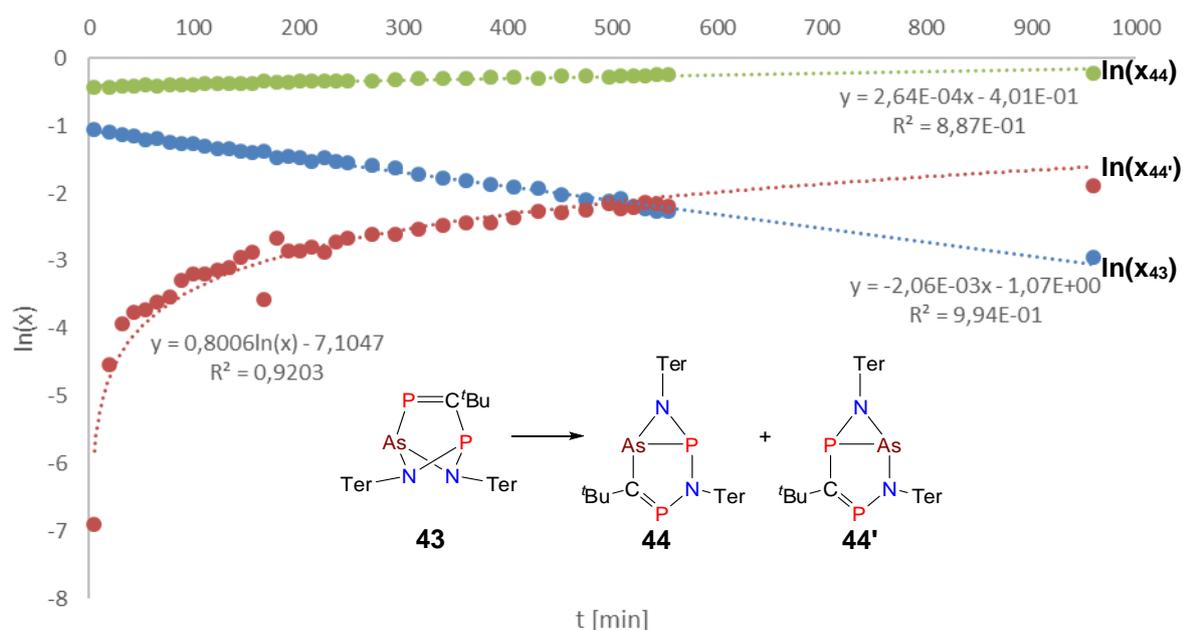


Abbildung 79. Reaktionsverfolgung der Umlagerung von **43** zu **44** durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie (x = Stoffmengenanteil).

Die Umsetzung von **41** mit $\text{PC}'\text{Bu}$ und CS_2 lief unter bemerkenswerter Regioselektivität ab (Abbildung 78). Die Reaktion des violetten Biradikaloids **41** mit CS_2 führte zur Bildung einer grünen [2.1.1]bicyclischen Spezies, wobei zwei Isomere im Verhältnis von 7:1 (**42**:**42'**) gebildet wurden (Abbildung 78). Die Bildung des P–C- und As–S-verknüpften Produkts **42** war dabei deutlich bevorzugt gegenüber dem P–S- und As–C-verknüpften Produkt **42'**, wie es auch nach dem HSAB-Konzept zu erwarten ist und von quantenchemischen Rechnungen bestätigt wird ($\Delta G = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). Vollständige Selektivität konnte bei der Bildung des roten [2.1.1]bicyclischen **43** beobachtet werden, da ausschließlich das P–C- und As–P-verknüpfte Produkt gebildet wird, was klar aus den aufgenommenen ^{31}P -NMR-Daten hervorgeht (AB-Spinsystem, $\delta(^{31}\text{P}) = 206.0$ (NPN), 340.2 (AsPC), $^2J_{\text{PP}} = 10.2 \text{ Hz}$). Wie auch **33** lagerte **43** in Lösung spontan um und entfärbt sich während der Umlagerungsreaktion (Abbildung 79, Kinetik 1. Ordnung, $k = 2.064 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \rightarrow \tau_{1/2} = 336 \text{ min}$). Auf diese Weise wurde das erste Aza-phospha-arsiridin **44** gebildet, ein dreigliedriger Heterocyclus, der ausschließlich aus verschiedenen Gruppe-15-Elementen aufgebaut ist.

Leider war die Umlagerung dann nicht mehr selektiv und es wurden die beiden möglichen Isomere **44** und **44'** im Verhältnis von ca. 9:1 gebildet, was NMR-spektroskopisch belegt werden konnte ($+0.3$ (NPN), $+296.5$ (AB-Spinsystem, $^2J_{\text{PP}} = 23.4 \text{ Hz}$, NPC, As–C-Isomer); -20.2 (AsPC), $+331.7$ (AB-Spinsystem, $^2J_{\text{PP}} = 15.6 \text{ Hz}$, NPC, P–C-Isomer)) und sich in der

Festkörperstruktur als Fehlordnung des As- und P-Atoms bemerkbar machte, da beide Isomere co-kristallisierten.

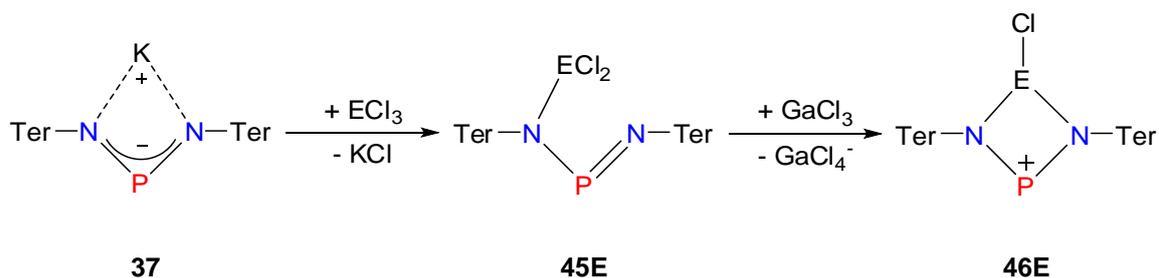


Abbildung 80. Synthese von **45E** und **46E** (E = Sb, Bi).

Dass die Umsetzung von **37** mit AsCl_3 erfolgreich durchgeführt werden konnte, war Anregung genug für den Versuch, die schwereren Congenere $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PSbCl}_2$ und $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PBiCl}_2$ darzustellen. Die Umsetzung von **37** mit SbCl_3 und BiCl_3 liefert nicht das cyclische Dichlor-dipnicta-diazan (Abbildung 80), sondern offenkettige Isomere, **45Sb** und **45Bi**, in Form intensiv gelber Substanzen. Formal bleibt eine N=P-Doppelbindung erhalten, während eine ECl_2 -Einheit an das andere N-Atom gebunden vorliegt. Die Existenz unterschiedlicher Isomere ist auf (i) die Stärke der E–N-Bindungen, (ii) das Vorliegen sekundärer Wechselwirkungen zu den Mesitylgruppen, (iii) die Stabilisierung durch Donierung des N-Elektronenpaares $\text{P}=\text{N} \rightarrow \text{E}$ zum schweren Pnictogen hin zurückzuführen. Je unterschiedlicher die beiden schweren Pnictogene sind, desto geringer ist die Neigung zur Ausbildung des cyclischen Pnicta-phosphadiazans. Zwischen As und Sb liegt ein deutlicher Bruch, die metalloiden Elemente Sb und Bi bilden nicht mehr das cyclische Isomer des Dichlor-diphosphadiazans, sondern das formale NPN-substituierte Pnictogendichlorid, das durch eine Sekundärwechselwirkung mit dem Imino-N-Atom stabilisiert wird. So wird in der Molekülstruktur von **45Sb** und **45Bi** ein deutlicher Unterschied in den E–N-Abständen (E = Sb, Bi) festgestellt: Es tritt eine kovalente Bindung (N1–Sb1 2.133(4), N1–Bi1 2.243(2) Å) und ein längerer Kontakt (N2–Sb1 2.392(4), N2–Bi1 2.534(2) Å) auf. Das selbe Strukturmotiv tritt auch bei Amidinat- und Guanidinat-substituierten Pnictogenhalogeniden mit vergleichbaren Strukturparametern auf.^[194–196]

45Sb besitzt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine sehr breite Singulett-Resonanz ($[\text{D}_8]$ -Toluol, $\nu_{1/2} \approx 900$ Hz, 300 K) bei 330 ppm. Temperaturvariable NMR-Studien zeigten, dass sowohl bei höherer Temperatur als auch bei niedrigerer Temperatur nur jeweils ein scharfes Singulett vorliegt (193 K: 337.1 ppm, 47 Hz; 353 K: 327.2 ppm, 180 Hz). Daher kann auf eine intramolekulare Dynamik geschlossen werden (Abbildung 81). Bei tiefer Temperatur liegt mit deutlich schärferem Signal eine Spezies vor, in der die kovalente Bindung zwischen einem N-Atom und dem Sb-Atom die Wechselwirkung zwischen $[(\text{TerN})_2\text{P}]^-$ und $[\text{SbCl}_2]^-$ -Einheit do-

miniert. Im Gegensatz dazu isomerisiert das System bei hoher Temperatur so schnell, dass auf der NMR-Zeitskala beide N–Sb-Kontakte gleichwertig sind und somit die Bindungssituation eher als Wechselwirkung zwischen einem $[(\text{TerN})_2\text{P}]^-$ -Anion und einem $[\text{SbCl}_2]^+$ -Kation beschrieben werden kann. Auch hier zeigt sich der elektropositivere Charakter des Bismuts, denn **45Bi** verfügt über eine 15 kJ mol^{-1} geringere Aktivierungsenergie für die intramolekulare Umlagerung zeigt bereits bei Raumtemperatur eine scharfe ^{31}P -NMR-Resonanz.

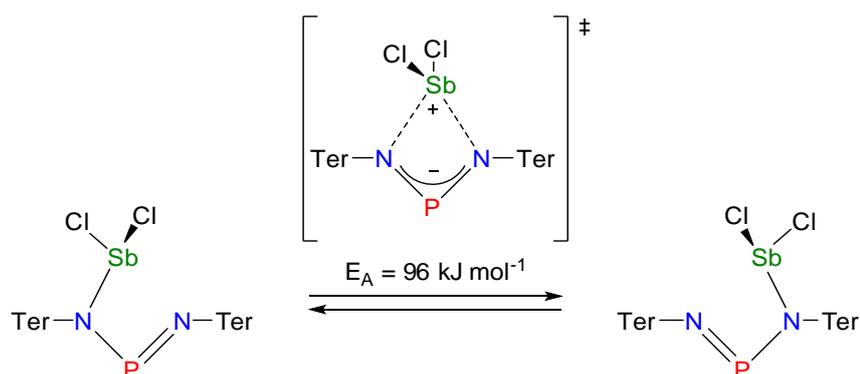


Abbildung 81. Dynamische Isomerisierung von **45Sb**.

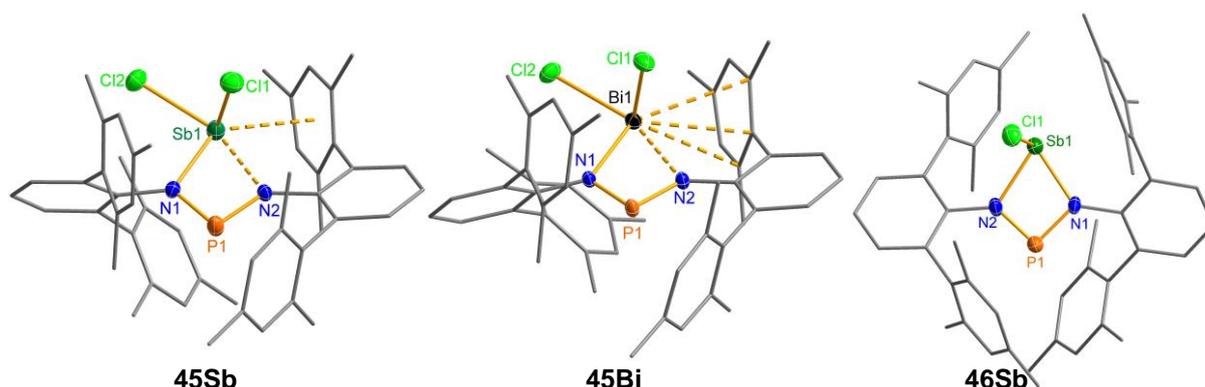


Abbildung 82. Molekülstruktur von **45Sb**, **45Bi** und **46Sb**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**45**) Sb1–N1 2.133(4), Sb1–N2 2.392(4), Sb1–Cl1 2.358(2), Sb1–Cl2 2.451(1), P1–N2 1.598(4), P1–N1 1.623(4), N2–P1–N1 96.0(2); (**45Bi**) Bi1–N1 2.243(2), Bi1–N2 2.534(2), Bi1–Cl1 2.4734(7), Bi1–Cl2 2.5478(7), P1–N2 1.598(2), P1–N1 1.640(2), N2–P1–N1 97.5(1); (**46Sb**) Sb1–Cl1 2.342(1), Sb1–N1 2.136(3), Sb1–N2 2.171(3) Sb1–P1 2.943(1), N2–P1–N1 91.7(2), N1–Sb1–N2 66.0(1).

Der Ringschluss kann durch Chloridabstraktion mittels GaCl_3 vollzogen werden. So führt die Umsetzung von **45E** zum roten cyclischen Phosphenium-Kation **46E** (E = Sb, Bi). Das entsprechende isomere Stibonium- bzw. Bismutenium-Ion wird nicht gebildet. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen für **46Sb** ein Singulett bei 374.0 ppm und für **46Bi** bei 369.1 ppm, was im Vergleich zum strukturverwandten $[\text{ClAs}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ (**40**) etwas hochfeldverschoben ist (cf. 385.1 ppm). **46Sb** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem aus Dichlormethan (Abbildung 82). Dies steht im Gegensatz zu den leichteren cyclischen Kationen $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ und $[\text{ClAs}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ in ihren Tetrachloridogallat-Salzen, die isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* kristallisieren. Nichtsdestotrotz sind die Parameter der Elementarzelle äh-

lich ($V \approx 9500 \text{ \AA}^3$, Kantenlängen 16, 19, 31 \AA). Die Festkörperstruktur zeigt Sb–N-Bindungen, die etwas länger sind als im Dichlor-distibadiazan beobachtet (Sb1–N1 2.136(3), Sb1–N2 2.171(3), cf. in $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ 2.051(2), 2.063(2) \AA).^[145] Dagegen ist die Sb–Cl-Bindung verkürzt, wie es durch die positive Ladung im Ring zu erwarten ist (Sb1–Cl1 2.342(1), cf. 2.4321(4) \AA). Der transannulare Sb1–P1-Abstand beträgt 2.943(1) \AA . Die P–N-Bindungen zeigen deutlichen Doppelbindungscharakter (P1–N2 1.625(3), P1–N1 1.643(4) \AA) und sind gut mit literaturbekannten Daten vergleichbar (cf. $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{P}]^+$ 1.614(2), 1.664(2) \AA).

Die Reduktion von **45Sb** mit Magnesium in THF führte wiederholt zu einer Verbindung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Singulett-Resonanz bei 351.6 ppm verursacht. Nach der Isolierung des Reaktionsprodukts konnte durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden, dass es sich nicht um das gewünschte cyclische 1-Stiba-3-phospha-2,4-diazandiyl handelt, sondern um das MgCl -Salz des Bis-terphenylimino-phosphids als THF-Solvat (**23P**). Die ^{31}P -NMR-Resonanz tritt bei sehr ähnlicher Verschiebung wie beim Li-Salz des Bis-terphenylimino-phosphids (**38**) auf.

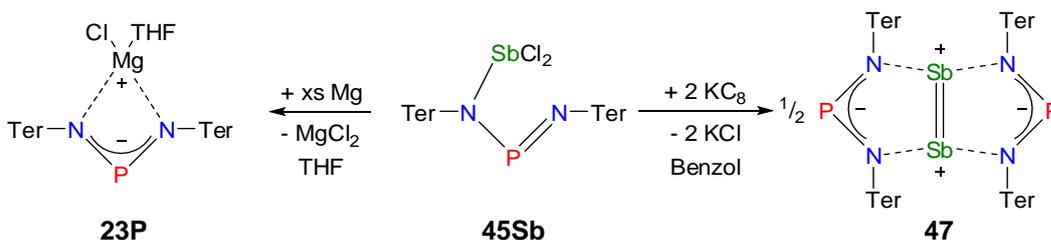


Abbildung 83. Reaktionsschema der Reduktion von **45Sb** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Dagegen führt die Reduktion in einem schwächer koordinierenden, unpolaren Lösungsmittel mit zwei Äquivalenten KC_8 sofort zur Bildung einer grünen Lösung. Dies kann für die intermediäre Bildung des Distibens $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P})\text{-Sb}=\text{Sb}(\text{PN}_2\text{Ter}_2)]$ sprechen, da alle bekannten Distibene grün sind.^[197–200] Jedoch konnten auch nach wiederholten Kristallisationsversuchen mit unterschiedlicher Kristallisationsgeschwindigkeit ausschließlich orange Kristalle erhalten werden, die als **47** identifiziert werden konnten (Abbildung 83). Dieser experimentelle Befund kann durch Rechnungen gestützt werden, denn das Distiben ist energetisch um 55 kJ mol^{-1} ungünstiger als **47**.

Die Umsetzung von **45Sb** mit nur einem Äquivalent KC_8 in Benzol führt nicht wie erhofft zum offenkettigen 1,2-Dichlor-distiban $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P-Sb}(\text{Cl})]_2$, sondern es konnten lediglich Kristalle des Edukts **45Sb** und des vollständig reduzierten **47** erhalten werden. **47** reagiert nicht

mit kleinen Molekülen wie Isonitrilen (Lewis-Base) oder Mehrfachbindungen wie der P≡C-Dreifachbindung im PC'Bu.

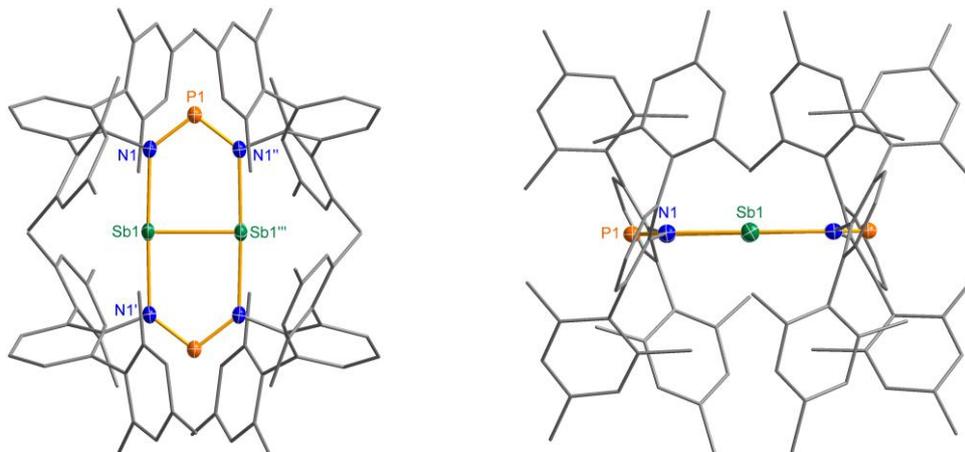


Abbildung 84. Molekülstruktur von **47**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb1–Sb1''' 2.6438(4), Sb1–N1 2.372(2), Sb1–N1' 2.372(2), P1–N1 1.613(2), P1–N1'' 1.613(2), N1'–Sb1–N1 177.81(9), N1''–P1–N1 104.61(14), N1''–P1–N1–Sb1 –0.51(7).

NMR-spektroskopisch ist **47** durch eine Singulett-Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 325.7 ppm charakterisiert, was bereits den deutlich salzartigen Charakter der Verbindung erkennen lässt (*cf.* 321 - 323 ppm für **37**). Darüber hinaus deuten die Bindungsparameter der NPN-Einheit ebenfalls eine ionische Bindungssituation an, denn sie sind nahezu isometrisch zu denen des Kalium-bis-terphenylimino-phosphids (**37**). Die $\text{N}_4\text{P}_2\text{Sb}_2$ -Einheit ist planar (Abbildung 84), im Gegensatz zu einer formal isolobalen Verbindung $[\text{P}_2\{\mu\text{-(MesN)}_2\text{-CNMes}\}_2]$ (NCN_2P_2), die von Ragogna et al. untersucht wurde, und die für die beiden P-Atome die typische trigonale pyramidale Koordinationsumgebung (N–P–N-Winkel 108.3(2), 108.7(2)°) und eine P–P-Bindungslänge von 2.225(1) Å aufweist, was deutlich im Bereich einer Einfachbindung liegt. Ähnliche metrische Parameter wurden für das archetypische $[\text{P}_2\{\mu\text{-(MeN)}_2\text{-CO}\}_2]$ von H. W. Roesky et al. gefunden (P–P 2.172(1), N–P–N 104.7(1), 108.5(1)°).^[201] Dagegen ist der Sb–Sb-Abstand in **47** (2.6438(4) Å) im Bereich Doppelbindung (*cf.* Sb=Sb in Ter_2Sb_2 2.6658(5), $^{\text{Trip}}\text{Ter}_2\text{Sb}_2$ 2.668(2), Tbt_2Sb_2 2.642(1), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}=\text{Sb}) = 2.66 \text{ Å}$).^[197–200]

47 ist am besten als Komplexverbindung aus einem Sb_2^{2+} -Kation und zwei NPN^- -Anionen zu beschreiben, was im Gegensatz zur strukturverwandten Verbindung, einem „basenstabilisierten Amidoarsen“, $[\text{As}_2\{\mu\text{-(ArN)}_2\text{-CR}\}_2]$ (Ar = 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; R = $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, N^iPr_2 oder ^tBu) steht.^[202] Deren schwerere Congenere, die „basenstabilisierten Amidostibene“, konnten bislang nicht isoliert werden. Das bidentate Auftreten von NPN-Anionen als auch isolobalen Triazenid-Anionen und ihren längeren Homologen wurde bereits entdeckt, jedoch in Verbin-

dung mit einfach geladenen Kationen wie Li und Ag. Darüber hinaus wurde kürzlich über einige strukturverwandte Übergangsmetallkomplexe mit Amidinat- oder Guanidinat-Liganden, die als Metallzentren Cr^(I),^[203] Ni^(I),^[204] Fe^(I), Mn^(I),^[205] Co^(I),^[206] Cu^(I), Ag^(I)^[207] und mit 90° verdrehtem Metallfragment, mit Mg^(I)^[208] berichtet.

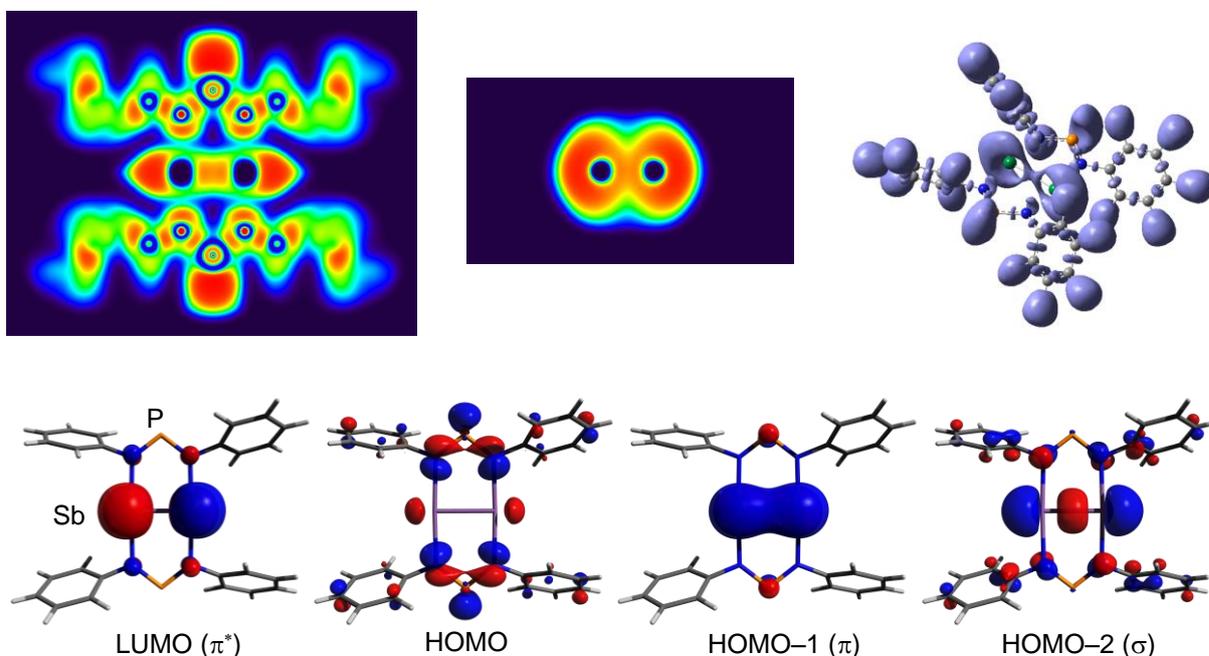


Abbildung 85. Oben 2D-Schnitte und 3D-Bild der ELF und unten MOs (LUMO bis HOMO–2) von **47**. Die ELF- und NBO-Analysen belegen die Existenz einer Sb=Sb-Doppelbindung, sehr ähnlich der As=As-Doppelbindung des Amidoarsens, aus einer p-σ- (primär HOMO–2) und einer p-π-Bindung (HOMO–1) aufgebaut ist (Abbildung 85). Der WBI für die Sb–Sb-Bindung beträgt 1.75 (NLMO 1.93), wohingegen die Sb–N-Bindungen lediglich einen WBI von 0.35 (NLMO 0.20) aufweisen. Entsprechend besitzen die verbleibenden freien Elektronenpaare des Sb starken s-Charakter (sp^{0.13}). Die NBO-Ladung beträgt für jedes Sb-Atom +0.54 e, wohingegen das Anion innerhalb der NPN-Einheit stark polarisiert ist (2x N –1.04, P +1.24 e). Daher kann ein starker Ladungstransfer stattfinden, der pro N→Sb-Kontakt eine Stabilisierung von 287 kJ mol^{–1} beiträgt. Die Werte sind sehr ähnlich denen des „basenstabilisierten Amidoarsens“, das aufgrund der delokalisierten N–As-/N→As-Kontakte dieselbe Bindungssituation widerspiegelt. Dass die Reduktion des Amidoarsens nicht zum entsprechenden Radikalanion, sondern zur Bildung von Arsen führte, unterstützt die Auffassung einer ionischen Situation, da ausgehend von Diarsenen die Darstellung von Radikalanionen möglich ist.^[131,132] Die ionische Wechselwirkung tritt bei **47** noch deutlicher zutage, sodass die Beschreibung als basenstabilisiertes Amidostiben hier nicht geeignet ist.

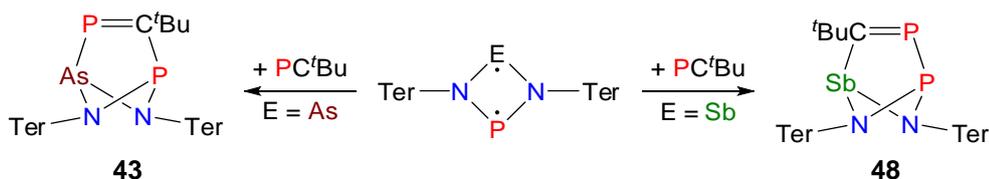


Abbildung 86. Reaktion des Stiba- und Arsa-phosphadiazandiyls mit PC^tBu.

Intermediär ließ sich jedoch die Existenz des Biradikaloids $[P(\mu\text{-NTer})_2\text{Sb}]$ beweisen, denn die Reduktion von **45Sb** mit Magnesium in THF in Gegenwart eines Überschusses an PC^tBu führte zur Bildung einer [2.1.1]bicyclischen Spezies, in der eine P–P-Einfachbindung vorliegt, wie aus den erhaltenen ³¹P-NMR-Daten geschlossen werden kann (Abbildung 86, AB-Spinsystem: 389.1, 250.3 ppm, 218 Hz). Dass hier nicht wie im Fall von **43** das nach HSAB-Konzept zu erwartende P–C- und Sb–P-gebundene Isomer gebildet wurde, muss sterische Einflüsse als Ursache haben. Im intermediär gebildeten $[P(\mu\text{-NTer})_2\text{Sb}]$ muss das Sb aufgrund der stabilisierenden Wechselwirkung mit den Mesitylgruppen die Tasche, die aus beiden Terphenylen gebildet wird, verformen, sodass der Angriff des Phosphaalkin-P-Atoms am P-Atom erfolgt. Innerhalb von einer Woche in Lösung war aus **48** ein Umlagerungsprodukt im ³¹P-NMR-Spektrum zu identifizieren, das nicht mehr über eine P–P-Bindung verfügt (AB-Spinsysteme: 333.8, 21.0 ppm, Kopplung nicht aufgelöst; 300.4, 1.0 ppm, 20.8 Hz). Hier deutete sich die Bildung eines Aza-phospha-stibiridins **49** an, von dem zwei Isomere auftraten. Jedoch lief die Umlagerung noch weniger selektiv als im Falle des Aza-phospha-arsiridins (ca. 9:1) ab und es wurde ein Gemisch aus zwei Isomeren (**49:49'** ca. 1:1, Abbildung 87) beobachtet.

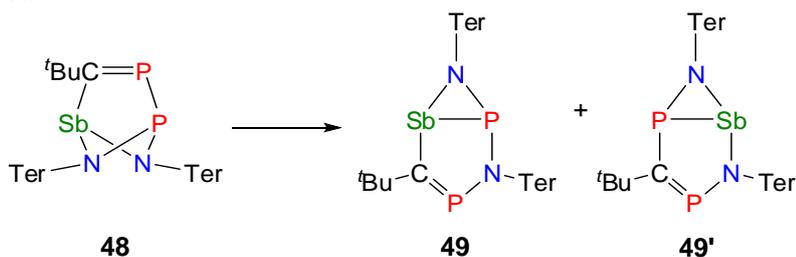


Abbildung 87. Umlagerung des [2.1.1]bicyclischen **48** zum Aza-phospha-stibiridin **49**.

Darüber hinaus war eine Abfangreaktion mit Diphenylacetylen erfolgreich (Abbildung 88). Die Reduktion von $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PSbCl}_2$ (**45Sb**) mit Magnesium in THF in Gegenwart von Diphenylacetylen führte nach 24 h zu einer orangen Suspension. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies lediglich zwei Singulett-Resonanzen bei 351.6 und 218.9 ppm auf, welche den Verbindungen **23P** und **50** zugeordnet werden können. **50** kristallisierte bei Raumtemperatur aus Benzol isotyp zu **12P** und **12As**.

Die Struktur lässt sich gedanklich in zwei Hälften unterteilen, die jeweils dem des abgefangenen homoatomaren Biradikaloids (**12P**, **12Sb**) gleichen. Charakteristisch ist auch die Aufspaltung der ^{13}C -NMR-Signale der ehemaligen Alkin-Kohlenstoff-Atome (181.84 ppm, $|^1J_{\text{CP}}| = 54.5$ Hz; 183.95 ppm, $|^2J_{\text{CP}}| = 6.6$ Hz), die deutlich die Existenz nur eines P-Atoms im [2.1.1]Bicyclus belegen.

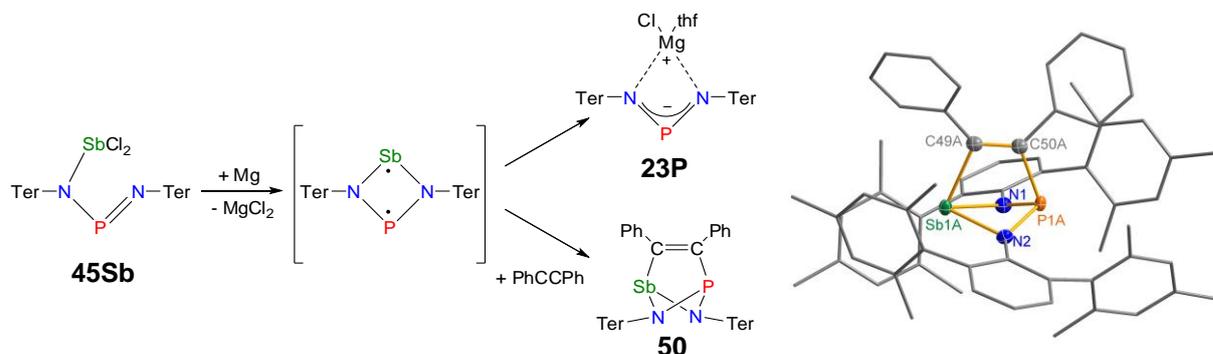


Abbildung 88. Reduktion des Dichlorostibans **45Sb**. Rechts: Molekülstruktur von **50**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb1A–P1A 2.804(2), Sb1A–C49A 2.228(8), P1A–C50A 1.947(8), C49A–C50A 1.337(6), C50A–C49A–Sb1A 107.7(4), C49A–C50A–P1A 113.3(4).

Das Verhalten des formalen $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{Sb}]$ -Systems zeigt deutlich den langsamen Übergang vom Nichtmetall zum Metall innerhalb der Gruppe 15. Während einige Charakteristika und Intermediate noch für den Biradikalcharakter dieses Systems sprechen, zeigt die Bildung des salzartigen **45** eine dominant ionische Bindungssituation.

Die Reduktion von **45Bi** führte bislang nicht zu einem gewünschten Produkt, stets wurde lediglich das Ausfallen eines schwarzen amorphen Feststoffs beobachtet. Bei stöchiometrischer Reduktion mit KC_8 konnte unverbrauchtes Edukt kristallisiert werden, während bei der Reduktion mit Magnesium **23P** gebildet wurde.

3.4.2 N₃E-Biradikaloide (E = P, As, Sb, Bi)

Nachdem es ausgehend vom Diphosphadiazandiyl **1P** möglich war, eines der Radikalzentren durch ein anderes Gruppe-15-Element zu ersetzen, wurden als nächstes Versuche unternommen, auch das zweite Radikalzentrum zu variieren. Zunächst sollte das leichtere Pnictogen N eingeführt werden, wodurch viergliedrige N₃E-Heterocyclen zu vielversprechenden Zielverbindungen wurden. Derartige Systeme waren für späte Hauptgruppenelemente zu Beginn dieser Arbeit noch völlig unbekannt. Stabilisiert durch zwei [W(CO)₅]-Fragmente konnte inzwischen jedoch ein N₃P-Heterocyclus durch Scheer et al. synthetisiert werden.^[209] In Analogie zur Synthese des N₂PAs-Biradikaloids wurde hier als Edukt das anionische Bis-terphenyl-triazenid (**51**) gewählt. Solche sterisch anspruchsvoll substituierten Triazenide sind bereits gut untersucht, wesentliche Beiträge wurden von Niemeyer et al. geliefert.^[189–193] Schwerpunkt der Untersuchungen von Niemeyer et al. waren jedoch Koordinationsverbindungen des Triazenids als bidentater Ligand, so z. B. für Hg-, Ba-, Tl-, K- und Li-Komplexe. Weiterhin wurde das Triazenid durch Kaim et al. als *non-innocent*-Ligand identifiziert, d.h. es kann an Redoxprozessen auch intramolekularer Natur partizipieren, was am Beispiel eines Ruthenium-Komplexes diskutiert wurde.^[210] Hauptgruppenchemie im Sinne kovalenter Metathese dieser salzartigen Strukturen ist bisher nicht bekannt.

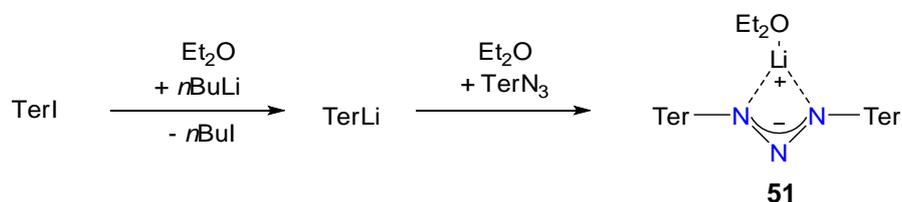


Abbildung 89. Synthese von **51**.

In Anlehnung an literaturbekannte Triazenidsynthesen gelang es, das symmetrische Bis-terphenyl-triazenid (**51**, Abbildung 89 und Abbildung 90) als Ether-solvatisiertes Lithiumsalz durch Umsetzung von TerN₃ mit TerLi zu generieren. Diese Reaktion ist insofern besonders bequem, da nach der Vereinigung der Lösungen beider Edukte ausschließlich das Produkt auskristallisiert, was in Bezug auf die notwendige Reinheit sehr von Vorteil ist. Das Triazenid ist ein vielseitiges Edukt für die Umsetzung mit Pnictogenchloriden ECl₃ (E = P, As, Sb, Bi). Als alternativer präparativer Zugang wurde die Umsetzung des entsprechenden Triazens Ter₂N₃H (**52**) mit ECl₃ unter Zugabe von Base untersucht, führte jedoch weder mit DBU noch mit NEt₃ zu einer Reaktion.

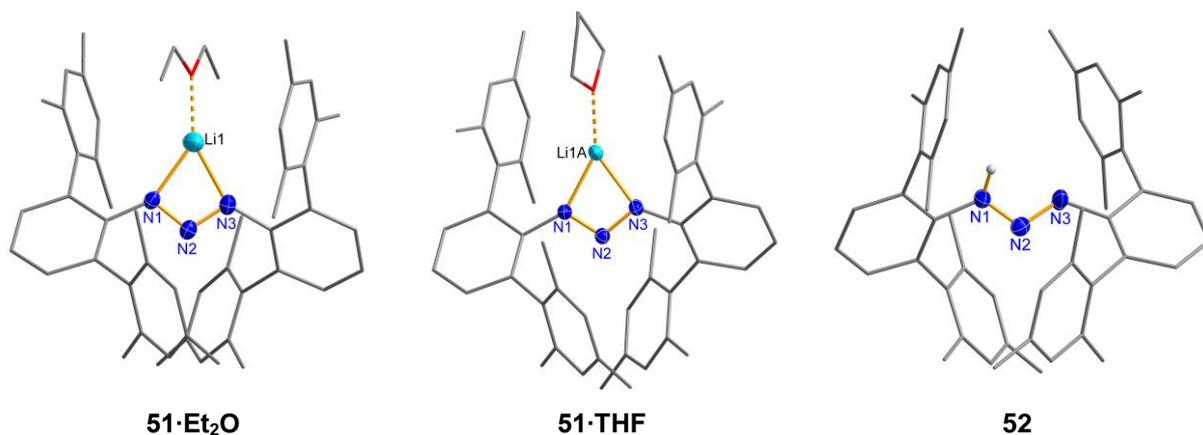


Abbildung 90. Molekülstruktur von **51·Et₂O**, **51·THF** und **52**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**51·Et₂O**) N1–N2 1.318(1), N2–N3 1.311(2), Li1–N1 2.008(3), Li1–N3 2.008(3), N3–N2–N1 107.9(1); (**51·THF**) N1–N2 1.314(2), N2–N3 1.314(2), N2–Li1A 2.468(5), N3–Li1A 2.015(6), N3–N2–N1 107.5(1); (**52**) N1–N2 1.277(1), N2–N3 1.305(1), N1–N2–N3 109.71(9).

Die Umsetzung von **51** mit ECl₃ lieferte im ersten Schritt Verbindungen des Typs Ter₂N₃ECl₂ (**53**, E = P, As, Sb, Bi; Abbildung 91), im Falle von E = P lagerte dieses jedoch oberhalb von –40 °C unter intramolekularer Oxidation des Phosphors zu einem ungewöhnlichen tiefroten Dichlor-diazenyl-imino-phosphoran **54Cl** mit einem Butadien-analogen zentralen Strukturmotiv (N=P–N=N) um. Die ³¹P-NMR-Verschiebung ist charakteristisch und lässt die Reaktionsverfolgung zu (**53P** δ(³¹P) = +178, cf. TerPCL₂ +161, TerNHPCl₂ +159; **54** –46 ppm). **54Cl** ist leicht zersetzlich und bei Raumtemperatur nicht stabil. Bei der Zersetzung konnte TerPCL₂ als Produkt identifiziert werden. In weiteren Versuchen, eine stabile Verbindung der Zusammensetzung Ter₂N₃PX₂ (X = I) zu erhalten, wurde PI₃ mit **51** umgesetzt. Auch bei dieser Reaktion konnte die intermediäre Bildung des Diiod-diazenyl-imino-phosphorans **54I** beobachtet werden, jedoch entfärbte sich auch diese Lösung innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur, und es konnte das Diioddiphosphadiazan **15** in mäßiger Ausbeute isoliert werden (Abbildung 92).

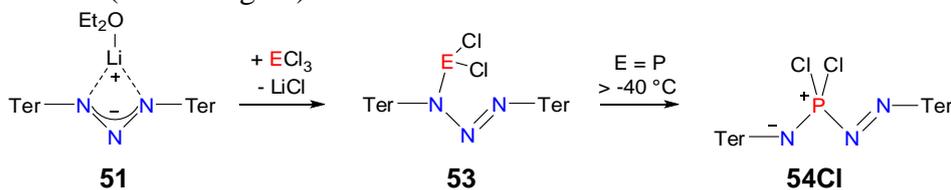


Abbildung 91. Umsetzung von Triazeniden mit Phictogenchloriden.

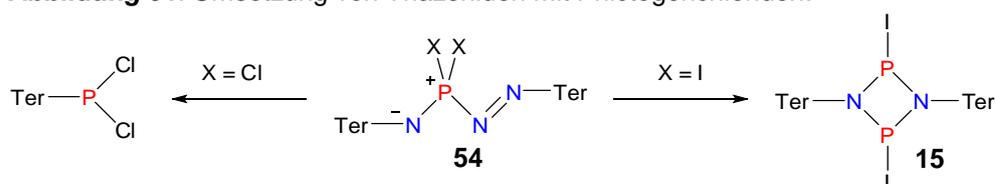


Abbildung 92. Primäre Zersetzungsprodukte von **54**.

In der Festkörperstruktur von **51** liegen Li–N-Kontakte (Li1–N1 2.007(3), Li1–N2 2.008(3) Å) vor, die in der gleichen Größenordnung liegen, wie die von Niemeyer et al. beobachteten (LiN₃Tph₂, Tph = 2-(2,4,6-Triisopropyl)phenyl, Li–N 1.984(8)–2.044(7) Å).^[193] Die N–N-Bindungslängen sind einander ähnlich (1.318(2), 1.311(2) Å) und mit denen anderer salzartiger Triazenide vergleichbar. Der N–N–N-Winkel beträgt 107.9(1)°. Durch die Umsetzung mit Pnictogenchloriden wird die Symmetrie der delokalisierten Doppelbindung gebrochen.

Tabelle 12. Schwingungsspektroskopische Daten zu **53** und **55** (in cm⁻¹)

	53As	53Sb	53Bi		55As	55Sb
$\nu(\text{N}=\text{N})$	1425	1423	1421	$\nu_s(\text{NNN})^{[a]}$	1447	1440
$\nu(\text{N}-\text{N})$	1259	1267	1261	$\nu_{as}(\text{NNN})^{[b]}$	1267	1269

[a] Raman-aktiv, stärkste Bande, [b] IR-aktiv, stärkste Bande.

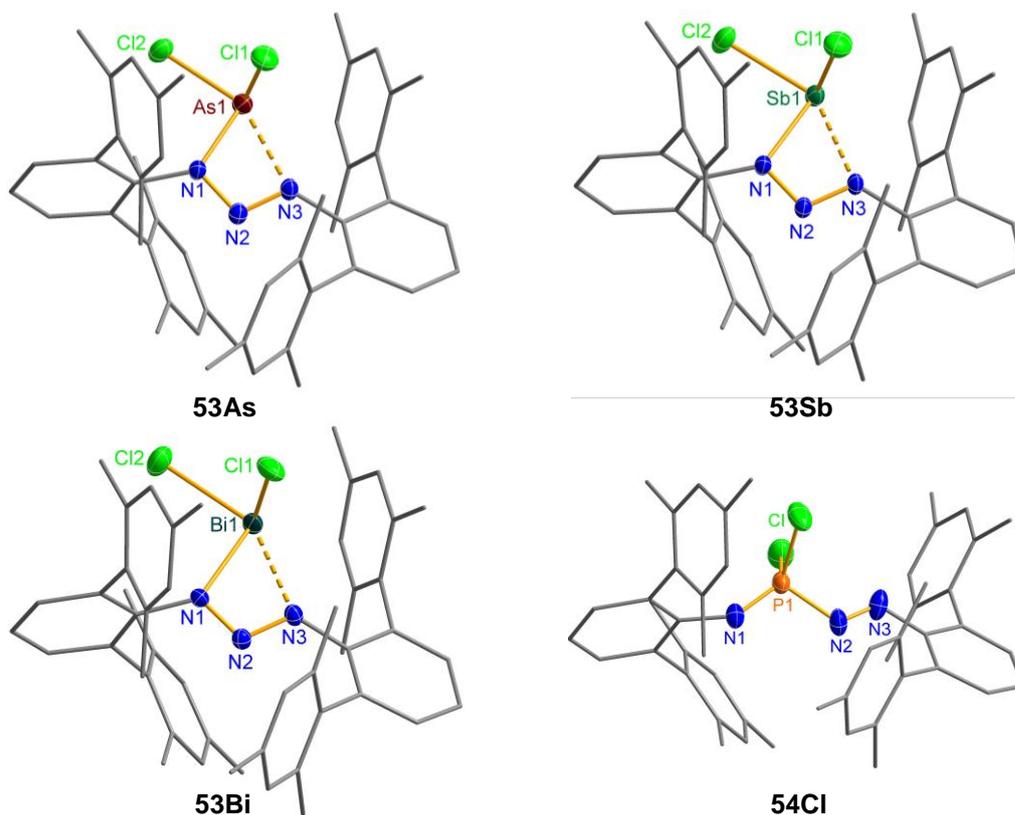


Abbildung 93. Molekülstruktur von **53As**, **53Sb**, **53Bi** und **54Cl**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**53As**) As1–N1 1.9374(9), As1–N3 2.343(1), As1–Cl1 2.1838(4), As1–Cl2 2.2255(3), N1–N2 1.348(1), N2–N3 1.271(1), N3–N2–N1 106.35(9); (**53Sb**) Sb1–N1 2.153(2), Sb1–N3 2.408(2), Sb1–Cl1 2.3589(6), Sb1–Cl2 2.4128(5), N1–N2 1.335(2), N2–N3 1.282(2), N3–N2–N1 106.9(1); (**53Bi**) Bi1–N1 2.286(2), Bi1–N3 2.451(2), Bi1–Cl1 2.4640(7), Bi1–Cl2 2.5543(6), N1–N2 1.318(2), N2–N3 1.289(2), N3–N2–N1 108.1(2); (**54Cl**) P1A–N1A 1.492(2), P1A–N2A 1.735(2), N2A–N3A 1.216(3), Cl1A–P1A 2.0131(9), Cl2A–P1A 2.0212(9), N1A–P1A–N2A 106.2(1), N1A–P1A–N2A–N3A 171.1(2).

In **53As**, **53Sb** und **53Bi** (Abbildung 93) liegt deutlich eine Einfachbindung (N1–N2, 1.352(2), 1.335(3), 1.318(2) Å) und eine Doppelbindung (N2–N3, 1.270(2), 1.282(2), 1.289(2) Å) vor. Der Unterschied der N–N-Bindungslängen nimmt aber ab, je schwerer das Pnictogen wird. Die N1–E-Bindungen liegen im erwarteten Bereich für derartige Bindungen (**53As** 1.937(1), **53Sb** 2.153(1), **53Bi** 2.286(1) Å, cf. Σr_{kov} 1.92, 2.11, 2.22 Å). Weiterhin liegt ein längerer N3–E-Kontakt vor (2.344(1), 2.408(2), 2.451(2) Å). Gleichzeitig liegt stets eine der E–Cl-Bindungen in der N₃E-Ebene, die im Vergleich mit der orthogonal dazu stehenden etwas verlängert ist, was durch eben diesen zweiten N3–E-Kontakt erklärt werden kann, da so durch Hyperkonjugation zusätzliche Elektronendichte in antibindende $\sigma(\text{E–Cl})^*$ -Orbitale gelangen kann. Das Verhältnis der N1–E- und N3–E-Abstände sinkt, je schwerer das Pnictogen ist (Verhältnis von N3–E zu N1–E: As 1.21, Sb 1.12, Bi 1.07), was deutlich die zunehmende Ionizität der Bindung zutage fördert. Darüber hinaus existiert eine weitere Sekundärwechselwirkung der Pnictogene mit den Mesitylgruppen (E⋯Centroid: As 3.234, Sb 3.166, Bi 2.971 Å), die zur Stabilisierung dieser strukturellen Anordnung beiträgt. Da **53P** zu **54P** durch intramolekulare Oxidation umlagert, besitzt **54P** ein P^(V)-Zentrum. Die Molekülstruktur weist daher eine kurze P=N-Doppel- (1.498(7) Å) und eine längere P–N-Einfachbindung (1.743(8) Å) auf. Darüber hinaus liegt eine typische N=N-Doppelbindung vor (1.19(2) Å), deren Länge gut der Summe der Kovalenzradien von $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20$ Å entspricht. Das gesamte NPNN-Strukturmotiv liegt in einer Ebene, wie es für konjugierte Doppelbindungen zu erwarten ist. Nach DFT-Rechnungen sind beide Isomere (**53P** und **54P**) um weniger als 1 kJ mol⁻¹ unterschiedlich, wobei das offenkettige Isomer auch dort das bevorzugte ist.

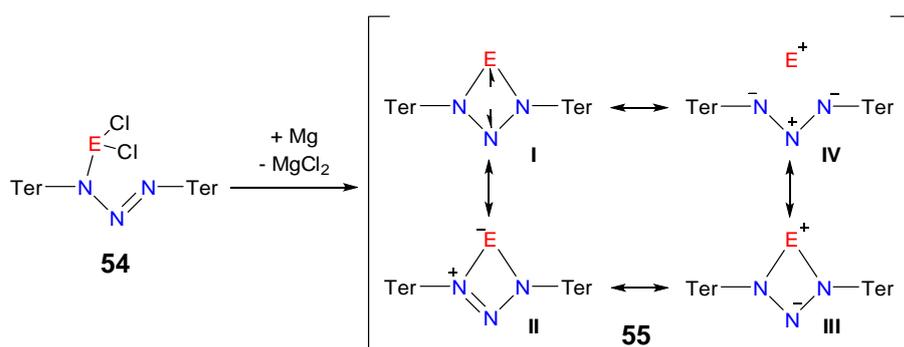


Abbildung 94. Reduktion von **54** und Resonanzschema von **55**.

Die Reduktion der Verbindungen des Typs Ter₂N₃ECl₂ sollte in allen vier untersuchten Fällen möglich sein (Abbildung 94). Nach DFT-Rechnungen sollten die Triaza-pnicta-cyclobutandiyle zugänglich und das verglichen mit dem offenkettigen Triaza-pnicta-butadien stabilere Isomer sein. Die Reduktion der Verbindungen **53** bzw. **54** konnte mit unterschiedli-

chem Erfolg durchgeführt werden. Die Reduktion von **54Cl** führte zu keinem definierten Reaktionsprodukt; im ^{31}P -NMR-Spektrum war eine große Zahl von Signalen zu beobachten, aber es konnte kein Produkt isoliert werden. Im Gegensatz dazu war die Reduktion von intermediär gebildetem **53P** zum Teil erfolgreich. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen gelang die Synthese von **55P**, jedoch entstand stets eine verhältnismäßig große Menge des Triazens **52** bei der Reaktion, das nicht wieder von **55P** abgetrennt werden konnte. Beide Substanzen co-kristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, sodass die erhaltene Festkörperstruktur durch Fehlordnung belastet ist. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ist bisher als die beste Temperatur für die Reaktion ausgemacht worden, da **51** bei niedrigerer Temperatur nicht aktiv genug ist, um mit PCl_3 zu reagieren, während bei höherer Temperatur die Zersetzungsreaktion schneller wird.

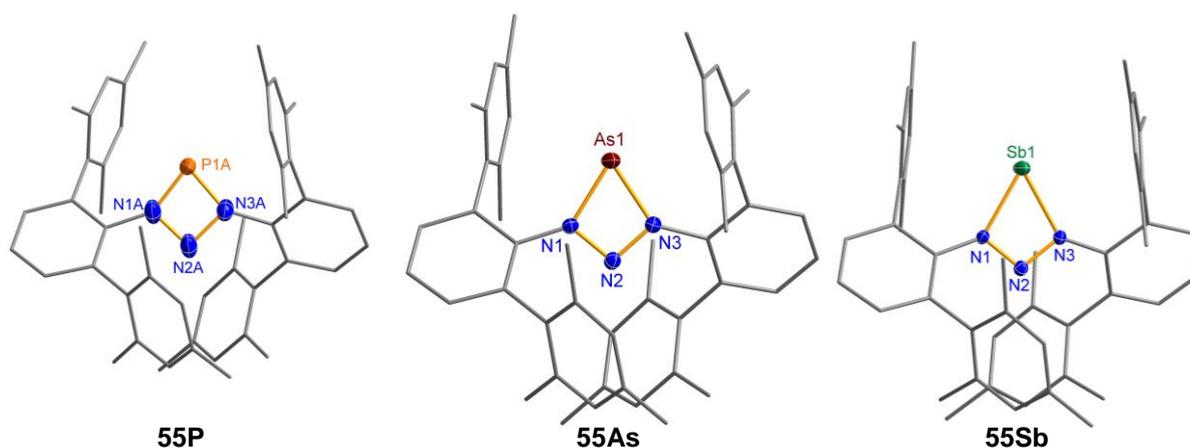


Abbildung 95. Molekülstruktur von **55P**, **55As** und **55Sb**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**55As**) As1–N1 1.891(1), As1–N3 1.892(1), N1–N2 1.3413(18), N2–N3 1.337(2), N1–As1–N3 64.85(6), N3–N2–N1 98.4(1); (**55Sb**) Sb1–N1 2.115(1), Sb1–N3 2.119(1), N1–N2 1.326(2), N2–N3 1.326(2), N1–Sb1–N3 58.50(4), N2–N1–Sb1 99.58(8).

Im Gegensatz dazu ließen sich das gelbe **55As** und das rote **55Sb** durch Reduktion mit Magnesium in THF oder mit KC_8 in Benzol rein darstellen. Interessanterweise lässt die hohe Temperaturstabilität von **55As** und **55Sb** zu, dass mögliche Verunreinigungen wie TerNH_2 durch Sublimation bei $135\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden können. Die Synthese von **55Bi** scheiterte wiederum. Bei Reduktion mit Magnesium färbte sich die Reaktionslösung innerhalb kurzer Zeit tiefrot, was zwar auf die Bildung von **55Bi** hindeutet, jedoch entfärbte sie sich bereits nach wenigen Minuten wieder unter Bildung eines schwarzen amorphen Niederschlags und lediglich das Magnesium-Salz des Triazenids konnte isoliert werden. Bei stöchiometrischer Reduktion mit KC_8 konnten noch größere Mengen des Edukts wiedergewonnen werden, was auf Bildung elementaren Bismuts hindeutet.

Die UV/vis-Spektren von **55As** und **55Sb** weisen zwei starke Banden im sichtbaren Bereich auf (**55As**: $\lambda_{\max} = 340, 379$; **55Sb**: $\lambda_{\max} = 352, 506$ nm), die durch HOMO→LUMO- und HOMO-1→LUMO-Übergänge verursacht werden. Die Verbindungen **55** sind thermisch stabil bis über 100 °C und zersetzen sich ohne zu schmelzen (**55As** 148 °C, **55Sb** 157 °C), jedoch sind sie äußerst empfindlich in Bezug auf die Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff.

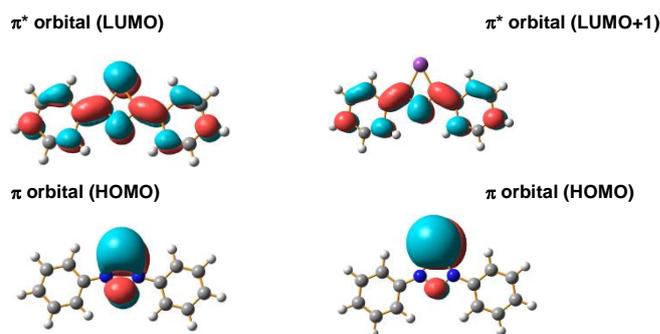


Abbildung 96. Elektronische Struktur von **55P** (links) und **55Bi** (rechts).

Klassische Biradikaloide wie **1P**, **1As** und **41** sind in der Lage, kleine Moleküle mit Mehrfachbindungen zu aktivieren. Überraschenderweise konnten die formal isolobalen Analoga **55** nicht mit Alkenen, Diazenen, Alkinen oder dem Phosphaalkin PC'Bu zur Reaktion gebracht werden. In Übereinstimmung mit der Reaktivität zeigen CASSCF-Berechnung einen deutlich geringeren Biradikalcharakter β von **55**, der zu schwereren Elementen E abnimmt (**55P** 15% > **55As** 10% > **55Sb** 6% > **55Bi** 0%, Tabelle 13). Daher sind die Verbindungen **55** besser als Zwitterionen zu beschreiben, was ebenfalls durch NRT-Rechnungen untermauert werden kann.

Tabelle 13: Ausgewählte Strukturdaten zu den formalen N₃E-Biradikaloiden.^[a]

	55P	55As	55Sb	55Bi
N1-N2	1.352(1.329)	1.341(1.314)	1.315(1.301)	(1.293)
N1-E	1.685(1.755)	1.891(1.907)	2.078(2.147)	(2.282)
N3-E	1.687(1.755)	1.892(1.907)	2.105(2.147)	(2.282)
N2...E	2.248(2.344)	2.471(2.467)	2.635(2.678)	(2.794)
N1-N2-N2	96.7(95.7)	98.4(98.3)	103.4(104.7)	(107.5)
N1-E-N3	73.7(68.3)	64.8(63.8)	59.5(57.4)	(54.4)
$\beta^{[7]}$	0.15	0.10	0.06	0.00
BO(N2...E)	0.40	0.30	0.00	0.00
$\Sigma\pi e$	5.859	5.863	5.861	5.856

[a] Optimierung mit dem Modellsystem [E(μ -NPh)₂N] auf M062X/aug-cc-pvDZ-Niveau, Pseudopotentiale für Sb: ECP28MDF und Bi: ECP60MDF.

Die Analyse der MO-, NBO- und ELF-Daten von **55E** zeigt in der Reihe von P zu Bi geringer werdende Delokalisation des freien Elektronenpaars am schweren Pnictogen (P > As > Sb >

Bi; Abbildung 96 und Abbildung 97). Die elektronische Situation der reduzierten Spezies **55** ist durch ein π -artiges HOMO (bindend entlang NEN, aber transannular antibindend) und ein π^* -artiges LUMO (LUMO+1 for **55Sb** und **55Bi**), das antibindend über der NEN-Einheit ist, aber transannular bindend, gekennzeichnet. Das HOMO ist stärker auf dem Pnictogen E lokalisiert, je schwerer E ist, während das π^* -MO im gleichen Maße stärker auf der NNN-Einheit lokalisiert ist und nur sehr geringe Koeffizienten für Sb und Bi auf dem Pnictogen aufweist. Signifikanter Biradikalcharakter – der eine große Beteiligung des π^* -MOs an der Gesamtwellenfunktion bedingt – wird von einer starken transannular bindenden Wechselwirkung begleitet, was sich ebenfalls in der transannularen E–N-Bindungsordnung (WBI) widerspiegelt: P (0.4) > As (0.3) > Sb (0.0) > Bi (0.0).

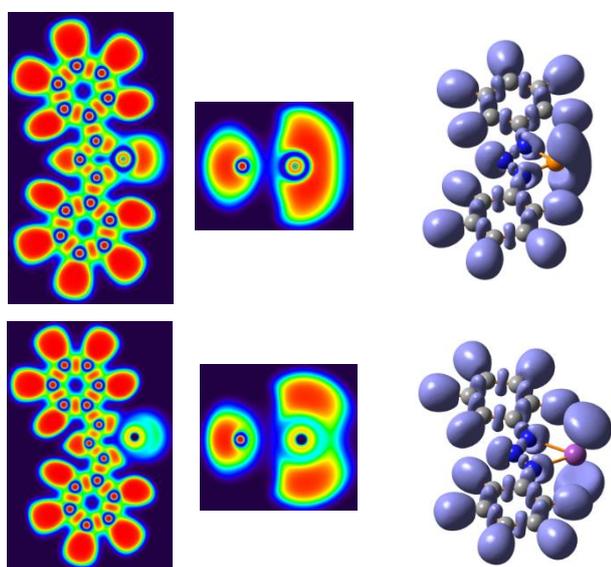


Abbildung 97. Links: Schnitt durch die Ringebene der ELF; Mittig: Schnitt senkrecht zur Ringebene; Rechts: 3D-Darstellung der ELF bei 0.8 (oben **55P**, unten **55Bi**).

Die ELF-Daten zeigen deutlich die stärkere Lokalisation der zwei freien Elektronenpaare (*in-plane* in *s*-artigem und *out-of-plane* in *p*-artigem AO) am schweren Pnictogen, was durch das charakteristische Auftreten zweier Maxima in der ELF oberhalb und unterhalb der N_3E -Ebene unterstützt wird. Auch durch NBO-Daten werden von P zu Bi in zunehmendem Maße polarisierte E–N-Bindungen belegt (ionischer Bindungsanteil P: 61, As: 65, Sb: 73 und Bi: 73%). Gerade **55Sb** und **55Bi** können daher auch als Chelat-Komplex des sterisch anspruchsvollen Triazenids mit einem Sb^+ bzw. Bi^+ -Kation, das über zwei freie Elektronenpaare verfügt, aufgefasst werden, während **55P** und **55As** noch mehr Kovalenz im σ - und π -Bindungsbereich besitzen. Obwohl in allen vier Verbindungen **55E** nahezu sechs Elektronen im π -Bindungsbereich des viergliedrigen Rings vorhanden sind ($\Sigma\pi e = 5.9$), wird nur für **55P** und

55As Delokalisation durch NBO-Rechnungen angezeigt, wodurch der Biradikalcharakter stabilisiert wird.

Die experimentell ermittelten Strukturen der viergliedrigen formalen Cyclo-1-pnicta-2,3,4-triazan-1,3-diyle weist einen N_3E -Heterocyclus als zentrales Strukturelement auf (Abbildung 95). Dabei treten zwei annähernd identische E–N-Bindungslängen auf (E = P: 1.685, cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ \AA}$; As: 1.891, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–N}) = 1.92 \text{ \AA}$ und Sb: 2.078, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–N}) = 2.11 \text{ \AA}$), woraus auf einen sehr geringen Doppelbindungscharakter geschlossen werden kann. Der transannulare N–E-Abstand vergrößert sich, je schwerer das Pnictogen wird P (2.25) < As (2.47) < Sb (2.64) < Bi (berechnet 2.79 \AA); gleichzeitig wird der N–E–N-Winkel spitzer und der N–N–N-Winkel stumpfer. Die transannularen E–N-Kontakte sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (P: 3.35 \AA , As: 3.40, Sb: 3.61, Bi: 3.62 \AA), jedoch länger als die Summe der Kovalenzradien. Interessanterweise ähneln die metrischen Parameter der N_3E -Einheit für **55Sb** und **55Bi** denen des Lithium-Salzes **51**, was ebenfalls die ionische Bindungssituation in beiden Verbindungen illustriert. Eine nähere Betrachtung der sekundären Wechselwirkungen zeigt, dass die N_3E -Heterocyclen in der aus beiden Terphenyl-Einheiten gebildeten Tasche sterisch sehr gut abgeschirmt sind. Wie auch für die Spezies **53** existierten Wechselwirkungen des schweren Pnictogens zu den benachbarten Mesityl-Gruppen (z. B. As...Centroid: 3.508, 3.480; Sb...Centroid: 3.465, 3.437 \AA). Durch π -Wechselwirkungen (Menshutkin-Komplexe)^[211] liegen Pnictogen-Mesityl-Kontakte unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Auch dieser Effekt wird entlang der Reihe vom P zum Bi hin stärker.

3.4.3 Vorstufen für N_2SbE -Biradikaloide (E = As, Bi)

Die Umsetzung des Allyl-analogen $[(\text{TerN})_2\text{Sb}]^-$ -Anions **7**, das aus der Reduktion des Dichlor-distibadiazans erhalten wurde (Kap. 3.2), mit BiCl_3 liefert das erste Dichlor-bisma-stibadiazan $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}(\text{Ter})_2\text{BiCl})]$ (**56**, Abbildung 98). Im Gegensatz zu den leichteren Congeneren $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PBiCl}_2$ (**45Bi**) und $\text{Ter}_2\text{N}_3\text{BiCl}_2$ (**53Bi**) liegt hier wieder das cyclische Isomer vor. Die orange-rote Verbindung kristallisiert isotyp zum $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}(\text{Ter}))_2]$ und $[\text{ClBi}(\mu\text{-N}(\text{Ter}))_2]$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$.^[145] Die Reaktion von **7** mit AsCl_3 lieferte dagegen kein einheitliches Reaktionsprodukt. Wurde ein Überschuss an AsCl_3 eingesetzt, so konnte als Produkt $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}(\text{Ter}))_2]$ isoliert werden (Abbildung 99). Das leichte Pnictogen kann offensichtlich das schwerere aufgrund der stabileren E–N-Bindung in einer Metathesereaktion ersetzen. Dies kann Teil einer allgemeineren Reaktivität sein, allerdings ist es selten wün-

schenswert, schwere Pnictogene durch leichtere zu ersetzen, da die schwereren E–N-Verbindungen stets mindestens genauso schwer zu synthetisieren sind.

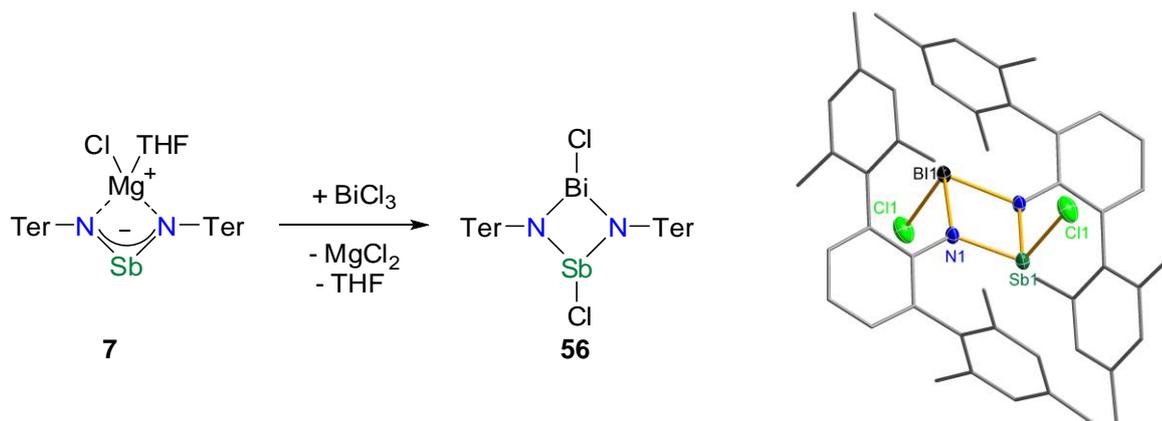


Abbildung 98. Darstellung und Molekülstruktur von **56**. Rechts: Molekülstruktur von **56**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi1–Sb1 3.308(2), Bi1–N1 2.196(3), Sb1–N1 2.045(4), Bi1–N1' 2.183(3), Sb1–N1' 2.034(4).

Durch Umsetzung des $[(\text{TerN})_2\text{Bi}]^-$ -Anions mit BiCl_3 kann das Dichlor-dibismadiazan erhalten werden. Sofern ein anderer präparativer Zugang zu **11** erschlossen werden kann, stellt dies eine sinnvolle alternative synthetische Route zum Dichlor-dibismadiazan $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ dar, die ohne die Zwischenstufe des Distannadiazans $[\text{Sn}(\mu\text{-NTer})_2]$ auskommt.

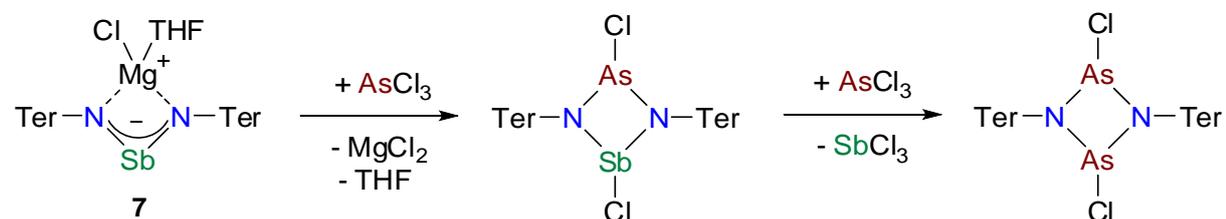


Abbildung 99. Umsetzung von **7** mit AsCl_3 .

Tabelle 14: Ausgewählte Strukturdaten zu den schweren *cyclo*-Dipnictadiazanen.

	$[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2]$	56	$[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2]$
N–Sb	2.051(2), 2.063(2)	2.034(4), 2.045(4)	–
N–Bi	–	2.183(3), 2.196(3)	2.151(2), 2.169(2)
N–Sb–N	77.8(1)	80.4(1)	–
N–Bi–N	–	73.9(1)	76.7(1)

Die Molekülstruktur von **56** ist am besten als aus zwei halben Molekülen $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2]$ und $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ zusammengesetzt beschrieben, was in Bezug auf N–E- und E–Cl-Bindungen und N–E–N-Winkel zutrifft, die gut mit der jeweiligen Stammverbindung übereinstimmen (Tabelle 14).

Die in der Systematik fehlenden Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{AsSbCl}_2$ und $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{AsBiCl}_2$ sind daher wohl am besten ausgehend vom $[(\text{TerN})_2\text{As}]^-$ -Anion zugänglich, das möglicherweise in Analogie zu **37** aus $\text{TerN}(\text{H})\text{AsCl}_2$ und zwei Äquivalenten $\text{TerN}(\text{H})\text{Li}$ herstellbar ist. Dabei sollte das $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{AsSbCl}_2$ wieder eine cyclische Spezies sein ($\Delta G_{\text{cis-offen}} = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$), während für $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{AsBiCl}_2$ die offenkettige Form als energetisch günstigste berechnet wurde ($\Delta G_{\text{cis-offen}} = +3.0$, cf. $+2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Isomere von $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PSbCl}_2$, bei denen auch das offenkettige Isomer tatsächlich gefunden wurde).

3.4.4 Vorstufen für gemischte Gruppe-13-Gruppe-15-Biradikaloide

Ausgehend von Triazenid- und Bis(terphenylimino)phosphid-haltigen Salzen lassen sich durch Umsetzung mit Gruppe-13-Halogeniden weitere Heterocyclen synthetisieren, bei denen es sich um Elektronenmangelverbindungen handelt (Abbildung 100). Derartige Heterocyclen sind bereits durch Arbeiten von Niecke et al. bekannt, so konnte das zwitterionische Diaza-phospha-galla-cyclobutan $[\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\text{GaCl}_2]$ durch Umsetzung des persilylierten Amino-imino-phosphans mit GaCl_3 erhalten werden und das enthaltene Phosphonium-Zentrum an ein Nickel-Carbonyl-Fragment koordiniert werden, was eindrucksvoll den carbenoiden Charakter von Phosphenium-Kationen zeigt.^[212] Das selbe Strukturmotiv wird auch bei der Umsetzung des Lithium-Triazenids mit Bortrichlorid erzeugt.

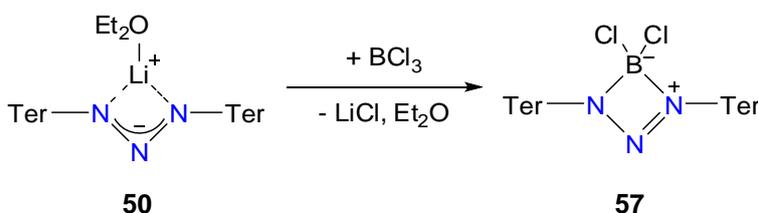


Abbildung 100. Umsetzung von Triazeniden mit Gruppe-13-Halogeniden.

Die Umsetzung von **50** mit einer Lösung von BCl_3 in *n*-Hexan läuft schnell ab und ist bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten vollständig. Es entsteht die gelbe Verbindung $[\text{N}(\mu\text{-N}(\text{Ter})_2\text{BCl}_2)]$ (**57**); eine analoge Spezies ($[\text{N}(\mu\text{-N}(\text{Ter})_2\text{AlCl}_2)]$, **58**) wird bei der Reaktion von **50** mit AlCl_3 erhalten. Bei **57** und **58** handelt es sich formal ebenfalls um Cyclobutan-Derivat, jedoch ist die Bindungssituation grundlegend unterschiedlich, da es sich um Elektronenmangelverbindungen handelt, die sich durch zusätzliche Koordination des B- bzw. Al-Zentrums stabilisiert, sodass zwitterionische Verbindungen resultieren.

Im Unterschied dazu besitzt das schwerere Congener $[\text{CIP}(\mu\text{-N}(\text{Ter})_2\text{BCl})]$ (**59**, Abbildung 101), das aus der Reaktion von **38** mit BCl_3 erhalten wurde, eine Struktur, die der des Cyclo-

Dichlordiphosphadiazans ähnelt. Auch kristallisiert **59** isotyp zum $trans$ -[CIP(μ -N*Ter*)₂] in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2*. Jedoch existiert im Falle von **59** kein *cis*- und *trans*-Isomer, da das Bor-Atom planar koordiniert ist.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum weist **57** ein scharfes Singulett (54 Hz) bei +12.0 ppm auf, was typisch für vierfach koordiniertes Bor ist. Auch die Verschiebung liegt im typischen Bereich für tetraedrisch koordinierte Borate mit elektronegativen Substituenten wie sie z. B. auch beim Amidinat-substituierten [PhC{N(SiMe₃)₂}₂]BCl₂ ($\delta(^{11}\text{B}) = +6.0 \text{ ppm}$)^[213] und beim [CPh₃][BCl₄] ($\delta(^{11}\text{B}) = +4.5 \text{ ppm}$) gefunden wurde.^[214]

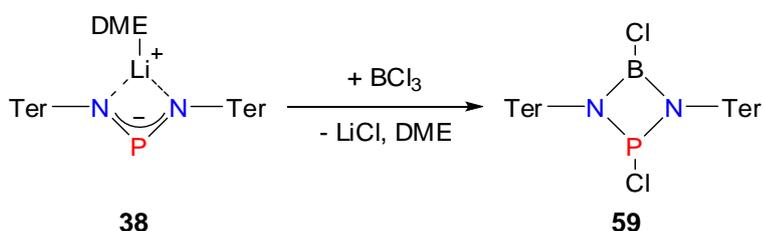


Abbildung 101. Synthese von **59**.

Niecke und Mitarbeitern untersuchen bereits strukturverwandte Bora-phospha-diazane wie [CIP(μ -N(SiMe₃)₂)₂BCl], [BrP(μ -N(SiMe₃)₂)₂BBr] und [CIP(μ -N*t*Bu)₂BCl]. Aus diesen Studien wurden NMR-spektroskopische Daten erhalten ([CIP(μ -N(SiMe₃)₂)₂BCl] $\delta(^{11}\text{B}) = 30$, $\delta(^{31}\text{P}) = 171.7$, [BrP(μ -N(SiMe₃)₂)₂BBr] $\delta(^{11}\text{B}) = 27$, $\delta(^{31}\text{P}) = 191.0$, [CIP(μ -N*t*Bu)₂BCl] $\delta(^{11}\text{B}) = 25.7$, $\delta(^{31}\text{P}) = 160.6 \text{ ppm}$),^[215,216] die gut mit den für **59** gefundenen NMR-Verschiebungen von $\delta(^{11}\text{B}) = 23.7$ ($\nu_{1/2} = 505 \text{ Hz}$) und $\delta(^{31}\text{P}) = 148.2 \text{ ppm}$ übereinstimmen. Die hohe Signalbreite im ¹¹B-NMR-Spektrum ist charakteristisch für dreifach planar koordiniertes Bor.

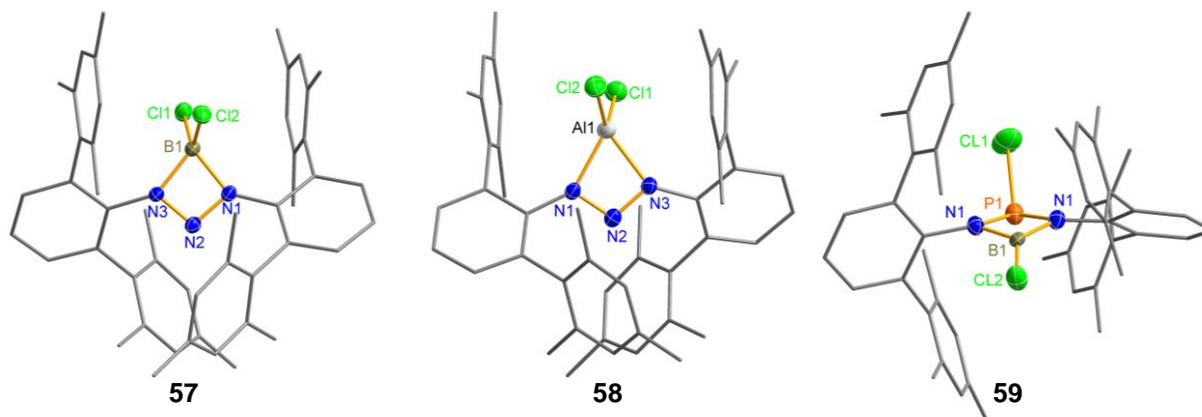


Abbildung 102. Molekülstruktur von **57**, **58** und **59**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**57**) B1–N1 1.603(2), B1–N3 1.609(2), B1–Cl1 1.791(2), B1–Cl2 1.795(2), N1–N2 1.322(2), N2–N3 1.320(1), N1–B1–N3 76.95(8), N3–N2–N1 98.3(1); (**58**) Al1–N1 1.923(2), Al1–N3 1.927(2), Cl1–Al1 2.0954(8), Cl2–Al1 2.0838(8), N1–N2 1.321(2), N2–N3 1.314(2), N1–Al1–N3 65.65(6), N3–N2–N1 104.8(1); (**59**) P1–B1 1.922(7), B1–N1 1.435(8), B1–N1' 1.498(8), B1–Cl2 1.698(8), P1–Cl1 2.011(2), N1–B1–N1' 97.1(5), N1–P1–N1' 79.0(2).

Der elektronische Unterschied des NPN- im Vergleich zum NNN-Rückgrat ist entscheidend für die Bildung der beiden möglichen Isomere mit tetraedrisch koordiniertem Bor (wie bei **57**) oder planar koordiniertem Bor (wie bei **59**). In beiden Fällen muss der Elektronenmangel am Bor kompensiert werden, was im Falle von **57** durch einen vierten Bindungspartner und die Ausbildung eines Zwitterions geschieht, während bei **59** offensichtlich die N-Substituenten besser in der Lage sind, Elektronendichte auf das Bor zu übertragen, was in hochgradig polarisierten B–N-Bindungen mit Doppelbindungscharakter resultiert. Dazu kommt, dass eine möglicherweise ausgebildete N–Cl-Bindung sehr wenig zur Stabilisierung beitragen würde. Dies spiegelt sich auch in der Festkörperstruktur wider (Abbildung 102): In **57** besitzen die B–N-Bindungen Längen von 1.603(2) bzw. 1.609(2) Å, was etwas mehr als die Summe der Kovalenzradien ist ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B–N}) = 1.56 \text{ Å}$), während in **59** deutlich verkürzte B–N-Kontakte vorliegen (1.435(8), 1.498(8), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B=N}) = 1.38 \text{ Å}$), die zwischen der erwarteten Länge für eine Doppel- und Einfachbindung liegen. Ebenso sind die B–Cl-Bindungen in **59** verkürzt (**57**: 1.7911(2), 1.795(2); **59** 1.698(8) Å). Im Triazenid-Rückgrat von **56** werden N–N-Bindungslängen von 1.322(2) und 1.320(2) Å gefunden, was vergleichbar mit denen im Lithium-Triazenid (**50**, 1.318(2), 1.311(2) Å) ist.

Die Länge der P–N-Bindungen von **59** entspricht mit 1.703(3) und 1.754(3) Å gut den im $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ gefundenen Werten (1.709(2), 1.731(2) Å), während die P–Cl-Bindung mit 2.011(2) Å verkürzt ist (cf. $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ 2.1256(9) Å),^[151] was der Erwartung aufgrund der geringeren Pauli-Abstoßung entspricht.

3.5 Ein-Elektronen-Oxidation – Radikalkationen

Für **1P**, **1As** und **41** konnte in den Massenspektren die korrespondierenden Molekülionen (m/z 716, 760, 804) bereits mit überraschend hoher Intensität beobachtet werden, woraus auf die Stabilität der Radikalkationen geschlossen wurde. Dieser Befund motivierte uns, die Oxidation auch chemisch zu unternehmen. Die übliche Untersuchung der Redox Eigenschaften erfolgt durch cyclische Voltammetrie, jedoch konnten für **1P**, **1As** und **41** in verschiedenen Lösungsmitteln weder Oxidations- noch Reduktionswellen beobachtet werden, was allerdings auch schon für die Dichlor-Vorstufen der Fall war.

Die Reaktion der Dipnictadiazandiyle mit typischen Oxidationsmitteln wie $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ or Ag^+ läuft bereitwillig ab (Abbildung 103), jedoch ist der Einsatz von schwach koordinierenden Anionen als Gegenion unabdingbar, da sonst lediglich 1,3-substituierte Diphosphadiazane erhalten werden (cf. Kap. 3.3.2).

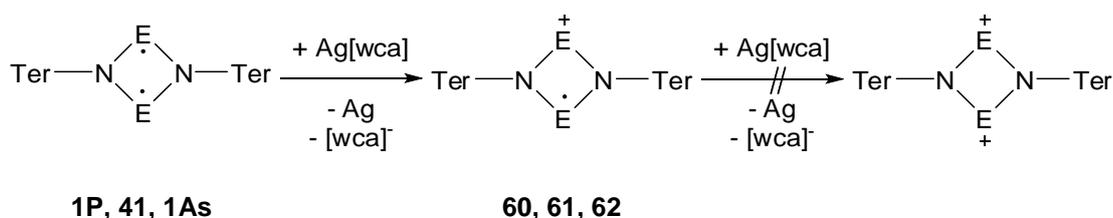


Abbildung 103. Ein-Elektronen-Oxidation der Biradikaloide (**1P** und **60**: E = P, **41** und **61**: E = P, As, **1As** und **62**: E = As).

Die Oxidation mit $[\text{Ag}(\text{L})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (L = Diethylether, Toluol, *m*-Xylol)^[217] konnte in Diethylether oder Fluorbenzol durchgeführt werden. In beiden Fällen fiel Silber aus und konnte abfiltriert werden. Die Singulett-Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum von **1P** (276.4 ppm) und **41** (269.9 ppm) verschwanden durch die Umsetzung. Nach dem Einengen des Filtrats konnten Salze erhalten werden, die die entsprechenden Radikalkationen enthielten, $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**60**), $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{As}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**61**) und $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**62**). Leider waren Versuche, ein denkbare Dikation, z. B. $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2]^{2+}$, durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Silbersalz zu erzeugen, nicht erfolgreich. Bei einem entsprechenden Versuch zur zweifachen Oxidation von $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{As}]$ wurden Kristalle von $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{As}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot [\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ erhalten, in dem das überschüssige Oxidationsmittel mit dem Radikalsalz co-kristallisierte. Ähnliche Mischkristallbildung konnte beobachtet werden, wenn Verunreinigungen wie $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in der Reaktionslösung vorhanden waren. Darüber hinaus wurden, sobald eine Chlorid-Quelle vorhanden war, Mischkristalle von $[\text{E}^1(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{E}^2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_x \cdot [\text{ClE}^1(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{E}^2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_{1-x}$ (E = P, As) in einer monoklinen Raumgruppe erhalten. Im Fall von **60** ist die Detektion von Chlorid-

Verunreinigungen leicht, da $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})_2\text{P}]^+$ tiefrot ist,^[148] während $[\text{P}(\mu\text{-Nter})]_2^{2+}$ eine gelb-orange Farbe aufweist. Die Radikalsalze sind thermisch erstaunlich stabil und zersetzen sich erst oberhalb von 200 °C (**60**: 226, **61**: 234, **62**: 257 °C, cf. $[\text{ClSb}(\mu\text{-Nter})_2\text{Sb}][\text{GaCl}_4]$ 295, $[\text{IBi}(\mu\text{-Nter})_2\text{Bi}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 191 °C).

Tabelle 15. Analytische Daten zu den Radikalverbindungen **60**, **61** und **62** (Bindungslängen in Å, Winkel in °).

	60	61	62
λ_{max} [nm] ^[a]	471, 372	462, 375	408, 534
T _{dec} [°C]	226	234	257
P–N ^[b]	1.675, 1.753	1.684	–
As–N ^[b]	–	1.897	1.829, 1.876
N–P–N	83.73(6), 79.22(6)	85.1(3)	–
N–As–N	–	73.75(6)	80.01(8), 77.61(8)
E–E	2.5975(6)	2.758(6)	2.8632(3)

[a] UV/vis-Spektren in Diethylether aufgenommen; [b] gemittelte Werte.

60, **61** und **62** kristallisieren isotyp aus Diethylether in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abbildung 104). Die Festkörperstruktur zeigt im Vergleich zu den Biradikaloiden etwas verkürzte transannulare Abstände auf (Radikalkationen: P–P 2.5975(6), P–As 2.758(6), und As–As 2.8632(3) Å; cf. Biradikaloide **1P** 2.6186(8), **1As** 2.790(2), **41** 2.8839(4) Å), was aufgrund von geringerer Pauli-Abstoßung zu erwarten ist.^[81,82,218]

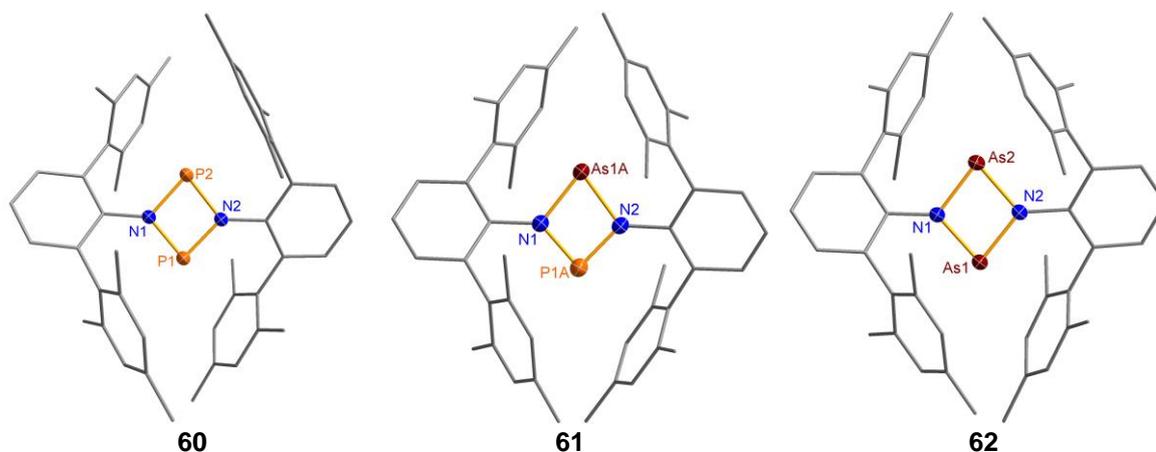


Abbildung 104. Struktur der Radikalkationen von **60**, **61** und **62**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**60**) P1–P2 2.5975(6), P1–N1 1.670(1), P1–N2 1.679(1), P2–N2 1.750(1), P2–N1 1.756(1); (**61**) As1A–P1A 2.758(6), As1A–N1 1.890(2), As1A–N2 1.905(2), P1A–N1 1.678(7), P1A–N2 1.690(8); (**62**) As1–As2 2.8632(3), As1–N1 1.827(2), As1–N2 1.832(2), As2–N1 1.876(2), As2–N2 1.877(2).

Die P–N-Bindungen von **60** sowie **62** sind deutlich verschieden: Es existieren jeweils zwei kürzere und zwei längere E–N-Abstände (P–N 1.670(1), 1.679(1), 1.750(1), 1.756(1) Å; As–N 1.827(2), 1.832(2), 1.876(2), 1.877(2) Å), was gut mit den bei anderen kationischen N₂P₂- bzw. N₂As₂-Heterocyclen beobachteten Werten übereinstimmt, auch wenn die Differenz bei **60** und **62** etwas geringer ausfällt (cf. [ClP(μ-Nter)₂P]⁺ 1.614(2), 1.664(2), 1.736(2), 1.813(2) Å, [ClAs(μ-Nter)₂As]⁺ 1.650(4), 1.668(4), 1.939(4), 1.952(4) Å).^[148,219] Das Radikalkation **61** ist in Bezug auf durchschnittliche E–N-Abstände und N–E–N-Winkel am besten aus einer Hälfte des N₂P₂- und einer Hälfte des N₂As₂-Radikalkations beschrieben (P–N 1.678(7), 1.690(8) Å; As–N 1.890(2), 1.905(2) Å).

Die Radikalkationen weisen intensive Farben auf. **60** ist orange mit Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 372$ und 471 nm. Die As-haltigen Radikalkationen erscheinen nahezu schwarz durch ihre sehr starke Absorption, deren Maxima bei 375 und 462 nm (**61**) bzw. 408 und 534 nm (**62**) gefunden werden. Verglichen mit den Biradikaloiden sind alle Banden hypsochrom verschoben (λ_{\max} : **1P**: 492, 438; **41**: 550, 376; **1As**: 560, 378 nm). Die im UV/vis-Spektrum sichtbaren Absorptionen sind laut TD-DFT-Berechnungen primär π – π^* -Übergängen in das transannular bindende LUMO zuzuordnen.

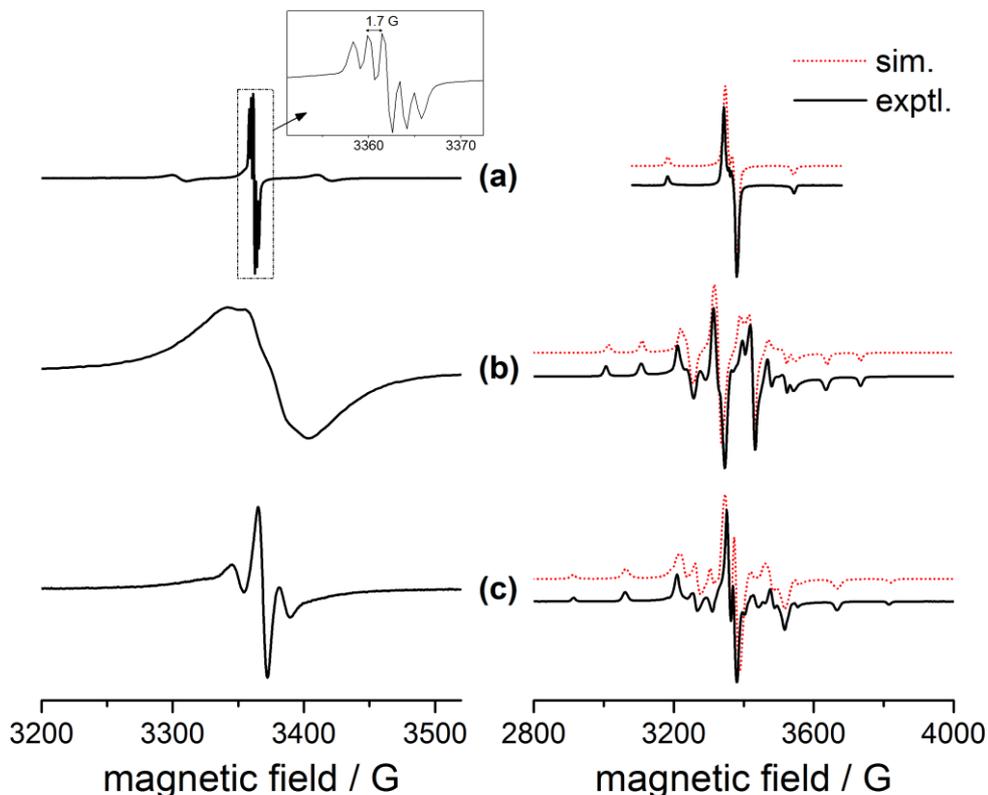


Abbildung 105. EPR-Spektren von **60** (a), **61** (b) und **62** (c); links bei Raumtemperatur, rechts in gefrorener Lösung; Simulation mit gepunkteter Linie.

Tabelle 16. EPR-spektroskopische Parameter von **60**, **61**, und **62** (A , $\Delta\nu$ in G, berechnete Werte in Klammern).

	60	61	62
g_{zz}	2.0125	1.9977	1.9990
g_{yy}	2.0030	1.9948	1.9927
g_{xx}	1.9915	1.9828	1.9922
$A_{1,zz}$	8.0	71.8 (As)	155.4
$A_{1,yy}$	189.6	208.1 (As)	82.1
$A_{1,xx}$	3.5	99.9 (As)	38.3
$A_{2,zz}$	2.0	7.4 (P)	146.7
$A_{2,yy}$	169.7	96.0 (P)	36.2
$A_{2,xx}$	0	0 (P)	30.6
lw_{zz}	10.2	10.6	10.3
lw_{yy}	11.8	15.0	10.0
lw_{xx}	9.3	10.5	10.5

Die X-Band-EPR-Spektren von **60**, **61** und **62** in Fluorbenzol-Lösung zeigen charakteristische Signale für jedes der Radikalkationen (Abbildung 105 und Tabelle 16). Bei Raumtemperatur wird ein Triplett für **60** beobachtet ($A_{\text{iso}}(\text{P}) = 55$ G), wobei beim zentralen Signal sogar die ^{14}N -Hyperfeinkopplung von $A_{\text{iso}}(\text{N}) = 1.7$ G aufgelöst ist. Im Gegensatz dazu sind die Raumtemperaturspektren von **61** und **62** nur schlecht aufgelöst durch zu langsame Rotation der Moleküle.

In gefrorener Lösung wurden bei 100 K stark anisotrope EPR-Spektren aufgenommen. Die Hyperfeinkopplungen von **60** sind deutlich unterschiedlich: Während A_{xx} und A_{yy} nicht aufgelöst sind (und daher vom Betrag her kleiner als 15 G), werden zwei unterschiedliche A_{zz} -Kopplungen von 190 und 170 G für die beiden P-Atome gefunden. Die g -Werte liegen im typischen Bereich für Nichtmetall-zentrierte Radikale (2.0125, 2.0030, 1.9915). Aus dem Verhältnis anisotroper und isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten lässt sich die Elektronenverteilung in Bezug auf Lokalisierung in s- und p-Orbitalen abschätzen.^[220] Diese beträgt je P-Atom 0.46 e in p-Orbitalen und 0.01 e in s-Orbitalen, was insgesamt mit 0.94 e fast die gesamte ungepaarte Spindichte ausmacht. Die Größe der Hyperfeinkopplungen wie auch ihre Anisotropie ist sehr gut vergleichbar mit dem von Grützmaier et al. untersuchten System, dem Carben-stabilisierten PPP-Radikal ($A_{xx} = -3.3$ G, $A_{yy} = -6.0$ G, $A_{zz} = 180$ G; cf. Kap. 2.3).^[137]

Für **62** wurde im Tieftemperatur-EPR-Spektrum ebenfalls ein stark anisotropes Signal gefunden. Durch die Existenz zweier ^{75}As -Kerne ($S = 3/2$) wird für jede der drei Hauptrichtungen ein Pseudoseptett beobachtet. Die stärkste Kopplung, $A_{zz}(\text{As})$, beträgt 155.4 bzw. 146.7 G. Die g -Werte sind über einen etwas kleiner als bei **60** (Tabelle 16). Wiederum lassen sich die Werte hervorragend mit dem von Grützmaier et al. untersuchten PAsP-Radikal vergleichen ($A_{xx} = -43$ G, $A_{yy} = -50$ G, $A_{zz} = 156$ G).^[137] Die Abschätzung der Spindichte liefert 0.02 e für s - und 0.34 e für p -Orbital-Beiträge, womit auf beiden As-Atomen ca. 72% der Spindichte liegen.

Im Fall von **61** sind die EPR-Spektren am aussagekräftigsten, da Schlüsse auf die Spinverteilung zwischen den beiden Radikalzentren gezogen werden können. Die Kopplung des Elektrons zum ^{75}As -Kern ist stärker und isotroper als zum ^{31}P -Kern (As: $A_{xx} = 99.9$, $A_{yy} = 208.1$, $A_{zz} = 71.8$ G; P: $A_{xx} = 0$, $A_{yy} = 96.0$, $A_{zz} = 7.4$ G). Die Abschätzung der Orbitalbeiträge für beide Kerne liefert 0.01 für das $s(\text{P})$ -, 0.28 für $p(\text{P})$ -, 0.02 für $s(\text{As})$ - und 0.36 für das $p(\text{As})$ -Orbital, was sich insgesamt auf 67% der Spindichte summiert. Daher kann geschlossen werden, dass (i) die Elektronendichte stärker auf dem As-Atom lokalisiert ist, und dass (ii) für As die s -Orbital-Beiträge eine größere Rolle spielen als für P. Aus einem allgemeineren Blickwinkel heraus lässt sich aber immer noch sagen, dass in **60**, **61** und **62** der größte Anteil der Spindichte ausschließlich auf den schweren Pnictogenen lokalisiert ist.

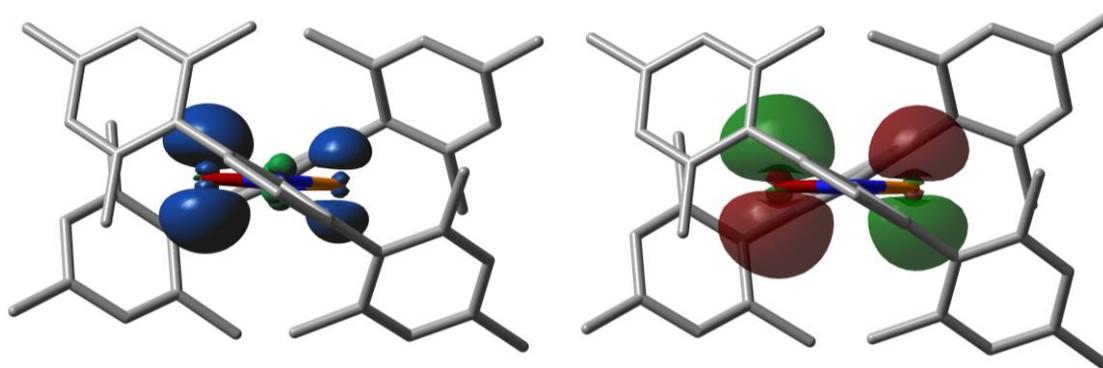


Abbildung 106. Darstellung der Spinverteilung (links) und des LUMOs im β -Spinbereich (rechts) in **61**.

Die experimentellen Befunde lassen sich durch theoretische Betrachtungen unter Zuhilfenahme von DFT-Berechnungen untermauern (Abbildung 106). Das LUMO im β -Spinbereich der Radikalkationen entspricht dem ehemaligen HOMO der Biradikaloide und trägt hauptsächlich transannular antibindenden Charakter. Daher verbleibt beim Entfernen eines Elektrons aus diesem p -artigen Orbital eine Ein-Elektronen- π -Bindung, denn es existierten besetzte tiefer liegende Orbitale, die für den gesamten Ring, also auch transannular bindend sind, und die

Spindichte ist an den schweren Pnictogenen lokalisiert, was durch die EPR-Spektren bestätigt werden konnte (*cf.* Abbildung 105). Diese Interpretation wird durch NBO-Berechnungen gestützt, die ebenfalls die Existenz einer π -Bindung ohne unterliegende σ -Bindung ergibt und mit annähernd einem Elektron besetzt ist (**60** 0.61 *e*, **61** 0.64 *e*, **62** 0.57 *e*). Im Fall von **61** ist die Bindung zusätzlich noch zum As-Atom hin polarisiert (Beiträge zum NBO von 0.395 für P und 0.605 für As), was ein ähnliches Verhältnis wie das der A_{zz} -Hyperfeinkopplungen ergibt.

Tabelle 17. Quantenchemische Daten zu **60**, **61** und **62** (Modellsystem mit Phenyl-Substituenten).

	60	61	62
MSD E1	0.60	0.35	0.64
MSD E2	0.60	0.84	0.64
MSD N	-0.09	-0.08	-0.13
NSD E1	0.58	0.33	0.62
NSD E2	0.58	0.81	0.62
NSD N	-0.07	-0.06	-0.10
q(E1)	1.30	1.36	1.36
q(E2)	1.30	1.28	1.36
q(N)	-1.10	-1.10	-1.13
q(N)	-1.10	-1.10	-1.13
Ladung in N_2E_2	0.40	0.44	0.45
BO(E-E)	0.33	0.16	0.31

[a] MSD = Mulliken spin density, NSD = natural spin density; [b] NBO-Ladungen *q* in *e*.

Im Gegensatz zu den zuvor literaturbekannten Radikalen, die ebenfalls einen viergliedrigen Ring als zentrales strukturelles Motiv aufweisen, ist in **60**, **61** und **62** die Spindichte fast ausschließlich auf den zwei schweren Pnictogenen lokalisiert.

3.6 Heterocyclopentan-1,3-diyle

3.6.1 Aktivierung von CO

Eine der noch nicht durch Dipnictadiazandiyle aktivierten Mehrfachbindungen ist die Dreifachbindung des Kohlenmonoxids. Die Vorüberlegung beinhaltete zwei Varianten: CO könnte entweder, wie Alkine, 1,2-aktiviert werden, was zur Bildung eines ungewöhnlichen Carbens führen würde, oder aber wie z. B. als Intermediat bei der Azid-Aktivierung gefunden, einen hochgradig gespannten [1.1.1]Heterobicyclus bilden.

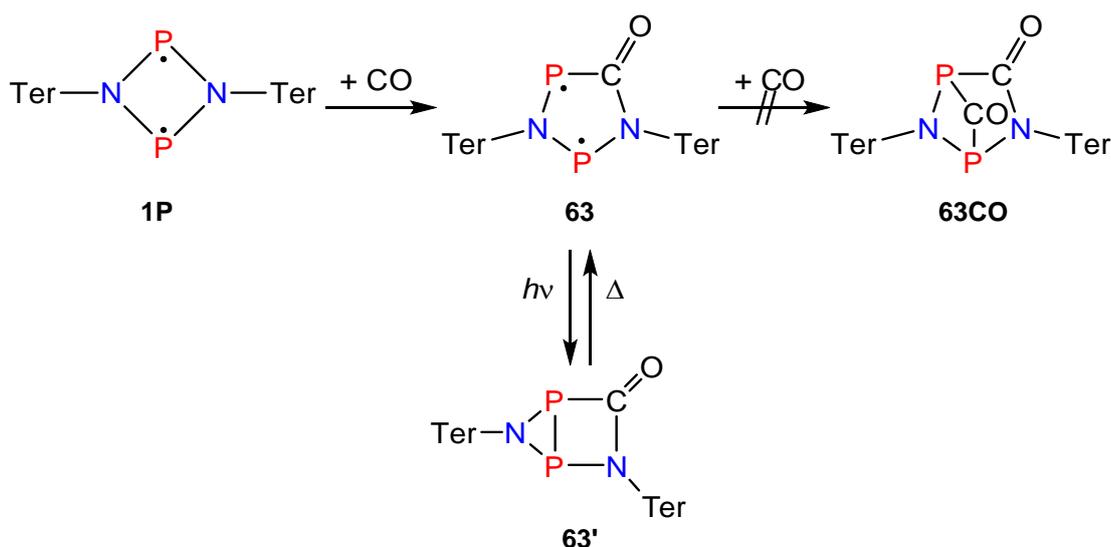


Abbildung 107. Umsetzung von **1P** mit CO.

Die Umsetzung des Diphosphadiazandiyls **1P** mit CO läuft bereits bei Raumtemperatur und 1 bar CO-Druck ab, wobei das präzedenzlose Singulett-Biradikaloid **63** entsteht (Abbildung 107). Allerdings läuft die Reaktion, im Gegensatz zur Aktivierung anderer kleiner Moleküle wie S_8 , CS_2 , $H_2C=CH_2$, $HC\equiv CH$ mit **1P**, sehr langsam ab. Nach 24 h hatte die ursprünglich orange Lösung einen roten Farbton angenommen, obwohl noch 75% des Ausgangsstoffs in der Reaktionsmischung vorhanden waren, wie aus ^{31}P -NMR-Spektren gefolgert wurde. Daher wurde in einem weiteren Experiment ein Stahlreaktor verwendet und der CO-Druck auf 60 bar erhöht. Nach 48 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt und das rote Cyclopentan-1,3-diyl **63** in 80% kristalliner Ausbeute isoliert werden. Die Reaktion kann grundsätzlich mithilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, da **63** ein charakteristisches AB-Spinsystem besitzt (254.1, 197.4 ppm, $|J_{PP}| = 94.2$ Hz, cf. **1P** 276.4 ppm). Darüber hinaus konnten noch Spuren einer weiteren Verbindung ($< 5\%$, $\delta(^{31}P) = 169.9, 246.3$ ppm, $|J_{PP}| = 45$ Hz), bei der es sich vermutlich um das zweifache Additionsprodukt von CO an **1P** handelt (**63CO**), das jedoch auch bei einem Langzeitversuch bei erhöhter Temperatur nicht in ausreichenden Mengen generiert werden konnte, um seine Isolierung zu ermöglichen. Optimierte Reaktionsbedi-

nungen ermöglichten 95% isolierte Ausbeute von **63** nach 9 h bei 60 bar CO-Druck und Raumtemperatur.

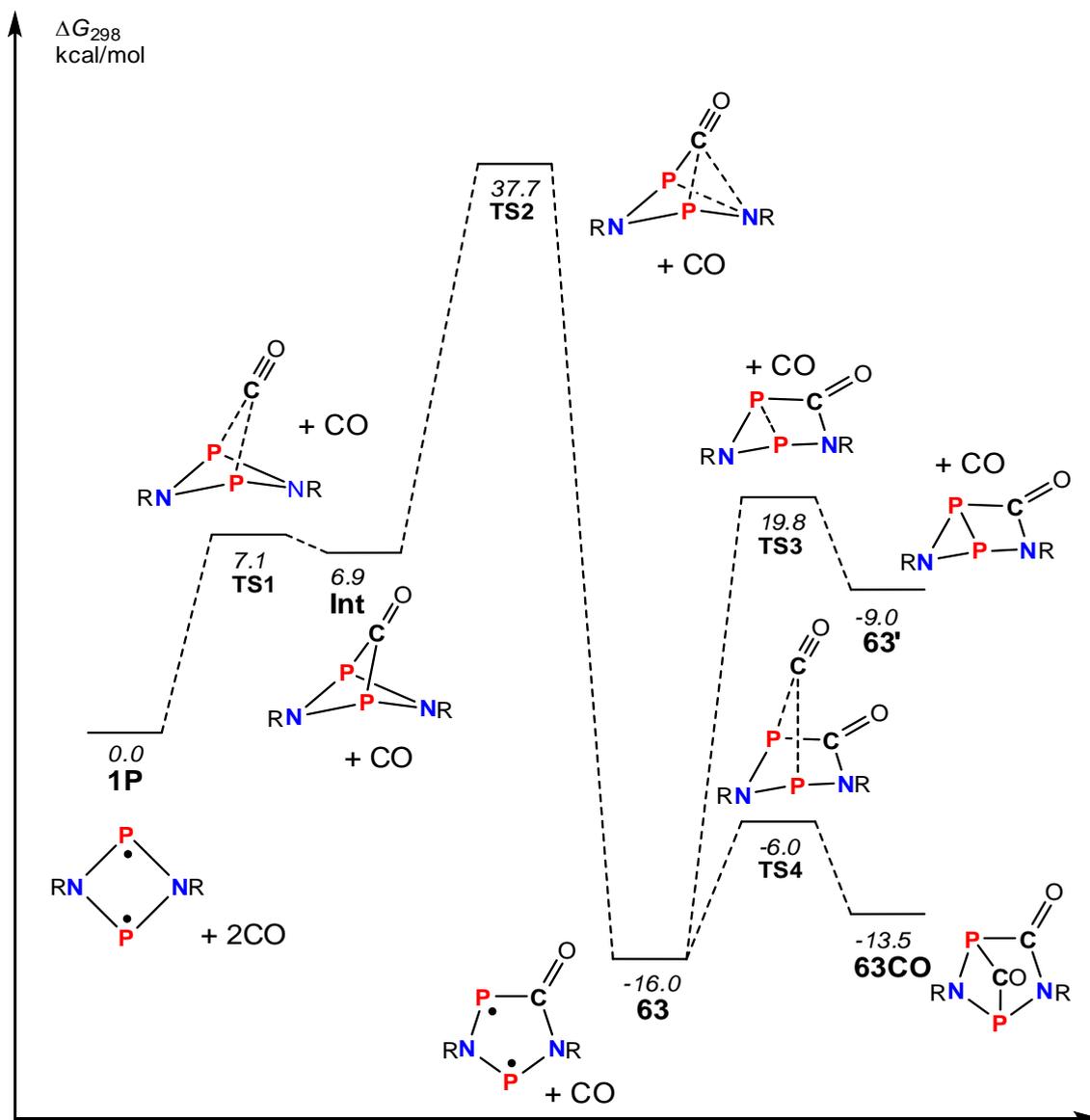


Abbildung 108. DFT-berechnetes Energiediagramm für die Reaktion des Diphoshadiazans mit einem Überschuss von CO in der Gasphase (Energieskala nicht maßstabsgetreu. Substituent im Modell: R = Phenyl).

Diese Befunde können durch Berechnungen zum Reaktionspfad und zur Thermodynamik für das Modellsystem $[P(\mu\text{-NPh})]_2$ erklärt werden (Abbildung 108). Die quantenchemischen Rechnungen implizieren, dass im ersten Schritt der Reaktion ein geringfügig endergonisches [1.1.1]bicyclisches CO-Addukt (**Int**) mit einer Aktivierungsbarriere von 30 kJ mol^{-1} (**TS1**) gebildet wird. Durch eine stark exergonische Umlagerungsreaktion (95 kJ mol^{-1}) insertiert das CO-Molekül dann in eine P–N-Bindung, wodurch ein stabiles Singulett-Cyclopentan-1,3-diyl-Derivat gebildet wird (**63**). Die Aktivierungsbarriere für den zweiten Schritt ist mit 128

kJ mol^{-1} relativ groß (**TS2**) und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In Übereinstimmung mit dem Experiment führt hoher CO-Druck zu einer spürbaren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivierungsbarriere der Rückreaktion (223 kJ mol^{-1}) ist zu groß, um bei Raumtemperatur erreicht zu werden, womit die Reaktion irreversibel wird. Die Bildung des [2.1.1]bicyclischen **63CO** kann dagegen als Gleichgewicht mit geringer Aktivierungsbarriere aufgefasst werden (**TS4**: $E_{A\rightarrow} = 10.0$, $E_{A\leftarrow} = 31 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Wiederholte Versuche, die Struktur von **63** durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie aufzuklären, lieferten lediglich schlechte Datensätze, da sich die Kristalle während der Messung bei verschiedenen Temperaturen ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$, $-100 \text{ }^\circ\text{C}$, $-170 \text{ }^\circ\text{C}$) zersetzten; die Konnektivität konnte aber wenigstens bestätigt werden, sodass **63** identifiziert werden konnte (Abbildung 109). Um eine Phasenumwandlung auszuschließen, wurden unterschiedliche Solvate kristallisiert (Solvens-frei und als Bis-THF-Solvat). Leider führte dieser Weg nicht zum Erfolg. Da die Probe während der Messung mit Stickstoff gekühlt wurde, wurde eine weitere Probe von **63** 100 bar N_2 -Druck bei Raumtemperatur ausgesetzt; es konnte jedoch keine Reaktion mit N_2 beobachtet werden. Damit blieb lediglich die Röntgenstrahlung selbst als Ursache für die Zersetzung, denn bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon ist **63** für wenigstens 6 Monate sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabil.

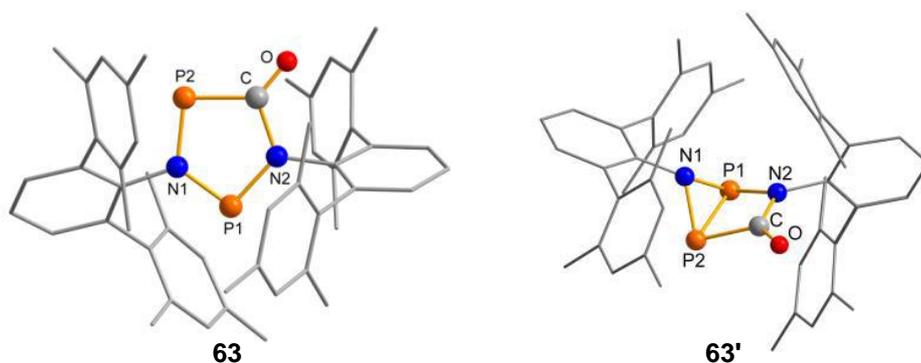


Abbildung 109. Berechnete Molekülstrukturen von **63** und **63'**.

Eine nächste Serie von Experimenten wurde dem Einfluss von Strahlung auf **63** gewidmet. Durch UV-Strahlung wurde aus dem roten Cyclopentan-1,3-diyl **63** ein farbloses Produkt (**63'**) generiert, das durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte ($\delta(^{31}\text{P}) = -105.7$, -99.4 ppm , $|J_{\text{PP}}| = 52.0 \text{ Hz}$, Tabelle 18). Die ^{31}P -NMR-Verschiebung wie auch die verhältnismäßig kleine $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante sind charakteristisch für $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine, was für die Bildung eines Hausan-artigen ([2.1.0]bicyclischen) Produkts spricht. Die Isolierung von **63'** scheiterte, da das Hausan thermisch innerhalb von weniger als einer Stunde zum Biradikaloid equilibriert ($\Delta G^{298} = 29 \text{ kJ mol}^{-1}$, cf. Abbildung 104, **TS3**), wenn keine UV-Einstrahlung erfolgte. Die intensive rote Farbe von **63** ist auf einen π - π^* -

Übergang im fünfgliedrigen Ring zurückzuführen ($\lambda_{\max} = 531$ nm), was durch TD-DFT-Berechnungen bestätigt werden konnte ($\lambda_{\max} = 591$ nm). Daher kann angenommen werden, dass durch UV-Anregung das LUMO (π^*) populiert wird, welches wiederum große Koeffizienten für eine transannulare P–P-Bindung besitzt.

Tabelle 18: Ausgewählte spektroskopische (berechnete) Daten zu **63** und dessen Derivaten.

	^{31}P	^{13}C des vormaligen CO und PC ^t Bu
63	254.1 (269.7)	
	197.4 (226.2) $J_{\text{PP}} = 94$ (+101) Hz	190.51 (183.0) $J_{\text{CP}} = 56.7$ (–58.8), 10.0 (–15.0) Hz
63'	–99.4 (88.3)	
	–105.7 (104.1) $J_{\text{PP}} = 52$ (–40) Hz	–
63CO	246.3 (231.0)	
	169.9 (207.0) $J_{\text{PP}} = 45$ (–62) Hz	–
64	61.6 (68.1)	
	$J_{\text{PP}} = 17.0, 14.3$ (–24, –27) Hz	CO: 188.1 (180.1)
	145.2 (148.1)	$J_{\text{CP}} = 18.1, 50.6$ (+14, –36) Hz
	$J_{\text{PP}} = 224, 17.0$ (–174, –24) Hz	PC ^t Bu: 216.2 (222.6)
	346.3 (353.0)	$J_{\text{CP}} = 20.6, 58.1$ (–68, –82) Hz
	$J_{\text{PP}} = 224, 14.3$ (–174, –27) Hz	

Im Gegensatz zur Stammverbindung, dem Cyclopentan-1,3-diyl,^[30] ist das Biradikaloid **63** durch intramolekulare eine p-Elektronen-Delokalisation stabilisiert (Abbildung 110), weshalb das entsprechende Hausan-Isomer ([2.1.0]Bicyclus **63'**) energetisch weniger stabil ist (um 29 kJ mol^{–1}). Der Bestrahlungs-Equilibrierungs-Cyclus ist nicht vollständig reversibel und zeigt schnell auch Zersetzungsprodukte. Weitere Indizien für die Struktur können aus ¹H- und ¹³C-NMR-Daten abgeleitet werden, da zwei magnetisch inäquivalente Terphenyl-Gruppen vorliegen. Darüber hinaus treten im CI-Massenspektrum Ionen auf, die TerNCO⁺ und TerNC⁺ zugeordnet werden konnten, was die Existenz der C–N-Bindung in **63** belegt. Der Peak höchster Intensität korrespondiert zu [P(μ -NTer)]₂⁺, während das Molekülion lediglich mit geringer Intensität beobachtet wurde (< 2%), was andeutet, dass bei Ionisation sehr leicht CO aus dem Molekül eliminiert wird. Bei –40 °C ist **63** sowohl in Lösung als auch im Festkörper über mehrere Monate stabil; thermische Zersetzung tritt erst bei 148 °C auf.

Die (schlechten) Strukturdaten von **63** und die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Daten sind in guter Übereinstimmung: **63** besitzt einen annähernd planaren fünfgliedrigen Ring als zentrales strukturelles Element (Abweichungen von der Planarität < 6.2°), in dessen Ebene auch die C=O-Bindung liegt (<OCPN 178.7°). Die aus den Terphenyl-Substituenten

gebildete Tasche ist unsymmetrisch; das Atom P1 ist sterisch besser abgeschirmt als P2. Sowohl die Bindungslängen als auch die NBO-Daten zeigen, dass auf der N1–P1–N2-Einheit wesentlich mehr Doppelbindungscharakter liegt als auf der N1–P2–C-Einheit (N1–P1 1.687, N2–P1 1.669 vs. N1–P2 1.741, P2–C 1.793 Å). Der transannulare P···P-Abstand beträgt 2.961 Å und ist somit größer als in **1P** (2.612 Å; cf. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-P}) = 2.22 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P}\cdots\text{P}) = 3.35 \text{ \AA}$).

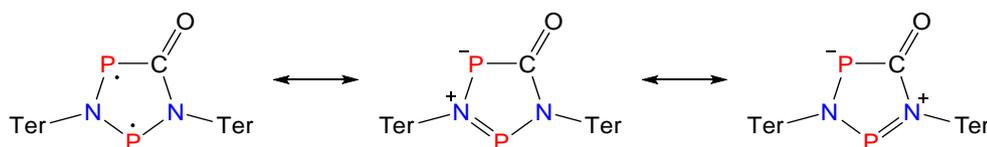


Abbildung 110. Wichtigste Strukturen im Resonanzschema von **63**.

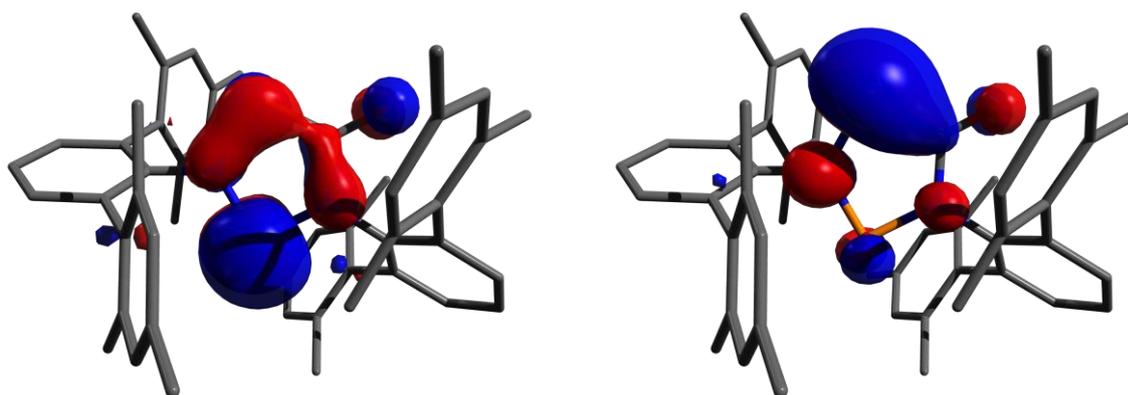


Abbildung 111. Orbitaldarstellungen von **63** (HOMO links, LUMO rechts, Isoflächenwert = 0.04).

Im Gegensatz dazu zeigt das nach transannularem Ringschluss gebildete Hausan **63'** einen dreigliedrigen Heterocyclus, an den nahezu rechtwinklig entlang einer P–P-Einfachbindung (Bananenbindung) ein viergliedriger Ring anelliert ist. Die berechneten Bindungslängen entsprechen klar Einfachbindungen (P1–P2 2.167, N1–P1 1.757, N2–P1 1.797, N1–P2 1.792 Å) und einer C=O-Doppelbindung. Die strukturellen Merkmale von **63** sind auch in NBO- und NRT-Analysen widergespiegelt. Es wird eine Resonanz zwischen biradikaloider und zwitterionischer Struktur gefunden, wobei im fünfgliedrigen N₂P₂C-Ring sechs π -Elektronen vorhanden sind, was durch NBO-Besetzungszahlen der p-Atomorbitale senkrecht zum Heterocyclus bestätigt wird (insgesamt 5.7 e , davon C 0.84, N1 1.70, P1 0.66, N2 1.60, P2 0.90 e). Weiterhin wird eine 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung entlang der P–N–P-Einheit gefunden, die durch die WBI gestützt wird. Für die P-Atome beträgt der Gesamt-WBI 2.42 bzw. 2.43, wo-

von 0.39 auf einen direkten transannularen P–P-Beitrag entfallen. Die NICS-Werte belegen ebenfalls Aromatizität für den fünfgliedrigen Ring (NICS(0) –7.5; NICS(1) –5.7, –5.3 ppm).

Die Grenzorbitale zeigen die Charakteristika von Singulett-Biradikaloiden, denn das LUMO ist primär auf den P-Atomen lokalisiert und transannular bindend, aber entlang des Heterocyclus antibindend, wohingegen das HOMO P··P-antibindend ist und dafür über den Heterocyclus bindend (Abbildung 111). Daher führt eine höhere Population des LUMO, die durch UV-Anregung von Elektronen erreicht werden kann, zur Bildung der transannularen Bindung. Die Delokalisation der C=O- π -Bindung ist weniger stark ausgeprägt. CASSCF-Rechnungen bestätigten den Biradikalcharakter von **63**: Die dominanten Beiträge zur CI-Wellenfunktion im 1A -Zustand sind $\Phi(^1A) = 0.94|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle - 0.33|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle$, woraus ein Biradikalcharakter von $\beta = 22\%$ ermittelt werden kann (*cf.* [P(μ -NTer)]₂ (**1P**) 25%). Aus der NPA-Analyse lässt sich ebenfalls offenschaliger Singulett-Biradikalcharakter ableiten (Besetzung von HOMO 1.44 und LUMO 0.56 *e*).

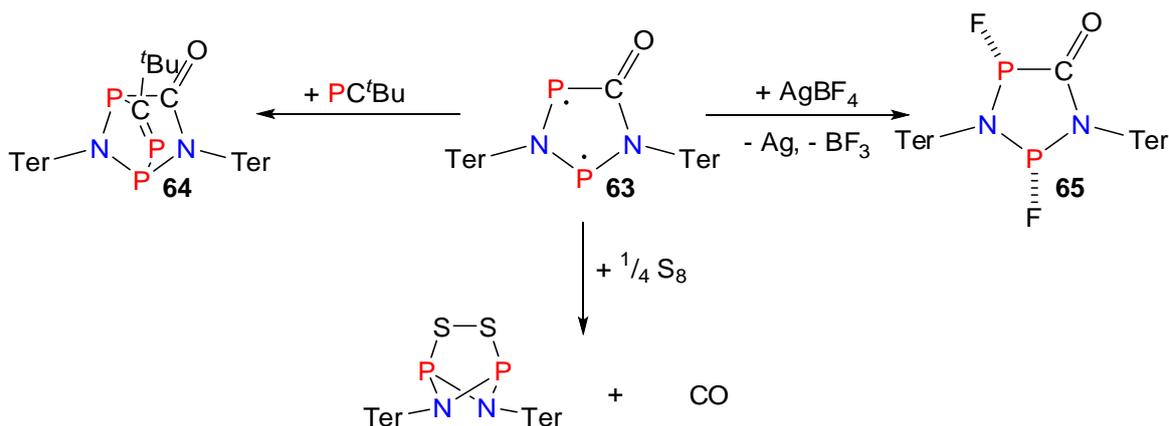


Abbildung 112. Übersicht zur Reaktivität des Cyclopentandiyls **63**.

Um die Reaktivität von **63** zu demonstrieren, wurde das Cyclopentandiyl mit einem Phosphaalkin umgesetzt (Abbildung 112). $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ reagiert mit **63** regioselektiv und in quantitativer Ausbeute zum [2.2.1]bicyclischen **64**, wie aus ^{31}P -NMR-Spektren folgt. Die Selektivität wird durch sterische Abschirmung induziert, denn P1 ist stärker abgeschirmt und reagiert daher bevorzugt mit dem terminalen P-Atom und nicht mit dem die $t\text{Bu}$ -Gruppe tragenden C-Atom. In Übereinstimmung mit dem Experiment ist das andere (nicht gebildete) Isomer energetisch um 79 kJ mol^{-1} weniger günstig. Die Bande der C=O-Streckschwingung ist durch die Reaktion mit dem Phosphaalkin zu geringerer Wellenzahl verschoben (1705 cm^{-1} zu 1663 cm^{-1}), was stärkere konjugative Effekte in **64** verglichen mit **63** in Bezug auf die C=O-Bindung belegt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **64** ein AMX-Spinsystem: P2 (61.6 ppm) ist nur schwach

mit den beiden anderen P-Atomen gekoppelt ($|^2J_{PP}| = 17.0, 14.3 \text{ Hz}$), während diese (P3 346.3, P1 145.2 ppm) eine charakteristisch große Kopplung von $|^1J_{PP}| = 224 \text{ Hz}$ aufweisen. Die Molekülstruktur von **64** besitzt einen gewinkelten fünfgliedrigen N_2P_2C -Ring, der durch eine P=C-Einheit überbrückt ist (Abbildung 113). Die P–N-Bindungs-längen entsprechen gut den Erwartungen für polarisierte Einfachbindungen (1.733(2) bis 1.749(2) Å), wohingegen die P=C-Bindung mit einer Länge von 1.6804(1) Å einer Doppelbindung entspricht (*cf.* $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{C}) = 1.69 \text{ Å}$). Der transannulare P...P-Abstand ist auf 2.8109(7) Å verkürzt, es existiert aber keine bindende Wechselwirkung, wie aus MO- und NBO-Analysen gefolgert wurde.

Weiterhin ist auch die Halogenierung des Cyclopentan-1,3-diyls **63** möglich. So führt die Umsetzung mit AgBF_4 zur fluorierten Verbindung **65**. Da aber in **63** zwei prochirale P-Atome vorliegen, ist die Bildung verschiedener Isomere von **65** möglich. Drei dieser Isomere konnten NMR-spektroskopisch beobachtet werden (*cf.* Tabelle 19).

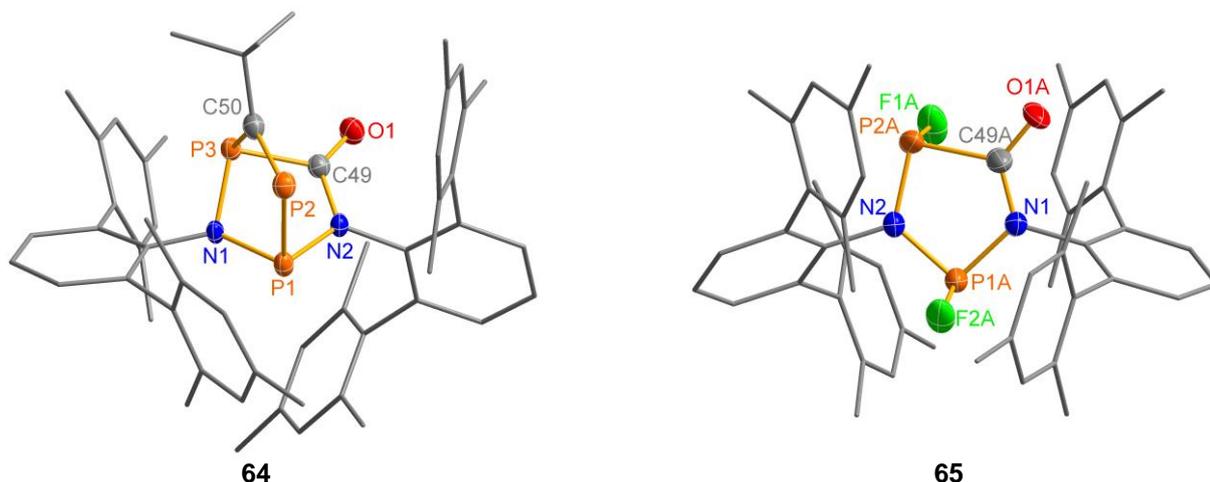


Abbildung 113. Molekülstruktur von **64** und **65**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**64**) P1–P2 2.2855(8), P2–C50 1.680(2), O1–C49 1.209(3), P3–C50 1.870(2), P3–C49 1.875(2), C50–P2–P1 94.29(8); (**65**) P1A–F2A 1.588(3), P2A–F1A 1.596(3), P2A–C49A 1.870(8), C49A–O1A 1.236(9).

Tabelle 19. Identifizierung der Isomere von **65**.

Isomer	NMR-Ausbeute [%]	$\delta(\text{P1})$	$\delta(\text{P2})$	$\delta(\text{F1})$	$\delta(\text{F2})$
1	65	146.5	96.8	–65.0	–108.2
2	25	127.1	95.2	–60.2	–114.4
3	10	146.8	118.7	–63.1	–91.8

Isomer	E (hartree)	$\delta(\text{P1})$	$\delta(\text{P2})$	$\delta(\text{F1})$	$\delta(\text{F2})$
<i>R,R</i>	–2961.756823	155.6	102.3	–74.4	–117.5
<i>R,S</i>	–2961.758493	134.2	97.7	–63.7	–123.9
<i>S,R</i>	–2961.751734	130.8	84.6	–55.4	–118.6
<i>S,S</i>	–2961.748231	156.2	98.7	–61.2	–120.9

65 konnte in geringer Ausbeute kristallisiert werden. Die Struktur weist einen leicht verzerrten N_2P_2C -Ring auf ($P2-N1-P1-N2$ $14.8(1)^\circ$) und die F-Atome sind in trans-Stellung angeordnet. Bei der Verbindung handelt es sich um das *R,R*-Isomer von **65** (Tabelle 19). Die NMR-Daten zeigen charakteristisch große $|^1J_{PF}|$ -Kopplungen >1000 Hz. Die ^{31}P - und ^{19}F -Verschiebungen werden jedoch bei deutlich höherem Feld gefunden als für $[FP(\mu-N^tBu)]_2$ (cf. $\delta(^{31}P) = 165.5, 247.9$ ppm und $\delta(^{19}F) = -23.2, -36.4$ ppm).

Abschließend wurde **60** mit elementarem Schwefel umgesetzt, was unter Eliminierung von CO zur Bildung von $[(TerNPS)_2]$ führte, das bereits aus vorigen Arbeiten bekannt ist ($\delta(^{31}P) = 223.7$ ppm). Aus der durch Oxidation reversiblen Bindung von CO lässt sich möglicherweise ein Katalysecyclus entwickeln, der ohne Beteiligung von Metallen auskommt.

3.6.2 Reaktion des Diphosphadiazandiyls (**1P**) mit verschiedenen Isonitrilen

Im Gegensatz zum isolobalen CO besitzen Isonitrile einen organischen Substituenten, durch dessen Variation sterische und elektronische Eigenschaften des Isonitrils verändert werden können. Isonitrile reagieren bereitwillig mit dem Diphosphadiazandiyl **1P**, sodass nach der Zugabe des Isonitrils innerhalb weniger Minuten quantitativer Umsatz zu beobachten ist. Die Wahl des Substituenten hat jedoch entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion (Abbildung 114).

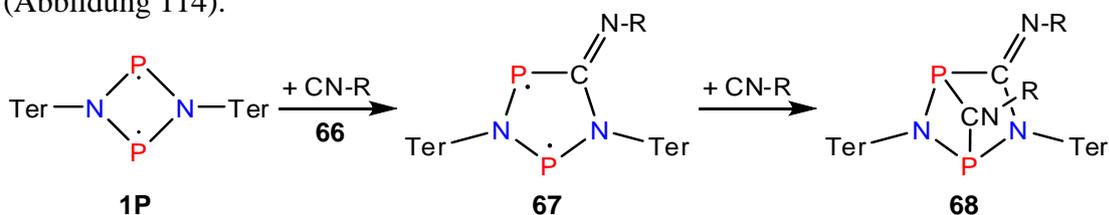


Abbildung 114. Aktivierung von Isonitrilen (**66R**) mit **1P**.

Die Umsetzung des orangenen **1P** mit $CN-N(SiMe_3)_2$ (**66N(SiMe_3)_2**) führt zur Bildung einer grünen Lösung. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigten allerdings das Vorliegen vieler verschiedener Spezies in Lösung an, unter denen **67N(SiMe_3)_2**, **68N(SiMe_3)_2** und das Diphosphadiazan $[(NC)P(\mu-NTer)]_2$ identifiziert werden konnten (*cis*- $[(NC)P(\mu-NTer)]_2$ 159.3, *trans*- $[(NC)P(\mu-NTer)]_2$ 174.4 ppm; cf. ber. 157, 173 ppm). Dieses Isonitril zersetzt sich also bei der Reaktion mit **1P**, sodass ein stabileres eingesetzt werden muss.

Die Reaktion von **1P** mit $CN-tBu$ (**66tBu**) führte wiederum zur Bildung einer grünen Lösung (Abbildung 115). Aus den ^{31}P -NMR-Spektren wurde die Bildung von **67tBu**, **68tBu** und **67'tBu** (AB-Spinsystem, $-60.7, -106.4$ ppm, 57 Hz) deutlich. Mit einem Überschuss des Isonitrils konnte das farblose [2.1.1]bicyclische Produkt **68tBu** in guter Ausbeute isoliert wer-

den. Durch Wiederauflösen von **68'Bu** wurde überraschenderweise erneut eine grüne Lösung gebildet. Dies zeigt ein Gleichgewicht, an dem das Cyclopentandiyl **67'Bu** beteiligt ist, was weiterhin durch die Instabilität von **68'Bu** in Dichlormethanlösung untermauert wird. Aus der Dichlormethanlösung konnte das Diphosphadiazan **69**, das formal das Addukt von **1P** und Dichlormethan ist, in mäßiger Ausbeute gewonnen werden. Temperaturvariable NMR-spektroskopische Untersuchungen dieses Phänomens zeigten, dass in einer Lösung von **68'Bu** tatsächlich nicht nur **67'Bu** gebildet wird, sondern oberhalb von 50 °C sogar **1P** vorliegt. Daher wurden Versuche unternommen, um das intermediär gebildete Biradikaloid **67'Bu** bei Raumtemperatur mit PC'Bu abzufangen, was zur Isolierung des [2.2.1]bicyclischen **70** führte (Abbildung 115).

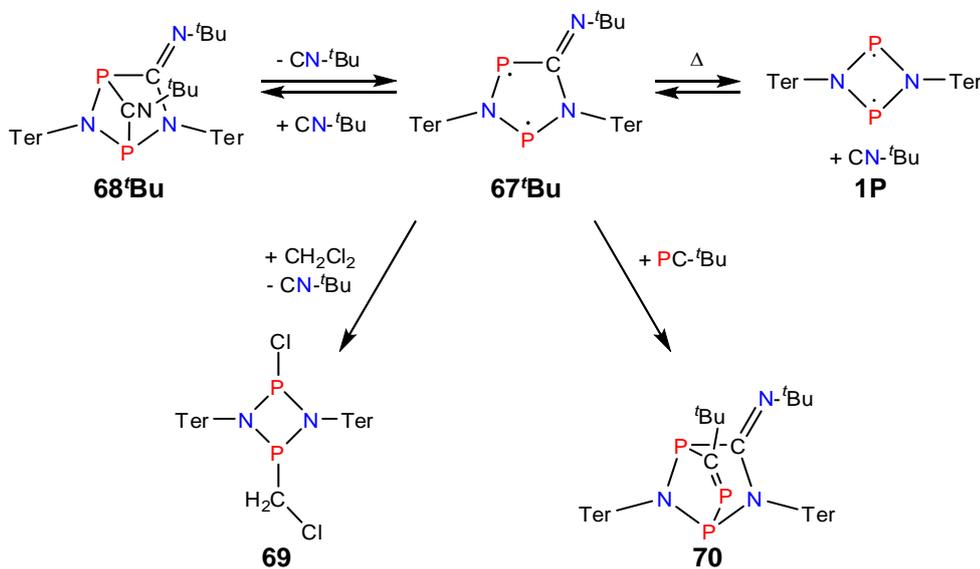


Abbildung 115. Bildung und Reaktivität von **67'Bu**.

Da der sterische Druck der tBu-Gruppe des Isonitrils offenbar nicht genügte, um die Reaktion des gebildeten Cyclopentandiyls mit einem zweiten Äquivalent zu verhindern, wurde der sterische Anspruch des Substituenten vergrößert. Mit CN-Ter (**66Ter**) konnte keine Reaktion beobachtet werden, aber der Einsatz von CN-Dmp (**66Dmp**) führte zum angestrebten Resultat. Eine stöchiometrische Reaktion von **1P** mit **66Dmp** läuft ab und selbst wenn ein Überschuss **66Dmp** eingesetzt wird, kommt es nicht zur Bildung von **68Dmp**.

Am Beispiel des Cyclopentandiyls **67Dmp** wurde nun die Reaktivität untersucht (Abbildung 116). Die Insertion eines sterisch weniger anspruchsvollen Isonitrils, **66'Bu**, führte zur Bildung des [2.1.1]bicyclischen **71**. Weiterhin resultierte die Aktivierung von Dreifachbindungen in der Bildung der [2.2.1]Bicyclen **72** und **73**. Da die Isonitril-Insertion in Dichlordiphos-

phadiazane nicht möglich ist, ist die Rehalogenierung der Cyclopentandiyle im Hinblick auf Folgechemie besonders interessant. Diese ist z. B. mit I_2 (**74**) oder CCl_4 (**75**) möglich. Die Halogenierung führt jedoch in jedem Fall zu einer Mischung von Isomeren, da formal beide P-Atome chiral sind, sodass an beiden *R*- oder *S*-Konfiguration auftreten kann, wodurch vier Isomere denkbar sind. Durch ^{31}P -NMR-Daten und Massenspektrometrie konnte die Identität jedoch bestätigt werden. Die J_{PP} -Kopplung sinkt deutlich durch die Halogenierung (< 31 Hz), was im typischen Bereich für $^2J_{PP}$ -Kopplungen liegt. Die Oxidation mit Silbersalzen schwach koordinierender Anionen (wie etwa $[Ag(m\text{-Xylo})_3][B(C_6F_5)_4]$) führt nicht zu dem erwarteten Radikalkation von **67Dmp**, sondern zur Eliminierung des Isonitrils unter Bildung von des Radikalkations $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2^+$ (**60**, Abbildung 117, cf. Kap. 3.5).

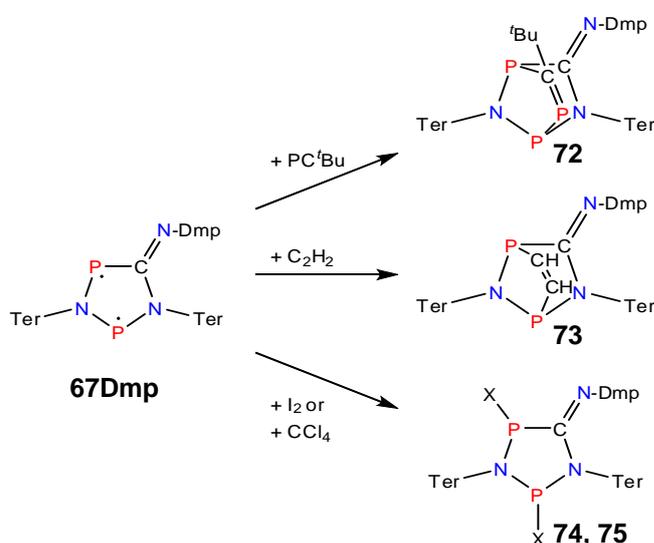


Abbildung 116. Reaktivität von **67Dmp**.

Von **67Dmp** konnten keine guten Strukturdaten durch Röntgendiffraktometrie erhalten werden, da sich die Kristalle während der Messung zersetzten. Durch Bestrahlen von **67^tBu** und **67Dmp** mit UV-Licht konnten wie auch bei **63** die Hausan-artigen *short-bond*-Isomere erzeugt und durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 118). Dabei sind jedoch die $^1J_{PP}$ -Kopplungen extrem klein (< 60 Hz), was seine Ursache in der hohen Ringspannung des anellierten Vierrings besitzt. Der Nachweis dieses Strukturmotivs ist im Einklang mit aus der Literatur bekannten Reaktionen von Cyclopentandiylen. Jedoch sind in den bereits bekannten Beispielen stets die Hausan-Isomere stabiler als die Cyclopentan-1,3-diyle, sodass das Biradikaloid nur als transiente Spezies beobachtet werden konnte. Die in den hier dargestellten Cyclopentandiylen mögliche π -Konjugation durch den gesamten fünfgliedrigen Ring verursacht aber eine wesentliche Stabilisierung des Biradikaloids, sodass hier dieses Isomer das thermodynamisch stabilere ist.

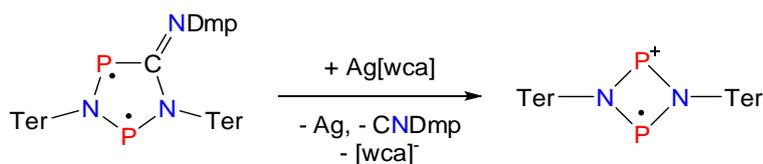


Abbildung 117. Oxidation von **67Dmp** mit $[\text{Ag}(m\text{-Xylol})_3][\text{wca}]$ ($[\text{wca}] = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).

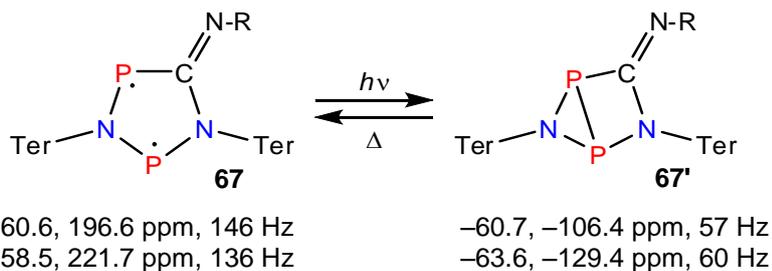


Abbildung 118. Bestrahlung der Cyclopentandiyle **67** führt zur Bildung von Hausanen **67'** bzw. des Tetraradikaloids **78** zu **78'** (*vide infra*).

Leider konnten die Umlagerungsprodukte nicht isoliert werden, da sie bei Raumtemperatur bereits in weniger als 30 Minuten wieder zum Cyclopentandiyl equilibrieren. Die Umlagerung wird durch Strahlungseintrag mit mindestens der Energie, die der HOMO-LUMO-Lücke entspricht, sowohl Lösung als auch im Festkörper ausgelöst.

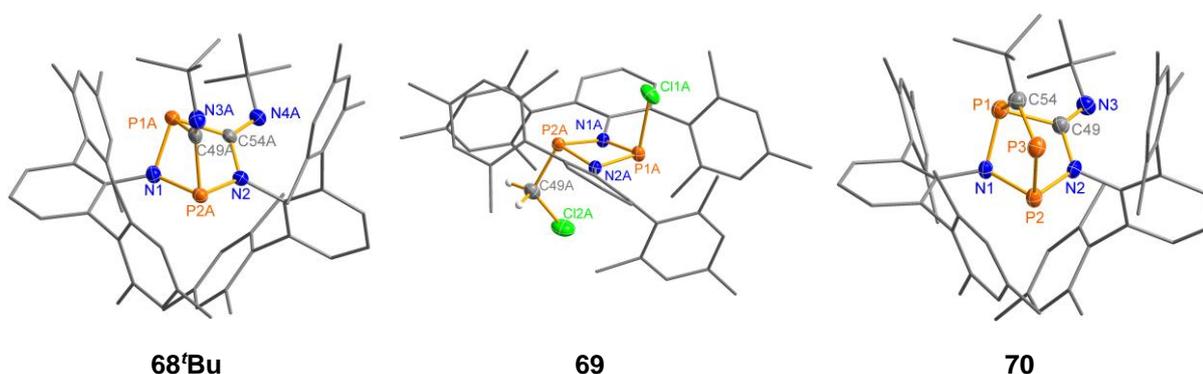


Abbildung 119. Molekülstruktur von **68'Bu**, **69** und **70**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**68'Bu**) P1A–C54A 1.884(3), P1A–C49A 1.934(2), P1A–P2A 2.6280(7), P2A–C49A 1.887(2), P2A–C49A–P1A 86.89(8); (**69**) P1A–P2A 2.6001(7), Cl1A–P1A 2.1872(8), Cl2A–C49A 1.770(2), P2A–C49A 1.845(2), C49A–P2A–P1A 112.44(7); (**70**) P2–P3 2.272(1), P1–C54 1.868(3), P1–C49 1.885(3), P3–C54 1.674(4), C54–P3–P2 94.7(1), P3–C54–P1 118.0(2).

Die durch Einkristalldiffraktometrie gewonnenen Strukturdaten von **67Dmp** sind durch die Zersetzung des Kristalls während der Messung von geringer Qualität, daher werden die berechneten Werte für die Diskussion herangezogen. Der fünfgliedrige Heterocyclus ist planar, wobei alle Bindungslängen zwischen den erwarteten Werten für eine Doppel- und Einfach-

bindung liegen (N-P-N-P-C-N 1.695, 1.664, 1.739, 1.803, 1.422 Å). Die Winkel an beiden P-Atomen sind geringfügig größer als 90° (NPN 94.5, NPC 92.6°). Der transannulare P...P-Abstand beträgt 2.958 Å, was, verursacht durch die Ringerweiterungsreaktion, größer als im Diphosphadiazandiyl ist.

Das Zersetzungsprodukt **69** zeigt die typische Struktur von Diphosphadiazanen (Abbildung 119), wobei die P–Cl-Bindung mit 2.1872(8) Å länger als im *trans*-[CIP(μ-Nter)]₂ (2.1256(9) Å),^[151] und auch länger als die Summe der Kovalenzradien ist (2.10 Å).^[171] Die C–Cl-Bindung besitzt eine Länge von 1.770(2) Å und die P–N-Abstände betragen im Mittel 1.731 Å, was gut mit den erwarteten Werten übereinstimmt.

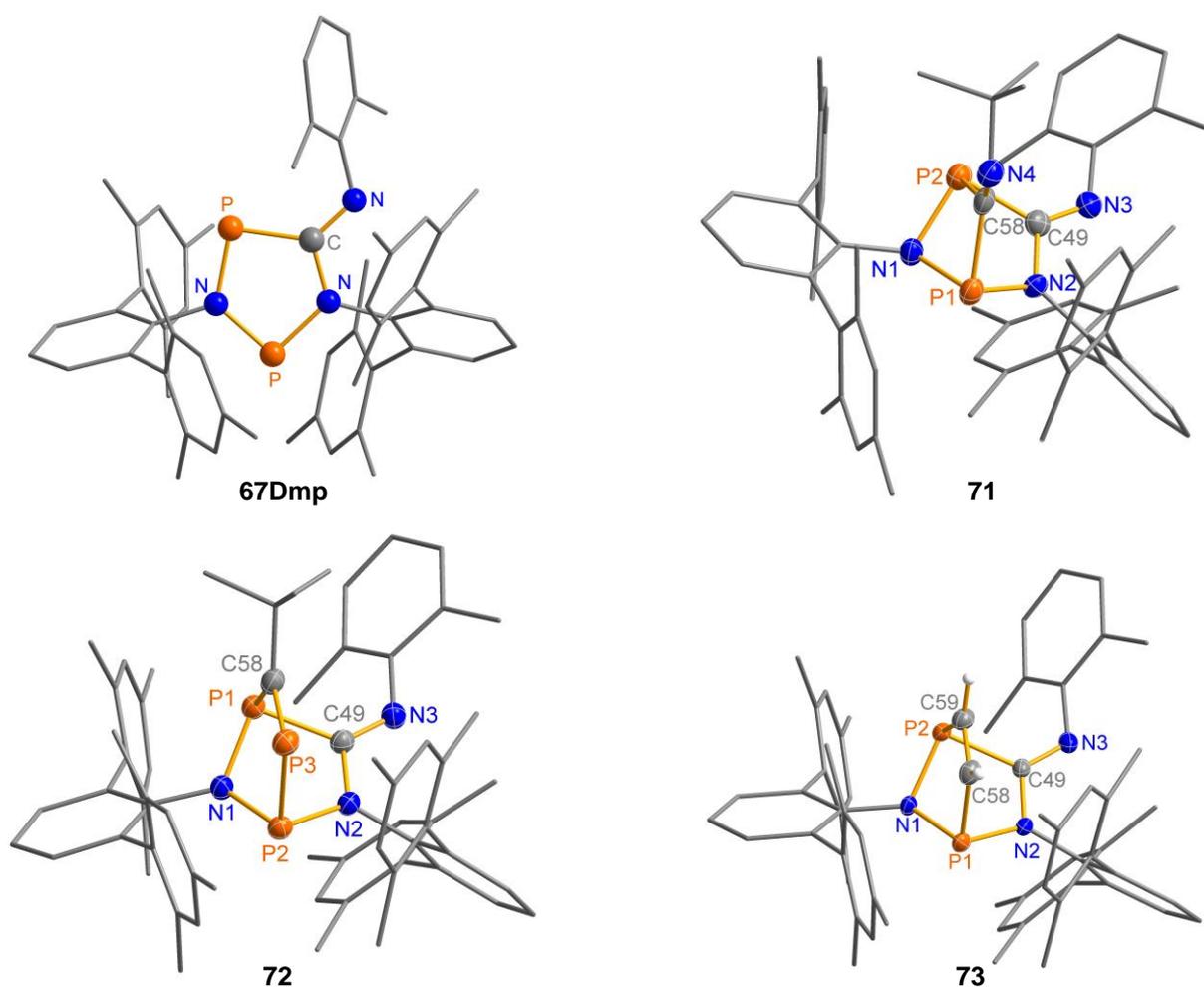


Abbildung 120. Molekülstruktur von **67Dmp**, **71**, **72** und **73**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**71**) P1–P2 2.644(1), P1–C58 1.877(4), P2–C49 1.875(3), P2–C58 1.939(3), P1–C58–P2 87.69(15); (**72**) P2–P3 2.2664(9), P1–C58 1.866(2), P1–C49 1.887(2), P3–C58 1.674(2), C58–P3–P2 94.32(7), P3–C58–P1 118.4(1); (**73**) P1–C58 1.857(1), P2–C59 1.852(1), P2–C49 1.883(1), C58–C59 1.332(2), C59–C58–P1 112.69(9), C58–C59–P2 113.00(9).

Im [2.1.1]bicyclischen **68^tBu** liegt der transannulare P...P-Abstand bei 2.6280(7) Å, wiederum in guter Übereinstimmung mit anderen P₂E₄-[2.1.1]Heterobicyclen (E = C, N).^[221,222] Die P–

C-Kontakte liegen im erwarteten Bereich ($\Sigma r_{\text{kov}} = 1.86 \text{ \AA}$, P1A–C54A 1.884(3), P1A–C49A 1.934(2), P2A–C49A 1.887(2) \AA).

Im Gegensatz zu den [2.1.1]Bicyclen ist in den [2.2.1]Bicyclen **70**, **72** und **73** der P...P-Abstand wesentlich größer, da durch die längeren verbrückenden Einheiten weniger Ringspannung besteht (**70** 2.808(1), **72** 2.808(1), **73** 2.775(1) \AA), aber immer noch kürzer als für die Cyclopentandiyle berechnet (Abbildung 119 und Abbildung 120). Die vormalige Dreifachbindung der Alkine bzw. Phosphaalkine ist verlängert und entspricht der Summe der Kovalenzradien für eine Doppelbindung (**73** 1.332(2), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34$, **70** 1.674(4), **72** 1.674(4), $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{C}) = 1.69 \text{ \AA}$). In **70** und **72** liegt ein weiterer interessanter P2–P3-Kontakt vor (**70** 2.272(1), **72** 2.2664(5) \AA), der mit einer Einfachbindung korrespondiert. Die metrischen Parameter des zentralen Bicyclus bleiben nahezu unverändert bei der Änderung des Isonitril-Substituenten von ^tBu auf Dmp. Die exocyclischen C=N-Bindungslängen unterstreichen das Vorliegen von C=N-Doppelbindungen.

Die C=N-Streckschwingung der Isonitrile ($\nu = 2120 - 2136 \text{ cm}^{-1}$) verschiebt sich durch die Bildung der Cyclopentandiyle bathochrom ($\nu = 1634 - 1639 \text{ cm}^{-1}$), wie es für den Übergang von Dreifach- zu Doppelbindung zu erwarten ist.

Die betrachteten Cyclopentandiyle **67** weisen klar aufgelöste, scharfe NMR-Resonanzen auf, was den Singulett-Grundzustand belegt. Die ³¹P-NMR-Verschiebungen für **67** liegen relativ weit im hohen Feld für zweifach koordinierte P-Atome, die üblicherweise >300 ppm beobachtet werden (Tabelle 21). Die J_{PP} -Kopplungen von **67** sind relativ groß für $|^2J_{\text{PP}}|$ (>130 Hz), was die elektronische Wechselwirkung beider Radikalzentren untermalt, obwohl der Abstand beider Atome eine konventionelle Bindung ausschließt. Auf der anderen Seite wurde in den *short-bond*-Isomeren **67'**, die lediglich als transiente Spezies nach UV-Bestrahlung beobachtet werden konnten, lediglich eine sehr kleine $|J_{\text{PP}}|$ -Kopplung gefunden (< 60 Hz), obwohl eine σ -P–P-Bindung vorliegt, die zusammen mit der Hochfeldverschiebung der Signale (–60 – –105 ppm) charakteristisch für Azadiphosphiridine ist. In allen kleinen gespannten Heterocyclen (Azadiphosphiridinen) ist die P–P-Bindung eine sog. Bananenbindung, die bekanntermaßen zu kleinen $|J_{\text{PP}}|$ -Kopplungen führt, obwohl die bislang beobachteten Werte stets >90 Hz waren.^[88,103,223–225] Im Gegensatz dazu weisen die [2.1.1]Bicyclen nur kleine $|^2J_{\text{PP}}|$ -Kopplungen auf (< 30 Hz). Interessanterweise legen DFT-Rechnungen nahe, dass J_{PP} für **67** negativ und im Gegensatz dazu J_{PP} für **67'** positiv ist.

Tabelle 20: Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten.

	$\delta(^{13}\text{C})$	$ ^1J_{\text{CP}} $	$ ^2J_{\text{CP}} $
67Dmp	176.47	73.7	11.6
68^tBu	166.45	63.8	–
	172.83	49.0	5.0
70	212.17	77.9	67.8
	160.27	54.0	11.4
72	171.75	30.8	1.1
	159.25	38.0	–
	140.11	36.9	–
73	214.61	79.4	59.2
	167.57	43.1	13.5
78	176.63	71.7	10.4

Alle der hier betrachteten Cyclopentandiyle, [2.1.1]Bicyclen und [2.2.1]Bicyclen besitzen zwei chemisch und magnetisch inäquivalente Terphenyl-Gruppen. Daher tritt für jede Methylgruppe ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum auf. Darüber hinaus zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren charakteristische Resonanzen für das C-Atom des fünfgliedrigen Rings als Dublett von Dubletts mit charakteristisch großer $^1J_{\text{CP}}$ - und kleinerer $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung.

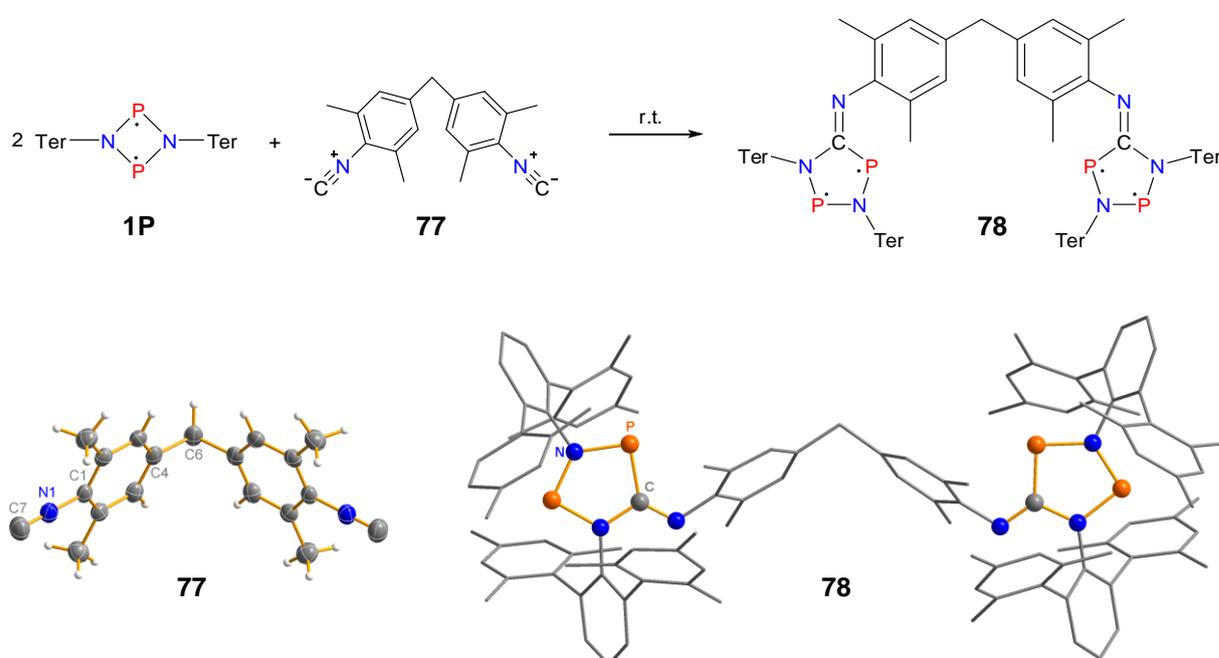


Abbildung 121. Molekülstruktur von **77** und **78**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**77**) N1–C7 1.158(3), N1–C1 1.407(3), C7–N1–C1 180.0(3), C4–C6–C4' 110.5(2).

Die Singulett-Cyclopentandiyle besitzen eine charakteristische blaue Farbe. Entsprechend TD-DFT-Berechnungen sind die beiden sichtbaren Absorptionen die HOMO→LUMO-

Anregung (>600 nm), bei der aus dem formal transannular antibindenden π -artigen HOMO in das transannular π -bindende LUMO gelangen, und der HOMO-1 \rightarrow LUMO-Übergang, wobei wiederum die transannulare Bindung populiert wird. Das erklärt plausibel die Zersetzung der Cyclopentan-1,3-diyl durch Strahlungseinwirkung, da die induzierte Besetzung des LUMOs mit der Bildung der transannularen Bindung einhergeht und somit der Hausan-artige Bicyclus als metastabile Spezies entsteht. Thermische Äquilibration bei Strahlungsausschluss führt dann zurück zum Cyclopentan-1,3-diyl.

Die Catenierung zweier Biradikaloide wurde durch den Einsatz bifunktionaler Isonitrile untersucht. Dabei reagierte 4,4'-para-Biphenyldiisonitril CN-PhPh-NC überraschenderweise nicht. Diisonitrile mit flexiblem Rückgrat wie CN-(CH₂)₇-NC führten nicht zu einem definierten Produkt, sondern einem Gemisch verschiedener Isomere von **76** mit sehr ähnlichen AB-Spinsystemen im ³¹P-NMR-Spektrum (143–146, 206–210 ppm), was für die nicht-selektive Bildung von [2.1.1]Heterobicyclen spricht. Dagegen führt (CN-Dmp)₂CH₂ (**77**, Abbildung 121) zum gewünschten Resultat, wobei durch ³¹P-NMR-Spektren die Existenz zweier Verbindungen belegt wird, bei denen es sich um das *cis,cis*- und das *cis,trans*-Isomer in Bezug auf die C=N-Doppelbindung handelt, da die Insertion der ersten Isonitrilgruppe stets die *cis*-C=N-Doppelbindung bildet (AB-Spinsysteme, \approx 1:10, 258.8, 222.9 ppm, 142 Hz; 259.3, 223.4 ppm, $|J_{PP}| = 141$ Hz, Abbildung 121). Die Bestrahlung von **78** führt erwartungsgemäß zur Hausan-Bildung. Da aber keinerlei Selektivität induziert wird und durch die P-P-Bindungsbildung die P-Atome chiral werden, treten verschiedene Isomere auf, die ³¹P-NMR-Resonanzen im typischen Azadiphosphiridin-Bereich erzeugen (drei Isomere, AB-Spinsysteme: -62.9, -125.9; -62.5, -126.9; -62.3, -126.6 ppm; $|^1J_{PP}| = 67$ Hz, Abbildung 122).

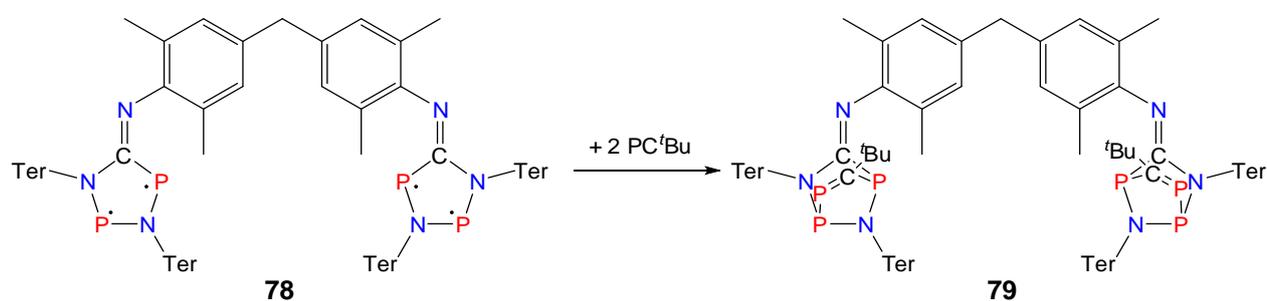


Abbildung 122. Reaktion von **78** mit PC^tBu.

In der Folgereaktion von **78** mit PC^tBu tritt ein ähnliches Problem auf, da es keine Vorzugsrichtung für den Angriff des Phosphaalkins gibt und grundsätzlich vier mögliche Bindungsstellen existieren (Abbildung 122). Jedes der P-Atome wird durch den Angriff chiral, sodass verschiedene Isomere von **79** gebildet werden, die durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen

werden konnten. Dabei werden AMX-Spinsysteme beobachtet, in denen eine nicht aufgelöste Resonanz bei 80.0-80.7 ppm auftritt und zwei Dubletts bei 144.8-145.5 und 344.9-346.5 ppm, bei denen eine Kopplungskonstante von $|^1J_{PP}| = 240$ Hz auftritt.

Tabelle 21: Ausgewählte spektroskopische Daten zu Cyclobutan-1,3-diylen.

	$\delta(^{31}\text{P})$	$ J_{PP} $	λ_{max}
67N(SiMe₃)₂	274.5	151	–
	228.5		
67'Bu	260.6	146	494, 675
	196.6		
67''Bu	–60.7	57	–
	–106.4		
67Dmp	258.5	136	411, 647
	221.7		
67'Dmp	–63.6	60	–
	–129.4		
68N(SiMe₃)₂	240.8	26	–
	146.9		
68'Bu	210.8	31	–
	166.7		
70	368.5	224	–
	127.1	224, 16	
	58.2	16	
72	345.5	244, 12.5	–
	146.2	15.3, 244	
	80.4	12.5, 15.3	
73	107.8	21.4	–
	61.1		
76	206-210	–	–
	143-147		
78	259.3	141	422, 645
	223.4		
78' – 3 Isomere	–125.9 - –126.9	67	–
	–62.3 - –62.8		
79 – 3 Isomere	344.9 - 346.5	244	–
	145.9 - 146.2	244	
	80.1 - 80.6	n. res.	

3.6.3 Reaktion des Isonitrils CN–Dmp mit verschiedenen Dipnictadiazandiylen

Die Reaktivität der neuen Biradikaloide wurde in geringem Umfang untersucht. Sie sollte, sofern sie Biradikaloid-typisch ist, der von **1** vergleichbar sein. Für das Phospha-arsa-diazandiyl **41** wurde auch hohe Reaktivität gefunden und Mehrfachbindungen konnten aktiviert werden (*cf.* Kap. 3.4.1). Auch die Insertion von Isonitrilen ist möglich (Abbildung 123). Die Reaktion ist innerhalb weniger Minuten vollständig und führt vom tiefvioletten Phospha-arsa-diazandiyl zum grünen

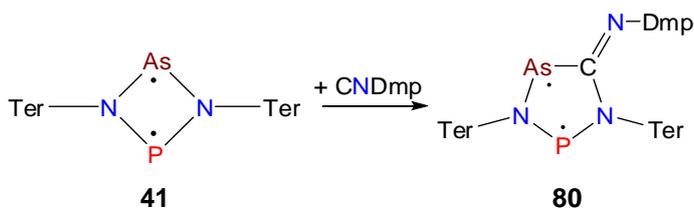


Abbildung 123. Insertion eines Isonitrils in **41**.

1-Arsa-3-phospha-2,4-diaza-cyclopentan-1,3-diyl **80** ($\lambda_{\text{max}} = 431, 684 \text{ nm}$). Dabei konnte die selektive Insertion in eine N–As-Bindung beobachtet werden, wohingegen keine Insertion in die P–N-Bindung stattfindet. Auch von **80** konnten keine guten Einkristall-Strukturdaten erhalten werden (wie auch von **60**, **67Dmp** und **78**). Allerdings ist **80** nach wie vor in der Lage, kleine Moleküle zu aktivieren, was am Beispiel des Phosphaalkins PC^tBu demonstriert wurde, womit der Biradikal-Charakter dieser Verbindung bestätigt werden konnte (Abbildung 124). Die grüne Lösung von **80** entfärbt sich schnell nach Zugabe des Phosphaalkins und nach der Aufarbeitung konnte **81** in Form gelber Kristalle isoliert werden.

Durch sterische Einflüsse wird auch hier vollständige Selektivität induziert, sodass das terminale P-Atom des Phosphaalkins an das P-Atom des Biradikaloids gebunden wird. Dies wird durch die ³¹P-NMR-Spektren belegt, die ein AB-Spinsystem aufweisen (331.8 (*P=C*), 156.8 (*NPN*), $|^1J_{\text{PP}}| = 260 \text{ Hz}$). **81** kristallisierte isotyp zu **72** in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, jedoch ist eines durch Fehlordnung belastet und wird daher nicht zur Strukturdiskussion herangezogen.

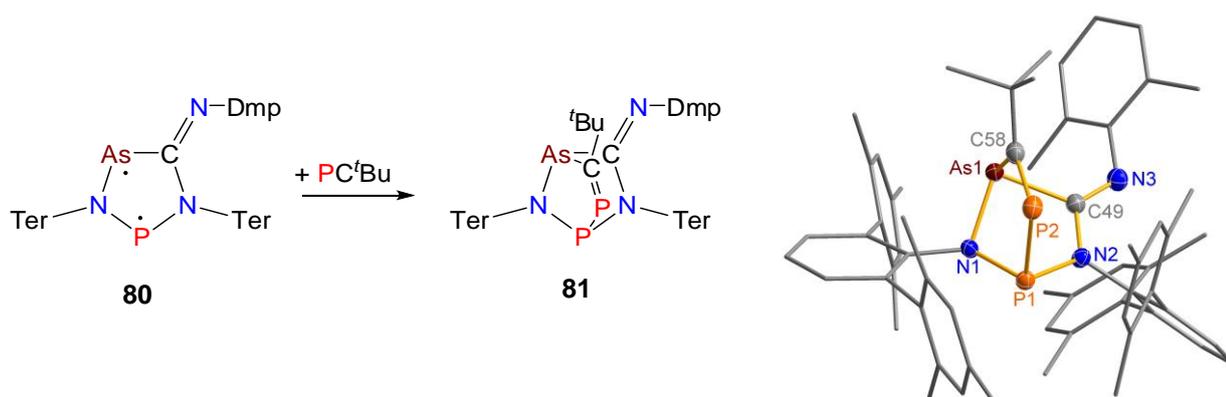


Abbildung 124. Links: Reaktion des 1-Arsa-3-phospha-2,4-diaza-cyclopentan-1,3-diyls (**80**) mit PC^tBu. Rechts: Molekülstruktur von **81**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**81**) As1–C49 2.007(2), As1–C58 1.996(2), As1–N1 1.8950(18), P1–N1 1.7378(18), P1–N2 1.756(2), P1–P2 2.2822(8), P2–C58 1.673(2), C58–P2–P1 96.42(8), P1–N1–As1 106.81(9), P2–C58–As1 118.22(12).

Die elektronische Situation von **80** ist durch ein delokalisiertes π -Elektronensextett gekennzeichnet, das auch durch NICS-Rechnungen angedeutet wird (NICS(0) -5.2 , NICS(1) -3.3 , -2.3 ppm; Abbildung 125). CASSCF-Rechnungen belegen deutlich den Singulett-Biradikalcharakter (dominante Koeffizienten der CI-Wellenfunktion $c_1 = 0.91$, $c_2 = -0.40$, $\beta = 33\%$). Das HOMO weist größere Koeffizienten am As auf, während das LUMO am P-Atom die größten Koeffizienten besitzt. Darüber hinaus zeigt das HOMO-9 deutlich die s-artigen Elektronenpaare beider Radikalzentren.

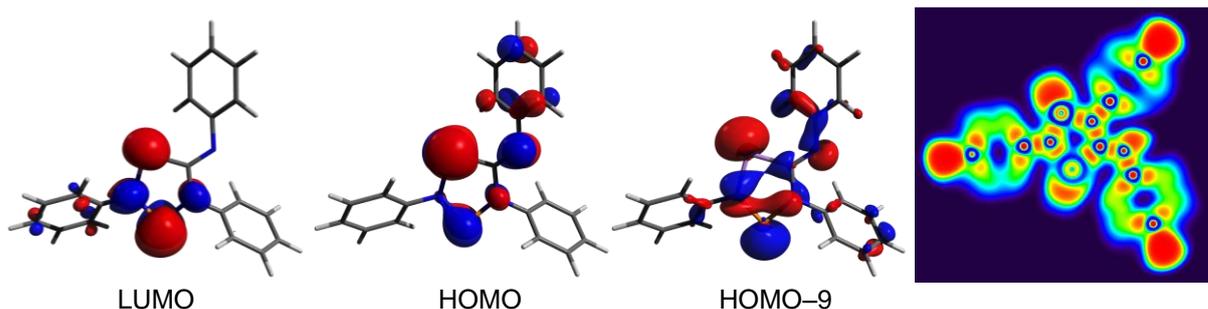


Abbildung 125. LUMO, HOMO, HOMO-9 und ELF des 1-Arsa-3-phospha-2,4-diaza-cyclopentan-1,3-diyls (**80**).

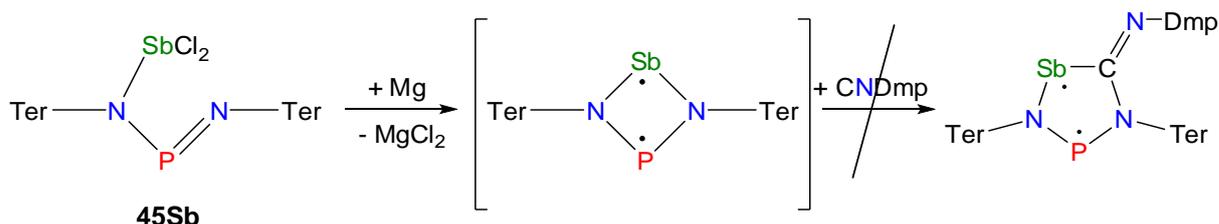


Abbildung 126. Versuchte Synthese des 1-Stiba-3-phospha-2,4-diaza-cyclopentan-1,3-diyls.

Versuche, **45Sb** in Gegenwart von Dimethylphenyl-isonitril zu reduzieren, um *in situ* gebildetes Stiba-phospha-diazandiyl **47** abzufangen, zeigten, dass keine Insertion abläuft; der Zusatz des Isonitrils hatte keinen Effekt (Abbildung 126).

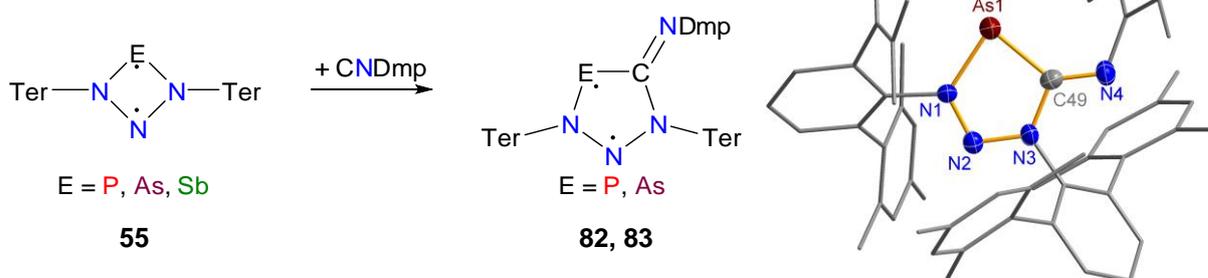


Abbildung 127. Insertionsreaktion von Isonitrilen in N_3E -Heterocyclen. Rechts: Molekülstruktur von **83**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**83**) As1-N1 1.875(3), As1-C49 1.902(4), N1-N2 1.316(4), N2-N3 1.349(4), N3-C49 1.428(5), N1-As1-C49 82.71(16), N1-N2-N3 109.8(3), N2-N3-C49 119.4(3), N2-N1-As1 119.4(2), N3-C49-As1 108.6(3).

Die Triazenid-Derivate **55P**, **55As** und **55Sb** sind jedoch erstaunlich wenig reaktiv. Die einzige Reaktion, die beobachtet werden konnte, ist die 1,1-Insertion von Isonitrilen, die aber auch nur mit **55P** und **55As** und schon mit **55Sb** nicht abläuft (Abbildung 127). Dadurch werden jedoch das 1-Phospha-2,3,4-triaza-cyclopentan-1,3-diyl (**82**) und das 1-Arsa-2,3,4-triaza-cyclopentan-1,3-diyl (**83**) zugänglich, bei denen es sich formal um Biradikaloide handelt. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von **55P** ändert sich deutlich durch die Isonitril-Insertion von 342.4 auf 167.3 ppm. Die Verschiebung wird bei hohem Feld beobachtet verglichen mit den Tetrazaphospholen $\text{Mes}^*\text{-N}_4\text{P-GaCl}_3$ (228.8 ppm) und $\text{Ter-N}_4\text{P-GaCl}_3$ (217.2 ppm),^[155] was durch den Einfluss des C-Substituenten erklärt werden kann (cf. Triazaphosphol $\text{Me-N}_3\text{PC-}^t\text{Bu}$ 173.0 ppm).^[226] Beide Verbindungen sind intensiv rot gefärbt (**82**: $\lambda_{\text{max}} = 490$, **83**: $\lambda_{\text{max}} = 522$ nm). Die Festkörperstruktur von **83** weist innerhalb des fünfgliedrigen Rings Bindungslängen zwischen den erwarteten Werten für eine Doppel- und Einfachbindung auf (As1–N1 1.875(3), As1–C49 1.902(4), N1–N2 1.316(4), N2–N3 1.349(4), N3–C49 1.428(5) Å). Die Summe der Innenwinkel beträgt 539.9° , was der Summe für ein planares Fünfeck von 540° sehr nahe kommt.

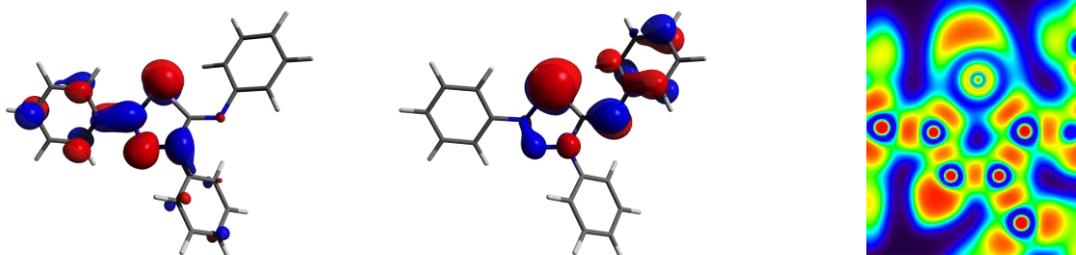


Abbildung 128. LUMO, HOMO und ELF (Schnitt durch den fünfgliedrigen Ring) von **83**.

Dass sich **83** nicht unter dem Einfluss von Strahlung zersetzt, zeigt deutlich den zwitterionischen Charakter dieser Verbindung. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass für die Cyclopentan-1,3-diyle ein experimentell verfügbares Maß für den Biradikalcharakter in der Bildung des Hausan-artigen Isomers durch Strahlungseinwirkung liegt.

Ein weiterer Unterschied des N_3As - zum N_2P_2 -Biradikaloid wird bei der Umsetzung mit CN^tBu offenbar: Während das **1P** mit zwei Äquivalenten Isonitril reagieren kann, ist **55As** lediglich in der Lage, ein Äquivalent Isonitril zu aktivieren (**84**: $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm), was ebenfalls den geringen Biradikalcharakter der N-As-Biradikaloids unterstreicht. Sämtliche formalen Biradikaloid-Derivate des Triazenids (**55P**, **55As**, **55Sb**, **82**, **83** und **84**) sind nicht in der Lage, mit Alkinen, Phosphaalkinen oder Diazenen zu reagieren. Die Oxidation von **83** lieferte As_2O_3 .

Die ELF von **83** zeigt deutlich die stark polarisierten As–N-Bindungen (Abbildung 128). Darüber hinaus legt die NBO-Analyse nahe, dass im fünfgliedrigen Ring annähernd sechs π -Elektronen vorliegen (Σ 6.53 e , As 1.35, N1 1.46, N2 1.16, N3 1.56, C 1.00 e). Die Existenz dieses aromatischen Systems wird auch durch NICS-Werte gestützt (NICS(0) –7.5, NICS(1) –5.6, –6.6 ppm). HOMO und LUMO sind, wie es charakteristisch für Biradikaloide ist, die transannular π -antibindende bzw. -bindende Orbitalkombination, wobei nahezu keine Koeffizienten am C-Atom im fünfgliedrigen Ring beitragen. Die größte positive Ladung innerhalb des Rings befindet sich erwartungsgemäß am As-Atom, wohingegen die Gesamtladung über den Ring nahe 0 ist (Σ +0.03 e , As +0.42, N1 –0.34, N2 +0.08, N3 –0.31, C +0.18 e). Interessanterweise weist die transannulare As–N2-Bindung eine Bindungsordnung von 0.29 auf (WBI), während die zu erwartende As–N1-Bindung (0.79) und As–C-Bindung (1.06) Bindungsordnungen nahe 1 besitzen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität des Diphosphadiazandiyls sowie die Synthese und Charakterisierung neuer Gruppe-15-Biradikaloide und derer Derivate. Es gelang, verschiedene Doppel- und Dreifachbindungen kleiner Moleküle mithilfe des Phosphor-Biradikaloids **1P** zu aktivieren, die häufig zu hetero-[2.1.1]bicyclischen Verbindungen führte. Dabei wurde eine Umlagerungsreaktionen zu Azadipnictridinen gefunden, sofern ein geeignetes Alkin oder Phosphaalkin eingesetzt wurde. Am Beispiel eines Azadiphosphiridins konnte die im dreigliedrigen Ring vorliegende „Bananenbindung“ durch Komplexierung mit AuCl geöffnet werden. Ausnahmen von der Bildung der [2.1.1]Bicyclen wurden bei der Umsetzung von **1P** mit TEMPO oder CO₂, was zur Übertragung eines Sauerstoffatom auf **1P** führte, und bei der Reaktion mit organischen Aziden gefunden, die nach Ringöffnung in der Bildung von einem 1,3,5-Triaza-2,4-phosphadien resultierte. Weiterhin gelang die Oxidation von Gruppe-15-Biradikaloiden mit Silbersalzen, wobei in Abhängigkeit vom Anion Radikalkationen oder funktionalisierte Diphosphadiazane gebildet wurden. Dies macht [XP(μ -N μ Ter)]₂ (X = F, N₃, CF₃CO₂) leicht zugänglich.

Es wurden verschiedene Cyclobutandiyl-Abkömmlinge mit unterschiedlichen Radikalzentren dargestellt. Dazu wurde ein neuer präparativer Zugang zu Verbindungen der allgemeinen Formel Ter₂N₂E¹E²Cl₂ (E¹ = Gruppe-15-Element, E² = Gruppe-15- oder Gruppe-13-Element) gefunden, der auf Ter₂N₃⁻ bzw. Ter₂N₂P⁻ als isolierbarem Intermediat basiert. Die Reduktion dieser Spezies, Ter₂N₂E¹E²Cl₂, ermöglichte die Darstellung der formalen Biradikaloide [N(μ -N μ Ter)₂P], [N(μ -N μ Ter)₂As], [N(μ -N μ Ter)₂Sb] und [P(μ -N μ Ter)₂As], jedoch wiesen die Triazenid-Derivate nicht die typische Biradikal-Reaktivität auf und sind daher als zwitterionische Spezies aufzufassen. Im Falle von [P(μ -N μ Ter)₂Sb] wurde ein Konstitutionsisomer des Dimers erhalten, das besser als Sb₂²⁺-Kation mit zwei [(TerN)₂P]⁻-Gegenionen beschrieben ist. Die intermediäre Existenz der Biradikaloide [Sb(μ -N μ Ter)]₂, [Bi(μ -N μ Ter)]₂, [P(μ -N μ Ter)₂Sb] konnte durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden.

Weiterhin konnte durch eine präzedenzlose 1,1-Insertionsreaktion von CO und Isonitrilen in Hetero-cyclobutan-1,3-diyle der erste synthetische Zugang zu stabilen Singulett-Cyclopentan-1,3-diylen gefunden werden, der allerdings auf [E¹(μ -N μ Ter)₂E²] mit E¹ = N, P und E² = P, As beschränkt ist. Für andere Kombinationen (E¹ = E² = As sowie E¹ = N, P und E² = Sb, Bi) läuft die Insertionsreaktion nicht ab. Im Falle von E¹ = N wurden zwitterionische Spezies

erhalten, während für $E^1 = P$ wiederum für die Cyclopentan-1,3-diyle hohe Reaktivität beobachtet wurde, die anhand der Aktivierung kleiner Moleküle demonstriert wurde.

Die Untersuchung der Reaktivität der Gruppe-15-Biradikaloide hat mit dieser Arbeit sicher noch nicht ihren Abschluss gefunden. Einige kleine Moleküle sind noch für die Aktivierung interessant, insbesondere H_2 und NO .

Auch die Darstellung neuer biradikaloider Heterocyclen, die aus Gruppe-15-Elementen aufgebaut sind, weist noch Lücken auf. Das vom Diphosphazen abgeleitete „inverse“ Biradikaloid $[N(\mu\text{-PTer})]_2$ wäre sicherlich ein Meilenstein in der P-N-Chemie. Für die Stabilisierung schwerer Biradikaloide mit Sb und Bi als Radikalzentren ist womöglich die Verwendung sterisch anspruchsvollerer organischer Reste notwendig. Auch die Catenierung von mehr als zwei Dipnictadiazandiylen kann möglich sein, sofern ein geeignetes multifunktionales Isonitril dargestellt werden kann, wofür Borane ($B(C_6H_4NC)_3$) und Methane ($C(CH_2-C_6H_4NC)_4$ oder $HC(C_6H_4NC)_3$) günstige Ausgangsstoffe sein können.

Ein weiterer Schwerpunkt für Folgearbeiten kann die Synthese der Kationen der neuen Verbindungen des Typs $Ter_2N_2E^1E^2Cl_2$ sein, wie auch die Erzeugung von Dikationen, was auch elektrochemisch oder chemisch mit sehr starken Oxidationsmitteln wie „*magic blue*“ (Tris(4-bromphenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat) aus den Biradikaloiden möglich sein könnte und gerade in Bezug auf Cycloreversion interessant ist.

Potentielle Anwendungen liegen in Radikalbatterien, wie sie auch für Gruppe-14-Radikale durch Sekiguchi et al. untersucht wurden,^[118] oder auch katalytischer Aktivität, die möglicherweise aus der oxidativen Ringverkleinerung der Cyclopentan-1,3-diyle entwickelt werden kann.

5 Anhang

5.1 Biradikalcharakter der betrachteten Biradikaloide

Mithilfe von CASSCF(4,6)-Rechnungen wurden die betrachteten Biradikaloide studiert, um einen Überblick über den Biradikalcharakter zu erlangen. Verschiedene Tendenzen sind dabei erkennbar. Innerhalb der Serie homologer Dipnictadiazandiyle steigt der Biradikalcharakter, je schwerer die beteiligten Pnictogene sind. Bereits das Diphosphadiazandiyl ist mit 25% Biradikalcharakter in der Lage, die meisten Mehrfachbindungen zu aktivieren. Die Reaktivität ist in der Realität zusätzlich noch durch den sterischen Druck der Substituenten beeinflusst. Werden die Radikalzentren innerhalb des Cyclobutandiyl-Strukturmotivs verändert, so ist in Bezug auf den Schweratomeinfluss ein gegenläufiger Trend zu beobachten: Je schwerer das vierte Pnictogenatom, sowohl mit NNN- als auch mit NPN-Rückgrat, wird, desto geringer wird der Biradikalcharakter, sodass diese Spezies dann für Sb und Bi eher zwitterionischen als biradikaloiden Charakter besitzen. Jedoch tritt hier in Bezug auf die Quantifizierung des Biradikalcharakters und die Korrelation mit der Reaktivität eine Dissonanz auf. Obwohl das formale, lediglich *in situ* generierte, Stiba-phospha-diazandiyl einen geringen Biradikalcharakter aufweist (8%), ist es in der Lage, Mehrfachbindungen zu aktivieren. Im Gegensatz dazu ist das Arsa-triazandiyl mit 12% Biradikalcharakter nicht zur Mehrfachbindungsaktivierung in Bezug auf Alkine geeignet. Das formale Dimer des Stiba-phospha-diazandiyls ist überhaupt kein Biradikaloid mehr, sondern lässt sich zwanglos als geschlossenschalige Spezies beschreiben.

Die Isonitril-Insertionsreaktion liefert wiederum das entgegengesetzte Bild, denn das Stiba-phospha-diazandiyl reagierte nicht mit Isonitrilen, während das Arsa-triazandiyl bereitwillig die Ringerweiterungsreaktion zum formalen Cyclopentandiyl durchläuft.

Bei den Cyclopentandiylen ist grundsätzlich die gleiche Tendenz zu erkennen. Für das NNN-Rückgrat sinkt der Biradikalcharakter, je schwerer das Pnictogen wird, was aber auf die Reaktivität keinen Einfluss hat, da in jedem Fall keine Reaktion mit Mehrfachbindungen erfolgte. Mit NPN-Rückgrat deutet sich lediglich eine geringe Abhängigkeit des Biradikalcharakters vom Substituenten am C-Atom des fünfgliedrigen Rings an, sofern das zweite Radikalzentrum ebenfalls ein P-Atom ist (22 - 25%). Der Biradikalcharakter ist durch Einführen von As als zweitem Radikalzentrum laut CASSCF-Rechnungen deutlich größer (33%). Auch hier sind die Unterschiede praktisch nicht festzustellen, da alle Cyclopentandiyle

mit NPN-Rückgrat bereitwillig Mehrfachbindungen aktivieren. Die geringere Reaktivität der Biradikaloide mit NNN-Rückgrat kann sich natürlich auch durch die sehr viel höhere Ringspannung der hypothetischen [2.1.1] und [2.2.1]Bicyclen begründen lassen.

Tabelle 22. Biradikalcharakter der 1,3-Dipnicta-2,4-diaza-1,3-diyle.

	[P(μ -Nter) ₂ P]	[As(μ -Nter) ₂ As]	[Sb(μ -Nter) ₂ Sb]	[Bi(μ -Nter) ₂ Bi]
	1P	1As	1Sb	1Bi
c ₁ ^[a]	0.93	0.91	0.88	0.87
c ₂	-0.35	-0.40	-0.46	-0.48
LUMO ^[b]	0.25	0.33	0.43	0.48
β ^[c]	0.25	0.33	0.43	0.47

Tabelle 23. Biradikalcharakter der 1-Pnicta-3-phospha-2,4-diaza-1,3-diyle und der 1-Pnicta-2,3,4-triaza-1,3-diyle.

	[P(μ -Nter) ₂ As]	[P(μ -Nter) ₂ Sb]	[P(μ -Nter) ₂ Sb]	[N(μ -Nter) ₂ P]	[N(μ -Nter) ₂ As]	[N(μ -Nter) ₂ Sb]
	41	monomer	dimer, 47	55P	55As	55Sb
c ₁	0.93	0.97	1.00	0.96	0.96	0.97
c ₂	-0.36	-0.20	-0.01	-0.27	-0.25	-0.14
c ₃						-0.14
LUMO	0.27	0.10	0.00	0.16	0.14	0.09
β	0.26	0.08	0.00	0.15	0.12	0.04

Tabelle 24. Biradikalcharakter der 1,3-Diphospha-2,4-diaza-cyclopentan-1,3-diyle.

	Ter ₂ N ₂ P ₂ CO	Ter ₂ N ₂ P ₂ CNN(SiMe ₃) ₂	Ter ₂ N ₂ P ₂ CN ^t Bu	Ter ₂ N ₂ P ₂ CNDmp
	63	67N(SiMe₃)₂	67^tBu	67Dmp
c ₁	0.92	0.93	0.93	0.94
c ₂	-0.35	-0.35	-0.34	-0.33
c ₃	-0.13		-0.10	
LUMO	0.25	0.25	0.25	0.23
β	0.25	0.24	0.24	0.22

Tabelle 25. Biradikalcharakter der 1-Pnicta-3-Pnicta'-2,4-diaza-cyclopentan-1,3-diyle.

	Ter ₂ N ₃ PCNDmp	Ter ₂ N ₃ AsCNDmp	Ter ₂ N ₃ SbCNDmp	Ter ₂ N ₂ PAsCNDmp
	82	83		80
c ₁	0.95	0.96	0.97	0.91
c ₂	-0.26	-0.22	-0.21	-0.40
c ₃	-0.15	-0.14	-0.10	
LUMO	0.15	0.10	0.12	0.33
β	0.14	0.10	0.09	0.33

[a] c: Koeffizienten der Wellenfunktionen mit dem größten Beitrag zur MR-CI-Wellenfunktion, aufgeführt ab c > 0.1; [b] LUMO: Besetzungszahl des LUMOs nach CASSCF-Rechnung. [c] $\beta = 2 c_2^2 / (c_1^2 + c_2^2)$

5.2 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse (650 °C) im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde nach zu einer Literaturvorschrift^[227] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan, Cyclohexan und *n*-Pentan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Fluorbenzol und Acetonitril wurden über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Literaturbekannte Synthesen: Isonitrile/Diisonitrile;^[228,229] PC^tBu , $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, $^t\text{BuCP}(\text{SiMe}_3)\text{O}(\text{SiMe}_3)$,^[230] Mes^*NPCl ,^[231] $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$,^[86] $[\text{ClP}(\mu\text{-NCPPh}_3)]_2$,^[143] TosN_3 , TerI , TerN_3 , TerNH_2 , TerNHPCl_2 , $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$,^[151] $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$,^[81] TerNHAsCl_2 , $[\text{ClAs}(\mu\text{-NTer})]_2$,^[151] $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]_2$,^[82] $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PH}$,^[188] $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})]_2$, $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})]_2$,^[145] $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$,^[232] $[\text{ClP}(\mu\text{-NAd})]_2$,^[77] $\text{Ph}_2\text{N}_2\text{C}$,^[164] KC_8 ,^[233] PhAsCl_2 ,^[234] PhSbCl_2 ,^[235] Mg -Anthracen;^[236] $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{OTf}$,^[237] AgOTf ,^[238] TerPCl_2 ,^[239] $[\text{TerP}(\text{N}_3)(\mu\text{-N})]_2$,^[240] $[\text{Ag}(m\text{-Xylol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^[217] Mes^*N_3 ,^[241] $(\text{H}_2\text{NDmp})_3\text{CCl}$.^[242]

5.3 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

In allen Abbildungen sind, sofern nicht anders angegeben, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die

Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)^[243] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)^[244] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[245] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Als Bedienoberflächen wurden WinGX und ShelXle eingesetzt.^[246,247]

NMR-Spektroskopie

¹³C-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert.^[248] Zur Simulation der Spektren wurde gNMR eingesetzt.^[249]

EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden auf einem mit ER 4119HS-WI high-sensitivity optical resonator ausgestatteten Bruker EMX CW Microspectrometer aufgenommen. Die Simulation erfolgte mithilfe von EasySpin und WinEPR.^[250,251]

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 µm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer UV/vis-Spektrometer Lambda 19 aufgenommen.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 °C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5° C/min) wurde verwendet.

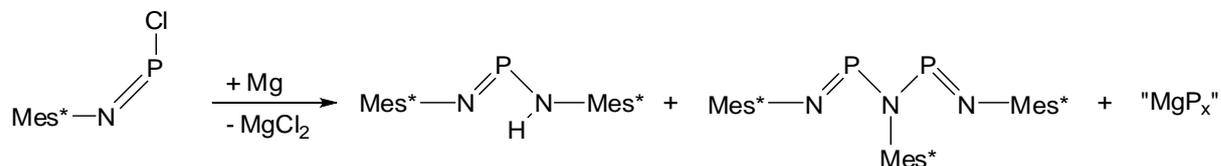
Details zu DFT-Rechnungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Rechnungen mithilfe des Gaussian09-Programmpakets auf PBE1PBE-DFT-Niveau unter Verwendung eines 6-31G(d,p)-Basissatzes durchgeführt.^[252] Optimierte Strukturen wurden durch Frequenzanalysen als Minima und Übergangszustände als Sattelpunkte erster Ordnung abgesichert.

Die Wellenfunktionen der Singulett-Biradikaloide wurden mithilfe des Schlüsselworts stable=opt auf Instabilität überprüft. Zur Generierung geeigneter Wellenfunktionen für die Biradikaloide wurden CASSCF(2,2) und CASSCF(4,6)-Rechnungen durchgeführt. Atomladungen, NBOs und intramolekulare Donor-Akzeptor-Energien wurden durch NBO-Analysen erhalten.^[253] Für die Gewichtung von Lewis-Formeln wurde der NRT-Formalismus genutzt.^[254,255]

5.4 Darstellung neuer Verbindungen

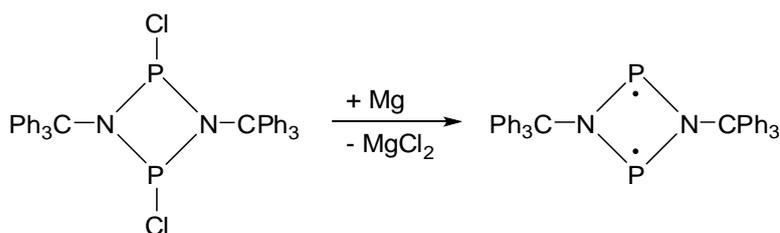
5.4.1 Reduktion von Mes*NPCl (2, 3)



Zu einer gerührten Lösung von Mes*NPCl (230 mg, 0.706 mmol) in 5 ml THF wurden Magnesiumspäne gegeben (51 mg, 2.09 mmol). Die anfangs rote Suspension wird bei Raumtemperatur für 6 Stunden gerührt und verdunkelt sich innerhalb von 30 Minuten. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 3 ml Hexan extrahiert und mit 2 ml nachgewaschen (G4-Fritte). Das Filtrat wurde eingeeengt, bis Kristallisation einsetzte (ca. 0.5 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelb-orange (2) und dunkelrote nadelförmige Kristalle (3) erhalten wurden.

³¹P-NMR (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 306 (s, br), 271 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2956 (s), 2905 (m), 2868 (m), 1477 (w), 1463 (w), 1417 (w), 1391 (w), 1360 (m), 1267 (w), 1243 (m), 1215 (m), 1126 (w), 1106 (w), 997 (w), 983 (w), 877 (m), 840 (m), 777 (vw), 733 (m), 645 (w), 573 (w). **Raman** (784 nm, D0, 60s, 4 Acc., cm⁻¹): 2962 (4), 2907 (5), 2872 (2), 2706 (1), 1597 (27), 1524 (3), 1464 (6), 1445 (9), 1402 (32), 1394 (sh, 16), 1382 (11), 1363 (9), 1350 (8), 1290 (100), 1246 (6), 1244 (18), 1152 (7), 1124 (3), 1035 (1), 1021 (2), 921 (3), 907 (3), 866 (2), 837 (2), 822 (8), 778 (3), 764 (2), 760 (2), 701 (1), 636 (2), 570 (5), 561 (5), 482 (3), 444 (1), 256 (4).

5.4.2 Darstellung von [(Ph₃CNP)₂] (4)

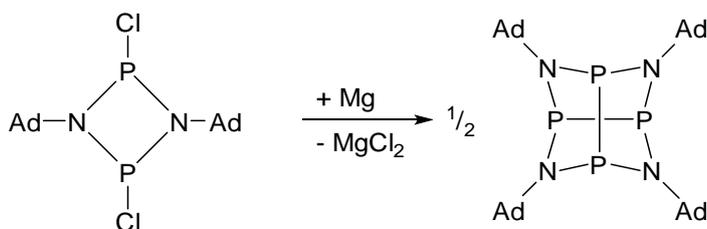


120 mg [ClP(μ-N-CPh₃)₂] (0.185 mmol) wurden in 5 ml THF gelöst. Die farblose Lösung wurde anschließend mithilfe einer Spritze zu Magnesiumspänen gegeben (80 mg), die bereits

einen Tag unter Argonatmosphäre mit einem Glasrührfisch gerührt worden waren. Die Suspension wurde über Nacht gerührt, wonach sich leuchtend gelbe Suspension gebildet hatte. Diese wurde filtriert und nochmals durch Rückdestillation mit dem Lösungsmittel gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurden mit einer Pinzette die Magnesiumspäne entfernt, sodass das Produkt als mikrokristallines Pulver (48 mg, 0.083 mmol, 44%) erhalten wurde. Einkristalle, die für röntgendiffraktometrische Messungen geeignet waren, konnten durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Dichlormethan über Nacht und in Fluorbenzol innerhalb von drei Tagen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Mp. $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 78.54 (79.15), H 5.26 (5.24), N 5.14 (4.86). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 6.98-7.05 (m, 18 H, CH), 7.47 (m, 12 H, CH). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 59.6 MHz): 260.3 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3082 (vw), 3057 (w), 3020 (vw), 2980 (vw), 2964 (vw), 2901 (vw), 2875 (vw), 1591 (w), 1489 (m), 1446 (m), 1311 (vw), 1259 (w), 1246 (w), 1211 (w), 1181 (vw), 1153 (w), 1084 (vw), 1051 (s), 1030 (s), 1001 (w), 980 (w), 920 (w), 901 (w), 879 (vw), 827 (w), 804 (vw), 754 (s), 733 (s), 698 (vs), 646 (vw), 638 (m), 627 (w), 617 (vw), 559 (w). **Raman** (632 nm, D01, 90s, 5 Acc., cm^{-1}): 3069 (36), 3048 (17), 3029 (5), 3002 (7), 2973 (6), 2942 (3), 1598 (15), 1588 (13), 1452 (9), 1339 (7), 1242 (11), 1195 (17), 1161 (16), 1151 (32), 1087 (4), 1039 (39), 1008 (100), 995 (11), 978 (22), 922 (5), 904 (6), 862 (20), 811 (7), 770 (5), 708 (17), 680 (36), 638 (14), 628 (28), 573 (27), 528 (10), 491 (12), 419 (11), 372 (6), 324 (27), 292 (38), 266 (91), 256 (38), 202 (10). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 167 (63) $[\text{CHPh}_2]^+$, 182 (4) $[\text{CPh}_2\text{NH}_2]^+$, 243 (100) $[\text{CPh}_3]^+$, 288 (6) $[\text{CPh}_3\text{NP}]^+$, 577 (10) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.4.3 Darstellung von $\alpha\text{-}[(\text{AdN})_4\text{P}_4]$ (5)

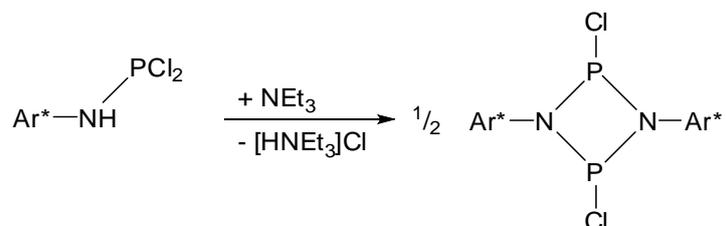


180 mg $[\text{ClP}(\mu\text{-NAd})_2]$ (0.417 mmol) wurden mit Magnesium (65 mg) in einen Kolben eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 10 ml THF gegeben und die Suspension für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rück-

stand wiederholt mit heißem Benzol extrahiert. Das Extrakt wurde anschließend im Vakuum getrocknet, wodurch 105 mg (0.146 mmol, 70%) des Produkts als farbloses Pulver erhalten wurden. Einkristalle, die für röntgendiffraktometrische Messungen geeignet waren, konnten durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Benzollösung auf Raumtemperatur erhalten werden.

Mp. 360 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 79.96 (80.54), H 7.63 (7.23), N 4.80 (4.94). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.58 (m, NCCH₂), 2.03 (s, CH), 2.32 (m, (HC)₂-CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 30.94 (s, CH), 36.70 (s, (HC)₂-CH₂), 47.86 (t, *J*_{CP} = 4.1 Hz, NCCH₂), 57.04 (t, *J*_{CP} = 6.3 Hz, N-C). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 117.8 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3090 (vw), 3070 (vw), 3034 (vw), 2897 (s), 2844 (m), 2677 (w), 2654 (w), 2632 (w), 1516 (vw), 1503 (vw), 1477 (w), 1350 (m), 1365 (w), 1352 (m), 1342 (w), 1313 (w), 1302 (m), 1288 (w), 1267 (vw), 1257 (vw), 1238 (vw), 1223 (vw), 1182 (w), 1157 (vw), 1109 (m), 1086 (s), 1038 (w), 993 (m), 955 (m), 943 (m), 905 (vw), 883 (vw), 852 (m), 829 (m), 814 (vw), 806 (vw), 795 (w), 783 (m), 752 (m), 675 (s), 642 (w), 608 (vw), 600 (vw), 540 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3186 (1), 3165 (1), 3060 (23), 3046 (32), 2944 (24), 2916 (96), 2896 (40), 2847 (28) 2722 (1), 2677 (3), 2632 (29, 2618 (2), 1604 (5), 1585 (7), 1469 (2), 1431 (23), 1364 (3), 1350 (3), 1342 (3), 1313 (8), 1302 (6), 1284 (2), 1267 (23), 1258 (19), 1185 (48), 1099 (30), 1082 (14), 1036 (3), 990 (100), 953 (19), 941 (7), 930 (5), 877 (2), 846 (3), 792 (16), 757 (34), 739 (8), 665 (28), 639 (8), 604 (8), 542 (2), 507 (42), 476 (6), 462 (9), 450 (7), 428 (3), 411 (14), 367 (23), 380 (29), 364 (9), 336 (14), 312 (5), 270 (3), 242 (3), 231 (2), 185 (7), 182 (7), 173 (20), 157 (28), 141 (14), 104 (4). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 135 (11) [Ad]⁺, 181 (2) [AdNP]⁺, 572 (2) [Ad₃N₃P₄]⁺, 720 (100) [M]⁺.

5.4.4 Darstellung von [ClP(μ-NAr*)]₂ (6)

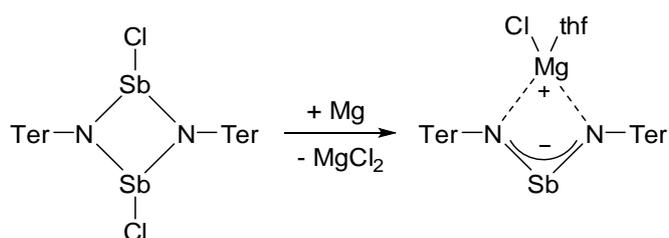


320 mg (0.591 mmol) [Ar**NH*PCl₂] wurden in 20 ml Et₂O suspendiert. Zu der farblose Suspension wurde bei -80 °C eine Lösung von NEt₃ (105 mg, 1.05 mmol) in Et₂O zugetropft. Die Lösung wurde eine weitere Stunde bei -80 °C gerührt und anschließend über vier Stunden auf

Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde wiederholt mit heißem Benzol unter Rückdestillation extrahiert (15 ml). Das Extrakt wurde im Vakuum getrocknet wodurch ein farbloser Feststoff erhalten wurde (84 mg, 0.083 mmol, 28%).

Mp. 296 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 78.10 (78.64), H 5.48 (5.40), N 2.71 (2.78). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 204.7 (s, *cis*), 282.9 (s, *trans*). **IR** (ATR, cm⁻¹): 530 (w), 545 (m), 565 (m), 586 (w), 605 (m), 622 (w), 634 (w), 644 (w), 696 (vs), 705 (s), 740 (m), 746 (w), 754 (w), 765 (m), 844 (w), 881 (m), 894 (m), 910 (w), 918 (m), 923 (m), 968 (w), 985 (w), 1002 (w), 1029 (w), 1078 (w), 1137 (w), 1155 (w), 1184 (w), 1216 (m), 1241 (w), 1255 (m), 1286 (w), 1321 (w), 1444 (m), 1492 (m), 1579 (vw), 1598 (w), 2896 (vw), 3025 (w), 3083 (vw). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 177 (6), 188 (51), 207 (7), 221 (14), 237 (23), 260 (8), 290 (11), 301 (3), 316 (3), 414 (12), 425 (26), 470 (3), 537 (16), 603 (10), 616 (15), 633 (5), 644 (8), 699 (3), 715 (4), 747 (4), 778 (5), 832 (12), 856 (5), 916 (2), 969 (3), 990 (24), 1000 (96), 1028 (26), 1074 (1), 1154 (11), 1173 (12), 1185 (11), 1224 (4), 1240 (5), 1279 (7), 1307 (37), 1380 (5), 1458 (11), 1582 (15), 1598 (28), 1605 (30), 2897 (5), 2919 (8), 2978 (3), 3002 (3), 3057 (35). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 93 (19) [C₇H₈]⁺, 167 (16), 440 (50) [Ar*NH₃]⁺, 468 (100) [Ar*NP]⁺, 496 (4), 503 (20) [Ar*NPCI]⁺, 555 (13), 971 (38) [M-Cl]⁺, 1008 (3) [M]⁺.

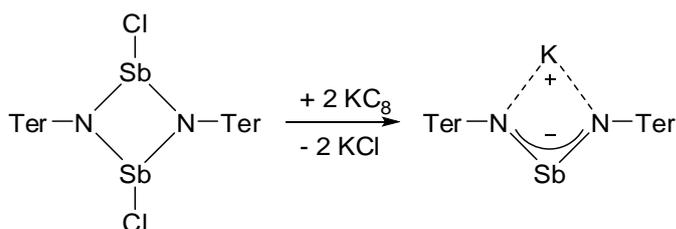
5.4.5 Darstellung von [(TerN)₂Sb]MgCl · THF (7)



242 mg (0.250 mmol) [ClSb(μ -NTer)]₂ wurden mit Magnesiumspänen (82 mg) vermengt, anschließend wurden 15 ml THF hinzugegeben und die Reaktionsmischung zwei Tage gerührt. Dabei schlug die Farbe der Suspension von gelb auf tiefblau um. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wurde mit Benzol (5 ml) extrahiert (G4-Fritte mit Kieselgur) und mit 3 ml Benzol nachgewaschen. Das schwarzblaue Filtrat wurde eingengt, bis Kristallisation einsetzte (ca. 1.5 ml) und über Nacht stehen gelassen. Die Mutterlauge wurde mithilfe einer Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (82 mg, 0.90 mmol, 36%).

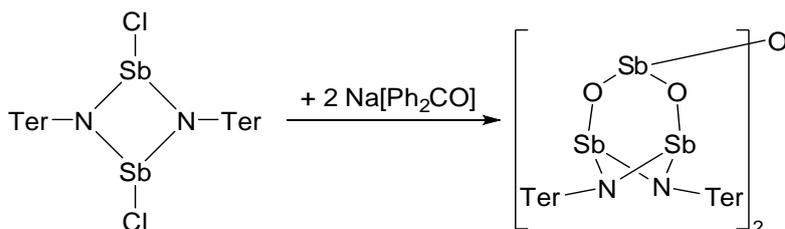
Mp. 228 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 68.20 (68.74), H 6.72 (6.43), N 3.40 (3.08). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.30 (br s, 4 H, OCH₂CH₂), 2.11 (br s, 24 H, *o*-CH₃), 2.20 (s, 12 H, *p*-CH₃), 3.30 (br s, 4 H, OCH₂CH₂), 6.76 (dd, 2 H, *J*_{HH} = 7.7, 7.0 Hz, *p*-CH), 6.83 (s, 8 H, CH_{Mes}), 6.97 (d, 4 H, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.61 (s, *o*-CH₃), 21.64 (s, *o*-CH₃), 25.23 (s, OCH₂CH₂), 69.84 (s, OCH₂CH₂), 120.12 (s, CH), 128.25 (s, CH), 128.50 (s, CH), 129.26 (s, CH), 130.26 (s, CH), 130.42 (s, CH), 132.97 (s), 137.42 (s), 137.92 (s), 137.96 (s), 138.60 (s), 151.75 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 547 (m), 563 (m), 628 (m), 655 (s), 684 (s), 717 (m), 748 (s), 783 (m), 796 (m), 848 (s), 869 (m), 916 (w), 981 (s), 998 (m), 1027 (m), 1079 (m), 1126 (s), 1182 (s), 1228 (vs), 1305 (m), 1375 (m), 1388 (m), 1444 (m), 1484 (w), 1577 (w), 1600 (w), 2728 (vw), 2854 (w), 2914 (w), 2944 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): zers. **UV/vis:** λ_{max} (nm): 585.

5.4.6 Darstellung von [(TerN)₂Sb]K (8)



145 mg (0.150 mmol) [ClSb(μ-NTer)]₂ wurden in Toluol gelöst und KC₈ (45 mg, 0.333 mmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Suspension wurde eine Stunde gerührt und anschließend über Kieselguhr filtriert, wodurch eine braune Lösung erhalten wurde. Einengen bis zur Kristallisation aus Toluol führte zunächst zu Kristallen des Edukts. Die Mutterlauge wurde per Spritze in einen neuen Kolben überführt und erneut eingengt, wodurch wenige Kristalle [(TerN)₂Sb]K erhalten wurden.

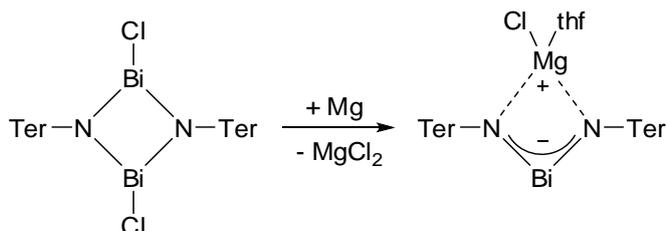
5.4.7 Darstellung von [Ter₄N₄Sb₆O₅]₂ (9)



Zu einer Lösung von Benzophenon (200 mg, 1.099 mmol) in THF (20 ml) wurde Natrium (25 mg, 1.09 mmol) gegeben. 4 ml der rotviolettten Lösung wurden per Spritze zu einer Lösung

von 208 mg (0.215 mmol) $[\text{ClSb}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ in THF (10 ml) THF gegeben, was zur Bildung einer dunkelgelben Lösung führte. Flüchtige Bestandteile wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol (8 ml) gelöst. Einengen bis zur einsetzenden Kristallisation und anschließendes Ruhen (drei Tage) führte zur Bildung blassgelber Kristalle von **9** (15 mg).

5.4.8 Darstellung von $[(\text{TerN})_2\text{Bi}]\text{MgCl} \cdot \text{THF}$ (**10**, **11**)

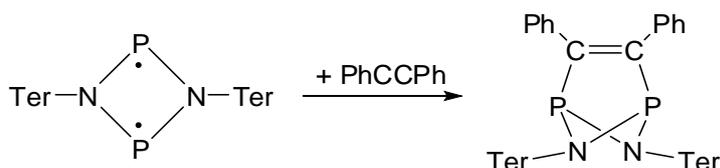


In der Glove-Box wurden 260 mg (0.227 mmol) $[\text{ClBi}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ wurden mit Magnesiumspänen (102 mg) in einen Kolben eingewogen und ein Glasrührfisch hinzugefügt. Anschließend wurden 10 ml THF zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach einer Stunde schlug die Farbe von rot nach schwarz um. Nach 12-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (10 ml) extrahiert. Einengen des Filtrats auf ca. 2 ml und Stehenlassen über Nacht führte zur Bildung von farblosen Kristallen von **10** (55 mg, 0.078 mmol, 34%). Die dunkelgrüne Mutterlauge wurde per Spritze in ein Schlenkrohr überführt und auf ca. 0.5 ml eingeeengt, was innerhalb von 8 Stunden zur Bildung dunkelgrüner Kristalle von **11** führte. Die Mutterlauge wurde entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (102 mg, 0.098 mmol, 43%).

10: Mp. 246 °C (zers.). EA gefunden (ber.): C 64.70 (64.87), H 6.23 (6.01), N 2.75 (2.61). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.30 (br s, 4 H, OCH_2CH_2), 2.16 (s, 24 H, $o\text{-CH}_3$), 2.20 (s, 12 H, $p\text{-CH}_3$), 3.40 (br s, 4 H, OCH_2CH_2), 6.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H, $p\text{-CH}$), 6.83 (s, 8 H, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4 H, $m\text{-CH}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.50 (s, $m\text{-CH}_3$), 21.56 (s, $p\text{-CH}_3$), 25.65 (s, OCH_2CH_2), 69.31 (s, OCH_2CH_2), 112.48 (s, CH), 128.24 (s, CH), 128.56 (s, CH), 128.92 (s, C_6H_6), 129.26 (s, CH), 129.99 (s, CH), 130.13 (s, CH), 137.54 (s), 137.90 (s), 138.16 (s), 139.61 (s), 139.90 (s), 153.70 (s). IR (ATR, cm^{-1}): 549 (s), 563 (s), 597 (s), 626 (s), 649 (s), 661 (s), 675 (vs), 740 (s), 750 (s), 779 (m), 796 (m), 848 (vs), 875 (m), 914 (w), 945 (w), 1004 (m), 1025 (m), 1072 (m), 1228 (s), 1259 (m), 1280 (m), 1375 (s), 1444 (s), 1479 (m), 1575 (m), 1600 (m), 2728 (w), 2852 (m), 2914 (m), 2942 (m), 2964 (m), 3023 (w). Raman: -. UV/vis: λ_{max} (nm): 455, 697.

11: $^1\text{H-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.31 (br s, 16 H, OCH_2CH_2), 2.15 (s, 24 H, $o\text{-CH}_3$), 2.20 (s, 12 H, $p\text{-CH}_3$), 3.48 (br s, 16 H, OCH_2CH_2), 6.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H, $p\text{-CH}$), 6.83 (s, 8 H, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4 H, $m\text{-CH}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.50 (s, $m\text{-CH}_3$), 21.56 (s, $p\text{-CH}_3$), 25.65 (s, OCH_2CH_2), 69.31 (s, OCH_2CH_2), 112.48 (s, CH), 128.24 (s, CH), 128.56 (s, CH), 128.92 (s, C_6H_6), 129.26 (s, CH), 129.99 (s, CH), 130.13 (s, CH), 137.54 (s), 137.90 (s), 138.16 (s), 139.61 (s), 139.90 (s).

5.4.9 Darstellung von $[(\text{TerNPCPh})_2]$ (**12P**)

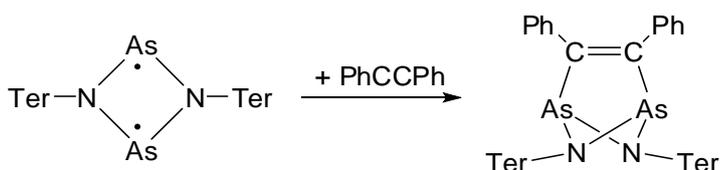


Zu einer gerührten Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (137 mg, 0.19 mmol) in 2.5 ml Toluol wurde eine Lösung von Tolan (34 mg, 0.19 mmol) in 1.5 ml Toluol tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die anfangs orange Lösung änderte ihre Farbe sofort auf gelb. Laut $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung war die Reaktion quantitativ. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung im Vakuum eingengt bis die Kristallisation einsetzte. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung gelber Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle wurden im Vakuum getrocknet (108 mg, 0.12 mmol, 65%).

Mp. 256 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 81.91 (82.19), H 6.80 (6.76), N 3.33 (3.13). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): 1.81 (s, 24 H, $o\text{-CH}_3$), 2.32 (s, 12 H, $p\text{-CH}_3$), 6.55 (d, 4 H, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 6.59 (s br, 8 H, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 6.70 (m, 2 H, $p\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 6.99 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.07-7.24 (m, 6 H, CH_{Ph}). $^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 21.38 (s, $o\text{-CH}_3$), 21.55 (s, $p\text{-CH}_3$), 119.95 (s, $p\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 127.61 (s, CH), 128.02 (s, CH), 128.27 (s, CH), 128.33 (s, CH), 128.40 (s), 128.58 (s, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 128.75 (s), 129.39 (t, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz), 129.51 (s), 131.94 (s), 136.40 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz), 136.74 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz), 137.00 (t, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz), 137.16 (s), 137.46 (t, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz), 137.76 (t, $J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz), 171.09 (dd, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 50$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 8.5$ Hz, P-C=C-P). $^{31}\text{P-NMR}$ (298 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): 246.2. **IR** (ATR, 25 °C, cm^{-1}): 3051 (vw), 3014 (vw), 2991 (vw), 2964 (w), 2941 (w), 2914 (w), 2874 (vw), 2852 (w), 1610 (w), 1581 (vw), 1574 (vw), 1495 (vw), 1483 (w), 1456 (w), 1441 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1375 (m), 1286 (vw), 1267 (vw), 1225 (m), 1159 (cw), 1090 (w), 1028 (w), 1011 (vw), 984 (vw), 955 (vw), 939 (vw), 891 (w), 845 (m), 835 (m), 801 (w), 795 (m), 781 (w), 752 (m),

735 (w), 717 (vw), 689 (m), 667 (vw), 650 (vw), 638 (vw), 613 (vw), 598 (vw), 588 (vw), 561 (w), 552 (vw), 536 (w). **Raman** (784 nm, D0, 30s, 4 Acc., cm^{-1}): 3061 (10), 3024 (5), 2920 (15), 2856 (5), 1614 (35), 1597 (100), 1587 (47), 1578 (34), 1559 (76), 1485 (21), 1442 (24), 1419 (20), 1384 (26), 1378 (25), 1308 (49), 1289 (28), 1264 (33), 1193 (10), 1187 (13), 1162 (24), 1157 (30), 1145 (38), 1105 (12), 1032 (16), 1003 (88), 989 (7), 946 (10), 848 (5), 774 (5), 747 (12), 707 (6), 622 (17), 617 (17), 581 (67), 565 (48), 554 (19), 545 (16), 526 (20), 516 (10), 486 (8), 474 (10), 426 (9), 297 (4), 286 (9), 274 (17), 264 (23), 243 (27). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 235 (18) $[\text{PhCCPh}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 315 (59) $[\text{TerH}+\text{H}]^+$, 330 (47) TerNH_3^+ , 386 (57) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 568 (80) $[\text{TerNP}_2(\text{PhCCPh})+\text{H}]^+$, 687 (14) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PH}]^+$, 716 (100) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 895 (78) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 951 (28) $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

5.4.10 Darstellung von $[(\text{TerNAsCPh})_2]$ (12As)

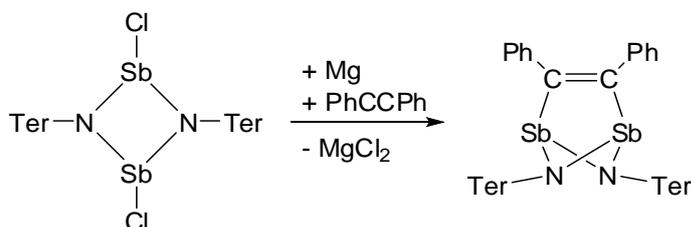


Zu einer gerührten Lösung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ (220 mg, 0.274 mmol) in 5 ml Toluol wurde eine Lösung von Tolan (55 mg, 0.310 mmol) in 1.5 ml Toluol tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die anfangs violette Lösung änderte ihre Farbe sofort auf gelb. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung im Vakuum eingengt bis die Kristallisation einsetzte. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung gelber Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle wurden im Vakuum getrocknet (241 mg, 0.245 mmol, 89%).

Mp. 185 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 74.92 (75.75), H 6.18 (6.15), N 3.16 (2.85). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): 1.89 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.30 (s, 12 H, *p*- CH_3), 6.53-6.64 (m, 6 H), 6.97 (s, 8 H, *m*- CH_{Mes}), 7.15-7.25 (m, 6 H), 7.51-7.59 (m, 4 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 21.31 (CH_3), 21.61 (CH_3), 117.67 (s, CH), 123.64 (s), 127.26 (s), 127.43 (s, CH), 127.86 (s, CH), 128.44 (s, CH), 128.76 (s, CH), 128.84 (s, CH), 129.06 (s, CH), 130.54 (s, CH), 131.94 (s, CH), 137.15 (s), 137.30 (s), 137.61 (s), 137.69 (s), 141.81 (s), 176.48 (s, As-C=C-As). **IR** (ATR, cm^{-1}): 538 (m), 547 (m), 570 (s), 588 (m), 607 (m), 624 (m), 644 (m), 667 (s), 675 (s), 694 (vs), 715 (s), 725 (s), 750 (s), 775 (s), 790 (s), 802 (m), 844 (vs), 869 (s), 906 (w), 921 (w), 954 (w), 981 (w), 1004 (m), 1027 (m), 1085 (m), 1151 (w),

1226 (vs), 1247 (m), 1268 (w), 1322 (w), 1375 (s), 1398 (vs), 1434 (m), 1454 (m), 1479 (m), 1579 (m), 1610 (w), 1646 (w), 2726 (w), 2848 (w), 2908 (m), 2937 (m), 2960 (w), 3014 (w), 3052 (w), 3074 (w). **Raman** (784 nm): 215 (6), 228 (21), 243 (47), 260 (29), 270 (12), 284 (6), 312 (5), 342 (97), 361 (3), 408 (4), 417 (14), 425 (34), 460 (19), 483 (2), 500 (2), 515 (14), 525 (20), 541 (11), 557 (26), 563 (22), 577 (50), 589 (19), 611 (17), 671 (2), 691 (3), 743 (14), 753 (6), 769 (4), 793 (2), 844 (3), 872 (4), 907 (3), 948 (8), 958 (3), 986 (5), 1001 (100), 1031 (20), 1094 (12), 1103 (12), 1154 (35), 1160 (22), 1185 (12), 1191 (8), 1243 (29), 1250 (25), 1275 (30), 1307 (44), 1377 (20), 1382 (20), 1405 (20), 1437 (17), 1490 (11), 1539 (7), 1563 (86), 1587 (54), 1597 (98), 1613 (29), 2730 (1), 2854 (3), 2917 (13), 2976 (3), 3017 (4), 3060 (10). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 153 (86) [PhAsH]⁺, 179 (16) [PhCCPh+H]⁺, 235 (77) [PhCCPh+C₄H₉]⁺, 326 (14), 330 (95) [TerNH₃]⁺, 372 (11), 386 (73) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 402 (30) [TerNAs]⁺, 731 (36) [Ter₂N₂AsH₂]⁺, 804 (100) [(TerNAs)₂]⁺, 983 (15) [M]⁺, 1039 (4) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.11 Darstellung von [(TerNSbCPh)₂] (12Sb)

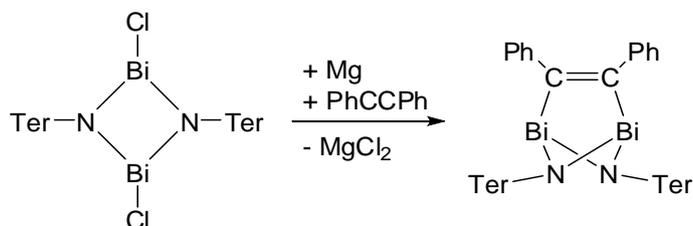


In einen Kolben wurden 180 mg [ClSb(μ -NTer)]₂ (0.186 mmol), 61 mg PhCCPh (0.343 mmol) und Magnesiumspäne (88 mg) eingewogen. Zu der Mischung wurden 8 ml THF hinzugegeben und für drei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen (4 ml). Die Lösung wurde über Kieselgur filtriert, der Rückstand mit 2 ml Benzol nachgewaschen und das Filtrat bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt (ca. 1 ml). Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung gelber Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle mit 1 ml Hexan gewaschen. Anschließend wurden sie im Vakuum getrocknet, was zur Isolierung von 62 mg (0.058 mmol, 31%) des Produkts führte.

Mp. 143 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 69.20 (69.16), H 5.67 (5.62), N 2.72 (2.60). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.09 (br s, 24 H, CH₃), 2.17 (s, 12 H, CH₃), 6.47 (br s, 8 H, CH_{Mes}), 6.67, 6.75 (*m*-/*p*-CH, AB₂-Spinsystem, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.02-7.14 (m, 10 H, CH_{Ph}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.53 (s, *o*-CH₃), 21.91 (s, *p*-CH₃), 116.46 (s, CH),

126.51 (s, CH), 127.38 (s), 128.56 (s, CH), 128.89 (s, CH), 128.92 (s, CH), 130.16 (s, CH), 130.58 (s, CH), 137.88 (s), 138.40 (s), 141.94 (s), 145.94 (s), 188.92 (s, Sb-C). **IR** (ATR, cm^{-1}): 545 (m), 565 (m), 574 (m), 599 (m), 644 (m), 661 (s), 676 (vs), 692 (m), 709 (m), 742 (s), 771 (m), 786 (m), 796 (m), 848 (s), 867 (m), 894 (w), 919 (w), 945 (w), 962 (w), 1002 (m), 1025 (m), 1079 (m), 1095 (w), 1155 (m), 1182 (m), 1240 (s), 1274 (m), 1334 (w), 1371 (s), 1390 (s), 1434 (m), 1454 (w), 1479 (w), 1581 (m), 1608 (w), 2725 (w), 2848 (w), 2910 (w), 2941 (w), 2968 (w), 3020 (w), 3033 (w), 3049 (w), 3070 (w), 3089 (vw). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 123 (31), 144 (29), 160 (11), 170 (13), 197 (13), 211 (5), 232 (43), 256 (19), 265 (30), 331 (4), 378 (2), 418 (12), 453 (3), 464 (2), 510 (5), 520 (11), 536 (3), 555 (33), 573 (62), 599 (4), 661 (3), 678 (3), 740 (8), 754 (5), 789 (7), 868 (4), 893 (4), 943 (7), 997 (93), 1027 (13), 1082 (19), 1093 (5), 1100 (5), 1157 (47), 1182 (7), 1228 (27), 1242 (29), 1275 (23), 1303 (24), 1380 (20), 1393 (23), 1402 (12), 1438 (11), 1480 (6), 1488 (5), 1526 (3), 1550 (78), 1592 (100), 1610 (11), 2726 (2), 2853 (5), 2914 (21), 2974 (4), 3034 (9), 3056 (18). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 179 (7) $[\text{PhCCPh}+\text{H}]^+$, 235 (53) $[\text{PhCCPh}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 330 (38) $[\text{TerNH}_3]^+$, 386 (12) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 448 (1) $[\text{TerNSb}]^+$, 776 (1) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{SbH}]^+$, 896 (87) $[(\text{TerNSb})_2]^+$, 1075 (3) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

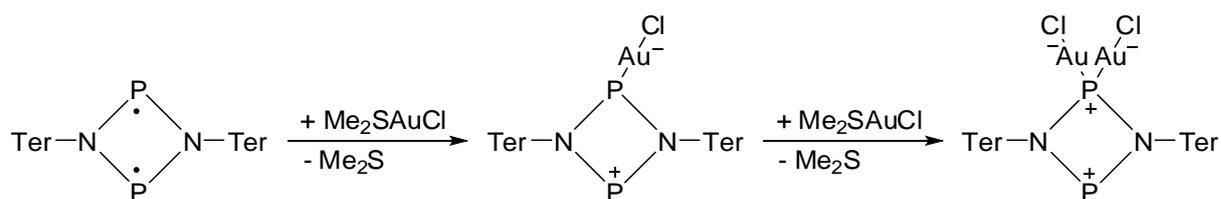
5.4.12 Darstellung von $[(\text{TerNBiCPh})_2]$ (12Bi)



In einen Kolben wurden 155 mg $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ (0.136 mmol), 35 mg PhCCPh (0.196 mmol) und Magnesiumspäne (109 mg) eingewogen. Zu der Mischung wurden 8 ml THF hinzugegeben und für einen Tag gerührt, was zur Bildung einer roten Lösung und zur sichtbaren Abscheidung eines schwarzen Feststoffs führte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen (3 ml). Die Lösung wurde über Kieselgur filtriert, der Rückstand mit 1 ml Benzol nachgewaschen und das dunkelrote Filtrat bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt (ca. 1 ml). Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung roter Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle mit 1 ml Hexan gewaschen. Anschließend wurden sie im Vakuum getrocknet, was zur Isolierung von 44 mg (0.035 mmol, 26%) des Produkts führte.

Mp. 133 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 60.16 (59.52), H 5.54 (4.83), N 2.70 (2.24). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.99 (br s, 12 H, CH₃), 2.15 (s, 12 H, CH₃), 2.33 (br s, 12 H, CH₃), 6.22 (br s, 4 H, CH_{Mes}), 6.58 (dd, *J*_{HH} = 7.6, 7.0 Hz, 2 H, *p*-CH), 6.75 (br s, 4 H, CH_{Mes}), 6.83 (d, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 4 H, *m*-CH), 6.97-7.09 (m, 6 H, CH_{Ph}), 7.13-7.20 (m, 4 H, CH_{Ph}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.26 (br s, CH₃), 21.82 (s, CH₃), 114.72 (s, CH), 125.84 (s, CH), 128.56 (s, CH), 129.00 (s, CH), 129.16 (s, CH), 130.16 (br s, CH), 131.71 (s, CH), 131.79 (s), 137.77 (s), 138.35 (s), 145.90 (s), 153.99 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 545 (m), 553 (m), 565 (m), 574 (w), 590 (w), 640 (m), 651 (s), 678 (s), 698 (m), 740 (m), 769 (m), 784 (w), 794 (w), 808 (w), 850 (m), 860 (m), 879 (w), 892 (w), 902 (w), 910 (w), 945 (w), 981 (s), 1027 (m), 1078 (s), 1124 (s), 1147 (vs), 1180 (s), 1228 (vs), 1307 (m), 1380 (m), 1436 (w), 1452 (w), 1479 (w), 1579 (w), 1608 (vw), 2725 (vw), 2848 (w), 2908 (w), 2941 (w), 3031 (w), 3070 (vw), 3087 (vw). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 150 (19), 165 (18), 180 (73), 202 (6), 245 (26), 254 (40), 333 (1), 417 (7), 460 (4), 497 (3), 512 (3), 520 (8), 538 (3), 559 (82), 570 (10), 577 (16), 653 (7), 664 (7), 741 (4), 752 (6), 778 (16), 862 (9), 880 (4), 943 (6), 998 (96), 1028 (9), 1081 (21), 1102 (4), 1149 (70), 1157 (18), 1180 (7), 1223 (17), 1247 (32), 1273 (24), 1304 (14), 1385 (34), 1396 (17), 1440 (7), 1482 (3), 1563 (40), 1582 (53), 1593 (100), 1611 (8), 2729 (1), 2854 (2), 2917 (10), 3034 (5), 3061 (8). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 179 (18) [PhCCPh+H]⁺, 235 (69), 330 (30) [TerNH₃]⁺, 387 (19) [PhCCPh+Bi]⁺, 538 (16) [TerNHBi+H]⁺, 867 (10) [(TerNH)₂Bi]⁺.

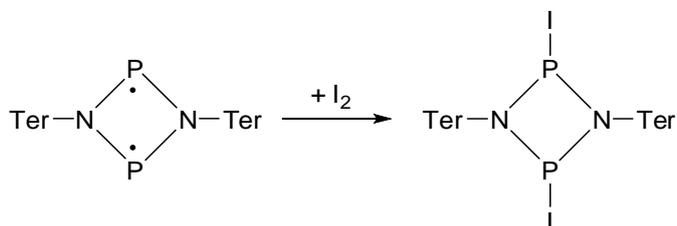
5.4.13 Darstellung von [(TerNP)₂Au_xCl_x] (13, 14)



[(TerNP)₂] (165 mg, 0.230 mmol) wurde in 5 ml Benzol gelöst. Zu der orangenen Lösung wurde eine Lösung von Me₂SAuCl (130 mg, 0.441 mmol) in 5 ml Benzol innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde sofort dunkler und wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen fiel ein oranger Feststoff aus. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Nach Stehen über Nacht wurden orange Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (44 mg).

¹H-NMR (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): **13** 1.99 (s, 12 H, CH₃), 2.05 (s, 12 H, CH₃), 2.25 (s, 12 H, CH₃), 6.70 (s, 4 H, CH_{Mes}), 6.83 (s, 4 H, CH_{Mes}), 6.85-7.00 (m, 6 H, CH). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): **13** 290.6, 307.3 (*J*_{PP} = 156 Hz); **14** 285.9, 330.8 (*J*_{PP} = 26.0 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): **13** 20.69 (s, CH₃), 21.26 (s, CH₃), 21.85 (s, CH₃), 126.74 (s, CH), 128.99 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.78 (s, CH), 130.42 (s, CH), 130.68 (s, CH), 130.99 (s, CH), 133.08 (d, *J*_{CP} = 3.3 Hz), 134.91 (t, *J*_{CP} = 3.1 Hz), 137.20 (s), 137.88 (s), 138.21 (s), 138.51 (s), 138.55 (s), 139.17 (s). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 110 (4), 128 (16), 152 (3), 169 (13), 197 (6), 236 (33), 259 (19), 281 (8), 307 (3), 327 (21), 352 (22), 377 (22), 419 (5), 445 (19), 476 (18), 482 (21), 490 (32), 510 (7), 520 (17), 538 (18), 546 (13), 560 (29), 572 (43), 593 (35), 650 (17), 681 (8), 694 (21), 731 (14), 752 (40), 775 (25), 807 (19), 839 (60), 865 (96), 955 (23), 989 (42), 1004 (11), 1086 (36), 1105 (5), 1189 (6), 1211 (3), 1262 (100), 1281 (83), 1305 (42), 1341 (3), 1377 (10), 1416 (77), 1477 (10), 1581 (31), 1608 (10), 2732 (1), 2855 (2), 2914 (10), 3017 (2), 3051 (4). **MS** (ESI-TOF, MeOH/HCOOH) *m/z* (%): [M+3O-H]⁻ 997.27403 (997.27344), 963.31169 (963.31132) [M+3O-Cl]⁺.

5.4.14 Darstellung von [IP(μ-NTer)]₂ (15)

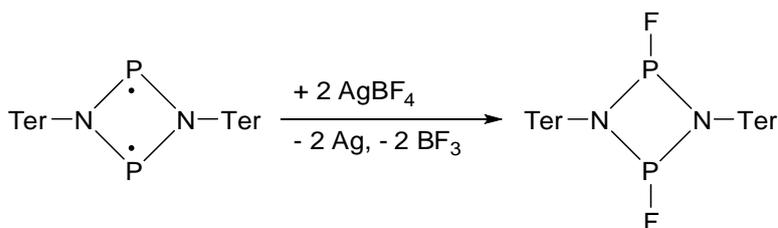


Zu einer gerührten Lösung von [P(μ-NTer)]₂ (500 mg, 0.70 mmol) in 6 ml Toluol wurde eine Lösung von Iod (180 mg, 0.71 mmol) in 14 ml Toluol über 15 Minuten bei -80 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei gleicher Temperatur noch 30 Minuten gerührt und dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die resultierende rote Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf ca. 5 ml eingengt und bei Raumtemperatur über Nacht ruhen gelassen, was zur Bildung eines orangen kristallinen Niederschlags führt. Die Mutterlauge wurde per Spritze in einen weiteren Kolben überführt, auf ca. 2 ml eingengt und wiederum zur Bildung einer zweiten Kristallfraktion über Nacht ruhen gelassen. Trocknung der vereinten Kristallfraktionen ergab 422 mg (0.43 mmol, 62%) [IP(μ-NTer)]₂.

Mp. 271 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 59.27 (59.39), H 5.26 (5.19), N 3.18 (2.89). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.20 (s, 24 H, *cis*, *o*-CH₃), 2.27 (s, 12 H, *cis*, *p*-CH₃), 2.29 (s, 12 H, *trans*, *o*-CH₃), 2.31 (s, 12 H, *cis*, *p*-CH₃), 2.32 (s, 12 H, *trans*, *o*-CH₃), 6.61-6.87 (m, *cis/trans*, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.60 (s, *cis*, *p*-CH₃), 21.78 (s,

trans, *p*-CH₃), 22.29 (t, $J_{CP} = 2.7$ Hz, *cis*, *o*-CH₃), 22.71 (t, $J_{CP} = 2.0$ Hz, *trans*, *o*-CH₃), 23.79 (t, $J_{CP} = 1.8$ Hz, *trans*, *o*-CH₃), 123.97 (s, *cis*, CH), 124.64 (s, *trans*, CH), 128.87 (s, CH), 129.56 (s, CH), 129.66 (s, CH), 131.49 (s, CH), 132.05 (s, CH), 132.59 (t, $J_{CP} = 1.9$ Hz), 133.61 (s), 134.51 (t, $J_{CP} = 3.7$ Hz), 135.27 (t, $J_{CP} = 3.5$ Hz), 135.94 (s), 136.55 (s), 137.72 (s), 137.81 (s), 137.91 (s), 138.61 (t, $J_{CP} = 2.2$ Hz), 138.76 (s), 138.94 (s). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 296.7 (*trans*), 267.3 (*cis*). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3049 (w), 2951 (w), 2916 (w), 2852 (w), 1610 (w), 1454 (w), 1435 (w), 1412 (m), 1373 (w), 1219 (m), 1190 (w), 1161 (w), 1099 (w), 1086 (w), 1076 (w), 1028 (w), 1005 (w), 905 (m), 874 (m), 843 (m), 795 (m), 764 (w), 750 (m), 737 (w), 698 (w), 646 (w), 590 (w), 573 (w), 557 (w), 548 (w), 538 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3074 (1), 3054 (2), 3014 (1), 2923 (4), 2857 (1), 1613 (3), 1585 (10), 1482 (2), 1425 (6), 1381 (2), 1308 (5), 1279 (7), 1195 (1), 1167 (1), 1106 (3), 1095 (2), 1009 (1), 971 (1), 963 (2), 950 (1), 823 (2), 800 (1), 760 (1), 751 (3), 742 (3), 710 (1), 652 (1), 589 (3), 581 (7), 565 (3), 553 (1), 542 (3), 529 (10), 520 (2), 503 (1), 491 (1), 478 (3), 427 (1), 400 (3), 377 (1), 329 (5), 302 (100), 280 (10), 263 (8), 235 (6). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 358 (72) (TerNP)⁺, 486 (5) [(TerNPI)+H]⁺, 716 (69) [(TerNP)₂]⁺, 843 (100) [(TerNP)₂I]⁺, 899 (10) [(TerNP)₂I+C₄H₉]⁺, 969 (8) [(TerNPI)₂-H]⁺, 1027 (1) [(TerNPI)₂+C₄H₉]⁺.

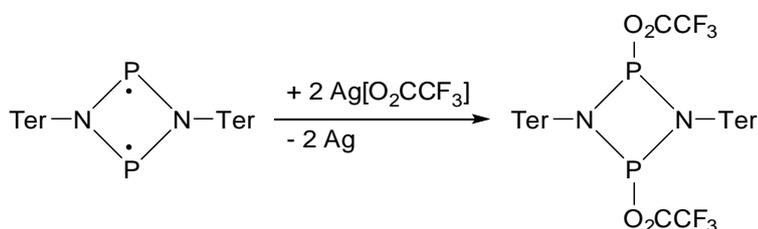
5.4.15 Darstellung von [FP(μ-NTer)]₂ (16)



Zu einer gerührten Lösung von [P(μ-NTer)]₂ (120 mg, 0.16 mmol) in 5 ml Toluol wurde eine Lösung von Silbertetrafluoridoborat (65 mg, 0.33 mmol) in 5 ml Toluol tropfenweise bei –80 °C innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Die anfangs orange Lösung wurde im Verlauf der Zugabe dunkler. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung weitere 20 Minuten bei –80 °C gerührt und dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde anschließend über eine mit Kieselgur belegte Fritte filtriert, wodurch ein blassgelbes Filtrat erhalten wurde, das eingengt wurde, bis Kristallisation einsetzte. Nachdem die Lösung über Nacht unberührt stand, hatten sich farblose Kristalle gebildet. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (0.04 mmol, 24%).

Mp. 248 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 75.95 (76.37), H 6.51 (6.68), N 3.56 (3.71). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): *cis* 1.99 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.27 (s, 12 H, *o*-CH₃), 6.79 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 7.00 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, *m*-CH), 7.25 (td, J_{HH} = 0.6, ³J_{HH} = 7.5, 2 H, *o*-CH); *trans* 2.08 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.22 (s, 12 H, *o*-CH₃), 6.71 (m, 4 H, *m*-CH), 6.74 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.84 (m, 2 H, *o*-CH). **¹³C-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 21.20 (s, CH₃), 21.22 (s, CH₃), 21.32 (s, CH₃), 21.49 (s, CH₃), 21.77 (s, CH₃), 21.85 (s, CH₃), 123.86 (s, CH), 124.54 (s, CH), 128.83 (s, CH), 129.05 (s, CH), 129.16 (s, CH), 129.21 (s, CH), 129.28 (s, CH), 130.01 (s, CH), 130.93 (s, CH), 131.08 (s, CH), 132.78 (s), 134.08 (s), 136.11 (s), 136.32 (s), 136.77 (s), 137.56 (s), 137.63 (s), 137.78 (s), 138.14 (s), 138.41 (dd, J = 2.2, J_{CF} = 3.3 Hz), 139.59 (s), 139.81 (s), 142.31 (s). **¹⁹F-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): -32.3 (*cis*), -33.5 (*trans*). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 202.9 (*cis*), 249.8 (*trans*). ¹⁹F/³¹P AA'XX'-Spinsystem. *cis*: J_{AA'} = -57.5, J_{AX} = -1228, J_{AX'} = 37.6, J_{XX'} = -35.2 Hz; *trans*: J_{AA'} = -59.5, J_{AX} = -1208, J_{AX'} = 12.9, J_{XX'} = -7.0 Hz. **IR** (ATR, cm⁻¹): 3010 (vw), 2972 (vw), 2943 (vw), 2914 (w), 2854 (w), 2731 (vw), 1612 (w), 1576 (vw), 1558 (vw), 1456 (w), 1435 (w), 1410 (s), 1375 (w), 1227 (s), 1080 (m), 1032 (w), 1007 (vw), 985 (vw), 904 (s), 860 (w), 845 (m), 796 (m), 777 (vw), 758 (s), 739 (w), 714 (m), 700 (m), 652 (w), 606 (w), 575 (w), 561 (w), 550 (w), 540 (w), 534 (vw). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3037 (13), 3010 (24), 2964 (14), 2940 (18), 2912 (47), 2851 (15), 2726 (5), 1607 (21), 1574 (15), 1476 (7), 1430 (14), 1376 (29), 1368 (24), 1299 (55), 1285 (19), 1267 (6), 1238 (6), 1184 (5), 1160 (8), 1153 (7), 1083 (9), 1027 (5), 1001 (27), 938 (12), 901 (6), 869 (1), 855 (1), 752 (7), 732 (18), 709 (5), 702 (6), 599 (39), 572 (100), 554 (48), 516 (31), 507 (12), 479 (8), 469 (5), 427 (10), 401 (6), 370 (4), 361 (3), 332 (2), 318 (3), 279 (10), 265 (11), 233 (31).

5.4.16 Darstellung von [(CF₃CO₂)P(μ-NTer)]₂ (17)

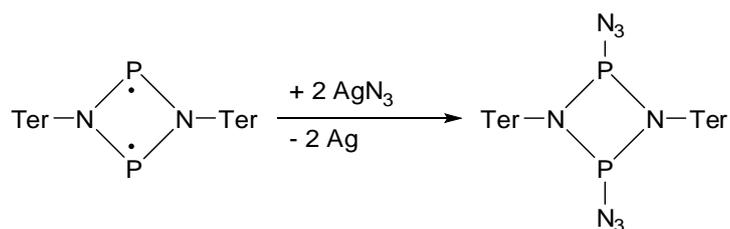


Zu einer gerührten Lösung von [P(μ-NTer)]₂ (129 mg, 0.18 mmol) in 5 ml Toluol wurde eine Lösung von Silbertrifluoracetat (80 mg, 0.36 mmol) in 5 ml Toluol tropfenweise bei -80 °C innerhalb von 10 min zugegeben. Die anfangs orange Lösung nahm währenddessen einen dunkelroten Farbton an. Nachdem die Zugabe abgeschlossen war, wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, was zur Entfärbung der Lösung führte.

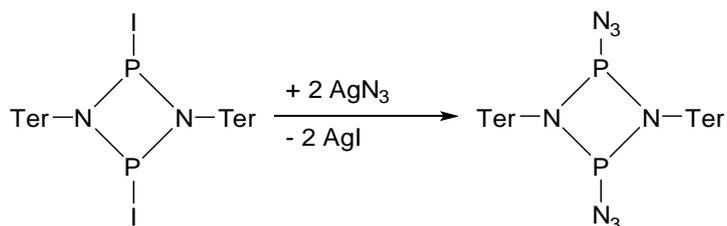
Die Mischung wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung farbloser Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (56 mg, 0.06 mmol, 33%).

Mp. 230 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 66.19 (66.24), H 5.41 (5.34), N 3.00 (2.97). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.70 (s, 12 H, *o*-CH₃, *trans*), 1.77 (s, 12 H, *o*-CH₃, *trans*), 1.83 (s, 32 H, *o*-CH₃, *cis*), 2.28 (s, 64 H, *p*-CH₃, *cis*), 2.49 (s, 12 H, *p*-CH₃, *trans*), 6.76 (d, d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, *m*-CH, *cis*), 6.82 (s, *trans m*-CH), 6.84 (br s, *cis m*-CH_{Mes}, *trans m*-CH), 6.88 (s, *trans m*-CH_{Mes}), 7.07 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *p*-CH), 7.11 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, *p*-CH). Integralsumme der aromatischen H: 52. notwendig (abgeschätzt aus Verhältnis der CH₃ von *trans*:*cis*) 50.9. **¹³C-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 21.23 (s, CH₃), 21.25 (s, CH₃), 21.28 (s, CH₃), 21.62 (s, CH₃), 116.03 (q, ¹J_{CF} = 288 Hz, CF₃), 124.70 (s, CH), 125.82 (s, CH), 128.36 (s, CH), 128.73 (s, CH), 129.05 (s, CH), 129.35 (s, CH), 129.54 (s, CH), 131.45 (s, CH), 131.56 (s, CH), 133.02 (t, J_{CP} = 2.5 Hz), 135.05 (t, J_{CP} = 2.2 Hz), 135.41 (s), 135.54 (t, J_{CP} = 2.2 Hz), 136.63 (t, J_{CP} = 1.9 Hz), 137.06 (t, J_{CP} = 3.5 Hz), 137.26 (s), 137.32 (s), 137.77 (s), 138.05 (t, J_{CP} = 2.4 Hz), 138.80 (s), 154.00 (q, ²J_{CF} = 46 Hz, C-CF₃). **¹⁹F-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): -73.73 (br s, *trans*), -74.86 (s, *cis*). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 247.6 (s, *trans*), 215.3 (s, *cis*). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3032 (vw), 2978 (w), 2945 (w), 2918 (w), 2856 (w), 2735 (vw), 1780 (m), 1768 (m), 1612 (m), 1581 (w), 1522 (vw), 1487(w), 1441 (m), 1412 (m), 1375 (w), 1348 (m), 1275 (vw, 1211 (s), 1155 (s), 1122 (s), 1097 (w), 1084 (m), 1068 (w), 1032 (w), 1007 (w), 970 (vw), 957 (vw), 947 (vw), 899 (s), 847 (s), 796 (m), 762 (m), 748 (m), 731 (s), 700 (m), 658 (m), 633 (m), 590 (vw), 575 (w), 559 (w), 552 (w), 544 (m), 532 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3044 (21), 3035 (18), 3021 (16), 2979 (13), 2920 (50), 2857 (12), 2733 (4), 1778 (8), 1768 (3), 1608 (44), 1578 (13), 1483 (13), 1454 (9), 1436 (16), 1406 (5), 1379 (24), 1347 (4), 1304 (68), 1281 (19), 1241 (5), 1212 (2), 1187 (7), 1162 (3), 1157 (3), 1095 (21), 1086 (7), 1004 (19), 989 (2), 942 (8), 906 (4), 844 (15), 736 (17), 704 (8), 656 (13), 594 (76), 574 (100), 556 (24), 530 (8), 518 (45), 507 (6), 496 (2), 480 (6), 436 (2), 422 (25), 397 (14), 372 (4), 361 (2), 322 (12), 295 (7), 257 (17), 234 (34), 216 (16). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 330 (59) [TerNH₃]⁺, 358 (31) [TerNP]⁺, 372 (11), 376 (19), 386 (5) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 390 (9), 426 (5), 493 (56), 687 (11) [TerNPNTerH+H]⁺, 716 (16) [(TerNP)₂]⁺, 829 (100) [M-O₂C₂F₃]⁺, 871 (12), 942 (27) [M]⁺.

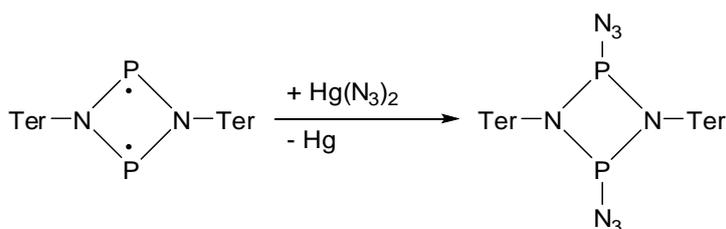
5.4.17 Darstellung von $[(N_3)P(\mu-N\text{Ter})]_2$ (18)



A) $[P(\mu-N\text{Ter})]_2$ (220 mg, 0.307 mmol) wurde in 5 ml Toluol unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Zu der orangenen Lösung wurde AgN_3 (94 mg, 0.627 mmol) in einer Portion zugegeben. Sofort wurde die Lösung dunkel, was die Bildung von elementarem Silber anzeigte. Rühren über Nacht führte jedoch nicht zu vollständigem Umsatz. Weitere 121 mg (0.806 mmol) AgN_3 wurden zugegeben und weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die dadurch erhaltene farblose Suspension wurde über Kieselgur filtriert und das farblose Filtrat wurde bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung farbloser Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (124 mg, 0.155 mmol, 51%).



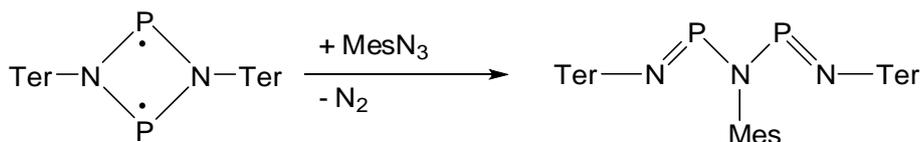
B) $[IP(\mu-N\text{Ter})]_2$ (239 mg, 0.246 mmol) wurde in 6 ml Benzol unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Zu der orangenen Lösung wurde AgN_3 (74 mg, 0.494 mmol) in einer Portion zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wodurch eine blassgelbe Suspension erhalten wurde. Die Lösung wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach unberührtem Stehen über Nacht wurden farblose Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (114 mg, 0.143 mmol, 58%).



C) $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ (151 mg, 0.211 mmol) und $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ (61 mg, 0.214 mmol) wurde in einen Kolben eingewogen. Dazu wurden 8 ml Et_2O gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung entfärbte sich in der Zwischenzeit. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml Benzol aufgenommen und die Lösung filtriert. Das farblose Filtrat wurde im Vakuum eingengt bis zu einsetzender Kristallisation und für sechs Stunden unberührt gelassen, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (130 mg, 0.162 mmol, 77%).

Mp. 118 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 71.60 (71.98), H 6.37 (6.29), N 13.91 (13.99). **^{31}P -NMR** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 185.8 (s, *cis*), 242.3 (s, *trans*). **IR** (ATR, cm^{-1}): 530 (m), 540 (m), 549 (m), 557 (w), 574 (m), 588 (w), 599 (m), 648 (m), 655 (m), 694 (m), 738 (m), 750 (m), 777 (m), 798 (m), 842 (s), 892 (s), 981 (s), 1031 (m), 1079 (s), 1091 (s), 1103 (s), 1124 (s), 1184 (s), 1224 (vs), 1305 (m), 1373 (w), 1378 (w), 1411 (m), 1440 (w), 1483 (w), 1567 (vw), 1581 (w), 1610 (w), 2092 (m), 2726 (vw), 2852 (w), 2914 (w), 2942 (w), 2998 (w). **Raman** (473 nm, cm^{-1}): 223 (14), 245 (28), 272 (52), 339 (10), 370 (4), 406 (10), 451 (5), 494 (42), 512 (10), 528 (6), 549 (24), 567 (46), 579 (66), 595 (63), 657 (3), 740 (10), 903 (3), 913 (3), 945 (19), 972 (3), 1007 (7), 1033 (4), 1094 (40), 1161 (6), 1186 (5), 1247 (26), 1289 (100), 1304 (82), 1355 (4), 1379 (16), 1426 (88), 1481 (20), 1581 (90), 1611 (8), 2100 (5), 2724 (7), 2851 (22), 2912 (84), 3011 (17), 3042 (35), 3070 (19). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 153 (34), 174 (11), 236 (22), 264 (12), 276 (18), 305 (13), 320 (10), 334 (12), 363 (12), 380 (17), 398 (19), 423 (28), 446 (4), 477 (7), 486 (13), 519 (32), 534 (9), 555 (17), 576 (100), 597 (15), 617 (4), 623 (4), 627 (4), 694 (10), 708 (13), 736 (15), 846 (6), 855 (6), 870 (5), 894 (4), 910 (4), 944 (16), 1006 (21), 1032 (6), 1040 (5), 1049 (5), 1098 (10), 1118 (5), 1130 (5), 1138 (5), 1159 (5), 1241 (18), 1285 (13), 1305 (82), 1341 (5), 1379 (30), 1404 (6), 1439 (14), 1481 (14), 1580 (18), 1609 (56), 2099 (8), 2727 (4), 2853 (11), 2918 (43), 2955 (14), 3009 (23), 3047 (14). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 358 (11) $[\text{TerNP}]^+$, 386 (29) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 687 (65) $[(\text{TerNH})\text{P}]^+$, 716 (70) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 743 (9) $[\text{M}-4\text{N}-\text{H}]^+$, 801 (<1) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.4.18 Darstellung von [(TerNP)₂NMes] (19)

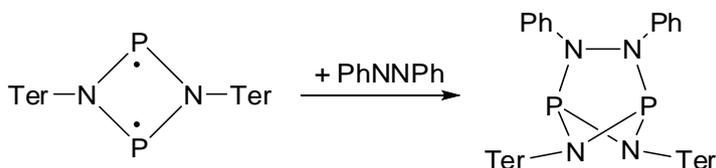


Zu einer gerührten Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ (187 mg, 0.261 mmol) in Benzol (3 ml) wurde Mesitylazid (48 mg, 0.298 mmol) per Mikroliterspritze zugegeben. Die orange Lösung zeigte keinen Farbumschlag, aber sofort war die Entwicklung von Stickstoff zu beobachten. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt, bis Kristallisation einsetzte (ca. 0.5 ml) und über Nacht ruhen gelassen. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (138 mg, 0.162 mmol, 62%).

Mp. 182 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 79.26 (80.54), H 7.63 (7.23), N 4.80 (4.94). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.16 (s, 6 H, $m\text{-CH}_3(\text{Mes})$), 1.94 (s, 24 H, $o\text{-CH}_3(\text{Ter})$), 2.13 (s, 3 H, $p\text{-CH}_3(\text{Mes})$), 2.32 (s, 12 H, $p\text{-CH}_3(\text{Ter})$), 6.61 (s, 2 H, $m\text{-CH}(\text{Mes})$), 6.81 (br s, 8 H, $m\text{-CH}(\text{Ter})$), 6.89-6.98 (m, 6 H, $m/p\text{-CH}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 18.03 (s, $\text{CH}_3(\text{Mes})$), 20.23 (s, $\text{CH}_3(\text{Mes})$), 20.49 (s, $o\text{-CH}_3(\text{Ter})$), 21.38 (s, $p\text{-CH}_3(\text{Ter})$), 122.76 (s, CH), 128.18 (s, CH), 128.31 (s, CH), 128.61 (s, CH), 128.74 (s, CH), 128.38 (s, CH), 129.99 (s, CH), 130.13 (s, CH), 132.99 (s), 135.40 (s), 135.69 (s), 135.79 (s), 136.14 (s), 136.54 (s), 136.73 (s), 136.86 (s), 137.04 (s), 137.10 (s), 137.30 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz), 137.43 (s), 143.84 (t, 6.6 Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 296.0 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3028 (w), 2999 (w), 2943 (w), 2914 (m), 2854 (w), 2729 (vw), 1610 (w), 1576 (w), 1558 (w), 1539 (vw), 1520 (vw), 1506 (vw), 1477 (m), 1458 (w), 1435 (m), 1416 (s), 1373 (m), 1342 (vw), 1308 (m), 1263 (vw), 1250 (w), 1221 (w), 1196 (m), 1182 (vw), 1157 (vw), 1144 (w), 1093 (w), 1078 (vw), 1031 (m), 1007 (m), 994 (w), 947 (vw), 893 (s), 860 (m), 849 (s), 798 (m), 785 (w), 764 (w), 752 (s), 741 (w), 714 (s), 679 (s), 650 (w), 617 (m), 602 (w), 598 (vw), 575 (vw), 563 (s). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3058 (11), 3040 (11), 30101 (14), 2915 (36), 2854 (11), 2729 (5), 1610 (27), 1579 (31), 1482 (15), 1435 (45), 1418 (100), 1381 (20), 1375 (19), 1357 (12), 1341 (18), 1313 (85), 1304 (90), 1284 (27), 1265 (15), 1250 (14), 1222 (10), 1195 (9), 1182 (12), 1164 (12), 1156 (12), 1143 (10), 1101 (15), 1092 (27), 1079 (11), 1039 (14), 1004 (15), 990 (20), 963 (9), 944 (11), 912 (15), 850 (5), 798 (4), 770 (7), 754 (11), 739 (8), 660 (4), 650 (10), 624 (12), 576 (43), 563 (15), 539 (17), 519 (17), 508 (7), 496 (6), 475 (4), 403 (7), 391 (12), 387 (12), 369 (8), 329 (11), 277 (4), 266 (5), 251 (7), 232 (30). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 164 (9) $[\text{MesNP}]^+$, 315 (5) $[\text{TerH+H}]^+$, 330 (18) $[\text{TerNH}_3]^+$, 358 (43) $[\text{TerNP}]^+$, 372 (3) $[\text{TerNPN}]^+$, 376 (5) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 400 (4), 493 (80) $[\text{TerNPN-}$

MesH+H]⁺, 535 (5), 549 (4) [TerNPNMesH+C₄H₉]⁺, 671 (22), 687 (100) [TerNPNTerH+H]⁺, 715 (12), 729 (5), 743 (10) [TerNPNTerH+C₄H₉]⁺, 850 (22) [M+H]⁺, 906 (3) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.19 Darstellung von [(TerNPNPh)₂] (20P)

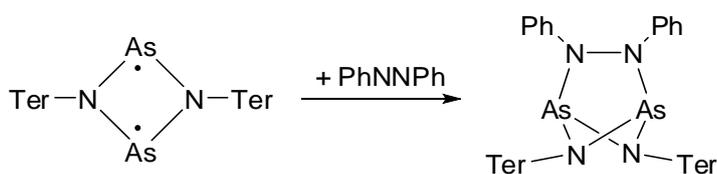


Zu einer gerührten Lösung von [P(μ -NTer)]₂ (148 mg, 0.21 mmol) in 2 ml Toluol wurde eine Lösung von Diphenyldiazene (38 mg, 0.21 mmol) in 2 ml Toluol tropfenweise hinzugegeben. Die anfangs orange Lösung veränderte ihre Farbe im Reaktionsverlauf zu gelb. Die Reaktion kann auch durch ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden und läuft quantitativ ab. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung eingedampft, bis Kristallisation einsetzte und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelbe Kristalle gebildet wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (144 mg, 0.15 mmol, 78%).

Mp. 123 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 81.20 (81.18), H 7.06 (6.91), N 6.03 (5.65). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.22 (s, 6 H, CH₃), 1.77 (s, 6 H, CH₃), 2.02 (s, 6 H, CH₃), 2.22 (s, 6 H, CH₃), 2.51 (s, 6 H, CH₃), 2.55 (s, 6 H, CH₃), 6.37 (s, 2 H, CH), 6.40 (s, 2 H, CH), 6.53 (s, 2 H, CH), 6.55 (s, 2 H, CH), 6.64-6.76 (m, 6 H, CH), 6.87 (s, 2 H, CH), 6.92-7.04 (m, 8 H, CH). **¹³C-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.53 (s, CH₃), 20.69 (s, CH₃), 21.28 (s, CH₃), 21.64 (s, CH₃), 22.01 (s, CH₃), 22.44 (s, CH₃), 119.53 (t, J_{CP} = 4.8 Hz, CH), 120.76 (s, CH), 120.82 (s, CH), 128.37 (s, CH), 129.44 (s, CH), 131.39 (s, CH), 135.55 (s, br), 137.10 (s, br), 137.50 (s, br), 137.61 (s), 140.48 (s, br), 144.68 (t, J_{CP} = 4.4 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 190.4. **IR** (ATR, cm⁻¹): 3057 (w), 3022 (w), 3001 (w), 2980 (w), 2943 (w), 2914 (w), 2852 (w), 1612 (w), 1593 (w), 1581 (w), 1493 (sh), 1485 (m), 1454 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1373 (w), 1305 (w), 1288 (w), 1242 (w), 1221 (s), 1190 (vw), 1178 (w), 1155 (w), 1090 (w), 1082 (sh), 1032 (w), 1014 (vw), 1006 (vw), 999 (vw), 973 (w), 895 (m), 845 (sh), 833 (s), 804 (w), 798 (w), 773 (w), 748 (s), 729 (s), 692 (s), 642 (m), 621 (w), 600 (w), 572 (w), 559 (w), 547 (w). **Raman** (784 nm, D0, 30s, 4 Acc., cm⁻¹): 3059 (15), 3025 (8), 3009 (7), 2917 (32), 2858 (8), 1617 (48), 1597 (25), 1585 (39), 1486 (19), 1436 (26), 1422 (25), 1386 (26), 1378 (37), 1307 (76), 1289 (33), 1248 (15), 1238 (20), 1213 (14), 1194 (12), 1182 (7), 1158 (15), 1103 (22), 1035 (21), 1019 (6), 1006 (62), 1003 (57), 978 (30), 949

(14), 922 (3), 898 (4), 843 (7), 797 (5), 790 (22), 760 (6), 745 (25), 760 (6), 709 (12), 845 (56), 621 (13), 604 (41), 585 (100), 565 (34), 557 (40), 550 (22), 528 (15), 524 (15), 516 (15), 505 (5), 589 (7), 477 (8), 485 (17), 427 (43), 340 (15), 333 (20), 310 (4), 294 (16), 267 (21), 244 (52), 239 (53), 222 (21). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 94 (9) PhNH₃⁺, 330 (90) TerNH₃⁺, 358 (12). TerNP⁺, 386 (28) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 687 (25) [Ter₂N₂P+H]⁺, 716 (8) (TerNP)₂⁺, 899 (100) [M+H]⁺, 955 (26) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.20 Darstellung von [(TerNAsNPh)₂] (20As)

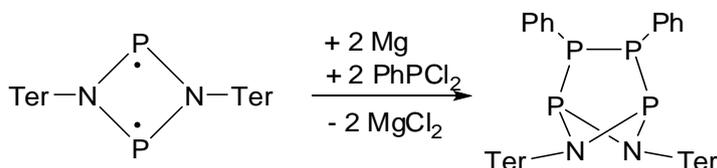


Zu einer gerührten Lösung von [As(μ -NTer)]₂ (120 mg, 0.149 mmol) in 2 ml Benzol wurde eine Lösung von Diphenyldiazene (29 mg, 0.159 mmol) in 2 ml Benzol tropfenweise hinzugegeben. Die Farbe der anfangs violetten Lösung veränderte ihre Farbe im Reaktionsverlauf zu rot. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung eingeeengt, bis Kristallisation einsetzte und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelbe Kristalle gebildet wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (55 mg, 0.056 mmol, 38%).

Mp. 91 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 75.84 (76.19), H 6.11 (6.39), N 4.56 (4.74). **IR** (ATR, cm⁻¹): 545 (w), 567 (w), 628 (m), 642 (m), 667 (m), 690 (vs), 750 (s), 775 (s), 848 (s), 869 (w), 914 (vw), 925 (vw), 1006 (m), 1031 (m), 1070 (m), 1151 (w), 1224 (s), 1259 (m), 1321 (m), 1375 (s), 1402 (vs), 1417 (vs), 1434 (vs), 1483 (m), 1583 (s), 1600 (s), 2730 (vw), 2854 (w), 2914 (m), 2941 (m), 2968 (w), 3027 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 784 248 (44), 264 (10), 274 (6), 303 (4), 315 (4), 348 (100), 359 (11), 426 (31), 461 (20), 485 (3), 517 (8), 525 (9), 544 (9), 558 (15), 576 (36), 583 (21), 612 (15), 619 (10), 669 (3), 691 (2), 741 (17), 757 (4), 809 (3), 847 (2), 927 (3), 938 (3), 948 (5), 987 (20), 995 (45), 1003 (30), 1034 (8), 1094 (10), 1098 (10), 1146 (37), 1155 (14), 1183 (22), 1235 (7), 1247 (6), 1268 (22), 1284 (14), 1303 (31), 1377 (10), 1384 (8), 1413 (12), 1440 (31), 1470 (24), 1490 (17), 1581 (22), 1590 (22), 1612 (21), 2725 (1), 2852 (2), 2912 (10), 2916 (10), 3061 (8). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 153 (49) [PhAs+H]⁺, 183 (89) [PhNNPh+H]⁺, 326 (15), 330 (98) [TerNH₃]⁺, 386

(51) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 402 (19) [TerNAs]⁺, 731 (17) [Ter₂N₂AsH₂]⁺, 804 (100) [(TerNAs)₂]⁺, 987 (4) [M+H]⁺, 1043 (1) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.21 Darstellung von [(TerNPPPh)₂] (21P)

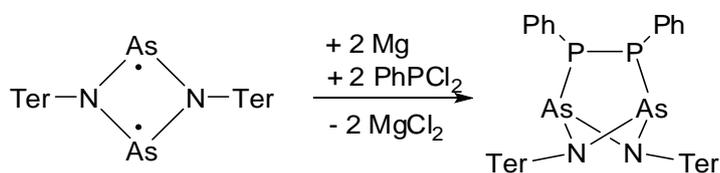


Eine Lösung von [P(μ -NTer)]₂ (222 mg, 0.31 mmol) in 4 ml THF wurde zu Magnesiumspänen (180 mg) gegeben. Zu der orangen Suspension wurde langsam (2 h) ein Überschuss von Phenyldichlorphosphan (220 mg, 1.23 mmol) gegeben. Die Lösung wurde im Verlauf der Reaktion gelb, die orange Farbe wurde jedoch nach kurzer Zeit wieder sichtbar. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht gerührt und anschließend flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Der blassgelbe Rückstand wurde in 5 ml Benzol gelöst, die Lösung filtriert und nochmals mit 5 ml Benzol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zwei Mal mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, filtriert, zur Kristallisation eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die erste Kristallfraktion wurde als Nebenprodukt (*cyclo*-Oligophenylphosphane) identifiziert. Die Mutterlauge wurde in einen neuen Kolben überführt und erneut aus Benzol kristallisiert, woraufhin Kristalle von Hexaphenylcyclohexaphosphan erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze in ein Schlenk-Rohr überführt, und unter Zugabe von Hexan fraktioniert kristallisiert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden, die schnell mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden (34 mg, 0.04 mmol, 13%).

Mp. 209 °C (zers.). ¹H-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.74 (s, 6 H, CH₃), 1.80 (s, 3 H, CH₃), 1.84 (s, 3 H, CH₃), 2.26 (s, 6 H, CH₃), 2.30 (s, 6 H, CH₃), 2.43 (s, 6 H, CH₃), 2.48 (s, 6 H, CH₃), 6.62-7.42 (Ar-H). ¹³C-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 21.06 (s, CH₃), 21.20 (s, CH₃), 21.26 (s, CH₃), 21.37 (s, CH₃), 21.56 (s, CH₃), 21.79 (s, CH₃), 120.71 (CH), 127.65 (CH), 128.00 (CH), 128.19 (t, J_{CP} = 4.1 Hz, CH), 128.45 (CH), 128.76 (CH), 129.02 (CH), 129.33 (CH), 129.85 (CH), 131.77 (d, J_{CP} = 26.4, CH), 133.51 (d, J_{CP} = 6.6 Hz), 135.00 (d, J_{CP} = 15.4 Hz, CH), 135.56 (t, J_{CP} = 14.9 Hz, CH), 136.92 (s), 137.34 (d, J_{CP} = 11.6 Hz), 137.55 (s), 138.09 (s), 138.32 (d, J_{CP} = 14.9 Hz), 139.90 (s), 141.18 (s). ³¹P-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 259.62 (AA'XX', J_{AA'} = -313.3 Hz, J_{XX'} = +44.0 Hz, J_{AX} = -241.6 Hz,

$J_{AX'} = +11.7$ Hz), -23.68 (AA'XX'), $J_{AA'} = -313.3$ Hz, $J_{XX'} = +44.0$ Hz, $J_{AX} = -241.6$ Hz, $J_{AX'} = +11.7$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3052 (w), 2993 (w), 2946 (w), 2913 (w), 2851 (w), 2727 (vw), 1609 (w), 1576 (w), 1478 (w), 1454 (vw), 1430 (w), 1399 (s), 1372 (m), 1278 (w), 1224 (s), 1187 (w), 1157 (vw), 1084 (m), 1024 (w), 1002 (vw), 957 (vw), 898 (m), 843 (s), 793 (m), 757 (w), 738 (s), 691 (s), 646 (w), 618 (vw), 589 (w), 574 (vw), 550 (vw), 537 (vw). **Raman** (483 nm, d0, 15s, 6 acc, cm^{-1}): 3193 (1), 3135 (w), 3110 (3), 3032 (29), 3022 (30), 2982 (15), 2892 (40), 2828 (11), 2702 (4), 1580 (49), 1547 (51), 1448 (20), 1398 (23), 1374 (43), 1343 (16), 1301 (5), 1270 (100), 1250 (54), 1202 (18), 1155 (10), 1134 (6), 1124 (11), 1066 (27), 1054 (34), 992 (19), 967 (68), 926 (6), 912 (6), 861 (2), 886 (7), 848 (1), 811 (10), 786 (6), 761 (3), 726 (5), 700 (20), 668 (8), 613 (3), 582 (3), 544 (75), 524 (47), 509 (46), 487 (11), 462 (79), 433 (26), 384 (68), 367 (8), 344 (15), 326 (23), 301 (8), 283 (33), 239 (10), 221 (1), 204 (5). **Raman Ph₅P₅** (784 nm, d1, 100s, 4 acc, cm^{-1}): 3071 (2), 3048 (10), 3013 (1), 2996 (1), 2949 (1), 1580 (26), 1565 (26), 1565 (9), 1478 (2), 1430 (3), 1325 (1), 1267 (2), 1189 (3), 1180 (4), 1157 (5), 1154 (7), 1092 (9), 1087 (11), 1069 (3), 1023 (45), 1012 (2), 996 (100), 984 (6), 965 (1), 948 (1), 918 (1), 903 (1), 844 (1), 834 (1), 741 (1), 733 (1), 692 (2), 686 (3), 679 (4), 615 (9), 511 (4), 489 (10), 472 (1), 446 (40), 425 (24), 399 (8), 390 (9), 371 (19), 303 (3), 284 (8), 277 (18), 260 (2), 242 (3), 233 (10), 219 (15), 208 (19), 174 (20), 153 (34). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 111 (18) (PhPH₃)⁺, 125 (11) (P₄H)⁺, 167 (11), 187 (19), 217 (20) (P₂Ph₂H)⁺, 249 (13) (P₃Ph₂H₂)⁺, 273 (3), 330 (62) (TerNH₃)⁺, 358 (16) (TerNP)⁺, 433 (3) (P₄Ph₄H)⁺, 541 (<1) (P₅Ph₅H)⁺, 649 (<1) (P₆Ph₆H)⁺, 686 (31) (TerNPNTerH)⁺, 716 (100) (TerNP)₂⁺, 743 (26) (TerNPNTer+C₄H₉)⁺, 933 (6) (M+H)⁺, 989 (1) (M+C₄H₉)⁺.

5.4.22 Darstellung von [(TerNAsPPh)₂] (21As)

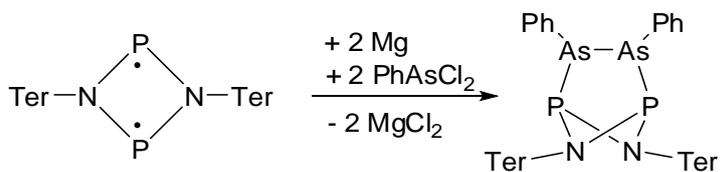


Eine Lösung von [ClAs(μ -NTer)]₂ (252 mg, 0.288 mmol) in 6 ml THF wurde zu Magnesiumspänen (155 mg) gegeben. Die blassgelbe Lösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis die Lösung dunkelviolett wurde, was die Bildung von [As(μ -NTer)]₂ anzeigt. Zu dieser Lösung wurde ein Überschuss Phenyldichlorphosphan (260 mg, 1.45 mmol) innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Bei Zugabe von PhPCl₂ färbt sich die Lösung hellrot, regeneriert aber innerhalb weniger Minuten wieder die violette Farbe. Nach vollständiger Zugabe wurden

flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Der verbleibende rote Rückstand wurde mit 25 ml Benzol extrahiert, mit 5 ml Benzol nachgewaschen und das Filtrat auf ca. 10 ml eingengt, woraufhin sich ein amorpher Feststoff abschied. Nach erneuter Filtration wurde das Volumen der Lösung auf ca. 2 ml reduziert und über Nacht ruhen gelassen, was zur Bildung einiger weniger rotoranger stäbchenförmiger Kristalle von **21As** führte.

^{31}P -NMR (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): -12.2 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 549 (m), 567 (m), 594 (m), 617 (m), 690 (vs), 734 (vs), 794 (w), 850 (m), 871 (m), 910 (w), 1022 (s), 1066 (m), 1155 (w), 1182 (w), 1228 (w), 1259 (w), 1297 (w), 1375 (w), 1398 (m), 1429 (s), 1446 (m), 1473 (m), 1577 (m), 1600 (w), 2728 (w), 2890 (w), 2948 (w), 2971 (w), 3045 (w). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 153 (4), 185 (6), 217 (2) $[(\text{PhP})_2+\text{H}]^+$, 247 (8), 262 (11), 325 (100) $[(\text{PhP})_3+\text{H}]^+$, 330 (11) $[\text{TerNH}_3]^+$, 367 (14), 433 (9) $[(\text{PhP})_4+\text{H}]^+$, 541 (11) $[(\text{PhP})_5+\text{H}]^+$, 649 (1) $[(\text{PhP})_6+\text{H}]^+$, 804 (9) $[(\text{TerNAs})_2]^+$, 943 (1) $[\text{M}-\text{Ph}]^+$, 1021 (1) $[\text{M}]^+$.

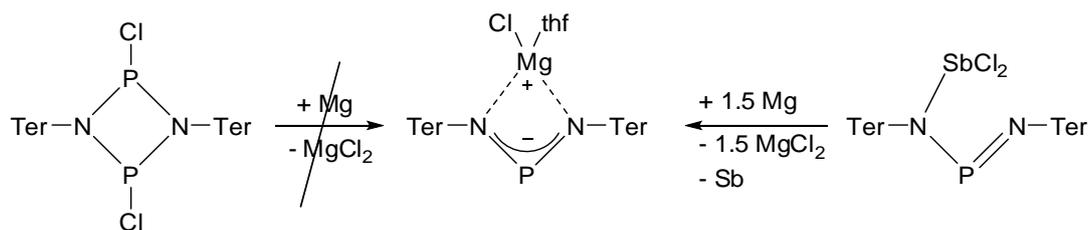
5.4.23 Darstellung von $[(\text{TerNPAsPh})_2]$ (**22P**)



Eine Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ (185 mg, 0.258 mmol) in 5 ml THF wurde zu Magnesiumspänen (200 mg) gegeben. Zu der orangen Suspension wurde langsam (90 min) ein Überschuss von Phenyldichlorarsan (230 mg, 1.03 mmol) gegeben. Die Lösung wurde im Verlauf der Reaktion gelb, die orange Farbe wurde jedoch nach kurzer Zeit wieder sichtbar. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht gerührt und anschließend flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Der blassgelbe Rückstand wurde in 7 ml Benzol gelöst, die Lösung filtriert und nochmals mit 5 ml Benzol nachgewaschen. Fraktionierte Kristallisation der Benzollösung führte lediglich zur Isolierung von Hexaphenyl-*cyclo*-hexaarsan.

^{31}P -NMR (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 251.4 (s, ber. 258.8).

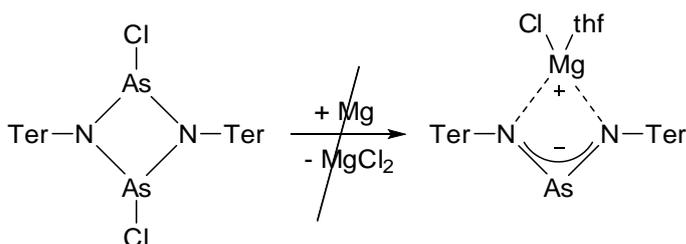
5.4.24 Versuchte Darstellung von [(TerN)₂P]MgCl·THF (**23P**)



Magnesiumspäne (150 mg) und [P(μ -N_{Ter})]₂ (200 mg, 0.279 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Nach der Zugabe von 8 ml THF wurde die Lösung für drei Tage zum Sieden erhitzt. Danach konnte nach ³¹P-NMR-Daten jedoch erst geringer Umsatz zu **23P** festgestellt werden. Als Produkt der Reduktion von **45** mit Magnesium in THF fällt das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute an.

¹H-NMR (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.21 (br s, 4 H, OCH₂CH₂), 1.98 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.03 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.23 (s, 12 H, *p*-CH₃), 3.21 (br s, 4 H, OCH₂CH₂), 6.83 (br s, 6 H, *m*-/*p*-CH), 6.87 (s, 8 H, CH_{Mes}). ¹³C{¹H}-NMR (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.66 (s, *o*-CH₃), 21.83 (s, *p*-CH₃), 25.22 (s, OCH₂CH₂), 70.47 (s, OCH₂CH₂), 122.69 (s, CH), 129.18 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.80 (s, CH), 130.22 (s, CH), 134.15 (d, *J*_{CP} = 6.6 Hz), 137.23 (d, *J*_{CP} = 1.7 Hz), 137.42 (d, *J*_{CP} = 2.1 Hz), 137.47 (s), 138.17 (d, *J*_{CP} = 1.6 Hz), 143.84 (d, *J*_{CP} = 9.9 Hz). ³¹P-NMR (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 351.8 (s). IR (ATR, cm⁻¹): 528 (m), 540 (m), 549 (m), 555 (m), 567 (m), 601 (m), 630 (m), 649 (m), 676 (s), 698 (m), 711 (m), 738 (s), 756 (s), 773 (m), 800 (s), 837 (s), 846 (vs), 883 (m), 916 (m), 962 (m), 985 (vs), 1006 (s), 1029 (s), 1081 (s), 1182 (m), 1236 (vs), 1286 (w), 1299 (w), 1373 (m), 1405 (s), 1434 (s), 1479 (m), 1579 (w), 1610 (m), 2728 (w), 2854 (m), 2914 (m), 2946 (m), 3025 (w). Raman (632 nm, cm⁻¹): 228 (14), 251 (5), 262 (5), 331 (5), 389 (6), 413 (8), 474 (5), 490 (3), 500 (5), 506 (5), 519 (17), 536 (5), 554 (18), 570 (23), 591 (4), 649 (7), 674 (6), 690 (6), 736 (5), 754 (14), 787 (3), 799 (12), 835 (23), 882 (4), 943 (4), 984 (42), 1004 (19), 1084 (22), 1098 (5), 1161 (4), 1185 (3), 1235 (6), 1245 (8), 1265 (10), 1285 (100), 1301 (45), 1375 (10), 1416 (61), 1479 (5), 1582 (28), 1610 (15), 2732 (2), 2854 (2), 2916 (17), 3000 (6), 3047 (2).

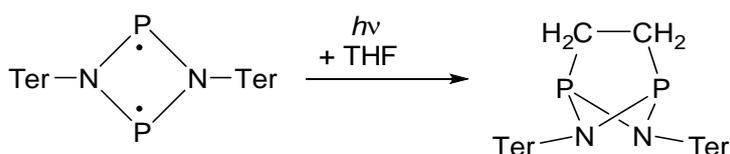
5.4.25 Versuchte Darstellung von $[(\text{TerN})_2\text{As}]\text{MgCl} \cdot \text{THF}$ (23As)



Magnesiumspäne (150 mg) und $[\text{ClAs}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$ (275 mg, 0.314 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Nach der Zugabe von 8 ml THF wurde die Lösung für drei Tage zum Sieden erhitzt. Jedoch war noch immer die violette Farbe von **1As** vorhanden, das dann auch nach Kristallisation aus Benzol erhalten wurde.

EA gefunden (ber.): C 73.42 (74.12), H 6.98 (6.86), N 2.61 (2.98). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.24 (br s, 4 H, OCH_2CH_2), 2.00 (s, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 2.07 (s, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 2.23 (s, 12 H, $p\text{-CH}_3$), 3.22 (br s, 4 H, OCH_2CH_2), 6.75-6.92 (m, 14 H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.51 (s, $o\text{-CH}_3$), 21.66 (s, $p\text{-CH}_3$), 25.22 (s, OCH_2CH_2), 69.79 (s, OCH_2CH_2), 121.64 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.61 (s, CH), 130.06 (s, CH), 130.31 (s), 132.84 (s), 134.70 (s), 134.97 (s), 135.22 (s), 137.41 (s), 137.56 (s), 137.62 (s), 138.24 (s), 148.26 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 676 (vs), 690 (s), 732 (s), 788 (m), 846 (s), 887 (m), 910 (w), 997 (w), 1031 (m), 1066 (m), 1180 (w), 1228 (m), 1259 (w), 1375 (w), 1396 (m), 1417 (m), 1432 (m), 1477 (m), 1573 (w), 1610 (w), 2730 (w), 2858 (w), 2914 (m), 2971 (m), 3033 (w). **Raman** (784 nm, cm^{-1}): 228 (4), 274 (4), 323 (5), 357 (4), 371 (9), 383 (4), 410 (5), 427 (4), 476 (17), 485 (10), 498 (4), 511 (4), 520 (9), 555 (18), 570 (12), 578 (9), 591 (15), 647 (10), 667 (4), 718 (12), 729 (67), 737 (46), 762 (7), 782 (8), 788 (14), 811 (11), 888 (5), 914 (37), 943 (7), 990 (16), 996 (21), 1002 (15), 1020 (4), 1082 (18), 1154 (3), 1183 (4), 1234 (10), 1261 (100), 1301 (18), 1374 (8), 1402 (73), 1476 (5), 1579 (24), 1609 (8), 2731 (1), 2858 (1), 2917 (5), 2947 (2), 3011 (2). **UV/vis** (λ_{max} , nm): 408, 487.

5.4.26 Darstellung von $[(\text{TerNPCH}_2)_2]$ (24)

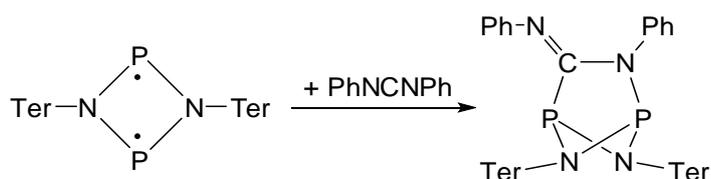


Eine Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$ (230 mg, 0.32 mmol) in 420 ml THF wurde in einem UV/vis-Reaktor mit Mitteldruck-Quecksilberdampfampe für drei Stunden bestrahlt. Die Lösung

wurde von außen mit einem Eisbad gekühlt. Die anfangs orange Lösung wurde nach 15 Minuten Bestrahlung gelb. Nach vollständiger Reaktion wurde die Lösung mithilfe einer Kanüle in einen Kolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch ein blassgelber Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in 5 ml Benzol gelöst, filtriert und langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Die Lösung wurde über Nacht unberührt stehen gelassen, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (148 mg, 0.20 mmol, 62%).

Mp. 262 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 79.32 (80.62), H 7.64 (7.31), N 3.82 (3.76). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 0.68 (m, P-CH₂, 4H), 1.77 (s, *o*-CH₃, 24H), 2.30 (s, *p*-CH₃, 12H), 6.51 (d, *m*-CH, 4H) 6.65 (m, *p*-CH, 2H), 6.71 (s, *m*-CH, 8H). **¹³C-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.84 (t, J(P-C) = 2.0 Hz, *o*-CH₃), 21.47 (s, *p*-CH₃), 29.81 (s, CH₂), 120.00 (s), 128.47 (s), 128.71 (s), 130.53 (s), 131.15 (s), 134.01 (s), 137.40 (s), 138.07 (t, J(C-P) = 3.0 Hz, *p*-CH). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 223.2. **IR** (ATR, cm⁻¹): 2944 (w), 2914 (w), 2853 (vw), 1610 (w), 1574 (vw), 1455 (vw), 1403 (w), 1372 (w), 1305 (w), 1229 (s), 1148 (w), 1125 (w), 1098 (vw), 1082 (w), 1020 (w), 982 (m), 892 (m), 845 (m), 806 (w), 793 (w), 769 (vw), 757 (w), 739 (w), 688 (w), 665 (vw), 640 (w), 607 (w), 587 (vw), 575 (vw), 553 (vw), 545 (w). **Raman** (784 nm, D0, 30s, 4 Acc., cm⁻¹): 3042 (7), 3014 (10), 2920 (22), 2857 (5), 2731 (3), 1615 (36), 1583 (26), 1484 (14), 1407 (18), 1382 (30), 1378 (22), 1306 (70), 1272 (16), 1190 (11), 1167 (9), 1162 (8), 1099 (9), 1090 (16), 1008 (22), 958 (6), 947 (9), 738 (14), 706 (6), 609 (72), 592 (23), 580 (100), 565 (55), 556 (25), 548 (31), 526 (36), 514 (15), 491 (13), 466 (10), 425 (17), 359 (7), 318 (10), 277 (31), 273 (33), 243 (30), 216 (8). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 315 (33) TerH⁺, 330 (100) TerNH₃⁺, 386 (53) [(TerNP)C₂H₄]⁺, 705 (11), 716 (28) [(TerNP)₂]⁺, 745 (81) [(TerNP)₂C₂H₄+H]⁺, 801 (25) [(TerNP)₂C₂H₄+C₄H₉]⁺.

5.4.27 Darstellung von [(TerNP)₂(Ph₂N₂C)] (25)

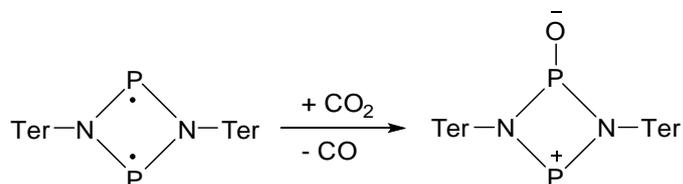


Zu einer gerührten Lösung von [P(μ -NTer)]₂ (168 mg, 0.19 mmol) in 4 ml Toluol wurde eine Lösung von Diphenylcarbodiimid (41 mg, 0.21 mmol) in 1 ml Toluol tropfenweise hinzugeg-

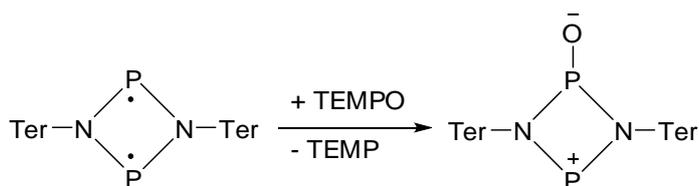
eben. Die anfangs orange Lösung wurde bei der Zugabe gelb. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung über Nacht gerührt, dann filtriert und das Filtrat eingengt bis Kristallisation einsetzte, woraufhin farblose Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (62 mg, 0.06 mmol, 26%).

Mp. 191 °C (zers.). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.08 (s, 6 H, CH₃), 2.13 (s, 6 H, CH₃), 2.15 (s, 6 H, CH₃), 2.21 (s, 6 H, CH₃), 2.27 (s, 6 H, CH₃), 2.35 (s, 6 H, CH₃), 6.67 (s, 8 H, *p*-CH_{Mes}), 6.72-6.76 (m, 6 H, *m/p*-CH_{Ter}), 6.95-7.02 (s, 4 H, CH_{Ph}), 7.07-7.18 (s, 6 H, CH_{Ph}). **¹³C-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.07 (s, CH₃), 21.20 (s, CH₃), 21.23 (s, CH₃), 21.31 (s, CH₃), 21.33 (s, CH₃), 21.54 (s, CH₃), 121.60 (s, CH), 123.76 (s, CH), 125.48 (s, CH), 128.85 (s, CH), 128.91 (s, CH), 128.94 (s, CH), 129.03 (s, CH), 129.40 (s, CH), 130.71 (s, CH), 130.85 (s, CH), 130.93 (s, CH), 131.44 (s), 132.37 (s), 136.31 (s), 136.64 (s), 137.56 (s), 137.71 (s), 138.57 (dd, *J*(C-P) = 1.7 Hz, *J*(C-P) = 4.4 Hz), 138.11 (dd, *J*(C-P) = 2.2 Hz, *J*(C-P) = 4.9 Hz) 141.07 (s), 141.27 (s), 149.66 (d, *J*(C-P) = 3.3 Hz), 153.26 (dd, *J*(C-P) = 14.3 Hz, *J*(C-P) = 1.9 Hz), 187.84 (dd, ¹*J*(C-P) = 59 Hz, ²*J*(C-P) = 3.9 Hz, P-N-C-P). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 207.0 (d, ²*J*_{PP} = 7 Hz), 226.6 (d, ²*J*_{PP} = 7 Hz). **Raman** (633 nm, D1, 50s, 5 Acc., cm⁻¹): 3038 (14), 3010 (23), 2965 (14), 2940 (19), 2912 (47), 2850 (15), 2726 (4), 1639 (62), 1594 (80), 1561 (100), 1534 (38), 1511 (36), 1479 (15), 1463 (13), 1433 (27), 1429 (26), 1408 (23), 1335 (40), 1303 (19), 1276 (27), 1261 (27), 1249 (49), 1228 (16), 1200 (7), 1182 (8), 1159 (17), 1135 (11), 1096 (7), 1022 (8), 999 (57), 951 (2), 890 (3), 750 (5), 739 (6), 706 (17), 611 (5), 563 (8), 530 (9), 513 (6), 450 (3), 402 (6).

5.4.28 Darstellung von [OP(μ-NTer)₂P] (26)



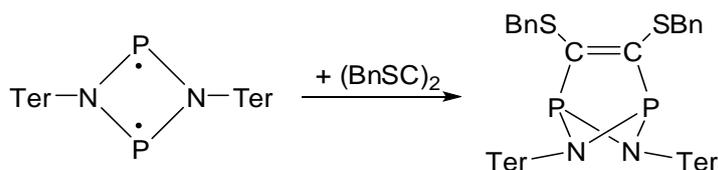
A) CO₂ wurde über P₄O₁₀ getrocknet und anschließend durch eine Kanüle in einen Kolben mit einer Lösung von [P(μ-NTer)]₂ (160 mg, 0.223 mmol) in 5 ml Toluol geleitet, der mit Überdruckventil versehen war. Die Lösung nahm innerhalb von Sekunden einen roten Farbton an. Nach 3 Minuten wurde die Kanüle entfernt und die Lösung auf ca. 1 ml eingengt. Nach stehen über Nacht wurden rotorange Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (41 mg, 0.056 mmol, 25%).



B) Zu einer Lösung von $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ (145 mg, 0.203 mmol) in Benzol (3 ml) wurde TEMPO (30 mg, 0.211 mmol) in einer Portion zugegeben. Die Lösung nahm einen roten Farbton an und wurde zur Vervollständigung der Reaktion 30 Minuten gerührt. Nach der Filtration wurde das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingedunstet und über Nacht stehen gelassen, wodurch sich rotorange Kristalle bildeten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (77 mg, 0.105 mmol, 52%).

Mp. 152 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 78.23 (78.67), H 7.08 (6.88), N 3.82 (3.82). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.96 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.22 (s, 12 H, *m*- CH_3), 6.86 (s, 14 H, *CH*). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.45 (s, *o*- CH_3), 21.66 (s, *p*- CH_3), 126.09 (s, CH), 129.45 (s, CH), 129.95 (s, CH), 135.41 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.4, 1.6$ Hz), 136.54 (s), 137.96 (s), 138.10 (s). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 335.0, 196.6 ($J_{\text{PP}} = 52.0$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 536 (m), 559 (m), 576 (w), 595 (m), 636 (m), 648 (w), 676 (m), 698 (m), 738 (m), 752 (s), 771 (s), 781 (s), 796 (vs), 810 (m), 831 (s), 846 (vs), 894 (s), 973 (m), 1006 (m), 1029 (m), 1079 (m), 1124 (w), 1137 (w), 1172 (m), 1228 (vs), 1265 (w), 1301 (w), 1351 (m), 1375 (m), 1409 (s), 1432 (s), 1454 (m), 1484 (w), 1529 (w), 1569 (w), 1579 (w), 1610 (w), 2728 (w), 2852 (w), 2914 (m), 2941 (m), 2958 (m), 2996 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 234 (15), 263 (11), 301 (5), 330 (14), 356 (10), 363 (12), 376 (11), 407 (16), 419 (15), 484 (15), 502 (19), 519 (23), 536 (5), 554 (31), 575 (51), 594 (13), 617 (9), 630 (9), 649 (12), 676 (9), 705 (13), 735 (13), 753 (8), 780 (10), 796 (13), 831 (18), 871 (10), 945 (21), 1006 (31), 1073 (16), 1085 (36), 1160 (8), 1176 (10), 1186 (5), 1227 (12), 1252 (7), 1285 (100), 1303 (76), 1376 (22), 1415 (69), 1430 (45), 1480 (12), 1580 (49), 1610 (40), 2730 (4), 2855 (11), 2915 (44), 2940 (17), 2971 (10), 3010 (12), 3045 (11). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 142 (18), 330 (57) $[\text{TerNH}_3]^+$, 386 (11) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 687 (100) $[(\text{TerNH})_2\text{P}]^+$, 716 (11) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 733 (31) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 789 (4) $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

5.4.29 Darstellung von [(TerNPCSBn)₂] (27P)

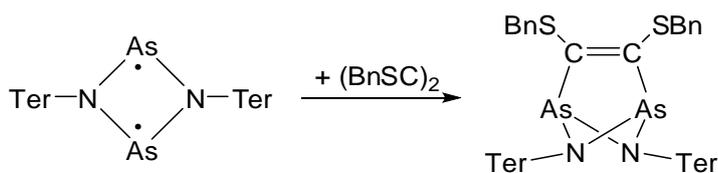


Bis(benzylsulfanyl)-acetylen (79 mg, 0.30 mmol) wurde zu [P(μ -NTer)]₂ (205 mg, 0.29 mmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemenge wurde in 1.5 ml Benzol gelöst, wodurch eine gelbe Lösung entstand. Die Lösung wurde filtriert und 60 min im Vakuum getrocknet. Der gelbe Rückstand wurde mit 2 ml n-Hexan gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet, wodurch ein gelber Feststoff erhalten wurde (182 mg, 0.18 mmol, 64 %).

Mp. 191 °C. **EA gefunden** (ber.): C 76.90 (77.86), H 6.76 (6.53), N 3.40 (2.84). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.16 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.28 (s, 12 H, *p*-CH₃), 3.89 (s, 4 H, CH₂), 6.74 (s, 24 H, *o*-CH₃), 6.85 (s, 8 H, *m*-Mes), 6.97-7.11 (m, 10 H, *o*-CH₃), 7.21 (m, 4 H, *m*-CH). **¹³C-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.51 (s, CH₃), 21.52 (s, CH₃), 39.39 (t, *J*_{CP} = 3.9 Hz, CH₂), 120.91 (s), 128.69 (s), 128.89 (s), 129.20 (s), 129.32 (s), 129.39 (s), 130.42 (t, *J*_{CP} = 2.2 Hz), 131.08 (s), 136.55 (t, *J*_{CP} = 2.3 Hz), 137.11 (s), 137.31 (s), 137.39 (s), 138.09 (t, *J*_{CP} = 2.6 Hz), 168.13 (dd, *J*_{CP} = 9.2 Hz, *J*_{CP} = 78 Hz, P-C=C-P). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 231.6. **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.96 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.38 (s, 24 H, *p*-CH₃), 3.66 (s, 4 H, CH₂), 6.69 (d, 4 H, *m*-CH_{Ter}), 6.83 (s, 10 H, *m*-CH_{Mes}, *p*-CH_{Ter}), 7.14-7.19 (m, 4 H, *o*-CH), 7.23-7.33 (m, 6 H, *m*-*p*-CH). **¹³C-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 21.31 (s, *o*-CH₃), 21.54 (s, *p*-CH₃), 39.24 (t, ³*J*_{CP} = 3.85 Hz, CH₂), 120.61 (s, CH), 127.62 (s, CH), 128.73 (s), 128.92 (s, CH), 129.05 (s, CH), 129.33 (s, CH), 129.51 (s), 130.24 (t, *J*_{CP} = 2.2 Hz), 131.02 (s, CH), 136.35 (t, *J*_{CP} = 2.2 Hz), 137.27 (s), 137.37 (s), 138.16 (t, *J*_{CP} = 2.75 Hz), 168.27 (dd, ¹*J*_{CP} = 78.1 Hz, ²*J*_{CP} = 9.35 Hz, P-C=C-P). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 231.3 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3085 (vw), 3055 (vw), 3027 (w), 2996 (w), 2946 (w), 2913 (m), 2851 (w), 2727 (w), 1610 (w), 1580 (w), 1574 (w), 1568 (w), 1557 (w), 1538 (vw), 1531 (vw), 1520 (vw), 1504 (vw), 1494 (w), 1453 (m), 1435 (w), 1404 (s), 1378 (m), 1337 (vw), 1293 (w), 1268 (w), 1225 (s), 1199 (sh), 1157 (w), 1126 (w), 1083 (m), 1069 (w), 1028 (m), 1005 (w), 948 (w), 915 (w), 884 (m), 847 (s), 832 (m), 794 (w), 758 (m), 739 (w), 694 (s), 667 (w), 628 (w), 593 (w), 573 (w), 560 (w), 550 (w). **Raman** (784 nm, D1, 60s, 4 Acc., cm⁻¹): 3059 (7), 3039 (8), 3007 (5), 2914 (16), 2853 (5), 2727 (2), 1610 (33), 1600 (28), 1578 (24), 1492 (10), 1480 (13), 1452 (29), 1439 (36), 1416 (20), 1403 (14), 1377 (20), 1372 (18), 1301 (47), 1242 (18), 1229 (40), 1198 (13), 1187 (15), 1162 (11), 1155 (15), 1098 (15),

1090 (15), 1026 (16), 999 (82), 988 (10), 958 (10), 941 (12), 921 (8), 886 (10), 847 (9), 831 (11), 813 (10), 774 (17), 754 (12), 736 (21), 706 (21), 691 (16), 683 (18), 673 (17), 664 (15), 618 (16), 587 (32), 576 (100), 561 (44), 550 (28), 542 (18), 520 (28), 508 (20), 508 (15), 483 (23), 472 (22), 459 (17), 432 (14), 419 (26), 381 (18), 366 (15), 352 (13), 332 (18), 313 (17), 272 (28), 266 (31), 234 (59). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 91 (37) (C₇H₇)⁺, 123 (91) (SC₇H₇)⁺, 147 (7) (CCSC₇H₇)⁺, 179 (9) (SCCSC₇H₇)⁺, 193 (12) [(CSC₇H₇+C₄H₉)⁺, 237 (25) [SCCSC₇H₇+C₄H₉)⁺, 271 (62) [BzSCCSBz+H]⁺, 330 (100) (TerNH₃)⁺, 358 (25) (TerNP)⁺, 392 (87), 418 (18) [TerNP+C₄H₁₀)⁺, 450 (28), 482 (13), 660 (9), 687 (12) [TerNPNTer+H]⁺, 716 (75) (TerNP)₂⁺, 743 (36), 775 (37) [TerNP+CCS]⁺, 805 (8) [(TerNPCS)₂)⁺, 839 (66), 864 (73) [M-SC₇H₇+H]⁺, 895 (27) [M-C₇H₇)⁺, 921 (5) [M-SC₇H₇+C₄H₉)⁺, 987 (15) [M+H]⁺, 1043 (1) [M+C₄H₉)⁺.

5.4.30 Darstellung von [(TerNAsCSBn)₂] (27As)

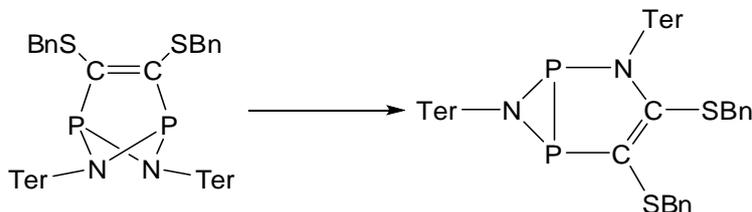


Zu einer gerührten Lösung von [As(μ-NTer)]₂ (180 mg, 0.22 mmol) in 2 ml Benzol wurde eine Lösung von Bis(benzylthio)acetylen (62 mg, 0.23 mmol) in 1 ml Benzol tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die anfangs violette Lösung schlug in einen gelben Farbton um. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung eingedampft, bis Kristallisation einsetzte. Nach ungestörtem Stehen über Nacht wurden gelbe Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (185 mg, 0.17 mmol, 77%).

Mp. 243 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 69.22 (71.49), H 6.02 (6.00), N 2.61 (2.75), S 5.74 (5.96). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 2.00 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.41 (s, 12 H, *p*-CH₃), 3.76 (s, 4 H, CH₂), 6.61-6.72 (m, 6 H), 6.86 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 7.21-7.35 (m, 10 H). **¹³C-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.07 (s, *o*-CH₃), 21.63 (s, *p*-CH₃), 39.71 (s, CH₂), 118.57 (s, CH), 127.67 (s, CH), 128.42 (s), 128.73 (s, CH), 128.96 (s, CH), 129.39 (s, *m*-CH_{Mes}), 130.66 (s, CH), 136.46 (s), 137.27 (s), 137.40 (s), 137.59 (s), 138.30 (s), 141.55 (s), 172.56 (s, As-C=C-As). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3085 (vw), 3058 (w), 3027 (w), 2941 (w), 2912 (m), 2851 (w), 2729 (w), 1609 (w), 1602 (w), 1581 (w), 1575 (w), 1557 (w), 1538 (w), 1531 (vw), 1520 (vw), 1504 (vw), 1494 (w), 1480 (vw), 1452 (w), 1435 (vw), 1398 (s), 1375 (m), 1276 (vw),

1228 (m), 1197 (w), 1157 (w), 1134 (vw), 1081 (w), 1029 (w), 1004 (w), 930 (w), 870 (m), 848 (s), 701 (w), 788 (w), 749 (m), 710 (w), 695 (m), 678 (w), 666 (w), 645 (vw), 618 (w), 589 (vw), 569 (w), 562 (w), 549 (w). **Raman** (784 nm, d0, 40s, 5 Acc., cm^{-1}): 3058 (15), 3009 (8), 2912 (24), 2872 (9), 2730 (8), 1611 (30), 1602 (28), 1582 (55), 1481 (9), 1454 (22), 1434 (21), 1412 (30), 1403 (30), 1377 (20), 1304 (51), 1281 (44), 1234 (41), 1200 (15), 1188 (18), 1164 (12), 1154 (19), 1102 (19), 1089 (22), 1208 (17), 1002 (100), 990 (21), 945 (14), 868 (12), 793 (10), 772 (13), 741 (24), 705 (17), 687 (12), 665 (7), 619 (17), 607 (7), 575 (64), 556 (45), 542 (14), 523 (25), 512 (20), 459 (32), 423 (58), 348 (46), 340 (58), 321 (31), 310 (32), 279 (15), 271 (20), 260 (27), 239 (65). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 91 (62) (C_7H_7^+), 123 (12) (BzS^+), 135 (3) (BzSC^+), 147 (12) (BzSCC^+), 153 (32), 179 (15) (BzSCCS^+), 237 (61) [$\text{BzSCCS}+\text{C}_4\text{H}_{10}$] $^+$, 271 (87) [$\text{BzSCCSBz}+\text{H}$] $^+$, 330 (100) TerNH_3^+ , 386 (87) [$\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$, 402 (26) TerNAs^+ , 418 (38), 494 (25) [$\text{TerNAs}+\text{C}_7\text{H}_7+\text{H}$] $^+$, 526 (13) [$\text{TerNAs}+\text{SC}_7\text{H}_7+\text{H}$] $^+$, 584 (8), 731 (87) [TerNAsNTerH_2] $^+$, 804 (96) [$(\text{TerNAs})_2$] $^+$, 927 (17) [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{SCC}$] $^+$, 985 (10) [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7+2\text{H}$] $^+$, 1075 (3) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

5.4.31 Darstellung von [$\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Bn}_2$] (**28P**)



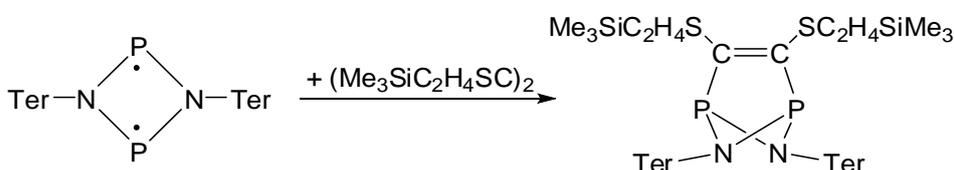
[$\text{TerNP}(\text{CSBn})$] $_2$ (**27**, 228 mg, 0.231 mmol) wurde in Benzol (10 ml) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für vier Wochen bei Raumtemperatur, nicht abgeschirmt von Licht, stehen gelassen, bis die Reaktion laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten vollständig war. Die Lösung wurde danach eingengt, bis Kristallisation einsetzte. Nach Lagerung im Kühlschrank über Nacht wurden farblose Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (165 mg, 0.164 mmol, 71%).

Mp. 158 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 76.26 (77.86), H 7.84 (6.53), N 3.87 (2.84), S 7.85 (6.50). ^1H -NMR (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 7.50 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, $m\text{-CH}$), 7.38 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, $m\text{-CH}$), 7.21 (m, 2 H, $p\text{-CH}$), 6.86-7.13 (m, 13 H), 6.62 (s, 1 H, CH), 6.57 (s, 1 H, CH), 4.23 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, pro-R-CCS-CH_2), 3.90 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, pro-R-NCS-CH_2), 3.72 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, pro-S-CCS-CH_2), 3.05 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, pro-S-NCS-CH_2), 2.46 (s, 3 H, CH_3), 2.34 (s, 3 H, CH_3), 2.33 (s, 3 H, CH_3), 2.26 (s, 3 H, CH_3),

2.25 (s, 3 H, CH₃), 2.19 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (s, 3 H, CH₃), 1.92 (s, 3 H, CH₃), 1.89 (s, 3 H, CH₃), 1.78 (s, 3 H, CH₃). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): -54.0 (d, 1 P, ¹J_{PP} = -114 Hz, P-N), -76.7 (d, 1 P, ¹J_{PP} = -114 Hz, P-C). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.55 (br s, 3 H, CH₃), 1.72 (br s, 6 H, CH₃), 1.75 (s, 3 H, CH₃), 1.84 (br s, 3 H, CH₃), 2.08 (br s, 3 H, CH₃), 2.15 (br s, 3 H, CH₃), 2.20 (s, 3 H, CH₃), 2.27 (s, 3 H, CH₃), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 2.35 (s, 3 H, CH₃), 2.40 (br s, 3 H, CH₃), 2.73 (d, ²J_{HH} = 11.1 Hz, 1 H, *pro-R*-PCS-CH₂), 3.49 (d, ²J_{HH} = 11.1 Hz, 1 H, *pro-S*-NCS-CH₂), 3.54 (d, ²J_{HH} = 11.6 Hz, 1 H, *pro-R*-PCS-CH₂), 4.20 (d, ²J_{HH} = 11.6 Hz, 1 H, *pro-S*-NCS-CH₂), 6.45 (br s, 1 H, *p-CH*), 6.52 (s, 1 H, *p-CH*), 6.70-6.84 (m, 5 H), 6.90-7.00 (m, 3 H), 7.03-7.12 (m, 3 H), 7.22-7.35 (m, 11 H), 7.36 (s, 3 H, C₆H₆). **¹³C-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 21.01 (br, CH₃), 21.18 (s, CH₃), 21.19 (s, CH₃), 21.57 (br, CH₃), 21.82 (s, CH₃), 22.02 (br, CH₃), 22.65 (br, CH₃), 22.66 (d, J_{CP} = 23.0 Hz, CH₃), 24.42 (d, J_{CP} = 12.5, CH₃), 41.40 (s, NCS-CH₂), 41.78 (d, J_{CP} = 10.4 Hz, PCS-CH₂), 124.22 (s, CH), 127.45 (s, CH), 127.51 (s, CH), 127.67 (s, CH), 128.02 (s, CH), 128.39 (s, CH), 128.71 (s, CH), 128.73 (s, CH), 128.79 (s, CH), 128.88 (s, CH), 128.94 (s, CH), 129.36 (s, CH), 129.51 (s, CH), 129.57 (s, CH), 129.74 (s, CH), 130.68 (s, CH), 131.38 (s, CH), 131.67 (d, ¹J_{CP} = 72.3 Hz, P-C), 132.44 (s, CH), 135.90 (d, J_{CP} = 2.0 Hz), 136.19 (s), 136.52 (s), 136.54 (s), 136.58 (s), 137.21 (s), 137.45 (d, J_{CP} = 5.7 Hz), 137.61 (s), 138.30 (s), 138.69 (d, J_{CP} = 3.7 Hz), 139.78 (d, J_{CP} = 2.4 Hz), 140.64 (d, J_{CP} = 12.9 Hz), 141.91 (d, J_{CP} = 4.7 Hz), 143.69 (d, J_{CP} = 2.0 Hz), 144.09 (d, J_{CP} = 1.3 Hz, J_{CP} = 8.3 Hz), 154.36 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, J_{CP} = 6.5 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): -55.74 (d, ¹J_{PP} = 113 Hz, 1 P, P-N), -79.92 (d, ¹J_{PP} = 113 Hz, 1 P, P-C). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3028 (vw), 2941 (w), 2912 (w), 2850 (w), 1610 (w), 1574 (w), 1493 (w), 1450 (m), 1435 (w), 1402 (m), 1373 (m), 1265 (vw), 1238 (sh), 1227 (m), 1201 (m), 1165 (w), 1155 (w), 1126 (m), 1078 (m), 1070 (w), 1028 (m), 870 (w), 947 (w), 928 (m), 897 (w), 850 (s), 818 (vw), 800 (m), 777 (m), 762 (m), 738 (w), 725 (w), 702 (s), 677 (m), 654 (w), 631 (w), 616 (w), 594 (w), 577 (vw), 561 (w), 530 (w). **Raman** (784 nm, D1, 60s, 4 Acc., cm⁻¹): 3068 (20), 3057 (31), 3038 (18), 2944 (16), 2918 (37), 2910 (37), 2853 (13), 1615 (51), 1605 (52), 1579 (46), 1562 (10), 1496 (9), 1487 (14), 1483 (13), 1455 (58), 1439 (21), 1411 (32), 1383 (32), 1379 (30), 1306 (85), 1287 (31), 1270 (20), 1245 (73), 1232 (52), 1206 (41), 1191 (15), 1177 (9), 1169 (14), 1160 (15), 1139 (4), 1084 (34), 1060 (3), 1031 (24), 1006 (100), 995 (41), 972 (6), 949 (19), 932 (10), 899 (10), 856 (8), 839 (6), 819 (15), 806 (23), 780 (20), 765 (21), 742 (21), 729 (14), 712 (21), 693 (46), 673 (21), 633 (25), 620 (41), 599 (30), 582 (84), 566 (43), 558 (36), 533 (17), 527 (26), 506 (40), 497 (38), 481 (16), 442 (7), 415 (25), 404 (31), 385 (31), 339 (54), 313 (18), 302 (14), 277 (36), 271 (35), 246 (100), 226 (26). **Raman** (784 nm,

D0, 90s, 4 Acc., cm^{-1}): 3067 (12), 3057 (23), 3037 (8), 3016 (9), 2983 (8), 2942 (18), 2918 (41), 2911 (49), 2879 (10), 2858 (9), 2730 (3), 1615 (17), 1604 (19), 1586 (24), 1578 (31), 1559 (13), 1483 (16), 1455 (100), 1438 (27), 1411 (33), 1383 (35), 1376 (22), 1306 (57), 1285 (26), 1270 (15), 1242 (27), 1230 (40), 1203. **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 92 (13) $(\text{C}_7\text{H}_8)^+$, 123 (98) $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}^+$, 235 (9), 271 (46) BzSCCSBzH^+ , 327 (14) TerN^+ , 330 (37) TerNH_3^+ , 418 (19), 660 (13) $[\text{M-TerN+H}]^+$, 716 (45) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 839 (45) $[\text{M-CCSBz}]^+$, 864 (100) $[\text{M-SBz+H}]^+$, 895 (15) $[\text{M-Bz}]^+$, 987 (13) $[\text{M+H}]^+$, 1043 (2) $[\text{M+C}_4\text{H}_9]^+$.

5.4.32 Darstellung von $[(\text{TerNPCSC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]$ (29)

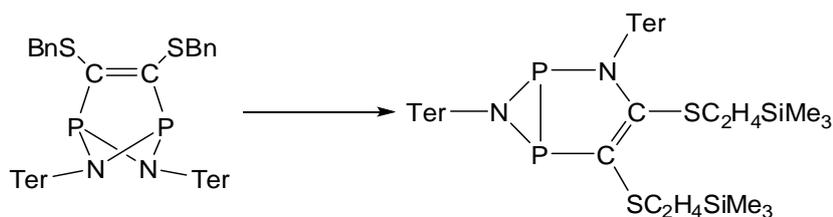


Zu einer gerührten Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-N-Ter})]_2$ (688 mg, 0.96 mmol) in 5 ml THF wurde Bis(trimethylsilylethylen-sulfanyl)-acetylen (278 mg, 0.96 mmol) in 2 ml THF bei Raumtemperatur hinzugegeben. Sofort wurde ein Farbumschlag von orange zu gelb beobachtet. Nach vollständiger Zugabe wurden flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet, wodurch ein gelber Feststoff erhalten wurde (933 mg, 0.93 mmol, 97%).

Mp. 71 °C, 216 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 69.85 (71.53), H 7.25 (7.60), N 2.90 (2.78), S 5.01 (6.37). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): -0.06 (s, 18 H, Si- CH_3), 0.76 (m, 4 H, Si- CH_2), 2.19 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.40 (s, 12 H, *p*- CH_3), 2.73 (m, 4 H, S- CH_2), 6.89 (s, 8 H, *m*- CH_{Mes}), 6.65-6.76 (m, 6 H, *m/p*-CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): -1.68 (s, Si- CH_3), 16.88 (s, Si- CH_2), 21.43 (s, *o*- CH_3), 21.66 (s, *p*- CH_3), 29.80 (S- CH_2), 120.53 (s), 128.59 (s), 129.16 (s), 130.21 (t, $J_{\text{CP}} = 2.0$), 130.89 (s), 136.55 (t, $J_{\text{CP}} = 2.5$), 136.92 (s), 137.11 (d, $J_{\text{CP}} = 2.4$), 137.61 (s), 137.93 (t, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz), 168.53 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 73$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, S-C=C-S). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 1.15 (m). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 59.6 MHz): 230.7 (s). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): -0.05 (t, $^1J_{\text{HC}} = 3.3$ Hz, 18 H, Si- CH_3), 0.69 (m, 4 H, Si- CH_2), 1.90 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.41 (s, 12 H, *p*- CH_3), 2.45 (m, 4 H, S- CH_2), 6.62 (d, 4 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 6.72-6.76 (m, 2 H, *p*-CH), 6.79 (s, 8 H, *m*- CH_{Mes}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): -1.64 (s, Si- CH_3), 16.91 (s, Si- CH_2), 21.19 (s, *o*- CH_3), 21.60 (s,

p-CH₃), 30.05 (t, ⁴J_{CP} = 2.1 Hz, S-CH₂), 120.19 (s, *p*-CH), 128.93 (s, CH), 130.12 (t, J_{CP} = 2.3 Hz), 130.77 (s, CH), 136.35 (t, J_{CP} = 2.5 Hz), 137.14 (s), 137.21 (s), 137.28 (s), 137.54 (s), 138.01 (t, J_{CP} = 2.8 Hz), 168.77 (dd, ²J_{CP} = 9.2 Hz, ¹J_{CP} = 73.6 Hz, S-C=C-S). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 1.58 (m). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): 230.8 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2949 (m), 2914 (m), 2854 (w), 2727 (vw), 1611 (w), 1574 (w), 1485 (vw), 1455 (w), 1434 (w), 1404 (s), 1374 (m), 1247 (s), 1227 (s), 1160 (w), 1133 (vw), 1084 (m), 1030 (w), 1006 (w), 948 (vw), 932 (vw), 888 (m), 832 (s), 792 (w), 753 (m), 686 (vw), 665 (vw), 647 (vw), 592 (vw), 573 (vw), 560 (w), 547 (w). **Raman** (784 nm, D0, 100s, 4 Acc., cm⁻¹): 3046 (5), 3011 (5), 2955 (9), 2971 (23), 2900 (14), 2858 (5), 2731 (2), 1613 (48), 1582 (43), 1481 (24), 1443 (36), 1420 (34), 1381 (30), 1375 (28), 1303 (79), 1284 (36), 1269 (28), 1260 (25), 1249 (21), 1189 (13), 1165 (11), 1158 (11), 1100 (14), 1092 (18), 1005 (19), 944 (9), 890 (4), 836 (5), 776 (5), 756 (4), 739 (15), 703 (5), 687 (6), 649 (1), 631 (1), 601 (31), 590 (27), 577 (100), 564 (34), 552 (22), 522 (17), 512 (10), 485 (9), 477 (6), 463 (5), 422 (16), 390 (4), 373 (3), 330 (8), 310 (3), 268 (22), 235 (26). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 73 (9) [SiMe₃]⁺, 235 (5), 291 (2) [(CSC₂H₄SiMe₃)₂]⁺, 358 (6) [TerNP]⁺, 716 (100) [(TerNP)₂]⁺, 849 (6), 873 (20) [M-(SC₂H₄SiMe₃)]⁺, 905 (5) [M-(C₂H₄SiMe₃)]⁺, 1007 (30) [M+H]⁺, 1063 (5) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.33 Darstellung von [Ter₂N₂P₂C₂(SC₂H₄SiMe₃)₂] (30)

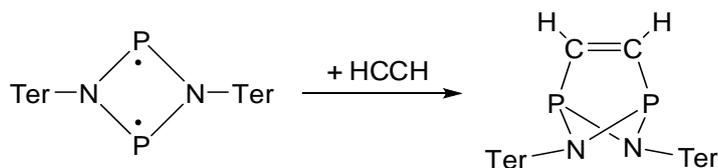


Eine Lösung von [(TerNPCSC₂H₄SiMe₃)₂] (125 mg, 0.124 mmol) in 2 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur für 4 Wochen gelagert. Nach Reaktionsverfolgung durch ³¹P-NMR-Spektroskopie war die Reaktion vollständig. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Lösung wurde auf ca. 3 ml eingeeengt und auf -40 °C für eine Woche abgekühlt, wodurch blassgelbe Kristalle erhalten wurden. Das Lösungsmittel wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (54 mg, 0.053 mmol, 43%).

Mp. 89 °C. **EA** gefunden (ber.): C 68.53 (71.53), H 7.39 (7.60), N 2.47 (2.78), S 5.52 (6.37). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 0.06 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.11 (s, 9 H, Si-CH₃), 0.47-

0.76 (m, 4 H, Si-CH₂), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.69 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (br s, 3 H, CH₃), 2.20 (s, 3 H, CH₃), 2.25 (s, H, CH₃), 2.27 (s, H, CH₃), 2.29 (s, H, CH₃), 2.36 (br s, 3 H, CH₃), 2.21-2.45 (m, 2 H, S-CH₂), 2.79-2.96 (m, 2 H, S-CH₂), 6.54 (br s, 1 H, CH), 6.61 (s, 1 H, CH), 6.68 (s, 1 H, CH₃), 6.75 (d, J = 7.4 Hz, 2 H, CH), 6.76 (s, 1 H, CH), 6.89 (br s, 2 H, CH), 6.91 (br s, 2 H, CH), 6.99 (dd, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 1.7, 1 H, *m*-CH), 7.00 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, *p*-CH), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 1.7, 1 H, *m*-CH), 7.31 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, *p*-CH). **¹³C-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): -1.32 (s, 9 H, Si-CH₃), -0.93 (s, 9 H, Si-CH₃), 16.81 (s, Si-CH₂), 18.12 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, Si-CH₂), 20.22 (CH₃), 20.96 (CH₃), 21.10 (CH₃), 21.25 (CH₃), 21.60 (CH₃), 21.80 (CH₃), 22.00 (CH₃), 22.41 (d, J_{CP} = 21.6 Hz, CH₃), 22.76 (CH₃), 24.45 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, CH₃), 29.25 (S-CH₂), 29.70 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, S-CH₂), 122.75 (*p*-CH), 126.70 (d, J_{CP} = 72.8 Hz, *P*-C), 126.98 (*p*-CH), 127.85 (CH), 128.34 (CH), 128.69 (CH), 128.74 (CH), 128.88 (CH), 129.00 (CH), 130.81 (CH), 131.32 (CH), 132.67 (CH), 135.89 (s), 136.19 (s), 136.26 (d, J_{CP} = 3.9 Hz), 136.39 (s), 137.00 (s), 137.04 (s), 137.28 (s), 137.33 (s), 137.51 (s), 139.54 (d, J_{CP} = 5.6 Hz), 140.75 (d, J_{CP} = 5.4 Hz), 141.05 (d, J_{CP} = 12.1 Hz), 143.10 (d, J_{CP} = 7.7 Hz), 143.52 (d, J_{CP} = 1.6 Hz), 156.03 (dd, J_{CP} = 7.1 Hz, J_{CP} = 3.1 Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 1.45 (m, br). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): -48.28 (d, 1 P, ¹J_{PP} = -102 Hz, *P*-N), -76.69 (d, 1 P, ¹J_{PP} = -102 Hz, *P*-C). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2997 (w), 2949 (m), 2914 (m), 2854 (w), 2729 (w), 1610 (m), 1574 (w), 1531 (vw), 1485 (w), 1441 (sh), 1403 (s), 1375 (m), 1246 (s), 1212 (s), 1163 (m), 1130 (m), 1082 (m), 1028 (w), 1007 (m), 972 (vw), 949 (w), 932 (w), 893 (w), 837 (s), 800 (m), 781 (w), 756 (m), 739 (w), 714 (w), 690 (w), 663 (vw), 630 (vw), 615 (vw), 594 (w), 569 (w), 559 (w), 550 (w), 527 (w). **Raman** (784 nm, D0, 200s, 4 Acc., cm⁻¹): 3049 (15), 3012 (15), 2954 (26), 2919 (68), 2901 (56), 2865 (16), 2733 (5), 1615 (41), 1582 (32), 1486 (14), 1454 (19), 1438 (21), 1417 (25), 1382 (26), 1307 (72), 1286 (31), 1254 (27), 1232 (21), 1189 (8), 1168 (9), 1139 (2), 1099 (17), 1087 (23), 1034 (3), 1008 (17), 980 (3), 950 (12), 914 (2), 898 (3), 887 (4), 840 (4), 819 (8), 802 (7), 780 (11), 743 (17), 730 (11), 716 (11), 693 (15), 666 (2), 654 (3), 640 (10), 604 (55), 580 (100), 556 (37), 527 (22), 512 (21), 505 (23), 497 (22), 485 (12), 450 (4), 415 (10), 398 (18), 381 (9), 348 (22), 223 (13), 318 (8), 282 (12), 273 (16), 246 (27), 211 (5). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 73 (12) [SiMe₃]⁺, 101 (8) [C₂H₄SiMe₃]⁺, 133 (7) [SC₂H₄SiMe₃]⁺, 203 (6) [NSCCSC₂H₄SiMe₃]⁺, 235 (5), 263 (4), 291 (4) [(CSC₂H₄SiMe₃)₂]⁺, 315 (3), 330 (36) [TerNH₃]⁺, 358 (6) [TerNP]⁺, 386 (6) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 392 (7), 548 (6), 642 (9), 680 (9) [Ter₂C₂N₂+H]⁺, 716 (100) [(TerNP)₂]⁺, 743 (3) [Ter₂C₂N₂S₂+H]⁺, 773 (1) [Ter₂N₂P₂C₂S+H]⁺, 874 (16) [M+H-SC₂H₄SiMe₃]⁺, 907 (1) [M+H-C₂H₄SiMe₃]⁺, 1007 (19) [M+H]⁺, 1063 (2) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.34 Darstellung von [(TerNPCH)₂] (31P)

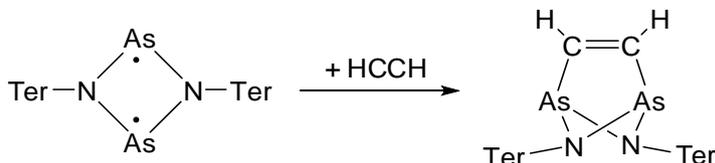


Zu einer Lösung von [(TerNP)₂] (192 mg, 0.268 mmol) in Toluol (4 ml) wurde eine Lösung von Acetylen in Toluol (5 ml) schnell bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die anfangs orange Lösung entfärbte sich sofort, wurde 15 min bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgerührt und auf Raumtemperatur erwärmt, was zur Bildung eines farblosen Niederschlags führte. Die Reaktion ist nach Reaktionsverfolgung durch ³¹P-NMR-Spektroskopie quantitativ. 30 ml Toluol wurden hinzugegeben und die Lösung leicht erwärmt, um den Feststoff zu lösen. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat eingengt (ca. 10 ml) und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wodurch farblose Kristalle entstanden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (178 mg, 0.240 mmol, 89%).

Mp. 243 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 80.08 (80.84), H 7.11 (7.06), N 3.97 (3.77). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.79 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.41 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.61 (d, ¹J_{HH} = 7.4 Hz, 4 H, *m*-CH), 6.71 (m, 2 H, *p*-CH), 6.79 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 7.69 (m, AA'XX', J_{AA'} = 7.9 Hz, J_{AX'} = 50.0 Hz, J_{AX} = 9.7 Hz, J_{XX'} = -10.9 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.81 (s, *o*-CH₃), 21.52 (s, *p*-CH₃), 120.12 (s, CH), 125.66 (s, CH), 128.46 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.99 (s, CH), 130.78 (t, J_{CP} = 2.5 Hz, CH), 136.32 (t, J_{CP} = 2.7 Hz), 137.50 (s), 138.32 (t, J_{CP} = 3.3 Hz), 168.05 (dd, ¹J_{CP} = 59.4 Hz, ²J_{CP} = 6.6 Hz, PCCP). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 212.3 (m, AA'XX', J_{AA'} = 7.9 Hz, J_{AX'} = 50.0 Hz, J_{AX} = 9.7 Hz, J_{XX'} = -10.9 Hz). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3057 (vw), 3028 (w), 2999 (w), 2968 (w), 2945 (w), 2914 (m), 2852 (w), 2727 (vw), 1610 (w), 1579 (w), 1483 (w), 1454 (8w), 1429 (w), 1406 (s), 1371 (m), 1292 (w), 1269 (vw), 1254 (w), 1228 (s), 1200 (w), 1080 (m), 1030 (w), 1005 (w), 959 (vw), 947 (vw), 914 (vw), 887 (s), 858 (w), 845 (s), 835 (s), 810 (w), 795 (m), 768 (w), 756 (s), 729 (m), 689 (s), 654 (s), 640 (s), 617 (w), 602 (vw), 584 (vw), 575 (w), 561 (vw), 546 (w), 538 (w). **Raman** (784 nm, cm⁻¹): 3038 (18), 3009 (16), 2949 (13), 2913 (41), 2854 (9), 2728 (4), 1610 (57), 1580 (48), 1479 (14), 1434 (20), 1411 (23), 1379 (36), 1302 (89), 1282 (45), 1246 (12), 1230 (11), 1185 (12), 1163 (10), 1095 (10), 1081 (33), 1028 (5), 1003 (35), 984 (8), 943 (13), 922 (2), 907 (2), 865 (4), 808 (3), 784 (5), 754 (6), 734 (24), 713 (4), 701 (4), 683 (3), 662 (5), 628 (4), 572 (100), 558 (63), 547 (31), 520 (45), 511 (50), 496 (15), 477 (8), 456 (34), 418 (46), 375 (11), 332 (100), 304 (26), 270 (35), 260 (39), 236 (59).

MS (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (50) $[\text{TerNH}_3]^+$, 360 (18), 386 (11) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 416 (14), 743 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 799 (16) $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

5.4.35 Darstellung von $[(\text{TerNAsCH})_2]$ (31As)

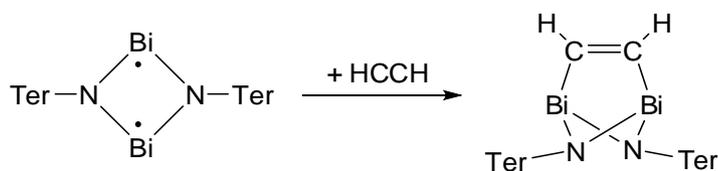


Zu einer Lösung von $[(\text{TerNAs})_2]$ (210 mg, 0.26 mmol) in Toluol (5 ml) wurde eine Lösung von Acetylen in Toluol (5 ml) schnell bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Die anfangs violette Lösung entfärbte sich sofort und wurde weitere 15 min bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Danach bildete sich ein blassgelber Niederschlag. Weitere 40 ml Toluol wurden hinzugegeben und die Lösung auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, um den Niederschlag zu lösen. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat eingeeengt (ca. 10 ml) und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wodurch farblose Kristalle in guter Ausbeute erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (176 mg, 0.212 mmol, 84%).

Mp. $151\text{ }^\circ\text{C}$ (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 72.53 (72.28), H 6.52 (6.31), N 3.42 (3.37). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): 2.03 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.33 (s, 12 H, *p*- CH_3), 6.63-6.72 (m, 6 H, *m/p*-CH), 6.79 (s, 8 H, *m*- CH_{Mes}), 8.18 (s, 2 H, As-CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 20.76 (s, *o*- CH_3), 21.57 (s, *p*- CH_3), 118.00 (s, CH), 128.57 (s, CH), 128.98 (s, CH), 129.04 (s, CH), 129.23 (s), 130.06 (s), 134.67 (s), 136.48 (s), 137.57 (s), 138.57 (s), 142.77 (s), 171.40 (s, As-CH). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3057 (w), 3036 (w), 3005 (vw), 2968 (w), 2945 (w), 2914 (m), 2850 (w), 2727 (vw), 1610 (m), 1579 (m), 1483 (w), 1454 (w), 1435 (w), 1417 (w), 1396 (s), 1373 (m), 1360 (w), 1321 (w), 1277 (vw), 1255 (m), 1227 (s), 1180 (w), 1078 (m), 1030 (m), 1014 (vw), 1004 (w), 945 (vw), 912 (vw), 891 (vw), 866 (m), 856 (w), 847 (s), 812 (m), 802 (w), 793 (w), 787 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3064 (14), 3050 (34), 3041 (26), 3009 (22), 2973 (12), 2948 (15), 2916 (49), 2856 (15), 2730 (8), 1613 (41), 1584 (67), 1507 (7), 1483 (19), 1433 (24), 1414 (48), 1381 (29), 1306 (91), 1284 (70), 1231 (5), 1211 (1), 1190 (5), 1166 (6), 1129 (1), 1085 (41), 1031 (3), 1006 (17), 987 (12), 959 (3), 947 (13), 926 (4), 912 (3), 893 (1), 887 (3), 854 (2), 814 (1), 794 (2), 790 (2), 758 (7), 739 (10), 718 (3), 706 (3), 688 (3), 666 (6), 650 (1), 633 (2), 577 (78), 563 (35), 524 (22), 514 (28), 501 (11), 482 (1), 462 (4), 422 (52), 379 (3), 338 (100), 310 (2), 274 (22), 264 (45), 241 (29), 183

(3). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 153 (61), 330 (24) $[\text{TerNH}_3]^+$, 386 (5) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 504 (2), 551 (4), 731 (52) $[(\text{TerNH})_2\text{As}]^+$, 804 (100) $[(\text{TerNAs})_2]^+$, 831 (44) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 887 (7) $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

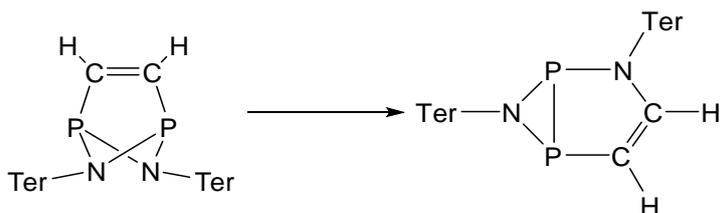
5.4.36 Darstellung von $[(\text{TerNBiCH})_2]$ (**31Bi**)



$[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ (148 mg, 0.129 mmol) wurde mit Magnesiumspänen (105 mg) in THF (5 ml) suspendiert. Zu der Suspension wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 5 ml einer bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gesättigten Acetylen-Lösung in THF gegeben. Die Suspension wurde 3 Stunden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Dadurch entstand eine bräunliche Suspension. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand zwei Mal mit 10 ml Benzol extrahiert. Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung im Kühlschrank führte zur Bildung weniger Kristalle von **31Bi**. Die Verbindung zersetzt sich in Lösung langsam unter Bildung eines schwarz-braunen amorphen Niederschlags.

Mp. $117\text{ }^\circ\text{C}$ (zers.). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 12.90 (s, BiCH). **IR** (ATR, cm^{-1}): 532 (s), 545 (s), 551 (s), 567 (s), 626 (m), 648 (s), 676 (m), 746 (s), 784 (m), 796 (m), 848 (vs), 879 (m), 914 (w), 946 (m), 985 (w), 1004 (m), 1029 (m), 1074 (m), 1159 (m), 1180 (m), 1224 (s), 1234 (s), 1253 (m), 1380 (s), 1448 (s), 1484 (w), 1579 (m), 1604 (m), 2728 (w), 2854 (w), 2914 (m), 2931 (m), 2942 (m), 2964 (m). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 172 (100), 258 (78), 283 (14), 319 (6), 341 (9), 357 (6), 421 (69), 454 (16), 516 (6), 525 (4), 559 (34), 574 (19), 582 (22), 742 (10), 753 (6), 880 (8), 949 (15), 964 (11), 1005 (24), 1082 (42), 1096 (15), 1121 (5), 1128 (6), 1152 (7), 1164 (13), 1186 (14), 1242 (20), 1254 (36), 1270 (83), 1305 (36), 1387 (24), 1397 (65), 1438 (7), 1483 (6), 1555 (5), 1585 (83), 1613 (14), 2732 (1), 2855 (2), 2919 (15), 2936 (11), 2983 (8), 3011 (9), 3030 (9), 3040 (9).

5.4.37 Darstellung von [Ter₂N₂P₂C₂H₂] (32P)

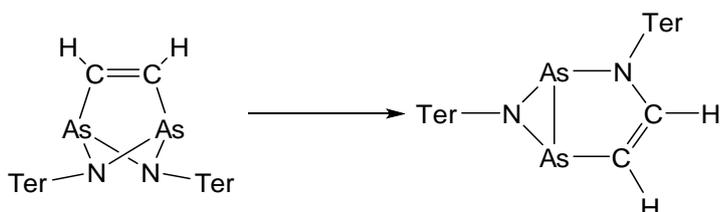


[TerNP(CH)]₂ (150 mg, 0.202 mmol) wurde in Toluol gelöst (40 ml). Die farblose Lösung wurde 5 Wochen nicht abgeschirmt von Licht bei Raumtemperatur gelagert. Im Anschluss wurde die Lösung eingengt, bis Kristallisation einsetzte und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (121 mg, 0.163 mmol, 81%).

Mp. 125 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 79.84 (80.84), H 7.07 (7.06), N 4.02 (3.77). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.80 (s, 3 H, CH₃), 1.82 (s, 3 H, CH₃), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 2.04 (s, 3 H, CH₃), 2.25 (s, 3 H, CH₃), 2.27 (s, 3 H, CH₃), 2.29 (s, 3 H, CH₃), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 2.35 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃), 2.42 (s, 3 H, CH₃), 4.10 (ddd, 1 H, PC-H), 6.15 (td, 1 H, PCC-H), 6.61-6.66 (m, 3 H, CH_{ar}), 6.70-6.81 (m, 5 H, CH_{ar}), 6.87-6.97 (m, 8 H,). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.04 (s, CH₃), 20.16 (s, CH₃), 20.79 (s, CH₃), 20.90 (s, CH₃), 21.14 (s, CH₃), 21.18 (s, CH₃), 21.20 (s, CH₃), 21.35 (s, CH₃), 21.38 (s, CH₃), 21.46 (s, CH₃), 21.49 (s, CH₃), 21.52 (s, CH₃), 111.59 (d, ¹J_{CP} = 62.0 Hz), 121.77 (s, CH), 125.62 (s), 126.41 (s, CH), 127.59 (s), 128.42 (s, CH), 128.54 (s, CH), 128.98 (s, CH), 129.35 (s, CH), 129.94 (s, CH), 130.40 (s, CH), 130.73 (s, CH), 130.89 (s, CH), 131.33 (s, CH), 135.73 (s), 136.35 (s), 136.67 (s), 137.02 (s), 137.23 (m), 137.46 (s), 137.63 (s), 138.35 (s), 139.36 (s), 142.30 (s, CH), 151.57 (dd, ²J_{CP} = 6.8 Hz, ²J_{CP} = 2.2 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): -60.4 (d, P-N), -87.0 (ddd, P-C). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3049 (vw), 2997 (w), 2947 (w), 2914 (m), 2852 (w), 2727 (vw), 1610 (m), 1525 (m), 1483 (w), 1441 (sh), 1412 (m), 1373 (w), 1308 (w), 1234 (s), 1201 (m), 1180 (m), 1126 (m), 1093 (w), 1055 (w), 1032 (w), 984 (m), 947 (vw), 924 (w), 903 (vw), 847 (s), 810 (w), 815 (w), 751 (w), 768 (w), 744 (m), 735 (w), 702 (w), 671 (m), 654 (s), 598 (m), 590 (w), 561 (w), 543 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3081 (11), 3052 (19), 3011 (20), 2947 (17), 2917 (46), 2857 (15), 2730 (6), 1613 (33), 1581 (11), 1527 (12), 1481 (14), 1435 (14), 1414 (13), 1379 (23), 1332 (8), 1304 (52), 1284 (10), 1275 (13), 1256 (12), 1242 (13), 1230 (17), 1203 (7), 1187 (4), 1166 (7), 1158 (5), 1096 (15), 1087 (5), 1056 (8), 1030 (4), 1008 (13), 948 (9), 904 (2), (86 (1), 854 (2), 809 (3), 788 (3), 769 (2), 745 (15), 702 (14), 673 (30), 657 (19), 591 (10), 577 (81), 562 (39), 523 (27), 513 (12), 497 (6), 473 (29), 460 (26), 408 (10), 394 (6), 368 (4),

343 (13), 331 (13), 273 (8), 239 (15), 215 (15), 148 (20). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 330 (52) [TerNH₃]⁺, 356 (9), 386 (13) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 416 (28), 472 (6), 687 (25) [Ter₂N₂PH₂]⁺, 743 (100) [M+H]⁺, 799 (15) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.38 Darstellung von [Ter₂N₂As₂C₂H₂] (32As)

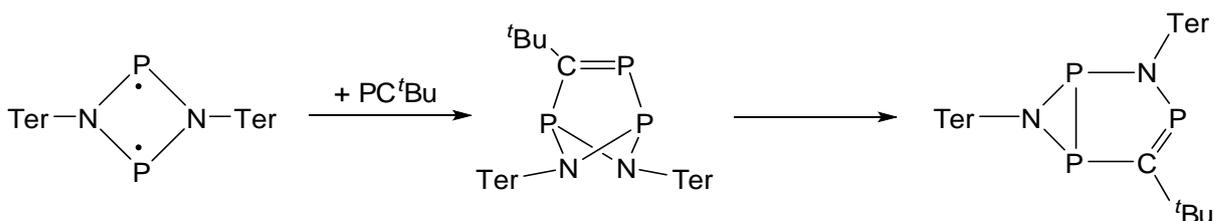


[TerNAs(CH)]₂ (130 mg, 0.18 mmol) wurde in Toluol gelöst (60 ml). Die anfangs blassgelbe Lösung wurde für 7 Wochen bei Raumtemperatur gelagert und kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Währenddessen wird die Lösung langsam dunkler durch die Bildung eines braunen flockigen Feststoffs, vermutlich ein Zersetzungsprodukt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Nachdem die Lösung über Nacht stehen gelassen wurde, konnten farblose Kristalle erhalten werden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (61 mg, 0.073 mmol, 47%).

Mp. 71 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 71.78 (72.28), H 6.62 (6.31), N 3.48 (3.37). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.72 (s, 3 H, CH₃), 1.83 (s, 3 H, CH₃), 1.86 (s, 3 H, CH₃), 1.93 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 6 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 2.30 (s, 6 H, CH₃), 2.35 (s, 6 H, CH₃), 2.40 (s, 3 H, CH₃), 4.40 (d, 1 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, As-CH), 6.56 (d, 1 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, As-CCH), 6.67-6.71 (m, 4 H, *m*-CH_{Mes}), 6.77-6.90 (m, 8 H, CH_{aryl}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.64 (s, CH₃), 20.97 (s, CH₃), 21.32 (s, CH₃), 21.51 (s, CH₃), 21.82 (s, CH₃), 22.37 (s, CH₃), 111.74 (s, AsCH), 119.00 (s, CH), 120.92 (s, CH), 124.87 (s, CH), 125.76 (s, CH), 126.03 (s, CH), 126.65 (s, CH), 128.06 (s, CH), 128.42 (s, CH), 128.54 (s, CH), 128.57 (s, CH), 128.66 (s, CH), 128.80 (s, CH), 129.06 (s, CH), 129.28 (s, CH), 129.71 (s, CH), 129.87 (s, CH), 130.31 (s), 130.48 (s), 132.89 (s), 136.45 (s), 136.74 (s), 137.06 (s), 137.26 (s), 137.42 (s), 137.65 (s), 138.72 (s), 138.87 (s), 141.63 (s), 145.28 (s), 147.34 (s), 152.98 (s, AsCCH). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2997 (w), 2945 (w), 2914 (m), 2852 (w), 2729 (vw), 1610 (sh), 1602 (m), 1578 (w), 1522 (m), 1485 (w), 1437 (m), 1417 (w), 1400 (s), 1373 (m), 1304 (vw), 1271 (w), 1244 (s), 1214 (s), 1205 (sh), 1184 (w), 1163 (vw), 1132 (vw), 1117 (vw), 1080 (m), 1051 (w), 1032 (m), 1012 (vw), 1007 (m), 974 (vw), 949 (w), 908 (w), 876

(w), 847 (s), 808 (m), 798 (m), 783 (w), 775 (w), 763 (w), 748 (s), 717 (w), 673 (m), 652 (m), 631 (w), 598 (w), 586 (w), 571 (w), 561 (m), 528 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3050 (26), 3038 (24), 3007 (18), 2947 (31), 2913 (65), 2852 (20), 2726 (8), 1610 (23), 1576 (68), 1521 (8), 1478 (18), 1430 (32), 1399 (66), 1379 (20), 1371 (18), 1321 (19), 1299 (92), 1281 (49), 1266 (23), 1247 (70), 1237 (35), 1212 (41), 1204 (40), 1180 (44), 1156 (18), 1115 (7), 1092 (41), 1078 (37), 1049 (14), 1029 (5), 1002 (15), 968 (11), 940 (17), 906 (6), 872 (20), 845 (6), 807 (10), 780 (3), 761 (11), 737 (18), 732 (20), 713 (22), 667 (14), 646 (36), 628 (5), 595 (23), 569 (73), 556 (54), 552 (54), 524 (10), 517 (14), 508 (8), 490 (3), 476 (4), 460 (15), 452 (44), 439 (31), 422 (78), 393 (11), 369 (16), 345 (29), 332 (11), 316 (37), 264 (30), 252 (44), 236 (83), 230 (100). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (11) [TerNH₃]⁺, 356 (10), 402 (5) [TerNAs]⁺, 504 (9), 731 (4), 804 (19) [(TerNAs)₂]⁺, 830 (100) [M]⁺, 887 (10) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.39 Darstellung von [(TerNP)₂PC^tBu] (33, 34)

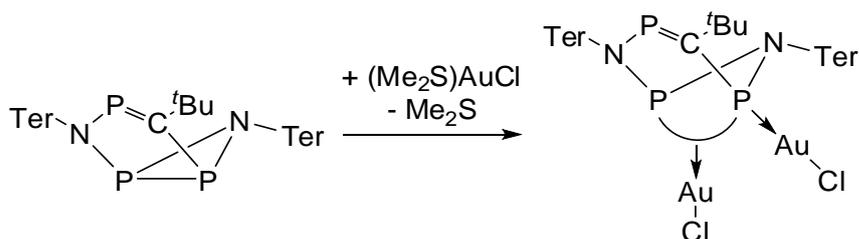


[P(μ -NTer)]₂ (315 mg, 0.439 mmol) wurde in 5 ml Benzol gelöst. Zu der orangenen Lösung wurde PC^tBu (51 mg, 0.510 mmol) per Mikroliterspritze gegeben, was sofort zu einem Farbumschlag zu rot führte. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, woraufhin sie einen gelben Farbton annahm. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt, wodurch nahezu quantitative Mengen von **34** erhalten wurden (348 mg, 0.426 mmol, 97%). Der gelbe Rückstand wurde in Benzol gelöst, bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (192 mg, 0.235 mmol, 54%).

Mp. 122 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 77.19 (77.92), H 7.10 (7.28), N 3.12 (3.43). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.05 (s, 9 H, ^tBu), 1.90 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 2.18 (s, 3 H, CH₃), 2.21 (s, 9 H, CH₃), 2.22 (s, 3 H, CH₃), 2.27 (s, 3 H, CH₃), 2.29 (s, 6 H, CH₃), 6.53 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.65 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.73 (d, J_{HP} = 1.3 Hz, 1 H, CH_{Mes}), 6.76 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.79 (s, 2 H, CH_{Mes}), 6.82-6.90 (m, 6 H, CH_{Ar}), 6.95-7.05 (m, 2 H, CH_{Ar}). **¹H-NMR** Intermediat (298 K, C₇D₈, 250.1 MHz): 1.19 (s, 9

H, ^tBu), 2.04 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.10 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.37 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.53, 6.57 (A₂B, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.74 (s, 4 H, *m*-CHMes), 6.79 (s, 4 H, *m*-CHMes). ¹³C{¹H}-NMR (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.65 (s, CH₃), 21.34 (s, CH₃), 21.44 (s, CH₃), 21.50 (s, CH₃), 21.52 (s, CH₃), 21.67 (s, CH₃), 22.59 (s, CH₃), 23.14 (s, CH₃), 33.93 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.8$, $J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, C(CH₃)₃), 39.49 (dd, C(CH₃)₃), 118.99 (s, CH), 122.61 (d, $J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz), 124.87 (s, CH), 127.68 (s, CH), 128.22 (s, CH), 128.92 (s, CH), 128.96 (s, CH), 129.37 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.54 (s, CH), 129.69 (s, CH), 130.22 (s, CH), 131.09 (s, CH), 131.28 (s, CH), 131.84 (s, CH), 136.11 (s), 136.25 (s), 136.57 (s), 136.75 (s), 136.78 (s), 136.83 (s), 136.99 (s), 137.09 (s), 137.17 (s), 137.25 (s), 137.41 (s), 137.46 (s), 137.55 (s), 138.17 (s), 137.88 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz), 142.31 (s), 145.89 (s). ³¹P-NMR (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): Intermediat-AMX-Spinsystem: 218.1 ($J_{\text{AM}} = 23.2$, $J_{\text{AX}} = 18.5$ Hz), 259.7 ($J_{\text{AM}} = 23.2$, $J_{\text{MX}} = 190.1$ Hz), 358.4 ($J_{\text{MX}} = 190.1$, $J_{\text{AX}} = 18.5$ Hz). Produkt-AMX-Spinsystem: -62.1 ($J_{\text{AM}} = 125.6$, $J_{\text{AX}} = 13.2$ Hz), -23.6 ($J_{\text{AM}} = 125.6$, $J_{\text{MX}} = 26.2$ Hz), -316.2 ($J_{\text{MX}} = 26.2$, $J_{\text{AX}} = 13.2$ Hz). IR (ATR, cm⁻¹): 3028 (vw), 2951 (m), 2914 (m), 2854 (w), 2729 (vw), 1610 (m), 1574 (w), 1479 (w), 1450 (s), 1435 (s), 1406 (s), 1375 (m), 1358 (w), 1259 (vw), 1225 (s), 1190 (sh), 1184 (s), 1163 (vw), 1080 (m), 1032 (m), 1007 (w), 987 (vw), 947 (w), 930 (w), 877 (m), 868 (vw), 847 (vs), 800 (m), 781 (w), 768 (w), 748 (m), 714 (w), 673 (s), 596 (w), 577 (vw), 561 (w), 550 (vw), 542 (vw), 528 (vw). Raman (632 nm, cm⁻¹): 3043 (12), 3002 (22), 2917 (44), 2856 (13), 2727 (5), 1611 (32), 1583 (34), 1568 (16), 1480 (15), 1435 (30), 1417 (84), 1380 (27), 1376 (28), 1301 (96), 1286 (100), 1266 (24), 1245 (17), 1233 (12), 1187 (7), 1164 (8), 1098 (9), 1085 (40), 1004 (32), 986 (71), 960 (3), 943 (6), 916 (3), 907 (2), 862 (9), 844 (9), 835 (38), 799 (21), 787 (5), 777 (2), 771 (2), 754 (18), 735 (13), 674 (16), 649 (10), 628 (1), 601 (4), 592 (5), 575 (29), 571 (55), 555 (44), 536 (10), 519 (45), 507 (15), 490 (3), 474 (6), 447 (1), 413 (17), 389 (9), 381 (7), 372 (4), 332 (11), 281 (7), 264 (9), 250 (7), 229 (32). MS (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (14) [TerNH₃]⁺, 490 (8) [M-TerN+H]⁺, 716 (13) [(TerNP)₂]⁺, 817 (100) [M]⁺, 873 (8) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.40 Darstellung von [(TerNP)₂PC^tBu·AuCl] (35)

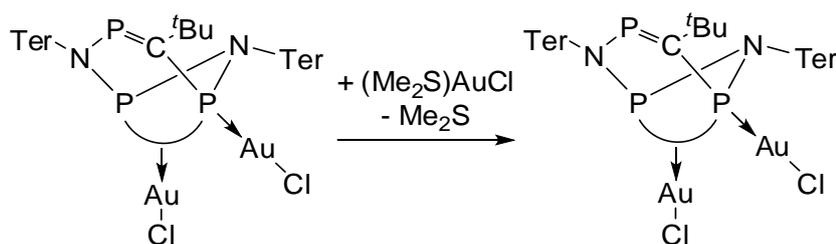


[Ter₂N₂P₂PC^tBu] (101/102 mg, 0.124/0.125 mmol) und (Me₂S)AuCl (36/73 mg, 0.122/0.248 mmol) wurden als Feststoffe vermengt. Die Mischung wurde in Benzol (8 ml) gelöst, wodurch die Farbe der Lösung etwas dunkler gelb wurde, und weitere 30 min gerührt. Die Lösung wurde eingengt bis Kristallisation einsetzte und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (64/109 mg, 0.061/0.085 mmol, 49/68%).

Mp. 124 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 63.29 (62.85), H 5.81 (5.81), N 2.51 (2.48). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.05 (s, 9 H, ^tBu), 1.15 (s, 3 H, CH₃), 1.93 (s, 9 H, CH₃), 2.12 (s, 6 H, CH₃), 2.23 (s, 9 H, CH₃), 2.30 (s, 6 H, CH₃), 2.42 (s, 3 H, CH₃), 6.55 (dd, *J*_{HH} = 1.3, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 1 H, *p*-CH), 6.64 (s, 1 H, *m*-CH_{Mes}), 6.65 (dd, *J*_{HH} = 1.8, *J*_{HH} = 7.3 Hz, 1 H, *p*-CH), 6.71-6.77 (m, 4 H, CH), 6.85-6.98 (m, 6 H, CH), 7.05 (s, 1 H, *m*-CH_{Mes}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.65 (s, CH₃), 21.32 (s, CH₃), 21.49 (s, CH₃), 21.99 (s, CH₃), 22.10 (s, CH₃), 22.29 (s, CH₃), 22.44 (s, CH₃), 22.49 (s, CH₃), 34.85 (dd, *J*_{CP} = 14.2, *J*_{CP} = 10.5 Hz, C(CH₃)₃), 40.68 (dd, *J*_{CP} = 22, *J*_{CP} = 26 Hz, C(CH₃)₃), 124.77 (s, CH), 127.77 (s, CH), 128.22 (s, CH), 128.51 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.80 (d, *J*_{CP} = 1.8 Hz, CH), 129.93 (s, CH), 131.26 (s, CH), 131.82 (s, CH), 131.88 (s, CH), 135.72 (d, *J*_{CP} = 3.2 Hz), 136.03 (s), 136.83 (s), 136.93 (s), 137.39 (s), 137.66 (s), 137.80 (s), 137.83 (d, *J*_{CP} = 10.4 Hz), 139.40 (d, *J*_{CP} = 1.1 Hz), 142.26 (s). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): AMX-Spinsystem -21.15 (dd, *J*_{PP} = 26.0, *J*_{PP} = 10.4 Hz, AuPC), +9.50 (dd, *J*_{PP} = 5.5, *J*_{PP} = 10.4 Hz, NPN), 334.22 (dd, *J*_{PP} = 26.0, *J*_{PP} = 5.5 Hz, NPC). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3090 (vw), 3034 (vw), 2951 (m), 2914 (m), 2854 (w), 2729 (vw), 1610 (m), 1574 (w), 1479 (w), 1452 (m), 1437 (m), 1404 (s), 1373 (m), 1362 (w), 1306 (vw), 1271 (vw), 1221 (s), 1180 (s), 1163 (w), 1080 (s), 1032 (m), 1007 (w), 962 (w), 916 (w), 883 (m), 850 (s), 802 (sh), 795 (m), 773 (vw), 754 (w), 737 (vw), 702 (w), 675 (vs), 652 (w), 596 (m), 577 (w), 559 (w), 552 (w), 534 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3058 (18), 3011 (8), 2944 (15), 2913 (44), 2853 (13), 2730 (4), 1607 (43), 1575 (28), 1479 (12), 1433 (16), 1406 (14), 1376 (23), 1300 (80), 1276 (9), 1226 (9), 1176 (18), 1160 (7), 1089 (23), 1079 (32), 1001 (28), 987 (92), 978 (6), 942

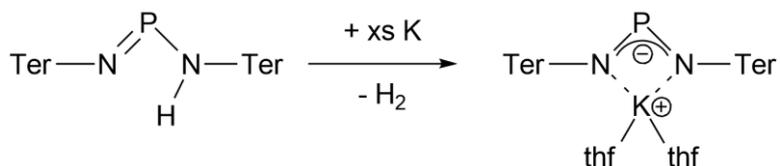
(10), 915 (4), 875 (6), 862 (8), 848 (5), 826 (3) 786 (9), 736 (25), 697 (5), 648 (6), 602 (6), 588 (15), 573 (100), 547 (42), 528 (13), 518 (28), 508 (56), 481 (20), 471 (10), 455 (8), 441 (17), 409 (56), 393 (19), 376 (32), 357 (7), 334 (12), 292 (42), 284 (23), 248 (34), 230 (32), 199 (18). **MS** (ESI-TOF, pos., Isobutan) *m/z* (%): 1013.35688 [M-Cl]⁺, 1071.31583 [M-Cl+C₄H₉]⁺.

5.4.41 Darstellung von [(TerNP)₂PC^tBu-2AuCl] (36)



Mp. 137 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 58.56 (57.15), H 5.90 (5.18), N 2.32 (1.80). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 0.99 (s, 3 H, CH₃), 1.20 (s, 9 H, ^tBu), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.85 (s, 3 H, CH₃), 2.09 (s, 3 H, CH₃), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 6 H, CH₃), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 2.32 (s, 3 H, CH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 2.51 (s, 3 H, CH₃), 6.40 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.52 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.54-6.67 (m, 4 H, CH), 6.81 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.84-6.93 (m, 6 H, CH), 6.99 (s, 1 H, CH_{Mes}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): -. **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): AMX-Spinsystem -11.62 (dd, *J*_{PP} = 26, *J*_{PP} = 5 Hz, AuPC), +11.15 (dd, *J*_{PP} = 5, *J*_{PP} = 20 Hz, NPN), 328.74 (dd, *J*_{PP} = 20, *J*_{PP} = 26 Hz, NPC). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2953 (m), 2916 (m), 2854 (w), 2731 (vw), 1610 (m), 1570 (w), 1485 (w), 1452 (m), 1435 (m), 1400 (s), 1375 (m), 1363 (w), 1329 (vw), 1306 (w), 1225 (s), 1207 (m), 1190 (vw), 1173 (m), 1161 (m), 1082 (m), 1070 (m), 1028 (w), 1003 (vw), 991 (vw), 972 (m), 949 (w), 941 (w), 897 (w), 862 (s), 849 (s), 837 (m), 810 (vw), 798 (vs), 773 (vw), 764 (w), 746 (m), 717 (vw), 706 (m), 683 (w), 648 w), 592 (w), 577 (w), 557 (w), 550 (vw), 532 (s). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3074 (6), 3037 (5), 3004 (4), 2952 (8), 2912 (30), 2888 (17), 2852 (7), 2729 (3), 1609 (4), 1573 (23), 1550 (6), 1481 (4), 1431 (8), 1399 (15), 1377 (13), 1303 (26), 1279 (9), 1227 (22), 1218 (31), 1204 (15), 1186 (7), 1174 (5), 1160 (6), 1093 (14), 1080 (11), 1026 (2), 1002 (8), 964 (2), 941 (100), 864 (6), 790 (7), 770 (1), 735 (12), 728 (4), 679 (1), 659 (2), 647 (5), 590 (15), 575 (36), 567 (23), 554 (41), 529 (20), 510 (39), 503 (4), 497 (6), 485 (8), 467 (4), 448 (15), 524 (2), 414 (4), 401 (11), 373 (6), 346 (3), 329 (5), 322 (5), 295 (9), 283 (12), 256 (8), 233 (15), 215 (8), 198 (5). **MS** (ESI-TOF, pos., Isobutan) *m/z* (%): 1285.28363, 1103.30455, 1013.35577, 680.31086, 382.25348, 197.07871.

5.4.42 Darstellung von [(TerN)₂P]K (37, 37·DME, 37·THF)



Eine Lösung von 1105 mg (1.61 mmol) [TerNPN(H)Ter] in 15 ml wurde zu 185 mg Kalium bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt, aber keine Reaktionen wurde beobachtet. 10 ml THF wurden hinzugefügt und die Mischung bei 90 °C für weitere 24 h gerührt. Die Farbe der Lösung blieb im wesentlichen unverändert, jedoch zeigte die Reaktionskontrolle durch ³¹P-NMR-Spektroskopie vollständigen Umsatz. Die Lösung wurde filtriert und bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Nach dreitägiger Lagerung im Kühlschrank wurden gelbliche Kristalle des Produkts erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (811 mg, 0.933 mmol, 58%)

Einkristalle für röntgendiffraktometrische Untersuchung wurden durch Überschichten einer Lösung von 110 mg in 3 ml DME mit 20 ml Pentan erhalten.

Die Reaktion kann auch ohne Zusatz eines Ethers in Benzol oder Toluol durchgeführt werden (3 Tage mit Kalium unter Rückfluss erhitzen), jedoch wird die Ausbeute verschlechtert, da es zu Nebenreaktionen kommt. Auf diese Weise kann solvatfreies [(TerN)₂P]K erhalten werden.

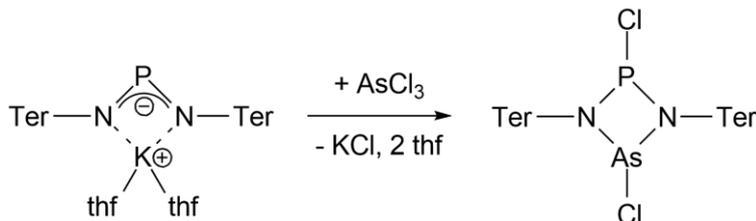
Mp. 226 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 77.21 (77.38), H 7.40 (7.65), N 3.75 (3.22). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.41 (m, 8 H, OCCH₂), 2.03 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.26 (s, 12 H, *p*-CH₃), 3.57 (m, 8 H, OCH₂), 6.73 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.83-6.97 (m, 6 H, *m/p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.36 (s, *o*-CH₃), 21.41 (s, *o*-CH₃), 21.73 (s, *p*-CH₃), 26.09 (s, OCCH₂), 68.16 (s, OCH₂), 119.71 (s, CH), 126.02 (s, CH), 128.89 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.53 (s, CH), 129.66 (s, CH), 133.22 (d, *J*_{CP} = 7.8 Hz), 135.29 (s), 135.56 (s), 136.84 (d, *J*_{CP} = 1.8 Hz), 137.16 (d, *J*_{CP} = 1.4 Hz), 137.41 (s), 138.22 (s), 140.12 (s), 141.85 (s), 149.35 (d, *J*_{CP} = 17.6 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 322.3 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3030 (vw), 2947 (w), 2914 (w), 2854 (w), 2729 (vw), 1610 (w), 1578 (w), 1485 (w), 1433 (sh), 1417 (m), 1398 (s), 1375 (m), 1306 (vw), 1259 (m), 1244 (m), 1234 (m), 1182 (vw), 1155 (vw), 1134 (w), 1080 (m), 1055 (w), 1030 (vw), 1011 (m), 993 (w), 978 (vw), 949 (vw), 905 (w), 847 (m), 810 (vw), 791 (w), 777 (vw), 752 (m), 741 (w), 696 (vw), 652 (m), 600 (w), 563 (w), 550 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3014 (1), 2916 (9),

2854 (3), 2726 (2), 1611 (10), 1582 (40), 1483 (5), 1417 (100), 1378 (5), 1303 (96), 1284 (26), 1269 (15), 1240 (17), 1182 (13), 1155 (14), 1086 (35), 1006 (33), 978 (53), 946 (9), 810 (9), 792 (20), 776 (13), 763 (15), 750 (23), 652 (18), 601 (10), 580 (14), 556 (16), 546 (13), 523 (11), 504 (6), 491 (8), 479 (6), 416 (6), 379 (12), 335 (4), 261 (5), 237 (6), 214 (5), 181 (7). **MS** (CI, neg., Isobutan) *m/z* (%): 686 [Ter₂N₂P]⁻, 778 (4).

[(TerN)₂P]K · dme

¹H-NMR (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.04 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.29 (s, 12 H, *p*-CH₃), 2.95 (br s, 6 H, *o*-CH₃), 3.00 (br s, 4 H, O-CH₂), 6.78 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.86-6.96 (m, 6 H, *m/p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.39 (s, *o*-CH₃), 21.44 (s, *o*-CH₃), 21.82 (s, *p*-CH₃), 59.25 (s, OCH₃), 71.88 (s, OCH₂), 119.55 (s, CH), 128.95 (s, CH), 129.40 (s, CH), 129.96 (s, CH), 133.35 (d, *J*_{CP} = 7.7 Hz), 135.12 (s), 135.47 (s), 136.22 (s), 136.80 (s), 137.13 (s), 137.26 (s), 137.42 (s), 141.80 (s), 149.51 (d, *J*_{CP} = 17.6 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 321.4 (s).

5.4.43 Darstellung von [ClP(μ-NTer)₂AsCl] (39)

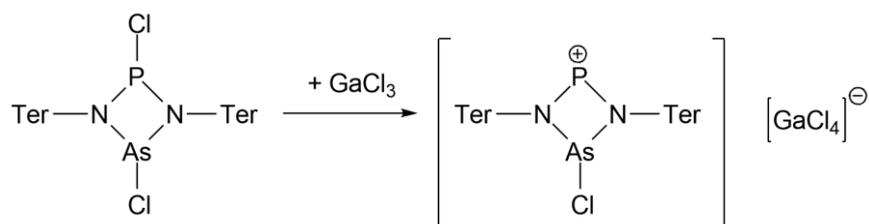


Zu einer gerührten Suspension von [(TerN)₂P]K·2THF (1898 mg, 2.18 mmol) in Et₂O wurde AsCl₃ (720 mg, 3.97 mmol) bei -90 °C innerhalb von 5 min zugetropft. Die Suspension wurde unter kontinuierlichem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und 4 Stunden nachgerührt. Währenddessen nahm die ursprünglich intensiv gelbe Lösung ein champagnerfarbiges Aussehen an. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert und mit 10 ml Benzol nachgewaschen. Das Extrakt wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt (ca. 4 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch blassgelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (1229 mg, 1.48 mmol, 68%).

Mp. 235 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 69.09 (69.32), H 5.94 (6.06), N 3.41 (3.29). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): *cis/trans* ≈ 16/84; *cis*: 1.92 (s, 12 H, *o*-CH₃), 1.95 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.38 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.73 (d, 4 H, *m*-CH), 6.80 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.94 (t, 2 H, *p*-CH);

trans: 1.89 (s, 12 H, *o*-CH₃), 1.99 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.46 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.71 (d, 12 H, *m*-CH), 6.83 (s, 12 H, *m*-CH_{Mes}), 6.99 (t, 12 H, *p*-CH). ¹³C{¹H}-NMR (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.73 (s, CH₃), 20.93 (s, CH₃), 21.13 (s, CH₃), 21.21 (s, CH₃), 21.52 (s, CH₃), 21.73 (s, CH₃), 122.39 (s, CH), 123.44 (s, CH), 129.21 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH), 130.87 (s, CH), 130.94 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz), 135.31 (d, *J*_{CP} = 3.2 Hz), 136.75 (s), 138.49 (d, *J*_{CP} = 1.8 Hz), 138.95 (s), 139.12 (d, *J*_{CP} = 5.5 Hz). ³¹P-NMR (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 242.9 (s, *cis*), 268.8 (s, *trans*). IR (ATR, cm⁻¹): 3064 (vw), 3037 (vw), 2951 (vw), 2916 (w), 2852 (w), 2731 (vw), 1610 (w), 1576 (w), 1481 (vw), 1452 (w), 1437 (sh), 1406 (s), 1377 (m), 1309 (vw), 1223 (s), 1188 (vw), 1101 (vw), 1082 (m), 1032 (w), 1014 (vw), 1003 (w), 986 (vw), 955 (w), 945 (vw), 897 (s), 854 (sh), 845 (s), 795 (s), 761 (w), 750 (s), 739 (sh), 694 (vw), 683 (m), 644 (w), 590 (w), 571 (w), 559 (w), 547 (w), 540 (w). Raman (632 nm, cm⁻¹): 3065 (9), 3039 (18), 3017 (17), 2976 (11), 2944 (15), 2916 (46), 2855 (12), 2731 (5), 1608 (52), 1575 (56), 1478 (16), 1414 (51), 1376 (23), 1300 (93), 1273 (64), 1243 (15), 1186 (16), 1161 (16), 1097 (21), 1084 (32), 1026 (11), 1002 (33), 953 (13), 940 (18), 901 (5), 868 (4), 944 (5), 808 (4), 783 (3), 734 (36), 691 (10), 642 (4), 627 (5), 570 (87), 556 (45), 534 (16), 518 (25), 509 (17), 496 (9), 480 (11), 463 (15), 441 (100), 427 (19), 409 (7), 375 (18), 348 (9), 326 (61), 310 (20), 272 (22), 255 (13), 235 (20), 226 (17), 209 (17). MS (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 760 (7) [Ter₂N₂PAs]⁺, 795 (100) [Ter₂N₂PAsCl]⁺, 830 (43) [M]⁺, 851 (2), 887 (1) [M+C₄H₉]⁺.

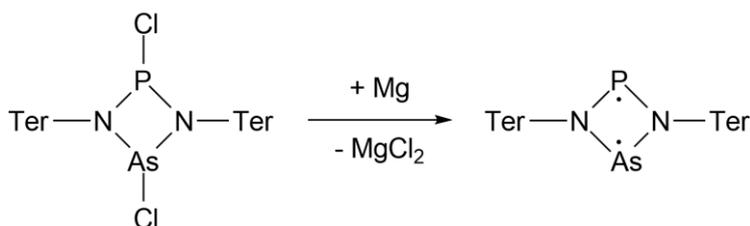
5.4.44 Darstellung von [P(μ-NTer)₂AsCl][GaCl₄] (40)



Zu einer gerührten Lösung von 163 mg (0.196 mmol) [ClP(μ-NTer)₂AsCl] in Dichlormethan (3 ml) wurde eine Lösung von 38 mg GaCl₃ (0.216 mmol) in 1 ml Dichloromethan tropfenweise bei –80 °C hinzugegeben. Die Lösung wurde sofort rot und wurde weitere 30 min bei –80 °C gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach dreistündigem Rühren wurde sie auf ca. 0.5 ml eingengt und über Nacht bei –25 °C gelagert, wodurch rote Kristalle gebildet wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (165 mg, 0.164 mmol, 84%).

Mp. 214 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 56.61 (57.20), H 5.41 (5.00), N 2.90 (2.78). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.87 (s, 12 H, *o*-CH₃), 1.89 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.42 (s, 12 H, *p*-CH₃), 7.02 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 7.11 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4 H, *o*-CH), 7.37 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.70 (d, J_{CP} = 0.9 Hz, CH₃), 20.86 (d, J_{CP} = 0.7 Hz, CH₃), 21.69 (s, CH₃), 128.35 (s, CH), 130.96 (s, CH), 131.20 (s, CH), 131.52 (s, CH), 131.95 (d, J_{CP} = 3.7 Hz), 133.40 (d, J_{CP} = 3.7 Hz), 134.42 (d, J_{CP} = 3.2 Hz), 138.04 (d, J_{CP} = 4.6 Hz), 138.70 (d, J_{CP} = 4.1 Hz), 142.00 (s). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 385.1 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3024 (vw), 2978 (vw), 2949 (w), 2918 (w), 2854 (w), 2735 (vw), 1608 (m), 1566 (vw), 1452 (m), 1443 (sh), 1410 (m), 1377 (m), 1298 (w), 1269 (w), 1221 (s), 1188 (vw), 1163 (w), 1107 (vw), 1074 (w), 1032 (w), 1005 (vw), 993 (w), 955 (m), 939 (w), 893 (w), 847 (s), 804 (m), 770 (m), 752 (m), 687 (w), 658 (w), 588 (w), 573 (vw), 567 (w), 548 (w), 532 (w). **Raman** (473 nm, cm⁻¹): 1575 (25), 1408 (60), 1269 (82), 1075 (15), 999 (21), 988 (54), 842 (100), 773 (28), 493 (19), 407 (15), 371 (14), 314 (25).

5.4.45 Darstellung von [P(μ-NTer)₂As] (41)

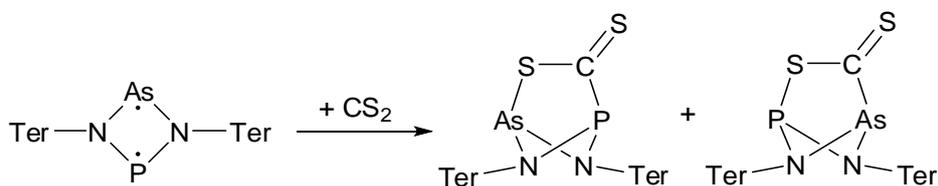


Eine Lösung von [ClP(μ-NTer)₂AsCl] (182 mg, 0.219 mmol) in THF (8 ml) wurde zu Magnesiumspänen (80 mg) gegeben. Die Mischung wurde mit einem Glasrührfisch über Nacht gerührt. Währenddessen nahm die anfangs blassgelbe Lösung einen tiefvioletten Farbton an. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol in zwei Portionen (3 und 1 ml) extrahiert und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde eingedunstet, bis Kristallisation einsetzten (ca. 0.5 ml), und über Nacht stehen gelassen, wodurch violette Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (136 mg, 0.179 mmol, 82%).

Mp. 210 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 75.03 (75.78), H 6.84 (6.62), N 3.41 (3.68). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.06 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.27 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.70 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.85-6.90 (m, 6 H, *o/m*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.61 (d, J_{CP} = 1.8 Hz, *o*-CH₃), 21.85 (s, *p*-CH₃), 119.01 (s, CH), 123.72 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.19 (s, CH), 129.27 (s, CH), 129.40 (s, CH), 129.54 (s, CH), 130.52 (s, CH), 131.42 (d,

$J_{\text{CP}} = 3.2 \text{ Hz}$), 135.90 (d, $J_{\text{CP}} = 3.2 \text{ Hz}$), 136.25 (s), 137.26 (s), 137.42 (s), 138.17 (s), 138.79 (d, $J_{\text{CP}} = 3.7 \text{ Hz}$), 141.74 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8 \text{ Hz}$). **^{31}P -NMR** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 268.8 (s). **UV/vis**: λ_{max} (nm): 550, 376. **IR** (ATR, cm^{-1}): 2997 (vw), 2945 (vw), 2914 (w), 2852 (w), 2727 (vw), 1610 (m), 1580 (w), 1485 (w), 1446 (m), 1410 (s), 1373 (m), 1236 (s), 1223 (s), 1188 (vw), 1161 (vw), 1078 (m), 1030 (m), 1007 (w), 976 (w), 948 (w), 933 (w), 910 (m), 887 (w), 845 (s), 797 (m), 771 (w), 754 (s), 702 (w), 677 (m), 650 (vw), 629 (w), 588 (w), 567 (w), 557 (w), 536 (vw). **Raman** (784 nm, cm^{-1}): 2919 (2), 2856 (1), 2730 (1), 1610 (6), 1579 (13), 1482 (2), 1420 (27), 1378 (8), 1303 (26), 1285 (40), 1187 (7), 1157 (3), 1085 (14), 1005 (7), 959 (2), 942 (1), 915 (2), 845 (4), 819 (30), 794 (7), 769 (11), 762 (22), 746 (19), 733 (8), 692 (28), 676 (5), 651 (6), 587 (19), 571 (48), 557 (29), 548 (11), 521 (13), 508 (11), 480 (38), 434 (100), 416 (35), 376 (8), 352 (21), 330 (5), 299 (32), 277 (6), 252 (16), 232 (17), 212 (62), 197 (19), 168 (66). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (80) $[\text{TerNH}_3]^+$, 372 (15), 386 (12) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 671 (13), 686 (42) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PH}]^+$, 705 (25), 760 (100) $[\text{M}]^+$, 793 (23).

5.4.46 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PAsCS}_2]$ (42)

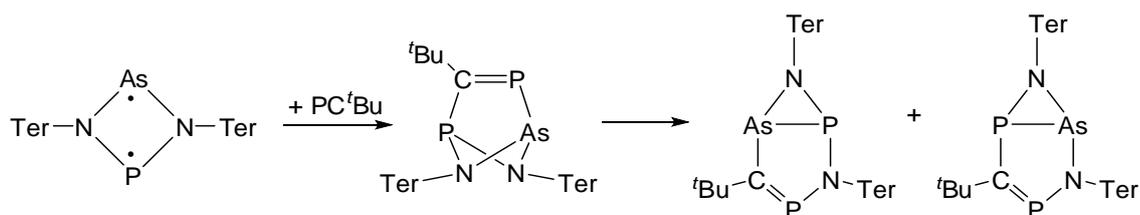


105 mg (0.138 mmol) des violetten $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{As}]$ wurden in 3 ml THF gelöst und $14 \mu\text{l}$ ($\approx 17 \text{ mg}$, 0.223 mmol) CS_2 wurden per Mikroliterspritze hinzugegeben. Die Farbe der Lösung schlug sofort zu grün um und wurde noch 10 min gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen (4 ml). Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt (ca. 0.5 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch grüne Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (82 mg, 0.098 mmol, 71%).

Mp. 208 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 70.28 (70.32), H 6.31 (6.02), N 3.34 (3.35), S 7.01 (7.66). **^1H -NMR** (298 K, C_6D_6 , 500 MHz): 2.05 (s, 24 H, $o\text{-CH}_3$), 2.28 (s, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 6.62–6.73 (m, 6 H, $m\text{-}p\text{-CH}$), 6.76 (s, 8 H, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.52 (s, $o\text{-CH}_3$), 21.87 (s, $o\text{-CH}_3$), 121.99 (s, CH), 128.22 (s), 129.34 (s, CH), 129.91 (s, CH), 130.61 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8 \text{ Hz}$), 131.05 (s, CH), 135.87 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7 \text{ Hz}$), 137.46 (s), 138.48 (s),

138.60 (d, $J_{CP} = 1.8$ Hz), 138.75 (s), 139.52 (d, $J_{CP} = 4.6$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 191.4 (s, As-S-Isomer), 277.7 (s, P-S-Isomer), Verhältnis $\approx 7:1$. **IR** (ATR, cm^{-1}): 2995 (vw), 2960 (w), 2947 (w), 2912 (m), 2850 (w), 2729 (vw), 1608 (m), 1579 (w), 1481 (w), 1452 (m), 1435 (m), 1402 (s), 1373 (m), 1259 (m), 1240 (vw), 1221 (s), 1188 (vw), 1157 (vw), 1078 (s), 1028 (m), 1016 (sh), 947 (vw), 887 (m), 845 (m), 823 (m), 804 (w), 793 (s), 754 (s), 737 (w), 694 (vw), 675 (m), 646 (w), 588 (w), 571 (w), 561 (vw), 550 (w), 542 (w), 534 (vw). **Raman** (473 nm, cm^{-1}): 3058 (15), 3019 (5), 2951 (14), 2920 (51), 2859 (10), 2734 (11), 1610 (49), 1578 (74), 1479 (27), 1414 (69), 1377 (33), 1301 (84), 1278 (62), 1245 (19), 1219 (18), 1184 (13), 1157 (12), 1079 (100, C=S), 1000 (16), 940 (9), 891 (7), 829 (10), 760 (36), 731 (14), 688 (4), 669 (6), 643 (4), 569 (31), 551 (18), 493 (9), 444 (29), 434 (34), 415 (12), 368 (2), 346 (2), 311 (5), 296 (4), 261 (31).

5.4.47 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PAsPC}^t\text{Bu}]$ (**43**, **44**)



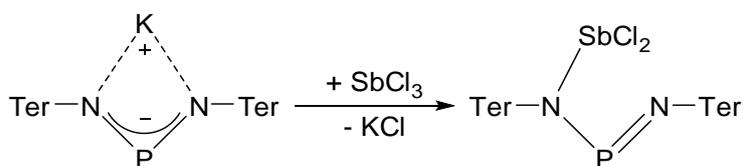
Zu einer gerührten Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{As}]$ (120 mg, 0.158 mmol) in 4 ml Benzol wurde ein Überschuss (20 μl) an PC^tBu per Mikroliterspritze hinzugegeben. Die Lösung nahm sofort einen roten Farbton an und wurde über Nacht gerührt, woraufhin sie zu gelb umschlug. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand wieder in Benzol (5 ml) aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht unberührt gelassen wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum entfernt (51 mg, 0.059 mmol, 37%).

Spektroskopische Daten des roten Intermediats (**43**): **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250 MHz): 1.26 (s, ^tBu), 2.12 (s, CH_3), 2.16 (s, CH_3), 2.36 (s, CH_3), 6.59 (s, CH_{Mes}). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 206.0 (NPN), 340.2 (AB, $^2J_{PP} = 10.9$ Hz, AsPC).

44. EA gefunden (ber.): C 73.47 (73.94), H 7.39 (6.91), N 3.42 (3.25). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250 MHz): 1.05 (d, $J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz), 1.69 (s, CH_3), 1.87 (s, CH_3), 2.04 (s, CH_3), 2.20 (s, CH_3), 2.22 (s, CH_3), 2.28 (s, CH_3), 2.32 (s, CH_3), 6.50 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.70 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.74 (d, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $m\text{-CH}$), 6.79 (s, 2 H, CH_{Mes}), 6.82-6.86 (m, 2 H), 6.87 (s, 2 H,

CH_{Mes}), 6.90 (s, 2 H, CH_{Mes}), 6.92-6.97 (m, 1 H), 7.01 (t, $J_{HH} = 7.5$ Hz, 1 H, $p-CH$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 20.65 (s, CH_3), 21.46 (s, CH_3), 21.68 (s, CH_3), 21.76 (s, CH_3), 21.91 (s, CH_3), 22.31 (s, CH_3), 22.54 (s, CH_3), 22.58 (s, CH_3), 22.89 (s, CH_3), 23.02 (s, CH_3), 23.22 (s, CH_3), 23.37 (s, CH_3), 31.64 (d, $J_{CP} = 6.4$ Hz, $C(CH_3)_3$), 34.53 (d, $J_{CP} = 14.6$ Hz, $C(CH_3)_3$), 118.99 (s, CH), 119.66 (s, CH), 123.40 (s, CH), 124.58 (s, CH), 126.42 (s), 126.64 (s), 127.77 (s, CH), 128.23 (s, CH), 128.78 (s, CH), 129.15 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.47 (s, CH), 129.55 (s, CH), 130.18 (s, CH), 131.13 (s, CH), 131.34 (s, CH), 131.75 (s, CH), 131.82 (s, CH), 135.73 (s), 136.58 (s), 136.87 (s), 137.01 (s), 137.14 (s), 137.46 (d, $J_{CP} = 5.4$ Hz), 138.93 (s), 139.27 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz), 142.00 (s), 143.22 (s), 147.07 (d, $J_{CP} = 4.1$ Hz), 207.58 (d, $^1J_{CP} = 63.6$ Hz, AsCP). ^{31}P -NMR (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): +0.3 (NPN), +296.5 (AB, $^2J_{PP} = 23.4$ Hz, NPC, As-C-Isomer), -20.2 (AsPC), +331.7 (AB, $^2J_{PP} = 15.6$ Hz, NPC, P-C-Isomer), Verhältnis der Isomere $\approx 10:1$.

5.4.48 Darstellung von $[Ter_2N_2PSbCl_2]$ (45)

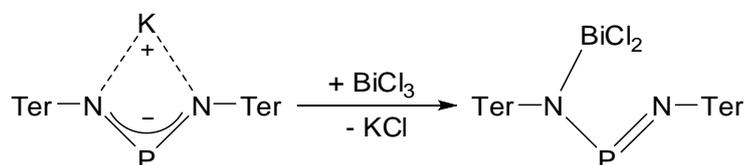


225 mg $[(TerN)_2P]K \cdot 2THF$ (0.259 mmol) wurden in 5 ml Toluol gelöst. Zu der gelben Lösung wurde eine Lösung von 60 mg $SbCl_3$ (0.263 mmol) in 3 ml Toluol hinzugegeben. Die Lösung wurde nach wenigen Minuten trüb und wurde für weitere 3 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Kieselgur filtriert und der Rückstand mit 3 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde eingedunstet, bis Kristallisation einsetzte (ca. 1 ml) und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (163 mg, 0.186 mmol, 72%).

Mp. 215 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 65.03 (65.62), H 5.78 (5.74), N 3.26 (3.19). 1H -NMR (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 2.08 (s, 24 H, $o-CH_3$), 2.24 (s, 12 H, $p-CH_3$), 6.81 (s, 8 H, $m-CH_{Mes}$), 6.83-6.91 (m, 6 H, CH). ^{31}P -NMR (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 331.5 (br s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2943 (w), 12914 (m), 2852 (w), 2731 (vw), 1610 (m), 1574 (w), 1481 (w), 1435 (m), 1404 (s), 1377 (m), 1288 (w), 1265 (vw), 1223 (vs), 1186 (w), 1159 (vw), 1099 (vw), 1080 (m), 1032 (w), 1009 (m), 964 (m), 941 (w), 895 (w), 847 (s), 827 (m), 796 (s), 777 (vw),

766 (w), 754 (s), 737 (m), 675 (m), 652 (vw), 625 (w), 598 (w), 565 (w), 548 (w), 538 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3048 (8), 3015 (7), 2917 (19), 2857 (5), 2734 (2), 1610 (12), 1579 (16), 1480 (5), 1413 (49), 1379 (9), 1342 (3), 1300 (37), 1288 (100), 1251 (6), 1185 (4), 1165 (4), 1159 (4), 1088 (13), 1009 (9), 969 (3), 943 (4), 825 (5), 795 (3), 787 (2), 757 (4), 739 (5), 674 (6), 595 (3), 576 (22), 556 (18), 538 (3), 522 (4), 515 (4), 485 (1), 475 (1), 419 (8), 396 (8), 380 (4), 336 (24), 308 (5), 279 (11), 269 (12), 244 (6), 232 (5), 220 (4). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (70) $[\text{TerNH}_3]^+$, 386 (17) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 687 (44) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PH}]^+$, 705 (49) $[\text{M}]^+$, 743 (11) $[\text{M}]^+$, 823 (13) $[\text{M}]^+$, 843 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 861 (41), 878 (16) $[\text{M}]^+$.

5.4.49 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PBiCl}_2]$ (45Bi)

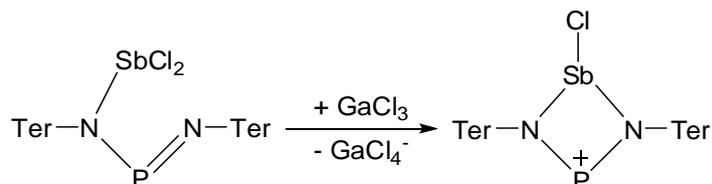


360 mg $[(\text{TerN})_2\text{P}]\text{K}\cdot\text{DME}$ (0.442 mmol) wurden mit 150 mg BiCl_3 (0.476 mmol) vermengt und mit 10 ml Benzol versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurde eine dunkelgelbe Suspension erhalten, die über Kieselgur filtriert und mit 5 ml Benzol nachgewaschen wurde. Das Filtrat wurde bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt (ca. 1.5 ml) und über Nacht stehen gelassen. Es wurden gelbe Kristalle erhalten, die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (271 mg, 0.281 mmol, 64%).

Mp. 270 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 59.43 (59.69), H 5.35 (5.22), N 2.78 (2.90). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 2.08 (s, 24 H, *o-CH*₃), 2.23 (s, 12 H, *o-CH*₃), 6.78 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 6.6$ Hz, 2 H, *p-CH*), 6.83 (s, 8 H, *m-CH_{\text{Mes}}*), 6.88 (m, 4 H, *m-CH*). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.50 (s, CH_3), 21.99 (s, CH_3), 22.04 (s, CH_3), 125.86 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.75 (s, CH), 130.15 (s, CH), 135.77 (s), 137.07 (s), 137.34 (s), 137.97 (s), 138.27 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz), 138.55 (s), 138.61 (s), 138.76 (s), 145.99 (s). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 340.3 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 540 (m), 563 (m), 597 (m), 624 (m), 676 (vs), 736 (m), 754 (s), 796 (s), 827 (s), 848 (s), 887 (w), 962 (m), 1010 (m), 1031 (m), 1079 (m), 1222 (s), 1259 (w), 1288 (m), 1375 (s), 1403 (s), 1436 (s), 1479 (m), 1573 (w), 1608 (m), 2730 (w), 2852 (w), 2914 (m), 2944 (m), 3031 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 115 (6), 139 (7), 228 (10), 253 (14), 262 (14), 295 (24), 302 (15), 338 (5), 376 (4), 385 (4), 413 (3), 509 (3), 552 (9), 562 (4), 571 (11), 593 (2), 648 (1), 665 (4), 735 (2), 755 (1), 764 (1), 794 (4), 820 (3), 941 (2),

964 (1), 972 (1), 1006 (6), 1083 (16), 1157 (2), 1181 (4), 1219 (11), 1252 (4), 1264 (6), 1286 (100), 1378 (5), 1411 (62), 1478 (4), 1579 (18), 1602 (3), 1610 (5), 2730 (1), 2853 (2), 2915 (8), 3008 (1), 3044 (2), 3069 (2). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 330 (17) [TerNH₃]⁺, 687 (35) [(TerNH)₂P]⁺, 743 (6), 929 (100) [M-Cl]⁺, 964 (15) [M]⁺.

5.4.50 Darstellung von [P(μ-NTer)₂SbCl][GaCl₄] (46)

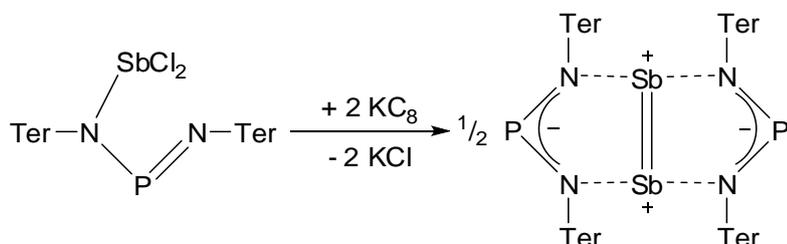


Zu einer Lösung von [Ter₂N₂PSbCl₂] (191 mg, 0.217 mmol) in Dichloromethane (4 ml) wurde eine Lösung von GaCl₃ (39 mg, 0.221 mmol) tropfenweise bei -80 °C hinzugegeben. Die anfangs gelbe Lösung nahm sofort einen roten Farbton an und wurde weitere 15 min bei der gleichen Temperatur gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Lösung wurde eingeengt, bis Kristallisation einsetzte (ca. 0.5 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch rote, nadelförmige Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (168 mg, 0.159 mmol, 73%). Kristalle für Einkristallröntgendiffraktometrische Untersuchung wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Dichlormethan zwischen 25 und 4 °C erhalten.

Mp. 258 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 54.53 (54.66), H 5.48 (4.78), N 2.93 (2.66). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.90 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.44 (s, 12 H, *p*-CH₃), 7.03 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4 H, *m*-CH), 7.06 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.62 (s, CH₃), 20.91 (s, CH₃), 21.65 (s, CH₃), 127.18 (s, CH), 131.05 (s, CH), 131.20 (s, CH), 131.48 (d, J_{CP} = 4.4 Hz), 131.54 (s, CH), 131.68 (s, CH), 133.89 3.3 (d, J_{CP} = 3.3 Hz), 133.93 (s), 134.74 (s), 138.59 (d, J_{CP} = 2.7 Hz), 139.26 (d, J_{CP} = 2.8 Hz), 142.08 (s). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 374.0 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2949 (vw), 2920 (w), 2856 (w), 2731 (vw), 1608 (m), 1564 (vw), 1477 (w), 1441 (m), 1410 (s), 1377 (m), 1296 (w), 1269 (vw), 1227 (s), 1140 (m), 1076 (m), 1028 (w), 1014 (m), 991 (w), 960 (s), 941 (w), 852 (sh), 841 (s), 804 (s), 768 (w), 754 (s), 739 (vw), 681 (m), 658 (w), 648 (m), 590 (m), 575 (w), 565 (m), 557 (w), 549 (m), 534 (m), 526 (w). **Raman** (632, 473 nm, cm⁻¹): -. **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 330 (100) [TerNH₃]⁺, 372 (10),

386 (24) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 687 (40) [Ter₂N₂PH₂]⁺, 705 (58), 761 (5), 823 (12), 843 (3) [Ter₂N₂PSbCl]⁺, 859 (34), 1029 (14).

5.4.51 Darstellung von [(Ter₂N₂PSb)₂] (47)

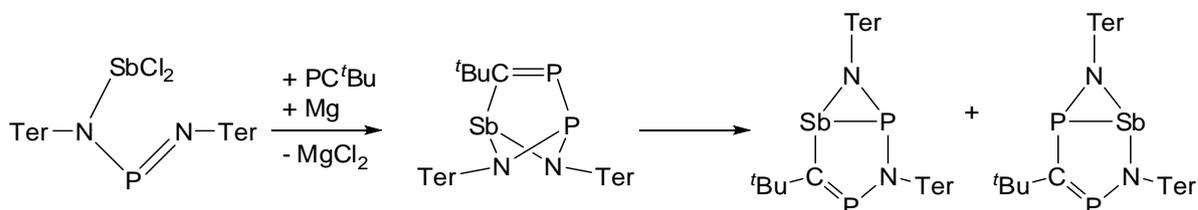


[Ter₂N₂PSbCl₂] (215 mg, 0.245 mmol) wurde in 5 ml Benzol unter Rühren mit Glasrührfisch gelöst. Zu der Lösung wurde KC₈ (70 mg, 0.518 mmol) über ein Schlenkrohr mit Kern in einer Portion hinzugegeben. Die Lösung nahm nach wenigen Minuten einen dunkelgrünen Farbton an und wurde zur Vervollständigung der Reaktion 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Filtration über Kieselgur und Nachwaschen mit 2 ml Benzol wurde das Filtrat eingeeengt (ca. 1 ml) und über Nacht stehen gelassen. Orange, blockförmige Kristalle wurden erhalten, die per Spritze von der Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet wurden (43 mg, 0.027 mmol, 22%).

Mp. 110 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 70.80 (70.98), H 6.98 (6.76), N 3.48 (3.45). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.03 (s, 48 H, *o*-CH₃), 2.25 (s, 24 H, *p*-CH₃), 6.72 (s, 16 H, *m*-CH_{Mes}), 6.80-6.93 (m, 12 H, *m*-/*p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.39 (s, *o*-CH₃), 21.71 (s, *p*-CH₃), 119.77 (s, CH), 128.31 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.56 (s, CH), 135.31 (s), 136.01 (s), 136.83 (s), 137.18 (s), 137.43 (s), 137.89 (s), 138.52 (s), 141.86 (s). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 326.0 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 551 (m), 559 (s), 599 (m), 624 (m), 649 (s), 657 (s), 675 (vs), 738 (s), 752 (s), 792 (vs), 813 (s), 842 (vs), 885 (m), 927 (m), 972 (m), 1006 (s), 1031 (m), 1085 (s), 1207 (s), 1263 (m), 1371 (s), 1400 (s), 1434 (s), 1479 (m), 1573 (w), 1610 (m), 2726 (w), 2852 (w), 2914 (m), 2946 (m), 2996 (w), 3033 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 227 (64), 232 (64), 266 (61), 329 (12), 342 (7), 386 (24), 400 (18), 420 (35), 496 (7), 509 (17), 525 (19), 559 (80), 575 (64), 581 (48), 599 (10), 650 (8), 661 (9), 742 (49), 752 (5), 765 (4), 779 (5), 795 (6), 804 (4), 824 (3), 879 (3), 909 (4), 947 (10), 962 (4), 982 (31), 993 (33), 1004 (16), 1015 (5), 1031 (3), 1096 (61), 1158 (9), 1166 (10), 1184 (12), 1205 (67), 1237 (100), 1245 (81), 1266 (20), 1279 (38), 1297 (59), 1305 (94), 1372 (23),

1380 (24), 1402 (77), 1435 (14), 1444 (14), 1479 (17), 1577 (39), 1612 (51), 2727 (6), 2853 (17), 2913 (62), 2945 (19), 3016 (20), 3038 (20), 3061 (18).

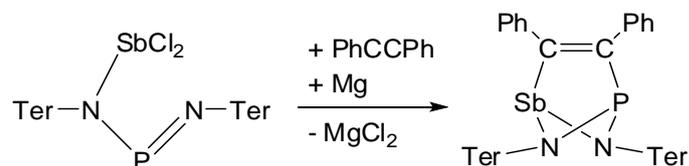
5.4.52 Darstellung von [Ter₂N₂PSbPC^tBu] (48, 49)



[Ter₂N₂PSbCl₂] (152 mg, 0.173 mmol) und Magnesiumspäne (80 mg) wurden in einen Kolben eingewogen. 5 ml THF wurden per Spritze und 50 μ l PC^tBu per Mikroliterspritze hinzugegeben und für 6 Stunden gerührt. Die anfangs gelbe Lösung nahm währenddessen eine dunkelrote Farbe an. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt, jedoch konnten nur Kristalle von 23P erhalten werden.

³¹P-NMR (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): **48** 389.1, 250.3 ppm ($J_{PP} = 218$ Hz); **49** AB-Spinsysteme: 333.8, 21.0 ppm, Kopplung nicht aufgelöst; 300.4, 1.0 ppm, ($J_{PP} = 20.8$ Hz).

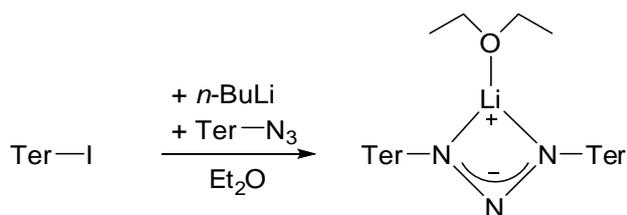
5.4.53 Darstellung von [Ter₂N₂PSbC₂Ph₂] (50)



[Ter₂N₂PSbCl₂] (180 mg, 0.205 mmol), Diphenylacetylen (53 mg) und Magnesiumspäne (80 mg) wurden in einen Kolben eingewogen. Zu der Mischung wurden 10 ml THF hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur mit einem Glasrührfisch gerührt. Die anfangs gelbe Lösung zeigte schnell einen Farbumschlag zu orange, aber auch die Bildung eines schwarzen Niederschlags. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol extrahiert (5 ml) und mit 3 ml Benzol nachgewaschen. Das Extrakt wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt (ca. 1 ml) und über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung oranger Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (82 mg, 0.083 mmol, 40%).

Mp. 231 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 68.93 (69.39), H 6.00 (5.64), N 2.86 (2.61). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.05 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.09 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.20 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.54 (s, 8 H, CH_{Mes}), 6.68 (s, 6 H, *m*-/*p*-CH), 6.82-7.23 (m, 10 H, CH_{Ph}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.76 (s, CH₃), 21.85 (s, CH₃), 21.96 (s, CH₃), 21.99 (s, CH₃), 118.47 (s, CH), 122.69 (s, CH), 124.29 (s), 127.02 (s, CH), 127.53 (s, CH), 129.09 (s, CH), 129.24 (s, CH), 139.65 (s, CH), 130.23 (s, CH), 131.04 (s, CH), 132.31 (s, CH), 134.15 (d, *J*_{CP} = 54.5 Hz), 137.20 (s), 137.47 (s, CH), 138.04 (s), 138.27 (s, CH), 138.32 (s, CH), 138.69 (s), 141.29 (d, *J*_{CP} = 54.5 Hz), 141.98 (d, *J*_{CP} = 54.5 Hz), 180.83 (d, *J*_{CP} = 54.5 Hz, PC), 183.95 (d, *J*_{CP} = 6.6 Hz, SbC). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 219.0 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3061 (vw), 3053 (vw), 2968 (w), 2937 (w), 2912 (m), 2852 (w), 2725 (vw), 1610 (m), 1601 (m), 1579 (w), 1572 (w), 1497 (m), 1489 (m), 1441 (s), 1398 (s), 1373 (s), 1306 (w), 1289 (w), 1225 (s), 1180 (w), 1157 (vw), 1149 (vw), 1101 (vw), 1080 (m), 1070 (m), 1026 (m), 1007 (w), 985 (m), 955 (vw), 947 (vw), 916 (m), 881 (s), 845 (s), 810 (w), 800 (w), 791 (w), 773 (m), 750 (vs), 723 (m), 668 (vs), 665 (m), 646 (w), 627 (w), 609 (w), 604 (w), 590 (w), 571 (w), 550 (w), 536 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 104 (10), 135 (8), 153 (36), 205 (10), 227 (12), 246 (24), 263 (8), 280 (6), 292 (11), 310 (8), 361 (7), 426 (33), 472 (2), 497 (3), 503 (3), 518 (4), 530 (10), 547 (12), 563 (26), 583 (39), 602 (14), 634 (4), 674 (4), 747 (9), 774 (4), 799 (3), 819 (2), 889 (4), 911 (7), 936 (9), 953 (6), 962 (4), 992 (5), 1006 (92), 1036 (18), 1099 (9), 1109 (9), 1157 (30), 1164 (29), 1188 (9), 1235 (17), 1243 (25), 1284 (19), 1312 (25), 1387 (16), 1407 (17), 1413 (18), 1445 (20), 1492 (7), 1529 (6), 1549 (100), 1594 (62), 2732 (24), 2737 (23), 2857 (4), 2920 (16), 2944 (6), 2977 (5), 3039 (8), 3063 (11), 3079 (5). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 330 (100) [TerNH₃]⁺2AsAs, 386 (17) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 687 (46) [(TerNH)₂P]⁺, 705 (61) [TerNH₃]⁺, 743 (16) [TerNH₃]⁺, 806 (5) [Ter₂N₂PSb]⁺, 987 (1) [M+H]⁺.

5.4.54 Darstellung von [Ter₂N₃]Li (51)

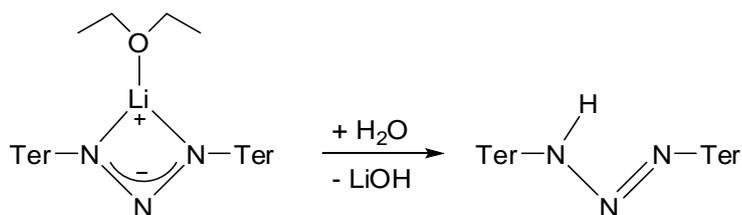


Zu einer Suspension von TerI (704 mg, 1.60 mmol) in 8 ml Et₂O wurde *n*-BuLi (0.64 ml, 1.62 mmol, 2.5M) tropfenweise bei 0 °C hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde weitere 90 min bei gleicher Temperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von TerN₃ (560 mg, 1.58

mmol) in 10 ml Et₂O zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde sofort gelb. Sie wurde nach beendeter Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 Stunden gerührt. Die Gelbfärbung intensivierte sich und ein gelber Feststoff fiel aus. Die Lösung wurde filtriert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (960 mg, 1.28 mmol, 81%).

Mp. 168 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 82.73 (83.27), H 7.90 (8.06), N 5.64 (5.61). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 0.45 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, CH₂-CH₃), 1.99 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.18 (s, 12 H, *p*-CH₃), 2.71 (q, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4 H), 6.81 (s, 8 H, CH_{Mes}), 6.86 (m, 6 H, CH_{ar}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 13.63 (s, CH₂-CH₃), 21.19 (s, *o*-CH₃), 21.80 (s, *p*-CH₃), 67.03 (s, CH₂-CH₃), 122.02 (s, CH), 128.16 (s, CH), 130.22 (s, CH), 132.86 (s), 134.59 (s), 135.85 (s), 140.40 (s), 147.06 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3284 (w), 3045 (vw), 3024 (vw), 2997 (vw), 2962 (w), 2945 (w), 2914 (w), 2854 (w), 2731 (vw), 1612 (w), 1574 (vw), 1495 (s), 1487 (m), 1456 (m), 1437 (m), 1412 (m), 1400 (m), 1377 (m), 1277 (w), 1254 (m), 1240 (w), 1228 (w), 1217 (w), 1194 (m), 1140 (m), 1090 (m), 1076 (m), 1029 (m), 1012 (w), 986 (vw), 931 (w), 910 (w), 879 (vw), 849 (s), 831 (w), 798 (w), 781 (w), 764 (m), 754 (m), 741 (m), 702 (vw), 663 (w), 648 (w), 600 (m), 575 (m), 561 (w), 550 (w), 534 (w). **Raman** (784 nm, cm⁻¹): 3080 (2), 3050 (3), 3010 (3), 2974 (3), 2950 (3), 2921 (7), 2880 (2), 2858 (2), 2733 (1), 1614 (17), 1585 (66), 1563 (9), 1486 (13), 1444 (sh, 42), 1427 (89), 1384 (13), 1333 (100), 1307 (41), 1286 (21), 1243 (9), 1228 (16), 1200 (5), 1182 (4), 1162 (6), 1101 (15), 1087 (7), 1032 (3), 1007 (15), 974 (4), 956 (4), 947 (8), 910 (2), 853 (3), 842 (4), 804 (15), 781 (2), 759 (15), 746 (7), 710 (6), 653 (35), 606 (7), 586 (9), 576 (29), 562 (17), 552 (41), 523 (21), 514 (9), 501 (7), 483 (12), 438 (8), 430 (11), 394 (54), 351 (6), 338 (11), 309 (10), 267 (43), 230 (38).

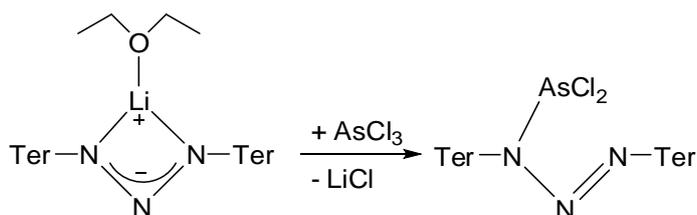
5.4.55 Darstellung von $\text{Ter}_2\text{N}_3\text{H}$ (52)



$[\text{Ter}_2\text{N}_3]\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (421 mg, 0.561 mmol) wurde in 15 ml nassem Benzol gelöst. Die resultierende blassgelbe Lösung wurde filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelblicher Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (367 mg, 0.548 mmol, 97%).

Mp. 180 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 85.81 (86.05), H 8.82 (7.67), N 7.09 (6.27). **^1H -NMR** (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): 1.70 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.25 (s, 12 H, *p*- CH_3), 6.80 (s, 8 H, *m*- CH_{Mes}), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4 H, *m*- CH_{ar}), 7.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, *p*- CH_{ar}), 8.25 (s, 1 H, NH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 20.87 (s, *o*- CH_3), 21.17 (s, *p*- CH_3), 128.32 (s, CH), 130.17 (s, CH), 136.18 (s), 136.49 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3284 (w), 3026 (vw), 2997 (vw), 2962 (w), 2945 (w), 2914 (w), 2854 (w), 2731 (vw), 1612 (w), 1495 (s), 1454 (s), 1435 (s), 1417 (w), 1398 (w), 1377 (m), 1261 (w), 1242 (w), 1228 (m), 1200 (m), 1136 (m), 1090 (m), 1076 (w), 1029 (m), 1012 (w), 968 (vw), 908 (vw), 870 (m), 849 (s), 831 (w), 798 (m), 785 (w), 166 (m), 752 (m), 739 (m), 716 (vw), 702 (vw), 675 (vw), 662 (w), 646 (w), 609 (w), 600 (w), 575 (m), 563 (m), 550 (m). **Raman** (784 nm, cm^{-1}): 3292 (4), 3057 (5), 3016 (9), 2949 (6), 2923 (18), 2862 (4), 2739 (2), 1618 (35), 1594 (26), 1493 (20), 1463 (100), 1420 (11), 1387 (32), 1380 (19), 1313 (75), 1291 (13), 1283 (12), 1261 (6), 1250 (5), 1234 (7), 1208 (12), 1194 (9), 1173 (10), 1168 (10), 1103 (6), 1083 (24), 1037 (5), 1013 (22), 952 (19), 837 (8), 810 (5), 793 (5), 774 (7), 759 (6), 747 (12), 708 (8), 666 (8), 658 (11), 581 (65), 567 (58), 539 (14), 533 (5), 527 (32), 518 (15), 507 (11), 489, 441 (12), 429 (18), 399 (23), 392 (18), 374 (8), 347 (23), 288 (17), 277 (16), 262 (24), 239 (25).

5.4.56 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_3\text{AsCl}_2]$ (53As)

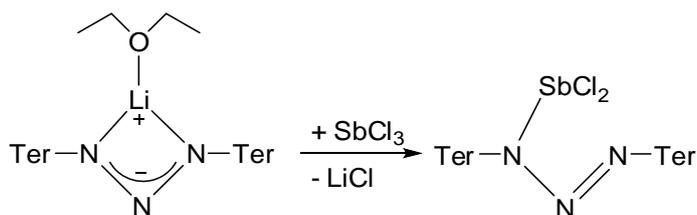


Eine Suspension von $\text{Ter}_2\text{N}_3\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1290 mg, 1.72 mmol) in 25 ml Et_2O wurde im Stickstoffbad eingefroren. Auf die gefrorene gelbe Suspension wurde AsCl_3 (450 mg, 2.48 mmol)

langsam aufgetropft. Anschließend wurde der Kolben auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Stunden gerührt. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 ml Benzol extrahiert und mit 30 ml Benzol nachgewaschen. Das Extrakt wurde eingeeengt bis Kristallisation einsetzte und über Nacht ruhen gelassen, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (1319 mg, 1.48 mmol, 86%).

Mp. 132 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 69.11 (70.76), H 6.71 (6.19), N 5.65 (5.16). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.96 (br s, 24 H, *o*-CH₃), 2.27 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.83 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.97 (m, 4 H, *m*-CH), 7.31 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.53 (s, *o*-CH₃), 21.15 (s, *p*-CH₃), 121.76 (s, CH), 122.36 (s, CH), 123.47 (s, CH), 127.65 (s, CH), 128.35 (s, CH), 128.73 (s), 128.90 (s, CH), 129.03 (s, CH), 129.66 (s, CH), 130.13 (s, CH), 130.27 (s, CH), 134.37 (s), 136.00 (s), 136.78 (s), 137.08 (s), 137.27 (s), 138.23 (s), 139.79 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3041 (vw), 2997 (vw), 2970 (vw), 2947 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2733 (vw), 1610 (m), 1576 (w), 1485 (w), 1433 (s), 1406 (s), 1392 (w), 1377 (m), 1306 (vw), 1259 (m), 1196 (m), 1176 (m), 1163 (w), 1115 (s), 1095 (w), 1084 (m), 1032 (m), 1014 (w), 991 (vw), 972 (vw), 939 (vw), 904 (w), 879 (w), 847 (vs), 804 (s), 783 (vw), 775 (w), 768 (s), 758 (s), 742 (m), 735 (m), 712 (w), 671 (w), 652 (w), 607 (m), 592 (m), 577 (w), 557 (w), 546 (w), **Raman** (784 nm, cm⁻¹): 3043 (5), 3011 (5), 2952 (6), 2918 (15), 2857 (4), 2729 (1), 1609 (31), 1575 (31), 1479 (11), 1428 (100), 1404 (28), 1390 (19), 1379 (20), 1302 (55), 1283 (17), 1274 (14), 1257 (11), 1191 (17), 1175 (7), 1160 (8), 1082 (9), 1064 (6), 1002 (13), 987 (21), 942 (9), 834 (9), 798 (3), 753 (5), 739 (6), 731 (8), 705 (10), 665 (6), 650 (10), 588 (9), 572 (56), 551 (41), 540 (29), 519 (27), 507 (11), 493 (5), 474 (4), 449 (12), 425 (20), 410 (10), 386 (27), 366 (30), 352 (33), 337 (21), 310 (60), 267 (48), 254 (49), 243 (19), 220 (17), **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 313 (72), 330 [TerNH₃]⁺, 349, 402 (70) [TerNAs]⁺, 438 (100) [TerNAsCl+H]⁺, 642 (13), 731 (12) [(TerNH)₂As]⁺, 750 (14) [Ter₂NAsCl]⁺.

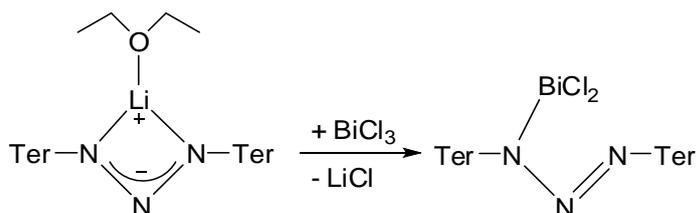
5.4.57 Darstellung von [Ter₂N₃SbCl₂] (53Sb)



Zu Ter₂N₃Li·Et₂O (811 mg, 1.081 mmol) in 10 ml Benzol wurde eine Lösung von SbCl₃ (248 mg, 1.087 mmol) in 5 ml tropfenweise per Spritze hinzugegeben. Die Suspension wurde für weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt und dann über Kieselgur filtriert. Der Rückstand wurde drei mal mit 3 ml Benzol nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt (ca. 3 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (681 mg, 0.756 mmol, 70%).

Mp. 169 °C (zers.). **EA** C₆H₆ solvate gefunden (ber.): C 68.65 (69.02), H 5.71 (6.01), N 4.52 (4.47). **EA** C₆H₅F solvate gefunden (ber.): C 67.56 (67.72), H 5.81 (5.79), N 3.36 (4.39). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.96 (br s, 24 H, *o*-CH₃), 2.17 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.76 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4 H, *m*-CH), 6.83 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.45 (s, *p*-CH₃), 22.06 (s, *o*-CH₃), 128.25 (s, CH), 129.01 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.40 (s, CH), 130.48 (s, CH), 130.58 (s, CH), 130.99 (s, CH), 136.11 (s), 137.20 (s), 137.42 (s), 137.50 (s), 137.62 (s), 138.47 (s), 139.38 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3028 (w), 3009 (m), 2941 (vw), 2914 (m), 2850 (w), 2731 (vw), 1610 (m), 1568 (w), 1489 (m), 1435 (s), 1416 (s), 1375 (s), 1329 (w), 1267 (vs), 1252 (w), 1228 (w), 1201 (m), 1163 (w), 1146 (vw), 1076 (w), 1034 (m), 1014 (w), 968 (vw), 910 (w), 887 (w), 847 (vs), 804 (m), 785 (m), 758 (s), 739 (m), 714 (vw), 679 (s), 619 (vw), 609 (m), 568 (w), 575 (w), 561 (w), 548 (vw), 538 (vw). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3064 (7), 3045 (9), 3012 (2), 2948 (2), 2918 (10), 2854 (2), 2731 (1), 1610 (4), 1577 (23), 1567 (9), 1484 (5), 1423 (98), 1383 (100), 1306 (20), 1285 (11), 1279 (7), 1261 (4), 1201 (8), 1180 (6), 1158 (5), 1098 (7), 1089 (4), 1003 (2), 993 (35), 986 (17), 969 (2), 945 (5), 835 (8), 802 (4), 757 (5), 738 (6), 709 (6), 664 (5), 654 (7), 607 (4), 591 (10), 577 (16), 556 (14), 541 (17), 552 (5), 512 (5), 499 (4), 479 (4), 444 (8), 432 (3), 416 (10), 395 (6), 385 (14), 364 (6), 345 (16), 324 (20), 306 (22), 261 (42), 234 (14), 221 (5).

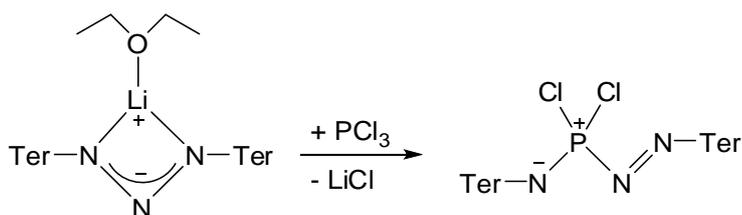
5.4.58 Darstellung von [Ter₂N₃BiCl₂] (53Bi)



Ter₂N₃Li·Et₂O (565 mg, 0.753 mmol) und BiCl₃ (238 mg, 0.755 mmol) wurden als Feststoffe vermengt. Zu der Mischung wurden 10 ml Benzol hinzugefügt und bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt, wodurch eine orange Suspension gebildet wurde. Im Anschluss wurde die Suspension über Kieselgur filtriert. Der Rückstand wurde zwei Mal mit 3 ml Benzol nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt (ca. 1 ml). Lagerung bei Raumtemperatur über Nacht führte zur Bildung großer oranger Kristalle. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (402 mg, 0.424 mmol, 56%).

Mp. 179 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 60.21 (60.76), H 5.33 (5.31), N 4.43 (4.43). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.99 (br s, 24 H, *o*-CH₃), 2.15 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.78 (³J_{HH} = 7.6 Hz, 4 H, *m*-CH), 6.81 (³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, *p*-CH), 6.85 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.40 (s, *p*-CH₃), 22.15 (s, *o*-CH₃), 128.19 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.40 (s, CH), 130.56 (s, CH), 137.24 (s), 137.63 (s), 137.79 (s), 138.09 (s), 141.22 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2974 (w), 2945 (w), 2914 (m), 2854 (w), 2731 (vw), 1610 (m), 1574 (w), 1485 (m), 1450 (br, m), 1435 (m), 1404 (m), 1377 (w), 1362 (s), 1300 (vw), 1263 (vs), 1207 (m), 1186 (vw), 1180 (vw), 1153 (s), 1101 (w), 1086 (vw), 1073 (w), 1032 (m), 1014 (w), 984 (w), 955 (vw), 939 (vw), 910 (w), 891 (w), 850 (s), 841 (s), 802 (s), 777 (w), 769 (m), 756 (s), 742 (m), 737 (m), 708 (w), 679 (vw), 661 (w), 650 (vw), 609 (m), 600 (vw), 588 (w), 575 (vw), 559 (w), 542 (vw). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3032 (8), 3009 (7), 2975 (5), 2958 (6), 2915 (25), 2854 (6), 2732 (3), 1609 (22), 1575 (28), 1483 (7), 1421 (57), 1378 (13), 1361 (41), 1302 (57), 1280 (9), 1261 (27), 1236 (4), 1204 (6), 1181 (2), 1158 (8), 1149 (12), 1097 (5), 1082 (19), 1003 (7), 979 (26), 942 (8), 829 (28), 804 (5), 778 (3), 755 (4), 734 (7), 704 (8), 659 (20), 596 (6), 585 (14), 573 (36), 553 (31), 537 (16), 519 (19), 508 (14), 495 (8), 476 (2), 439 (15), 429 (5), 407 (30), 388 (28), 349 (10), 334 (17), 311 (42), 301 (100), 264 (32), 254 (46), 231 (19), 216 (12).

5.4.59 Darstellung von [Ter₂N₃PCl₂] (54Cl)

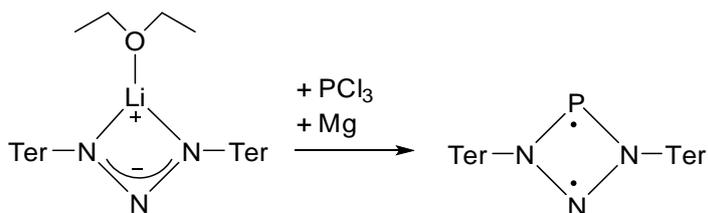


Eine Suspension von Ter₂N₃Li·Et₂O (600 mg, 0.8 mmol) in 15 ml wurde im Stickstoffbad eingefroren. Auf die gefrorene Suspension wurde PCl₃ (510 mg, 3.7 mmol) langsam aufgetropft. Der Kolben wurde weitere 15 min bei –196 °C gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Der dunkle Rückstand wurde vier Mal mit 10 ml *n*-Hexan durch Rückdestillation des Lösungsmittels extrahiert. Das Extrakt wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen. Die rote Lösung wurde bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und über Nacht stehen gelassen, wodurch rote blockförmige Kristalle erhalten wurden (145 mg, 0.19 mmol, 24%).

Mp. 125 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 73.98 (74.79), H 6.32 (6.54), N 5.37 (5.45). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.76 (s, 12 H, *o*-CH₃), 1.92 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.23 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.27 (s, 6 H, *p*-CH₃), 6.77 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH), 7.00 (br s, 1 H, *p*-CH), 7.16 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, *m*-CH), 7.54 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.44 (s, *o*-CH₃), 20.74 (s, *o*-CH₃), 21.20 (s, *p*-CH₃), 21.22 (s, *p*-CH₃), 123.09 (d, J_{CP} = 4.9 Hz, CH), 127.90 (s, CH), 128.08 (s, CH), 128.29 (s, CH), 128.36 (s, CH), 128.41 (s, CH), 128.50 (s, CH), 129.19 (s, CH), 129.41 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH), 130.19 (s, CH), 130.46 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH), 132.09 (s, CH), 135.16 (s), 135.20 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH), 135.89 (d, J_{CP} = 13.6 Hz, CH), 136.12 (s), 136.22 (s), 136.69 (d, J_{CP} = 1.3 Hz, CH), 136.96 (s), 137.12 (s), 137.58 (s), 137.63 (s), 137.97 (d, J_{CP} = 1.8 Hz, CH), 138.55 (d, J_{CP} = 10.9 Hz, CH), 138.87 (s), 149.66 (d, J = 87 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): -45.9 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2967 (w), 2946 (w), 2915 (m), 2854 (w), 2730 (vw), 1717 (vw), 1611 (m), 1574 (w), 1514 (m), 1454 (s), 1441 (sh), 1374 (m), 1280 (w), 1253 (vw), 1211 (vw), 1185 (w), 1162 (vw), 1126 (w), 1099 (vw), 1078 (vw), 1058 (vw), 1031 (w), 1013 (w), 952 (vw), 937 (vw), 881 (w), 846 (s), 800 (m), 781 (vw), 767 (w), 755 (s), 739 (m), 718 (w), 677 (vw), 647 (m), 612 (w), 599 (w), 564 (w), 547 (m), 534 (s). **Raman** (784 nm, cm⁻¹): 3054 (6), 3044 (6), 3008 (8), 2970 (4), 2948 (8), 2919 (26), 2860 (5), 2731 (3), 1613 (46), 1580 (41), 1572 (32), 1518 (37), 1472 (100), 1437 (3), 1399 (95), 1390 (60), 1306 (95), 1283 (31),

1268 (14), 1254 (11), 1192 (57), 1185 (48), 1166 (14), 1161 (10), 1127 (7), 1074 (43), 1060 (9), 1006 (14), 946 (9), 882 (24), 800 (26), 770 (19), 756 (22), 740 (15), 656 (12), 648 (28), 599 (6), 578 (57), 565 (15), 551 (12), 535 (21), 521 (28), 508 (19), 492 (12), 479 (9), 442 (50), 411 (30), 405 (39), 372 (38), 338 (18), 329 (13), 281 (9), 264 (19), 246 (16), 233 (31).

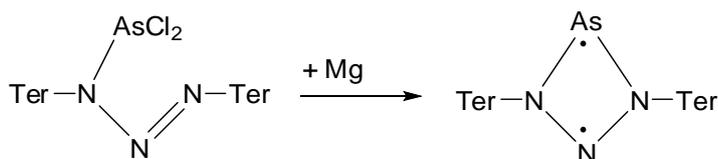
5.4.60 Darstellung von [Ter₂N₃P] (55P)



Eine Suspension von Ter₂N₃Li·Et₂O (415 mg, 0.533 mmol) in 15 ml Et₂O wurde im Stickstoffbad eingefroren. Auf die gefrorene Suspension wurde PCl₃ (103 mg, 0.744 mmol) langsam aufgetropft. Im Anschluss wurde das Stickstoffbad entfernt und durch ein Isopropanol-Bad bei -40 °C ersetzt. Nach dem Auftauen wurde die Suspension zwischen -45 und -35 °C für 6 Stunden schnell gerührt. Die Lösung wird währenddessen gelb-orange. Danach werden flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum (2 Stunden) entfernt. Magnesiumspäne (550 mg) wurden über ein Schlenkrohr zugegeben und THF (10 ml) auf den Rückstand aufkondensiert. Die Suspension wurde weitere 3 Stunden zwischen -45 und -35 °C gerührt und dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die dunkelgelbe Suspension wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert und mit 5 ml Benzol nachgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. In diesen wurde jedoch stets Ter₂N₃P und co-kristallisiertes Ter₂N₃H gefunden, sodass die Isolierung von [P(μ-NTer)₂N] fehlschlug.

Mp. 148 °C (zers.). ³¹P-NMR (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 342 (s). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 313 (100) [Ter]⁺, 330 (97) [TerNH₃]⁺, 341 (16) [TerN₂]⁺, 386 (12) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 642 (39) [Ter₂NH]⁺, 670 (24) [Ter₂N₃H+H]⁺, 699 (4) [M]⁺.

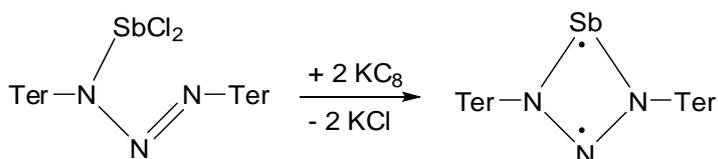
5.4.61 Darstellung von [Ter₂N₃As] (55As)



Ter₂N₃AsCl₂ (241 mg, 0.270 mmol) und Magnesiumspäne (60 mg, 2.46 mmol) wurden in einen Schlenk-Kolben eingewogen. 10 ml THF wurden hinzugefügt und die Suspension über Nacht mit einem Glasrührfisch gerührt. Die Farbe der Suspension schlug zu einem dunkleren gelb um. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zwei Mal mit Benzol (10 ml) extrahiert. Das Extrakt wurde eingengt (ca. 1 ml) und ruhen gelassen, bis sich gelbe Kristalle gebildet hatten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (158 mg, 0.213 mmol, 78%). Etwaige Verunreinigungen wie TerNH₂ können durch Sublimation bei 135 °C entfernt werden.

Mp. 148 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 78.04 (78.24), H 6.48 (6.82), N 5.32 (5.37). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.96 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.21 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.78 (s, 8 H, CH_{Mes}), 6.79 (m, 4 H, *m*-CH), 6.86 (m, 2 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.15 (s, *o*-CH₃), 21.64 (s, *p*-CH₃), 125.5 (s, CH), 128.93 (s, CH_{Mes}), 130.54 (s, CH), 132.23 (s), 134.36 (s), 135.91 (s), 137.16 (s), 137.34 (s), 138.99 (s), 139.82 (s), 142.31 (s), 145.75 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3030 (w), 2997 (vw), 2987 (vw), 2960 (w), 2945 (w), 2912 (m), 2852 (w), 2731 (vw), 1612 (m), 1583 (w), 1568 (w), 1489 (w), 1479 (w), 1437 (s), 1416 (s), 1375 (m), 1267 (vs), 1250 (s), 1201 (m), 1163 (w), 1076 (w), 1034 (m), 1014 (w), 985 (vw), 970 (vw), 883 (w), 847 (vs), 804 (m), 785 (m), 760 (s), 741 (m), 714 (w), 679 (vs), 652 (w), 619 (w), 609 (m), 588 (w), 577 (w), 561 (w), 548 (vw), 540 (vw). **Raman** (784 nm, cm⁻¹): 3058 (1), 3011 (1), 2946 (1), 2915 (3), 2856 (1), 2732 (1), 1611 (12), 1583 (50), 1567 (9), 1481 (17), 1446 (100), 1381 (15), 1376 (10), 1350 (50), 1306 (30), 1285 (10), 1250 (6), 1238 (6), 1218 (9), 1194 (26), 1171 (16), 1164 (11), 1101 (10), 1082 (10), 1076 (13), 1030 (2), 1003 (22), 989 (20), 981 (2), 967 (2), 945 (9), 913 (3), 889 (11), 850 (1), 802 (2), 784 (1), 754 (1), 740 (3), 735 (4), 712 (11), 705 (5), 651 (15), 619 (30), 608 (8), 589 (8), 573 (55), 558 (29), 547 (15), 537 (3), 520 (16), 512 (3), 507 (2), 498 (5), 477 (5), 474 (5), 460 (24), 442 (12), 422 (5), 393 (2), 369 (2), 354 (20), 335 (9), 313 (12), 286 (10), 269 (6), 241 (9), 225 (7), 215 (6). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 315 (23) [TerH]⁺, 716 (21) [M-N₂+H]⁺, 743 (100) [M]⁺.

5.4.62 Darstellung von [Ter₂N₃Sb] (55Sb)



434 mg Ter₂N₃SbCl₂ (0.462 mmol) wurden in Benzol gelöst (8 ml). 130 mg (0.962 mmol) KC₈ wurden bei Raumtemperatur zugegeben und die resultierende Suspension weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs gelbe Lösung nahm einen dunkelroten Farbton an. Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert und der Rückstand mit 3 ml Benzol nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf ca. 1.5 ml eingengt und über Nacht unberührt stehen gelassen, was zur Bildung schwarz-roter Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (177 mg, 0.224 mmol, 48%).

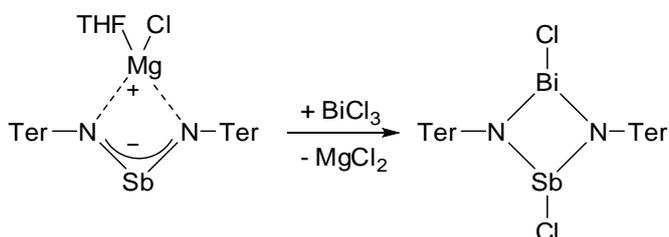
Mp. 152 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 72.92 (72.91), H 6.41 (6.37), N 5.13 (5.31). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.05 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.16 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.73 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 6.75-6.81 (m, 6 H, *m*-/*p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.63 (s, *p*-CH₃), 21.66 (s, *m*-CH₃), 124.96 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.11 (s, CH), 129.30 (s, CH), 130.51 (s), 130.74 (s), 135.66 (s), 137.31 (s), 137.45 (s), 141.36 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3088 (vw), 3068 (vw), 3030 (w), 2997 (vw), 2960 (w), 2945 (w), 2912 (m), 2852 (w), 2731 (vw), 1610 (m), 1583 (w), 1566 (vw), 1487 (w), 1479 (w), 1435 (s, br), 1414 (s), 1375 (s), 1344 (vw), 1288 (sh), 1279 (sh), 1269 (vs), 1248 (s), 1236 (w), 1203 (m), 1176 (w), 1163 (m), 1146 (w), 1093 (vw), 1082 (w), 1074 (w), 1034 (m), 1014 (w), 991 (w), 968 (w), 935 (vw), 910 (vw), 885 (w), 868 (w), 850 (vs), 802 (s), 783 (s), 758 (s), 741 (m), 712 (m), 698 (vw), 681 (vs), 650 (vw), 609 (m), 586 (w), 575 (w), 559 (w), 552 (vw), 544 (w), 536 (w), 528 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3082 (1), 3060 (4), 3012 (2), 2949 (2), 2915 (10), 2858 (3), 2732 (2), 1611 (3), 1586 (65), 1588 (9), 1484 (13), 1438 (100), 1384 (9), 1377 (6), 1362 (8), 1345 (49), 1309 (15), 1281 (7), 1255 (3), 1197 (14), 1180 (14), 1167 (5), 1103 (7), 1084 (7), 1077 (5), 1008 (5), 994 (7), 970 (2), 948 (4), 870 (11), 805 (3), 787 (1), 759 (1), 738 (1), 714 (5), 699 (6), 653 (11), 612 (10), 591 (4), 578 (8), 560 (17), 547 (21), 530 (4), 524 (4), 519 (4), 501 (2), 482 (2), 445 (14), 423 (5), 393 (4), 349 (8), 341 (5), 301 (16), 246 (4), 232 (4), 203 (5). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 315 (67) [TerH]⁺, 330 (18) [TerNH₃]⁺, 642 (39) [Ter₂N₂H₂]⁺, 789 (16) [M]⁺.

5.4.63 Versuchte Darstellung von [Ter₂N₃Bi] (55Bi)

210 mg Ter₂N₃BiCl₂ (0.221 mmol) und Magnesiumspäne (115 mg) wurden in THF (5 ml) suspendiert und mit einem Glasrührfisch schnell gerührt. Die Lösung erhielt ihre anfangs orange Farbe für ca. 30 Minuten und wurde dann dunkelrot. Die dunkelrote Farbe verschwand jedoch innerhalb weniger Minuten und eine hellgelbe Lösung wurde erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Extraktion mit 8 ml Benzol wurde das Extrakt eingengt, bis Kristallisation einsetzte und über Nacht stehen gelassen. Dadurch wurden gelbe Kristalle des THF-Solvats von 51 erhalten.

182 mg Ter₂N₃BiCl₂ (0.192 mmol) wurde in Benzol gelöst (5 ml). 53 mg (0.392 mmol) K₂C₈ wurden bei Raumtemperatur zugegeben, wodurch sofort eine schwarze Suspension entstand. Die Suspension wurde mit einem Glasrührfisch weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, über Kieselgur filtriert und bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Die über Nacht erhaltenen Kristalle konnten als Ter₂N₃BiCl₂ identifiziert werden.

5.4.64 Darstellung von [Ter₂N₂SbBiCl₂] (56)

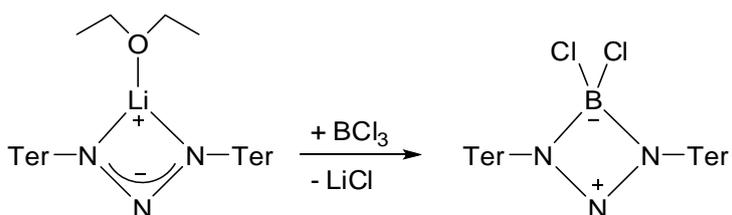


45 mg [Ter₂N₂Sb]MgCl·THF (0.050 mmol) und 19 mg BiCl₃ (0.060 mmol) wurden als Feststoffe vermengt. Nach der Zugabe von 2 ml Benzol wurde die Mischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen die Farbe der Lösung von blau auf rot umschlug und ein dunkler Niederschlag entstand. Die Lösung wurde über Kieselgur abfiltriert und das rote Filtrat bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, wodurch rote Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (33 mg, 0.032 mmol, 62%).

Mp. 266 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 54.31 (54.56), H 4.92 (4.77), N 2.15 (2.65). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.14 (s, 24 H, *o*-CH₃), 2.20 (s, 12 H, *o*-CH₃), (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, *p*-CH), 6.89 (s, 24 H, CH_{Mes}), 6.85-6.95 (m, 4 H, *m*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.65 (s, CH₃), 21.51 (s, CH₃), 22.07 (s, CH₃), 119.04 (s, CH), 119.81 (s, CH), 126.71 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.27 (s, CH), 129.41 (s, CH), 136.25 (s), 137.28 (s), 137.42 (s), 141.59 (s), 144.10 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3032 (vw), 2972 (w), 2947 (w), 2916 (m),

285 (w), 2733 (vw), 1608 (m), 1576 (w), 1479 (w), 1450 (m), 1394 (vs), 1250 (w), 1240 (w), 1217 (vs), 1080 (m), 1032 (m), 1005 (m), 960 (vw), 947 (vw), 908 (w), 883 (w), 856 (vs), 850 (vs), 791 (s), 758 (s), 692 (s), 654 (s), 629 (w), 563 (m), 546 (m), 536 (m). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 111 (14), 151 (5), 185 (45), 229 (21), 251 (54), 261 (61), 276 (25), 307 (2), 335 (2), 381 (1), 420 (5), 449 (2), 464 (2), 483 (2), 497 (2), 534 (7), 545 (5), 555 (15), 560 (14), 664 (6), 678 (5), 691 (2), 736 (5), 757 (1), 857 (1), 884 (14), 943 (3), 958 (3), 1002 (9), 1081 (26), 1096 (6), 1184 (1), 1243 (100), 1282 (6), 1302 (10), 1358 (1), 1383 (7), 1399 (74), 1429 (7), 1476 (3), 1550 (2), 1576 (36), 1609 (1), 2733 (1), 2854 (1), 2922 (6), 3032 (3). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (88) $[\text{TerNH}_3]^+$, 386 (18) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 1021 (81) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 1056 (100) $[\text{M}]^+$, 1113 (6) $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

5.4.65 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_3\text{BCl}_2]$ (57)

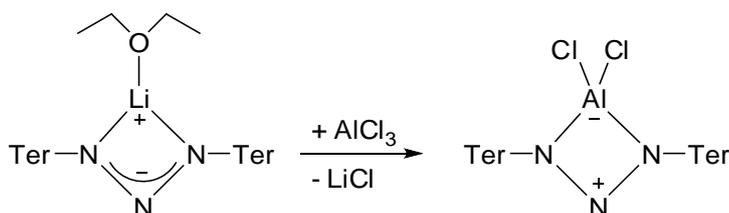


199 mg $[\text{Ter}_2\text{N}_3]\text{Li}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (0.265 mmol) wurden in 5 ml Benzol gelöst. Zu der gelben Lösung wurde 0.5 ml einer Lösung von BCl_3 in *n*-Hexan ($\omega = 58.5\%$) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Sofort war eine Trübung zu beobachten und die Lösung nahm einen roten Farbton an, der aber nach zweistündigem Rühren wieder verschwand. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert und mit 3 ml Benzol nachgewaschen. Das Extrakt wurde im Vakuum eingeeengt (ca. 1 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (156 mg, 0.208 mmol, 78%).

EA gefunden (ber.): C 76.60 (76.80), H 6.63 (6.71), N 5.17 (5.60). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.95 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.21 (s, 12 H, *p*- CH_3), 6.74 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4 H, *m*-CH), 6.87 (s, 8 H, CH_{Mes}), 6.88 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.3, 7.0$ Hz, 2 H, *p*-CH). **$^{11}\text{B-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 96.3 MHz): 12.0. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.58 (s, *p*- CH_3), 21.83 (s, *o*- CH_3), 126.03 (s, CH), 128.90 (s, CH), 129.16 (s, *m*- CH_{Mes}), 129.41 (s, CH), 129.67 (s, CH), 131.32 (s, *m*-CH), 136.58 (s), 136.72 (s), 137.00 (s), 137.34 (s), 137.42 (s), 138.22 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3045 (vw), 3003 (vw), 2966 (w), 2914 (m), 2854 (w), 2731 (vw), 1612 (m), 1576 (w), 1485 (w), 1479 (w), 1437 (s), 1412 (m), 1375 (m), 1267 (vs), 1242 (m), 1186 (w), 1159 (m),

1103 (w), 1072 (vw), 1032 (m), 1016 (w), 935 (w), 904 (m, B–Cl), 881 (w), 864 (w), 841 (s), 829 (vs), 802 (s), 781 (w), 762 (m) 754 (m), 739 (m), 717 (w), 704 (w), 677 (m), 667 (vw), 656 (vw), 629 (vw), 607 (w), 563 (m), 544 (w), 532 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 243 (3), 444 (6), 474 (4), 517 (10), 538 (10), 551 (3), 570 (4), 600 (4), 649 (12), 713 (8), 799 (3), 940 (2), 1000 (10), 1011 (10), 1161 (3), 1182 (6), 1187 (3), 1252 (20), 1280 (5), 1299 (17), 1362 (60), 1436 (100), 1475 (6), 1577 (24), 1607 (2), 2726 (0), 2855 (1), 2913 (3), 3009 (1).

5.4.66 Darstellung von [Ter₂N₃AlCl₂] (58)

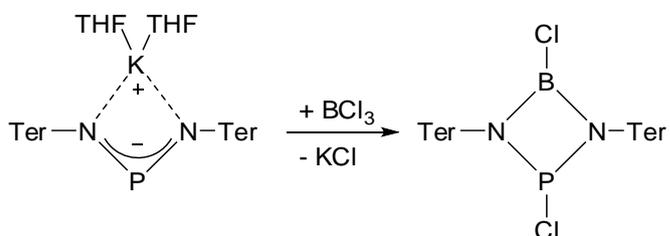


205 mg [Ter₂N₃]Li·Et₂O (0.273 mmol) und AlCl₃ (46 mg, 0.346 mmol) wurden in einen Kolben eingewogen. Nach der Zugabe von 6 ml Benzol wurde über Nacht gerührt, was zu einer trüben gelben Lösung führte. Die Lösung wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat auf ca. 1 ml eingengt. Nach Stehen über Nacht wurden gelbe, blockförmige Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (188 mg, 0.245 mmol, 90%).

EA gefunden (ber.): C 75.52 (75.18), H 6.75 (6.57), N 5.08 (5.48). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 2.19 (s, 24 H, *o*-CH₃), 1.96 (s, 12 H, *p*-CH₃), 6.78 (s, 8 H, *m*-CH_{Mes}), 7.02-7.11 (m, 6 H, *m*/*p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.53 (s, CH₃), 21.98 (s, CH₃), 127.52 (s, CH), 129.01 (s, CH), 129.67 (s, CH), 129.78 (s, CH), 130.72 (s, CH), 131.29 (s, CH), 135.12 (s, CH), 135.98 (s), 136.34 (s), 136.61 (s), 137.07 (s), 137.88 (s), 138.24 (s), 142.75 (s), 143.93 (s), 144.60 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 3026 (vw), 2966 (w), 2945 (w), 2914 (m), 2854 (w), 2731 (vw), 1612 (m), 1572 (vw), 1493 (m), 1437 (s), 1416 (m), 1375 (m), 1282 (m), 1265 (s), 1246 (m), 1234 (m), 1192 (w), 1159 (s), 1092 (w), 1076 (w), 1030 (m), 1012 (w), 972 (vw), 885 (vw), 847 (vs), 802 (s), 781 (m), 762 (s), 742 (w), 731 (m), 688 (m), 611 (m), 567 (s), 550 (w), 528 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 151 (12), 230 (8), 248 (11), 261 (10), 273 (5), 334 (3), 350 (9), 392 (7), 411 (23), 427 (6), 435 (7), 445 (5), 481 (5), 507 (9), 524 (23), 538 (11), 560 (26), 576 (42), 615 (5), 656 (15), 716 (5), 745 (5), 787 (7), 806 (9), 947 (9), 1005 (38), 1030 (4), 1078 (7), 1103 (7), 1166 (10), 1185 (23), 1236 (12), 1245 (27), 1253

(29), 1294 (45), 1306 (50), 1345 (86), 1381 (14), 1433 (100), 1483 (13), 1583 (35), 1613 (21), 2730 (3), 2856 (7), 2917 (25), 2973 (6), 3011 (9), 3054 (7).

5.4.67 Darstellung von [Ter₂N₂PBCl₂] (59)

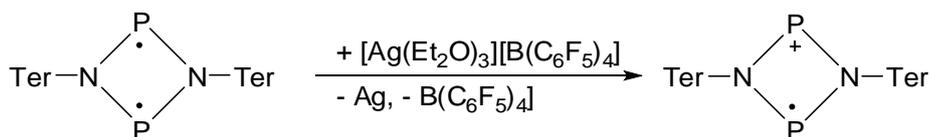


181 mg [(TerN)₂P]K·2THF (0.208 mmol) wurden in 5 ml Benzol gelöst. Zu der gelben Lösung wurde 0.5 ml einer Lösung von BCl₃ in *n*-Hexan ($\omega = 58.5\%$) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Sofort war eine Trübung zu beobachten und die Lösung nahm einen roten Farbton an, der aber nach zweistündigem Rühren wieder verschwand. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt, der blassgelbe Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert und mit 3 ml Benzol nachgewaschen. Das Extrakt wurde im Vakuum eingengt (ca. 1 ml) und über Nacht stehen gelassen, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (120 mg, 0.156 mmol, 75%).

Mp. 226 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 74.54 (75.10), H 6.81 (6.57), N 3.72 (3.65). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.91 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.05 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.33 (s, 12 H, *o*-CH₃), 6.79-6.91 (m, 6 H, *m*-/*p*-CH), 6.87 (s, 4 H, *m*-CH_{Mes}), 6.93 (s, 4 H, *m*-CH_{Mes}). **¹¹B-NMR** (298 K, C₆D₆, 96.3 MHz): 23.7 ($\nu_{1/2} = 505$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 21.37 (s, CH₃), 21.73 (s, CH₃), 22.16 (d, $J_{CP} = 5.5$ Hz, CH₃), 126.20 (s, CH), 129.35 (s, CH), 129.61 (s, CH), 131.26 (s, CH), 135.44 (s), 136.97 (s), 137.05 (d, $J_{CP} = 2.7$ Hz), 137.39 (d, $J_{CP} = 1.6$ Hz), 138.12 (s). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 148.2 (s). **IR** (ATR, cm⁻¹): 532 (m), 547 (m), 561 (m), 576 (s), 586 (w), 603 (s), 613 (w), 649 (w), 665 (w), 705 (m), 740 (s), 759 (m), 775 (m), 792 (s), 802 (m), 823 (m), 844 (vs), 883 (w), 902 (w), 970 (m), 1006 (m), 1012 (m), 1027 (m), 1085 (m), 1135 (m), 1182 (s), 1197 (s), 1222 (m), 1247 (m), 1297 (vs), 1359 (m), 1375 (m), 1419 (s), 1484 (w), 1569 (w), 1610 (m), 2726 (w), 2852 (w), 2914 (m), 2969 (w), 2998 (w), 3052 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 138 (19), 233 (20), 260 (14), 282 (9), 332 (6), 362 (4), 380 (11), 406 (9), 415 (9), 427 (9), 457 (6), 475 (4), 508 (13), 520 (20), 532 (3), 556 (39), 573 (60), 595 (4), 650 (4), 686 (7), 736 (11), 752 (6), 795 (13), 818 (4), 834 (4), 910 (7), 942 (9), 964 (3), 988 (7), 1004 (22), 1014 (8), 1074 (10), 1088 (14), 1156 (7),

1162 (8), 1181 (7), 1230 (7), 1238 (7), 1266 (7), 1302 (100), 1339 (3), 1375 (27), 1434 (21), 1480 (14), 1579 (18), 1610 (37), 2728 (5), 2854 (12), 2913 (39), 2945 (14), 3009 (15), 3045 (13). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 731 (100) [M-Cl]⁺, 766 (21) [M]⁺, 773 (8).

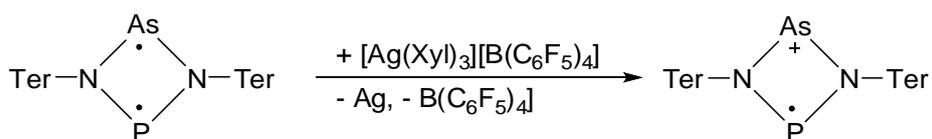
5.4.68 Darstellung von [P(μ -NTer)₂P][B(C₆F₅)₄] (60)



[P(μ -NTer)]₂ (205 mg, 0.286 mmol) und [Ag(Et₂O)₃][B(C₆F₅)₄] (289 mg, 0.286 mmol) wurden als Feststoffe vermengt. Nachdem Et₂O (5 ml) bei Raumtemperatur hinzugegeben wurde, begann sofort Silber auszufallen. Die Suspension wurde für 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Das orange Filtrat wurde eingeeht bis Kristallisation einsetzte (ca. 0.5 ml) und über Nacht ruhen gelassen, wodurch große orange Kristalle gebildet wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (262 mg, 0.188 mmol, 66%).

Mp. 226 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 61.34 (61.95), H 3.24 (3.61), N 2.01 (1.83). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): -. **IR** (ATR, cm⁻¹): 2982 (w), 2945 (w), 2916 (w), 2858 (w), 2731 (w), 1643 (m), 1610 (m), 1512 (m), 1460 (s), 1414 (m), 1404 (m), 1381 (m), 1373 (m), 1273 (m), 1228 (m), 1186 (vw), 1151 (vw), 1082 (s), 1020 (w), 999 (w), 976 (s), 916 (w), 891 (m), 845 (m), 796 (w), 773 (m), 769 (sh), 756 (s), 739 (w), 727 (vw), 702 (vw), 683 (m), 660 (m), 609 (w), 602 (vw), 486 (vw), 573 (m), 559 (vw), 546 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 2924 (5), 1607 (10), 1579 (20), 1473 (6), 1417 (58), 1375 (7), 1328 (8), 1305 (31), 1284 (78), 1225 (16), 1190 (5), 1161 (4), 1133 (8), 1119 (9), 1108 (10), 1089 (22), 1082 (22), 1052 (12), 1042 (12), 1004 (15), 987 (26), 955 (22), 913 (14), 878 (13), 861 (24), 837 (65), 817 (14), 797 (15), 773 (40), 747 (10), 728 (12), 699 (13), 687 (14), 646 (7), 627 (10), 590 (29), 580 (27), 570 (40), 558 (30), 544 (12), 531 (25), 517 (100), 487 (21), 443 (8), 416 (16), 387 (7), 359 (18), 315 (9), 297 (5), 236 (18). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (100) [TerNH₃]⁺, 358 (8) [TerNP]⁺, 386 (46) [TerNH₃]⁺, 512 (4) [B(C₆F₅)₃]⁺, 526 (23), 687 (9) [Ter₂N₂PH]⁺, 716 (1) [(TerNP)₂]⁺.

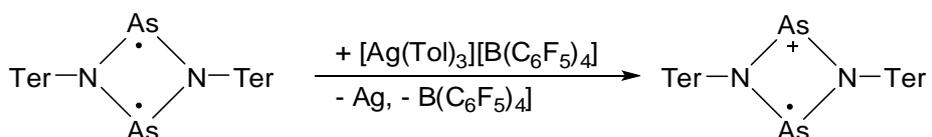
5.4.69 Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)_2As][B(C_6F_5)_4]$ (61)



135 mg $[P(\mu\text{-N}Ter)_2As]$ (0.177 mmol) und 195 mg $[Ag(m\text{-xyl})_3][B(C_6F_5)_4]$ wurden in einen Kolben eingewogen. Nach der Zugabe von 10 ml Et_2O wurde die Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die dunkle Suspension filtriert und der Rückstand durch Rückdestillation des Lösungsmittels nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf ca. 3 ml eingengt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, was zur Bildung schwarzer Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde in einen weiteren Kolben überführt und bei $-40^\circ C$ gelagert. Nach dem Trocknen beider Kristallfraktionen wurden schwarze Kristalle des Produkts erhalten (171 mg, 0.119 mmol, 67%).

Mp. $234^\circ C$ (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 59.50 (60.06), H 3.05 (3.50), N 1.63 (1.95). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3043 (vw), 2949 (vw), 2918 (w), 2856 (vw), 2737 (vw), 1643 (w), 1605 (m), 1512 (m), 1462 (s), 1408 (w), 1377 (m), 1323 (vw), 1300 (vw), 1273 (w), 1221 (w), 1165 (vw), 1084 (m), 1032 (w), 978 (s), 887 (w), 876 (vw), 850 (m), 823 (w), 796 (w), 773 (w), 769 (w), 756 (m), 727 (w), 683 (m), 661 (m), 633 (vw), 609 (vw), 602 (vw), 573 (w), 552 (w). **Raman** (632 nm , cm^{-1}): 1063 (5), 883 (10), 800 (5), 732 (8), 718 (9), 524 (2), 443 (1), 411 (5), 386 (3), 365 (2), 276 (6), 262 (5), 238 (7), 220 (4), 183 (7), 166 (8).

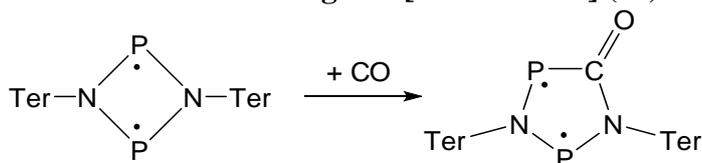
5.4.70 Darstellung von $[As(\mu\text{-N}Ter)_2As][B(C_6F_5)_4]$ (62)



$[As(\mu\text{-N}Ter)]_2$ (120 mg, 0.149 mmol) und $[Ag(\text{Toluol})_3][B(C_6F_5)_4]$ (159 mg, 0.150 mmol) wurden in der Glove-Box vermengt. Zu der Mischung wurden 10 ml Et_2O zugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sofort die Abscheidung von Silber beobachtet wurde. Die Suspension wurde filtriert und das dunkelrote Filtrat eingengt bis Kristallisation einsetzte (ca. 4 ml) und über Nacht ruhen gelassen, wodurch es zur Bildung vieler schwarzer blockartiger Kristalle kam. Die Mutterlauge wurde per Spritze in einen weiteren Kolben überführt, auf ca. 1 ml aufkonzentriert und für zwei Tage stehen gelassen. Entfernen der Mutterlauge und Trocknen der Kristalle ergab 192 mg dunkelroter Kristalle (0.129 mmol, 87%).

Mp. 257 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 58.60 (58.28), H 3.45 (3.40), N 2.21 (1.89). **IR** (ATR, cm^{-1}): 3047 (vw), 2970 (w), 2947 (w), 2922 (w), 2858 (w), 2739 (vw), 1641 (m), 1610 (w), 1512 (s), 1477 (sh) 1460 (vs), 1408 (w), 1379 (m), 1292 (w), 1273 (m), 1205 (m), 1167 (vw), 1144 (vw), 1082 (s), 1030 (vw), 978 (vs), 918 (vw), 893 (w), 860 (w), 852 (w), 825 (w), 818 (vw), 798 (w), 773 (w), 754 (m), 737 (vw), 723 (w), 714 (w), 683 (m), 660 (m), 625 (vw), 609 (w), 602 (w), 586 (w), 573 (w), 557 (vw), 546 (vw), 536 (vw). **Raman** (473 nm, cm^{-1}): 1590 (45), 1485 (10), 1420 (12), 1401 (20), 1381 (20), 1321 (30), 1289 (8), 1248 (14), 1219 (19), 1166 (5), 1153 (3), 1108 (3), 1069 (4), 1028 (18), 997 (5), 940 (11), 928 (10), 866 (100), 811 (15), 801 (15), 756 (10), 733 (14), 710 (11), 674 (5), 657 (4), 567 (7), 544 (10), 471 (4), 446 (3), 384 (4), 343 (6), 311 (11), 286 (14). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 167 (14) $[\text{C}_6\text{F}_5]^+$, 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 372 (14), 386 (17) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 402 (3) $[\text{Ter-NAs}]^+$, 512 (4) $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$, 570 (1), 738 (2).

5.4.71 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CO}]$ (63)



283 mg (0.395 mmol) $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ in 10 ml Benzol wurden per Spritze in einen Stahlautoklaven transferiert, der anschließend mit 60 bar CO gefüllt wurde. Der Autoklav wurde verschlossen und bei Raumtemperatur für 9 Stunden belassen. Anschließend wurde der Überdruck abgelassen und der Autoklav mehrfach mit 5 bar Argon gespült. Die Lösung wurde per Spritze in einen Schlenk-Kolben überführt und hatte einen roten Farbton angenommen. Die Lösung wurde eingeeengt (ca. 1 ml) und über Nacht unberührt gelassen, wodurch rote Kristalle gebildet wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle wurden im Vakuum getrocknet (208 mg, 0.279 mmol, 71%).

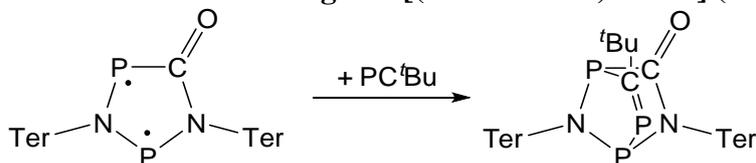
Mp. 148 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 77.59 (79.01), H 7.02 (6.77), N 3.75 (3.76). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.70 (s, 6 H, CH_3), 1.93 (s, 12 H, CH_3), 2.23 (s, 6 H, CH_3), 2.26 (s, 6 H, CH_3), 2.36 (s, 6 H, CH_3), 6.69 (s, 2 H, CH_{Mes}), 6.75 (s, 4 H, CH_{Mes}), 6.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, CH_{Ph}), 6.85 (s, 2 H, CH_{Mes}), 6.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, CH_{Ph}), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, CH_{Ph}), 7.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, CH_{Ph}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 21.26 (s, CH_3), 21.33 (s, CH_3), 21.41 (s, CH_3), 21.47 (s, CH_3), 21.55 (s, CH_3), 21.63 (s, CH_3), 21.69 (s, CH_3), 119.00 (s), 123.13 (s), 127.96 (s), 129.09 (s), 129.28 (s), 129.89 (s), 131.28 (s), 131.77 (s), 134.02 (d, $J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz), 135.79 (s), 136.14 (s), 136.84 (s), 137.25 (s),

137.40 (s), 138.09 (s), 138.56 (s), 139.37 (dd, $J_{CP} = 5.0$ Hz, $J_{CP} = 2.2$ Hz), 141.30 (d, $J_{CP} = 3.3$ Hz), 190.51 (dd, ($^1J_{CP} = 56.7$ Hz, $^1J_{CP} = 10.0$ Hz)). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 254.1, 197.4 ($J_{PP} = 94.2$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2995 (vw), 2947 (vw), 2916 (w), 2852 (vw), 2729 (vw), 1697 (w), 1610 (m), 1581 (m), 1571 (m), 1385 (w), 1438 (m), 1412 (s), 1375 (m), 1267 (w), 1223 (s), 1198 (m), 1163 (w), 1086 (m), 1032 (w), 1009 (w), 987 (w), 953 (w), 939 (w), 906 (w), 887 (w), 847 (s), 802 (s), 777 (w), 750 (m), 741 (w), 717 (w), 690 (vw), 675 (w), 654 (vw), 631 (w), 598 (w), 573 (vw), 561 (m), 536 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3014 (30), 2967 (19), 2919 (53), 2858 (17), 2732 (6), 1705 (8), 1615 (21), 1580 (7), 1486 (5), 1445 (5), 1406 (6), 1384 (26), 1309 (51), 1271 (5), 1243 (8), 1222 (3), 1202 (8), 1189 (5), 1169 (9), 1111 (2), 1099 (3), 1077 (7), 1060 (4), 1030 (4), 1010 (23), 996 (6), 948 (11), 909 (1), 864 (1), 855 (1), 829 (1), 750 (3), 742 (5), 656 (2), 608 (18), 581 (100), 568 (55), 555 (18), 527 (34), 502 (6), 461 (4), 449 (8), 421 (13), 414 (10), 386 (4), 378 (8), 366 (8), 354 (5), 335 (4), 303 (6), 274 (10), 244 (14), 208 (3). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 102 (22), 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 340 (19) $[\text{TerNC+H}]^+$, 356 (21) $[\text{TerNHCO}]^+$, 372 (14), 386 (19) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 548 (24), 687 (54) $[(\text{TerNH})_2\text{P}]^+$, 716 (39) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 744 (9) $[\text{M}]^+$. **UV/vis** (λ_{max}): 531 nm.

Elementarzelle von **2**. 173 K: $P2_1/n$, $a = 12.5334(8)$, $b = 21.0804(17)$, $c = 16.2954(12)$, $\beta = 107.757(4)$, $V = 4100.3(5)$.

Elementarzelle von **2** · 2 THF, 193 K: $P2_1/n$, $a = 20.344(4)$, $b = 11.909(3)$, $c = 22.426(5)$, $\beta = 109.142(6)$, $V = 5133(2)$.

5.4.72 Darstellung von $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CO})\text{PC}^t\text{Bu}]$ (**64**)



85 mg (0.114 mmol) $[(\text{TerNP})_2\text{CO}]$ wurden in 3 ml Benzol gelöst. Zu der Lösung wurden 20 μl PC^tBu per Mikroliterspritze gegeben, wodurch sofort ein Farbumschlag zu gelb ausgelöst wurde. Nach fünfminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden flüchtige Bestandteile der Lösung im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in Benzol aufgelöst (3 ml), bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und anschließend über Nacht ruhen gelassen, wodurch gelbe Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (88 mg, 0.104 mmol, 91%).

Mp. 211 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 76.02 (76.76), H 7.06 (7.04), N 3.42 (3.32). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.24 (s, 9 H, ^tBu), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.61 (s, 3 H, CH₃), 1.89 (s, 3 H, CH₃), 2.04 (s, 3 H, CH₃), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 2.20 (s, 6 H, CH₃), 2.29 (s, 3 H, CH₃), 2.36 (s, 3 H, CH₃), 2.39 (s, 3 H, CH₃), 2.47 (s, 3 H, CH₃), 6.53 (dd, $J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$, 1 H, CH_{ar}), 6.58 (s, 1 H, CH_{ar}), 6.73 (dd, $J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 1 H, CH_{ar}), 6.78 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H, CH_{ar}), 6.86 (s, 2 H, CH_{ar}), 6.94 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H, CH_{ar}), 7.06 (s, 1 H, CH_{ar}), 6.81–6.93 (s, 5 H, CH_{ar}). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.44 (s, CH₃), 20.65 (s, CH₃), 21.49 (s, CH₃), 21.53 (s, CH₃), 21.56 (s, CH₃), 21.66 (s, CH₃), 21.98 (s, CH₃), 22.19 (s, CH₃), 22.34 (s, CH₃), 22.54 (s, CH₃), 22.73 (s, CH₃), 23.26 (s, CH₃), 33.36 (dd, $J_{\text{CP}} = 8.2, 11.9 \text{ Hz}$, PCCCH₃), 41.90 (dd, $J_{\text{CP}} = 1.3, 10.5 \text{ Hz}$, PCCCH₃), 123.19 (s, CH), 128.68 (s, CH), 128.84 (s, CH), 128.92 (s, CH), 128.98 (s, CH), 129.03 (s, CH), 129.11 (s, CH), 129.68 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$, CH), 130.10 (s, CH), 130.14 (s, CH), 131.17 (s, CH), 131.43 (s, CH), 131.70 (s, CH), 132.48 (s, CH), 134.41 (s), 135.15 (d, $J_{\text{CP}} = 12.4 \text{ Hz}$), 136.48 (s), 136.67 (s), 136.91 (s), 136.95 (s), 137.17 (s), 137.36 (d, $J_{\text{CP}} = 3.2 \text{ Hz}$), 137.97 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7 \text{ Hz}$), 138.45 (s), 138.65 (s), 139.52 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8 \text{ Hz}$), 141.16 (d, $J_{\text{CP}} = 2.8 \text{ Hz}$), 143.68 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$), 188.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 18.1, 50.6 \text{ Hz}$, CO), 216.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 20.6, 58.1 \text{ Hz}$, PCCCH₃). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): ABC (61.6, 145.2, 346.3; $J_{\text{AB}} = 17.0$, $J_{\text{AC}} = 14.3$, $J_{\text{BC}} = 224.6$). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2958 (w), 2916 (m), 2856 (w), 2729 (vw), 1660 (w), 1608 (m), 1579 (w), 1574 (w), 1479 (w), 1454 (m), 1430 (w), 1400 (s), 1377 (m), 1362 (w), 1300 (vw), 1269 (w), 1232 (m), 1223 (sh), 1198 (s), 1165 (vw), 1120 (w), 1090 (m), 1030 (w), 1007 (w), 985 (w), 953 (w), 937 (w), 893 (m), 845 (s), 823 (w), 804 (m), 795 (m), 773 (w), 748 (m), 741 (sh), 717 (w), 690 (w), 677 (m), 661 (w), 650 (vw), 596 (w), 575 (w), 557 (w), 550 (w), 538 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3069 (12), 3061 (13), 3051 (16), 3046 (16), 3012 (19), 2971 (14), 2962 (21), 2949 (21), 2919 (55), 2855 (16), 2778 (2), 2731 (5), 2711 (2), 1662 (2), 1611 (32), 1581 (28), 1480 (10), 1442 (15), 1401 (13), 1378 (20), 1303 (100), 1284 (18), 1274 (9), 1246 (18), 1239 (20), 1199 (17), 1189 (15), 1167 (7), 1163 (8), 1123 (4), 1099 (24), 1090 (23), 1078 (21), 1069 (12), 1025 (6), 1006 (22), 993 (12), 964 (2), 947 (9), 936 (5), 913 (2), 846 (8), 824 (7), 796 (3), 788 (4), 768 (2), 754 (5), 740 (11), 662 (3), 599 (119), 580 (98), 558 (78), 540 (20), 525 (30), 513 (30), 499 (14), 474 (8), 450 (9), 426 (9), 418 (11), 406 (12), 392 (28), 382 (7), 354 (4), 339 (17), 310 (6), 283 (9), 266 (38), 246 (44), 224 (10), 205 (5), 188 (4), 169 (21), 155 (53), 134 (41). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 356 (45) [TerNCO+H]⁺, 489 (32), 546 (6), 716 (8) [(TerNP)₂]⁺, 744 (1) [M-PC^tBu]⁺, 817 (14) [M-CO+H]⁺, 845 (100) [M+H]⁺, 901 (4) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.73 Darstellung von $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CO})\text{F}_2]$ (65)

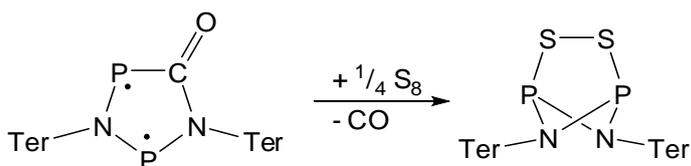


86 mg (0.115 mmol) $[(\text{TerNP})_2\text{CO}]$ und 45 mg (0.231 mmol) AgBF_4 wurden als Feststoffe vermengt. Zu der Mischung wurden 2 ml Benzol gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Sofort wurde die Bildung eines Silberspiegels beobachtet und die Lösung nahm eine dunklere Farbe an. Nach Filtration über eine mit Kieselgur gepackte Fritte und zweimaligem Nachspülen mit je 2 ml Benzol wurde ein farbloses Filtrat erhalten, das eingengt wurde bis Kristallisation begann. Lagerung für fünf Tage bei Raumtemperatur führte zur Bildung einiger weniger farbloser Kristalle.

Isomer	NMR [%]	$\delta(\text{P1})$	$\delta(\text{P2})$	$\delta(\text{F1})$	$\delta(\text{F2})$
1	65	146.5	96.8	-65.0	-108.2
2	25	127.1	95.2	-60.2	-114.4
3	10	146.8	118.7	-63.1	-91.8

IR (ATR, cm^{-1}): 541 (m), 559 (m), 576 (m), 599 (m), 657 (s), 669 (s), 694 (m), 740 (s), 752 (s), 771 (s), 779 (vs), 792 (s), 804 (s), 835 (s), 846 (vs), 891 (s), 935 (s), 1010 (vs), 1052 (s), 1076 (s), 1132 (s), 1195 (m), 1236 (m), 1270 (w), 1313 (w), 1319 (w), 1375 (m), 1409 (m), 1450 (m), 1569 (w), 1610 (m), 1668 (w), 1687 (m), 2732 (w), 2854 (w), 2915 (w), 2996 (w).
MS (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 310 (10), 326 (100), 330 (47), $[\text{TerNH}_3]^+$, 356 (62) $[\text{TerNCO}+\text{H}]^+$, 414 (35), 735 (8) $[\text{M}-\text{CO}-\text{F}]^+$, 755 (9) $[\text{M}-\text{CO}+\text{H}]^+$, 783 (76) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.4.74 Versuchte Darstellung von $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CO})\text{S}_2]$

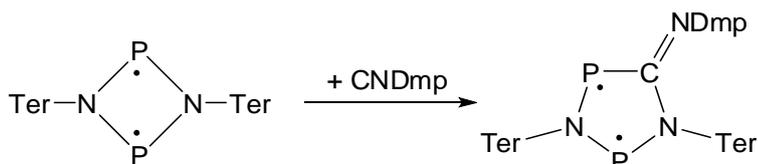


100 mg $[(\text{TerNP})_2\text{CO}]$ (0.134 mmol) und 9 mg Schwefel (S_8 , 0.035 mmol) wurden als Feststoffe vermengt. Anschließend wurden 3 ml Benzol zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Farbe der Lösung von anfänglich rot auf blassgelb

umgeschlagen. Die Lösung wurde bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und über Nacht stehen gelassen, wodurch farblose Kristalle von $[(\text{TerNPS})_2]$ erhalten werden konnten. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

$$\delta(^{31}\text{P}) = 223.7 \text{ ppm}$$

5.4.75 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CNDmp}]$ (67Dmp)

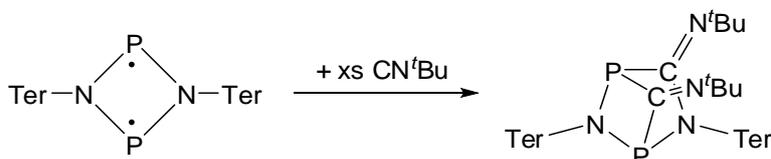


$[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ (251 mg, 0.351 mmol, orange) und CNDmp (46 mg, 0.351 mmol, farblos) wurden zusammen in einen Kolben in der Glove-Box eingewogen. Nach der Zugabe von Benzol (5 ml) begann die Mischung sofort dunkler zu werden. Nach 15 Minuten ist die Lösung grün. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in deren Verlauf die Lösung blau wurde. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt (≈ 0.5 ml) und über Nacht ruhen gelassen, was zur Bildung schwarzer blockartiger Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (271 mg, 0.302 mmol, 86%). Einkristalle für röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden durch Umkristallisation aus Fluorbenzol bei Raumtemperatur erhalten.

Mp. 260 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 80.13 (80.72), H 6.86 (7.01), N 4.85 (4.95). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.68 (s, 6 H, CH_3), 1.72 (s, 6 H, CH_3), 1.95 (s, 12 H, CH_3), 2.27 (s, 12 H, CH_3), 2.29 (s, 6 H, CH_3), 6.73 (s, 4 H, CH), 6.74 (s, 2 H, CH), 6.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H, CH_3), 6.84-7.01 (m, 10 H, CH_{Ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 19.25 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, Dmp- CH_3), 21.36 (d, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, CH_3), 21.68 (s, CH_3), 21.71 (s, CH_3), 21.81 (s, CH_3), 21.88 (s, CH_3), 122.13 (s, CH), 128.12 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.05 (s, CH), 129.10 (s, CH), 129.61 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CH), 130.26 (s, CH), 131.53 (s, CH), 132.56 (s, CH), 135.20 (d, $J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz), 135.96 (s), 136.60 (d, $J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz), 137.15 (s), 137.25 (s), 137.32 (s), 137.41 (s), 137.79 (s), 138.18 (s), 139.57 (dd, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, $J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz), 140.74 (d, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz), 150.69 (d, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz), 176.47 (dd, $J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, $J_{\text{CP}} = 73.7$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 258.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 136.5$ Hz), 222.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 136.5$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2999 (w), 2968 (w), 2943 (w), 2912 (m), 2852 (w), 2729 (w), 1643 (w), 1610

(w), 1593 (w), 1537 (s), 1394 (w), 1450 (s), 141 (m), 1377 (m), 1302 (vw), 1284 (vw), 1273 (w), 1221 (m), 1192 (s), 1165 (w), 1153 (vw), 1144 (vw), 1092 (w), 1082 (m), 1068 (vw), 1016 (m), 982 (w), 951 (w), 918 (vw), 897 (m), 879 (w), 849 (s), 800 (s), 775 (w), 750 (s), 710 (w), 685 (m), 652 (w), 621 (w), 604 (m), 583 (vw), 573 (w), 559 (w), 530 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3007 (2), 2950 (6), 2917 (8), 2865 (2), 2852 (3), 2729 (1), 1634 (10), 1612 (19), 1588 (22), 1580 (20), 1483 (6), 1437 (8), 1417 (8), 1401 (7), 1377 (11), 1304 (51), 1281 (22), 1268 (29), 1247 (25), 1214 (20), 1186 (33), 1162 (20), 1116 (6), 1093 (26), 1070 (31), 1030 (11), 1006 (29), 947 (16), 879 (7), 849 (14), 805 (10), 793 (5), 767 (2), 741 (22), 699 (10), 687 (6), 653 (10), 630 (20), 599 (16), 576 (100), 559 (48), 523 (38), 506 (26), 472 (17), 457 (15), 444 (30), 413 (13), 393 (17), 352 (18), 313 (11), 283 (12), 268 (19), 241 (36), 208 (4). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (45) $[\text{TerNH}_3]^+$, 340 (36) $[\text{TerNC+H}]^+$, 358 (13) $[\text{TerNP}]^+$, 386 (12) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 459 (29) $[\text{TerNCNDmp}]^+$, 687 (75) $[(\text{TerNH})_2\text{P}]^+$, 716 (53) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 743 (18) $[\text{M-DMP+H}]^+$, 749 (100), 767 (17), 847 (1) $[\text{M}]^+$. **UV/vis** (λ_{max} , nm): 320 (br), 420, 646.

5.4.76 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CN}^t\text{Bu})_2]$ (68^tBu)

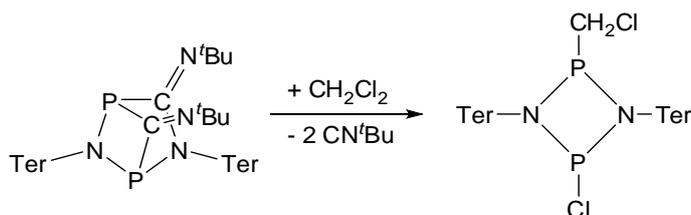


Zu einer Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (275 mg, 0.384 mmol) in Benzol (5 ml) wurde CN^tBu per Mikroliterspritze zugegeben (80 μl). Die Lösung wurde sofort dunkler, nach ca. 30 Minuten langsam wieder heller und nach 90 Minuten war sie blassgelb und keine weitere Veränderung konnte beobachtet werden. Die Lösung wurde eingeeengt (ca. 1 ml) und über Nacht im Kühlschrank gelagert, was zur Bildung blassgrüner Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum ohne Erwärmen 15 Minuten getrocknet (179 mg, 0.203 mmol, 53%).

Mp. 164 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 78.33 (78.88), H 8.36 (7.76), N 5.36 (6.34). **¹H-NMR** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 0.97 (s, 9 H, ^tBu), 1.03 (s, 9 H, ^tBu), 1.58 (s, 3 H, CH_3), 1.86 (s, 3 H, CH_3), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.09 (s, 3 H, CH_3), 2.13 (s, 3 H, CH_3), 2.14 (s, 3 H, CH_3), 2.19 (s, 6 H, CH_3), 2.25 (s, 3 H, CH_3), 2.27 (s, 3 H, CH_3), 2.33 (s, 3 H, CH_3), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 6.64 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.67 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.72-6.76 (m, 3 H, CH), 6.81 (s, 3 H, CH), 6.84-6.92 (m, 4 H, CH), 6.95-7.01 (m, 2 H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C_6D_6 , 62.9

MHz): 20.64 (s, CH₃), 21.32 (s, CH₃), 21.36 (s, CH₃), 21.50 (s, CH₃), 21.63 (s, CH₃), 21.88 (s, CH₃), 21.93 (s, CH₃), 22.31-56 (m, CH₃), 23.20 (d, $J_{CP} = 7.7$ Hz, CH₃), 23.55 (d, $J_{CP} = 11.0$ Hz, CH₃), 30.77 (t, $J_{CP} = 5.5$ Hz, CH₃), 31.93 (d, $J_{CP} = 9.9$ Hz, CH₃), 55.45 (d, $J_{CP} = 3.3$ Hz, CH₃), 58.15 (dd, $J_{CP} = 12.6$ Hz, $J_{CP} = 4.9$ Hz, CH₃), 118.97 (s, CH), 122.25 (s, CH), 127.55 (s, CH), 129.12 (s, CH), 129.29 (s, CH), 129.36 (s, CH), 129.41 (s, CH), 129.47 (s, CH), 129.83 (s, CH), 129.89 (s, CH), 131.15 (s, CH), 131.67 (s, CH), 131.93 (s, CH), 132.22 (s), 132.41 (s, CH), 132.75 (d, $J_{CP} = 5.0$ Hz), 136.10 (s), 136.28 (s), 136.50 (s), 136.63 (s), 136.69 (s), 136.78 (s), 137.14 (s), 137.26 (s), 137.40 (s), 137.52 (s), 137.58 (s), 137.65 (s), 137.96 (s), 138.06 (s), 138.18 (d, $J_{CP} = 3.8$ Hz), 138.55 (d, $J_{CP} = 4.4$ Hz), 139.03, 139.14 (d, $J_{CP} = 15.9$ Hz), 139.21 (s), 140.92 (s), 141.02 (s), 141.23 (d, $J_{CP} = 3.3$ Hz), 143.19 (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz), 166.45 (d, $J_{CP} = 63.8$, PCN), 172.83 (dd, $J_{CP} = 49.0$ Hz, $J_{CP} = 5.0$ Hzm PCP). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 210.8 (d, $^2J_{PP} = 31.2$ Hz), 166.7 (d, $^2J_{PP} = 31.2$ Hz). **IR** (ATR, cm⁻¹): 543 (m), 551 (m), 574 (m), 594 (m), 603 (s), 617 (m), 657 (m), 676 (m), 692 (m), 721 (m), 740 (s), 756 (s), 771 (m), 788 (m), 804 (s), 817 (m), 844 (s), 885 (m), 908 (m), 946 (m), 983 (s), 1000 (m), 1018 (s), 1068 (s), 1087 (m), 1099 (s), 1108 (s), 1124 (s), 1135 (s), 1157 (s), 1193 (s), 1213 (vs), 1228 (vs), 1307 (m), 1357 (m), 1378 (m), 1403 (s), 1430 (m), 1452 (m), 1483 (m), 1577 (m), 1594 (m), 1608 (s), 1646 (w), 1670 (w), 1722 (w), 2728 (w), 2856 (m), 2914 (m), 2956 (m), 2968 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 219 (36), 243 (60), 301 (17), 333 (8), 394 (5), 408 (11), 452 (13), 468 (12), 507 (14), 521 (37), 530 (29), 540 (34), 553 (55), 574 (91), 589 (35), 602 (23), 651 (4), 689 (3), 739 (27), 786 (7), 801 (6), 826 (11), 880 (4), 916 (10), 943 (17), 1001 (22), 1025 (14), 1066 (25), 1084 (28), 1094 (35), 1160 (15), 1184 (23), 1212 (58), 1223 (46), 1245 (47), 1269 (22), 1280 (29), 1301 (100), 1373 (21), 1401 (36), 1439 (28), 1451 (20), 1482 (13), 1577 (58), 1608 (24), 2729 (6), 2855 (21), 2915 (94), 2966 (24), 2977 (26), 3006 (22), 3044 (23), 3054 (20). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 84 [CN^tBu+H]⁺, 716 (100) [(TerNP)₂]⁺.

5.4.77 Darstellung von [Ter₂N₂P₂CH₂Cl₂] (69)

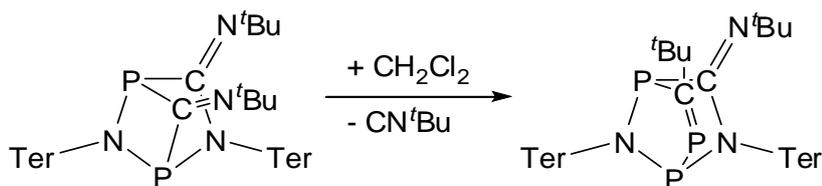


Farbloses [Ter₂N₂P₂(CN^tBu)₂] (220 mg, 0.249 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst (10 ml) und zwei Wochen bei Raumtemperatur ohne Lichtschutz stehen gelassen. Im Verlauf der

Reaktion entfärbte sich die Lösung von anfänglich grün zu blassgelb. Die Lösung wurde eingengt bis auf ca. 1 ml und über Nacht im Kühlschrank gelagert, was zur Bildung farbloser Kristalle führte (166 mg, 0.207 mmol, 83%).

Mp. 256 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 72.92 (73.40), H 7.07 (6.54), N 3.88 (3.49). *cis/trans*-Verhältnis \approx 1:5. **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): 1.72 (*trans*, s, 12 H, CH₃), 1.82 (*trans*, s, 6 H, CH₃), 1.88 (*trans*, s, 6 H, CH₃), 1.99 (*cis*, s, 24 H, CH₃), 2.22 (*cis*, s, 12 H, CH₃), 2.31 (*trans*, s, 6 H, CH₃), 2.36 (*trans*, s, 6 H, CH₃), 2.72 (*trans*, d, ²J_{HP} = 12.1 Hz, 2 H, CH₃), 2.96 (*cis*, d, ²J_{HP} = 8.5 Hz, 2 H, CH₃), 6.53 (*trans*, s, 1 H, CH_{Mes}), 6.56 (*trans*, s, 1 H, CH_{Mes}), 6.62-6.69 m (CH), 6.74 (*trans*, s, 4 H, *m*-CH_{Mes}), 6.86 (*trans*, dt, J_{HP} = 7.4 Hz, J_{HP} = 1.0 Hz, 2 H, *p*-CH), 6.89 (*trans*, t, J_{HP} = 7.7 Hz, 2 H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): 20.89 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, CH₃), 21.36 (s, CH₃), 21.43 (d, J_{CP} = 1.8 Hz, CH₃), 21.55 (s, CH₃), 21.64 (s, CH₃), 21.70 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH₃), 21.98 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, CH₃), 47.24 (dd, J_{CP} = 66.4 Hz, J_{CP} = 18.9 Hz, CH₂), 122.89 (d, J_{CP} = 0.9 Hz, CH), 123.14 (s, CH), 128.35 (s, CH), 128.43 (s, CH), 128.60 (s, CH), 128.88 (s, CH), 129.08 (s, CH), 129.14 (s, CH), 131.21 (s, CH), 131.56 (s, CH), 131.77 (s, CH), 132.70 (d, J_{CP} = 2.7 Hz), 132.92 (s), 135.15 (d, J_{CP} = 6.4 Hz), 135.58 (d, J_{CP} = 7.3 Hz), 136.30 (s), 137.05 (d, J_{CP} = 2.2 Hz), 137.38 (d, J_{CP} = 2.8 Hz), 137.51 (s), 137.95 (d, J_{CP} = 9.6 Hz), 138.25 (d, J_{CP} = 4.6 Hz), 138.39 (s), 138.49 (s), 140.82 (d, J_{CP} = 10.0 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): 243.5 (d, ²J_{PP} = 39.6 Hz, *cis*, PCl), 242.2 (d, ²J_{PP} = 13.2 Hz, *trans*, PCl), 214.8 (d, ²J_{PP} = 13.2 Hz, *trans*, PC), 199.9 (d, ²J_{PP} = 39.6 Hz, *cis*, PC). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2970 (w), 2945 (w), 2916 (w), 2854 (w), 2729 (vw), 1610 (m), 1579 (w), 1483 (vw), 1441 (m), 1406 (s), 1375 (m), 1296 (vw), 1269 (vw), 1217 (vs), 1086 (m), 1030 (w), 985 (vw), 887 (vs), 847 (vs), 798 (s), 752 (s), 739 (w), 694 (m), 648 (w), 594 (w), 575 (w), 557 (vw), 550 (vw). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3046 (1), 3011 (1), 2985 (1), 2919 (5), 2858 (1), 2731 (1), 1612 (27), 1580 (24), 1481 (11), 1434 (16), 1419 (18), 1380 (23), 1304 (73), 128 (30), 1235 (9), 1188 (9), 1164 (8), 1097 (15), 1027 (5), 1005 (26), 943 (12), 886 (4), 859 (5), 849 (4), 830 (4), 798 (3), 739 (26), 705 (9), 650 (3), 619 (7), 576 (100), 558 (45), 523 (50), 486 (11), 451 (8), 422 (17), 339 (4), 374 (5), 351 (10), 334 (14), 269 (20), 229 (33). **MS** (CI, pos, Isobutan): 358 (11) [TerNP]⁺, 394 (8) [TerNPCl+H]⁺, 729 (100) [M-2Cl-H]⁺, 749 (12), 764 (66) [M-Cl]⁺, 800 (3) [M]⁺.

5.4.78 Darstellung von [Ter₂N₂P₂(CN^tBu)(PC^tBu)] (70)

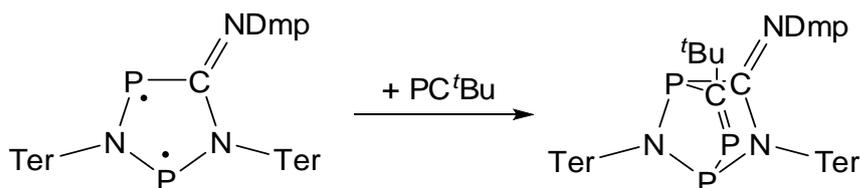


Farbloses [Ter₂N₂P₂(CN^tBu)₂] (188 mg, 0.212 mmol) wurde in Benzol gelöst (5 ml). Zu der entstehenden grünen Lösung wurde PC^tBu (50 μl) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Reaktionsverlauf schlug die Farbe der Reaktionslösung zu gelb um. Flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt (2 Stunden) und der Rückstand wieder in Benzol aufgenommen (5 ml). Die gelbe Lösung wurde eingengt bis zur einsetzenden Kristallisation (0.5 ml) und über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung gelber Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und verworfen und die Kristalle im Vakuum getrocknet (102 mg, 0.113 mmol, 53%).

EA gefunden (ber.): C 77.24 (77.39), H 7.92 (7.61), N 4.76 (4.67). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.07 (s, 9 H, ^tBu), 1.25 (s, 9 H, ^tBu), 1.53 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (s, 3 H, CH₃), 1.93 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 2.19 (s, 3 H, CH₃), 2.20 (s, 3 H, CH₃), 2.23 (s, 3 H, CH₃), 2.27 (s, 3 H, CH₃), 2.29 (s, 3 H, CH₃), 2.30 (s, 3 H, CH₃), 2.37 (s, 3 H, CH₃), 2.44 (s, 3 H, CH₃), 6.58 (m, 1 H, CH), 6.63 (dd, *J*_{HH} = 7.4 Hz, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1 H, CH), 6.68 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.70 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.71 (dd, 1 H, *J*_{HH} = 2.3 Hz, *J*_{HH} = 0.8 Hz, CH), 6.75 (dd, 1 H, *J*_{HH} = 7.6 Hz, *J*_{HH} = 1.9 Hz, CH), 6.80 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.81 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.84 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.86 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.88 (m, 1 H, CH), 6.93 (s, 2 H, CH_{Mes}), 7.00 (s, 1 H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 20.66 (s, CH₃), 21.18 (s, CH₃), 21.48 (s, CH₃), 21.52 (s, CH₃), 21.62 (s, CH₃), 21.74 (s, CH₃), 21.79 (s, CH₃), 21.89 (s, CH₃), 21.93 (s, CH₃), 22.17 (dd, *J*_{CP} = 10.0 Hz, *J*_{CP} = 6.9 Hz), 22.75 (d, *J*_{CP} = 8.2 Hz), 22.77 (s, CH₃), 22.99 (d, *J*_{CP} = 16.0 Hz), 23.30 (d, *J*_{CP} = 11.9 Hz), 23.71 (s, CH₃), 24.25 (d, *J*_{CP} = 6.8 Hz), 32.86 (d, *J*_{CP} = 9.6 Hz), 35.10 (dd, *J*_{CP} = 12.8 Hz, *J*_{CP} = 6.4 Hz), 41.21 (dd, *J*_{CP} = 11.9 Hz, *J*_{CP} = 23.8 Hz, PCC), 55.85 (d, *J*_{CP} = 4.6 Hz, CNC), 122.93 (d, *J*_{CP} = 1.4 Hz), 126.64 (s, CH), 128.22 (s, CH), 128.92 (s, CH), 128.96 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.50 (d, *J*_{CP} = 3.7 Hz), 129.66 (s, CH), 129.81 (s, CH), 130.55 (d, *J*_{CP} = 4.6 Hz), 131.30 (s, CH), 131.37 (s, CH), 132.12 (s, CH), 132.32 (s, CH), 132.58 (s, CH), 132.90 (dd, *J*_{CP} = 2.8 Hz, *J*_{CP} = 5.0 Hz), 136.06 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz), 136.07 (d, *J*_{CP} = 9.2 Hz), 136.24 (s), 136.55 (s), 136.64 (s), 136.71 (s), 136.77 (s), 137.04 (s), 137.14 (s), 137.25 (s), 137.35 (s), 137.41 (s), 137.47 (s), 137.54 (s), 137.68 (s), 137.86 (s), 137.91 (d, *J*_{CP} = 15.6 Hz), 138.59 (d, *J*_{CP} = 8.7 Hz), 138.60 (s), 139.29

(s), 140.01 (d, $J_{CP} = 3.2$ Hz), 141.62 (s), 142.20 (d, $J_{CP} = 19.2$ Hz), 142.20 (s), 142.35 (d, $J_{CP} = 11.9$ Hz), 143.62 (d, $J_{CP} = 3.2$ Hz), 144.86 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz), 160.27 (dd, $J_{CP} = 54.0$ Hz, $J_{CP} = 11.4$ Hz, PCN), 212.17 (dd, $J_{CP} = 67.8$ Hz, $J_{CP} = 77.4$ Hz, PCP). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 368.5 (d, $^1J_{PP} = 224$ Hz, PC=PP), 127.1 (d, $^1J_{PP} = 224$ Hz, PC=PP), 58.2 (s, PC=PP). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2962 (w), 2947 (w), 2916 (m), 2856 (w), 2729 (vw), 1610 (m), 1578 (w), 1481 (vw), 1441 (m), 1404 (s), 1375 (m), 1360 (w), 1228 (s), 1198 (m), 1086 (m), 1030 (w), 1014 (w), 985 (w), 947 (w), 83 (m), 845 (vs), 795 (m), 752 (m), 690 (w), 677 (w), 648 (vw), 606 (vw), 596 (vw), 575 (w), 559 (vw), 552 (vw). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3059 (12), 3048 (16), 3007 (24), 2961 (21), 2916 (59), 2856 (18), 2730 (7), 2704 (3), 1611 (46), 1579 (21), 1479 (14), 1443 (18), 1401 (8), 1377 (22), 1302 (100), 1282 (15), 1243 (12), 1223 (13), 1199 (15), 1189 (12), 1165 (10), 1110 (8), 1088 (18), 1074 (22), 1026 (11), 1005 (20), 993 (9), 946 (9), 931 (8), 898 (3), 879 (5), 851 (5), 821 (13), 785 (9), 745 (16), 597 (20), 579 (87), 557 (55), 544 (20), 526 (36), 517 (25), 49 (6), 478 (8), 452 (5), 429 (16), 419 (21), 410 (27), 396 (16), 379 (9), 330 (15), 320 (19), 266 (23), 247 (36). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 330 (65) $[\text{TerNH}_3]^+$, 355 (12) $[\text{TerNCNH}_2]^+$, 358 (11) $[\text{TerNP}]^+$, 386 (9) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 411 (68) $[\text{TerNCN}^t\text{Bu}+\text{H}]^+$, 490 (53) $[\text{M-TerNCN}^t\text{Bu}]^+$, 687 (12) $[(\text{TerNH})_2\text{P}]^+$, 716 (74) $[(\text{TerNP})_2]^+$, 743 (12), 759 (1), 900 (4) $[\text{M}]^+$.

5.4.79 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})(\text{PC}^t\text{Bu})]$ (72)

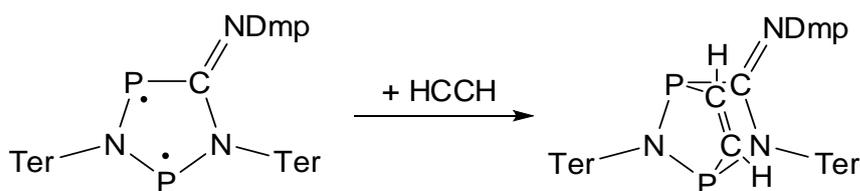


Zu einer Lösung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ (207 mg, 0.244 mmol) in Benzol (5 ml) wurde PC^tBu per Mikroliterspritze zugegeben (40 μl). Die Farbe der Lösung schlug innerhalb von 10 Minuten von blau auf gelb um. Anschließend wurde die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt (ca. 1 ml) und über Nacht ruhen gelassen, was zur Bildung gelber Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (120 mg, 0.127 mmol, 52%).

Mp. 228 (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 78.47 (79.25), H 7.18 (7.26), N 4.24 (4.20). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 0.41 (d, $J_{HP} = 2.6$ Hz, 3 H, Dmp- CH_3), 1.01 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.77 (s, 3 H, CH_3), 1.99 (s, 3 H, CH_3), 2.05 (s, 3 H, CH_3), 2.08 (s, 3 H, CH_3), 2.21 (s, 3 H,

CH_3), 2.22 (s, 3 H, CH_3), 2.25 (s, 3 H, CH_3), 2.31 (s, 3 H, CH_3), 2.33 (s, 3 H, CH_3), 2.35 (s, 3 H, CH_3), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 2.41 (s, 3 H, CH_3), 2.46 (s, 3 H, CH_3), 6.40 (dd, 1 H, $J_{HP} = 1.9$, $J_{HP} = 7.2$, p- CH_{Dmp}), 6.56-6.66 (m, 4 H, CH_{Ar}), 6.70 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.76 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.83-6.89 (m, 6 H, CH_{Ar}), 6.90-7.00 (m, 4 H, CH_{Ar}). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 17.47 (d, $J_{CP} = 20.9$ Hz, Dmp- CH_3), 20.92 (s, CH_3), 20.97 (s, CH_3), 21.54 (s, CH_3), 21.68 (s, CH_3), 21.73 (s, CH_3), 22.16 (s, CH_3), 22.32 (s, CH_3), 22.39 (s, CH_3), 22.45 (s, CH_3), 22.51 (s, CH_3), 22.56 (s, CH_3), 22.67 (s, CH_3), 22.85 (s, CH_3), 24.54 (d, $J_{CP} = 10.1$ Hz, CH), 33.29 (dd, $J_{CP} = 6.7$ Hz, $J_{CP} = 12.1$ Hz, $C(CH_3)_3$), 40.63 (dd, $J_{CP} = 12.1$ Hz, $J_{CP} = 22.9$ Hz, $C(CH_3)_3$), 122.95 (s, CH), 123.55 (d, $J_{CP} = 2.0$, CH), 127.14 (s, CH), 127.45 (s, CH), 128.27 (s), 128.68 (s, CH), 128.85 (s, CH), 128.93 (s, CH), 129.09 (s, CH), 129.14 (s, CH), 129.21 (s, CH), 129.34 (s, CH), 129.43 (s, CH), 129.70 (s, CH), 130.17 (s, CH), 130.75 (s, CH), 131.48 (s, CH), 132.57 (s, CH), 132.94 (s, CH), 133.92 (s, CH), 135.21 (s), 136.13 (s), 136.87 (dd, $J_{CP} = 2.9$ Hz, $J_{CP} = 5.0$ Hz), 137.16 (s), 137.36 (d, $J_{CP} = 15.1$ Hz), 137.48 (s), 137.55 (s), 137.88 (s), 137.95 (d, $J_{CP} = 3.4$ Hz), 138.09 (d, $J_{CP} = 6.1$ Hz), 138.48 (s), 138.96 (d, $J_{CP} = 3.4$ Hz), 139.21 (d, $J_{CP} = 4.0$ Hz), 139.34 (s), 139.43 (s), 140.48 (d, $J_{CP} = 1.4$ Hz), 141.26 (d, $J_{CP} = 8.7$ Hz), 141.31 (s), 141.48 (d, $J_{CP} = 2.7$ Hz), 142.38 (d, $J_{CP} = 3.4$ Hz), 147.93 (d, $J_{CP} = 8.1$ Hz), 167.57 (ddd, $J_{CP} = 2.0$ Hz, $J_{CP} = 13.5$ Hz, $J_{CP} = 43.1$ Hz), 214.61 (dd, $J_{CP} = 59.2$, 79.4 Hz). **^{31}P -NMR** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): ABC-Spinsystem, 80.4, 146.2, 345.5 ($J_{AB} = 15.3$ Hz, $J_{AC} = 12.5$ Hz, $J_{BC} = 243.8$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 530 (m), 540 (w), 555 (w), 570 (m), 594 (m), 622 (w), 648 (w), 686 (m), 740 (s), 750 (s), 756 (s), 763 (m), 792 (s), 810 (m), 844 (vs), 883 (m), 954 (m), 979 (s), 1004 (m), 1027 (m), 1070 (m), 1093 (s), 1118 (m), 1159 (m), 1193 (s), 1213 (m), 1234 (m), 1332 (w), 1357 (m), 1371 (s), 1400 (s), 1444 (s), 1469 (m), 1575 (s), 1602 (s), 2725 (w), 2852 (m), 2914 (m), 2948 (m), 2995 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3078 (2), 3047 (5), 3011 (5), 2978 (3), 2953 (5), 292 (18), 2859 (4), 2730 (1), 1685 (2), 1607 (50), 1588 (100), 1485 (10), 1419 (13), 1304 (5), 1382 (9), 1376 (6), 130 (31), 1284 (8), 1259 (18), 1256 (18), 1243 (4), 1216 (10), 1190 (9), 1167 (5), 1125 (2), 1097(17), 1075 (14), 1040 (2), 1027 (4), 1006 (4), 984 (7), 973 (2), 948 (18), 926 (1), 903 (2), 883 (2), 870 (1), 847 (6), 811 (2), 795 (4), 785 (3), 772 (2), 761 (2), 743 (16), 688 (1), 651 (1), 624 (14), 596 (8), 580 (29), 555 (26), 541 (6), 524 (25), 506 (16), 490 (6), 454 (7), 422 (12), 411 (8), 380 (8), 357 (13), 336 (2), 319 (3), 295 (4), 266 (4), 241 (16), 215 (16). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 132 (2) [CNDmp+H]⁺, 358 (7) [TerNP]⁺, 459 (100) [TerNCNDmp+H]⁺, [TerNPPC^tBu]⁺, 489 (66) [TerNPCNDmp]⁺, [TerNPPPC^tBu]⁺, 546 (13), 716 (3) [(TerNP)₂]⁺, 817 (4) [M-CNDmp]⁺, 846 (1) [M-PC^tBu]⁺, 948 (54) [M]⁺, 1004 (22) [M+C₄H₉]⁺.

5.4.80 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ (73)

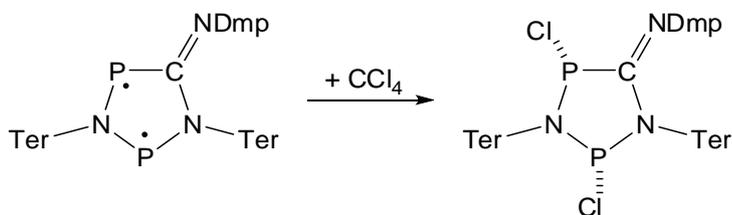


Zu einer Lösung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ (160 mg, 0.189 mmol) in Toluol (2 ml) wurden per Spritze 3 ml einer bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit Acetylen gesättigten Toluol-Lösung gegeben. Die Farbe der Lösung schlug sofort von blau auf fahlgelb um. Die Lösung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Lagerung über Nacht bei Raumtemperatur führte zur Bildung farbloser Kristalle. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (94 mg, 0.108 mmol, 57%).

Mp. $172\text{ }^\circ\text{C}$ (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 80.92 (81.07), H 7.05 (7.03), N 4.86 (4.81). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 250.1 MHz): 1.90 (s, 6 H, CH_3), 1.99 (s, 6 H, CH_3), 2.14 (s, 12 H, CH_3), 2.24 (s, 3 H, CH_3), 2.28 (s, 3 H, CH_3), 2.34 (s, 3 H, CH_3), 2.38 (s, 3 H, CH_3), 2.40 (s, 6 H, CH_3), 5.15 (ddd, $^2J_{\text{HP}} = 51.6$, $^3J_{\text{HP}} = 12.3$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1 H, PCH), 6.48 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.51 (s, 1 H, CH), 6.49 (ddd, $^2J_{\text{HP}} = 54.4$, $^3J_{\text{HP}} = 12.0$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1 H, PCH), 6.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 6.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 6.71 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 6.74 (s, 3 H, CH_{Mes}), 6.81 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.85 (s, 2 H, CH_{Mes}), 6.87-6.94 (m, 5 H, CH), 6.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1 H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 20.65 (s, CH_3), 21.07 (s, CH_3), 21.34 (s, CH_3), 21.49 (s, CH_3), 21.76 (s, CH_3), 21.82 (s, CH_3), 22.09 (s, CH_3), 22.15 (s, CH_3), 22.23 (s, CH_3), 22.30 (s, CH_3), 22.35 (s, CH_3), 22.42 (s, CH_3), 22.53 (s, CH_3), 23.00 (s, CH_3), 123.40 (s, CH), 123.98 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, CH), 127.15 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.17 (s, CH), 129.23 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.40 (s, CH), 129.63 (s, CH), 129.90 (s, CH), 130.83 (s, CH), 131.34 (s, CH), 132.59 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, CH), 133.01 (s, CH), 135.70 (s), 135.86 (dd, $J_{\text{PC}} = 6.0$, 4.1 Hz), 137.25 (s), 137.42 (s), 137.46 (s), 137.67 (s), 137.73 (s, CH), 138.01 (d, $J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz), 138.95 (s), 138.99 (s), 139.03 (s), 129.12 (s), 139.20 (s), 139.69 (s), 139.14 (d, $J_{\text{PC}} = 36.2$ Hz, PCC), 141.63 (s), 141.77 (s), 141.92 (s), 142.06 (s), 142.33 (d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz), 151.49 (d, $J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz), 159.20 (d, $J_{\text{PC}} = 37.5$ Hz, PCC), 171.76 (dd, $J_{\text{PC}} = 30.7$, 1.4 Hz, PCN). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 61.1, 107.7 ($J_{\text{PP}} = 22.0$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 541 (m), 551 (m), 563 (s), 572 (m), 599 (s), 684 (s), 709 (m), 752 (vs), 796 (s), 846 (vs), 891 (m), 973 (m), 1014 (m), 1029 (m), 1079 (m), 1093 (m), 1132 (m), 1187 (m), 1213 (s), 1267 (m), 1295 (m), 1338 (m), 1375 (m), 1417 (s), 1440 (s), 1492 (m), 1573 (m), 1594 (m), 1610 (m), 1643 (m), 2728 (w), 2854 (m), 2915 (m), 2946 (m). **Raman**

(632 nm, cm^{-1}): 238 (46), 277 (28), 295 (3), 332 (18), 345 (12), 387 (13), 403 (11), 420 (40), 439 (12), 461 (5), 491 (34), 504 (31), 517 (41), 523 (38), 532 (22), 554 (53), 578 (100), 597 (14), 624 (26), 646 (20), 687 (7), 695 (8), 721 (3), 744 (49), 769 (3), 796 (5), 810 (6), 850 (13), 880 (3), 947 (13), 964 (6), 973 (8), 992 (71), 1005 (26), 1033 (10), 1045 (17), 1076 (49), 1096 (28), 1160 (14), 1178 (7), 1205 (16), 1213 (15), 1227 (12), 1243 (14), 1259 (32), 1282 (16), 1304 (96), 1376 (40), 1417 (17), 1437 (19), 1465 (13), 1481 (15), 1509 (24), 1578 (92), 1586 (92), 1611 (93), 2732 (5), 2856 (14), 2919 (61), 3011 (4). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 358 (2) $[\text{TerNP}]^+$, 416 (43), 459 (100) $[\text{TerNCNDmp}]^+$, 472 (11), 501 (7) $[\text{M-NTer}]^+$, 515 (7) $[\text{M-Ter}]^+$, 874 (27) $[\text{M+H}]^+$, 930 (3) $[\text{M+C}_4\text{H}_9]^+$.

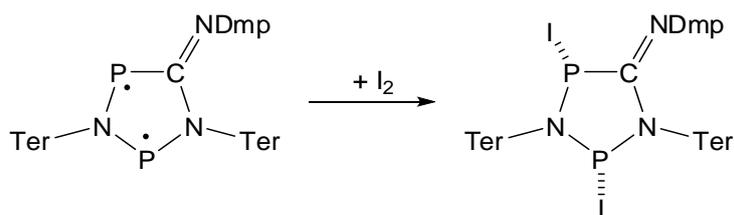
5.4.81 Versuchte Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})\text{Cl}_2]$ (75Cl)



67Dmp (150 mg, 0.177 mmol) wurde in 5 ml Benzol gelöst. Zu der blauen Lösung wurde CCl_4 (0.2 ml) per Spritze zugegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung entfärbte sich zu einem gelblichen Farbton. Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, sodass ein blassgelber Feststoff erhalten wurde. Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, THF, Fluorbenzol, Dichlormethan/Pentan) waren erfolglos, sodass die Isolierung scheiterte.

MS (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 132 (97) $[\text{CNDmp+H}]^+$, 188 (23), 315 (21) $[\text{Ter}]^+$, 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 358 (12) $[\text{TerNP}]^+$, 386 (30) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 394 (38) $[\text{TerNPCl+H}]^+$, 430 (13), 459 (46) $[\text{TerNCNDmp}]^+$, 751 (36) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}]^+$, 786 (5) $[(\text{TerNPCl})_2]^+$, 882 (3) $[\text{M-Cl}]^+$, 918 (1) $[\text{M+H}]^+$.

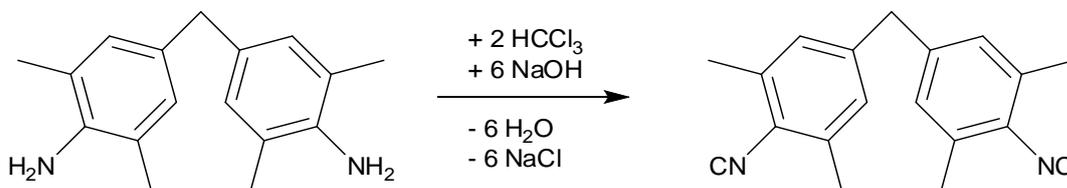
5.4.82 Versuchte Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})\text{I}_2]$ (75I)



67Dmp (150 mg, 0.177 mmol) und Iod (48 mg, 0.189 mmol) wurden vermengt und in 5 ml Benzol gelöst. Die blaue Farbe von **67Dmp** verschwand innerhalb von Minuten. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, sodass ein dunkelgelber Feststoff erhalten wurde. Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln waren erfolglos, sodass die Isolierung scheiterte.

$^{31}\text{P-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): Isomer 1, ca. 73%: 210.1, 71.0 ($J_{\text{PP}} = 20.8$ Hz); Isomer 2, ca. 17%: 166.3, 79.5 ($J_{\text{PP}} = 10.4$ Hz); Isomer 3, ca. 10%: 192.5, 68.4 ($J_{\text{PP}} = 31.2$ Hz).

5.4.83 Darstellung von $(\text{CNDmp})_2\text{CH}_2$ (77)

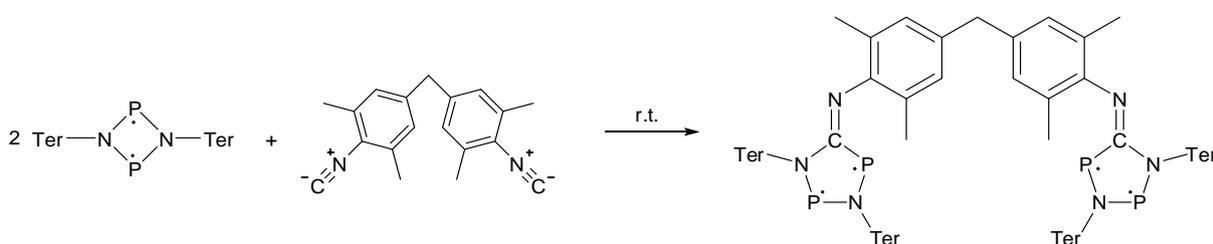


Ein Kolben wurde mit $(\text{H}_2\text{NDmp})_2\text{CH}_2$ (750 mg, 2.95 mmol), BnNET_3Cl (50 mg, 0.22 mmol), Dichlormethan (25 ml) und Chloroform (725 mg, 6.07 mmol) gefüllt. Im Anschluss wurde eine wässrige NaOH-Lösung (25g NaOH/25g Wasser) vorsichtig zugegeben, ein Rückflusskühler aufgesetzt und zu rühren begonnen. Unter intensivem Rühren wurde die Mischung für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt, was innerhalb von 5 Minuten zu Gelbfärbung führte. Nach Abkühlen der dunklen Reaktionslösung wurden 250 ml Wasser zugegeben, und dreimal mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das hellgelbe Rohprodukt wurde aus 15 ml Dichlormethan umkristallisiert, woraus farblose Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet (320 mg, 1.17 mmol, 40%).

Mp. 212 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 83.22 (83.30), H 7.08 (6.99), N 9.66 (9.71). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): 2.37 (s, 12 H, CH_3), 3.83 (s, 2 H, CH_2), 6.92 (s, 4 H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 19.06 (s, CH_3), 41.51 (s, CH_2), 125.41 (s,

128.59 (s), 135.47 (s), 141.66 (s), 168.56 (s, CN). **IR** (ATR, cm^{-1}): 597 (m), 661 (w), 705 (m), 717 (m), 756 (s), 862 (s), 892 (s), 985 (w), 1020 (w), 1033 (m), 1135 (m), 1197 (m), 1294 (w), 1315 (m), 1373 (m), 1446 (m), 1465 (m), 1475 (m), 1596 (m), 1741 (w), 1781 (w), 2111 (vs), 2728 (w), 2863 (w), 2915 (m), 2946 (w), 2985 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 105 (18), 120 (17), 155 (6), 205 (11), 248 (12), 261 (28), 406 (39), 423 (6), 451 (4), 484 (15), 505 (2), 564 (18), 604 (4), 670 (11), 714 (1), 724 (3), 764 (9), 959 (5), 1134 (17), 1142 (12), 1159 (2), 1208 (14), 1311 (19), 1323 (10), 1383 (2), 1443 (3), 1454 (8), 1482 (5), 1605 (16), 2084 (1), 2119 (100), 2734 (3), 2871 (7), 2925 (17), 2939 (16), 2964 (5), 2991 (2), 3031 (2).

5.4.84 Darstellung von $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CNDmp})_2\text{CH}_2]$ (**78**)

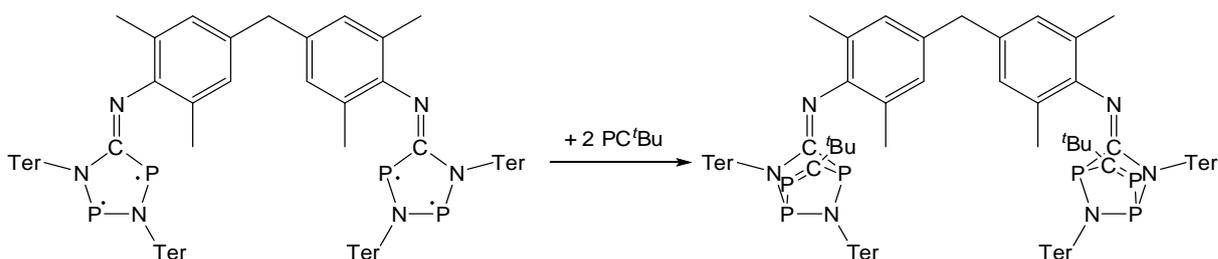


55 mg (0.201 mmol) des farblosen 4,4'-Methylen-bis(2,6-dimethyl-isonitrils) und 292 mg (0.407 mmol) des orangen $[\text{P}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2]$ wurden als Feststoffe vermengt. Anschließend wurden 10 ml Benzol hinzugegeben und die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde sofort bei Zugabe des Benzols dunkler und nahm nach 30 Minuten einen blauen Farbton an. Danach wurde die Lösung eingengt (ca. 0.5 ml), wodurch ein blaues viskoses Öl erhalten wurde, das mit Et_2O überschichtet wurde (8 ml). Die Lösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur belassen. In der Zwischenzeit waren dunkelblaue Kristalle entstanden. Die Mutterlauge wurde per Spritze in einen weiteren Kolben überführt und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde auf etwa 4 ml eingengt und über Nacht bei -40°C gelagert, was erneut zur Bildung blauer Kristalle führte, die ebenfalls von der Mutterlauge befreit und getrocknet wurden. Ausbeute der kombinierten Kristallfraktionen: 267 mg (0.156 mmol, 78%).

Mp. 183°C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 80.39 (80.86), H 7.38 (6.96), N 4.94 (4.92). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 500 MHz): 1.63 (s, 12 H, CH_3), 1.72 (s, 12 H, CH_3), 1.97 (s, 12 H, CH_3), 2.28 (s, 12 H, CH_3), 2.29 (s, 12 H, CH_3), 2.29 (s, 12 H, CH_3), 3.76 (s, 2 H, CH_2), 6.75 (s, 12 H, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$, $m\text{-CH}_{\text{Dmp}}$), 6.80-6.88 (m, 8 H, $m\text{-CH}$), 6.93-6.98 (m, 4 H, $p\text{-CH}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 62.9 MHz): 19.27 (s, CH_3), 21.37 (d, $J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, CH_3), 21.72 (d, $J_{\text{CP}} =$

7.8 Hz, CH_3), 21.83 (br s, CH_3), 21.86 (br s, CH_3), 21.95 (s, CH_3), 41.70 (s, CH_2), 128.07 (s, CH), 128.31 (s, CH), 128.49 (s, CH), 128.68 (s, CH), 128.92 (s, CH), 128.98 (s, CH), 129.07 (s, CH), 129.34 (s, CH), 129.88 (s, CH), 130.27 (s, CH), 131.51 (s, CH), 132.52 (s, CH), 135.20 (s, CH), 135.40 (d, $J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz), 136.05 (s), 136.58 (d, $J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz), 137.06 (s), 137.30 (s), 137.86 (s), 138.27 (s), 139.62 (d, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz), 140.79 (d, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz), 148.87 (d, $J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz), 176.63 (dd, $J_{\text{CP}} = 71.7, 10.4$ Hz, PCN). **^{31}P -NMR** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 223.4 (d, $J_{\text{PP}} = 141$ Hz), 259.3 (d, $J_{\text{PP}} = 141$ Hz). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2972 (m), 2945 (w), 2914 (m), 2854 (m), 2729 (vw), 1639 (br, w), 1610 (m), 1568 (w), 1537 (sh), 1516 (m), 1470 (w), 1443 (s), 1406 (s), 1375 (m), 1348 (vw), 1273 (w), 1242 (w), 1194 (s), 1163 (w), 1149 (vw), 1136 (vw), 1117 (m), 1082 (w), 1012 (s), 985 (vw), 960 (w), 939 (vw), 881 (m), 845 (vs), 831 (s), 802 (s), 775 (w), 766 (vw), 754 (m), 744 (m), 710 (w), 692 (vw), 677 (m), 654 (vw), 604 (w), 573 (w), 559 (w), 536 (w). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3044 (17), 3007 (20), 2972 (15), 2914 (61), 2804 (3), 2726 (6), 1682 (3), 1630 (28), 1608 (77), 1599 (94), 1575 (45), 1472 (19), 1433 (20), 1420 (18), 1398 (16), 1373 (27), 1300 (100), 1280 (25), 1267 (22), 1239 (8), 1214 (12), 1183 (24), 1161 (9), 1157 (9), 1110 (3), 1066 (24), 1001 (18), 987 (18), 958 (7), 941 (11), 847 (5), 839 (8), 801 (4), 757 (2), 738 (16), 721 (9), 693 (6), 649 (5), 628 (12), 593 (14), 572 (96), 556 (46), 518 (30), 508 (21), 492 (19), 464 (14), 440 (25), 418 (5), 407 (9), 391 (11), 328 (7), 315 (8), 277 (15), 264 (8), 236 (23).

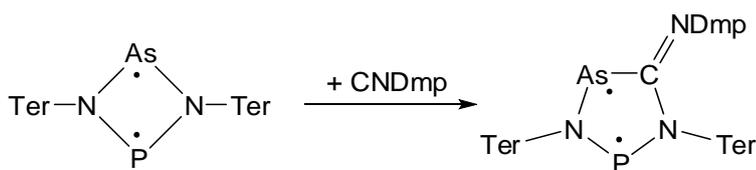
5.4.85 Darstellung von $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CNDmp})_2\text{CH}_2(\text{PC}^t\text{Bu})_2]$ (79)



Zu einer Lösung von $[(\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CNDmp})_2\text{CH}_2]$ (45 mg, 0.0264 mmol) in Benzol (2 ml) wurde PC^tBu per Mikroliterspritze gegeben (10 μl) und der Reaktionsmischung gründlich geschwenkt. Die Farbe der Lösung schlug innerhalb von 5 Minuten auf gelb um. Verschiedene Kristallisationsversuche waren vergeblich.

^{31}P -NMR (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): Isomer 1, ca. 70%: 344.9 (d, 240 Hz), 146 (d, 240 Hz), 80 (s); Isomer 2, ca. 20%: 346.5 (d, 240 Hz), 146 (d, 240 Hz), 80 (s); Isomer 3, ca. 10%: 345.3 (d, 240 Hz), 146 (d, 240 Hz), 80 (s).

5.4.86 Darstellung von [Ter₂N₂PAs(CNDmp)] (80)

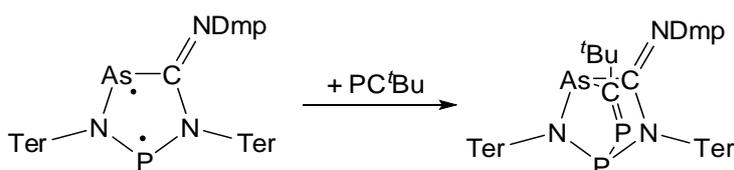


Zu einer Lösung von [P(μ -N₂Ter)₂As] (181 mg, 0.246 mmol) in 4 ml Benzol wurde eine farblose Lösung von CNDmp (33 mg, 0.252 mmol) in 2 ml Benzol innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Farbe der Lösung schlug von anfangs violett über eine schwarz-graue Zwischenzeit zu grün innerhalb von 10 Minuten um. Die Lösung wurde eingedampft (ca. 0.5 ml) und über Nacht stehen gelassen, was zur Bildung eines grünen Niederschlags führte. Die Mutterlauge wurde abfiltriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und 81 erhalten (150 mg, 0.168 mmol, 68%).

Mp. 122 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 76.20 (76.75), H 6.93 (6.67), N 4.38 (4.71). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): 1.71 (s, 6 H, CH₃), 1.72 (s, 6 H, CH₃), 1.95 (s, 12 H, CH₃), 2.08 (s, 6 H, CH₃), 2.25 (s, 6 H, CH₃), 2.28 (s, 6 H, CH₃), 2.30 (s, 6 H, CH₃), 6.58 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.61 (s, 1 H, CH_{Mes}), 6.70-6.96 (m, 12 H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 19.00 (s, CH₃), 19.08 (s, CH₃), 20.64 (s, CH₃), 21.37 (s, CH₃), 21.50 (s, CH₃), 21.66 (s, CH₃), 21.71 (s, CH₃), 21.74 (s, CH₃), 21.80 (s, CH₃), 21.93 (s, CH₃), 122.59 (s, CH), 128.21 (s, CH), 128.24 (s, CH), 129.08 (s, CH), 129.18 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.40 (s, CH), 129.45 (s, CH), 129.53 (s, CH), 130.20 (s, CH), 131.71 (s, CH), 132.61 (s, CH), 135.24 (s), 135.43 (d, J_{CP} = 12.7 Hz), 136.39 (s), 136.80 (s), 137.18 (s), 137.39 (s), 137.56 (s), 137.88 (s), 138.36 (s), 139.92 (d, J_{CP} = 12.1 Hz), 141.20 (d, J_{CP} = 5.0 Hz), 151.43 (s), 184.98 (d, J_{CP} = 9.9 Hz). **³¹P-NMR** (298 K, C₆D₆, 121.5 MHz): 269.0 (s). **Raman** (632 nm): 3067 (5), 3044 (7), 3018 (7), 2919 (30), 2858 (8), 2731 (3), 1681 (8), 1633 (88), 1616 (34), 1594 (100), 1584 (48), 1467 (16), 1422 (15), 1406 (17), 1382 (17), 1307 (55), 1269 (16), 1256 (16), 1222 (7), 1178 (43), 1118 (2), 109 (17), 1087 (35), 1073 (36), 1010 (7), 947 (8), 903 (2), 874 (21), 852 (6), 843 (11), 812 (6), 794 (6), 774 (7), 767 (3), 744 (9), 691 (4), 660 (1), 643 (8), 616 (35), 598 (3), 579 (81), 564 (37), 557 (34), 529 (22), 508 (21), 487 (4), 474 (7), 448 (16), 415 (20), 400 (22), 390 (12), 380 (5), 360 (38), 345 (14), 310 (5), 262 (25), 237 (28), 217 (7). **IR** (ATR, cm⁻¹): 2967 (w), 2943 (w), 2912 (m), 2850 (m), 2727 (w), 1630 (w), 1610 (m), 1574 (w), 1531 (vs), 1443 (s), 1406 (s), 1371 (m), 1335(vw), 1309 (vw), 1286 (w), 1273 (vw), 1240 (w), 1221 (m), 1192 (s), 1163 (w), 1138 (w), 1097 (m), 1088 (m), 1080 (m), 1024 (s), 990 (w), 957 (vw), 945 (vw), 937 (vw), 908 (w), 867 (w), 847 (vs), 827 (w), 806 (w), 798 (s),

773 (w), 762 (s), 746 (s), 698 (w), 690 (w), 673 (m), 654 (vw), 644 (w), 600 (m), 573 (m), 559 (w), 546 (vw), 528 (vw). **MS** (CI, pos., Isobutan) *m/z* (%): 132 (57) [CNDmp]⁺, 188 (10), 330 (100) [TerNH₃]⁺, 372 (11), 386 (24) [TerNH₂+C₄H₉]⁺, 459 (35) [TerNCNDmp]⁺, 687 (71) [Ter₂N₂PH₂]⁺, 705 (31) [Ter₂N₂PAs]⁺, 743 (14), 760 (11) [Ter₂N₂PAs]⁺, 793 (26), 829 (9).

5.4.87 Darstellung von [Ter₂N₂PAs(CNDmp)(PC^tBu)] (81)

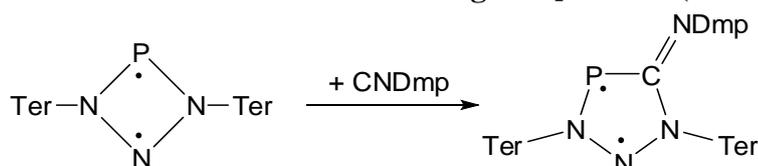


Zu einer Lösung von [Ter₂N₂PAs(CNDmp)] (121 mg, 0.134 mmol) in Benzol (3 ml) wurde PC^tBu per Mikroliterspritze gegeben (20 μ l) und der Reaktionsmischung gründlich geschwenkt. Die Farbe der Lösung schlug innerhalb von 30 Minuten auf gelb um. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt bis zur beginnenden Kristallisation und über Nacht ruhen gelassen. Die so erhaltenen gelben Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet (93 mg, 0.094 mmol, 70%).

Mp. 118 °C (zers.). **EA** gefunden (ber.): C 75.20 (75.06), H 6.93 (6.91), N 4.38 (4.24). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): 1.00 (s, 9 H, ^tBu), 1.72 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.06 (s, 9 H, CH₃), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 2.21 (s, 3 H, CH₃), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 2.30 (s, 3 H, CH₃), 2.34 (s, 3 H, CH₃), 2.36 (s, 3 H, CH₃), 2.37 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃), 2.47 (s, 3 H, CH₃), 6.45 (dd, *J*_{HH} = 2.1, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 1 H, CH), 6.58 (s, 1 H, CH), 6.61 (s, 1 H, CH), 6.65 (dd, *J*_{HH} = 1.7, *J*_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, CH), 6.70-6.73 (m, 3H), 6.79-6.94 (m, 9 H), 6.97 (t, *J*_{HH} = 7.4, 1 H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 17.88 (s, CH₃), 20.64 (s, CH₃), 20.68 (s, CH₃), 20.79 (s, CH₃), 21.09 (s, CH₃), 21.53 (s, CH₃), 21.67 (s, CH₃), 21.68 (s, CH₃), 22.37 (d, *J*_{CP} = 6.4 Hz, CH₃), 21.45 (d, *J*_{CP} = 12.7 Hz, CH₃), 22.49 (s, CH₃), 22.68 (s, CH₃), 22.80 (s, CH₃), 23.02 (s, CH₃), 23.05 (s, CH₃), 24.39 (d, *J*_{CP} = 7.5 Hz, CH₃), 33.49 (d, *J*_{CP} = 11.8 Hz, C(CH₃)₃), 41.69 (d, *J*_{CP} = 9.7 Hz, C(CH₃)₃), 122.68 (s, CH), 123.14 (s, CH), 127.18 (s, CH), 127.54 (s, CH), 127.80 (s, CH), 128.30 (s, CH), 128.49 (s, CH), 128.68 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.11 (s, CH), 129.18 (s, CH), 129.26 (s, CH), 129.41 (s, CH), 129.54 (s, CH), 130.22 (s, CH), 130.71 (s, CH), 131.68 (s, CH), 131.98 (s, CH), 132.63 (s, CH), 133.18 (s, CH), 133.23 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz), 135.45 (s), 135.72 (d, *J*_{CP} = 3.2 Hz), 136.02 (s), 136.15 (s), 136.26 (s), 137.14 (s), 137.19 (s), 137.26 (s), 137.37 (s), 137.42 (s), 137.46 (s), 137.57 (s), 137.64 (s),

137.85 (s), 137.93 (d, $J_{CP} = 14.0$ Hz), 137.98 (s), 138.05 (s), 138.15 (s), 138.78 (d, $J_{CP} = 5.3$ Hz), 138.79 (s), 139.05 (d, $J_{CP} = 1.3$ Hz), 129.27 (d, $J_{CP} = 2.1$ Hz), 139.55 (s), 139.60 (s), 140.29 (s), 141.05 (d, $J_{CP} = 11.8$ Hz), 142.37 (d, $J_{CP} = 3.2$ Hz), 143.28 (d, $J_{CP} = 7.5$ Hz), 149.03 (s), 174.31 (d, $J_{CP} = 9.6$ Hz), 220.03 (d, $J_{CP} = 81.7$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 331.8 ($^2J_{PP} = 260$ Hz, $P=C$), 156.8 ($^2J_{PP} = 260$ Hz, NPN). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2956 (m), 2916 (m), 2854 (w), 2729 (vw), 1608 (s), 1574 (s), 1444 (s), 1398 (s), 1373 (m), 1360 (w), 1259 (s), 1232 (m), 1196 (s), 1165 (vw), 1092 (s), 1070 (sh), 1026 (s), 976 (m), 881 (w), 847 (s), 795 (vs), 764 (w), 750 (m), 675 (w), 640 (vw), 604 (vw), 594 (vw), 577 (vw), 567 (vw), 552 (vw). **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 3065 (14), 3042 (26), 3008 (20), 2951 (27), 2915 (75), 2854 (21), 2767 (2), 2724 (6), 2700 (2), 1612 (36), 1578 (39), 1481 (16), 1462 (13), 1437 (20), 1417 (11), 1399 (28), 1379 (26), 1373 (23), 1303 (100), 1282 (27), 1258 (12), 1251 (14), 1227 (29), 1211 (20), 1198 (26), 1188 (20), 1160 (15), 1102 (38), 1096 (34), 1071 (29), 1025 (7), 1005 (16), 995 (31), 985 (5), 946 (9), 926 (5), 922 (5), 881 (3), 848 (5), 834 (5), 819 (3), 808 (1), 797 (3), 789 (4), 771 (7), 742 (29), 682 (10), 655 (5), 605 (3), 595 (16), 580 (71), 552 (51), 539 (12), 526 (53), 515 (24), 489 (17), 432 (29), 418 (61), 399 (21), 387 (10), 375 (7), 357 (22), 335 (23), 314 (3), 281 (9), 270 (12), 263 (11), 234 (32), 210 (13). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 132 (40) $[\text{CNDmp}]^+$, 330 (52) $[\text{TerNH}_3]^+$, 358 (19) $[\text{TerNP}]^+$, 459 (69) $[\text{TerNCNDmp+H}]^+$, 533 (84) $[\text{M-TerNCNDmp}]^+$, 687 (32) $[(\text{TerNH})_2\text{P}]^+$, 705 (27), 760 (10) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PAs}]^+$, 860 (9) $[\text{M-CNDmp}]^+$, 891 (3) $[\text{M-PC}^t\text{Bu}]^+$, 992 (26) $[\text{M+H}]^+$.

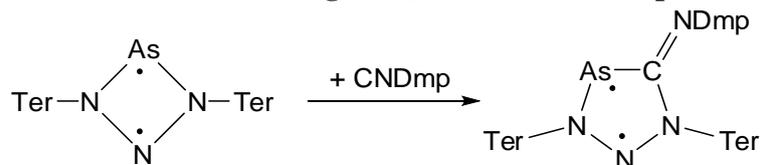
5.4.88 Versuchte Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_3\text{P}(\text{CNDmp})]$ (82)



Zu einer Lösung von $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{N}]$ (ca. 30%ig, Rest $\text{Ter}_2\text{N}_3\text{H}$; 150 mg) in Benzol (3 ml) wurde CNDmp (28 mg, 0.213 mmol) in Benzol (2 ml) gegeben, woraufhin die Farbe von gelb auf rot umschlug. Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln waren erfolglos, sodass die Isolierung der Substanz scheiterte.

$^{31}\text{P-NMR}$ (298 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): 167.3 (s). **UV/vis** (λ_{max} , nm): 490.

5.4.89 Darstellung von [Ter₂N₃As(CNDmp)] (83)



Zu einer Lösung von [As(μ -NTer)₂N] (165 mg, 0.222 mmol) in Benzol (4 ml) wurde eine Lösung von CNDmp (30 mg, 0.229 mmol) in Benzol (2 ml) bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Sofort war ein Farbumschlag von gelb auf rot zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung eingengt auf ca. 1 ml und über Nacht im Kühlschrank gelagert, was zur Bildung roter nadelförmiger Kristalle führte. Die Mutterlauge wurde per Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet (161 mg, 0.184 mmol, 83%).

Mp. 141 °C (zers.). **EA:** C 79.11 (79.39), H 6.67 (6.87), N 5.74 (5.88). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 250.1 MHz): 1.66 (s, 6 H, CH₃), 1.72 (s, 6 H, CH₃), 1.85 (s, 12 H, CH₃), 2.15 (s, 6 H, CH₃), 2.21 (s, 6 H, CH₃), 2.27 (s, 6 H, CH₃), 6.88 (s, 4 H, CH_{Mes}), 6.72 (s, 4 H, CH_{Mes}), 6.76-7.02 (m, 9 H). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 62.9 MHz): 19.26 (s, CH₃), 21.23 (s, CH₃), 21.42 (s, CH₃), 21.52 (s, CH₃), 21.66 (s, CH₃), 21.96 (s, CH₃), 122.78 (s, CH), 128.92 (s, CH), 129.09 (s, CH), 129.21 (s, CH), 129.25 (s, CH), 129.45 (s, CH), 129.86 (s, CH), 132.53 (s, CH), 132.65 (s, CH), 136.31 (s), 136.56 (s), 136.81 (s), 136.94 (s), 137.11 (s), 137.42 (s), 137.84 (s), 137.94 (s), 138.10 (s), 138.34 (s), 141.10 (s), 142.09 (s), 152.43 (s), 181.05 (s, AsCN). **UV/vis** (λ_{\max} , nm): 350 (br), 523. **IR** (ATR, cm⁻¹): 536 (m), 543 (m), 551 (m), 559 (m), 574 (m), 586 (m), 594 (m), 613 (s), 638 (m), 655 (m), 676 (m), 730 (s), 742 (m), 759 (vs), 767 (s), 786 (m), 808 (m), 848 (s), 879 (w), 908 (w), 919 (w), 966 (m), 1031 (m), 1054 (m), 1095 (m), 1157 (s), 1201 (s), 1222 (s), 1257 (m), 1274 (m), 1295 (s), 1375 (m), 1411 (m), 1450 (s), 1481 (m), 1535 (vs), 1556 (m), 1594 (w), 1610 (w), 2730 (w), 2854 (w), 2914 (m), 2944 (m), 2998 (w). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 231 (43), 246 (51), 264 (36), 279 (27), 331 (23), 368 (5), 386 (17), 404 (13), 423 (23), 435 (12), 468 (9), 478 (13), 492 (11), 499 (12), 512 (15), 521 (39), 552 (43), 559 (55), 575 (100), 613 (16), 638 (13), 654 (15), 700 (11), 742 (12), 756 (11), 765 (7), 774 (7), 804 (6), 833 (7), 855 (19), 911 (4), 944 (11), 991 (7), 1004 (19), 1054 (9), 1076 (12), 1083 (11), 1162 (21), 1188 (8), 1201 (16), 1222 (6), 1258 (8), 1286 (37), 1304 (59), 1380 (14), 1414 (10), 1456 (36), 1481 (18), 1523 (9), 1535 (9), 1574 (13), 1585 (15), 1612 (21), 2730 (1), 2854 (1), 2918 (4), 2949 (2), 3008 (1). **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 132 (49) [CNDmp]⁺, 716 (13), 743 (100) [Ter₂N₃As]⁺, 874 (<1) [M]⁺.

5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 26. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1As**, **3**, **4** und **5**.

Verbindung	1As · C ₆ H ₆	3	4	4 · PhF	5 · 4 C ₆ H ₆
Summenformel	C ₅₄ H ₅₆ As ₂ N ₂	C ₅₄ H ₈₇ N ₃ P ₂	C ₄₀ H ₃₄ Cl _{4,08} N ₂ P ₂	C ₄₄ H ₃₅ FN ₂ P ₂	C ₆₄ H ₈₄ N ₄ P ₄
Formelmass [g mol ⁻¹]	882.85	840.21	749.20	672.68	1033.23
Farbe	rot	rot	gelb	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin	triklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P2/n</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>I</i> -4
<i>a</i> [Å]	15.7927(6)	28.416(1)	7.7293(6)	7.6338(9)	20.924(2)
<i>b</i> [Å]	8.0274(3)	9.5983(5)	10.9959(9)	9.2055(10)	20.924(2)
<i>c</i> [Å]	18.0857(7)	38.295(2)	11.1872(8)	12.9172(13)	6.3648(7)
α [°]	90	90	87.082(5)	86.714(6)	90
β [°]	95.333(2)	90	78.039(4)	83.504(6)	90
γ [°]	90	90	76.934(5)	72.960(7)	90
<i>V</i> [Å ³]	2282.9(2)	10444.7(8)	906.1(1)	862.0(2)	2786.7(5)
<i>Z</i>	2	8	1	1	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.284	1.069	1.373	1.296	1.231
μ [mm ⁻¹]	1.501	0.119	0.453	0.167	0.180
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	27468	64730	19146	12973	9753
unterscheidbare Reflexe	8258	11406	4154	2242	3094
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	5387	6457	2581	1432	2086
<i>R</i> _{int.}	0.0551	0.0897	0.0629	0.1127	0.0963
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	65	54	55	45	55
<i>F</i> (000)	920	3696	387	352	1112
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0400	0.0553	0.0520	0.0608	0.0604
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1001	0.1387	0.1257	0.1464	0.1147
GooF	1.037	1.013	1.035	1.046	1.019
Parameter	283	651	272	226	170

Tabelle 27. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **7**, **8**, **9** und **10**.

Verbindung	7 · n-Hexan	7 · C₆H₆	8	9	10
Summenformel	C ₅₅ H ₆₅ ClMgN ₂ OSb	C ₅₈ H ₆₄ ClMgN ₂ OSb	C ₄₈ H ₅₀ N ₂ SbK	C ₁₀₃ H ₁₀₈ N ₄ O ₅ Sb ₆	C ₄₁ H ₅₀ Cl ₂ Mg ₂ NO ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	951.60	986.62	840.21	2212.43	708.34
Farbe	schwarz	blau	–	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.6865(5)	13.7235(5)	9.6042(3)	13.0038(4)	28.174(3)
<i>b</i> [Å]	16.4465(6)	16.6434(6)	11.8845(3)	13.7006(4)	18.5585(17)
<i>c</i> [Å]	22.8900(9)	23.2770(8)	18.2151(5)	14.9997(4)	17.118(2)
α [°]	90	90	76.067(1)	109.078(2)	90
β [°]	102.448(2)	106.733(2)	89.191(1)	100.764(1)	120.909(3)
γ [°]	90	90	89.563(1)	106.268(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	5031.3(3)	5091.5(3)	–	2307.53(12)	7679.4(15)
<i>Z</i>	4	2	2	1	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.256	1.287	–	1.592	1.225
μ [mm ⁻¹]	0.653	0.647	–	1.786	0.237
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	45925	132273	–	61812	38411
unterscheidbare Reflexe	8869	18410	–	13364	7536
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	6479	13723	–	8998	4414
<i>R</i> _{int.}	0.0741	0.0347	–	0.0638	0.0799
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	50	65	–	60	52
<i>F</i> (000)	1988	2056	–	1100	3016
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0556	0.0368	–	0.0376	0.0543
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0968	0.0975	–	0.0729	0.1511
Goof	1.089	1.014	–	1.005	1.018
Parameter	597	802	–	578	439

Tabelle 28. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **12** und **31Bi**.

Verbindung	12P	12As	12Sb · C₆H₆	12Bi · C₆H₆	12Bi · Tolan
Summenformel	C ₆₂ H ₆₀ N ₂ P ₂	C ₆₂ H ₆₀ As ₂ N ₂	C ₆₈ H ₆₆ N ₂ Sb ₂	C ₆₈ H ₆₆ Bi ₂ N ₂	C ₆₉ H ₆₅ Bi ₂ N ₂
Formelmass [g mol ⁻¹]	895.06	982.96	1154.73	1329.18	1340.19
Farbe	gelb	rot	gelb	orange	orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	17.968(2)	18.1246(3)	12.0121(9)	12.0269(8)	12.1338(10)
<i>b</i> [Å]	11.373(1)	11.4075(2)	12.3543(9)	12.4083(8)	12.3853(11)
<i>c</i> [Å]	23.893(2)	23.8632(4)	19.479(1)	19.558(1)	19.5500(17)
α [°]	90	90	98.965(4)	98.920(2)	81.811(5)
β [°]	4828.2(8)	99.146(1)	101.551(4)	101.713(3)	75.741(5)
γ [°]	90	90	90.870(4)	90.533(2)	88.698(5)
<i>V</i> [Å ³]	2282.9(2)	4871.1(1)	2794.3(4)	2820.8(3)	2818.2(4)
<i>Z</i>	4	4	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.231	1.340	1.372	1.565	1.579
μ [mm ⁻¹]	0.133	1.415	1.009	6.272	6.279
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	43213	44970	84759	91771	121605
unterscheidbare Reflexe	8719	8809	17736	20308	24806
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	7185	6399	12399	15876	15519
<i>R</i> _{int.}	0.0401	0.0496	0.0761	0.0435	0.0572
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	65	65	62	65	70
<i>F</i> (000)	1904	2048	1180	1308	1318
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0442	0.0366	0.0387	0.0262	0.0374
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1279	0.0912	0.0837	0.0531	0.0602
GooF	1.042	1.009	1.011	1.022	0.978
Parameter	320	323	656	656	670

Tabelle 29. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **13**, **14**, **15**, **16** und **17**.

Verbindung	13/14	<i>cis</i> - 15	<i>trans</i> - 15	16	17
Summenformel	C ₅₁ H ₅₃ Au _{1.44} Cl _{1.44} N ₂ P ₂	C ₄₈ H ₅₀ I ₂ N ₂ P ₂	C ₄₈ H ₅₀ I ₂ N ₂ P ₂	C ₄₈ H ₅₀ F ₂ N ₂ P ₂	C ₅₂ H ₅₀ F ₆ N ₂ O ₄ P ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1090.92	970.64	970.64	754.84	942.88
Farbe	gelb	gelb	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.2430(7)	19.7543(16)	12.8176(6)	12.6657(6)	12.1313(4)
<i>b</i> [Å]	12.0524(7)	9.6057(7)	15.0569(7)	20.9927(8)	12.6120(4)
<i>c</i> [Å]	18.7795(11)	23.324(2)	22.1137(11)	16.1937(8)	15.4743(5)
α [°]	94.113(3)	90	90	90	97.034(2)
β [°]	94.288(3)	101.686(5)	90	108.703(2)	90.141(2)
γ [°]	114.879(3)	90	90	90	96.880(2)
<i>V</i> [Å ³]	2287.1(2)	4334.2(6)	4267.8(4)	4078.3(3)	2332.48(13)
<i>Z</i>	2	4	4	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.584	1.488	1.511	1.229	1.343
μ [mm ⁻¹]	4.816	1.560	1.584	0.152	0.165
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	45356	42573	29197	51529	87688
unterscheidbare Reflexe	10457	4986	5408	9856	16864
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	7898	3303	3019	6395	13310
<i>R</i> _{int.}	0.0672	0.0862	0.1048	0.0680	0.0402
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	55	55	57	56	65
<i>F</i> (000)	1083	1952	1952	1600	984
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0488	0.0431	0.0520	0.0539	0.0429
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1148	0.0883	0.1257	0.1515	0.1257
Goof	1.011	1.027	1.035	1.033	1.035
Parameter	250	250	272	536	645

Tabelle 30. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **11**, **18** und **19**.

Verbindung	11 · C₆H₆	trans-18Cl	cis-18Cl	trans-18	19
Summenformel	C ₅₈ H ₆₄ BiClMgN ₂ O	C ₄₈ H ₅₀ Cl _{0.25} N _{7.26} P ₂	C ₄₈ H ₅₀ Cl _{0.30} N _{7.11} P ₂	C ₄₈ H ₅₀ N ₈ P ₂	C ₅₇ H ₆₁ N ₃ P ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1073.85	799.31	840.21	798.91	850.03
Farbe	blau	farblos	farblos	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	13.7359(12)	14.2860(8)	10.9385(4)	14.2648(6)	14.2168(5)
<i>b</i> [Å]	16.6363(10)	18.7955(10)	32.127(1)	18.8003(8)	15.0770(6)
<i>c</i> [Å]	23.257(2)	16.4253(9)	12.1287(5)	16.4668(7)	22.9301(9)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	106.645(3)	103.974(3)	96.037(2)	103.752(2)	93.269(2)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5091.9(7)	4279.9(4)	4238.6(3)	4289.5(3)	4907.0(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.401	1.240	1.252	1.240	1.151
μ [mm ⁻¹]	3.568	0.160	0.165	0.145	0.128
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	106709	43434	51697	64293	70468
unterscheidbare Reflexe	13294	8944	10242	11378	14303
Reflexe <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1432	5418	7266	8290	9058
<i>R</i> _{int.}	0.0452	0.0966	0.0681	0.0539	0.0580
2 Θ_{max} [°]	65	53	56	58	60
<i>F</i> (000)	2184	1692	1691	1696	1816
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0377	0.0600	0.0484	0.0504	0.0490
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0818	0.1678	0.1300	0.1461	0.1431
GooF	1.014	1.023	1.019	1.019	1.020
Parameter	638	543	543	560	574

Tabelle 31. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **20** und **21**.

Verbindung	20P	20As	21P	21As
Summenformel	C ₆₇ H ₆₈ N ₄ P ₂	C ₇₅ H ₇₅ As ₂ N ₄	C ₆₀ H ₆₀ N ₂ P ₄	C ₆₃ H ₆₃ As ₂ N ₂ P ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	991.19	1182.23	932.98	1059.93
Farbe	farblos	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.9930(5)	59.9293(15)	11.8954(4)	17.9123(19)
<i>b</i> [Å]	26.5891(13)	12.0581(3)	12.8777(5)	12.2249(10)
<i>c</i> [Å]	17.2094(9)	17.6134(4)	17.7843(7)	24.475(2)
α [°]	90	90	98.381(2)	90
β [°]	92.986(2)	103.7190(10)	93.186(2)	97.355(4)
γ [°]	90	90	108.659(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	5480.3(5)	12364.9(5)	2538.31(16)	5315.5(8)
<i>Z</i>	4	8	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.201	1.270	1.221	1.324
μ [mm ⁻¹]	0.125	1.128	0.190	1.359
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	85096	109711	51858	55402
unterscheidbare Reflexe	15976	22032	11632	11029
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	10821	15264	7141	7004
<i>R</i> _{int.}	0.0719	0.0561	0.0790	0.0997
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	60	65	55	53
<i>F</i> (000)	2112	4952	988	2204
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0510	0.0550	0.0540	0.0465
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1361	0.1232	0.1430	0.0991
Goof	1.037	1.084	1.013	1.000
Parameter	283	718	607	629

Tabelle 32. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **(PhAs)₆**, **23** und **24**.

Verbindung	Ph₆As₆·C₆H₆	23P·C₆H₆	23As·C₆H₆	24
Summenformel	C ₄₂ H ₃₆ As ₆	C ₅₂ H ₅₈ ClMgN ₂ OP	C ₅₈ H ₆₄ AsClMgN ₂ O	C ₅₀ H ₅₄ N ₂ P ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	990.23	817.73	939.79	744.89
Farbe	farblos	orange	rot	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	5.70770(10)	12.8983(9)	13.6898(5)	12.5992(10)
<i>b</i> [Å]	20.5683(4)	15.7209(11)	16.4424(6)	21.0616(17)
<i>c</i> [Å]	16.2246(3)	22.3241(15)	23.0699(8)	15.9887(15)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	98.2670(10)	95.003(4)	103.188(2)	107.039(4)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1884.94(6)	4509.5(5)	5055.9(3)	4056.5(6)
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	1.745	1.204	1.235	1.220
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	5.287	0.174	0.779	0.145
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	33709	43759	59089	33263
unterscheidbare Reflexe	6810	8369	12168	9323
Reflexe <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5562	5311	6691	4915
<i>R</i> _{int.}	0.0249	0.0620	0.0902	0.0876
2Θ _{max.} [°]	65	51	56	51
<i>F</i> (000)	972	1744	1984	1592
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0236	0.0523	0.0569	0.0564
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0477	0.1489	0.1342	0.1492
GooF	1.014	1.023	1.013	1.005
Parameter	217	560	597	503

Tabelle 33. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **25**, **26** und **27P**.

Verbindung	25	26	27·Hexan	27·Benzol
Summenformel	C _{68.88} H ₆₉ N ₄ P ₂	C ₄₈ H ₅₀ N ₂ OP ₂	C ₇₆ H ₉₂ N ₂ P ₂ S ₂	
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1014.72	732.84	1159.58	
Farbe	farblos	orange	gelb	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	
<i>a</i> [Å]	11.7212(4)	10.7899(3)	11.8066(9)	11.90
<i>b</i> [Å]	20.7236(8)	15.3211(5)	17.9402(15)	21.23
<i>c</i> [Å]	23.8800(10)	24.6280(8)	17.4153(14)	23.70
α [°]	95.483(3)	90	90	105.89
β [°]	104.108(2)	95.689(2)	107.923(5)	90.64
γ [°]	95.184(2)	90	90	94.57
<i>V</i> [Å ³]	5560.9(4)	4051.3(2)	3509.8(5)	5735
<i>Z</i>	4	4	2	
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.212	1.202	0.163	
μ [mm ⁻¹]	0.125	0.146	0.167	
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	163748	57561	24603	
unterscheidbare Reflexe	35287	10777	7880	
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	21229	6668	3672	
<i>R</i> _{int.}	0.0549	0.0767	0.0910	
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	62	58	55	
<i>F</i> (000)	2161	1560	1248	
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0605	0.038	0.0768	
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1491	0.1308	0.2082	
GooF	1.024	1.003	1.046	
Parameter	1317	497	322	

Tabelle 34. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **27As**, **28P**, **29** und **30**.

Verbindung	27As	28P	29	30	31Bi
Summenformel	C ₆₇ H ₆₇ As ₂ N ₂ S ₂	C ₆₇ H ₆₇ N ₂ P ₂ S ₂	C ₆₀ H ₇₆ N ₂ P ₂ S ₂ Si ₂	C ₆₆ H ₈₂ N ₂ P ₂ S ₂ Si ₂	C ₅₀ H ₅₂ Bi ₂ N ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1114.19	1026.29	1007.47	1085.58	1098.89
Farbe	gelb	farblos	gelb	farblos	
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.954(3)	11.4160(4)	12.8745(16)	12.2089(6)	12.7008(5)
<i>b</i> [Å]	21.216(6)	12.2810(5)	43.059(5)	14.0606(7)	21.1286(9)
<i>c</i> [Å]	23.527(6)	21.1403(9)	21.537(3)	20.0312(11)	16.6191(7)
α [°]	105.849(14)	76.361(2)	90	79.744(3)	90
β [°]	90.998(13)	80.249(2)	99.284(6)	79.540(3)	110.843(2)
γ [°]	94.283(13)	76.930(2)	90	68.269(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	5720(3)	2784.51(19)	11783(3)	3118.0(3)	4167.9(3)
<i>Z</i>	4	2	8	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.294	1.224	1.136	1.156	1.751
μ [mm ⁻¹]	1.284	0.196	0.223	0.215	8.469
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	156846	93583	157419	125166	86216
unterscheidbare Reflexe	30332	17770	30729	25430	15080
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	19219	11871	19148	18771	11970
<i>R</i> _{int.}	0.0955	0.0755	0.0778	0.0478	0.0444
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	58	62	58	68	65
<i>F</i> (000)	2324	1090	4320	1164	2128
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0556	0.0502	0.0647	0.0445	0.0312
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1547	0.1355	0.1665	0.1274	0.0627
GooF	1.019	1.017	1.021	1.027	1.014
Parameter	1432	667	1283	716	499

Tabelle 35. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **31** und **32**.

Verbindung	31P	31As	32P	32As
Summenformel	C ₅₀ H ₅₂ N ₂ P ₂	C ₅₀ H ₅₂ As ₂ N ₂	C ₅₀ H ₅₂ N ₂ P ₂	C ₅₀ H ₅₂ As ₂ N ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	742.88	830.78	742.88	830.78
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.5531(5)	12.6202(11)	22.6927(16)	22.8487(19)
<i>b</i> [Å]	21.0733(8)	21.1556(17)	8.6104(6)	8.5162(7)
<i>c</i> [Å]	15.9788(6)	16.0917(14)	23.2114(15)	23.363(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	106.707(2)	108.018(5)	111.371(3)	111.181(5)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4048.5(3)	4085.6(6)	4223.5(5)	4238.9(6)
<i>Z</i>	4	5	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.219	1.351	1.168	1.302
μ [mm ⁻¹]	0.145	1.673	0.139	1.612
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	58209	69335	73377	53197
unterscheidbare Reflexe	11815	13029	14032	11271
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	7460	8490	9919	6467
<i>R</i> _{int.}	0.0652	0.0862	0.0467	0.0765
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	60	62	63	58
<i>F</i> (000)	1584	1728	1584	1728
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0521	0.0438	0.0474	0.0503
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1402	0.1088	0.1300	0.1146
GooF	1.026	1.007	1.014	1.000
Parameter	507	507	507	507

Tabelle 36. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **34**, **35** und **36**.

Verbindung	34	35	35	36
Summenformel	C ₅₆ H ₆₂ N ₂ P ₃	C ₅₉ H ₆₅ AuClN ₂ P ₃	C ₆₈ H ₇₄ AuClN ₂ P ₃	C _{63.5} H _{69.5} Au ₂ Cl ₂ N ₂ P ₃
Formelmasse [g mol ⁻¹]	855.98	1127.45	1244.61	1418.45
Farbe	farblos	gelb	gelb	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.3859(3)	19.8747(5)	11.4133(11)	12.4677(4)
<i>b</i> [Å]	32.6880(10)	12.2909(5)	11.8735(13)	21.4096(8)
<i>c</i> [Å]	13.0222(4)	44.9360(14)	24.862(3)	22.9115(8)
α [°]	90	90	97.632(3)	75.619(2)
β [°]	96.019(2)	101.502(2)	90.569(3)	89.277(2)
γ [°]	90	90	114.933(3)	82.235(2)
<i>V</i> [Å ³]	4819.9(2)	10756.4(6)	3020.0(5)	5868.4(4)
<i>Z</i>	4	8	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.180	1.392	1.369	1.605
μ [mm ⁻¹]	0.162	2.913	2.601	5.207
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	79076	109237	88244	230798
unterscheidbare Reflexe	14699	12314	17595	47869
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	9071	9172	13734	30470
<i>R</i> _{int.}	0.0602	0.0702	0.0670	0.0816
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	61	55	60	68
<i>F</i> (000)	1828	4592	1274	2806
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0525	0.0803	0.0394	0.0440
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1472	0.1528	0.0806	0.1006
GooF	1.049	1.253	1.003	1.013
Parameter	565	609	686	1343

Tabelle 37. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **37** und **38**.

Verbindung	37·DME	37	37·2THF	38·DME
Summenformel	C ₅₂ H ₆₀ KN ₂ O ₂ P	C ₄₈ H ₅₀ KN ₂ P	C ₅₆ H ₆₆ KN ₂ O ₂ P	C ₅₂ H ₆₀ LiN ₂ O ₂ P
Formelmasse [g mol ⁻¹]	815.09	724.97	869.17	782.93
Farbe	gelb	gelb	gelb	gelb
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	11.3105(4)	13.9771(9)	11.7355(9)	12.9422(4)
<i>b</i> [Å]	11.4295(3)	20.9210(14)	21.1895(17)	17.8124(6)
<i>c</i> [Å]	20.2473(6)	14.6037(10)	20.2141(17)	19.7859(6)
α [°]	87.448(2)	90	90	90
β [°]	88.177(2)	108.648(3)	90.096(4)	90
γ [°]	63.108(1)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2331.87(13)	4046.1(5)	5026.6(7)	4561.3(3)
<i>Z</i>	2	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.161	1.190	1.149	1.140
μ [mm ⁻¹]	0.189	0.206	0.179	0.101
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	81709	36804	38141	67173
unterscheidbare Reflexe	16863	7525	6321	13817
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	10920	3902	5577	10583
<i>R</i> _{int.}	0.0545	0.1234	0.0455	0.0436
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	65	51	46	61
<i>F</i> (000)	872	1544	1864	1680
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0519	0.0572	0.0579	0.0460
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1462	0.1282	0.1552	0.1203
Goof	1.037	1.000	1.088	1.013
Parameter	558	482	632	580

Tabelle 38. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **39**, **40**, **41** und **44**.

Verbindung	39	40	41	44
Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ AsCl ₂ N ₂ P	C ₄₈ H ₅₀ AsCl ₅ GaN ₂ P	C ₄₈ H ₅₀ N ₂ AsP	C ₅₆ H ₆₂ AsN ₂ P ₂
Formelmass [g mol ⁻¹]	831.69	1007.76	760.79	899.93
Farbe	farblos	rot	violett	farblos
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.5952(4)	16.3083(8)	18.8788(8)	11.4062(7)
<i>b</i> [Å]	10.6267(5)	19.2526(9)	15.3378(7)	32.839(2)
<i>c</i> [Å]	11.4398(5)	30.5255(15)	16.8819(11)	13.0595(7)
<i>α</i> [°]	79.647(2)	90	90	90
<i>β</i> [°]	86.074(2)	90	123.166(2)	96.069(4)
<i>γ</i> [°]	82.584(2)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1018.19(8)	9584.3(8)	4091.9(4)	4864.3(5)
<i>Z</i>	1	8	4	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	1.356	1.397	1.235	1.229
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.042	1.606	0.904	0.803
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	27488	52071	51563	49227
unterscheidbare Reflexe	5878	8905	5440	9555
Reflexe <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4531	4885	3534	6095
<i>R</i> _{int.}	0.0412	0.1146	0.0529	0.0775
2Θ _{max.} [°]	60	51	58	52
<i>F</i> (000)	434	4128	1600	1900
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0400	0.0611	0.0452	0.0485
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0919	0.1378	0.1162	0.1224
GooF	1.054	1.014	1.022	1.010
Parameter	263	584	264	570

Tabelle 39. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **45Sb**, **45Bi** und **46**.

Verbindung	45Sb	45Bi	46
Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ Cl ₂ N ₂ PSb	C ₄₈ H ₅₀ BiCl ₂ N ₂ P	C ₄₈ H ₅₀ Cl ₅ GaN ₂ PSb
Formelmasse [g mol ⁻¹]	878.52	965.75	1054.59
Farbe	gelb	orange	orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.0987(9)	11.9270(3)	31.5546(10)
<i>b</i> [Å]	22.5405(18)	21.8026(6)	16.1500(5)
<i>c</i> [Å]	16.4923(14)	17.1887(5)	19.5721(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	106.879(3)	109.979(1)	106.735(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4303.9(6)	4200.7(2)	9551.6(5)
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.356	1.527	1.467
μ [mm ⁻¹]	0.837	4.398	1.478
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
gemessene Reflexe	56384	68837	173701
unterscheidbare Reflexe	8912	13332	27774
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	5362	10698	17455
<i>R</i> _{int.}	0.1012	0.0320	0.0642
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	53	62	60
<i>F</i> (000)	1808	1936	4272
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0513	0.0262	0.0565
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1354	0.0621	0.1279
Goof	1.016	1.013	1.031
Parameter	499	499	1096

Tabelle 40. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **47**, **50** und **51**.

Verbindung	47	50	51·Et₂O	51·THF
Summenformel	C ₉₆ H ₁₀₀ N ₄ P ₂ Sb ₂	C ₆₂ H ₆₀ N ₂ PSb	C ₅₂ H ₆₀ LiN ₃ O	C ₅₈ H ₆₄ LiN ₃ O
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1615.23	985.84	749.97	826.06
Farbe	orange	orange	gelb	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnmm</i>	<i>Cc</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	15.3403(5)	18.1642(6)	12.6795(5)	11.4666(3)
<i>b</i> [Å]	15.7088(7)	11.4249(4)	13.9780(5)	14.2657(4)
<i>c</i> [Å]	16.8844(6)	23.9813(8)	25.7857(8)	29.3989(8)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	99.487(2)	91.812(1)	93.347(2)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4068.8(3)	4908.6(3)	4567.8(3)	4800.8(2)
<i>Z</i>	2	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.318	1.334	1.091	1.143
μ [mm ⁻¹]	0.752	0.637	0.064	0.067
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	37272	48308	61095	71644
unterscheidbare Reflexe	6776	16881	10485	12762
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	4081	14533	7652	8456
$R_{\text{int.}}$	0.0540	0.0467	0.0457	0.0475
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	63	65	55	58
<i>F</i> (000)	1672	2048	1616	1776
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0419	0.0425	0.0485	0.0535
w R_2 (alle Daten)	0.1077	0.1008	0.1246	0.1464
GooF	1.020	1.048	1.019	1.022
Parameter	242	573	529	649

Tabelle 41. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **52** und **53**.

Verbindung	52	53	53	53	53
Summenformel	C ₄₈ H ₅₁ N ₃	C ₅₄ H ₅₆ AsCl ₂ N ₃	C ₅₄ H ₅₅ Cl ₂ FN ₃ Sb	C ₅₄ H ₅₆ Cl ₂ N ₃ Sb	C ₄₈ H ₅₀ BiCl ₂ N ₃
Formelmasse [g mol ⁻¹]	669.92	892.83	957.66	939.66	948.79
Farbe	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.4898(3)	11.4355(3)	11.5206(6)	11.4818(17)	11.7016(4)
<i>b</i> [Å]	12.3319(4)	11.4825(3)	11.5256(6)	11.5260(16)	12.5173(5)
<i>c</i> [Å]	15.7147(5)	19.6164(5)	19.7753(10)	19.630(3)	14.7576(6)
α [°]	88.046(1)	90.6360(10)	91.395(3)	106.737(3)	92.092(2)
β [°]	84.085(2)	106.4530(10)	106.593(3)	90.714(4)	96.808(2)
γ [°]	86.070(2)	107.9060(10)	108.180(3)	107.906(3)	95.208(2)
<i>V</i> [Å ³]	2016.51(11)	2337.02(11)	2372.2(2)	2352.6(6)	2135.04(14)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.103	1.269	1.341	1.326	1.476
μ [mm ⁻¹]	0.064	0.881	0.737	0.739	4.290
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	51047	66986	80746	38759	86362
unterscheidbare Reflexe	10642	16188	16433	15010	18776
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	8236	13112	12674	11552	14355
<i>R</i> _{int.}	0.0442	0.0289	0.0459	0.0652	0.0497
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	58	64	64	62	70
<i>F</i> (000)	720	936	988	972	952
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0476	0.0338	0.0389	0.0416	0.0344
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1335	0.0897	0.0951	0.0996	0.0699
Goof	1.038	1.013	1.029	1.024	1.009
Parameter	512	556	581	574	499

Tabelle 42. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **54** und **55**.

Verbindung	54Cl	55P	55As	55Sb
Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ Cl ₂ N ₃ P	C ₅₁ H _{53.68} N ₃ P _{0.32}	C ₅₁ H ₅₃ AsN ₃	C ₅₁ H ₅₃ N ₃ Sb
Formelmass [g mol ⁻¹]	770.78	718.56	782.88	829.71
Farbe	rot	gelb	gelb	orange
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	32.4082(10)	10.4795(4)	10.4876(4)	10.4767(3)
<i>b</i> [Å]	10.2792(3)	11.4939(5)	11.3706(5)	11.3451(4)
<i>c</i> [Å]	12.9122(4)	19.7201(8)	19.9187(7)	20.0371(7)
α [°]	90	104.275(2)	104.433(2)	104.0570(10)
β [°]	90	92.723(2)	92.829(2)	93.9890(10)
γ [°]	90	110.338(2)	110.637(2)	110.8320(10)
<i>V</i> [Å ³]	4301.4(2)	2135.13(15)	2127.92(15)	2127.07(12)
<i>Z</i>	4	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.190	1.118	1.222	1.295
μ [mm ⁻¹]	0.224	0.076	0.836	0.686
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	37829	55210	60021	85311
unterscheidbare Reflexe	11170	11839	12916	12298
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	7865	7451	9304	11445
<i>R</i> _{int.}	0.0418	0.0439	0.0491	0.0176
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	63	59	61	60
<i>F</i> (000)	1632	771	826	862
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0478	0.0510	0.0442	0.0304
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1152	0.1414	0.1198	0.0899
GooF	1.022	1.021	1.029	1.073
Parameter	503	516	506	517

Tabelle 43. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **56**, **57**, **58** und **59**.

Verbindung	56	57·Tol	57	58	59
Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ BiCl ₂ N ₂ Sb	C _{51.5} H ₅₄ BCl ₂ N ₃	C ₄₈ H ₅₀ BCl ₂ N ₃	C _{51.5} H ₅₄ AlCl ₂ N ₃	C ₄₈ H ₅₀ BCl ₂ N ₂ P
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1056.53	796.68	750.62	812.85	767.58
Farbe	orange	gelb	gelb	gelb	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>Fdd</i> 2
<i>a</i> [Å]	14.6206(12)	10.6147(3)	15.6437(8)	10.6700(3)	21.9003(10)
<i>b</i> [Å]	15.5222(12)	11.4376(4)	16.1920(8)	11.4483(4)	44.627(2)
<i>c</i> [Å]	18.7038(14)	19.9934(7)	16.5111(9)	20.1627(6)	8.5282(4)
α [°]	90	102.873(2)	90	103.103(2)	90
β [°]	90	94.429(2)	97.7150(10)	95.213(2)	90
γ [°]	90	109.307(2)	90	110.064(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	4244.7(6)	2203.01(13)	4144.4(4)	2214.62(12)	8334.9(7)
<i>Z</i>	4	2	4	2	9
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.653	1.201	1.203	1.219	1.223
μ [mm ⁻¹]	4.938	0.186	0.193	0.205	0.230
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	38840	57863	67024	50189	25272
unterscheidbare Reflexe	7633	12794	13192	10530	4523
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	4974	9866	9545	7901	3642
<i>R</i> _{int.}	0.0573	0.0338	0.0408	0.0356	0.0477
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	65	60	62	56	54
<i>F</i> (000)	2080	846	1592	862	3248
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0342	0.0453	0.0474	0.0489	0.0474
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0692	0.1284	0.1377	0.1435	0.1235
GooF	1.011	1.021	1.006	1.038	1.045
Parameter	262	545	499	533	265

Tabelle 44. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **60**, **61** und **62**.

Verbindung	60	60	61	61	62
Summenformel	C ₇₂ H ₅₀ BF ₂₀ N ₂ P ₂	C ₇₂ H ₅₀ BCl _{0.24} F ₂₀ N ₂ P ₂	C ₇₂ H ₅₀ AsBF ₂₀ N ₂ P	C ₁₁₂ H ₉₀ Ag _{0.74} AsB ₂ F ₂₀ L _{i_{0.26}N₂O₄P}	C ₇₂ H ₅₀ As ₂ BF ₂₀ N ₂
Formelmass [g mol ⁻¹]	1395.89	1404.46	1439.84	2496.54	1483.79
Farbe	orange	rot	schwarz	schwarz	rot
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>Pn</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12.5870(3)	11.1470(3)	12.8536(4)	15.3110(6)	12.7233(4)
<i>b</i> [Å]	13.5023(3)	18.2954(4)	13.2301(4)	13.6603(5)	13.3552(4)
<i>c</i> [Å]	20.0442(5)	31.7748(8)	20.0336(6)	26.4249(11)	20.1060(6)
<i>α</i> [°]	80.2980(10)	90	79.814(2)	90	80.310(2)
<i>β</i> [°]	82.0920(10)	95.932(1)	82.282(1)	99.7190(10)	82.465(2)
<i>γ</i> [°]	77.8540(10)	90	77.902(2)	90	77.482(2)
<i>V</i> [Å ³]	3264.21(13)	6445.4(3)	3261.86(17)	5447.5(4)	3271.72(17)
<i>Z</i>	2	4	2	2	2
<i>ρ</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	1.420	1.447	1.466	1.522	1.506
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.169	0.181	0.648	0.577	1.123
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe	98526	69174	82621	60332	93377
unterscheidbare Reflexe	18194	14712	18249	18590	19065
Reflexe <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	13644	7904	11364	15274	10905
<i>R</i> _{int.}	0.0241	0.0702	0.0513	0.0418	0.0669
2Θ _{max.} [°]	59	55	59	51	60
<i>F</i> (000)	1422	2860	1458	2523	1494
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0452	0.0554	0.0420	0.0565	0.0458
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1282	0.1381	0.1112	0.1667	0.1134
GooF	1.031	1.010	1.014	1.019	1.026
Parameter	886	906	913	1476	953

Tabelle 45. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **63**, **64** und **65**.

Verbindung	63	63·THF	64	65
Summenformel	C ₄₉ H ₅₀ N ₂ OP ₂	C ₅₇ H ₆₆ N ₂ OP ₂	C ₅₄ H ₅₉ N ₂ OP ₃	C ₅₂ H ₅₃ F ₂ N ₂ OP ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]			844.94	821.90
Farbe	rot	rot	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	12.5334(8)	20.344(4)	11.8906(4)	12.2814(5)
<i>b</i> [Å]	21.0804(17)	11.909(3)	12.2393(4)	11.7614(4)
<i>c</i> [Å]	16.2954(12)	22.426(5)	17.2691(6)	31.4912(12)
α [°]	90	90	70.984(2)	90
β [°]	107.757(4)	109.142(6)	79.427(2)	98.572(2)
γ [°]	90	90	80.242(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	4100.3(5)	5133.0(19)	2319.40(14)	4498.0(3)
<i>Z</i>			2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]			1.210	1.214
μ [mm ⁻¹]			0.169	0.145
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]			0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]			173	173
gemessene Reflexe			54010	48300
unterscheidbare Reflexe			10595	9812
Reflexe $I > 2\sigma(I)$			7912	5717
<i>R</i> _{int.}			0.0440	0.0723
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]			55	54
<i>F</i> (000)			900	1740
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])			0.0531	0.0539
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)			0.1561	0.1387
GooF			1.043	1.041
Parameter			557	636

Tabelle 46. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **67Dmp**, **68tBu**, **69**, **70** und **71**.

Verbindung	67Dmp	68tBu	69	70	71
Summenformel	C ₆₃ H ₆₄ N ₃ P ₂ F	C ₅₈ H ₆₈ N ₄ P ₂	C ₄₉ H ₅₂ Cl ₂ N ₂ P ₂	C ₅₈ H ₆₈ N ₃ P ₃	C ₆₂ H ₆₈ N ₄ P ₂
Formelmass [g mol ⁻¹]	944.15	883.10	801.76	900.06	931.14
Farbe	blau	farblos	farblos	gelb	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.6262(12)	15.9063(4)	12.2499(3)	12.1978(7)	18.6164(11)
<i>b</i> [Å]	12.9117(15)	17.9071(5)	12.3493(3)	12.2551(7)	12.0839(7)
<i>c</i> [Å]	20.430(2)	17.7071(5)	28.5036(8)	17.9779(11)	47.187(3)
<i>α</i> [°]	85.578(4)	90	90	79.452(4)	90
<i>β</i> [°]	82.619(3)	91.9810(10)	91.237(2)	79.089(4)	95.905(3)
<i>γ</i> [°]	66.184(2)	90	90	78.930(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	2542.1(5)	5040.6(2)	4310.95(19)	2559.6(3)	10558.8(11)
<i>Z</i>	2	4	4	2	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.167	1.164	1.235	1.168	1.171
μ [mm ⁻¹]	0.128	0.128	0.261	0.156	0.125
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
gemessene Reflexe		66532	57098	43314	48552
unterscheidbare Reflexe		13345	13153	8971	10144
Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)		8345	8289	5457	4952
<i>R</i> _{int.}		0.0670	0.0604	0.0953	0.1451
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]		58	58	50	52
<i>F</i> (000)		1896	1696	964	3984
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])		0.0516	0.0518	0.0599	0.0674
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)		0.1274	0.1364	0.1579	0.1652
GooF		1.038	1.035	1.015	1.003
Parameter		698	530	614	634

Tabelle 47. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **72**, **73**, **77** und **78**.

Verbindung	72	73	77	78
Summenformel	C _{65.43} H _{71.43} N ₃ P ₃	C ₆₂ H ₆₄ N ₃ P ₂	C ₁₉ H ₁₈ N ₂	C ₁₂₁ H ₁₃₀ N ₆ O _{1.5} P ₄
Formelmasse [g mol ⁻¹]	992.69	913.10	274.35	1816.18
Farbe	gelb	farblos	farblos	blau
Kristallsystem	monoklin	triklin	tetragonal	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	24.095(7)	12.3616(3)	13.3318(7)	11.875(2)
<i>b</i> [Å]	12.365(3)	15.5017(4)	13.3318(7)	20.915(4)
<i>c</i> [Å]	39.032(10)	15.7423(4)	4.3442(3)	22.740(4)
α [°]	90	115.3570(10)	90	75.986(12)
β [°]	106.711(11)	103.2090(10)	90	76.448(10)
γ [°]	90	98.0640(10)	90	83.994(11)
<i>V</i> [Å ³]	11138(5)	2554.80(11)	772.12(10)	5320.2(18)
<i>Z</i>	8	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.184	1.187	1.180	1.134
μ [mm ⁻¹]	0.150	0.128	0.070	0.123
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
gemessene Reflexe	181910	86313	6875	
unterscheidbare Reflexe	29589	18467	1190	
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	17558	12762	926	
<i>R</i> _{int.}	0.0743	0.0458	0.0274	
2 $\Theta_{\text{max.}}$ [°]	58	65	60	
<i>F</i> (000)	4240	974	292	
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0535	0.0474	0.0385	
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1340	0.1309	0.0956	
GooF	1.024	1.017	1.048	
Parameter	1312	723	57	

Tabelle 48. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **81**, **83** und **As₂O₃**.

Verbindung	81	83	As₂O₃
Summenformel	C _{65.25} H _{71.25} AsN ₃ P ₂	C ₇₂ H ₇₄ As N ₁₄	As ₄ O ₆
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1034.36	1070.27	395.68
Farbe	gelb	rot	orange
Kristallsystem	monoklin	triklin	kubisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>Fd</i> -3 <i>m</i>
<i>a</i> [Å]	24.123(2)	10.8398(18)	11.0024(10)
<i>b</i> [Å]	12.4043(9)	16.340(3)	11.0024(10)
<i>c</i> [Å]	39.140(3)	17.690(3)	11.0024(10)
<i>α</i> [°]	90	85.439(6)	90
<i>β</i> [°]	106.871(3)	75.150(5)	90
<i>γ</i> [°]	90	82.111(6)	90
<i>V</i> [Å ³]	11207.6(15)	2996.9(9)	1331.9(4)
<i>Z</i>	8	2	8
<i>ρ</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	1.226	1.186	3.947
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.706	0.612	19.867
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
gemessene Reflexe	72808	46291	1191
unterscheidbare Reflexe	31138	10440	132
Reflexe <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	21139	5013	127
<i>R</i> _{int.}	0.0740	0.1691	0.0155
2Θ _{max.} [°]	60	50	63
<i>F</i> (000)	4374	1134	1440
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0511	0.0596	0.0129
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1204	0.1470	0.0295
GooF	1.005	0.965	1.229
Parameter	1286	685	7

5.6 Ausgewählte Atomabstände und Winkel in den Strukturen

Schema 1. Nummerierungsschema von **1As · C₆H₆**.

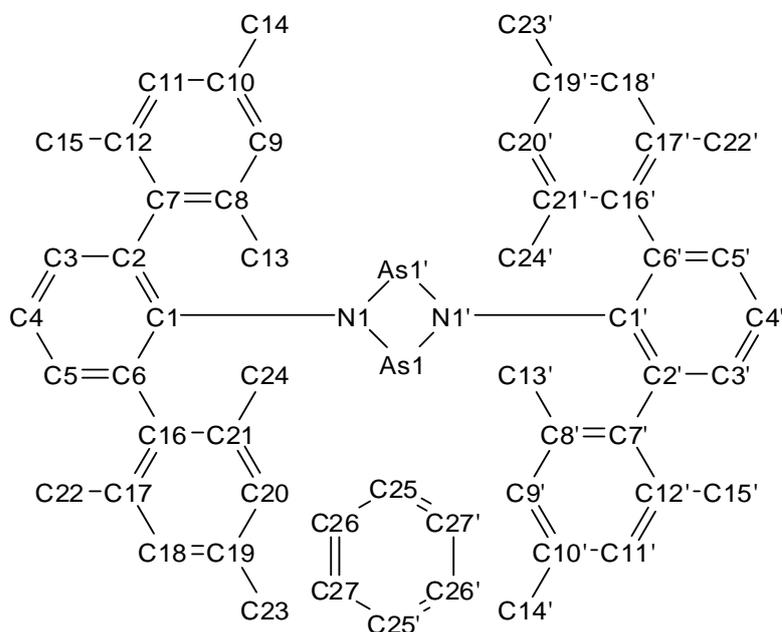


Tabelle 49. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1As · C₆H₆**.

As1–N1'	1.8563(13)	N1–As1–N1'	78.37(6)
As1–N1	1.8589(13)	C1–N1–As1	128.53(11)
As1–As1'	2.8797(3)	As1–N1–As1'	101.63(6)
N1–C1	1.405(2)	N1'–As1–N1–As1'	0.02(10)

Symmetriecode: (') 0.5-x, y, 0.5-z.

Schema 2. Nummerierungsschema von **3**.

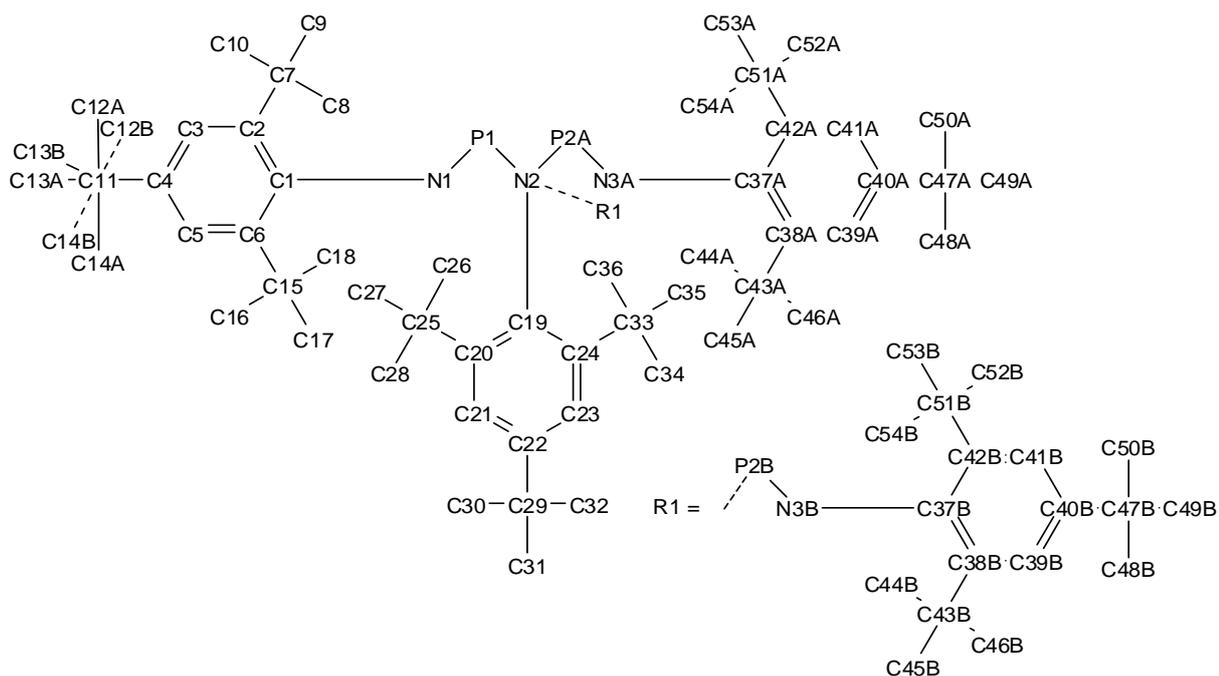


Tabelle 50. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3**.

P1–N1	1.5351(19)	N3A–P2A–N2	108.41(18)
P1–N2	1.7064(19)	P1 N2–P2A	117.38(11)
N2–P2A	1.746(2)	N1–P1–N2	106.11(10)
P2A–N3A	1.534(3)	P1–N2–P2B	123.6(5)
N2–P2B	1.761(16)	N3B–P2B–N2	111.9(12)
P2B–N3B	1.532(10)	P1–N2–P2A–N3A	–177.1(3)
N1–C1	1.415(3)	N1–P1–N2–P2B	20.7(6)
N2–C19	1.465(3)	N1–P1–N2–P2A	6.03(15)

Schema 3. Nummerierungsschema von **4**.

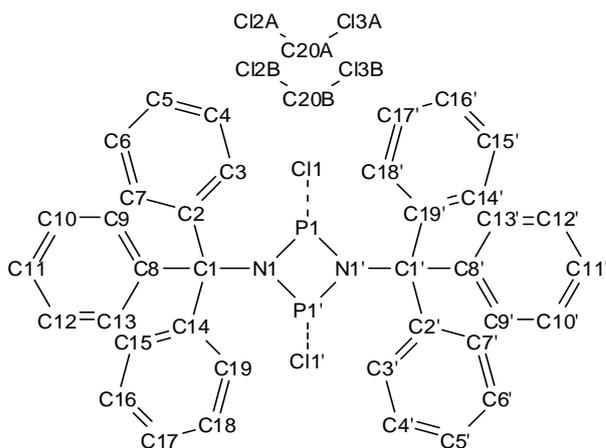


Tabelle 51. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4**.

P1–P1'	2.5916(13)	N2–C1	1.491(2)
N1–P1'	1.6986(18)	P1–N2	1.7003(19)
N1–P1–N1'	80.63(9)	P1–N1–P1'	99.37(9)

Symmetriecode: (') 2-x, 1-y, 2-z.

Schema 4. Nummerierungsschema von **4·PhF**.

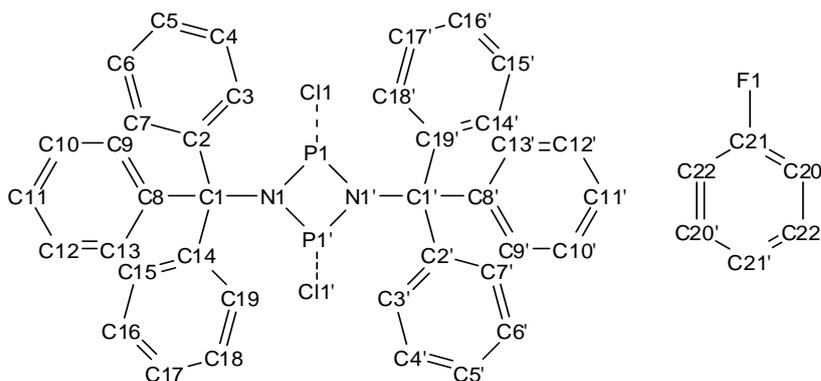


Tabelle 52. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4·PhF**.

P1–N1'	1.704(4)	N1–C1	1.486(5)
P1–N1	1.710(4)	N1–P1–N1	81.26(19)
P1–P1'	2.591(3)	P1–N1–P1	98.74(19)

Symmetriecode: (') -x, 1-y, 1-z.

Schema 5. Nummerierungsschema von **5**.

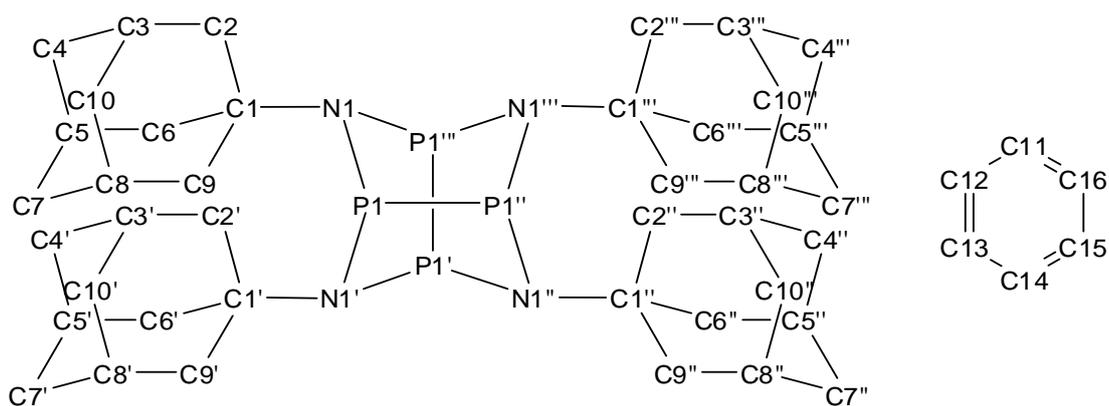


Tabelle 53. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **5**.

P1–N1	1.712(3)	N1–P1–P1''	92.33(9)
Sb1–N1'	1.750(2)	N1'–P1–P1''	95.54(9)
P1–P1'	2.3275(16)	P1–N1–P1'''	109.67(14)
N1–C1	1.486(4)	N1'–P1–N1–P1'''	55.62(12)
N1–P1'''	1.750(2)	P1''–P1–N1–P1'''	–40.20(13)
N1–P1–N1'	95.99(8)	P1''–P1–N1–C1	171.1(2)

Symmetriecode: (') $-y+1, x, -z$; (") $-x+1, -y+1, z$; (""') $y, -x+1, -z$.

Schema 6. Nummerierungsschema von $7 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$.

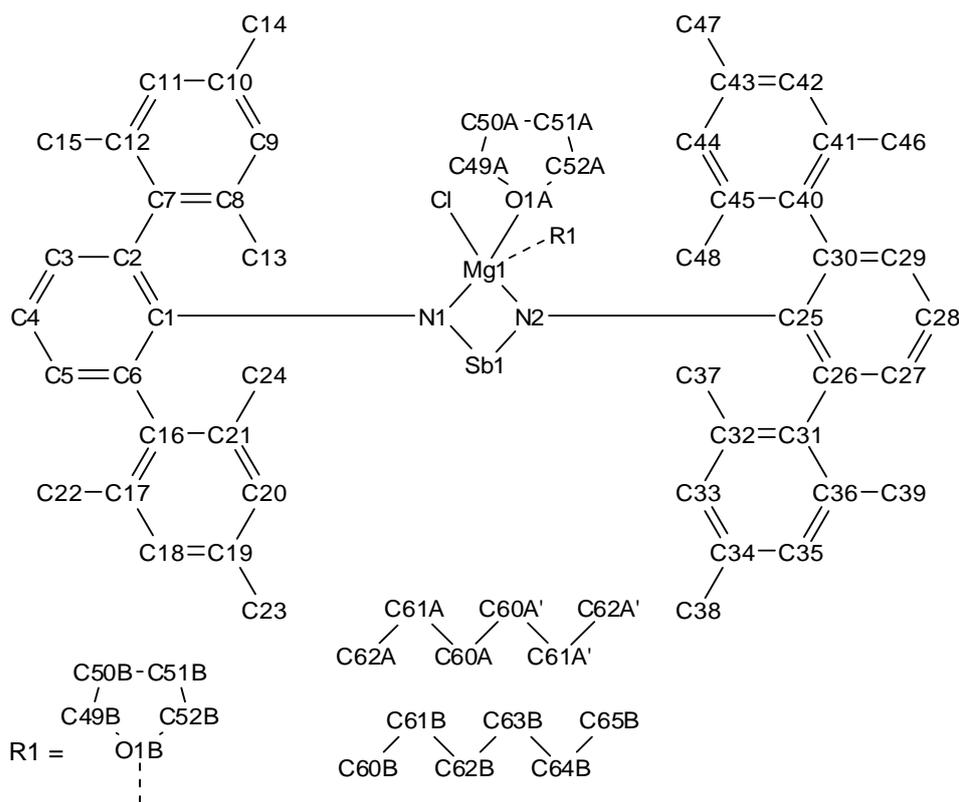


Tabelle 54. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $7 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$.

Sb1–N1	1.962(3)	Mg1–N1	2.079(3)
Sb1–N2	1.977(3)	Mg1–N2	2.086(3)
Sb1–Mg1	3.0362(13)	N1–Sb1–N2	85.70(12)
Cl1–Mg1	2.2906(17)	N1–Mg1–N2	80.06(13)
Sb1–N1–Mg1	97.36(13)	N2–Sb1–Mg1–N1	–174.76(19)

Symmetriecode: (') 1-x, -y, 2-z.

Schema 8. Nummerierungsschema von **9**.

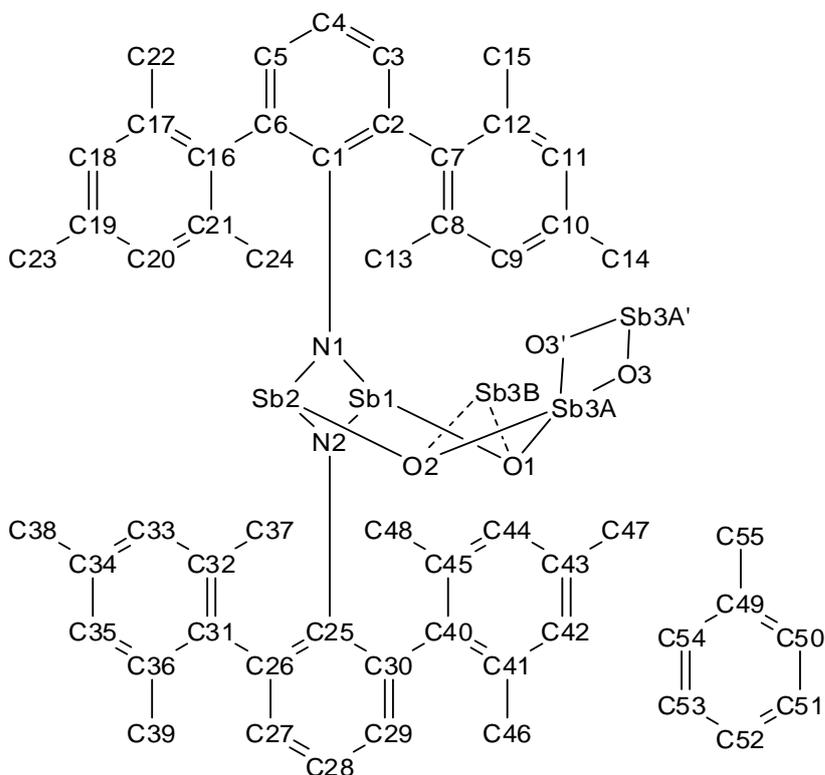


Tabelle 56. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9**.

Sb1–O1	1.972(2)	O1–Sb1–N1	94.10(9)
Sb1–N1	2.055(2)	O1–Sb1–N2	95.60(9)
Sb1–N2	2.072(2)	N1–Sb1–N2	77.79(9)
Sb1–Sb2	3.1820(3)	N1–Sb2–N2	77.11(9)
Sb2–O2	1.944(2)	O3–Sb3A–O2	97.08(19)
Sb2–N1	2.061(2)	O3–Sb3A–O1	97.65(18)
Sb2–N2	2.096(2)	O2–Sb3A–O1	100.73(13)
Sb3A–O3	1.921(5)	O2–Sb2–N1	98.46(9)
Sb3A–O2	1.936(3)	O2–Sb2–Sb1	88.08(6)
Sb3A–O1	1.942(3)	O1–Sb1–Sb2–O2	4.59(9)
Sb3A–O3'	2.360(5)	N2–Sb1–Sb2–N1	155.43(14)

Symmetriecode: (') 1-x, 1-y, 1-z.

Schema 9. Nummerierungsschema von **10**.

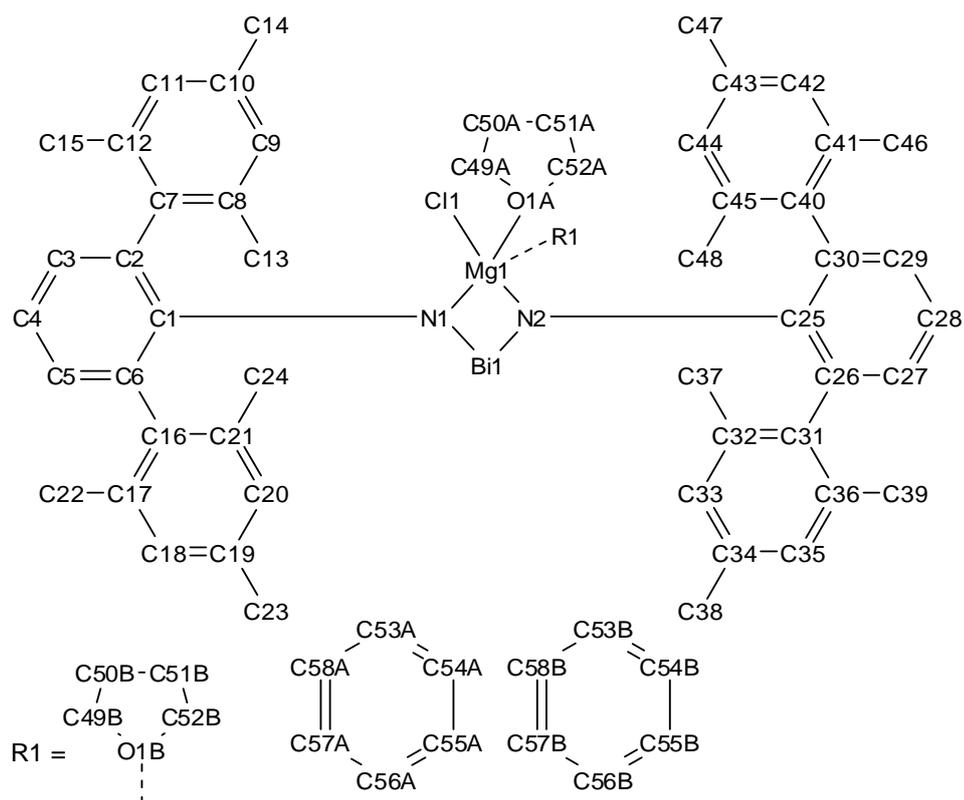


Tabelle 57. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10**.

Bi1–N1	2.075(2)	Mg1–N1	2.070(2)
Bi1–N2	2.086(2)	Mg1–N2	2.078(2)
Bi1–Mg1	3.1087(8)	N1–Bi1–N2	82.78(8)
Cl1–Mg1	2.2936(11)	Mg1–N1–Bi1	97.18(9)
Mg1–N2–Bi1	96.59(9)	Cl1–Mg1–Bi1	133.57(4)

Schema 10. Nummerierungsschema von **11**.

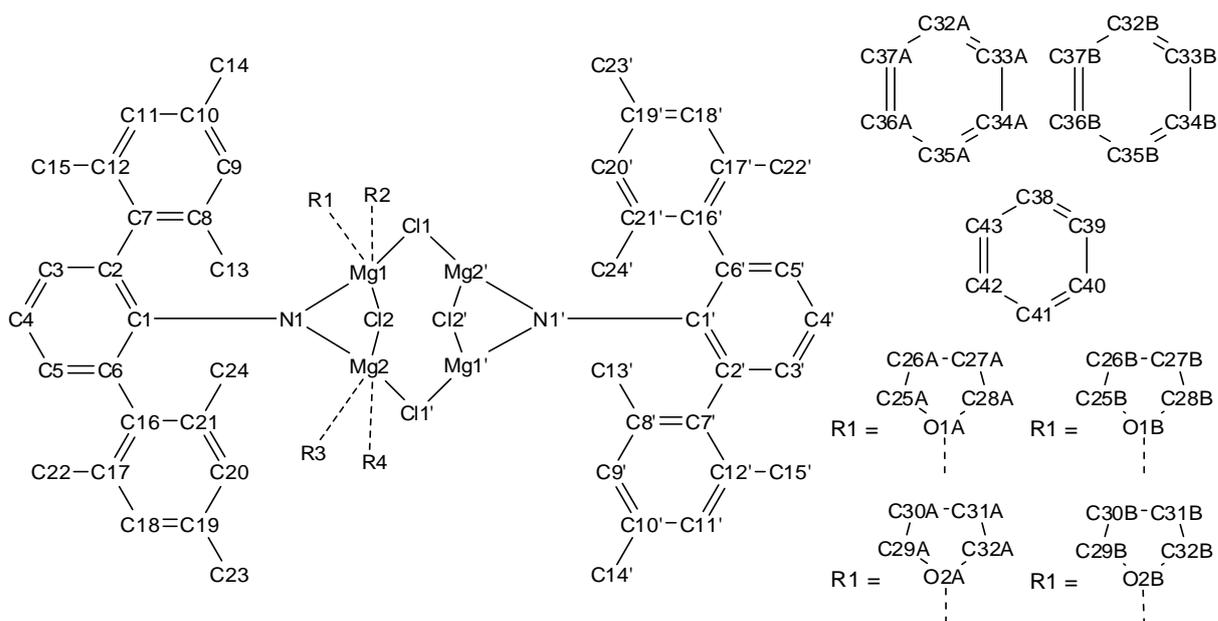


Tabelle 58. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **11**.

Cl1–Mg1'	2.4051(14)	Mg1'–Cl1–Mg2	105.21(5)
Cl1–Mg2	2.4227(14)	Mg1–Cl2–Mg2	76.82(4)
Cl2–Mg1	2.4393(14)	N1–Mg1–Cl1'	136.53(10)
Cl2–Mg2	2.4591(14)	N1–Mg1–Cl2	91.38(9)
Mg1–N1	1.980(3)	Cl1'–Mg1–Cl2	97.14(5)
Mg1–Mg2	3.0434(15)	N1–Mg2–Cl1	143.44(9)
Mg2–N1	1.984(3)	Mg1–N1–Mg2	100.31(12)

Symmetriecode: (') 0.5-x, 1.5-y, -z.

Schema 11. Nummerierungsschema von **12P**.

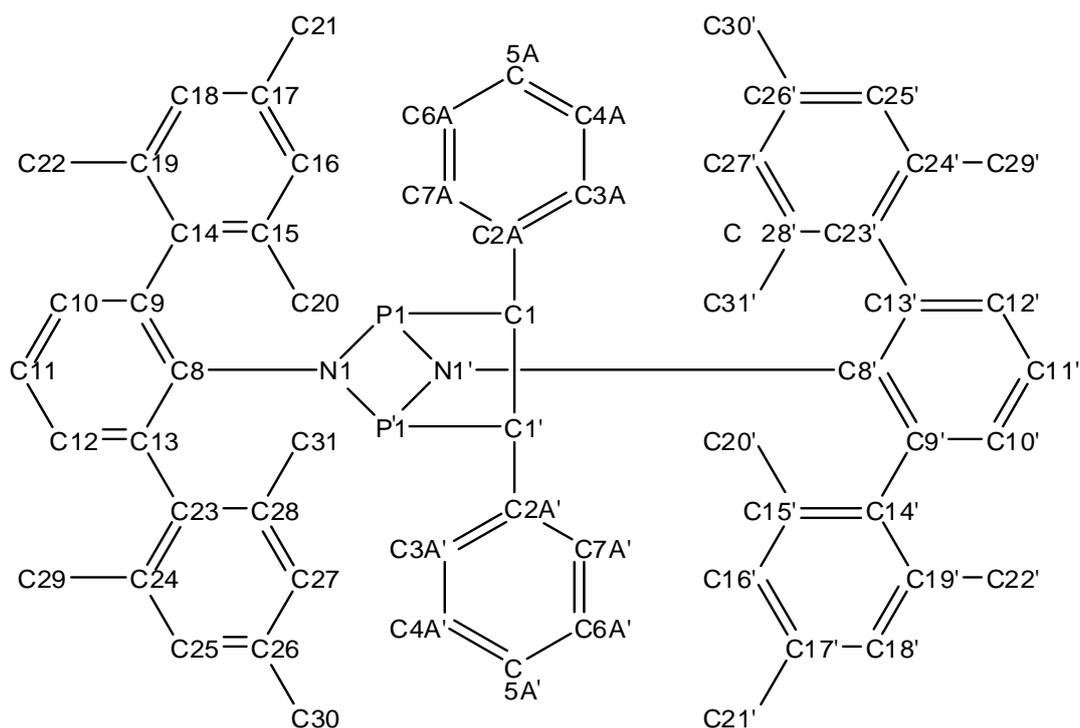


Tabelle 59. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **12P**.

P1–N1	1.7635(8)	C1–C1'	1.349(2)
P1'–N1	1.7474(8)	C1–C2A	1.4727(15)
P1–P1'	2.5204(5)	N1–P1–N1'	79.53(4)
P1–C1	1.9145(11)	N1–P1–C1	92.44(4)
P1'–P1–C1–C1'	–0.69(9)	P1–N1–P1'	91.76(4)

Symmetriecode: (') 1-x, y, 0.5-z.

Schema 12. Nummerierungsschema von **12As**.

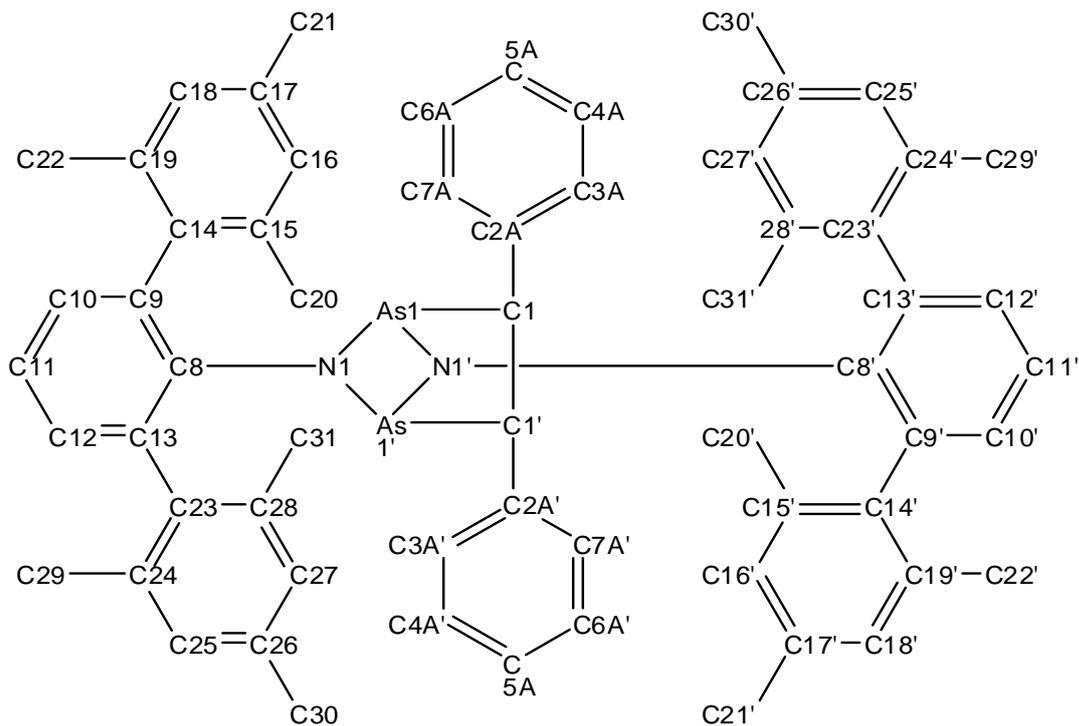


Tabelle 60. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **12As**.

As1–N1	1.8849(13)	N1–As1–N1'	77.71(6)
As1–N1'	1.9042(13)	C25–As1–As1'	69.78(5)
As1–As1'	2.7504(3)	As1–N1–As1'	93.08(6)
As1–C25	2.0388(17)	C25'–C25–As1	110.20(5)
C25–C25'	1.342(4)	As1'–As1–C25–C25'	–1.28(15)

Symmetriecode: (') 1-x, y, 0.5-z.

Schema 13. Nummerierungsschema von **12Sb**.

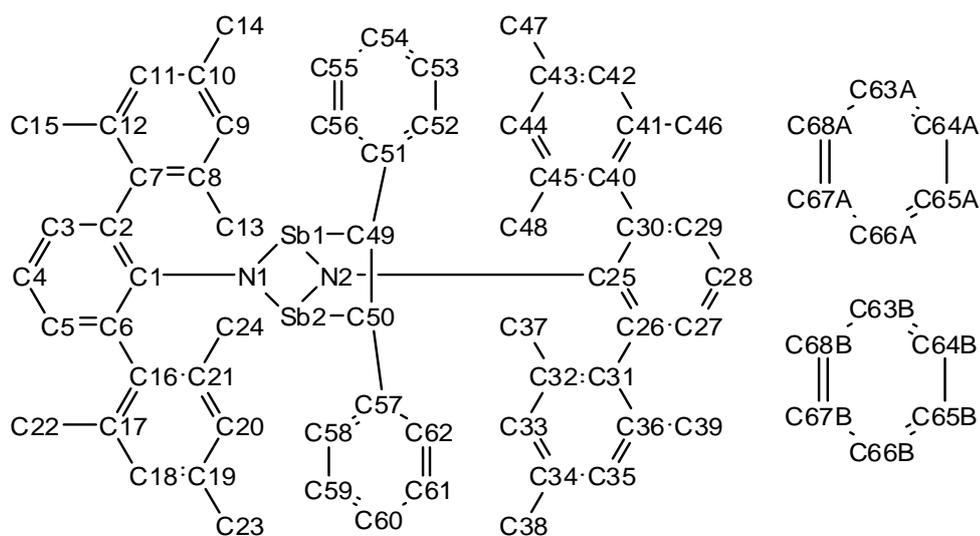


Tabelle 61. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **12Sb**.

Sb1–N2	2.068(2)	N2–Sb1–N1	76.51(8)
Sb1–N1	2.0974(19)	N1–Sb2–N2	76.60(8)
Sb1–C49	2.223(2)	C49–Sb1–Sb2	66.55(7)
Sb2–C50	2.218(2)	C50–Sb2–Sb1	66.57(7)
Sb1–Sb2	3.0921(3)	N2–Sb1–Sb2–N1	135.35(12)
Sb2–N1	2.075(2)	C50–Sb1–Sb2–C49	1.02(10)
Sb2–N2	2.086(2)	N1–Sb1–Sb2–C49	113.54(11)

Schema 14. Nummerierungsschema von **12Bi**.

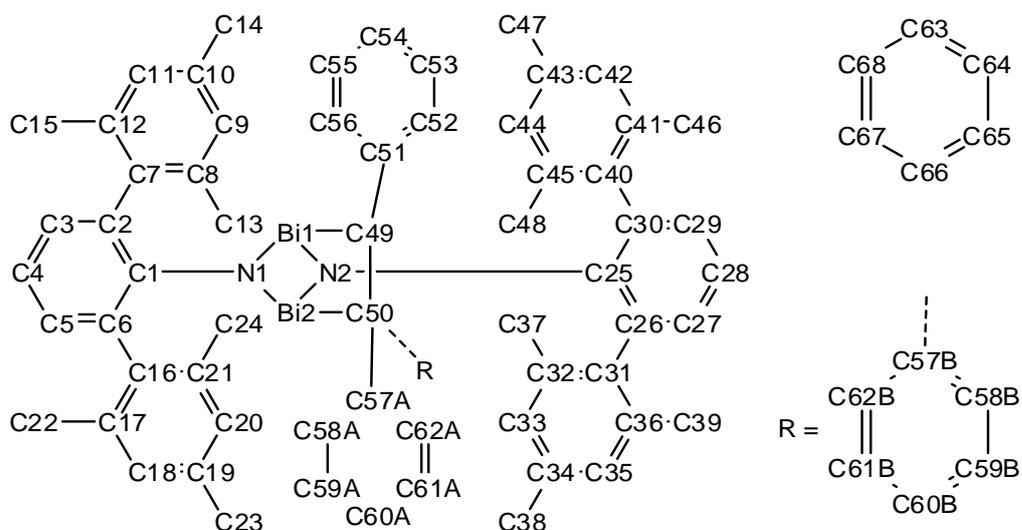


Tabelle 62. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **12Bi**.

Bi1–N1	2.1766(18)	C49–C50	1.327(3)
Bi1–N2	2.2131(17)	C49–C51	1.484(3)
Bi2–N1	2.1991(17)	N1–Bi1–N2	75.27(6)
Bi2–N2	2.1829(18)	C49–Bi1–Bi2	65.21(5)
Bi1–C49	2.324(2)	Bi1–N1–Bi2	96.96(7)
Bi2–C50	2.319(2)	Bi2–N2–Bi1	96.36(6)
Bi1–Bi2	3.27611(19)	C50–Bi2–Bi1	65.14(5)

Schema 15. Nummerierungsschema von **13/14**.

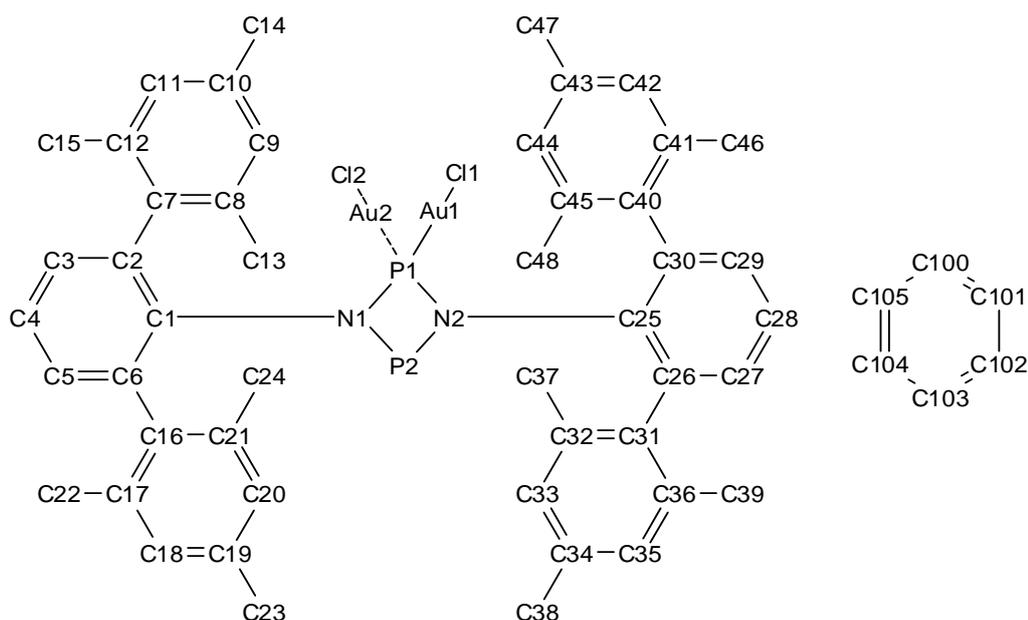


Tabelle 63. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **13/14**.

Au1-P1	2.2238(16)	P1-Au1-Cl1	175.36(7)
Au1-Cl1	2.3066(15)	P1-Au2-Cl2	175.58(17)
Au2-P1	2.1169(19)	N1-P1-N2	78.0(2)
Au2-Cl2	2.275(5)	N1-P1-Au2	105.39(17)
P1-N1	1.777(5)	N2-P1-Au2	127.95(18)
P1-N2	1.781(5)	N1-P1-Au1	112.60(17)
P1-P2	2.599(2)	Au2-P1-Au1	119.01(7)
P2-N1	1.648(5)	N2-P1-Au1	105.84(17)
P2-N2	1.660(5)	N2-P2-N1-P1	-3.0(3)

Schema 16. Nummerierungsschema von *cis-15*.

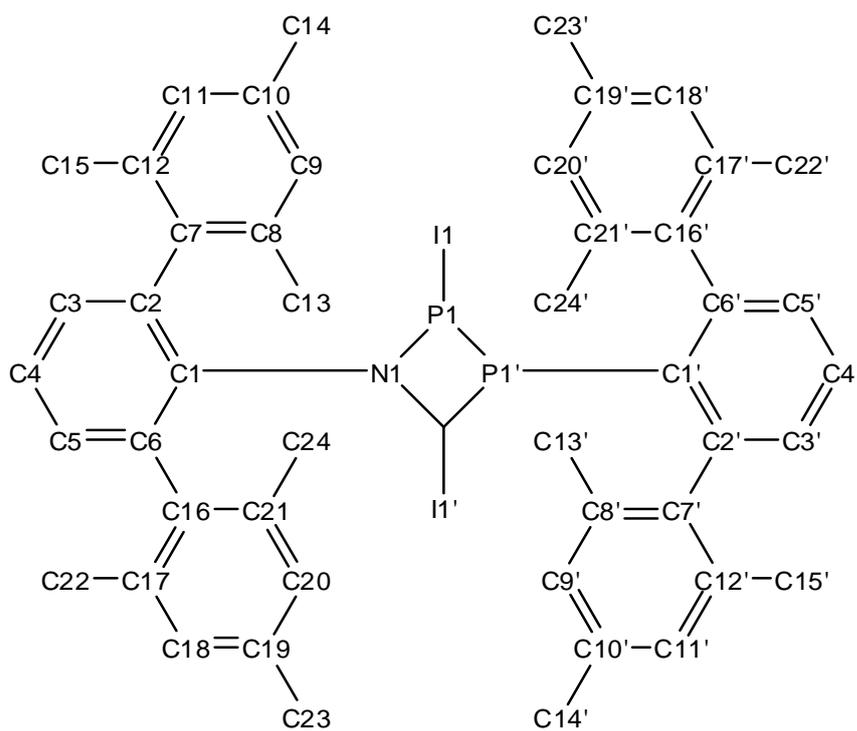


Tabelle 64. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *cis-15*.

I1–P1	2.5788(10)	N1–P1–N1'	81.18(15)
P1–N1'	1.706(3)	N1'–P1–I1	111.53(11)
P1–N1	1.746(3)	N1–P1–I1	94.25(10)
P1–P1'	2.6169(19)	P1–N1–P1'	98.60(14)

Symmetriecode: (') 0.5-x, y, 0.5-z.

Schema 17. Nummerierungsschema von *trans*-15.

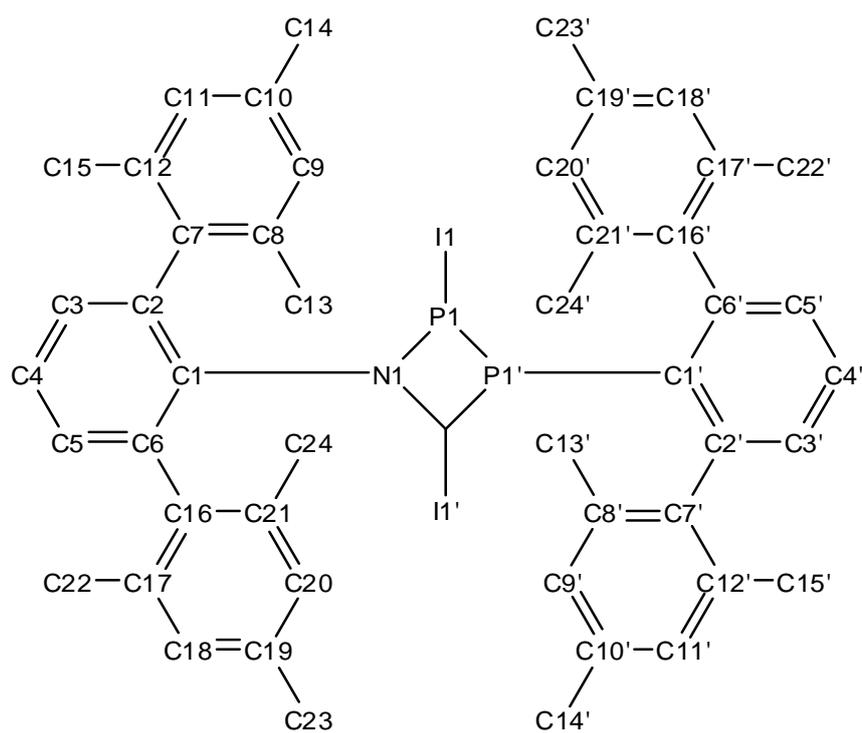


Tabelle 65. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *trans*-15.

N1'-P1	1.725(4)	P1-N1-P1'	98.91(18)
N1-P1	1.727(4)	N1-P1-N1'	81.09(18)
P1-I1	2.5573(13)	N1'-P1-I1	103.44(14)
P1-P1	2.623(2)	N1-P1-I1	99.71(13)

Symmetriecode: (') -x, -y, 1-z.

Schema 18. Nummerierungsschema von **16**.

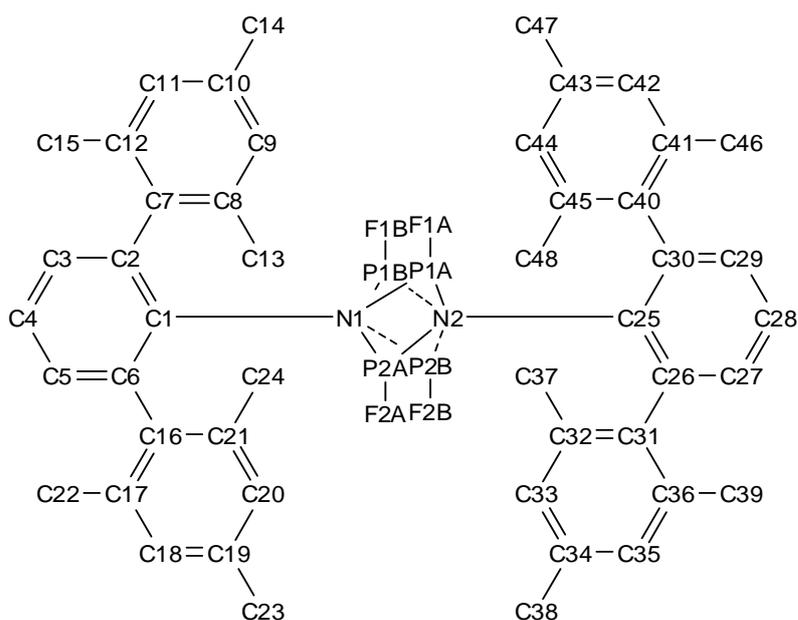


Tabelle 66. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **16**.

N1–P1A	1.6993(18)	P1A–N1–P2A	99.10(9)
N1–P2A	1.7289(18)	P2A–N2–P1A	98.38(8)
N2–P1A	1.7441(17)	F2A–P2A–N2	100.72(10)
N2–P2A	1.7026(18)	F2A–P2A–N1	100.39(10)
P1A–F1A	1.6028(17)	N2–P2A–N1	81.07(8)
P2A–F2A	1.608(2)	F2A–P2A–P1A	99.69(8)
P1A–P2A	2.6088(11)	F1A–P1A–P2A–F2A	7.15(9)

Schema 19. Nummerierungsschema von **17**.

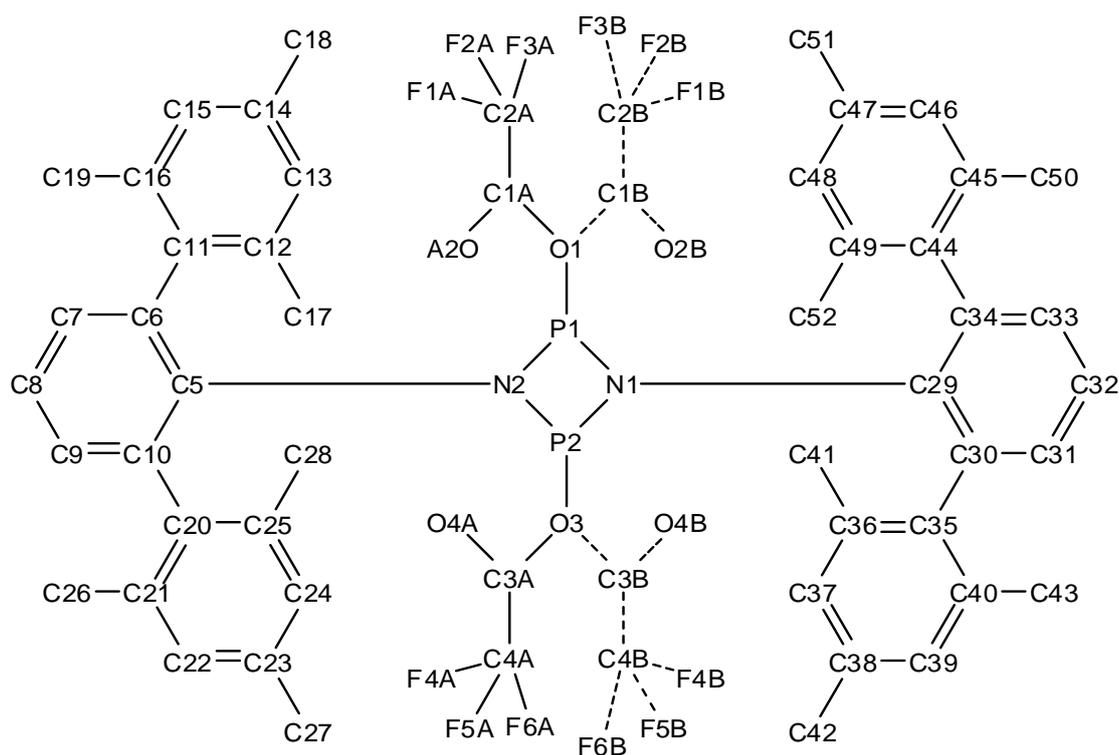


Tabelle 67. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **17**.

P1–N1	1.7104(8)	P1–N1–P2	98.50(4)
P1–O1	1.7308(8)	P2–N2–P1	98.35(4)
P1–N2	1.7342(8)	N1–P1–P2–N2	–173.12(6)
P1–P2	2.6063(3)	O1–P1–P2–N2	87.70(5)
P2–N2	1.7100(8)	O1–P1–P2–N1	–99.17(5)
P2–N1	1.7299(8)	N2–P1–P2–N1	173.12(6)
P2–O3	1.7394(9)	N1–P1–P2–O3	88.35(6)
N1–P1–O1	100.23(4)	O1–P1–P2–O3	–10.82(4)
N1–P1–N2	81.33(4)	N2–P1–P2–O3	–98.53(6)
O1–P1–N2	92.76(4)	O1–P1–N1–P2	86.75(4)
O1–P1–P2	95.58(3)	N2–P2–N1–P1	4.57(4)
N2–P2–N1	81.46(4)	O3–P2–N1–P1	–95.56(5)

Schema 20. Nummerierungsschema von **cis-18**.

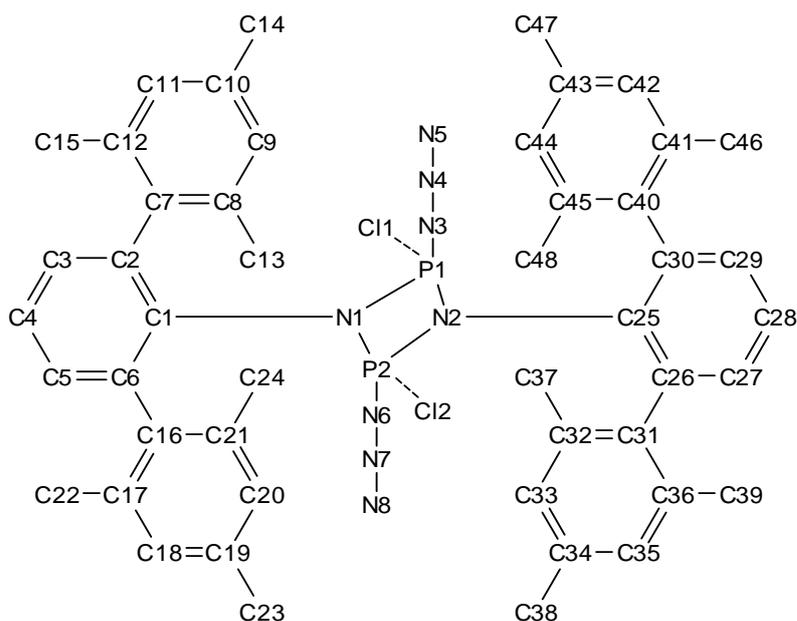


Tabelle 68. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **cis-18**.

P1–N1	1.7086(16)	N3–N4	1.21(2)
P1–N2	1.7369(15)	N4–N5	1.127(4)
P1–N3	1.876(10)	N6–N7	1.251(4)
P1–Cl1	1.960(14)	N7–N8	1.136(3)
P1–P2	2.6220(7)	N1–P1–N2	81.03(7)
P2–N2	1.7169(15)	N1–P1–N3	106.7(7)
P2–N1	1.7332(15)	N2–P1–N3	94.8(6)
P2–N6	1.799(5)	N3–P1–P2	103.1(7)
P2–Cl2	1.941(11)	N4–N3–P1	109.9(12)
N3–P1–P2–N6	16.3(6)	N5–N4–N3	169.1(7)
N3–P1–P2–N2	-81.9(6)	N7–N6–P2	114.4(3)
N1–P1–P2–N2	177.56(12)	N8–N7–N6	173.8(4)

Schema 22. Nummerierungsschema von **19**.

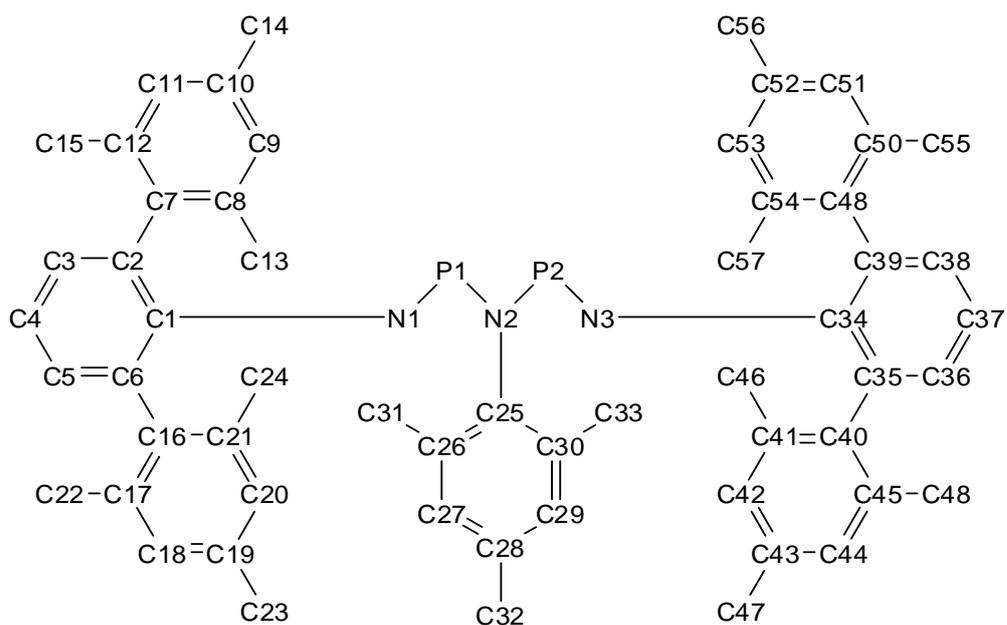


Tabelle 70. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **19**.

P1–N1	1.5413(14)	N1–P1–N2	103.63(7)
P1–N2	1.6973(13)	N3–P2–N2	103.80(7)
P2–N3	1.5380(13)	P1–N2–P2	116.71(7)
P2–N2	1.7020(13)	C25–N2–P2	119.39(10)
N1–C1	1.4048(19)	C25–N2–P1	123.89(10)
N2–C25	1.4498(19)	C1–N1–P1	127.06(11)
N3–C34	1.4071(19)	C34–N3–P2	127.42(11)
N1–P1–N2–P2	–175.85(8)	N3–P2–N2–P1	–176.96(8)

Schema 23. Nummerierungsschema von **20P**.

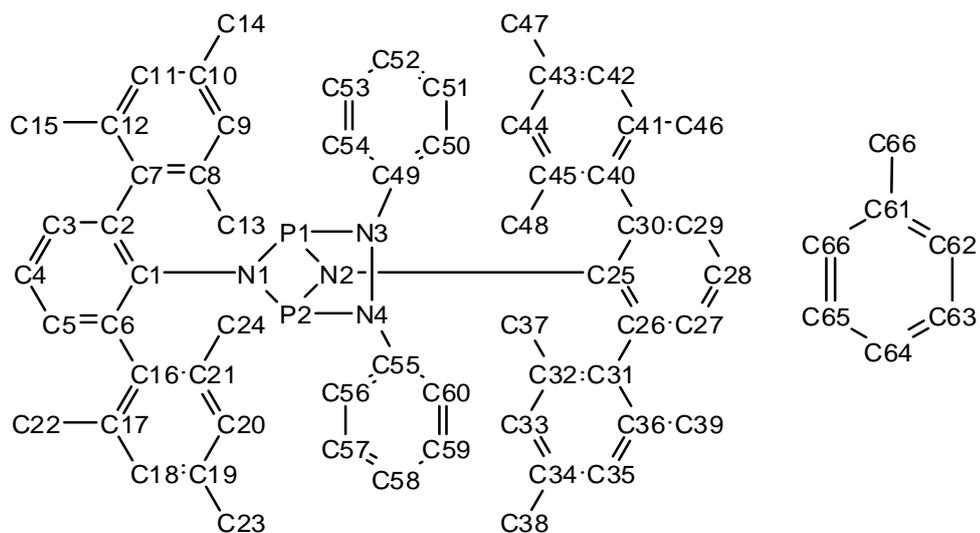


Tabelle 71. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **20P**.

P1–N2	1.7291(14)	N3–N4	1.4529(18)
P1–N1	1.7714(13)	N2–P1–N3	93.55(7)
P1–N3	1.7561(14)	N2–P1–N1	79.11(6)
P1–P2	2.4960(6)	N3–P1–N1	94.42(6)
P2–N1	1.7354(14)	N4–N3–P1	107.52(10)
P2–N2	1.7648(13)	N3–N4–P2	106.70(10)
P2–N4	1.7711(14)	P1–N3–N4–P2	5.49(12)

Schema 24. Nummerierungsschema von **20As**.

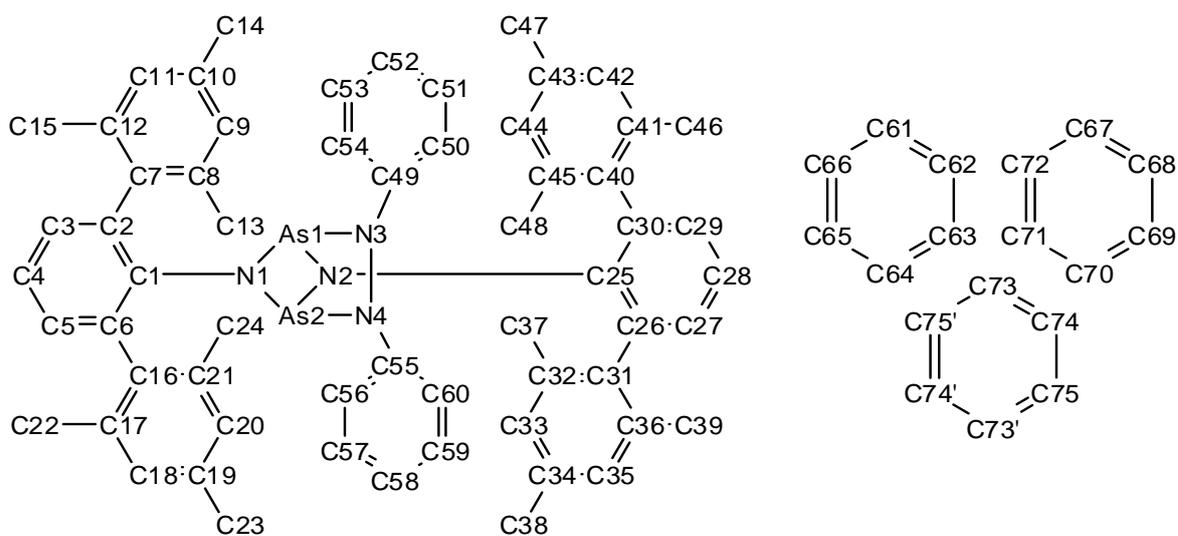


Tabelle 72. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **20As**.

As1–N1	1.8651(19)	N3–N4	1.445(3)
As1–N2	1.9102(18)	N1–As1–N2	77.44(8)
As1–N3	1.9270(19)	N1–As1–N3	91.46(8)
As1–As2	2.7338(3)	N2–As1–N3	92.27(8)
As2–N2	1.8644(17)	N4–N3–As1	109.19(13)
As2–N4	1.915(2)	N3–N4–As2	109.88(13)
As2–N1	1.9175(17)	As1–N3–N4–As2	4.96(16)

Schema 25. Nummerierungsschema von **21P**.

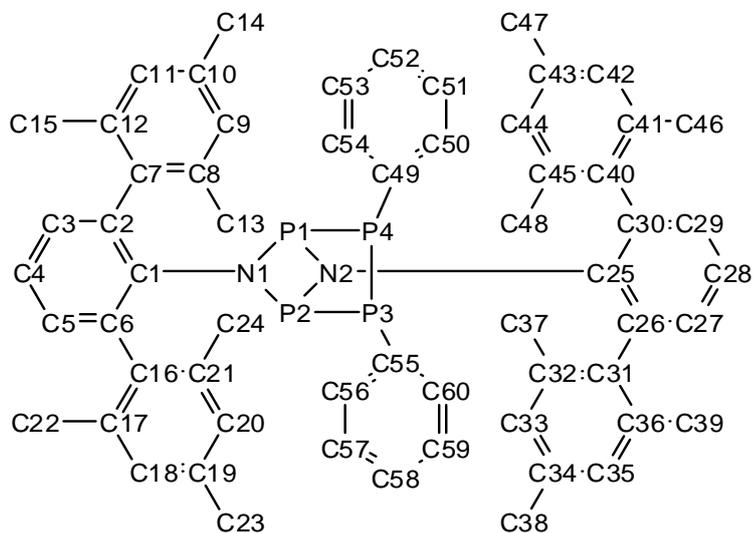


Tabelle 73. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **21P**.

P1A–N2	1.747(1)	P1A–N1	1.770(1)
P1A–C49A	1.938(2)	P1A–P2A	2.525(1)
P2A–N2	1.721(2)	P2A–N3A	1.769(2)
P2A–N1	1.773(2)	N3A–C49A	1.401(2)
N3A–C50A	1.429(2)	N4A–C49A	1.271(2)
N4A–C56A	1.402(2)	N2–P1A–N1	79.37(6)
N2–P1A–C49A	88.79(7)	N1–P1A–C49A	91.22(7)
N2–P1A–P2A	42.88(6)	N1–P1A–P2A	44.59(5)
C49A–P1A–P2A	69.87(6)	N2–P2A–N3A	95.74(8)
N2–P2A–N1	79.99(7)	N3A–P2A–N1	91.76(8)
N2–P2A–P1A	43.69(5)	N3A–P2A–P1A	74.58(6)
N1–P2A–P1A	44.50(4)	P2A–N3A–C49A–N4A	–169.36(15)

Schema 26. Nummerierungsschema von **21As**.

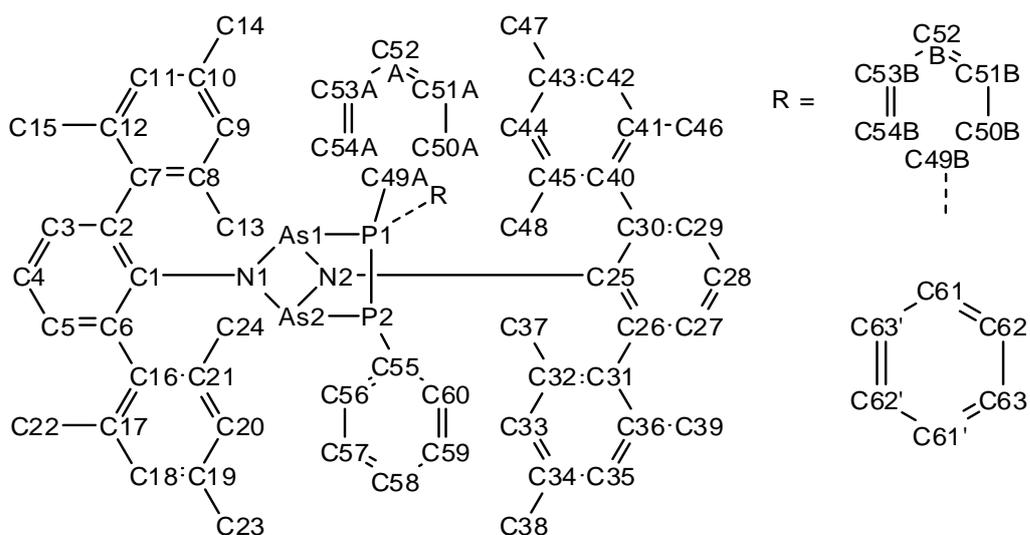


Tabelle 74. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **21As**.

As1–N1	1.864(3)	P1–P2	2.1738(13)
As1–N2	1.901(3)	N1–As1–N2	78.12(11)
As1–P1	2.4268(11)	N1–As1–P1	90.71(9)
As1–As2	2.8312(5)	N2–As1–P1	98.44(9)
As2–N1	1.892(3)	P1–As1–As2	81.52(3)
As2–N2	1.874(3)	P1–As1–As2–P2	–12.90(3)
As2–P2	2.4308(11)	As1–P1–P2–As2	–16.75(4)

Schema 27. Nummerierungsschema von **23P**.

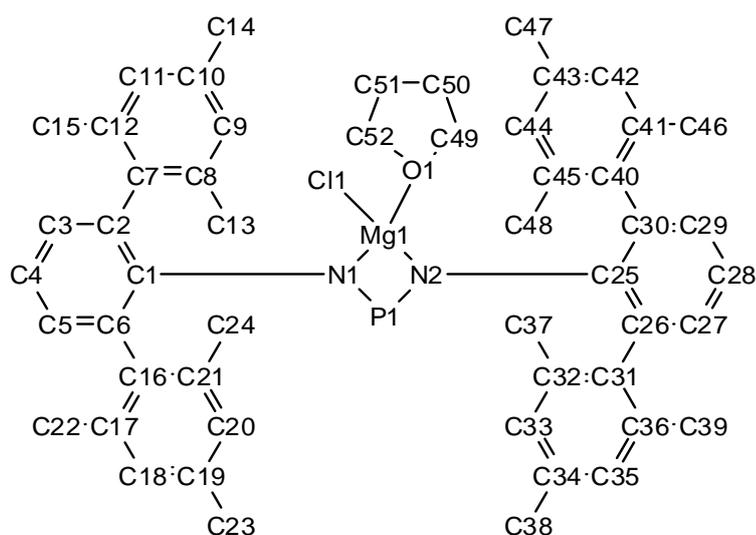


Tabelle 75. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **23P**.

Cl1–Mg1	2.2685(11)	N2–P1–N1	98.26(11)
P1–N2	1.607(2)	O1–Mg1–N2	115.99(9)
P1–N1	1.615(2)	N2–Mg1–N1	71.12(8)
P1–Mg1	2.7576(12)	O1–Mg1–Cl1	102.94(7)
Mg1–O1	1.997(2)	P1–N1–Mg1	94.86(9)
Mg1–N2	2.088(2)	N2–P1–N1–Mg1	2.14(11)
Mg1–N1	2.102(2)	N1–P1–N2–Mg1	–2.16(11)

Schema 28. Nummerierungsschema von **23As**.

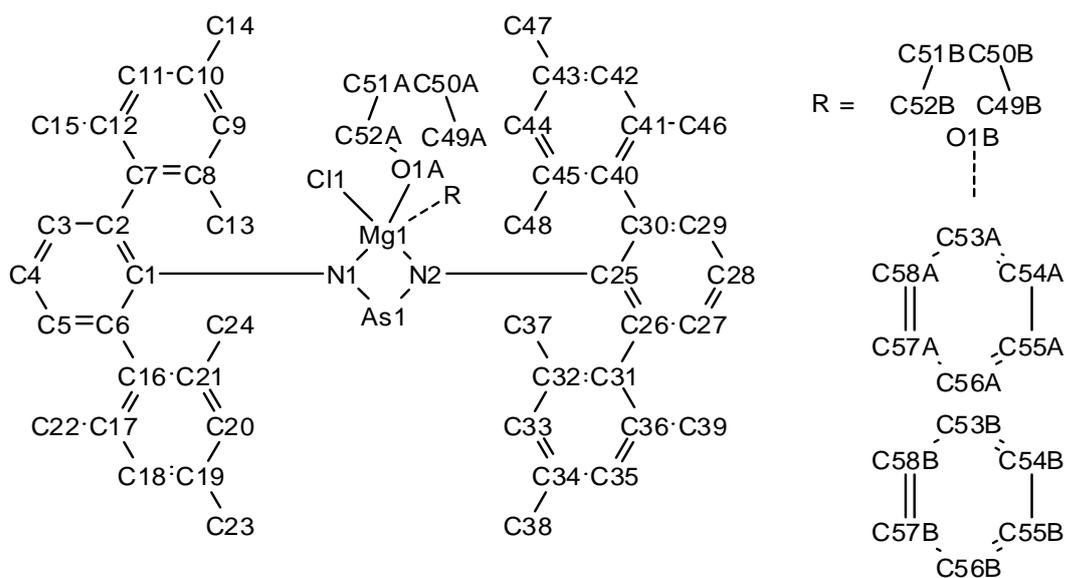


Tabelle 76. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **23As**.

As1–N1	1.764(2)	N1–As1–N2	91.87(11)
As1–N2	1.769(2)	N1–Mg1–N2	74.92(9)
As1–Mg1	2.8769(10)	As1–N1–Mg1	96.48(11)
Cl1–Mg1	2.2956(13)	As1–N2–Mg1	96.01(11)
Mg1–O1	1.999(2)	O1–Mg1–N1	122.37(10)
Mg1–N1	2.082(2)	N2–As1–N1–Mg1	–6.88(11)
Mg1–N2	2.091(3)	N2–Mg1–N1–As1	6.02(10)

Schema 29. Nummerierungsschema von **24**.

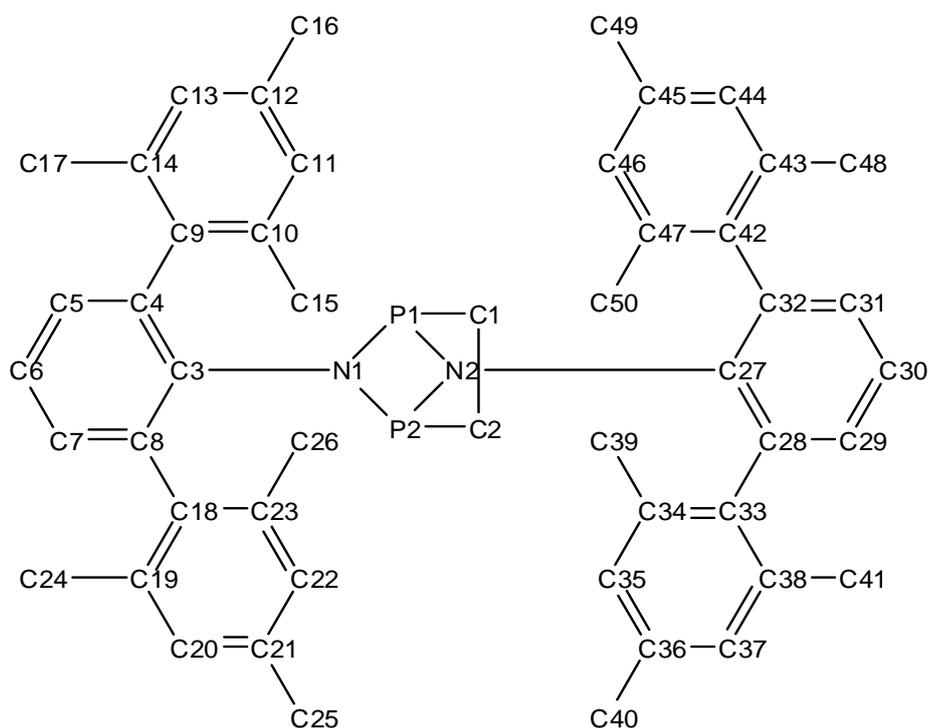


Tabelle 77. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **24**.

P1–N2	1.715(2)	N2–P1–N1	79.99(9)
P1–N1	1.787(2)	N2–P1–C1	95.29(12)
P1–C1	1.870(3)	N1–P1–C1	89.82(11)
P1–P2	2.5316(10)	C1–P1–P2	74.25(10)
P2–N2	1.741(2)	N2–P2–N1	80.09(9)
P2–N1	1.758(2)	N2–P2–C2	91.38(11)
P2–C2	1.863(3)	C2–P2–P1	73.98(9)
C1–C2	1.520(4)	P2–N1–P1	91.13(9)
P2–N2–P1	93.29(7)	P1–N2–P2	94.18(10)
C1–P1–P2–C2	–5.52(14)	C2–C1–P1	105.00(18)
P1–C1–C2–P2	–9.2(2)	C1–C2–P2	105.93(18)

Schema 30. Nummerierungsschema von **25**.

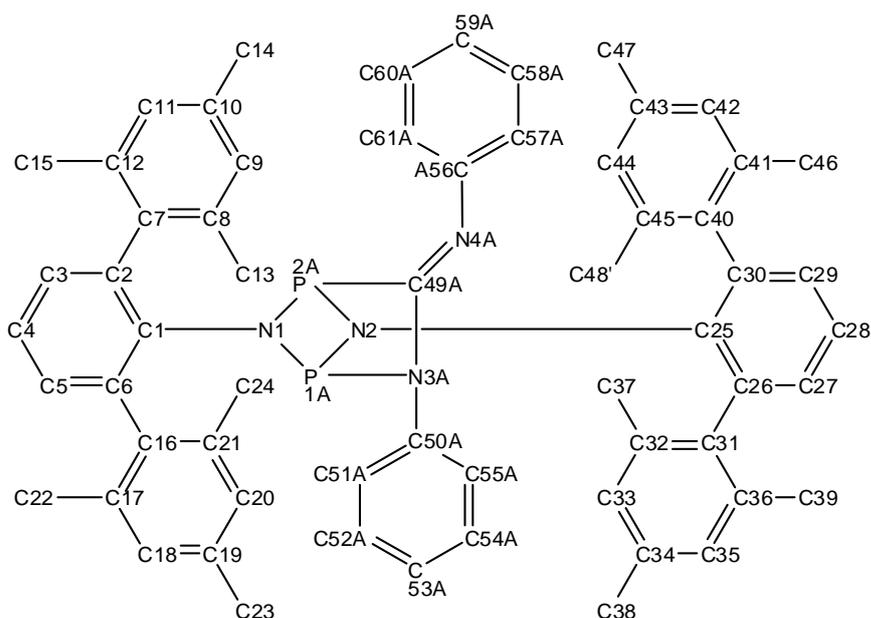


Tabelle 78. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **25**.

P1A–N2	1.747(1)	P1A–N1	1.770(1)
P1A–C49A	1.938(2)	P1A–P2A	2.525(1)
P2A–N2	1.721(2)	P2A–N3A	1.769(2)
P2A–N1	1.773(2)	N3A–C49A	1.401(2)
N3A–C50A	1.429(2)	N4A–C49A	1.271(2)
N4A–C56A	1.402(2)	N2–P1A–N1	79.37(6)
N2–P1A–C49A	88.79(7)	N1–P1A–C49A	91.22(7)
N2–P1A–P2A	42.88(6)	N1–P1A–P2A	44.59(5)
C49A–P1A–P2A	69.87(6)	N2–P2A–N3A	95.74(8)
N2–P2A–N1	79.99(7)	N3A–P2A–N1	91.76(8)
N2–P2A–P1A	43.69(5)	N3A–P2A–P1A	74.58(6)
N1–P2A–P1A	44.50(4)	P2A–N3A–C49A–N4A	–169.36(15)

Schema 31. Nummerierungsschema von **26**.

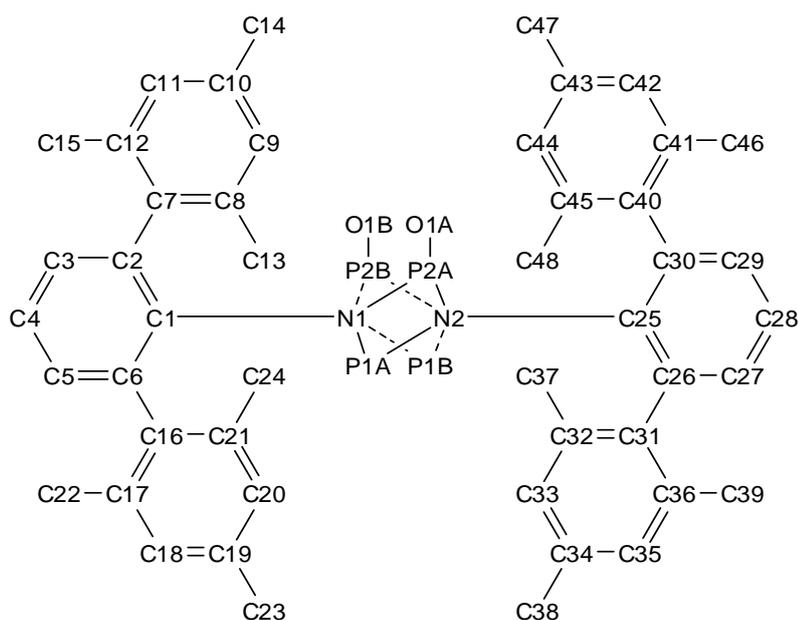


Tabelle 79. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **26**.

P1–N1	1.6263(16)	P1–N2	1.6273(16)
P1–P2A	2.6895(8)	P1–P2B	2.697(9)
P2A–O1A	1.4774(19)	P2B–O1B	1.480(11)
P2A–N2	1.8769(16)	P2B–N2	1.879(10)
P2A–N1	1.9629(17)	P2B–N1	1.964(10)
N1–P1–N2	89.50(8)	N2–P2A–N1	73.20(7)
O1A–P2A–N2	104.40(9)	O1A–P2A–P1	115.20(8)
O1A–P2A–N1	110.24(10)	O1A–P2A–N2 P1	–113.07(9)

Schema 32. Nummerierungsschema von **27P**.

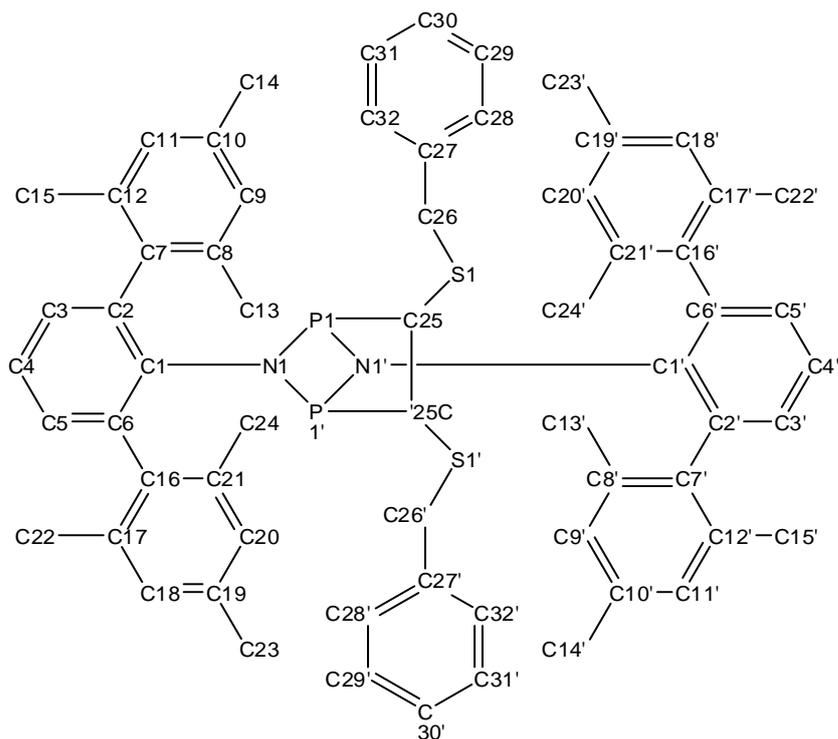


Tabelle 80. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **27P**.

C25–C25'	1.380(6)	P1–N1–P1'	95.35(12)
N1–P1	1.734(3)	N1–P1–N1'	76.74(14)
N1–P1'	1.775(2)	N1–P1–C25	91.15(14)
P1–C25	1.906(3)	N1'–P1–C25	90.20(13)
P1–P1'	2.5946(16)	C25–P1–P1'	71.42(10)
S1–C25	1.772(3)	C25–S1–C26	101.28(17)
S1–C26	1.798(4)	C25'–C25–P1	108.57(10)
C25'–C25–S1	132.58(11)	P1'–P1–C25–C25'	–0.8(3)
S1–C25–P1	118.78(17)	P1'–P1–C25–S1	176.4(2)

Symmetriecode: (') -x, y, 1.5-z.

Schema 33. Nummerierungsschema von **27As**.

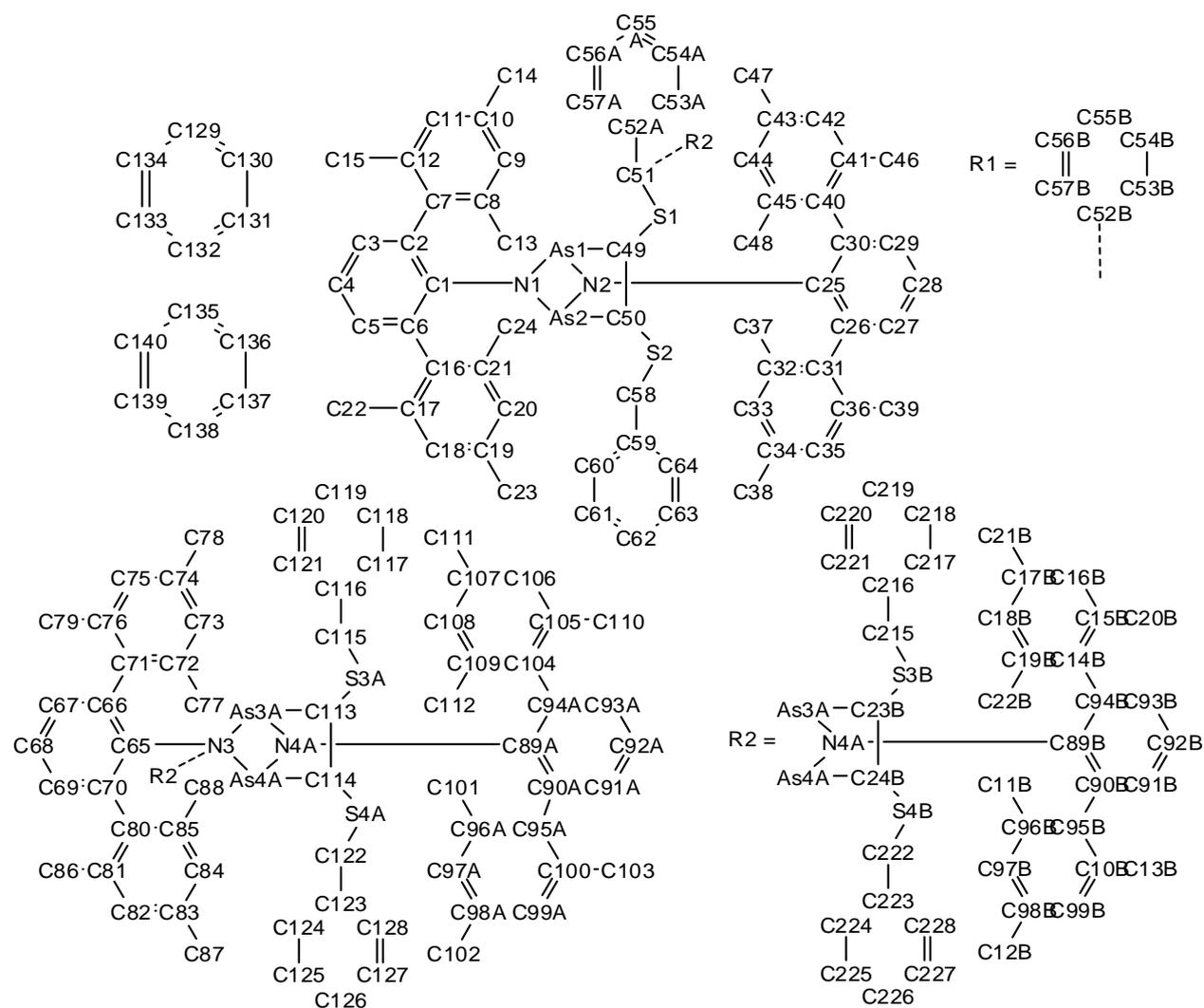


Tabelle 81. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **27As**.

As1–N1	1.884(3)	N1–As1–N2	77.92(11)
As1–N2	1.896(3)	N1–As1–C49	89.00(13)
As1–C49	2.041(4)	N2–As1–C49	91.11(14)
As1–As2	2.7665(8)	C49–As1–As2	68.99(10)
As2–N1	1.881(3)	N1–As2–N2	77.08(11)
As2–N2	1.934(3)	N1–As2–C50	91.58(14)
As2–C50	2.007(4)	N2–As2–C50	89.36(13)
S1–C49	1.732(4)	C50–As2–As1	69.88(10)

Schema 34. Nummerierungsschema von **28P**.

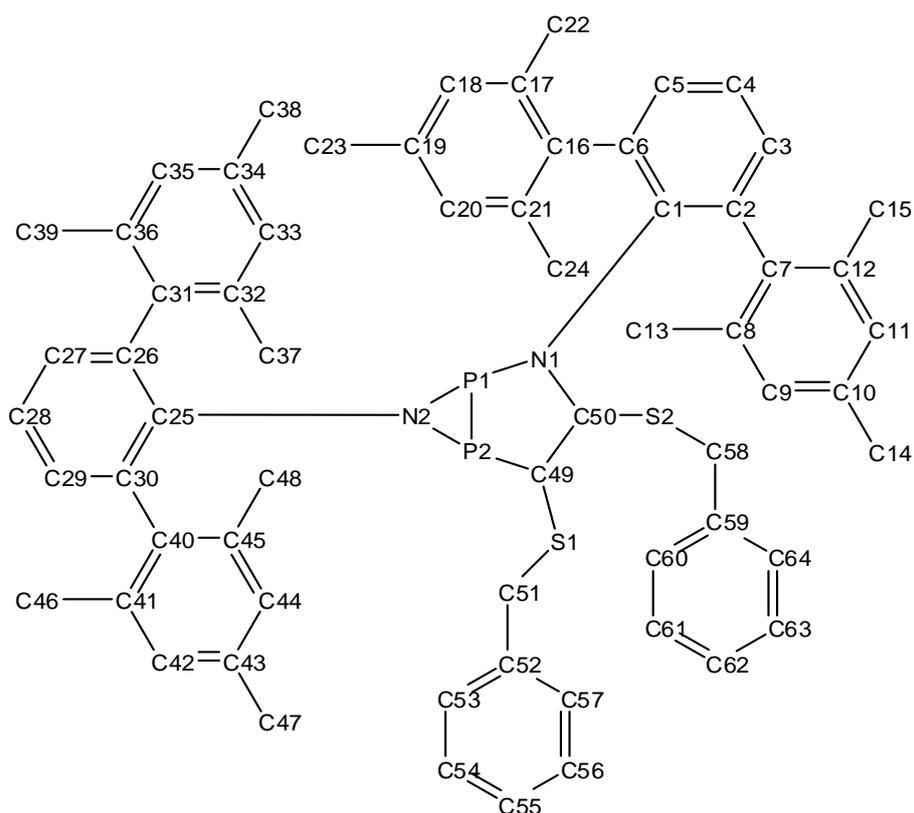


Tabelle 82. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **28P**.

N1–C49	1.4169(18)	C49–N1–P1	116.33(11)
N1–P1	1.7403(13)	P1–N2–P2	78.61(6)
N2–P1	1.7105(14)	N2–P1–N1	100.37(6)
N2–P2	1.7718(14)	N2–P1–P2	51.93(5)
P1–P2	2.2063(6)	N1–P1–P2	94.77(4)
P2–C50	1.8093(15)	N2–P2–C50	98.04(7)
S1–C49	1.7666(15)	N2–P2–P1	49.46(5)
S1–C51	1.8342(18)	C50–P2–P1	91.48(5)
S2–C50	1.7673(15)	C49–S1–C51	99.70(8)
S2–C58	1.813(2)	C50–C49–N1	119.78(13)
C50–C49–S1	121.40(11)	C49–C50–S2	119.03(11)

Schema 35. Nummerierungsschema von **29**.

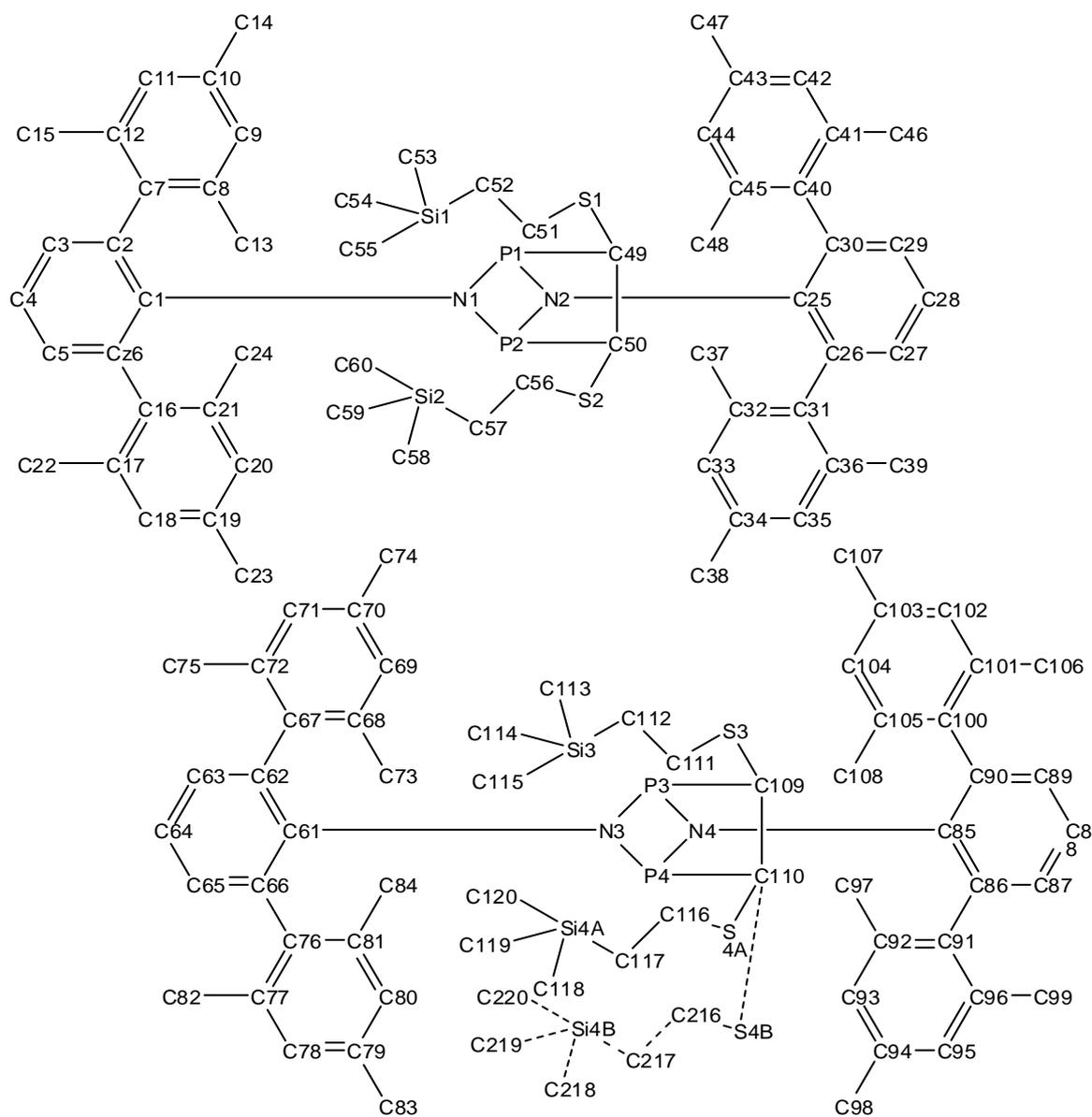


Tabelle 83. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **29**.

P1–N2	1.750(2)	N2–P1–N1	79.24(9)
P1–N1	1.764(2)	N2–P1–C49	93.32(10)
P1–C49	1.904(3)	N1–P1–C49	91.35(10)
P1–P2	2.5299(9)	C49–P1–P2	71.92(8)
P2–N1	1.752(2)	N1–P2–N2	79.07(10)
P2–N2	1.769(2)	N1–P2–C50	93.24(10)
P2–C50	1.912(3)	N2–P2–C50	91.44(10)

Schema 36. Nummerierungsschema von **30**.

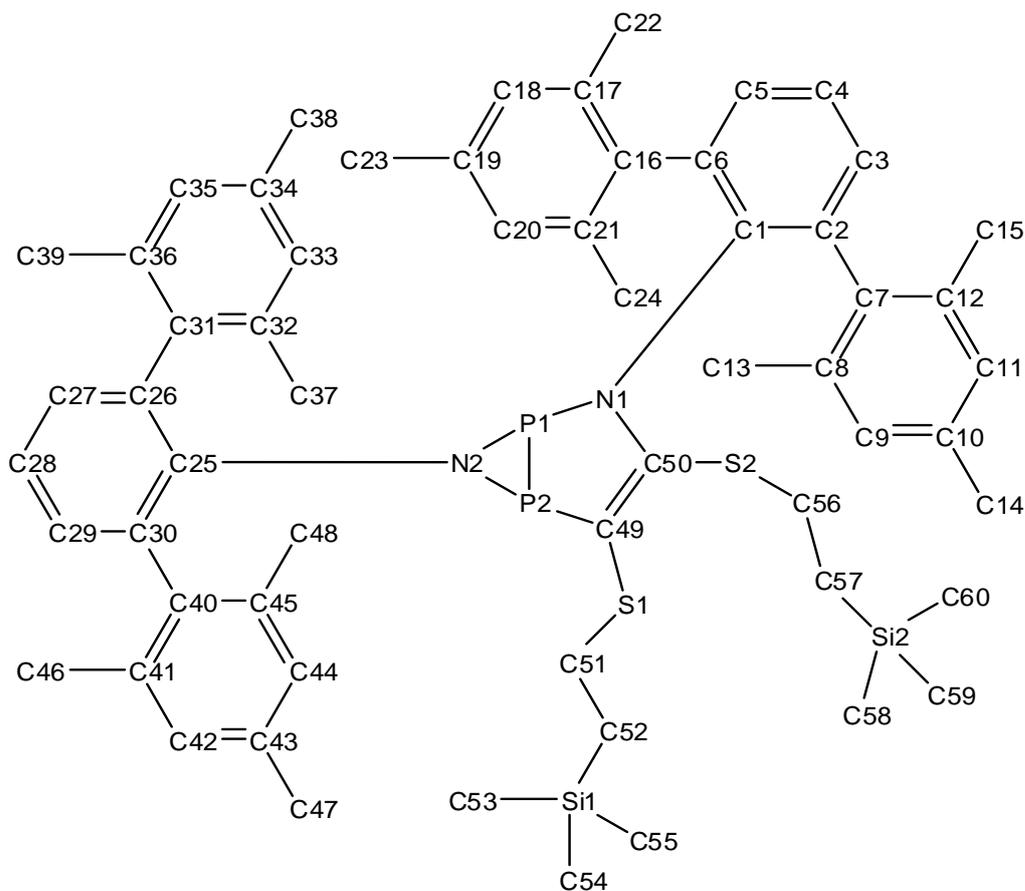


Tabelle 84. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **30**.

S1–C49	1.7682(11)	C49–C50	1.3737(15)
S1–C51	1.8236(12)	N2–P1–P2	50.70(3)
S2–C50	1.7752(11)	N1–P1–P2	93.06(3)
S2–C56	1.8293(12)	N2–P2–C49	101.36(5)
P1–N2	1.7092(9)	N2–P2–P1	49.22(3)
P1–N1	1.7701(9)	C49–P2–P1	92.01(4)
P1–P2	2.2234(4)	C50–N1–P1	117.95(7)
P2–N2	1.7466(9)	P1–N2–P2	80.08(4)
P2–C49	1.7940(11)	C50–C49–S1	124.93(9)
N1–C50	1.3949(14)	C50–C49–P2	118.29(8)

Schema 37. Nummerierungsschema von **31P**.

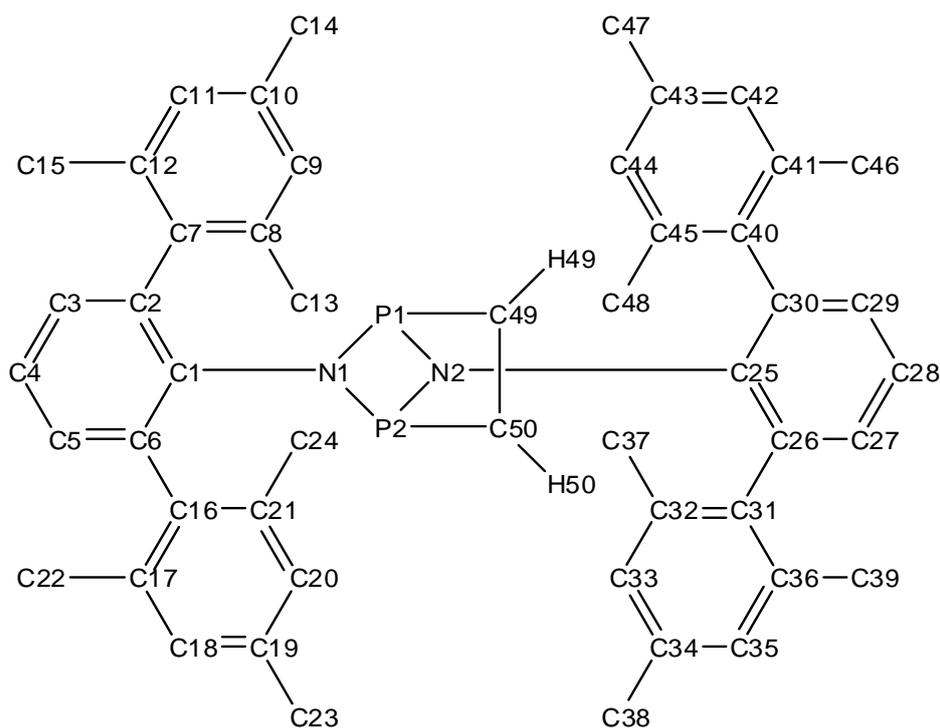


Tabelle 85. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31P**.

P1–N2	1.7455(14)	N2–P1–N1	79.14(7)
P1–N1	1.7631(15)	N2–P1–C49	92.14(8)
P1–C49	1.883(2)	N1–P1–C49	91.42(9)
P1–P2	2.5235(6)	C49–P1–P2	71.37(7)
P2–N2	1.7251(15)	N2–P2–N1	79.20(7)
P2–N1	1.7806(14)	N2–P2–C50	92.84(9)
P2–C50	1.891(2)	N1–P2–C50	90.69(8)
C49–C50	1.317(3)	C50–P2–P1	71.33(7)

Schema 38. Nummerierungsschema von **31As**.

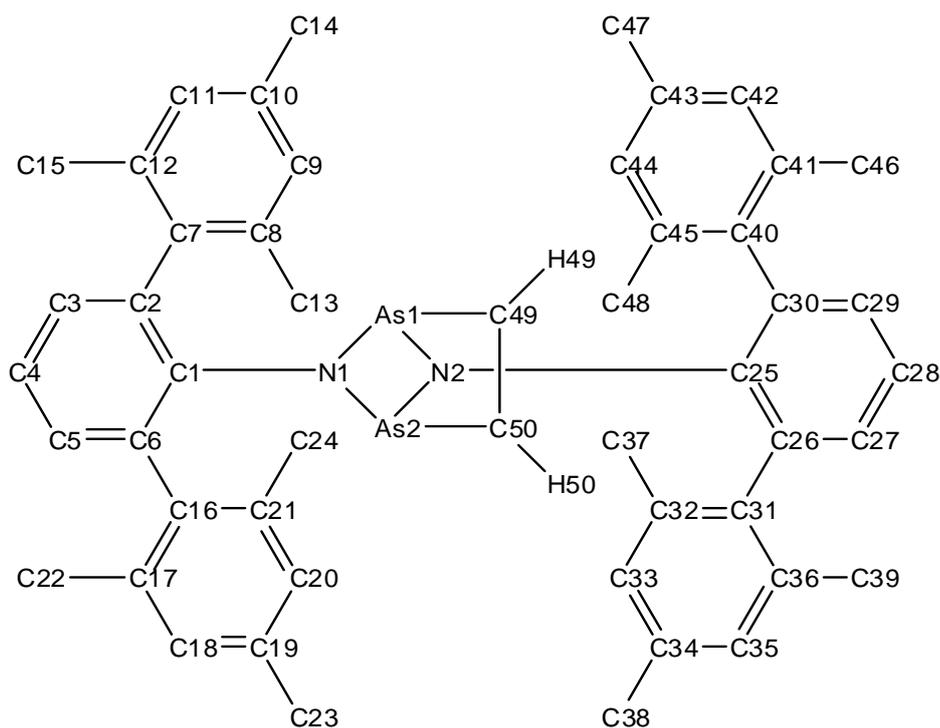


Tabelle 86. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31As**.

As1–As2	2.7611(4)	N2 As1 C49	91.11(10)
C49–C50	1.307(4)	N1–As1–C49	88.54(10)
As2–C50	2.007(3)	N2–As2–C50	90.22(10)
As1–C49	2.008(3)	N1–As2–C50	89.37(10)
As2–N1	1.8971(18)	C49–As1–As2	68.79(9)
As1–N2	1.8658(18)	N2–As1–N1	77.38(8)
As1–N1	1.9263(19)	N2–As2–N1	77.46(8)
As2–N2	1.8925(19)	C50–As2–As1	68.73(9)

Schema 39. Nummerierungsschema von **31Bi**.

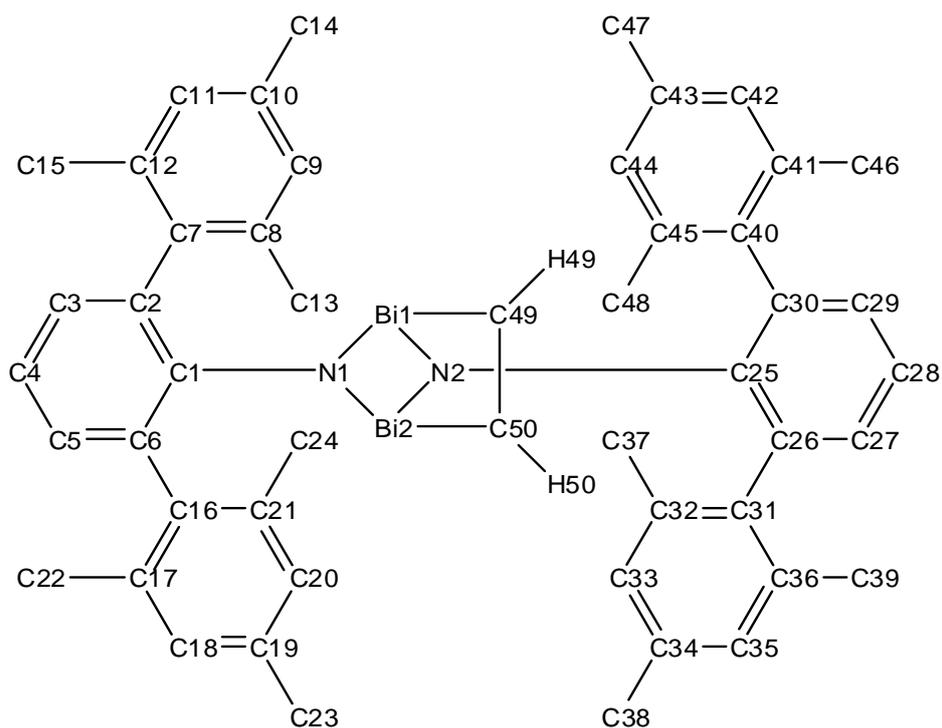


Tabelle 87. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31Bi**.

Bi1–N1	2.215(2)	Bi1–C49	2.289(3)
Bi1–N2	2.163(2)	Bi2–C50	2.293(3)
Bi1–Bi2	3.25620(17)	C49–C50	1.306(5)
Bi2–N1	2.172(2)	N2–Bi1–N1	74.38(9)
Bi2–N2	2.188(2)	N2–Bi1–C49	87.56(11)
C49–Bi1–Bi2	65.09(9)	N1–Bi1–C49	85.32(11)
C49–C50–Bi2	115.8(2)	Bi1–C49–C50–Bi2	–2.2(3)

Schema 40. Nummerierungsschema von **32P**.

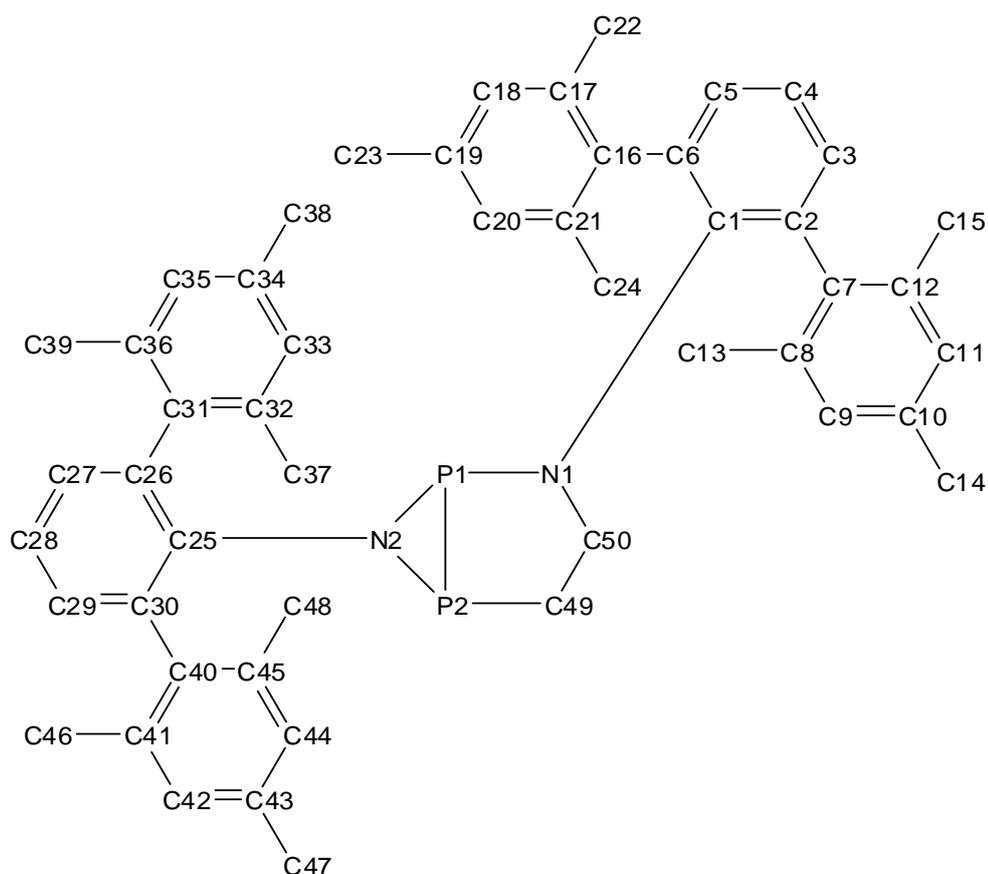


Tabelle 88. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **32P**.

P1–N2	1.7182(11)	N2–P1–N1	100.67(5)
P1–N1	1.7541(11)	N2–P1–P2	51.16(4)
P1–P2	2.2224(5)	N1–P1–P2	93.01(4)
P2–N2	1.7613(12)	N2–P2–C50	98.44(6)
P2–C50	1.7931(15)	N2–P2–P1	49.45(4)
N1–C49	1.3906(17)	C50–P2–P1	91.88(5)
C49–C50	1.3456(19)	C49–N1–P1	117.04(9)
P1–N2–P2	79.38(5)	C50–C49–N1	120.40(12)
C49–C50–P2	117.37(11)	N1–P1–P2–N2	101.28(6)

Schema 41. Nummerierungsschema von **32As**.

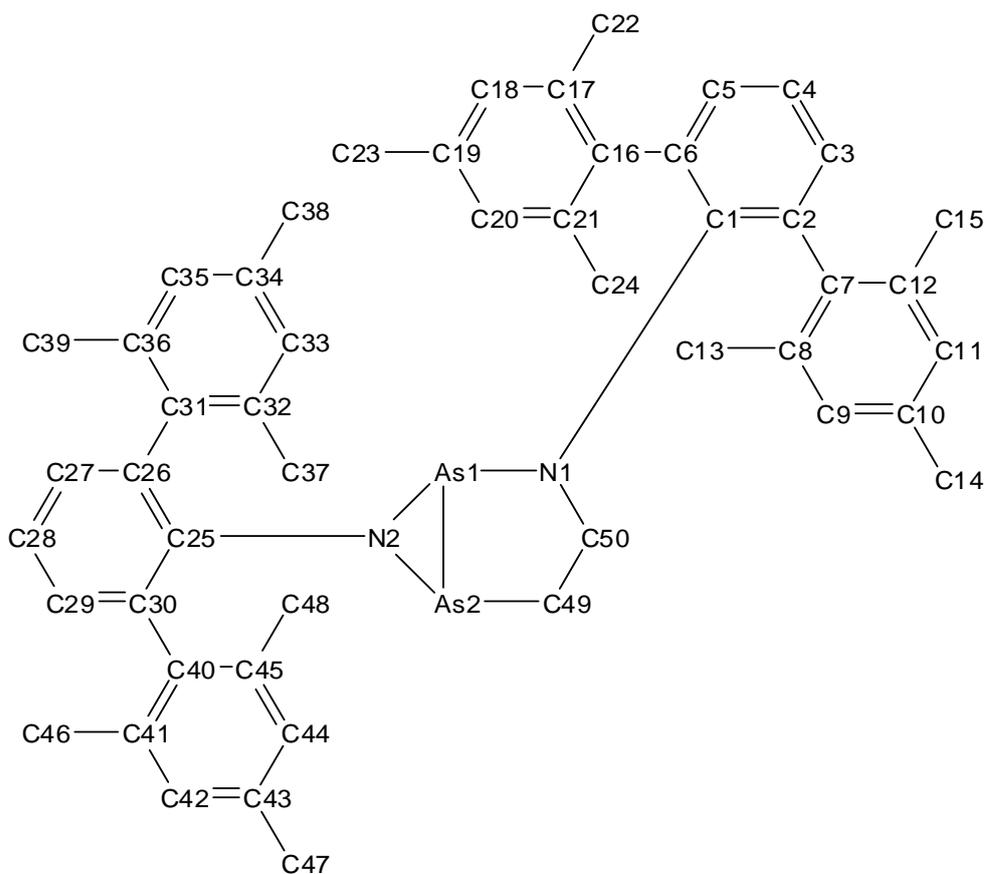


Tabelle 89. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **32As**.

As1–N2	1.896(2)	N2–As1–N1	95.35(11)
As1–N1	1.893(2)	N2–As1–As2	50.96(7)
As1–As2	2.4333(5)	N1–As1–As2	89.46(7)
As2–N2	1.924(2)	N2–As2–C50	98.44(6)
As2–C50	1.901(3)	N2–As2–As1	49.91(7)
N1–C49	1.378(4)	C50–As2–As1	89.46(10)
C49–C50	1.341(4)	C49–N1–As1	118.3(2)
As1–N2–As2	79.13(9)	C50–C49–N1	123.7(3)
C49–C50–As2	118.8(3)	N1–As1–As2–N2	97.33(12)

Schema 42. Nummerierungsschema von **34**.

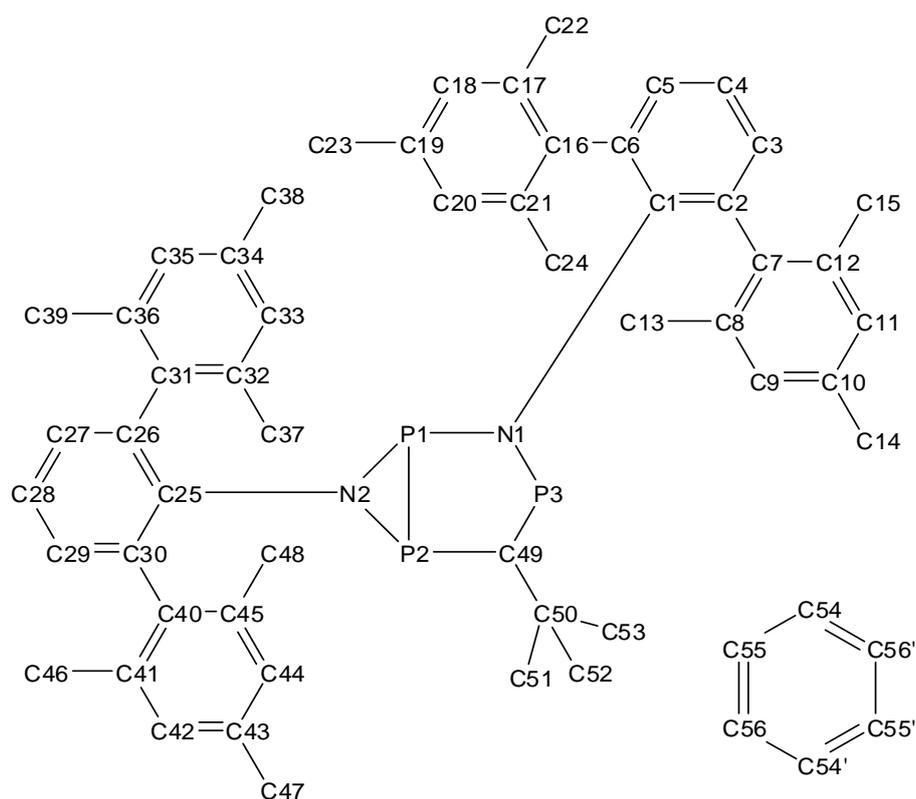


Tabelle 90. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **34**.

P1–C49	1.6806(19)	N1–P2–P3	97.61(5)
P1–N1	1.7181(15)	N2–P3–C49	99.61(7)
P2–N2	1.7014(14)	N2–P3–P2	49.04(5)
P2–N1	1.7315(15)	C49–P3–P2	96.80(6)
P2–P3	2.2166(7)	C1–N1–P1	112.73(11)
P3–N2	1.7582(14)	C1–N1–P2	120.46(11)
P3–C49	1.8015(18)	P1–N1–P2	121.21(8)
C49–P1–N1	103.02(8)	N2–P2–P3	51.29(5)
N2–P2–N1	100.32(7)		

Schema 43. Nummerierungsschema von **35**.

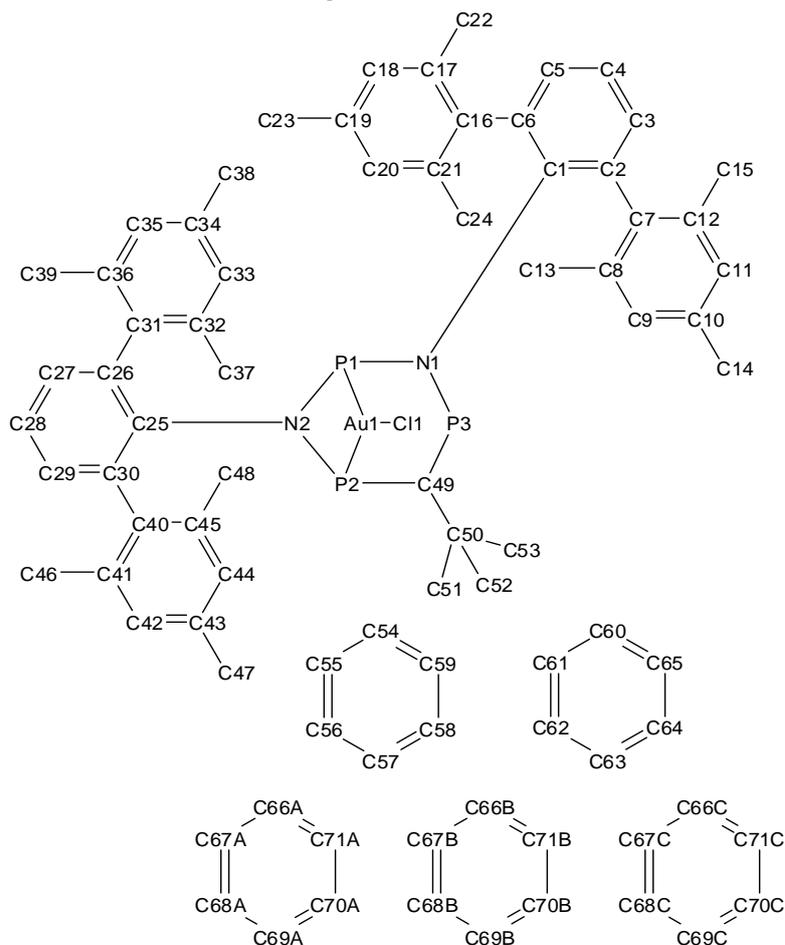


Tabelle 91. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **35**.

Au1–P1	2.3533(8)	P1–Au1–Cl1	171.30(3)
Au1–Cl1	2.3608(8)	P1–Au1–P2	68.66(3)
Au1–P2	2.3657(8)	Cl1–Au1–P2	111.07(3)
P1–N2	1.723(2)	N2–P1–N1	98.30(11)
P1–N1	1.739(2)	N2–P1–Au1	91.68(8)
P1–P2	2.6614(10)	N1–P1–Au1	105.23(8)
P2–N2	1.722(2)	N1–P1–P2	91.71(8)
P2–C49	1.784(3)	Au1–P1–P2	55.89(2)
P3–C49	1.689(3)	N2–P2–C49	101.80(12)
P3–N1	1.697(2)	N2–P2–Au1	91.28(8)

Schema 44. Nummerierungsschema von **35**.

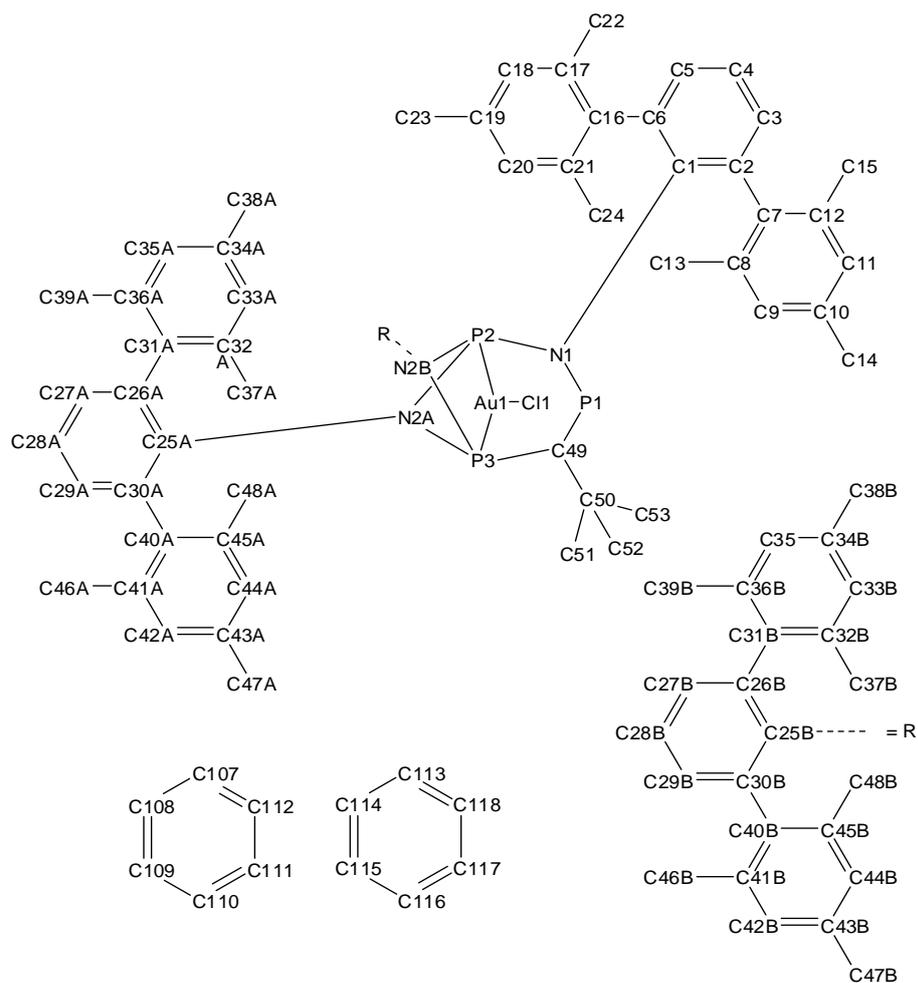


Tabelle 92. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **35**.

Au1–P1	2.359(3)	P1–Au1–P2	68.34(8)
Au1–Cl1	2.368(3)	Cl1–Au1–P2	111.64(9)
Au1–P2	2.368(2)	N1–P1–Au1	107.1(3)
P1–N1	1.743(8)	N1–P1–P2	92.2(2)
P1–P2	2.655(3)	Au1–P1–P2	55.99(7)
P2–C49	1.785(8)	C49–P2–Au1	97.4(3)
P3–C49	1.690(9)	C49–P2–P1	89.1(3)
P3–N1	1.706(7)	C49–P3–N1	106.0(4)

Schema 45. Nummerierungsschema von **36**.

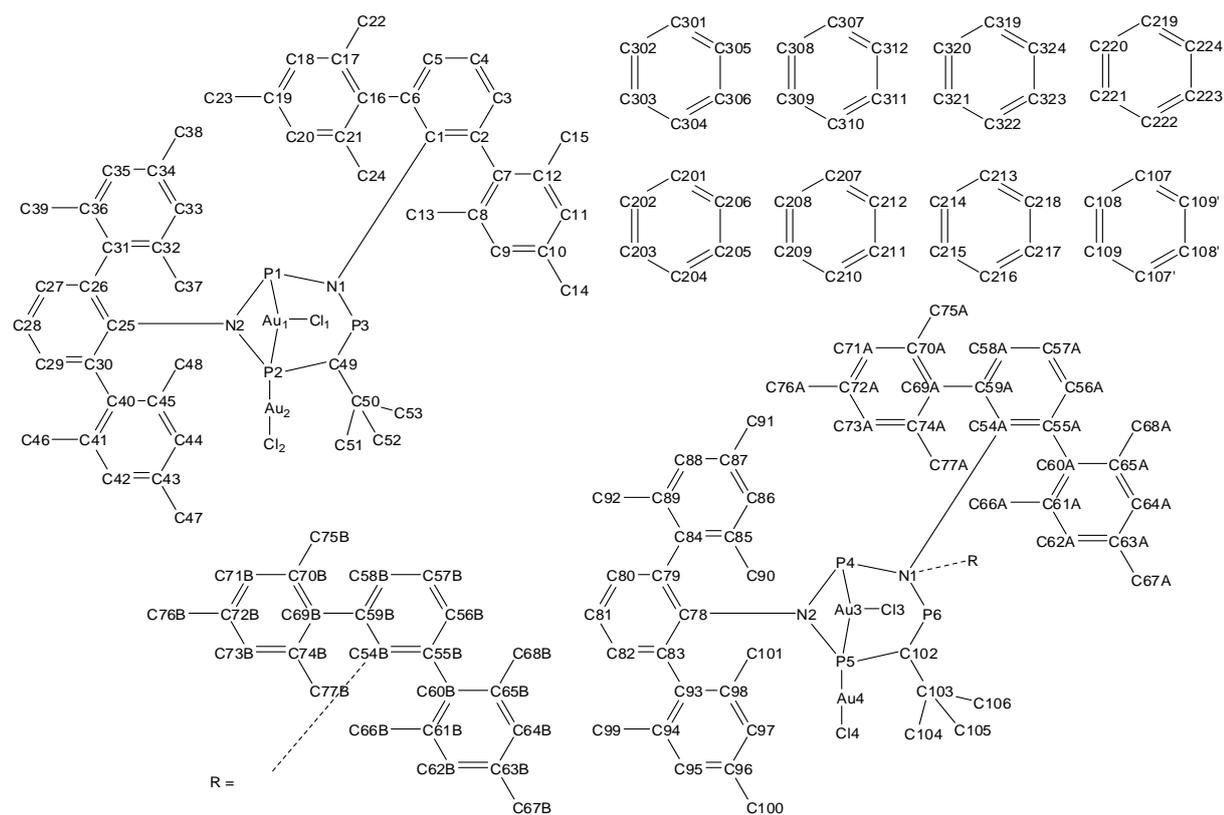


Tabelle 93. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **36**.

Au–P2	2.3470(9)	P2–C49	1.781(3)
Au1–P1	2.3533(8)	P3–C49	1.692(3)
Au1–Cl1	2.3630(10)	P3–N1	1.703(3)
Au1–C9	2.652(3)	P2–Au1–P1	68.12(3)
Au2–P2	2.2158(8)	P2–Au1–Cl1	110.36(3)
Au2–Cl2	2.2778(9)	P1–Au1–Cl1	172.36(4)
P1–N2	1.741(3)	P2–Au1–C9	157.20(8)
P1–N1	1.744(3)	P1–Au1–C9	98.26(8)
P1–P2	2.6324(11)	Cl1–Au1–C9	85.49(8)
P2–N2	1.684(3)	P2–Au2–Cl2	178.14(4)
C49–P2–Au1	98.80(11)	N2–P1–N1	98.84(13)

Schema 46. Nummerierungsschema von **37·DME**.

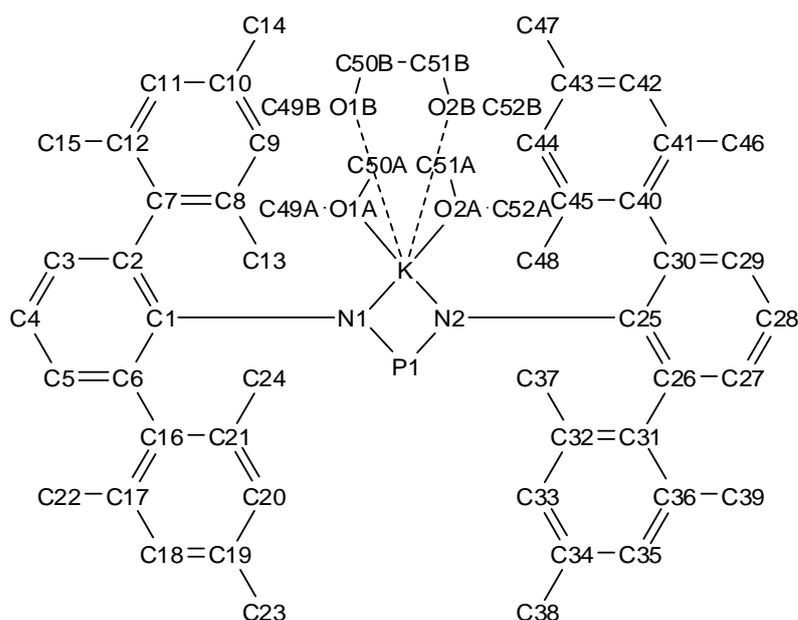


Tabelle 94. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **37·DME**.

K1–O1B	2.579(18)	K1–C10	3.3107(15)
K1–N2	2.7355(11)	K1–P1	3.3680(5)
K1–N1	2.7451(11)	K1–C11	3.4206(17)
K1–O1A	2.777(3)	P1–N2	1.5914(11)
K1–O2B	2.805(6)	P1–N1	1.5985(11)
K1–O2A	2.8354(15)	O1B–K1–N2	121.6(4)
K1–C8	3.1848(15)	O1B–K1–N1	109.8(2)
K1–C9	3.1979(16)	N2–K1–N1	54.95(3)
K1–C7	3.2785(14)	N2–K1–O1A	122.65(8)
P1–N1–K1	98.20(5)	N2–P1–N1	104.88(6)
P1–N2–K1	98.77(5)	N2–P1–N1–K1	–16.34(6)

Schema 47. Nummerierungsschema von **37·2THF**.

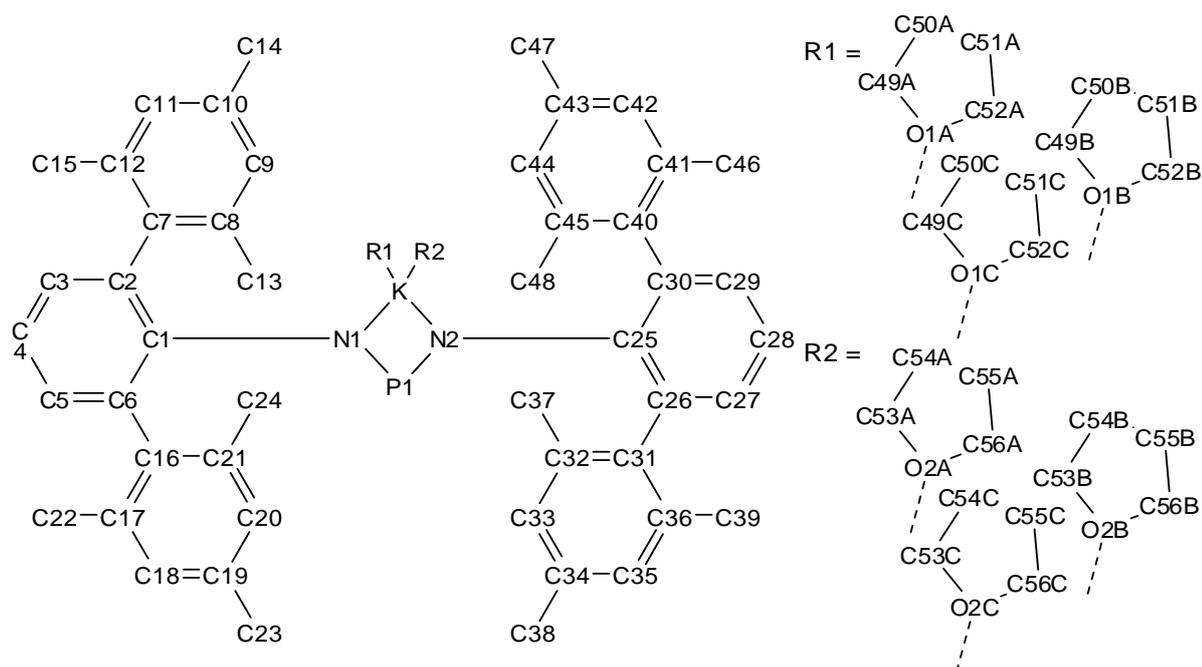


Tabelle 95. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **37·2THF**.

O1A–K1	2.669(10)	K1–C36	3.228(3)
O2A–K1	2.838(9)	K1–C32	3.252(3)
K1–N2	2.733(3)	N2–K1–N1	55.88(7)
K1–N1	2.736(3)	P1–N2–K1	94.97(11)
P1–N2	1.579(3)	P1–N1–K1	94.78(11)
P1–N1	1.582(3)	N2–P1–N1	108.30(13)
K1–C31	3.179(3)	N2–P1–N1–K1	22.91(14)

Schema 48. Nummerierungsschema von **37**.

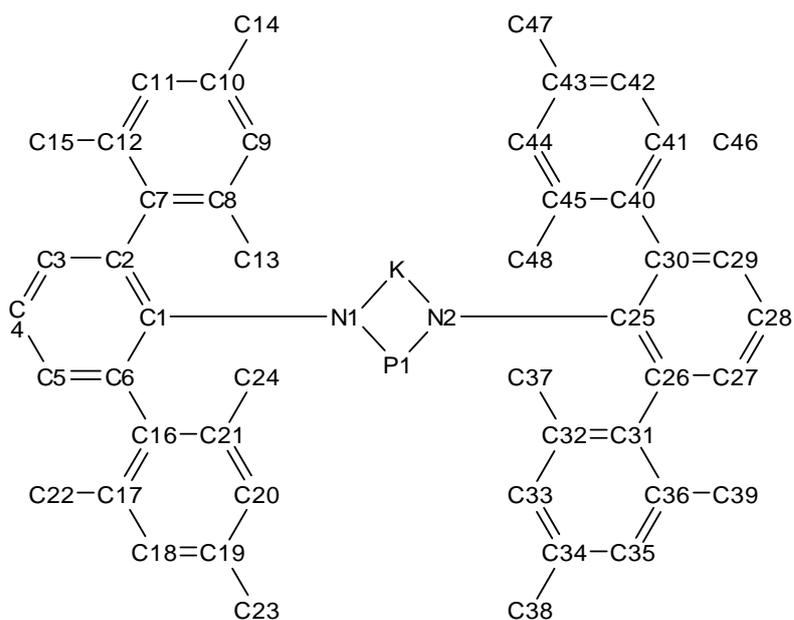


Tabelle 96. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **37**.

K1–N1	2.665(2)	K1–C16	3.233(3)
K1–N2	2.762(2)	K1–C36	3.237(3)
P1–N1	1.597(2)	K1–C17	3.250(3)
P1–N2	1.605(2)	K1–C20	3.254(3)
K1–C32	3.034(3)	K1–C21	3.261(3)
K1–C31	3.101(3)	N1–K1–N2	54.77(7)
K1–C33	3.131(3)	N1–P1–N2	102.54(13)
K1–C18	3.226(3)	P1–N1–K1	102.77(11)
K1–C19	3.226(3)	N2–P1–N1–K1	–10.64(14)

Schema 49. Nummerierungsschema von **38**.

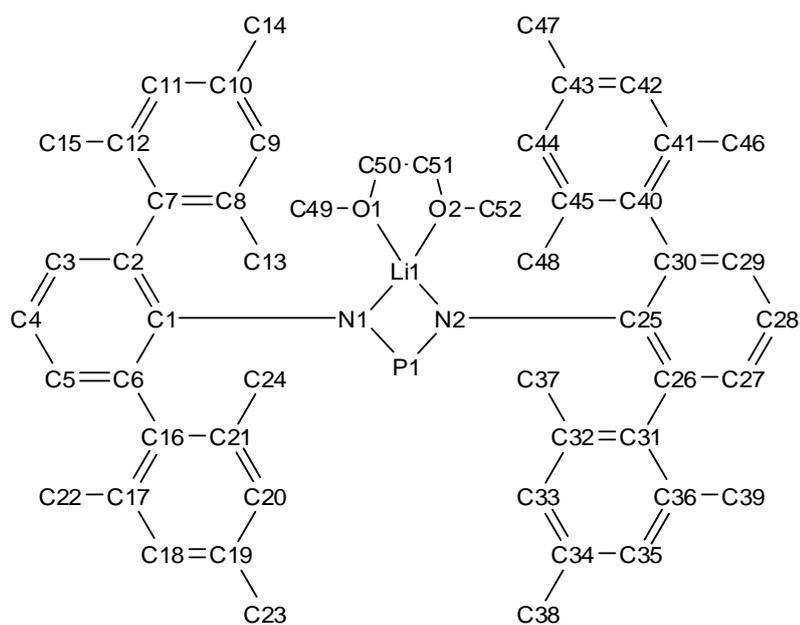


Tabelle 97. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **38**.

Li1–N1	2.139(5)	P1–N2	1.6092(18)
Li1–N2	2.098(5)	N2–Li1–N1	71.45(16)
Li1–P1	2.743(5)	N1–P1–N2	100.66(9)
Li1–O2A	1.966(15)	P1–N1–Li1	93.10(14)
Li1–O1A	2.024(15)	P1–N2–Li1	94.53(14)
P1–N1	1.6049(18)	N2–P1–N1–Li1	–4.32(18)

Schema 50. Nummerierungsschema von **39**.

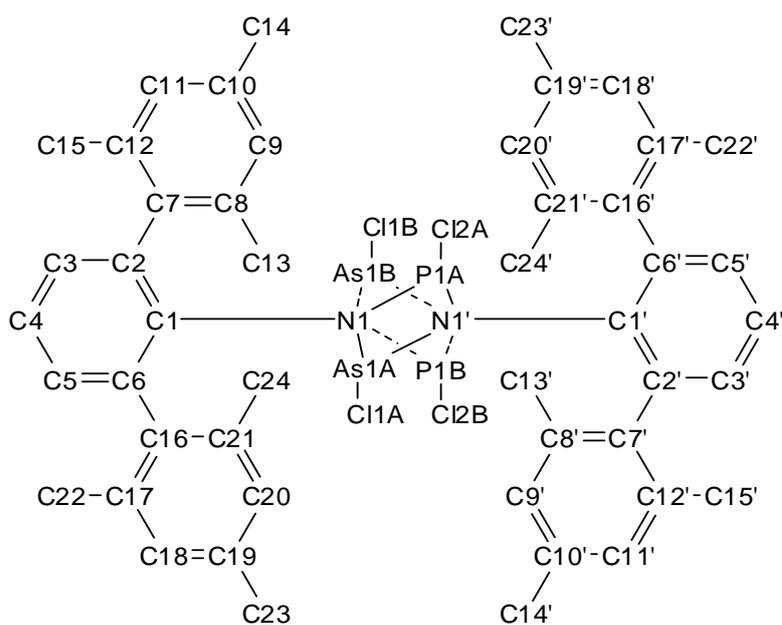


Tabelle 98. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **39**.

As1–N1	1.903(4)	N1–As1–N1'	74.30(12)
As1–N1'	1.904(3)	N1–As1–Cl1	96.7(6)
As1–Cl1	2.265(10)	N1–P1–N1'	85.2(3)
P1–N1	1.686(8)	N1–P1–Cl2	101.7(7)
P1–N1'	1.710(9)	N1–P1–N1'–As1	–1.2(5)
P1–Cl2	2.111(9)	As1–P1	2.7677(84)

Schema 51. Nummerierungsschema von **40**.

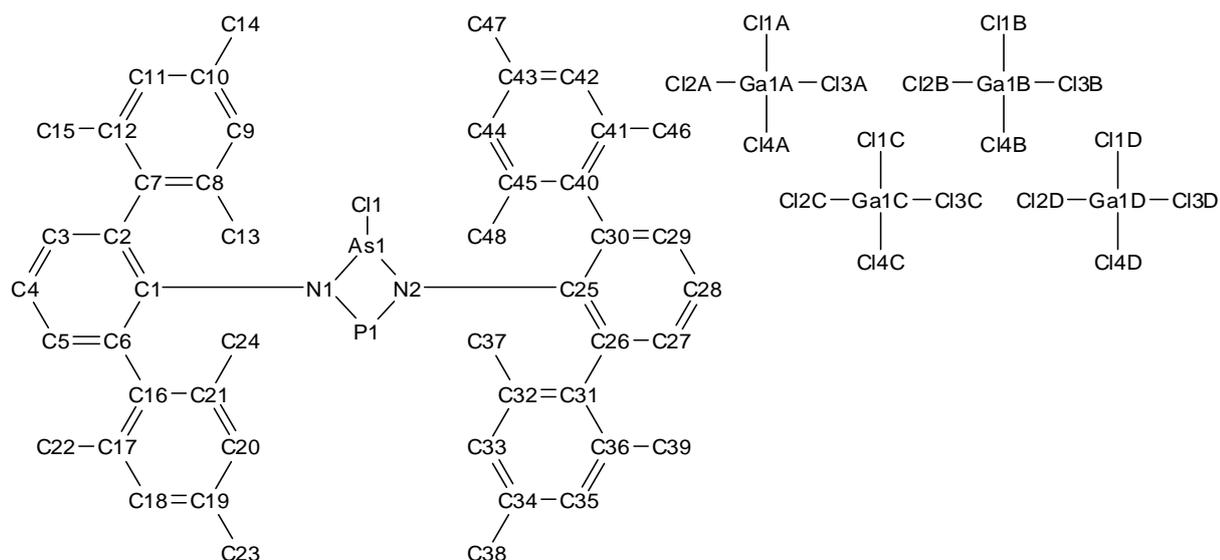


Tabelle 99. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **40**.

As1–N2	1.939(4)	N2–As1–N1	72.62(17)
As1–N1	1.952(4)	N2–As1–Cl1	101.92(13)
As1–Cl1	2.1696(15)	N1–As1–Cl1	91.88(13)
As1–P1	2.7616(16)	Cl1–As1–P1	98.78(5)
P1–N1	1.650(4)	N1–P1–N2	87.9(2)
P1–N2	1.668(4)	C1–N1–P1	133.1(4)
N2–P1–N1–As1	–0.5(2)	C1–N1–As1	126.5(3)
P1–N2–As1	99.6(2)	P1–N1–As1	99.8(2)

Schema 52. Nummerierungsschema von **41**.

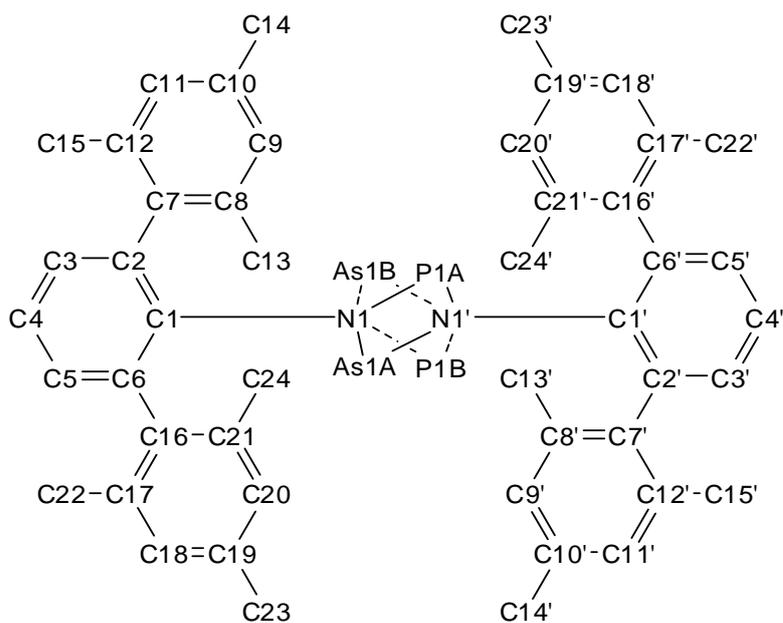


Tabelle 100. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **41**.

As1A–N1'	1.8889(16)	N1–As1A–N1	74.07(10)
As1A–N1	1.8889(16)	N1–As1A–P1A	37.03(5)
As1A–P1A	2.790(2)	N1–P1A–N1	83.17(15)
P1A–N1'	1.714(2)	N1–P1A–N1–As1A	0.000(1)
P1A–N1	1.714(2)		

Symmetriecode: (') -x, y, 1.5-z.

Schema 53. Nummerierungsschema von **44**.

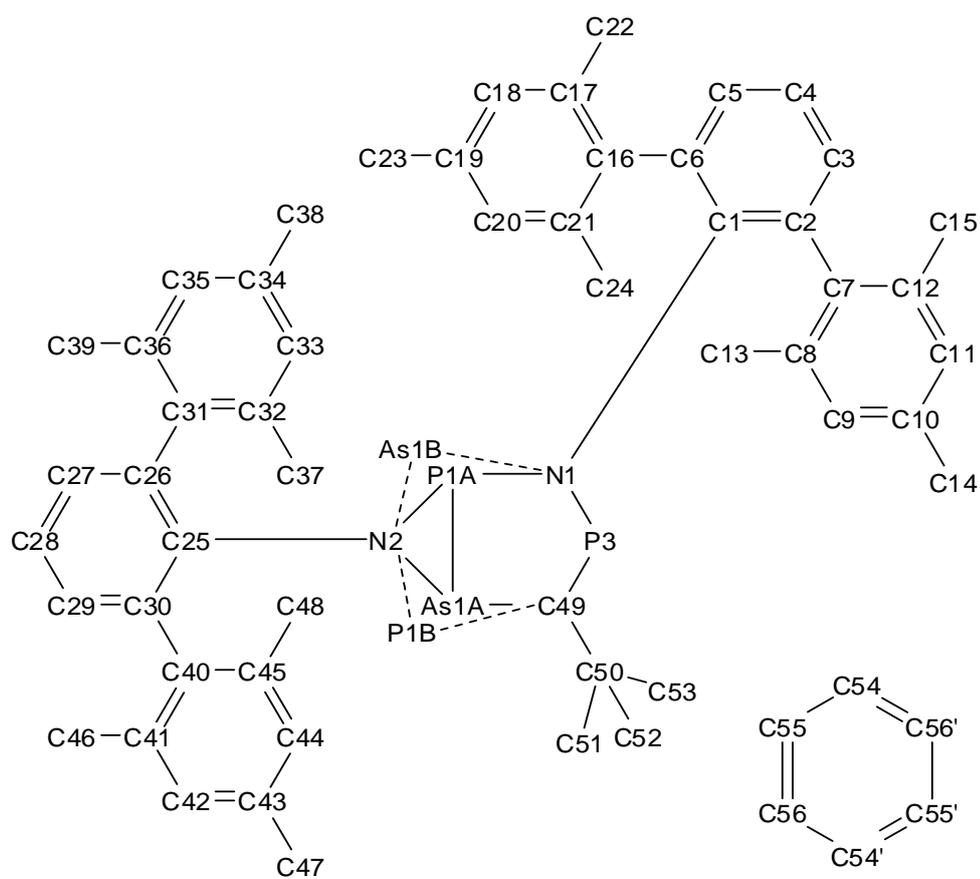


Tabelle 101. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **44**.

As1A–C49	1.919(3)	N2–P1A–N1	100.61(17)
As1A–N2	1.928(3)	N1–P1A–As1A	97.15(14)
As1A–P1A	2.344(3)	P2–N1–P1A	123.24(16)
P1A–N2	1.702(3)	P1A–N2–As1A	80.15(12)
P1A–N1	1.722(3)	C49–P2–N1–P1A	17.3(2)
P2–C49	1.674(3)	N2–P1A–N1–P2	40.3(2)
P2–N1	1.719(3)	As1A–P1A–N1–P2	–14.5(2)

Schema 54. Nummerierungsschema von **45**.

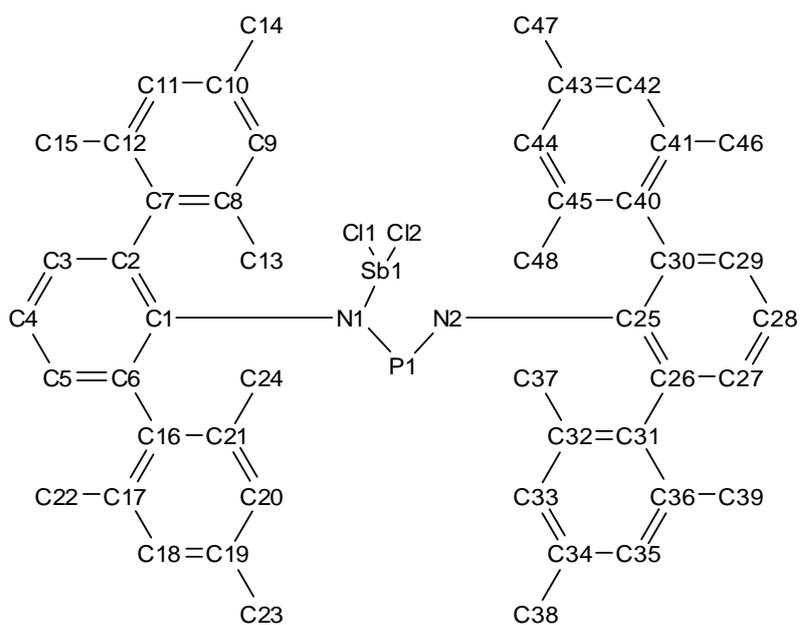


Tabelle 102. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **45**.

Sb1–N1	2.133(4)	N1–Sb1–N2	63.56(14)
Sb1–N2	2.392(4)	Cl1–Sb1–Cl2	88.21(5)
Sb1–Cl1	2.3582(15)	N2–P1–N1	96.0(2)
Sb1–Cl2	2.4509(14)	P1–N1–Sb1	105.12(19)
Sb1–P1	2.9978(15)	P1–N2–Sb1	95.33(18)
P1–N2	1.598(4)	N2–Sb1–Cl2	149.78(10)
P1–N1	1.623(4)	N2–P1–N1–Sb1	1.1(2)

Schema 55. Nummerierungsschema von **45Bi**.

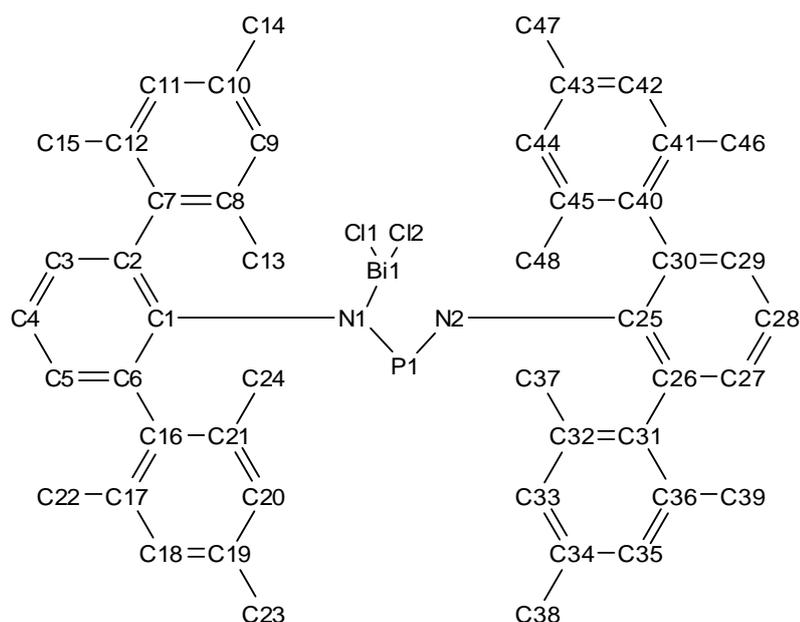


Tabelle 103. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **45Bi**.

Bi1–N1	2.2425(18)	N1–Bi1–Cl1	93.61(5)
Bi1–N2	2.5343(19)	N1–Bi1–N2	60.92(6)
Bi1–Cl1	2.4734(7)	Cl1–Bi1–Cl2	88.09(2)
Bi1–Cl2	2.5478(7)	N2–P1–N1	97.52(10)
Bi1–P1	3.1196(6)	P1–N1–Bi1	105.90(9)
P1–N2	1.598(2)	P1–N2–Bi1	95.36(9)
P1–N1	1.6396(19)	N2–P1–N1–Bi1	–5.12(11)

Schema 56. Nummerierungsschema von **46**.

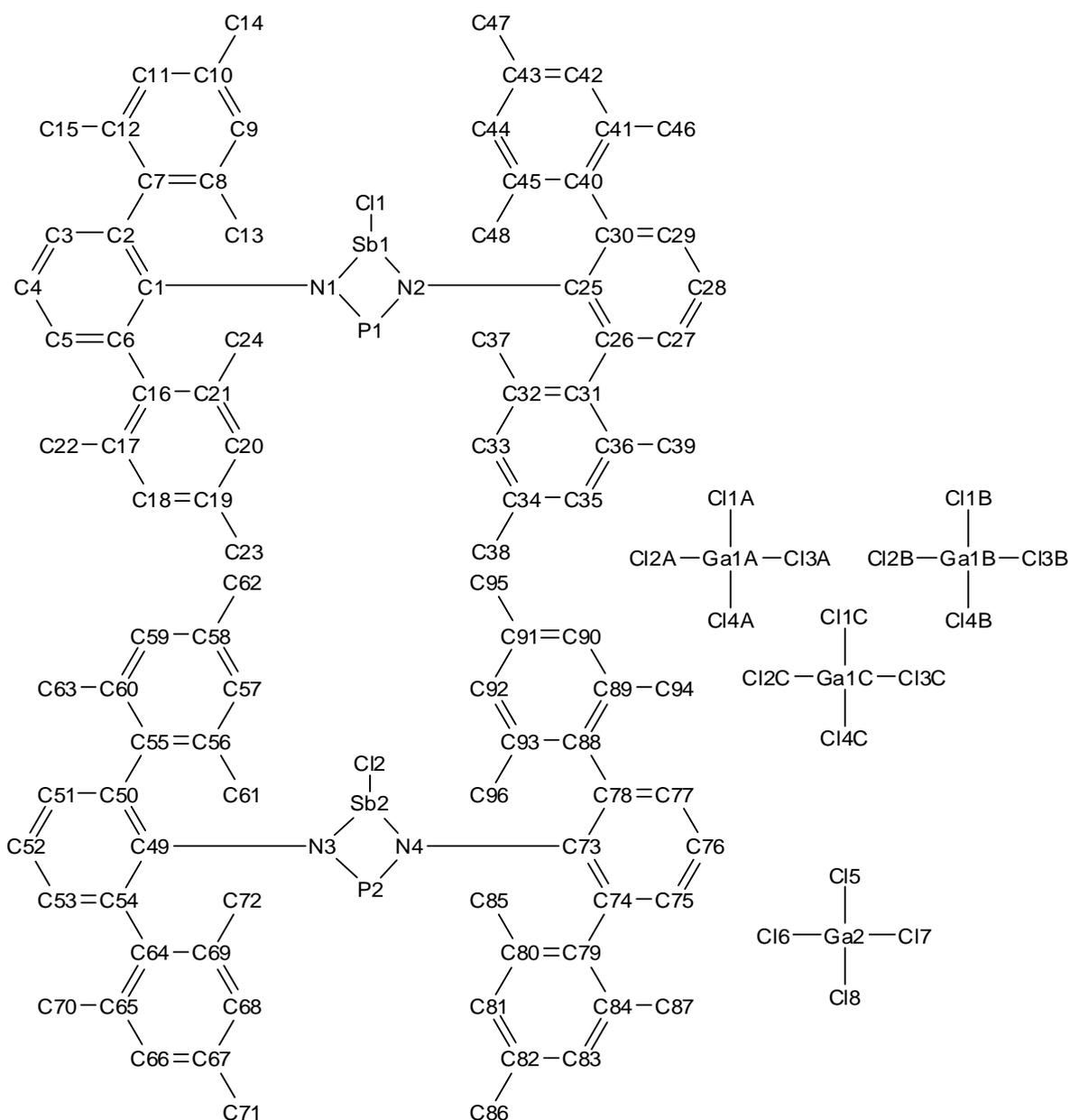


Tabelle 104. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **46**.

Sb1–N1	2.136(3)	N1–Sb1–N2	65.99(13)
Sb1–N2	2.171(3)	N1–Sb1–Cl1	100.97(9)
Sb1–Cl1	2.3417(11)	N2–P1–N1	91.74(17)
Sb1–P1	2.9430(11)	P1–N1–Sb1	101.52(16)
P1–N2	1.625(3)	N2–P1–N1–Sb1	–1.80(17)
P1–N1	1.643(4)	N1–P1–N2–Sb1	1.76(16)

Schema 57. Nummerierungsschema von **47**.

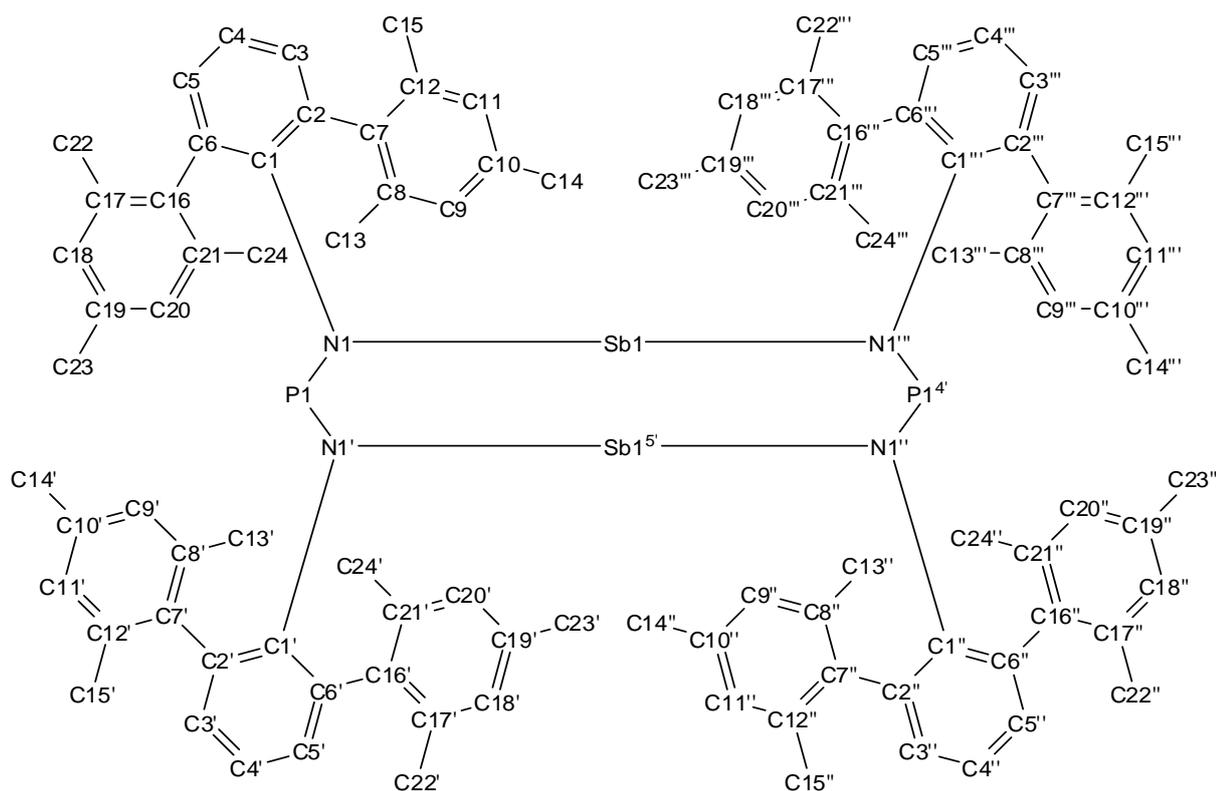


Tabelle 105. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **47**.

Sb1–N1	2.372(2)	N1–Sb1–N1'	177.81(9)
Sb1–N1'	2.372(2)	N1'–Sb1–Sb1''	88.91(4)
Sb1–Sb1''	2.6438(4)	N1–P1–N1'''	104.61(14)
P1–N1	1.613(2)	N1'''–P1–N1–Sb1	–0.51(7)
P1–N1'''	1.613(2)	N1'''–P1–N1–C1	–169.4(2)

Symmetriecode: (') 0.5-x, 0.5-y, z; (") 0.5-x, y, 1.5-z; (""') x, 0.5-y, 1.5-z.

Schema 58. Nummerierungsschema von **50**.

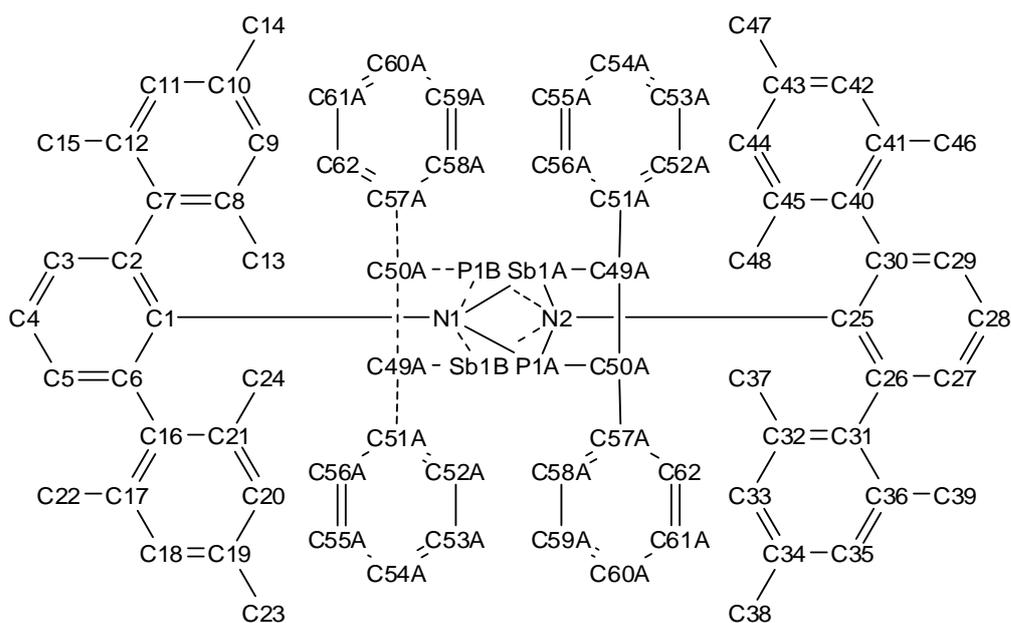


Tabelle 106. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **50**.

Sb1A–N1	2.163(3)	N2–Sb1A–N1	67.06(10)
Sb1A–N2	2.135(3)	N2–Sb1A–C49A	83.51(18)
Sb1A–C49A	2.228(8)	C49A–Sb1A–P1A	65.46(14)
Sb1A–P1A	2.8038(19)	N1–P1A–N2	89.05(16)
P1A–N1	1.682(3)	C50A–P1A–Sb1A	73.54(18)
P1A–N2	1.703(3)	C50A–C49A–Sb1A	107.7(4)
P1A–C50A	1.947(8)	C49A–C50A–P1A	113.3(4)
C49A–C50A	1.337(6)	Sb1A–C49A–C50A–P1A	–2.1(7)

Schema 59. Nummerierungsschema von **51·Et₂O**.

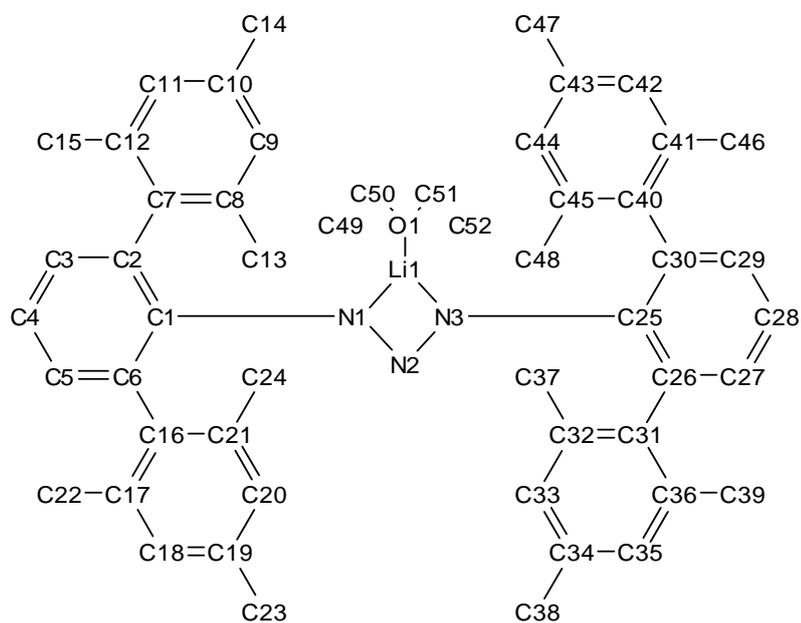


Tabelle 107. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **51·Et₂O**.

Li1–N1	2.008(3)	N1–Li1–N3	63.90(9)
Li1–N3	2.008(3)	N2–N1–Li1	93.96(11)
N1–N2	1.3176(14)	N3–N2–N1	107.92(10)
N2–N3	1.3107(15)	N2–N3–Li1	94.16(11)

Schema 60. Nummerierungsschema von **51·THF**.

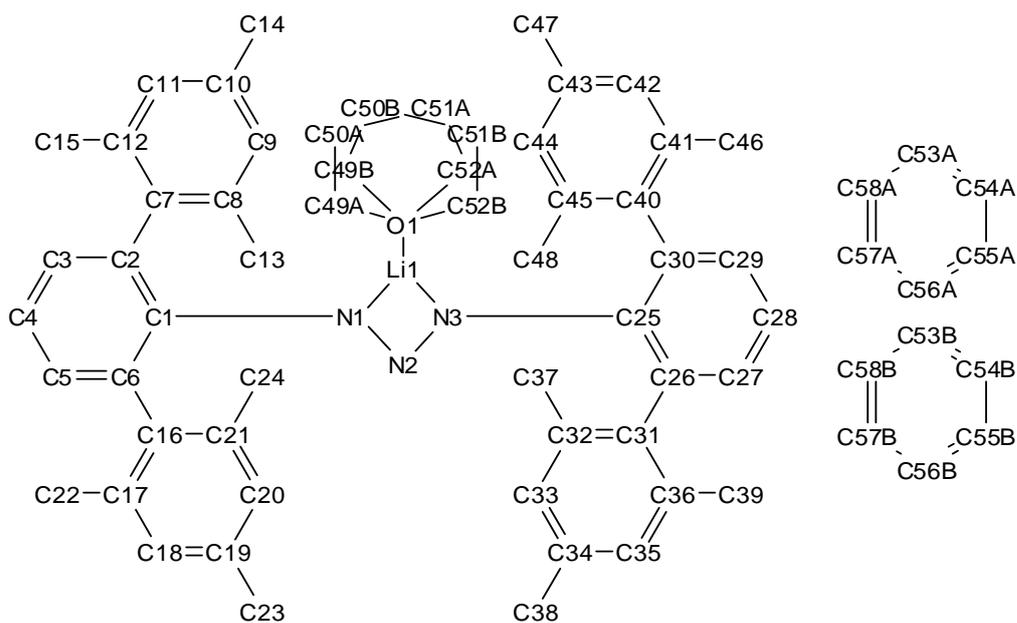


Tabelle 108. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **51·THF**.

N1–N2	1.3142(16)	N2–N1–Li1A	94.9(2)
N2–N3	1.3138(16)	N3–N2–N1	107.50(11)
N1–Li1A	1.979(5)	N2–N3–Li1A	93.3(2)
N2–Li1A	2.468(5)	N1–Li1A–N3	64.10(15)

Schema 61. Nummerierungsschema von **52**.

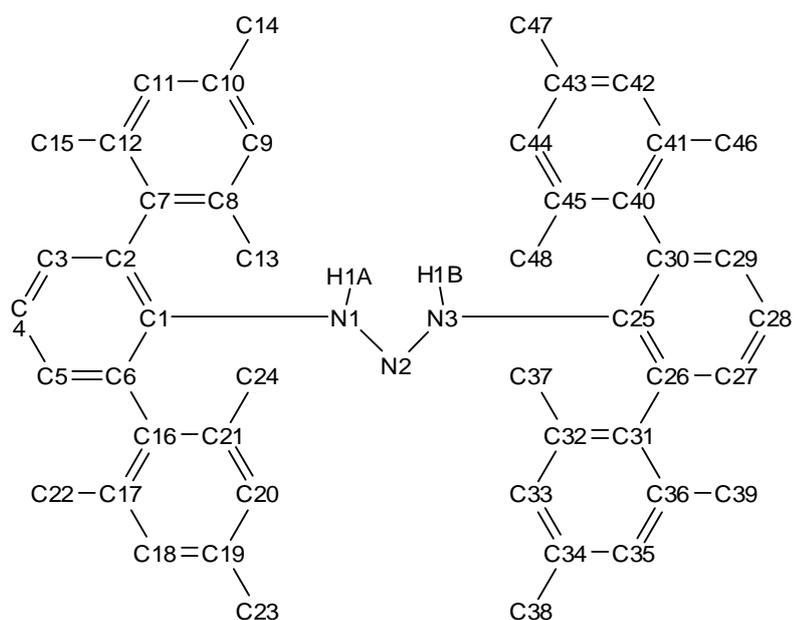


Tabelle 109. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **52**.

N1–N2	1.2767(13)	N2–N1–C1	120.02(9)
N2–N3	1.3054(13)	N1–N2–N3	109.71(9)
N1–C1	1.4108(13)	N2–N3–C25	124.95(10)
N3–C25	1.4043(14)		

Schema 62. Nummerierungsschema von **53As**.

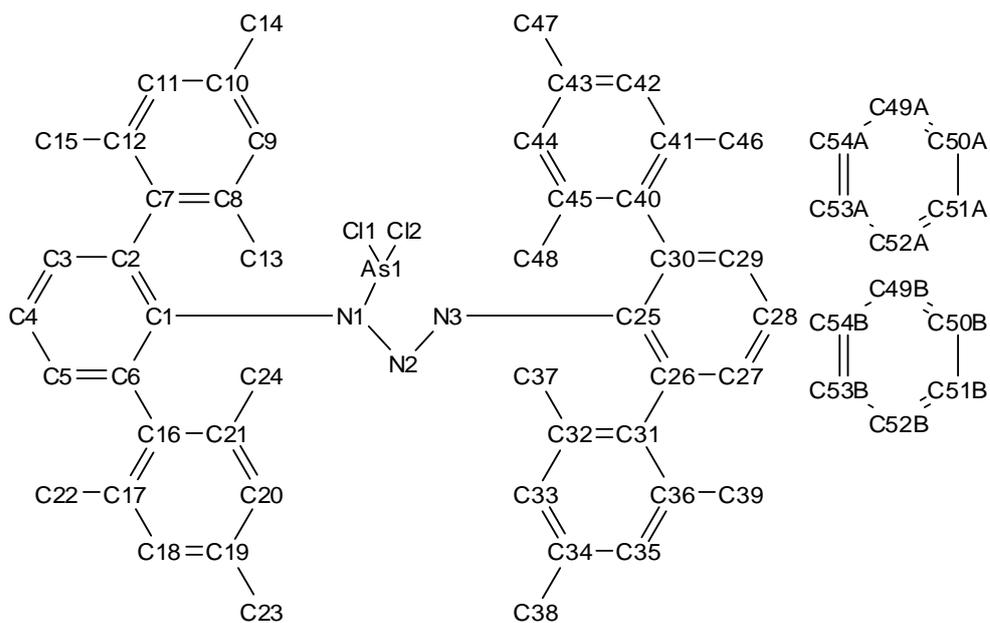


Tabelle 110. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **53As**.

As1–N1	1.9374(9)	N2–N3	1.2709(13)
As1–N3	2.3425(10)	N1–As1–Cl1	99.12(3)
As1–Cl1	2.1838(4)	N1–As1–Cl2	93.70(3)
As1–Cl2	2.2255(3)	Cl1–As1–Cl2	95.867(16)
N1–N2	1.3484(13)	N3–N2–N1	106.35(9)

Schema 63. Nummerierungsschema von **53Sb**.

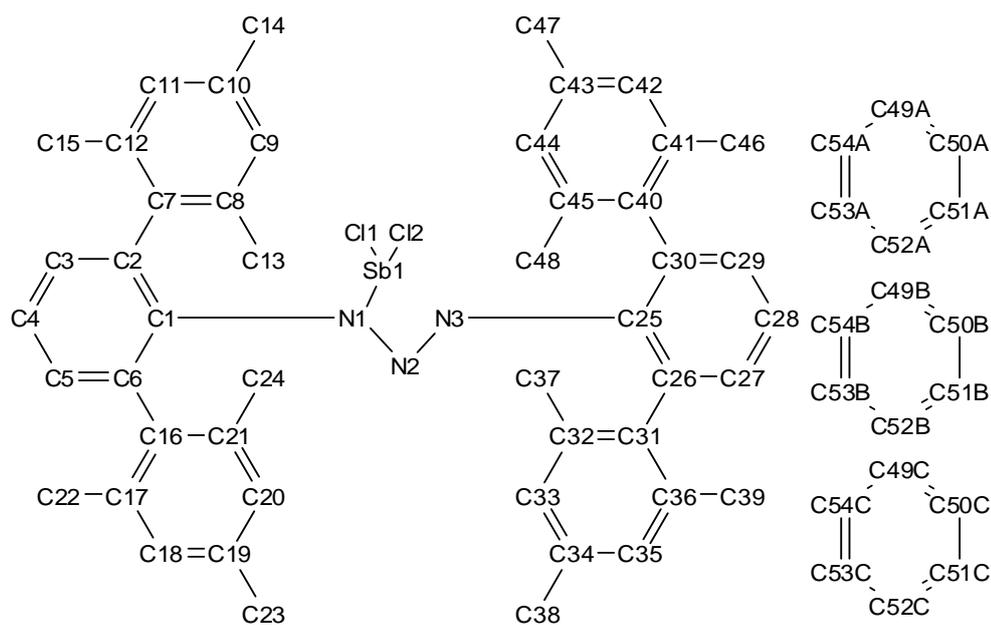


Tabelle 111. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **53Sb**.

Sb1–N1	2.1517(17)	N2–N3	1.283(2)
Sb1–N3	2.4143(17)	N1–Sb1–Cl1	96.31(5)
Sb1–Cl1	2.3666(7)	N1–Sb1–Cl2	89.61(5)
Sb1–Cl2	2.4040(6)	Cl1–Sb1–Cl2	93.54(3)
N1–N2	1.338(2)	N3–N2–N1	106.90(16)

Schema 64. Nummerierungsschema von **53Bi**.

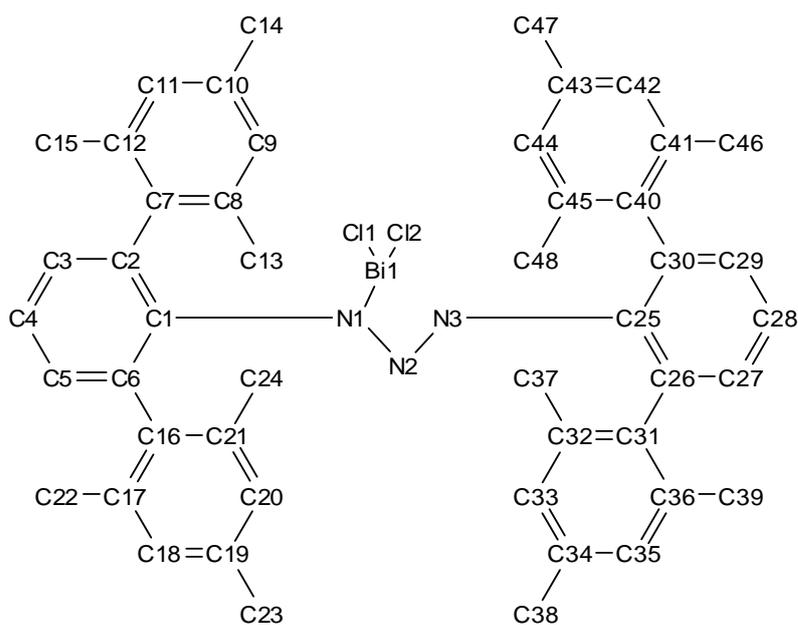


Tabelle 112. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **53Bi**.

Bi1–N1	2.2862(16)	N2–N3	1.289(2)
Bi1–N3	2.4510(16)	N1–Bi1–N3	52.79(5)
Bi1–Cl1	2.4640(7)	N1–Bi1–Cl1	92.39(4)
Bi1–Cl2	2.5543(6)	N3–Bi1–Cl1	89.34(4)
N1–N2	1.318(2)	Cl1–Bi1–Cl2	93.76(2)

Schema 65. Nummerierungsschema von **54Cl**.

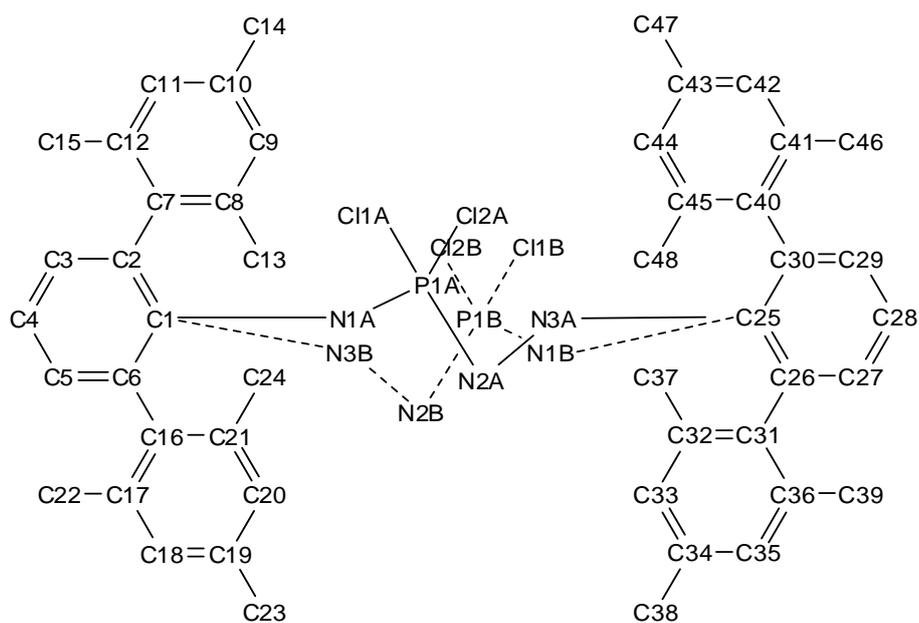


Tabelle 113. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **54Cl**.

C11A–P1A	2.0131(9)	N1A–P1A–N2A	106.19(12)
C12A–P1A	2.0212(9)	N3A–N2A–P1A	114.07(18)
P1A–N1A	1.492(2)	N2A–P1A–C11A	103.99(8)
P1A–N2A	1.735(2)	N1A–P1A–C11A	118.55(9)
N2A–N3A	1.216(3)	N1A–P1A–N2A–N3A	171.14(19)

Schema 66. Nummerierungsschema von **55P**.

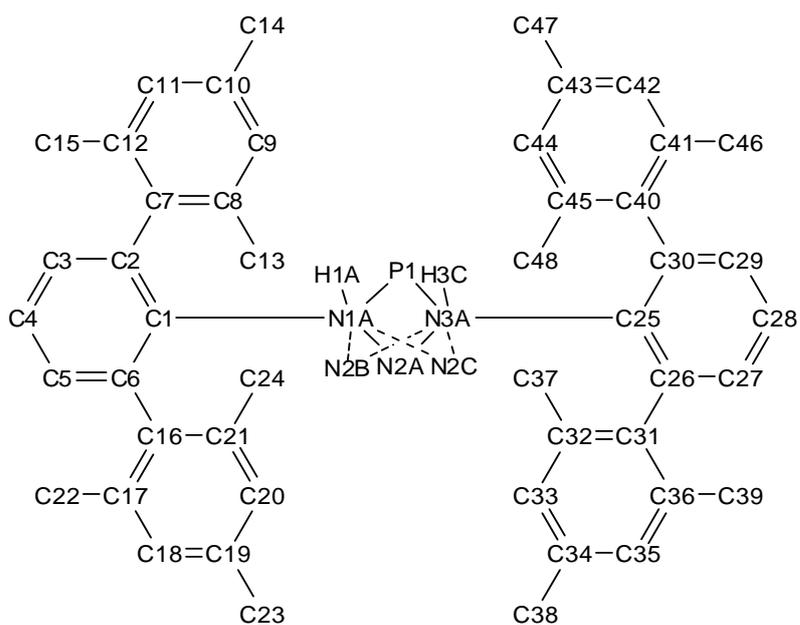


Tabelle 114. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **55P**.

P1A–N1A	1.638(3)	N1A–P1A–N3A	77.47(13)
P1A–N3A	1.643(3)	N2A–N1A–P1A	98.3(3)
N1A–N2A	1.486(7)	N1A–N2A–N3A	86.8(4)
N2A–N3A	1.501(7)	N2A–N3A–P1A	97.4(3)

Schema 67. Nummerierungsschema von **55As**.

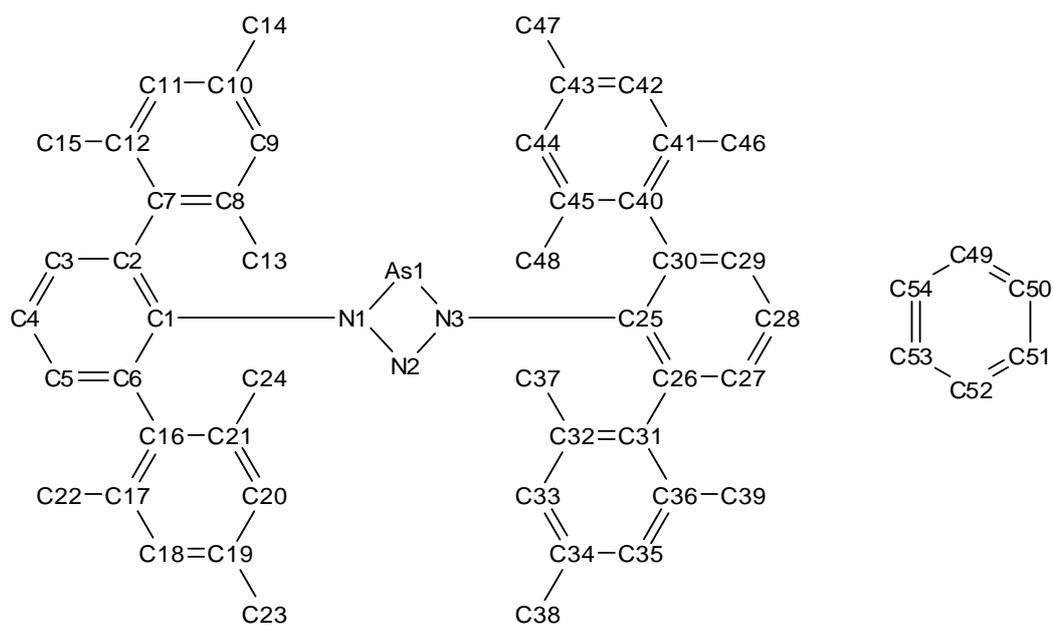


Tabelle 115. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **55As**.

As1–N1	1.8911(14)	N1–As1–N3	64.85(6)
As1–N3	1.8917(14)	N2–N1–As1	98.29(10)
N1–N2	1.3413(18)	N3–N2–N1	98.44(12)
N2–N3	1.337(2)	N2–N3–As1	98.42(10)

Schema 68. Nummerierungsschema von **55Sb**.

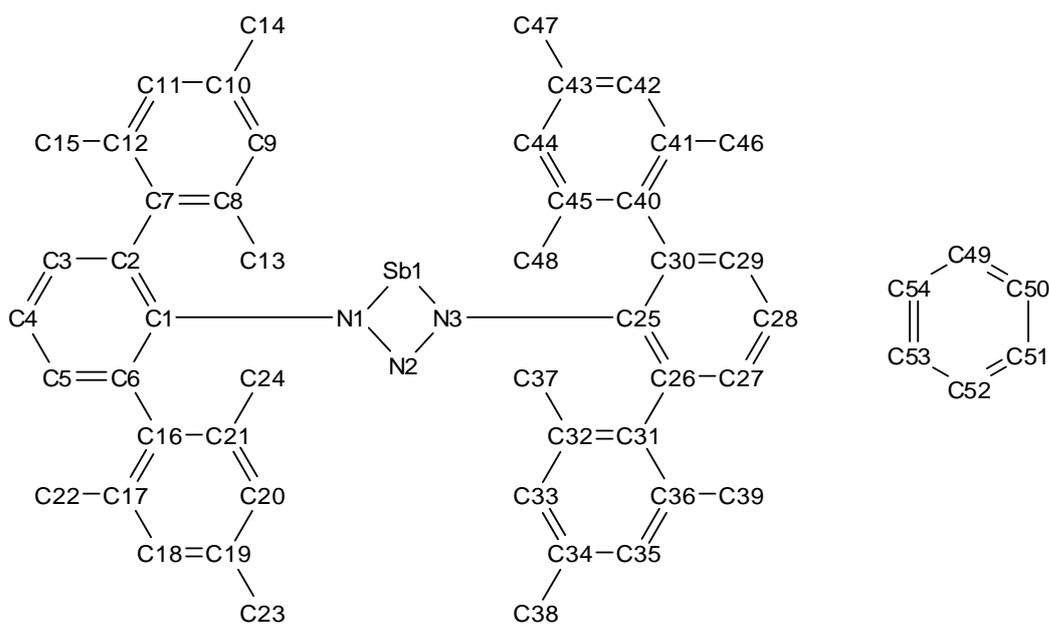


Tabelle 116. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **55Sb**.

Sb1–N1	2.1145(12)	N1–Sb1–N3	58.50(4)
Sb1–N3	2.1188(12)	N2–N1–Sb1	99.58(8)
N1–N2	1.3256(16)	N1–N2–N3	102.55(11)
N2–N3	1.3259(16)	N2–N3–Sb1	99.36(8)

Schema 69. Nummerierungsschema von **56**.

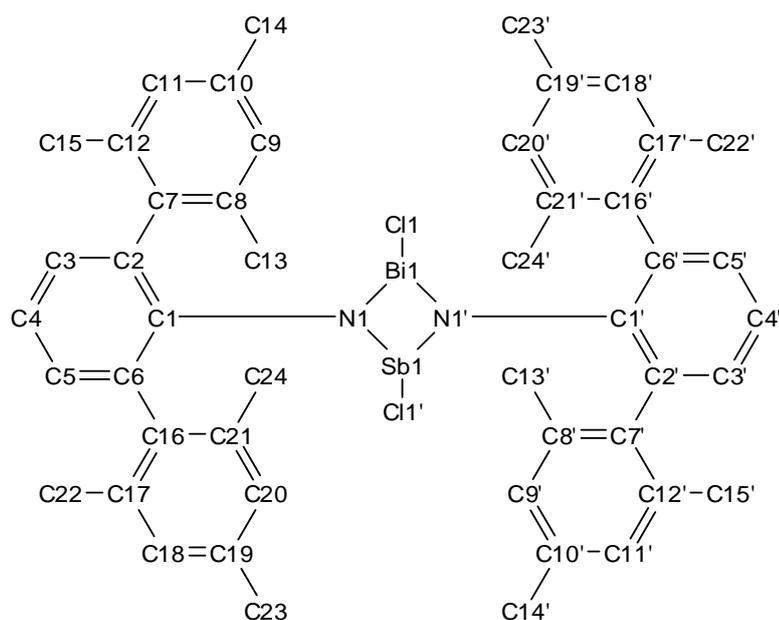


Tabelle 117. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **56**.

Bi1–N1	2.196(3)	Sb1'–N1	2.034(4)
Bi1'–N1	2.183(3)	Sb1–Cl2	2.44(2)
Bi1–Cl1	2.55(2)	N1–Bi1–N1	73.89(10)
Bi1–Sb1	3.3079(15)	N1–Sb1–N1	80.36(14)
Sb1–N1	2.045(4)	Cl2–Sb1–Bi1'	97.2(5)

Symmetriecode: (') 2-x, 1-y, 2-z.

Schema 70. Nummerierungsschema von **57**.

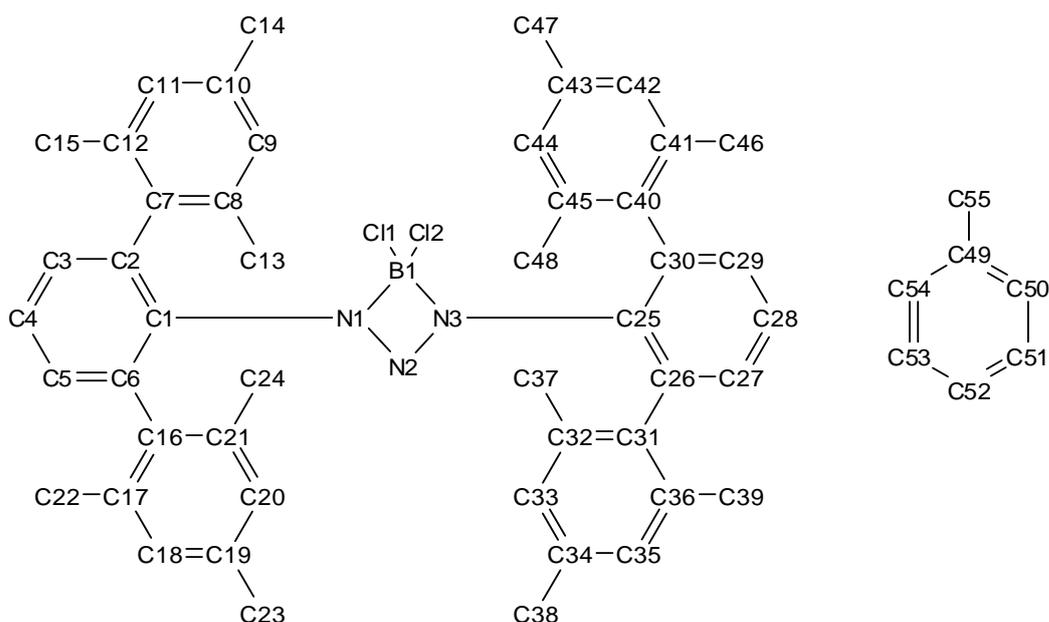


Tabelle 118. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **57**.

B1–N1	1.6026(17)	N1–B1–N3	76.95(8)
B1–N3	1.6093(18)	N3–B1–Cl1	112.58(9)
B1–Cl1	1.7911(16)	N1–B1–Cl1	119.85(10)
B1–Cl2	1.7953(16)	N1–B1–Cl2	110.44(9)
N1–N2	1.3215(15)	N3–B1–Cl2	118.49(10)
N2–N3	1.3200(14)	Cl1–B1–Cl2	113.88(8)
N3–N2–N1	98.31(10)	N2–N3–B1	92.24(9)
N2–N1–B1	92.48(9)	N3–B1–N1–N2	–0.93(9)
Cl1–B1–N1–N2	–109.68(11)	Cl2–B1–N1–N2	114.93(10)

Schema 71. Nummerierungsschema von **58**.

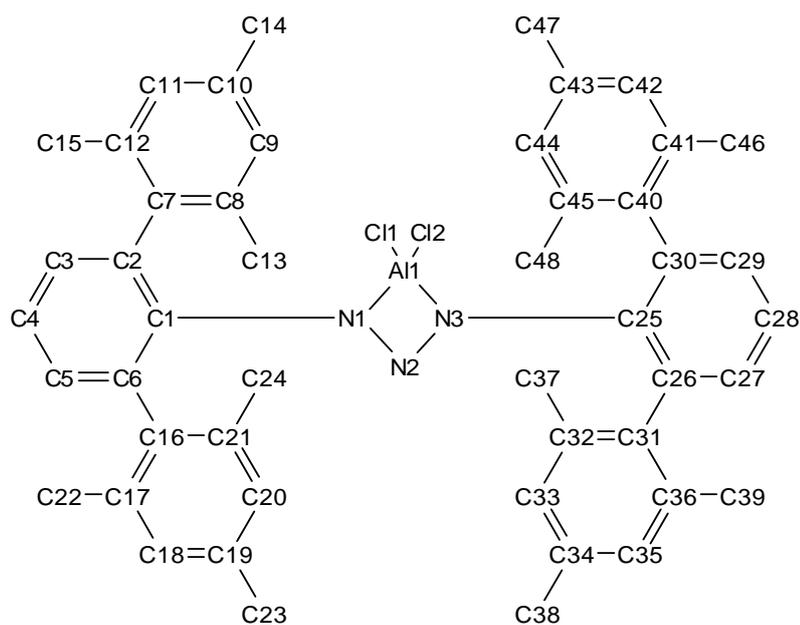


Tabelle 119. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **58**.

Cl1–Al1	2.0954(8)	N1–Al1–N3	65.65(6)
Cl2–Al1	2.0838(8)	Cl2–Al1–Cl1	115.35(3)
Al1–N1	1.9226(16)	N1–Al1–Cl2	112.52(5)
Al1–N3	1.9272(15)	N3–Al1–Cl2	124.76(6)
Al1–N2	2.4207(16)	N1–Al1–Cl1	123.10(6)
N1–N2	1.3205(19)	N3–Al1–Cl1	107.13(5)
N2–N3	1.314(2)	Al1–N1–N2–N3	2.69(13)

Schema 72. Nummerierungsschema von **59**.

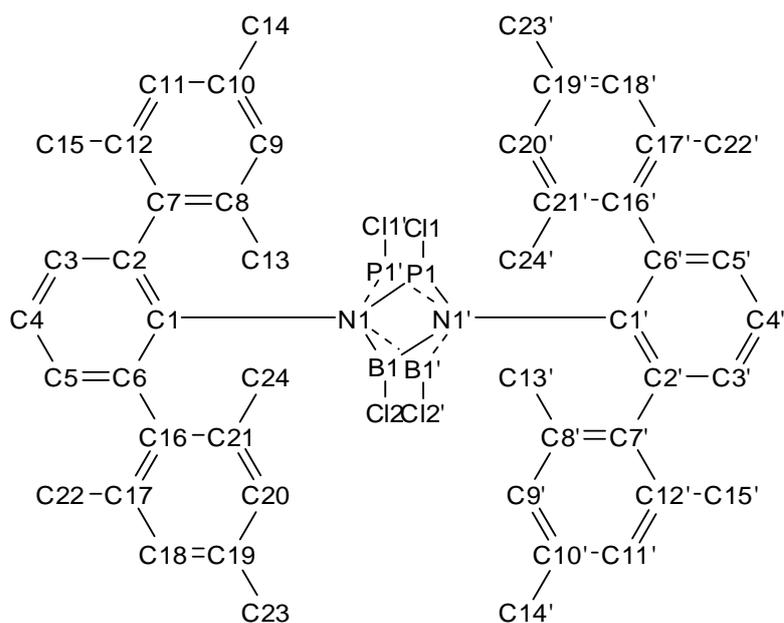


Tabelle 120. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **59**.

P1–N1	1.703(3)	B1–N1	1.498(8)
P1–N1'	1.754(3)	B1–Cl2	1.698(8)
P1–B1	2.279(8)	N1–P1–N1'	79.00(17)
B1–N1'	1.435(8)	N1–B1–N1'	97.1(5)

Symmetriecode: (') -x, -y, z.

Schema 73. Nummerierungsschema von **60**.

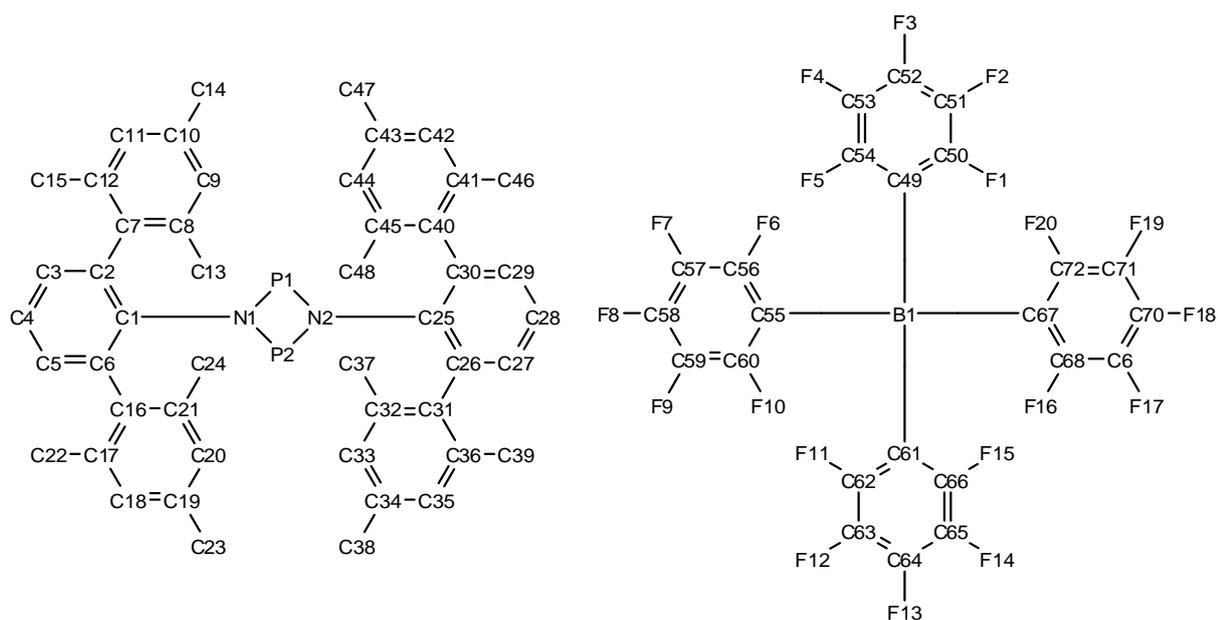


Tabelle 121. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **60**.

P1–N1	1.6700(13)	N1–P1–N2	83.73(6)
P1–N2	1.6791(12)	N1–P1–P2	41.93(4)
P1–P2	2.5975(6)	N2–P1–P2	41.80(4)
P2–N2	1.7502(13)	N2–P2–N1	79.22(6)
P2–N1	1.7555(12)	N2–P2–P1	39.75(4)
N1–C1	1.4214(18)	N1–P2–P1	39.47(4)
N2–C25	1.4229(18)	C1–N1–P1	132.63(10)
P1–N1–P2	98.60(6)	C1–N1–P2	127.18(10)
C25–N2–P1	132.03(10)	C25–N2–P2	127.77(10)
N1–P1–P2–N2	-179.19(11)	N2–P1–N1–C1	165.36(16)
N2–P1–P2–N1	179.19(11)	P2–P1–N1–C1	165.9(2)
P1–N1	1.6700(13)	N1–P1–N2	83.73(6)
P1–N2	1.6791(12)	N1–P1–P2	41.93(4)

Schema 74. Nummerierungsschema von **61**.

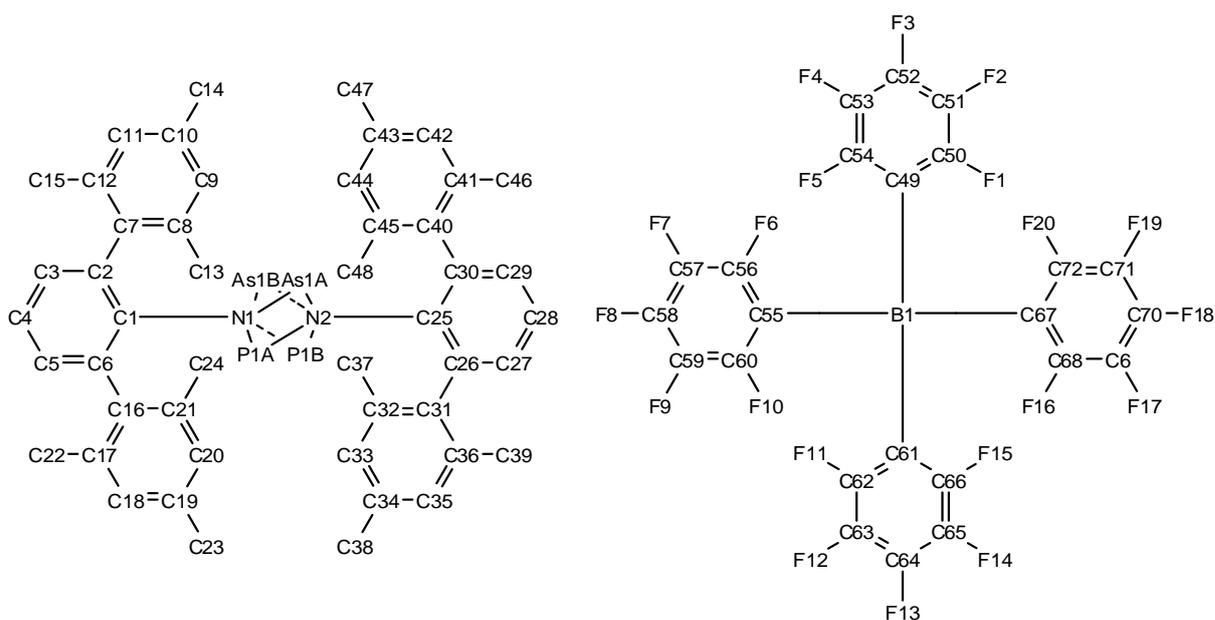


Tabelle 122. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **61**.

As1A–N1	1.8896(17)	As1B–N2	1.895(5)
As1A–N2	1.9047(15)	As1B–N1	1.901(4)
As1A–P1A	2.758(6)	As1B–N2	1.895(5)
P1A–N1	1.678(7)	P1B–N2	1.652(4)
P1A–N2	1.690(8)	P1B–N1	1.676(5)
N1–As1A–N2	73.75(6)	N2–P1A–As1A	42.84(13)
N1–As1A–P1A	36.64(18)	N1–P1A–N2	85.1(3)
N2–As1A–P1A	37.12(18)	N1–P1A–As1A	42.23(15)

Schema 75. Nummerierungsschema von **62**.

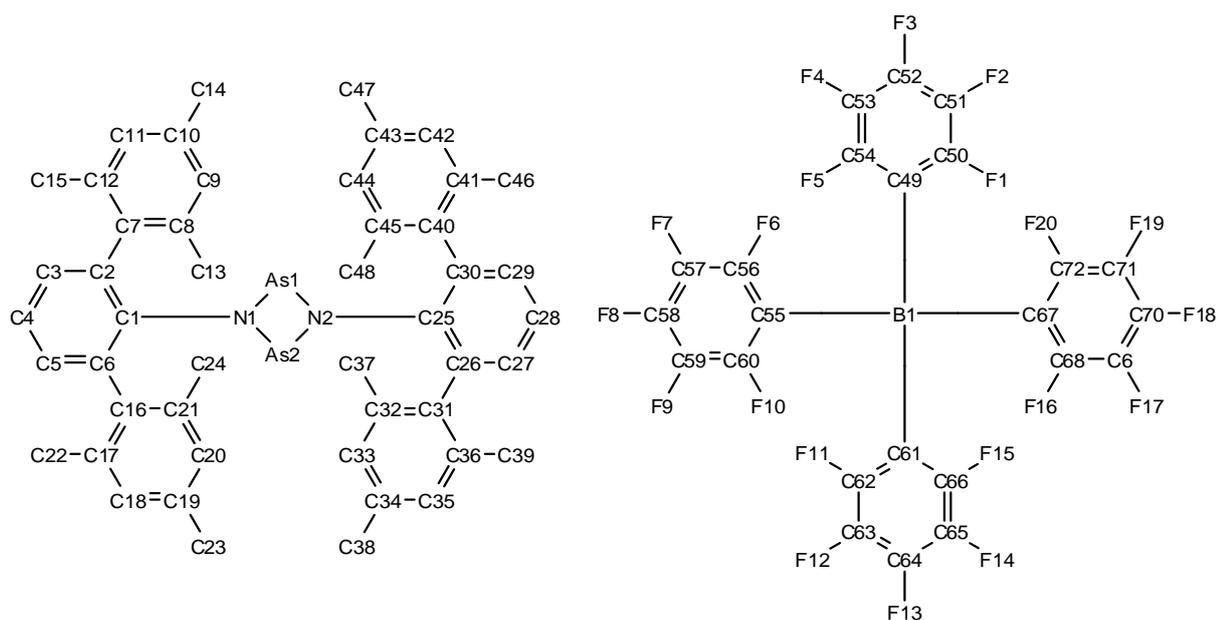


Tabelle 123. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **62**.

As1–N1	1.8268(18)	N1–As1–N2	80.01(8)
As1–N2	1.8316(18)	N1–As2–N2	77.61(8)
As1–As2	2.8632(3)	As1–N1–As2	101.30(9)
As2–N1	1.8757(18)	As1–N2–As2	101.07(9)
As2–N2	1.8770(18)	C25–N2–As1	130.83(15)
C25–N2–As2	127.24(14)	N2–As1–As2–N1	179.08(14)
N1–As1–N2–C25	-169.1(2)	N1–As1–As2–N2	-179.08(14)

Schema 76. Nummerierungsschema von **64**.

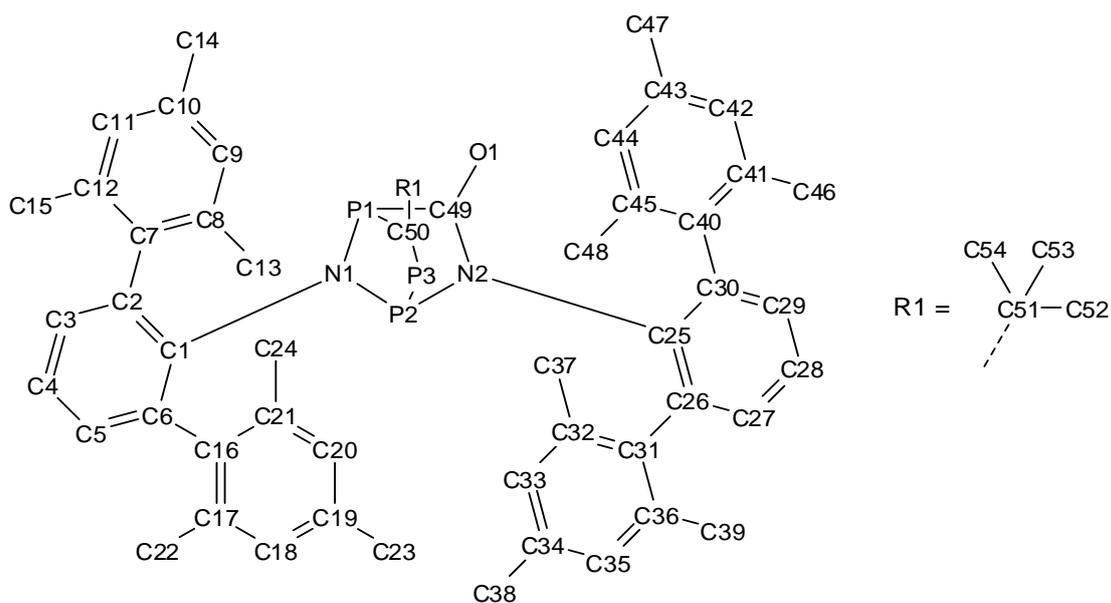


Tabelle 124. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **64**.

P1–N1	1.7334(18)	N1–P1–N2	92.83(8)
P1–N2	1.7460(17)	N1–P1–P3	94.29(6)
P1–P3	2.2855(8)	N2–P1–P3	96.77(6)
P3–C2	1.680(2)	C2–P3–P1	94.29(8)
O1–C1	1.209(3)	P1–N1–P2	107.63(9)
N1–P2	1.7490(17)	C1–N2–P1	116.73(14)
N2–C1	1.384(3)	N1–P2–C1	92.22(9)
P2–C2	1.870(2)	C2–P2–C1	93.82(10)
P2–C1	1.875(2)	P1–P2–C2–P2	–3.08(13)

Schema 77. Nummerierungsschema von **65**.

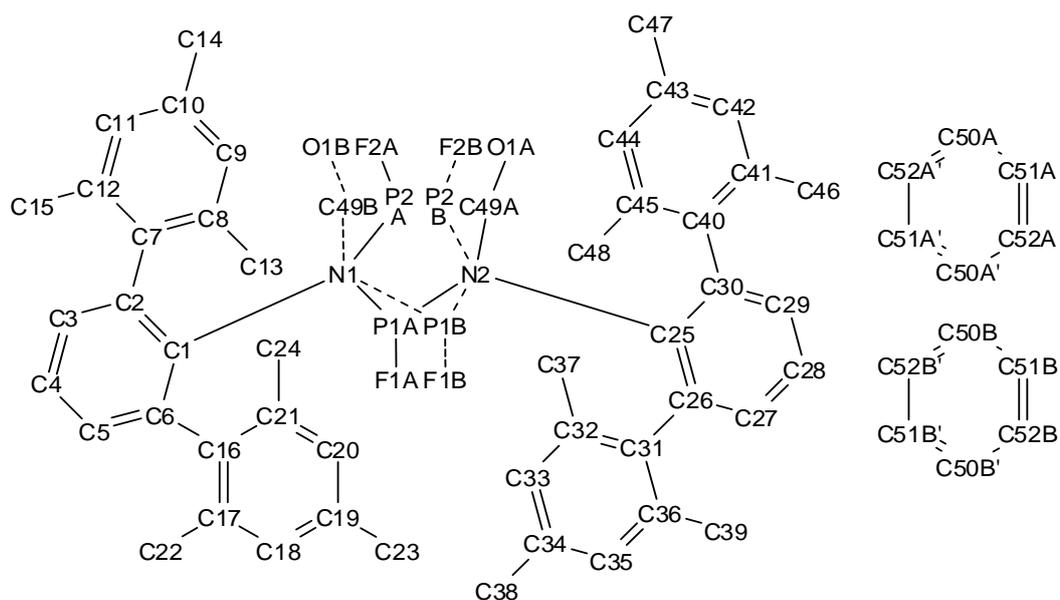


Tabelle 125. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **65**.

P1A–F1A	1.588(3)	F1A–P1A–N2	97.62(13)
P1A–N2	1.691(3)	F1A–P1A–N1	102.14(14)
P1A–N1	1.716(2)	N2–P1A–N1	94.09(12)
P1A–N1	1.716(2)	F2A–P2A–N2	103.97(12)
P2A–N2	1.7082(19)	P1A–N2–P2A	119.92(12)
P2A–C1A	1.870(8)	N2–P2A–C1A	90.6(3)
C1A–O1A	1.236(9)	O1A–C1A–N1	125.7(7)
C1A–N1	1.341(8)	O1A–C1A–P2A	120.4(5)
F2A–P2A–C1A–O1A	86.4(8)	N1–C1A–P2A	113.9(6)

Schema 78. Nummerierungsschema von **68**.

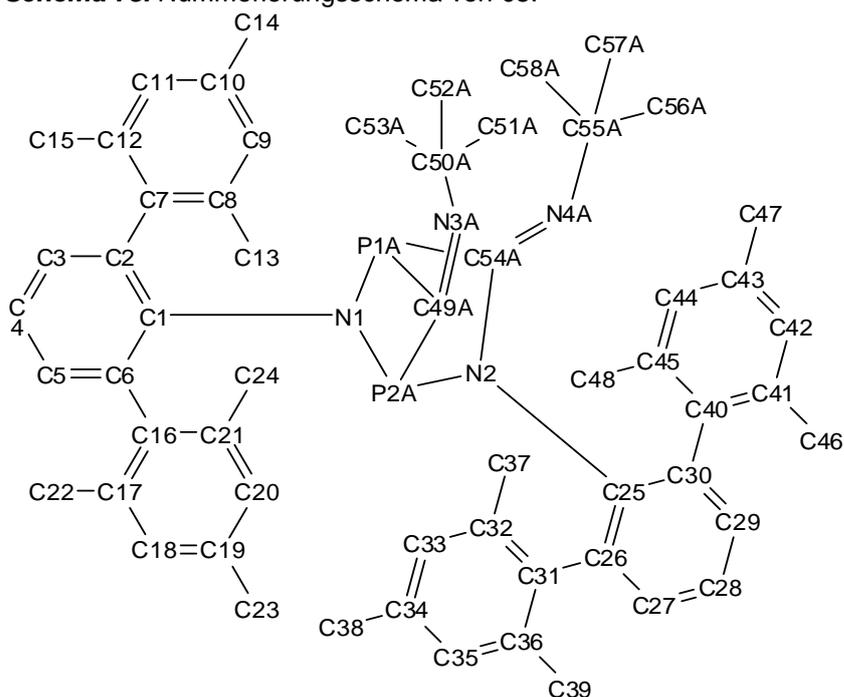


Tabelle 126. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **68**.

P1A–N1	1.7416(15)	N1–P1A–C54A	91.94(9)
P1A–C54A	1.884(3)	N1–P1A–C49A	78.91(7)
P1A–C49A	1.9344(19)	C54A–P1A–C49A	87.82(10)
P1A–P2A	2.6280(7)	N2–P2A–C49A	91.43(7)
P2A–N2	1.7314(14)	N1–P2A–C49A	79.53(7)
P2A–N1	1.7697(15)	C49A–N3A–C50A	123.10(17)
P2A–C49A	1.8868(19)	C54A–N4A–C55A	123.52(19)
N3A–C49A	1.249(2)	N3A–C49A–P2A	131.45(15)
N3A–C50A	1.494(3)	N3A–C49A–P1A	139.81(15)
N4A–C54A	1.276(3)	P2A–C49A–P1A	86.89(8)
N4A–C55A	1.482(2)	P1A–P2A–C49A–N3A	166.6(2)

Schema 79. Nummerierungsschema von **69**.

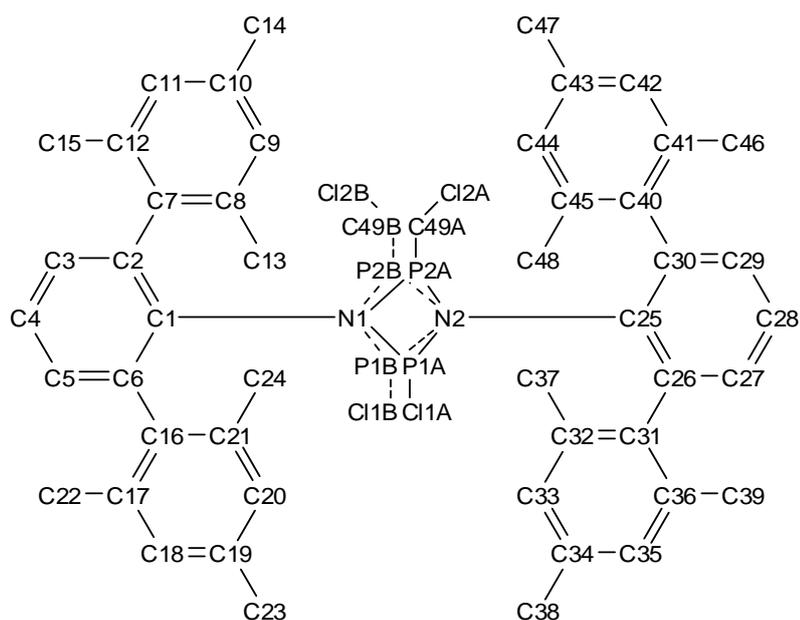


Tabelle 127. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **69**.

C11A–P1A	2.1872(8)	P1A–N1A–P2A	97.00(7)
Cl2A–C49A	1.770(2)	P1A–N2A–P2A	97.66(7)
N1A–P1A	1.7085(15)	N2A–P1A–N1A	82.91(7)
N1A–P2A	1.7629(16)	N2A–P2A–N1A	80.19(7)
N2A–P1A	1.7066(15)	C11A–P1A–P2A	95.50(3)
N2A–P2A	1.7473(15)	C49A–P2A–P1A	112.44(7)
P1A–P2A	2.6001(7)	P2A–N2A–P1A–C11A	88.51(6)
P2A–C49A	1.8452(19)	P2A–N1A–P1A–N2A	11.41(8)

Schema 81. Nummerierungsschema von **71**.

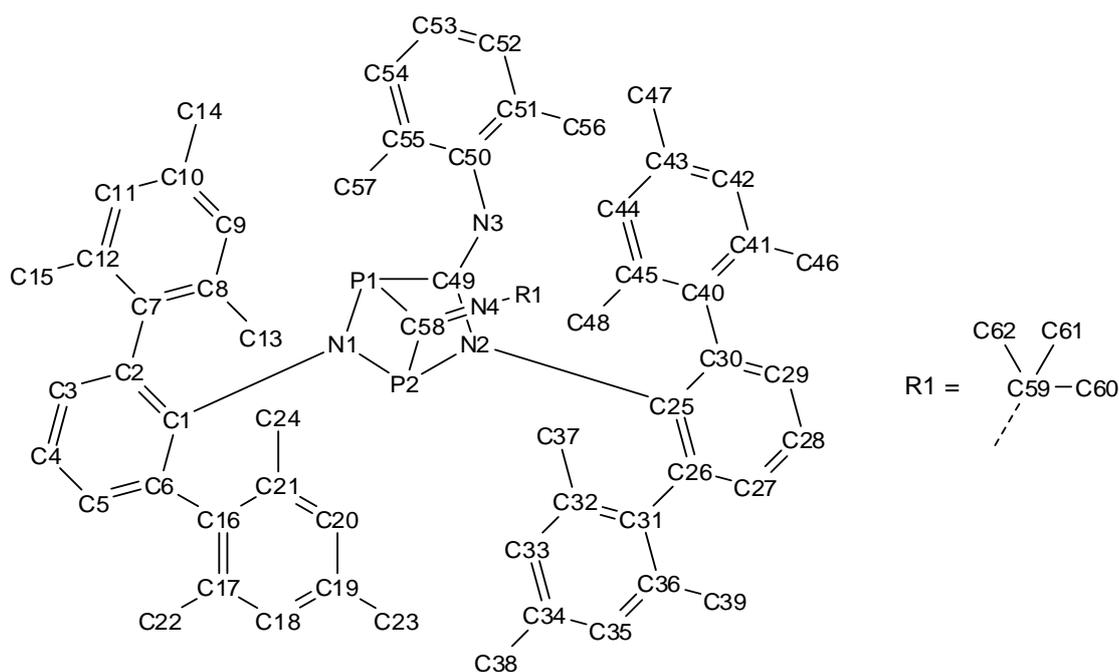


Tabelle 129. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **71**.

P1–N2	1.727(3)	N2–P1–N1	92.60(12)
P1–N1	1.778(3)	N2–P1–C58	91.18(14)
P1–C58	1.877(4)	N1–P1–C58	80.08(13)
P1–P2	2.6440(13)	N1–P2–C49	93.09(14)
P2–N1	1.782(3)	N1–P2–C58	78.29(13)
P2–C49	1.875(3)	C49–P2–C58	85.29(14)
P2–C58	1.939(3)	C49–N3–C50	125.8(3)
N3–C49	1.280(4)	C58–N4–C59	123.5(3)
N3–C50	1.422(4)	P1–C58–P2	87.69(15)
N4–C58	1.250(4)	N2–P1–N1–P2	–57.55(13)
N4–C59	1.503(4)	P2–P1–N2–C49	6.56(18)

Schema 82. Nummerierungsschema von **72**.

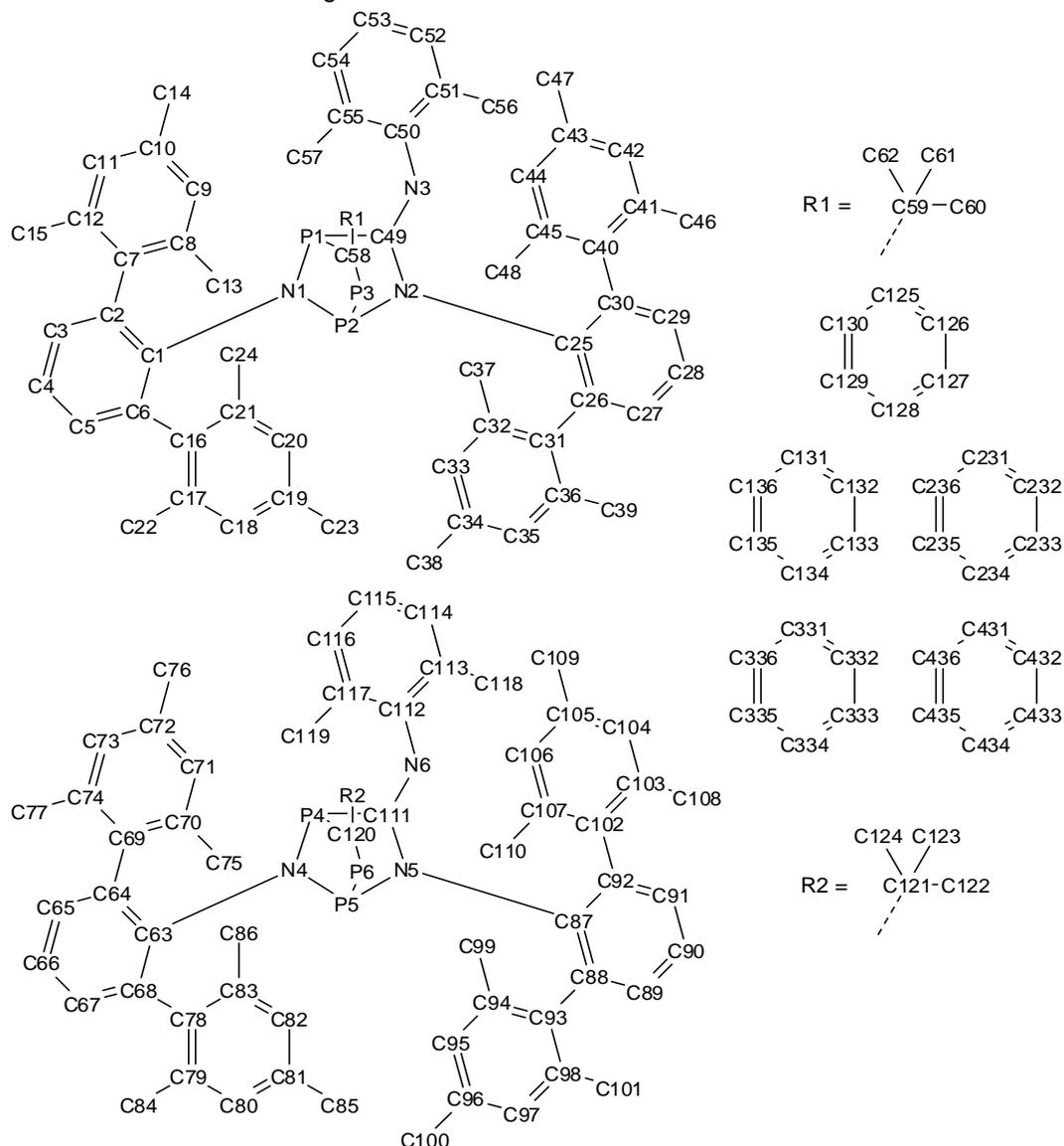


Tabelle 130. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **72**.

P1–N1	1.7400(16)	N1–P1–C58	97.23(8)
P1–C58	1.866(2)	N1–P1–C49	91.80(8)
P1–C49	1.8872(19)	C58–P1–C49	92.94(8)
P2–N1	1.7354(16)	N1–P2–N2	92.38(8)
P2–N2	1.7392(16)	N1–P2–P3	94.81(6)
P2–P3	2.2664(9)	N2–P2–P3	97.92(6)
P3–C58	1.674(2)	C58–P3–P2	94.32(7)

Schema 83. Nummerierungsschema von **73**.

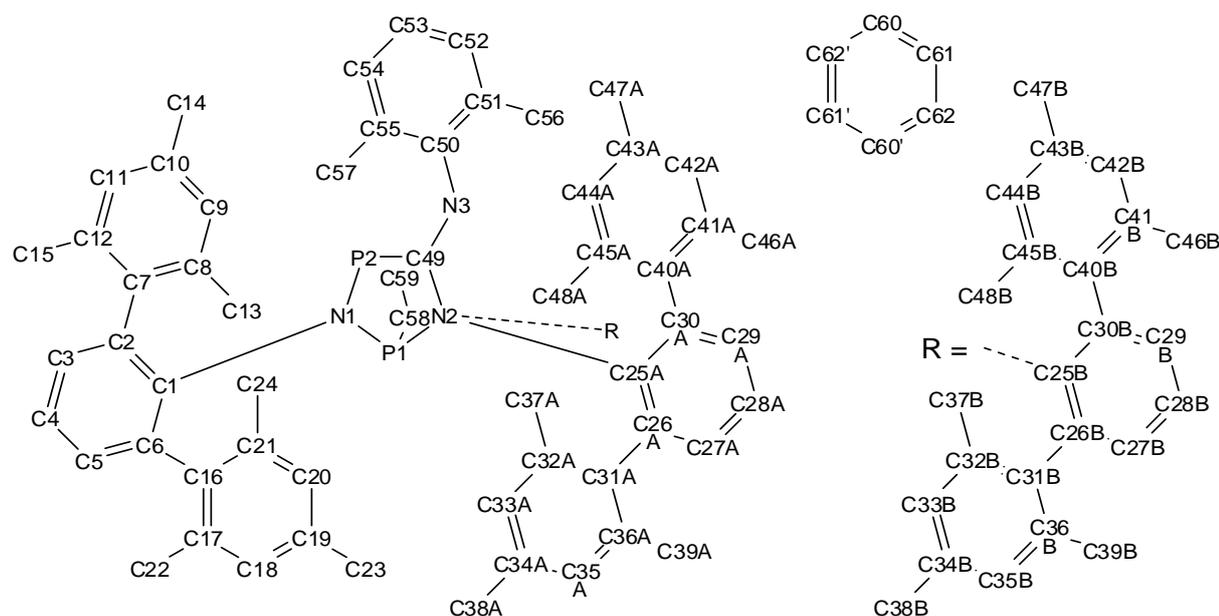


Tabelle 131. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **73**.

P1–N1	1.7434(10)	N1–P1–N2	91.09(5)
P1–N2	1.7563(11)	N1–P1–C58	92.51(5)
P1–C58	1.8573(13)	N2–P1–C58	97.04(5)
N1–P2	1.7475(10)	N1–P2–C59	93.34(5)
P2–C59	1.8517(13)	N1–P2–C49	91.48(5)
P2–C49	1.8830(12)	C59–P2–C49	90.00(5)
N3–C49	1.2743(15)	C49–N3–C50	121.65(11)
N3–C50	1.4206(17)	C58–C59–P2	113.00(9)
C58–C59	1.3321(18)	C59–C58–P1	112.69(9)
P1–C58–C59–P2	4.11(13)	N2–P1–N1–P2	–51.50(5)

Schema 84. Nummerierungsschema von **77**.

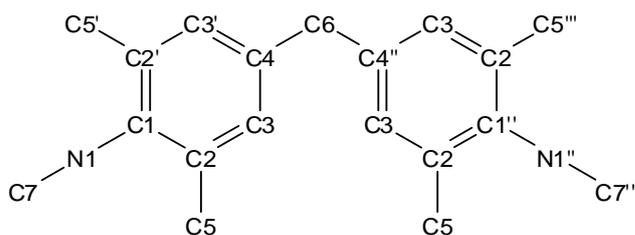


Tabelle 132. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **77**.

N1–C7	1.158(3)	C7–N1–C1	180.0(3)
N1–C1	1.407(3)	C2–C1–C2'	123.2(2)
C1–C2	1.3918(19)	C2–C1–N1	118.42(11)
C1–C2'	1.3918(19)	C2'–C1–N1	118.42(11)
C2–C3	1.387(2)	C4–C6–C4''	110.5(2)
C2–C8	1.508(2)	C2'–C1–C2–C3	–0.8(3)
C4–C6	1.518(3)	N1–C1–C2–C3	179.49(16)
C6–C4''	1.518(3)	C3–C4–C6–C4''	–88.60(18)

Symmetriecode: (') $-0.5+y, 0.5+x, z$; (") $1-x, 2-y, z$.

Schema 85. Nummerierungsschema von **83**.

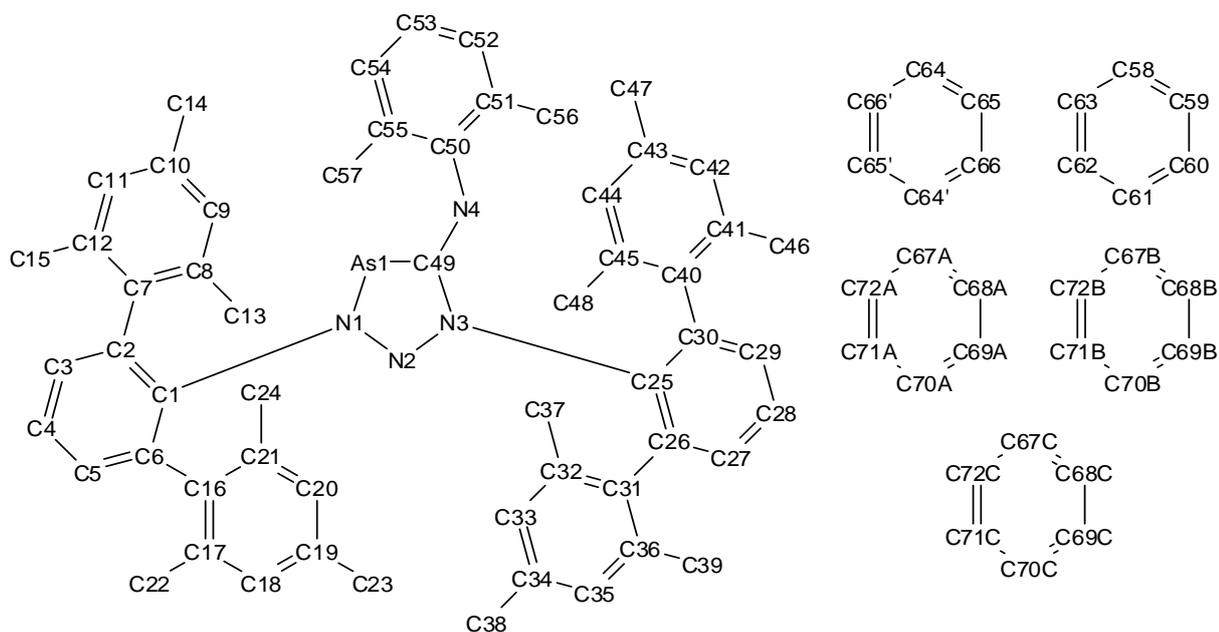


Tabelle 133. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **83**.

As1–N1	1.875(3)	N2–N1–As1	119.4(2)
As1–C49	1.902(4)	N1–N2–N3	109.8(3)
N1–N2	1.316(4)	N2–N3–C49	119.4(3)
N2–N3	1.349(4)	C49–N3–C25	123.4(3)
N3–C49	1.428(5)	C49–N4–C50	116.3(4)
N4–C49	1.293(5)	C49–As1–N1–N2	1.8(3)
N4–C50	1.428(5)	As1–N1–N2–N3	–0.7(4)
N1–As1–C49	82.71(16)	N1–N2–N3–C49	–1.3(5)

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Schlenk, M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 716–728.
- [2] W. Schlenk, M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 661–669.
- [3] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the “Gold Book”)*, **2006**.
- [4] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [5] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [6] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [7] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5848–5851.
- [8] D. Herebian, K. E. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10997–11005.
- [9] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454–6456.
- [10] D. Nied, W. Klopper, F. Breher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1439–1444.
- [11] D. Nied, R. Köppe, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265.
- [12] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5239–5240.
- [13] W. Wu, J. Gu, J. Song, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1407–1410.
- [14] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 443–449.
- [15] D. Nied, F. Breher, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3455–3466.
- [16] Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428.
- [17] K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, et al., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743.
- [18] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040.
- [19] B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2806–2811.

- [20] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850.
- [21] C. A. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, *321*, 1050–1051.
- [22] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11815–11832.
- [23] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [24] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179–4193.
- [25] S. Blanchard, F. Neese, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3636–3656.
- [26] M. M. Khusniyarov, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1690–1693.
- [27] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345–5360.
- [28] S. Kokatam, K. Ray, J. Pap, E. Bill, W. E. Geiger, R. J. LeSuer, P. H. Rieger, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1100–1111.
- [29] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [30] S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3857–3858.
- [31] W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2041–2046.
- [32] W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5316–5322.
- [33] W. Adam, W. T. Borden, C. Burda, H. Foster, T. Heidenfelder, M. Heubes, D. A. Hrovat, F. Kita, S. B. Lewis, D. Scheutzow, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593–594.
- [34] M. Abe, W. Adam, W. T. Borden, M. Hattori, D. A. Hrovat, M. Nojima, K. Nozaki, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 574–582.
- [35] M. Abe, W. Adam, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11304–11310.
- [36] M. Abe, C. Ishihara, S. Kawanami, A. Masuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10–11.
- [37] D. Y. Zhang, D. A. Hrovat, M. Abe, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12823–12828.
- [38] M. Abe, H. Furunaga, D. Ma, L. Gagliardi, G. J. Bodwell, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7612–7619.
- [39] T. Nakamura, L. Gagliardi, M. Abe, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 300–307.

- [40] B. K. Carpenter, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 103–109.
- [41] W. Adam, H. Platsch, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6896–6898.
- [42] T. Nakamura, A. Takegami, M. Abe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1956–1960.
- [43] F. Kita, W. Adam, P. Jordan, W. M. Nau, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9265–9275.
- [44] W. Adam, M. Diederich, V. Martí, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 592–596.
- [45] W. Adam, H. García, M. Diederich, V. Martí, M. Olivucci, E. Palomares, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12192–12199.
- [46] M. Abe, S. Watanabe, H. Tamura, S. Boinapally, K. Kanahara, Y. Fujiwara, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1940–1948.
- [47] W. Adam, K. Goller, T. Kammel, K. Peters, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 308–316.
- [48] J. S. Adams, R. B. Weisman, P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9115–9121.
- [49] M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6540–6541.
- [50] T. Nakagaki, T. Sakai, T. Mizuta, Y. Fujiwara, M. Abe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10395–10404.
- [51] M. Abe, S. Kawanami, C. Ishihara, M. Nojima, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5622–5626.
- [52] M. Abe, M. Hattori, A. Takegami, A. Masuyama, T. Hayashi, S. Seki, S. Tagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8008–8014.
- [53] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *124*, 6510–6511.
- [54] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164–14165.
- [55] X. Wang, Y. Peng, Z. Zhu, J. C. Fettinger, P. P. Power, J. Guo, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4593–4597.
- [56] W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10731–10738.
- [57] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1850–1853.
- [58] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [59] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216.

- [60] M. Sebastian, O. Schmidt, A. Fuchs, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 779–783.
- [61] M. Yoshifuji, S. Ito, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2013**, *188*, 140–145.
- [62] S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J. I. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17610–17616.
- [63] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2700–2706.
- [64] S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 1180–1184.
- [65] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4341–4345.
- [66] S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6518–6521.
- [67] A. Rodriguez, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4984–4988.
- [68] H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344–1345.
- [69] V. Gandon, J.-B. Bourg, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 155–159.
- [70] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1882.
- [71] J.-B. Bourg, A. Rodriguez, D. Scheschkewitz, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741–5745.
- [72] G. Fuks, N. Saffon, L. Maron, G. Bertrand, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13681–13689.
- [73] S. Ito, M. Kikuchi, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 733–737.
- [74] S. Ito, M. Kikuchi, H. Sugiyama, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2761–2767.
- [75] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3932–3934.
- [76] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145.
- [77] W. A. Merrill, R. J. Wright, C. S. Stanciu, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7097–7105.

- [78] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604.
- [79] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [80] S.-H. Zhang, H.-W. Xi, K. H. Lim, Q. Meng, M.-B. Huang, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4258–4263.
- [81] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [82] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [83] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, *4*, 488–489.
- [84] H. Bladt, S. G. Calera, J. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 6637–6639.
- [85] C. Godemann, Diplomarbeit: Synthese Eines Neuen Biradikaloids Und Untersuchung Seiner Reaktivität, **2012**.
- [86] R. Kuzora, Dissertation: Synthese, Charakterisierung Und Reaktivität von Gruppe-15-Biradikaloiden Und Cyclo-Diphosphazenen, **2013**.
- [87] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 406–407.
- [88] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36B*, 1566–1574.
- [89] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, H. Severin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4627–4630.
- [90] R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 765–767.
- [91] R. Streubel, E. Niecke, M. Nieger, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1992**, *65*, 115–118.
- [92] E. Niecke, D. Gudat, M. Leuer, M. Lysek, E. Symalla, *Phosphorus and Sulfur* **1987**, *30*, 467–470.
- [93] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Organometallics* **1986**, *5*, 2376–2377.
- [94] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse†, M. Hursthouse, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2899–2905.
- [95] G. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 915, 2437–2440.
- [96] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110–1113.

- [97] D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2187–2195.
- [98] E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 817–818.
- [99] B. Wrackmeyer, C. Köhler, C. Kohler, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 573–577.
- [100] D. Gudat, *J. Magn. Reson.* **1995**, *112*, 246–249.
- [101] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570–571.
- [102] N. Rosas, M.-R. Mazieres, J.-P. Majoral, M. Sanchez, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4547–4550.
- [103] N. Burford, D. J. LeBlanc, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2248–2249.
- [104] L. Weber, U. Sonnenberg, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1809–1813.
- [105] C. Couret, J. Escudie, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2769–2770.
- [106] M. Di Vaira, L. Niccolai, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Organometallics* **1985**, *4*, 1888–1890.
- [107] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.
- [108] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
- [109] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457.
- [110] M. A. Tehfe, S. Schweizer, A. C. Chany, C. Ysacco, J. L. Clément, D. Gimes, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, M. Neuburger, T. Tschamber, et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5054–5063.
- [111] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [112] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.
- [113] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.
- [114] Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Dittrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, et al., *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4252–4256.
- [115] J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766–18769.

- [116] X. Wang, X. Zheng, X. Wang, Y. Qiu, Y. Li, C. Zhou, Y. Sui, Y. Li, J. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14912–14915.
- [117] K. Taira, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9342–9348.
- [118] H. Maruyama, H. Nakano, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1348–1352.
- [119] O. Mallow, M. a Khanfar, M. Malischewski, P. Finke, M. Hesse, E. Lork, T. Augenstein, F. Breher, J. R. Harmer, N. V. Vasilieva, et al., *Chem. Sci.* **2014**, *6*, 497–504.
- [120] A. Armstrong, T. Chivers, M. Parvez, R. T. Boeré, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 502–505.
- [121] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3111–3114.
- [122] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654–6661.
- [123] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501.
- [124] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968–12971.
- [125] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837–11850.
- [126] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989–3994.
- [127] S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11354–11358.
- [128] J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boeré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11205–11215.
- [129] X. Pan, Y. Su, X. Chen, Y. Zhao, Y. Li, J. Zuo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5561–5564.
- [130] X. Pan, X. Weng, Y. Zhao, Y. Sui, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9834–9837.
- [131] T. Sasamori, E. Mieda, N. Nagahora, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12582–12588.
- [132] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2486–2488.

- [133] O. Back, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 369–373.
- [134] R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 5930–5933.
- [135] O. Back, B. Donnadiou, M. von Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858–861.
- [136] O. Back, M. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263.
- [137] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.
- [138] M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, M. Kikuchi, S. Ito, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1136–1137.
- [139] X. Wang, Y. Su, X. Zheng, X. Wang, X. Zhang, Y. Sui, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6251–6254.
- [140] A. Westenkirchner, Dissertation: Untersuchungen Zum Reaktionsverhalten Silylierter Amino(dichlor)phosphane Sowie Synthese Verschiedener Cyclo-Diphosphadiazane, **2013**.
- [141] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797–799.
- [142] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *573*, 1633–1634.
- [143] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11457–11468.
- [144] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7737–7740.
- [145] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8211–8215.
- [146] A. Bauzá, D. Escudero, A. Frontera, R. Streubel, *Organometallics* **2015**, *34*, 355–360.
- [147] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *36*, 650–664.
- [148] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568.
- [149] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5784–5792.
- [150] A. V. Ruban, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1544–1545.
- [151] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [152] J. F. Nixon, B. Wilkins, *Z. Naturforsch.* **1970**, *25B*, 649–654.

- [153] R. Keat, D. S. Rycroft, E. Niecke, H. Schäfer, H. Zorn, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37B*, 1665–1666.
- [154] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299–4308.
- [155] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [156] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617.
- [157] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5327–5331.
- [158] D. Payne, H. Nöth, G. Henniger, *Chem. Commun.* **1965**, 327–329.
- [159] W. VanDoorne, G. W. Hunt, R. W. Perry, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2591–2594.
- [160] H. Nöth, R. Ullmann, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1019–1027.
- [161] M. Baudler, P. Lütkecosmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 38–44.
- [162] O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 995–998.
- [163] N. Klzilkilic, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2819–2826.
- [164] T. Shibanuma, M. Shiono, T. Mukaiyama, M. Shiona, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 575–576.
- [165] K. Kuchitsu, T. Moritani, Y. Morino, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 344–350.
- [166] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3526–3532.
- [167] W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5523–5528.
- [168] W. W. Seidel, M. J. Meel, S. R. Hughes, F. Hupka, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12825–12828.
- [169] K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4258–4267.
- [170] H. J. Jakobsen, T. Bundgaard, R. S. Hansen, *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 197–201.
- [171] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [172] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [173] R. R. Hart, M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3631–3639.
- [174] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 265–266.

- [175] W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 39–53.
- [176] M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 479–482.
- [177] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31–36.
- [178] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898–899.
- [179] W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* **1987**, 689–693.
- [180] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36B*, 16–19.
- [181] S. M. Mansell, M. Green, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14360–14368.
- [182] R. A. Sanguramath, N. S. Townsend, J. M. Lynam, C. A. Russell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1783–1787.
- [183] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511–522.
- [184] D. V Partyka, M. Washington, J. B. Updegraff, X. Chen, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, J. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1441–1446.
- [185] A. Schulz, M. Hargittai, *Chem. Eur. J.* **2001**, *6*, 3657–3670.
- [186] G. Schnabl, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31B*, 143–146.
- [187] O. J. Scherer, N.-T. Kulbach, W. Glaessel, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33B*, 652–656.
- [188] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 261–271.
- [189] H. Lee, S.-O. Hauber, D. Vinduš, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4401–4412.
- [190] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021–6025.
- [191] S. Balireddi, M. Niemeyer, *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, o3525–o3525.
- [192] H. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 730–735.
- [193] S. L. Hyui, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6126–6128.
- [194] B. Lyhs, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2247–2253.
- [195] A. L. Brazeau, M. M. Hänninen, H. M. Tuononen, N. D. Jones, P. J. Ragona, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5398–5414.
- [196] W. Hiller, K. Höslér, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 7–13.

- [197] N. Tokitoh, T. Sasamori, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1998**, 725–726.
- [198] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433–434.
- [199] T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 661–675.
- [200] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [201] H. W. Roesky, H. Zamankhan, W. S. Sheldrick, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2910–2915.
- [202] S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8–10.
- [203] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322–325.
- [204] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1294–1303.
- [205] L. Fohlmeister, S. Liu, C. Schulten, B. Moubaraki, A. Stasch, J. D. Cashion, K. S. Murray, L. Gagliardi, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8294–8298.
- [206] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, et al., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7542–7546.
- [207] A. C. Lane, M. V Vollmer, C. H. Laber, D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, X. Yang, G. A. Baker, J. R. Walensky, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11357–11366.
- [208] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [209] M. Seidl, C. Kuntz, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2771–2775.
- [210] F. Ehret, M. Bubrin, S. Zálíš, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4771–4773.
- [211] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, *27*, 2361–2395.
- [212] R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2397–2401.
- [213] N. J. Hill, M. Findlater, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2005**, 3229–3234.
- [214] K. M. Harmon, F. E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1751–1751.
- [215] E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 34–35.
- [216] K.-H. Van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.

- [217] M. F. Ibad, A. Schulz, A. Villinger, *to be Submitt.* **2014**.
- [218] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2014**, *127*, 678–682.
- [219] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [220] J. Morton, K. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [221] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [222] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [223] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 406–407.
- [224] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2815–2819.
- [225] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11682–11690.
- [226] B. Wrackmeyer, Ěr. Kupče, A. Schmidpeter, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1045–1052.
- [227] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [228] W. P. Weber, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1637–1640.
- [229] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 472–484.
- [230] C. A. Russell, N. S. Townsend, in *Phosphorus(III) Ligands Homog. Catal. Des. Synth.*, **1981**, pp. 343–354.
- [231] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782.
- [232] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.
- [233] D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1887–1896.
- [234] G. D. Parkes, R. J. Clarke, B. H. Thewlis, *J. Chem. Soc.* **1947**, 429–431.
- [235] G. Grüttner, M. Wiernik, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 1749–1759.
- [236] B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378–1392.
- [237] T. K. Hollis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4570–4581.
- [238] G. M. Whitesides, F. D. Gutowski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2882–2885.

- [239] C. Overländer, J. J. Tirr e, M. Nieger, E. Niecke, C. Moser, S. Spirk, R. Pietschnig, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 46–48.
- [240] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756–2762.
- [241] J. Das, S. Patil, R. Awasthi, *Synthesis* **2005**, 1801–1806.
- [242] J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 887–892.
- [243] G. M. Sheldrick, **2013**, SHELXS–2013.
- [244] G. M. Sheldrick, **2013**, SHELXL–2013.
- [245] G. M. Sheldrick, **2004**, SADABS 2.
- [246] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [247] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [248] 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.
- [249] Peter H. M. Budzelaar, **2005**, gNMR 5.06.
- [250] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [251] T. Spalek, P. Pietrzyk, Z. Sojka, *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 18–29.
- [252] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., **2009**.
- [253] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [254] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [255] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610–627.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name/Anschrift: Alexander Hinz
Schnickmannstraße 8
18055 Rostock

Geburtsdatum: 1. April 1989
Geburtsort: Crivitz
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch



Bildungsweg

08/1995 - 07/1999 Grundschule Pampow
08/1999 - 01/2005 Schliemann-Gymnasium, Schwerin
02/2005 - 07/2007 Sekundarstufe II am Goethe-Gymnasium, Schwerin
07/2007 Abitur; Note 1,1; GDCh-Abiturientenpreis
10/2007 - 09/2012 Chemie-Studium, Universität Rostock
09/2012 Abschluss des Chemie-Studiums an der Universität Rostock mit dem Diplom; Note 1,1; Fakultätspreis der MNF
10/2012 Beginn des Promotionsstudiums, Universität Rostock
10/2012 - 03/2013 Praktikum in der AG Schulz, Universität Rostock
04/2013 - heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Schulz, Universität Rostock

Rostock, den 13. März 2015

Alexander Hinz