



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

BEITRÄGE ZUR PHOSPHOR-STICKSTOFF- UND SCHWEFEL-STICKSTOFF-  
CHEMIE

Sebastian Tobias Herler

aus

München

2005

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von PD Dr. Axel Schulz betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 19. August 2005

(Unterschrift)

Dissertation eingereicht am 19. August 2005

1. Berichterstatter: PD Dr. Axel SCHULZ
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

Mündliche Prüfung am 30. September 2005

Mein besonderer Dank geht an Herrn Privat-Dozenten DR. AXEL SCHULZ für seine Betreuung bei der Durchführung dieser Dissertation, für seine Unterstützung bei Problemen theoretischer sowie experimenteller Natur. Er gab mir die Möglichkeit, mich innerhalb der Arbeit frei zu entfalten und war stets zu fachlichen Diskussionen bereit.

Herrn Prof. DR. THOMAS M. KLAPÖTKE danke ich für die Zweitberichterstattung der vorliegenden Arbeit sowie für die Nutzungsmöglichkeiten unterschiedlicher Gerätschaften seiner Arbeitsgruppe.

Mein weiterer Dank gilt Herrn DR. KURT POLBORN, Herrn DR. PETER MAYER und den Mitarbeitern der Arbeitskreises PROF. DR. WOLFGANG SCHNICK und PROF. DR. PETER KLÜFERS für die Mühe bei den Durchführungen der Röntgenstrukturanalysen.

Mein Dank geht auch an Herrn Privat-Dozenten DR. KONSTANTIN KARAGHIOSOFF und Herrn DR. BURKHARD KRUMM für die Anfertigung der NMR-Spektren und die fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Frau IRENE SCHECKENBACH gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft in allen „Papier“-Angelegenheiten.

Bei Alexander, Burkhard, Carmen, Christopher, Frank, Gunnar, Hans-Christian, Harald, Ingo, Jan, Margaret, Oli, Tobi und Toni möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima während meiner Dissertation bedanken.

Herrn PROF. DR. KARLHEINZ SÜNKEL sowie der „OC“ DR. LUTZ ACKERMANN, FRAU JULIA SPATZ, HERRN ANDREAS ALTHAMMER, HERRN ROBERT BORN, HERRN CHRISTIAN GSCHREI und HERRN LUDWIG KASPAR möchte ich für die gute und freundliche „Nachbarschaft“ danken.

Des weiteren danke ich den Praktikanten Nadine, Susanne, Andreas A., Andreas P., Alexander, Henry, Jan, Sebastian und Stefan für ihren Einsatz und ihr Interesse während ihrer Forschungspraktika bzw. Bachelor-Arbeiten.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auch die technischen Assistenten und die Mitarbeiter der Werkstätten und Analysenlabors des Departments Chemie durch die Durchführung der analytischen und spektroskopischen Messungen und die vielen Geräteanfertigungen beigetragen. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle recht herzlich bedanken.

Mein ganz persönlicher Dank geht an meine Familie, die mich während dieser Dissertation uneingeschränkt unterstützt hat und mir mein Chemiestudium ermöglicht hat.

## Abstract

This thesis focuses on the experimental and theoretical investigation of small molecules containing phosphorus, nitrogen and sulfur. The first part of this work presents synthesis and characterisation of molecules bearing a P-N-N-group: N,N',N'-[tris(trimethylsilyl)]-hydrazino-diphenylphosphane,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{PPh}_2$ , and N,N',N'-[tris(trimethylsilyl)]-hydrazino-phenyl(chloro)phosphane,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}$ , were obtained in the reaction of bis-[lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazide] with  $\text{Ph}_n\text{PCl}_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ). The structure and bonding of both species are discussed on the basis of experimentally observed (X-ray, Raman, NMR, and MS) and theoretically obtained data (B3LYP/6-31G(d,p), NBO analysis).

Oxidation with sulfur and selenium results in the formation of  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{S})-\text{Ph}_2$ ,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}(\text{Cl})$  and  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}(\text{Cl})$ .

Moreover, the thermal decomposition of N,N',N'-[tris(trimethylsilyl)]hydrazine-dichlorophosphane,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{PCl}_2$  and the reaction with magnesium have been investigated. The formation and molecular structure of the novel  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2\text{Mg}[(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$  salt containing the hitherto unknown  $(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2^{2-}$  anion are discussed.

DFT calculations (B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)) are used to evaluate the bonding, ground-state structures, and energy landscape for the different isomers of  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{PCl}_2$ : the thermodynamics and kinetics of the successive elimination of chlorotrimethylsilane (TMS-Cl) resulting in the formation of covalent azide analogues such as TMS-PNN or TMS-NNP are discussed.

While investigating the reaction of  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{PCl}_2$  with Lewis acids a galliumtrichloride-adduct of 4-bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphole was discovered. This hitherto unknown triazadiphosphole represents one of the few examples of a five-membered ring-molecule containing only phosphorus and nitrogen. This ring system was unequivocally characterized by X-Ray, Raman, NMR and MS analysis.

Furthermore the Staudinger-type reaction of N,N',N'-[tris(trimethylsilyl)]-hydrazino-diphenylphosphane with  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  and  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  in different stoichiometries were investigated. It is possible to substitute only one azide group in  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  and up to two azide groups in  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  with  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{PPh}_2$ , resulting in the expected products. Upon heating of a solution of  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{PPh}_2$  and  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  a new eight-membered ring containing phosphorus and nitrogen in alternating order was obtained. The molecule contains a long pnictogen-chain (eleven atoms in total, three phosphorus- and eight nitrogen-atoms).

The reactions of  $(\text{NSCl})_3$  and  $\text{NSCl}_2^-$  with  $\text{AgX}$  salts ( $X = \text{CN}, \text{SCN}, \text{OCN}$ ), as well as the reaction of  $(\text{NSCl})_3$  with  $[\text{PPh}_4]\text{X}$  ( $X = \text{CN}, \text{SCN}, \text{OCN}$ ) and  $\text{HgX}$  ( $X = \text{CN}, \text{SCN}$ ) have been investigated in a combined experimental and theoretical study. Additionally, the reaction of  $\text{NSCl}_2^-$  salts with hydride-transferring-agents like  $\text{NaBH}_4$  or  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  was studied. The thermodynamics as well as structure and bonding of the formation of  $\text{NSX}$ ,  $\text{NSX}_2^-$  and  $\text{NSXY}^-$  ( $X, Y = \text{Cl}, \text{H}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{OCN}$ ) have been studied. Unfortunately the preparation of these species did not succeed.

The substitution of sulfur by selenium with  $\text{SeO}_2$ , as reported by *Rawson*, was investigated on the salts of  $\text{NSCl}_2^-$  and  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ . These reactions resulted polymeric products and selenium; the formation of a nitrogen-selenium-species could not be confirmed.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>7</b>
2.1	Abkürzungen	7
2.2	Maßeinheiten	8
2.3	Verzeichnis der verwendeten und synthetisierten Verbindungen	9
<b>3</b>	<b>PHOSPHOR-STICKSTOFF-CHEMIE</b>	<b>12</b>
3.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	12
3.2	Ergebnisse und Diskussion - Darstellung von Hydrazinophosphanen	17
3.2.1	Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , $\text{PhPCl}_2$ und $\text{PCl}_3$ mit $[\text{LiN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]_2$	17
3.2.2	Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung	18
3.2.3	Strukturanalyse	19
3.3	Reaktion mit Mg	29
3.4	Reaktionen mit Schwefel und Selen	34
3.5	Reaktionen von $\text{ClP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit Pseudohalogenen	39
3.5.1	Kenntnisstand	39
3.5.2	Substitutionsreaktionen mit $\text{KX}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}, \text{SeCN}$ )	41
3.5.3	Substitutionsreaktionen mit $\text{TMS-X}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCS}$ )	41
3.6	Reaktionen von $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit $\text{AlCl}_3$ und $\text{GaCl}_3$	46
3.6.1	Kenntnisstand	46
3.6.2	Die unerwartete Triazadiphosphol-Synthese	50
3.7	Thermolyse von $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$	57
3.8	Staudinger-Reaktion	60
3.8.1	Einführung - Bisheriger Kenntnisstand	60
3.8.2	Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit Cyanurazid	62
3.8.3	Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}$ sowie $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit $\text{SP}(\text{N}_3)_3$	67
3.8.4	Kristallstruktur von $(\text{S})\text{P}(\text{N}_3)_2(\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)$ (28)	69
3.8.5	Das $[(\text{S})\text{P}(\text{N}_3)\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ Molekül	74
3.8.6	Zusammenfassung	77
3.9	Quantenmechanische Rechnungen zur P-N-Chemie auf HF-Niveau	78
3.10	Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau	83
3.11	Struktur und Bindung der (TMS)-NNP Spezies	89
<b>4</b>	<b>SCHWEFEL-STICKSTOFF-CHEMIE</b>	<b>95</b>
4.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	95
4.1.1	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	95
4.1.2	Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen	97
4.1.2.1	Thiazylfluorid NSF	98
4.1.2.2	Thiazylchlorid NSCl	98
4.1.2.3	Thiazyldifluorid $[\text{NSF}_2]^-$	100
4.1.2.4	Thiazylchlorid $[\text{NSCl}_2]^-$	101

4.1.2.5	Das Dithia-triaza-cyclopentadienylkation $S_2N_3^+$	102
<b>4.1.3</b>	<b>Schwefel-Selen-Austausch</b>	<b>104</b>
<b>4.2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion - Thiazylumsetzungen</b>	<b>105</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Schwefel-Selen-Austausch</b>	<b>105</b>
4.2.1.1	Umsetzung von $N\text{SCl}_2^-$ mit $\text{SeO}_2$	105
4.2.1.2	Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{SeO}_2$	106
4.2.1.3	Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{SeO}_2$ unter Zusatz von $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$	107
4.2.1.4	Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}_2^+$ mit $\text{SeO}_2$	107
<b>4.2.2</b>	<b>Spezies des Typs <math>\text{NSCIX}^-</math></b>	<b>108</b>
4.2.2.1	Quantenmechanische Berechnungen	108
4.2.2.2	Umsetzung von Thiazylchlorid mit $[\text{PPh}_4][\text{X}]$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}, \text{OCN}$ )	111
4.2.2.3	Umsetzung von Thiazylchlorid mit $\text{HgX}_2$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$ )	111
4.2.2.4	Umsetzung von Thiazylchlorid mit $\text{TMS-X}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$ )	112
<b>4.2.3</b>	<b>Reaktionen mit <math>[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]</math></b>	<b>112</b>
4.2.3.1	Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit Hydrid-übertragenden Spezies	112
4.2.3.2	Umsetzungen von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit $\text{AgX}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN}$ )	113
4.2.3.3	Finkelstein-analoge Reaktionen von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit $\text{NaX}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{N}_3$ )	113
<b>4.3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion - Reaktion von Thiazylchlorid mit <math>\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3</math></b>	<b>114</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE</b>	<b>116</b>
<b>5.1</b>	<b>Phosphor-Stickstoff-Chemie (Kapitel 3)</b>	<b>120</b>
<b>5.2</b>	<b>Schwefel-Stickstoff-Chemie (Kapitel 4)</b>	<b>121</b>
<b>5.3</b>	<b>Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>126</b>
<b>6.1</b>	<b>Arbeitstechnik</b>	<b>126</b>
<b>6.2</b>	<b>Ausgangsverbindungen und Lösemittel</b>	<b>127</b>
<b>6.3</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>128</b>
6.3.1	Elementaranalyse	128
6.3.2	Schmelzpunktbestimmung	128
6.3.3	Massenspektrometrie	128
6.3.4	Infrarotspektroskopie	128
6.3.5	Raman-Spektroskopie	129
6.3.6	NMR-Spektroskopie	129
6.3.7	$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie	129
6.3.8	Einkristallröntgenstrukturanalyse	130
6.3.9	Berechnungsmethoden	130
<b>6.4</b>	<b>Darstellung der Ausgangsverbindungen</b>	<b>132</b>
6.4.1	$\text{SPCl}_3$ (9)	132
6.4.2	$\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (24)	132
6.4.3	$(\text{NSCl})_3$	132
6.4.4	$[\text{NS}^+][\text{AlCl}_4^-]$	133
6.4.5	$[\text{PPh}_4^+][\text{NSCl}_2^-]$	134
6.4.6	$\text{AgCN}$	134
6.4.7	$\text{AgSCN}$	134
6.4.8	$\text{AgOCN}$	135
6.4.9	$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}]$	135
6.4.10	$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{SCN}]$	136
6.4.11	$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OCN}]$	136

<b>6.5</b>	<b>Umsetzungen</b>	<b>137</b>
6.5.1	Ph <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (1)	137
6.5.2	(PhPCI)N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (2)	139
6.5.3	Cl <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (3)	140
6.5.4	MgCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> • 2 Mg[N(TMS)P(O) <sub>2</sub> N(TMS) <sub>2</sub> ](THF) (4)	141
6.5.5	Ph <sub>2</sub> P(S)N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (5)	142
6.5.6	Ph <sub>2</sub> P(Se)N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (6)	144
6.5.7	PhP(S)CIN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (7)	145
6.5.8	PhP(Se)CIN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (8)	146
6.5.9	Cl <sub>2</sub> P(S)N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub>	146
6.5.10	PhP(CN)N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (12)	147
6.5.11	PhP(N <sub>3</sub> )N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (10)	149
6.5.12	PhP(SCN)N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (11)	149
6.5.13	(NC) <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (14)	149
6.5.14	(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (16)	150
6.5.15	(SCN) <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (18)	150
6.5.16	Cl <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	151
6.5.17	2 Cl <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> + GaCl <sub>3</sub>	151
6.5.18	C <sub>3</sub> N <sub>9</sub> N(Ph) <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (21)	152
6.5.19	(TMS) <sub>2</sub> N(TMS)NP(Ph) <sub>2</sub> NC <sub>3</sub> N <sub>6</sub> N(Ph) <sub>2</sub> PN(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> (22)	154
6.5.20	C <sub>3</sub> N <sub>10</sub> ClPhPN <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> (23)	155
6.5.21	C <sub>3</sub> N <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> PN <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> (24)	156
6.5.22	SP(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPPh <sub>3</sub> (26)	156
6.5.23	SP(N <sub>3</sub> )(NPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (27)	157
6.5.24	Versuch der Darstellung von SP(NPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	158
6.5.25	SP(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NP(Ph) <sub>2</sub> N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> ) (28)	158
6.5.26	Versuch der Darstellung von SP(N <sub>3</sub> )(NP(Ph) <sub>2</sub> N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (29)	160
6.5.27	[(S)P(N <sub>3</sub> )NP(Ph) <sub>2</sub> N(TMS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	161
6.5.28	Umsetzung von [NS][AlCl <sub>4</sub> ] mit NaBH <sub>4</sub>	162
6.5.29	Umsetzung von [NS][AlCl <sub>4</sub> ] mit NaBH <sub>3</sub> CN	163
6.5.30	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit NaBH <sub>4</sub>	163
6.5.31	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit NaBH <sub>3</sub> CN	164
6.5.32	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )H	164
6.5.33	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][CN]	165
6.5.34	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [PPh <sub>4</sub> ][OCN]	165
6.5.35	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][SCN]	166
6.5.36	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][CN] bei -78°C	167
6.5.37	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][SCN] bei -78°C	167
6.5.38	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][OCN] bei -78°C	168
6.5.39	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][CN] bei -78°C, nach Erhitzen auf 65°C	169
6.5.40	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [PPh <sub>4</sub> ][OCN] bei -78°C, nach Erhitzen auf 65°C	169
6.5.41	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit [Ph <sub>4</sub> P][SCN] bei -78°C, nach Erhitzen auf 65°C	170
6.5.42	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit Hg(CN) <sub>2</sub>	171
6.5.43	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit Hg(SCN) <sub>2</sub>	171
6.5.44	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit SeO <sub>2</sub>	172
6.5.45	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit SeO <sub>2</sub> unter Zusatz von [Ph <sub>4</sub> P][Cl]	172
6.5.46	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit TMS-CN	173
6.5.47	Umsetzung von (NSCl) <sub>3</sub> mit N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	173
6.5.48	Umsetzung von [Ph <sub>4</sub> P][NSCl <sub>2</sub> ] mit NaBH <sub>4</sub>	174
6.5.49	Umsetzung von [Ph <sub>4</sub> P][NSCl <sub>2</sub> ] mit NaBH <sub>3</sub> CN	174
6.5.50	Umsetzung von [Ph <sub>4</sub> P][NSCl <sub>2</sub> ] mit NaI	175
6.5.51	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit NaN <sub>3</sub>	176
6.5.52	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit SeO <sub>2</sub>	177
6.5.53	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit AgSCN	177
6.5.54	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit AgSCN bei -70°C	178
6.5.55	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit AgCN	179
6.5.56	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit AgCN bei -70°C	179
6.5.57	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit AgOCN	180
6.5.58	Umsetzung von [PPh <sub>4</sub> ][NSCl <sub>2</sub> ] mit AgOCN bei -70°C	180
6.5.59	Umsetzung von N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> mit SeO <sub>2</sub>	181

<b>7</b>	<b>ANHANG</b>	<b>182</b>
7.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (1)	182
7.1.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	182
7.1.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	182
7.1.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	184
7.2	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}(\text{Ph})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (2)	185
7.2.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	185
7.2.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	185
7.2.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	187
7.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2 \text{Mg}[\text{N}(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$ (4)	187
7.3.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	187
7.3.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	188
7.3.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	191
7.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph})_2(\text{S})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (5)	194
7.4.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	194
7.4.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	194
7.4.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	197
7.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{NCP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (12)	201
7.5.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	201
7.5.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	201
7.5.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	203
7.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse von 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-Triazadiphosphol (19)	204
7.6.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	204
7.6.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	205
7.6.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	207
7.7	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{S})\text{P}(\text{N}_3)_2\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (28)	208
7.7.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	208
7.7.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	208
7.7.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	210
7.8	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(\text{S})\text{P}(\text{N}_3)\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (30)	211
7.8.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	211
7.8.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2$ )	211
7.8.3	Ausgewählte Geometrieparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	213
<b>8</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>215</b>



# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese einer P-N-N-Gruppierung; die erhaltenen Spezies sollten auf ihr chemisches Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln wie Sauerstoff, Schwefel und Selen untersucht werden. Ausserdem war die thermische Stabilität der chloridhaltigen Moleküle bezüglich der Freisetzung von Trimethylsilylchlorid von Interesse. Das Reaktionsverhalten der chloridhaltigen Spezies  $\text{Cl}_2\text{-PN(TMS)N(TMS)}_2$  gegenüber  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  stellt einen weiteren wichtigen Aspekt dieser Arbeit dar.

Auch die von Meyer und Staudinger entdeckte Reaktion von dreiwertigem Phosphor mit Aziden zu Iminophosphan sollte mittels der synthetisierten (PNN-) Produkte untersucht werden. Dabei waren die Reaktionen mit unterschiedlichen Aziden wie z.B.  $(\text{C}_3(\text{N}_3)_3\text{N}_3$  und  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ ) von Interesse.

Ein weiterer Teil der Experimente sollte klären, ob die Substitution des Chlorids der Spezies  $\text{Cl}_2\text{PN(TMS)N(TMS)}_2$  bzw.  $\text{Cl(Ph)PN(TMS)N(TMS)}_2$  durch Pseudohalogene wie Cyanid, Azid, Cyanat etc. möglich ist. Hier sollten unterschiedliche Reaktionstypen untersucht werden.

In Anlehnung an die Untersuchung der Reaktionen von Thiazylchlorid mit Halogenen (Cl, Br), die in der Arbeitsgruppe PD Dr. A. Schulz bereits von Herrn Dr. E. Kessenich durchgeführt wurden, lag die Erforschung der Reaktionen bekannter Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit verschiedenen Pseudohalogenid- ( $[\text{PPh}_4][\text{X}]$ ,  $\text{TMSX}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{AgX}$ ,  $\text{HgX}_2$ ;  $\text{X}$  = Pseudohalogen) und Hydrierungsreagenzien ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  etc.) nahe. Dabei war die Bildung neuer SN-Pseudohalogen-Verbindungen des Typs  $\text{NSX}_2^-$  ( $\text{X}$  = Pseudohalogen) sowie die Synthese einer NSH- bzw. einer NSCIH-Spezies mit Hilfe von aus der organischen Synthesechemie bekannten Reaktionen Gegenstand des Interesses.

Außerdem sollte der Austausch von Schwefel durch Selen in unterschiedlichen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ( $\text{NSCl}$ ,  $\text{NSCl}_2^-$ ,  $\text{N}_3\text{S}_2^+$ ) mit Hilfe von Selendioxid untersucht werden. Sollte der quantitative Schwefelaustausch im Thiaylchlorid ( $\text{NSCl}$ ) möglich sein, dann könnte das entstandene Selenazylchlorid ( $\text{NSeCl}$ ) als Ausgangspunkt für zahlreiche Reaktionen dienen.

Neben den Substitutions- und Austauschreaktionen war die Synthese des  $\text{N}_4\text{S}_3$  aus  $\text{NSCl}$  und  $\text{N(TMS)}_3$  von Interesse.

Quantenmechanische Rechnungen stellen ein geeignetes Hilfsmittel dar, um den Zusammenhang von Reaktivität, Struktur sowie elektronischem Verhalten der Schwefel-Stickstoff- bzw. der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen und ihrer Derivate zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit war neben der Charakterisierung bekannter Verbindungen vor allem die Synthese und systematische Charakterisierung neuer Schwefel-Stickstoff- sowie neuer Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch schwingungsspektroskopische Methoden (Raman und IR) und kernmagnetische Resonanzspektroskopie zum einen, zum anderen mit Hilfe der Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen erfolgen. Diese Daten sollten zudem mit den Ergebnissen von *ab-initio*- und DFT-Rechnungen verglichen werden. Zudem sollten mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen die Bindungsverhältnisse innerhalb der synthetisierten Moleküle aufgeklärt und charakterisiert werden. Dadurch sollte sowohl der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Bindung als auch die Ladungsverteilung und Reaktivität erklärt werden.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Abkürzungen

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

**Tabelle 1** Verwendete Abkürzungen

$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR)	min.	minimal
(g)	gasförmig ( <i>gaseous</i> )	mind.	mindestens
(l)	flüssig ( <i>liquid</i> )	MO	<i>molecular orbital</i>
(s)	fest ( <i>solid</i> )	n.b.	nicht beobachtet
Abb.	Abbildung	NBO	Natürliche Bindungsortitalanalyse
abs.	absolut	NIMAG	<i>number of imaginary frequencies</i>
Anz.	Anzahl	NMR	Nuclear magnetic resonance
AO	<i>atomic orbital</i>	o.	oben
äq.	äquivalent	Ph	Phenyl-
ber.	berechnet	rel.	relativ
BO	Bindungsordnung	RT	Raumtemperatur
bzw.	beziehungsweise	S.	Seite
DMAP	N,N-Dimethyl-4-amino-pyridin	s.	siehe
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Smp.	Schmelzpunkt
Et	Ethyl-	Tab.	Tabelle
exp.	experimentell	<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> Butyl-
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	THF	Tetrahydrofuran
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-	TMS	Trimethylsilyl-
LM	Lösungsmittel	TT	Tieftemperatur (-70°C)
LP	<i>lone pair</i>	u.	unten
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	vgl.	vergleiche
m/z	Masse pro Ladung	vs.	<i>versus</i>
MAS	<i>magic angle spinning</i>	zit.	zitierte
max.	maximal	ZPE	<i>zero point energy</i>
Me	Methyl-		

**Tabelle 2** Verwendete Abkürzungen in der Schwingungsspektroskopie

IR	Infrarot	$\delta$	Deformationsschwingung
vs	<i>very strong</i>	<sub>s</sub> (Index)	symmetrisch
v	<i>strong</i>	<sub>as</sub> (Index)	antisymmetrisch
m	<i>medium</i>	<sub>ip</sub> (Index)	<i>in-plane</i>
w	<i>weak</i>	<sub>op</sub> (Index)	<i>out-of-plane</i>
vw	<i>very weak</i>	$I_{rel.}$	relative Intensität
sh	<i>shoulder</i>	$\lambda$	Wellenlänge
br	<i>broad</i>		

**Tabelle 3** Verwendete Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie

s	Singulett	m	Multiplett
d	Duplett	J	Kopplungskonstante
t	Triplett	ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett	$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite

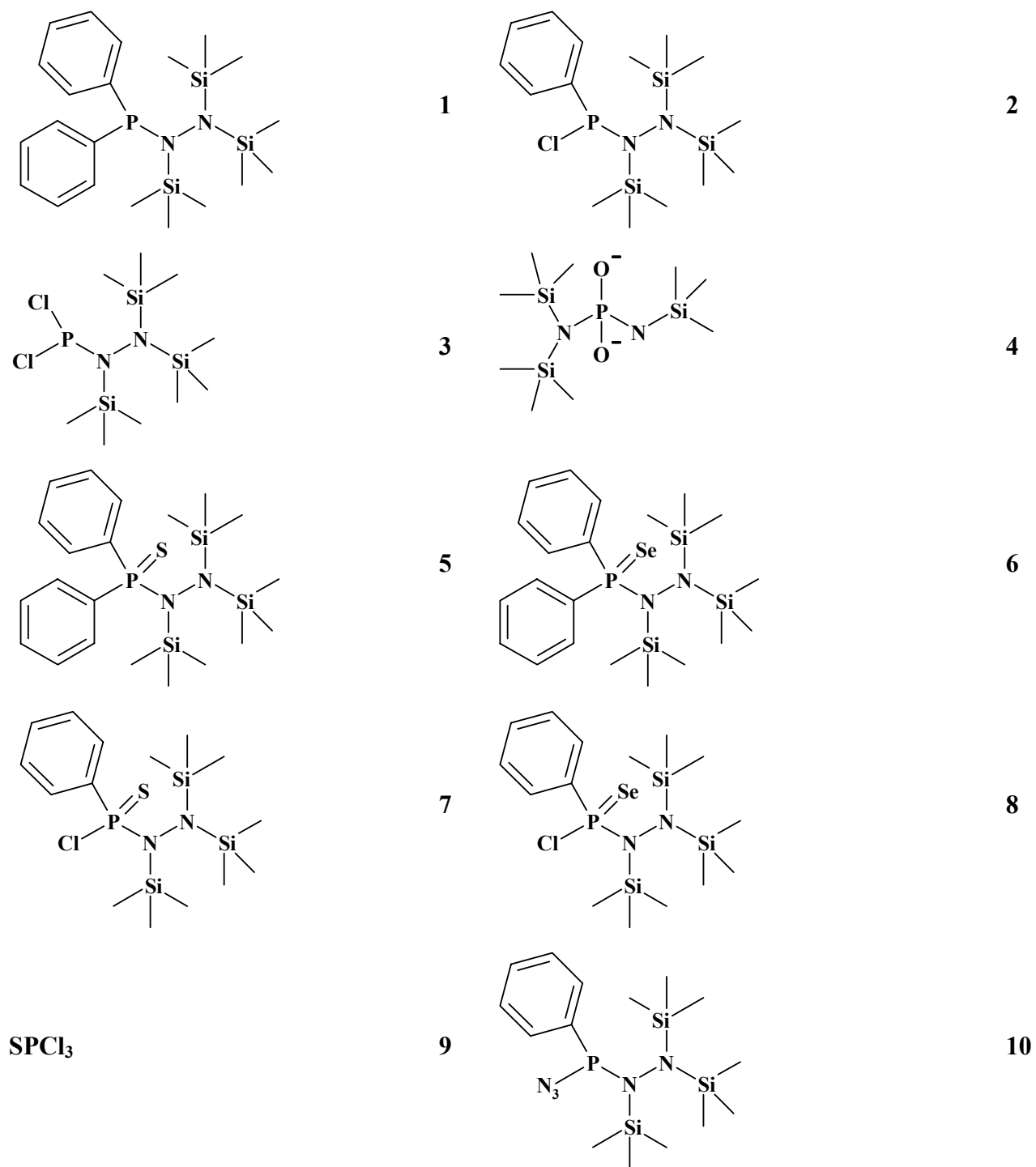
## 2.2 Maßeinheiten

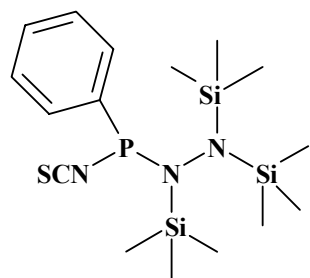
Die im international gültigen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten wurden in der Arbeit verwendet. Davon abweichende, in der Arbeit verwendete, Einheiten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4** Vom SI-System abweichend verwendete Maßeinheiten

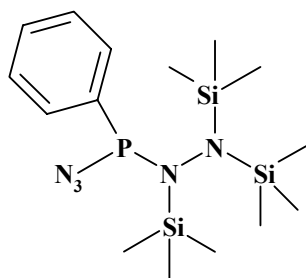
Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI - Einheit
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.1$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Druck	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ W}$
Energie	cal	Kalorie	$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$
	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
	H	Hartree	$1 \text{ H} = 1 \text{ au} = 27.2 \text{ eV}$ $= 2627.25 \text{ kJ/mol}$ $= 627.5 \text{ kcal/mol}$

## 2.3 Verzeichnis der verwendeten und synthetisierten Verbindungen

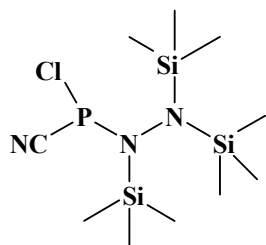




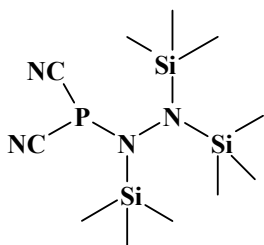
11



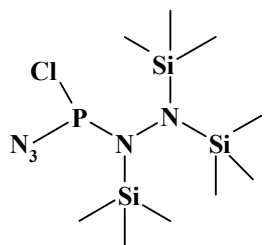
12



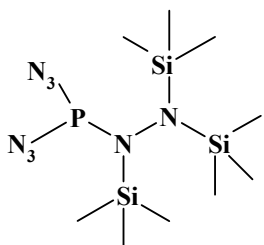
13



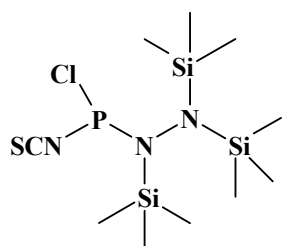
14



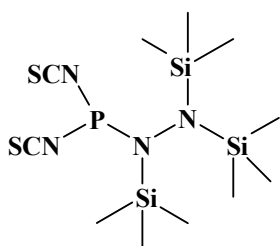
15



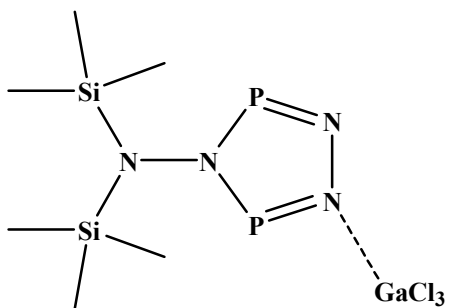
16



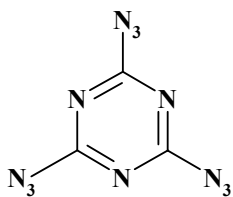
17



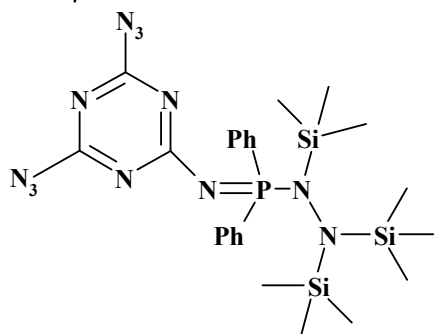
18



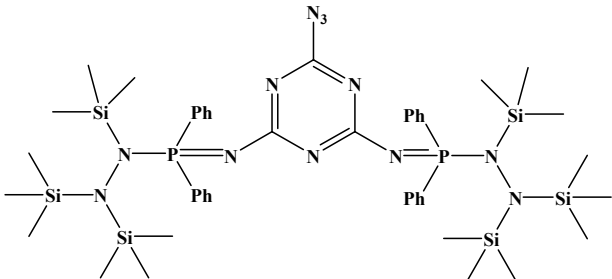
19



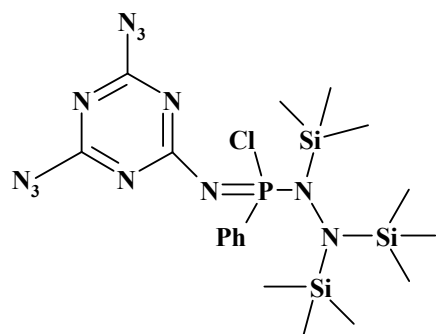
20



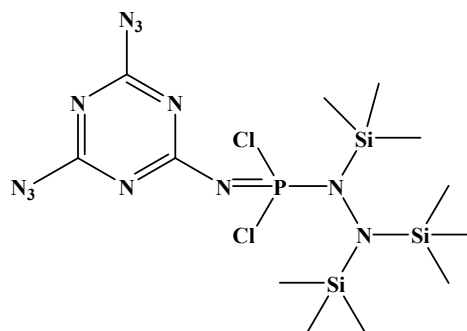
21



22



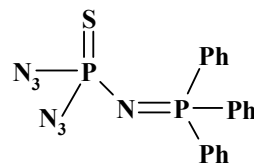
23



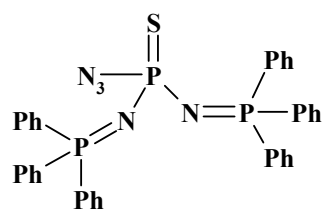
24

SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

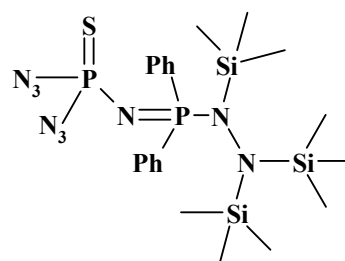
25



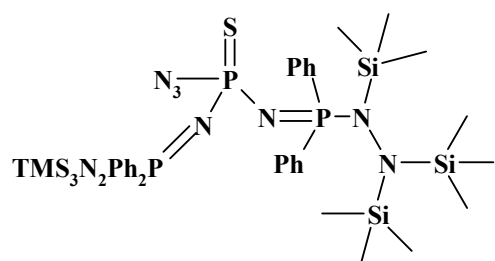
26



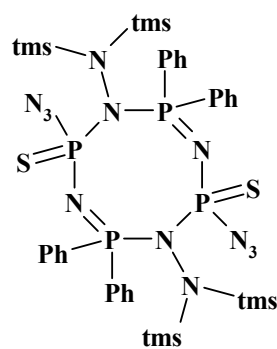
27



28



29



30

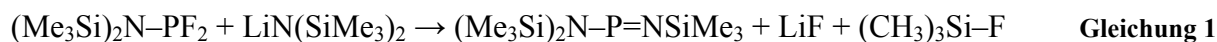
### 3 Phosphor-Stickstoff-chemie

#### 3.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die Chemie des Phosphors bzw. der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (Phosphor in der Oxidationsstufe V) spielt eine wichtige Rolle in der synthetischen Chemie<sup>1</sup>, Katalyse<sup>2</sup>, Chemie der Polymere<sup>3</sup>, Biotechnologie<sup>4</sup> sowie in der Chemie des Lebens<sup>5</sup>.

Durch die Verwendung von sperrigen Substituenten konnte die Chemie der niedervalenten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen in der Vergangenheit gründlich untersucht werden.<sup>6,7</sup> Es war möglich, diese reaktiven Spezies zu untersuchen, da geeignete Substitutionen die Molekel thermodynamisch und kinetisch zu stabilisieren vermögen.

1973 gelang Flick und Niecke der Nachweis einer Phosphor-(III)-Verbindung, die das strukturelle Element eines Phosphazens,  $-P=N-$ ,<sup>8</sup> aufwies. Das erste Iminophosphan, sprich Phosphor mit der Koordinationszahl zwei, wurde durch die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorophosphan mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid erhalten (Gleichung 1).



Es dauerte nicht lange, bis weitere Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor(III) synthetisiert wurden.<sup>9</sup> Analog zu den bekannten Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen können die P-N-Spezies entsprechend ihrer strukturellen Elemente eingeteilt werden (Abbildung 1).<sup>10,11,12</sup>

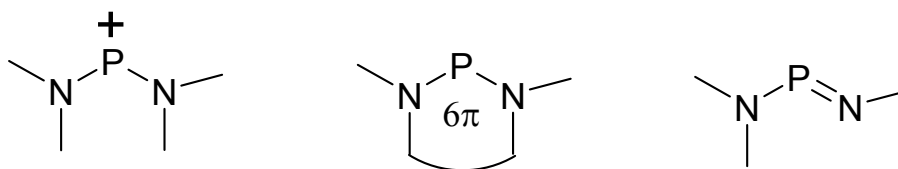


Abbildung 1 Unterschiedliche P-N-Spezies

Da eine große Anzahl stabiler niedervalenter Phosphor-Stickstoff-Verbindungen bekannt ist, werden diese Spezies nicht mehr als „Exoten“ in der Hauptgruppenelementchemie betrachtet. Die P-N-Komponenten zeichnen sich durch eine große strukturelle Vielfalt und ungewöhnliches chemisches Verhalten aus, hauptsächlich



dafür verantwortlich ist das (3p-2p)  $\pi$ -P-N-Bindungssystem, das kennzeichnend für das elektronegative Phosphor-Stickstoff-Fragment mit einem einsamen Elektronenpaar ist. Der Imino-Stickstoff ist zudem in der Lage, durch Elektronenaufnahme bzw. -abgabe seine Bindungssituation zu verändern, dies ist dem elektropositiveren Phosphor nicht möglich.<sup>11</sup>

Iminophosphane können folgendermaßen synthetisiert werden: (i) 1.2 Eliminierung<sup>11</sup> (ii) Substitutionen an bekannten Iminophosphanen<sup>13</sup> (iii) Umlagerungen<sup>11</sup> z.B. durch eine 1.3 Wanderung einer Silyl-gruppe von einem Phosphor zu einem Sauerstoff in  $\alpha$ -Position, das doppelt an ein Stickstoffatom gebunden ist<sup>14</sup> sowie (iv) Ringöffnung durch Erhitzen von  $\lambda^3, \lambda^5$  Aza-Diphosphiridinen.<sup>15,16</sup> (siehe Abbildung 2)

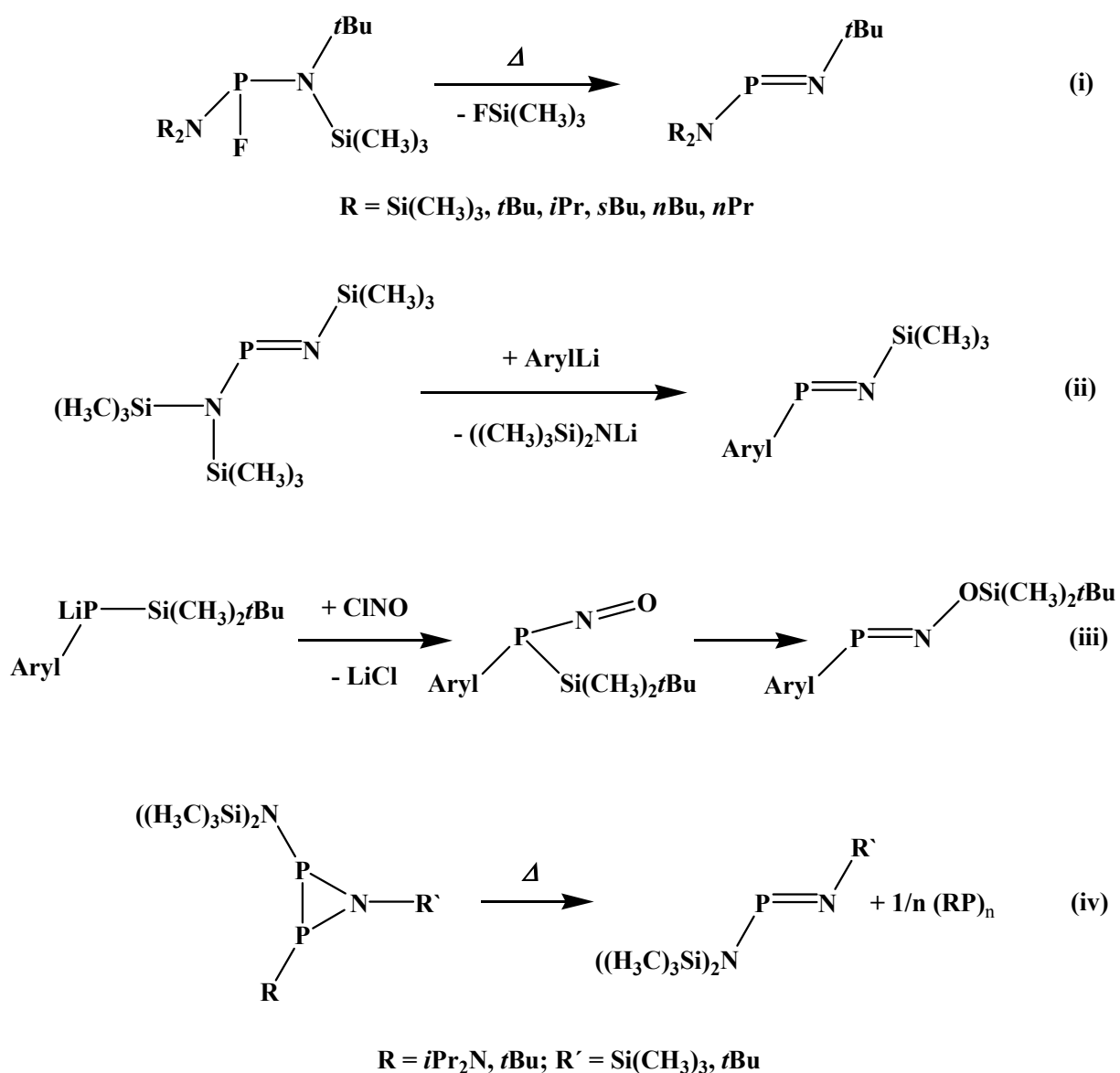
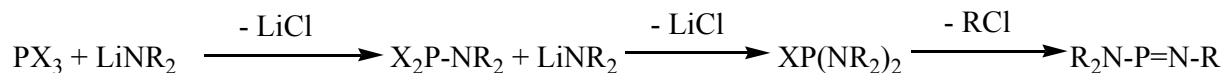


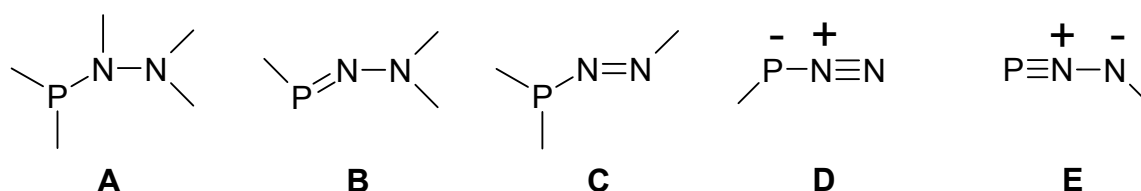
Abbildung 2 Unterschiedliche Synthesemöglichkeiten für Iminophosphane

Die einfachste Methode stellt die 1.2 Eliminierung von  $R_3SiX$  aus Aminophosphanen dar, die aus der Reaktion von  $PX_3$  mit Lithiumamiden unter LiCl-Eliminierung leicht zugänglich sind. (Gleichung 2,  $R = CH_3$ ,  $X = F, Cl, Br$ ).<sup>9a,11</sup>



**Gleichung 2**

Über Verbindungen mit einer NNP-Gruppierung ist weit weniger bekannt. Unter Berücksichtigung der Koordinationszahl am Phosphor(III)-atom, können diese Spezies in fünf Klassen neutraler NNP- Gruppen unterteilt werden (Abbildung 3).



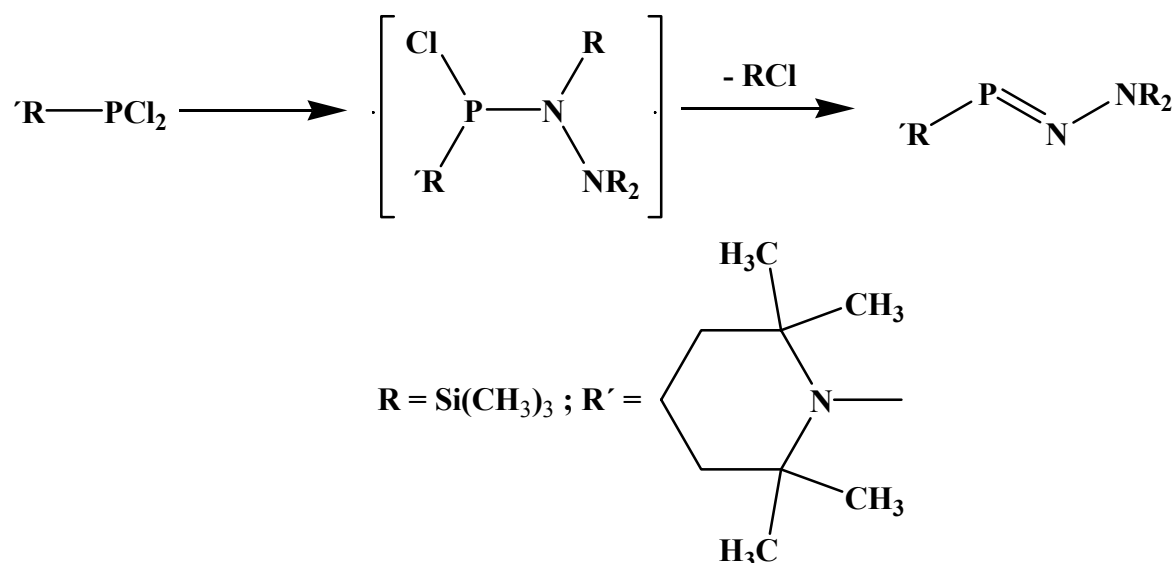
**Abbildung 3** Unterschiedliche Klassen neutraler PNN-Spezies

Aminophosphane **A** und **C** stellen dreifach koordinierte Phosphorspezies dar, können aber auch als Hydrazin- oder Diazenderivate betrachtet werden. **B** ist ein Phosphinidinhydrazon (oder Diazaphosphen)<sup>17</sup> und ist, ebenso wie **D**, eine zweifach koordinierte Phosphorspezies. **D** und **E** können auch als Phosphor-substituierte Analoga von kovalenten Aziden betrachtet werden. Die einfach koordinierte Phosphor Spezies **E** mit einer formalen Dreifachbindung zwischen Phosphor und Stickstoff kann auch als Phosphinidin-Derivat aufgefasst werden.

In der Arbeitsgruppe Klingebiel wurde die Reaktion von Bis[lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazid] mit  $BF_3$ ,  $SiF_4$  und  $PF_3$  untersucht; es wurden  $BF$ -,  $SiF$ - und  $PF$ -substituierte Hydrazinderivate vom Typ **A** erhalten.<sup>18</sup> Lässt man die  $PF_2$ -Hydrazin Spezies mit  $LiN(Si(CH_3)_3)(C(CH_3)_3)$  reagieren, so erhält man ungesättigte Verbindungen vom Typ **B**. Die Autoren postulierten eine Salzeliminierung ( $LiF$ ) im ersten Schritt, gefolgt von einer Elimination von  $(CH_3)_3SiF$ , was zur Verbindung  $(Si(CH_3)_3)N-N=P-N(Si(CH_3)_3)(C(CH_3)_3)$  führte.

Die erste Charakterisierung einer Verbindung vom Typ **B** gelang Niecke und Mitarbeitern; auffallend war eine relativ lange P-N-Bindung mit 1.598 Å im (Tetramethylpiperidino)bis(trimethylsilyl)diazaphosphen. Dieses Aminodiazaphosphen wurde

durch die Behandlung von *N*-(Dichlorophosphino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit  $\text{LiN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  erhalten.<sup>19</sup> (siehe Abbildung 4)



**Abbildung 4** Synthese des Aminodiazaphosphazens

In der Literatur lassen sich keine Beispiele finden, die Analoga zu kovalenten Aziden, wie Spezies **D** und **E** (Abbildung 3) darstellen. Ebenso sind alle dreiatomigen binären Anionen, die sich nur aus Phosphor und Stickstoff zusammensetzen und damit die Phosphoranaloga des Azid-Anions darstellen, unbekannt:  $\text{N}=\text{N}=\text{P}^-$ ,  $\text{N}=\text{P}=\text{N}^-$ ,  $\text{P}=\text{N}=\text{P}^-$ ,  $\text{P}=\text{P}=\text{N}^-$ ,  $\text{P}=\text{P}=\text{P}^-$ . Die Potentialhyperflächen dieser Anionen wurden unter Verwendung von *ab initio* Methoden berechnet. Gemäß dieser theoretischen Arbeiten weisen  $\text{N}_3^-$  und  $\text{N}_2\text{P}^-$  Ionen lineare Strukturen auf, während  $\text{P}_3^-$  und  $\text{P}_2\text{N}^-$  verschiedene Isomere (linear, gewinkelt oder zyklisch) besitzen, die sich allerdings energetisch nur geringfügig unterscheiden.<sup>20</sup>

P-N-Doppel- und Einfachbindungen waren Gegenstand extensiver Forschungen<sup>11,21</sup> P-P und P=P Bindungen sind experimentell schwer zu fassen.<sup>22</sup> Es gibt nur wenige Beispiele für Moleküle mit einer N-P-P Einheit, die isomer zur P-N-P Spezies ist. Dyson und Mitarbeiter stellten kürzlich die reversible Umlagerung zwischen Diphosphinamin (P-N-P) und Iminobiphosphinen (N=P-P) vor.<sup>22a</sup> Diese Umlagerung wird durch Protonierungsreaktionen in Gang gesetzt. (siehe Abbildung 5)

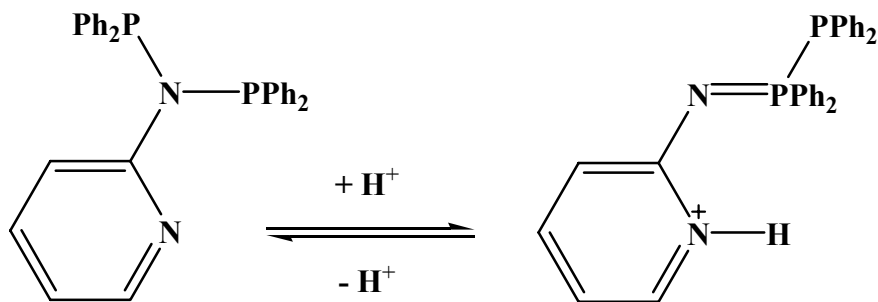


Abbildung 5 Protonen-induzierte Umlagerung Diphosphinamin/Iminobiphosphin

Kürzlich konnten Polyphosphor-Kationen  $R_6P_3^+$  ( $R = \text{Phenyl, Methyl}$ ) aus der Reaktion von Tetraphenyl-diphosphan bzw. Tetramethyl-diphosphanen mit  $R_2PCl$  ( $R = \text{Phenyl, Methyl}$ ) in Gegenwart von  $Me_3SiOSO_2CF_3$  (TMSOTf) gewonnen werden.<sup>23</sup> Dabei konnte die Gruppe um Neil Burford zeigen, dass die entstehenden  $R_6P_3$ -Triflatsalze Fünfringe (I) gegenüber Sechsringen (II) bzw. Vierring-Alternativen (III) (siehe Abbildung 6) bevorzugen.<sup>24</sup> Dies ist nicht weiter überraschend, da dieses Strukturelement auch im Hittorf'schen Phosphor<sup>25</sup> bzw. in Polyphosphinen und Polyphosphoranionen<sup>26</sup> zu finden ist.

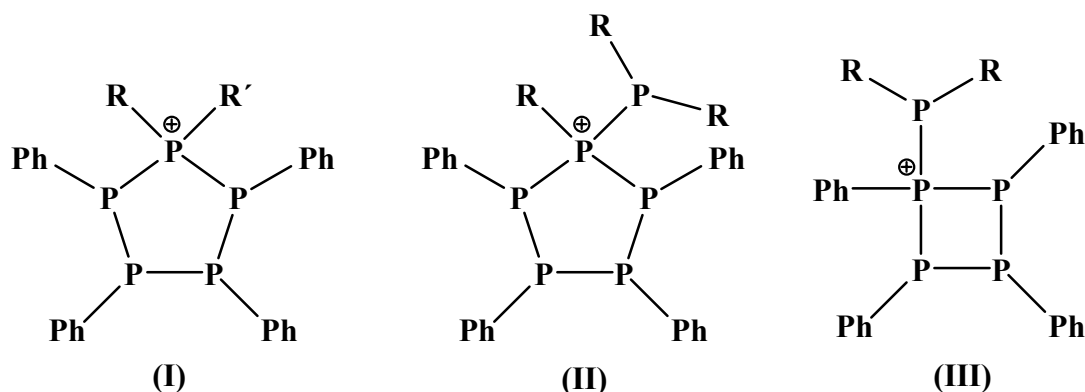
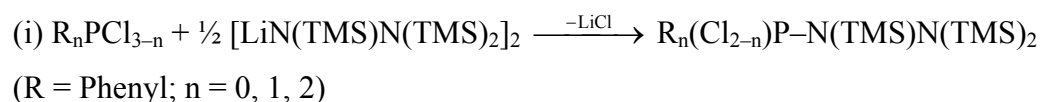


Abbildung 6 Mögliche Strukturen von Polyphosphor-Kationen

Im Zuge dieser vorliegenden Arbeit sollten Versuche zur Synthese von R-PNN oder PNN-R Spezies unternommen werden. Folgende Reaktionen wurden hierbei eingehend untersucht:



Gleichung 3

(ii) Reduktion von  $R_n(Cl_{2-n})P-N(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)_2$  ( $n = 0, 1$ ) mit Magnesium und

(iii) Abfangen der NNP Intermediate durch Oxidation mit Sauerstoff, Schwefel und Selen.

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion - Darstellung von Hydrazinophosphanen

In der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese neuer Komponenten des Typs  $R_n(\text{Cl}_{2-n})\text{P}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  ( $n = 1, 2$ ) zusammen mit der bereits bekannten Spezies  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N})\text{PCl}_2$ <sup>8,9a</sup> unter modifizierten Reaktionsbedingungen. Das Bis[lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazid] ist als Precursor für die Bildung einer PNN-Einheit in trisubstituierten Hydrazinen bestens geeignet.<sup>18,27,28</sup> Die Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit  $[\text{LiN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$  zu  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**) wurde bereits von Niecke und Mitarbeitern beschrieben.<sup>29</sup>

### 3.2.1 Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , $\text{PhPCl}_2$ und $\text{PCl}_3$ mit $[\text{LiN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]_2$

Die Salzeliminierungsreaktion von Diphenylchlorophosphan mit Bis[lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazid] in Hexan bei Raumtemperatur stellt eine schnelle und saubere Reaktion (Reaktionszeit eine Stunde, Ausbeuten > 90%) zu  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**1**) dar. Analog verlaufen die Reaktionen von Phenyldichlorophosphan und Trichlorphosphan mit dem Lithiumhydrazid in Ether. Überraschenderweise wurde die Bildung von  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylchlorophosphan  $\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**2**) und  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**) beobachtet. Wird  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylchlorophosphan (**2**) erhitzt, so ist erstaunlicherweise keine Bildung von  $\text{TMS}-\text{Cl}$  zu beobachten. Das Chloratom am Phosphor, das sich in  $\alpha$ -Position zur N-Silylgruppe befindet, ist thermisch über 60 °C stabil, bei dieser Temperatur sind sowohl  $\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**2**) als auch  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**) im Vakuum flüchtig.

Die Rohprodukte wurden durch Sublimation von  $\text{LiCl}$ -Spuren gereinigt (100-120 °C bei  $10^{-3}$  mbar), Kristalle wurden durch Kristallisation aus Pentan gewonnen. Die Spezies sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings sind sie unter Argon bzw. in gängigen organischen Lösungsmitteln (z.B. THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , n-Hexan, Ether etc.) über längere Zeit haltbar.  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan (**3**) wurde bei 65 °C ( $10^{-3}$  mbar) sublimiert, die entstandenen Nadeln sind thermisch instabil, sie setzen bei Temperaturen über 65°C langsam  $\text{TMS}-\text{Cl}$  frei, es entsteht ein gelbes oligomeres Gemisch, auch Verbindung (**2**) zersetzt sich langsam bei Temperaturen über 100 °C.

### 3.2.2 Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung

Die beiden bislang unbekanntten Verbindungen  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan,  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**1**) und  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylchlorophosphan  $\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**2**) sowie das von Niecke publizierte  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**) wurden eindeutig durch Schwingungs- und kernmagnetische Messungen und Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert. Die NMR-Daten ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der NNP Spezies stehen mit bereits bekannten Literaturwerten im Einklang.<sup>11,30</sup>

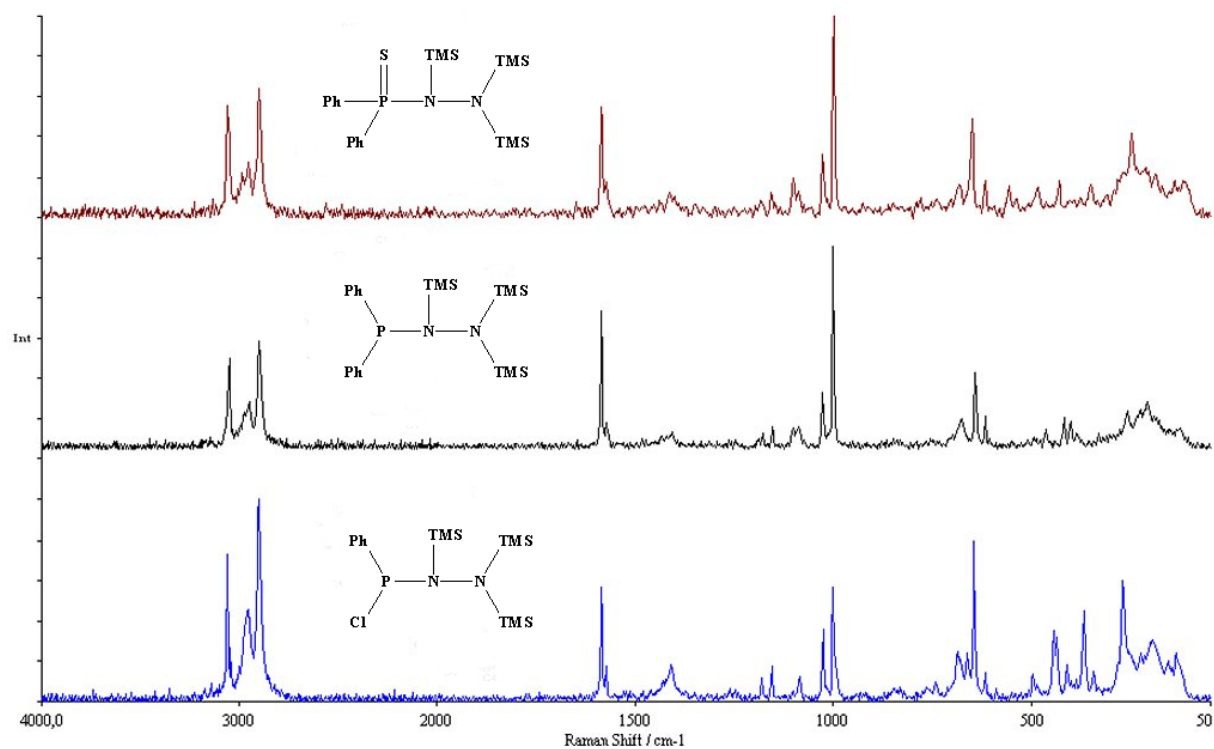
Der schrittweise Ersatz von Chlor am Phosphor durch Phenylgruppen führt zu einer erhöhten  $^{31}\text{P}$  Abschirmung ((**3**)→(**2**)  $\Delta\delta^{31}\text{P} = -21$ , (**2**)→(**1**)  $\Delta\delta^{31}\text{P} = -84$ ).<sup>31</sup> Wie erwartet sind zwei Resonanzen bei den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimenten von (**1**), (**2**) und (**3**) zu erkennen. Die zwei unterschiedlichen Si-Resonanzen [ $\text{Si}_1$ :  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ,  $\text{Si}_{2,3}$ :  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ] der Hydrazineinheit können über die  $^2J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  und  $^3J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Das Signal der dem Phosphor benachbarten  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ -Gruppe ( $\text{Si}_1$ ) ist bei tieferem Feld zu finden, als die Signale von  $\text{Si}_{2,3}$ , die eine stärkere Abschirmung erfahren ((**1**):  $\Delta(\text{Si}_1-\text{Si}_{2,3})\delta^{29}\text{Si} = 4.5$ ; (**2**):  $\Delta(\text{Si}_1-\text{Si}_{2,3})\delta^{29}\text{Si} = 7.8$ ; (**3**):  $\Delta(\text{Si}_1-\text{Si}_{2,3})\delta^{29}\text{Si} = 6.1$ ). Die  $^2J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  Kopplung beträgt 2 – 8 Hz und ist immer größer als  $^3J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$ , die mit Werten unter zwei Hz nicht allzu oft beobachtet wird.<sup>18, 29</sup>

**Tabelle 5** Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}$ , NMR Shifts

Spezies	$^{13}\text{C}$	$^{29}\text{Si}$	$^{31}\text{P}$	Referenz
<b>(1)</b>	4.04	8.9 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	61.4	diese Arbeit
	4.07	13.4 $\text{SiMe}_3$		
<b>(2)</b>	3.05	11.3 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	145.2	diese Arbeit
	3.09	19.2 $\text{SiMe}_3$		
<b>(3)</b>	2.46	13.7 $\text{SiMe}_3$	166.6	diese Arbeit
	2.51	19.8 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>		
$(\text{TMS})_2\text{NN}(\text{TMS})\text{PF}_2$	1.66	12.5 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	154.8	Lit. <sup>18</sup>
	2.33	15.1 $\text{SiMe}_3$		
$[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{PCl}$	5.23	-	186.0	Lit. <sup>47</sup>
$[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$	3.54	-	450.3	Lit. <sup>47</sup>
$(\text{TMS})_2\text{NP}(\text{N}-\text{TMS})_2$	3.0	-8.0 =N- $\text{SiMe}_3$	55.5	Lit. <sup>32</sup>
	3.5	9.4 -N( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>		
<b>(4)</b>	6.10 <sup>a</sup>	9.5 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	9.5	diese Arbeit
	6.10	9.5 $\text{SiMe}_3$		
<b>(5)</b>	4.31	11.6 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	66.7	diese Arbeit
	4.98	15.8 $\text{SiMe}_3$		
<b>(6)</b>	4.62	11.7 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	66.3	diese Arbeit
	5.29	16.2 $\text{SiMe}_3$		
<b>(7)</b>	3.89	12.4 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	91.3	diese Arbeit
	3.91	19.5 $\text{SiMe}_3$		
<b>(8)</b>	3.48	12.6 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	84.7	diese Arbeit
	3.53	20.0 $\text{SiMe}_3$		

<sup>a</sup> Nur eine Resonanz beobachtet aufgrund eines schnellen TMS Austausches<sup>8a</sup>

Die Raman und IR Daten sind nicht sonderlich aussagekräftig aufgrund der großen Zahl von Normalschwingungen im  $N(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)_2$ -Fragment, die im gesamten Messbereich von  $3000$  bis  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{NN}$  *ca.*  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) sichtbar sind (siehe Abbildung 7).<sup>27a,33</sup> Des Weiteren verändern sich die Lagen der Schwingungen durch Substitutionen am N nicht merklich, so dass hier keine Aussagen getroffen werden können. Die P-N Streckschwingung wird *circa* bei  $850\text{ cm}^{-1}$  beobachtet ((**1**):  $850$ , (**2**):  $845$  and (**3**):  $853\text{ cm}^{-1}$ ), was im Einklang mit DFT- Frequenzanalysen steht. Die P-Cl Streckschwingung von (**2**) ist bei  $372\text{ cm}^{-1}$  und für (**3**) bei  $448$  (in-plane) und  $364\text{ cm}^{-1}$  (out-of-plane) zu finden.

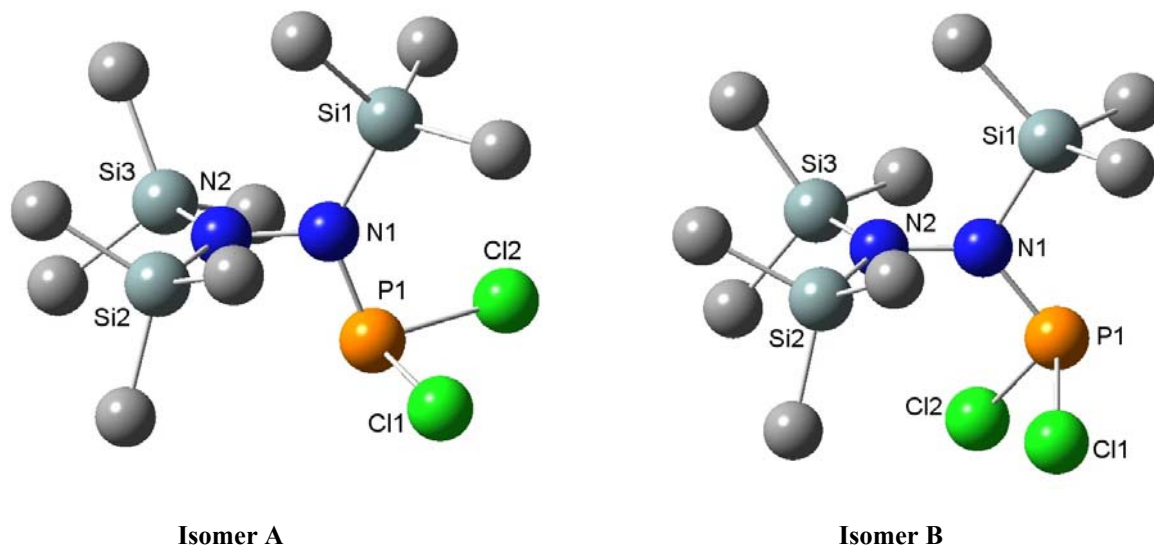


**Abbildung 7** Ramanspektren der Verbindungen (**5**), (**1**) und (**2**) [von oben nach unten]

### 3.2.3 Strukturanalyse

Bei genauerer Untersuchung der Hyperflächen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigen alle drei Spezies (**1**), (**2**) sowie (**3**) zwei Isomere (Abbildung 8). Der Unterschied zwischen beiden Isomeren ist die Position der zwei (Chlor oder Phenyl) Gruppen am Phosphoratom, die sich entweder *trans* (Isomer **A**) oder *cis* (Isomer **B**) bezüglich des N<sub>2</sub> Atoms befinden. Aufgrund sterischer Hinderung in der *cis* Anordnung findet man in Isomer **B** (*ca.*  $127^\circ$ ) im Vergleich zu Isomer **A** einen größeren N-N-P Winkel ( $107 - 112^\circ$ ). Da beide Isomere energetisch dicht beieinander ( $\Delta E < 3\text{ kcal/mol}$ , Tabelle 6) liegen, war zu erwarten, dass beide experimentell zu beobachten sind, da nur ein geringer Aufwand an Energie notwendig ist, um das energetisch

höher liegende (Gasphasen-) Isomer zu bevorzugen. In allen drei Fällen ist das stabilste Isomer in der Gasphase Struktur **A**. Experimentell erhielten wir Strukturdaten für **(1)** (Isomer **B**) und **(2)** (Isomer **A**).



**Abbildung 8** Berechnete Molekülstrukturen (B3LYP/6-31G(d,p)) der beiden Isomere von **(3)** (H Atome fehlen).

Die kristallographischen Daten und Details zur Verfeinerung für die Verbindungen **(1)**, **(2)** und **(3)** sind Tabelle 7 zu entnehmen. Für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von **(1)** und **(2)** wurden durch Sublimation bei 110 °C **(1)** und 120 °C **(2)** bei  $10^{-3}$  mbar erhalten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der vermessenen Kristalle sind in Tabelle 8 und 9 zu finden. Bis dato gibt es noch nicht sehr viele Veröffentlichungen zu Verbindungen mit einer NNP- Gruppierung<sup>29,34</sup>.

**Tabelle 6** Ausgewählte berechnete Strukturdaten der beiden Isomere von **(1)**, **(2)** und **(3)** (Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°], 6-31G(d,p)).

	<b>1 a</b>	<b>1 b</b>	<b>2 a</b>	<b>2 b</b>	<b>3 a</b>	<b>3 b</b>
N1–N2	1.472	1.467	1.470	1.457	1.466	1.450
N1–P1	1.762	1.741	1.721	1.703	1.692	1.685
N1–Si1	1.795	1.803	1.814	1.826	1.822	1.842
P1–L1*	1.862	1.860	1.864	1.847	2.172	2.171
P1–L2*	1.866	1.848	2.177	2.177	2.141	2.107
N2–Si2	1.787	1.803	1.789	1.796	1.780	1.796
N2–Si3	1.787	1.784	1.795	1.793	1.796	1.801
N2–N1–P1	110.7	127.2	112.6	127.4	107.4	127.9
N1–P1–Cl1/C1	107.7	110.0	104.9	108.8	106.0	108.5
N1–P1–Cl2/C2	105.8	109.0	106.0	107.2	102.7	104.2
Cl1/C1–P1–Cl2/C2	100.4	102.5	97.9	98.1	96.8	97.4
$\Delta E/\text{Kcal/mol}$		2.3		1.0		2.3

\* für **(1)** L1 = L2 = C, für **(2)** L1 = C, L2 = Cl und für **(3)** L1=L2 = Cl

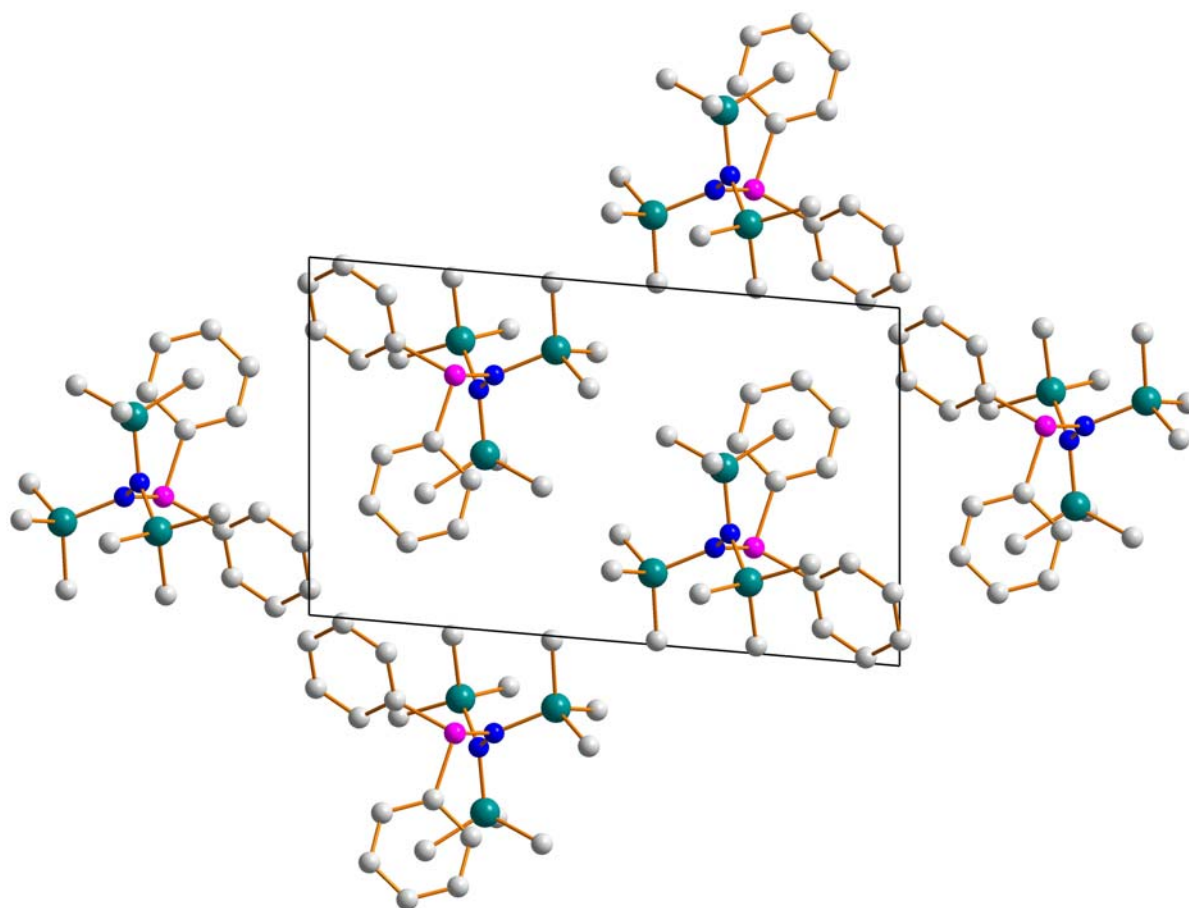


*N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Einheitszelle, diese Moleküle entsprechen Isomer **B** (Abbildung 9). Eine perspektivische Aufnahme von (**1**) zeigt Abbildung 11. In Übereinstimmung zu den durchgeführten Rechnungen weist das Molekül eine gestaffelte Konformation (Abbildung 12) mit den beiden senkrecht aufeinander stehenden Ebenen P1-N1-Si1-N2 und N1-N2-Si2-Si3 auf ( $\angle P1-N1-N2-Si2 = 89.35^\circ$ ). Unseren Rechnungen zu Folge weist die Rotation um P-N1 Achse eine sterische Hinderung von circa 10 kcal/mol auf.

**Tabelle 7** Kristallographische Daten

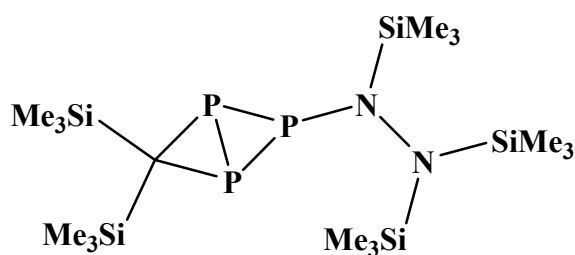
	(1)	(2)	(4)	(5)
Formel	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> ClN <sub>2</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>86</sub> Mg <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> P <sub>1</sub> S <sub>1</sub> Si <sub>3</sub>
M	432.77	391.11	1053.35	464.83
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	9.0109(7)	15.581(1)	13.669(3)	8.8653(1)
<i>b</i> , Å	9.3520(8)	9.2489(8)	27.625(6)	37.6480(4)
<i>c</i> , Å	15.344(1)	16.215(1)	15.347(3)	16.0046(2)
$\alpha$ , Grad	84.454(1)	90	90	90
$\beta$ , Grad	85.441(2)	110.908(8)	98.47(3)	93.2525(4)
$\gamma$ , Grad	81.534(2)	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1270.15(18)	2182.8(3)	5731.9(2)	5333.10(11)
<i>Z</i>	2	4	4	8
$\rho_{\text{calc.}}$ , g/cm <sup>-3</sup>	1.132	1.190	1.221	1.158
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.259	0.412	0.371	0.326
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> , K	193	200	200	200
ges.Reflexe	5442	10197	83838	43715
unabh. Reflexe	2807	2838	13116	7350
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.019	0.094	0.097	0.081
beob.Reflexe	2451	1573	9196	4734
<i>F</i> (000)	468	840	2264	2000
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup>	0.0375	0.0394	0.0509	0.0476
w <i>R</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.1024	0.0802	0.1408	0.1198
GooF	1.044	0.78	1.04	1.04
Anz. Param.	253	199	532	505

<sup>a</sup> endgültige *R* [*F* > 2 $\sigma$ (*F*)], <sup>b</sup> *R* Indices (für alle Daten)



**Abbildung 9** Einheitszelle von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) (ohne H-Atome) Blick entlang der x-Achse

Das Phosphoratom in (**1**) befindet sich in trigonal-pyramidaler Umgebung, die Bindungswinkel am P-Atom liegen zwischen  $103^\circ$  und  $109^\circ$ . Im Gegensatz zu den beiden P-C Bindungslängen (1.822(3), 1.838(3) Å) ist die experimentell bestimmte P-N Bindung mit einer Länge von 1.704(2) Å geringfügig kürzer als eine typische P-N-Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov.}}$  1.80 (1.76) Å)<sup>35</sup> ist allerdings vergleichbar mit der P-N-Bindung im 1,2,3-Trisphoshabicyclo[1.1.0] Butan ( $(\text{TMS})_2\text{NN}(\text{TMS})\text{P-P-P-C}(\text{TMS})_2$ ) [1.707(3) Å] (siehe Abbildung 10).<sup>34</sup>



**Abbildung 10** Struktur von 1,2,3-Trisphoshabicyclo[1.1.0] Butan

**Tabelle 8** Ausgewählte exp. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **(1)**

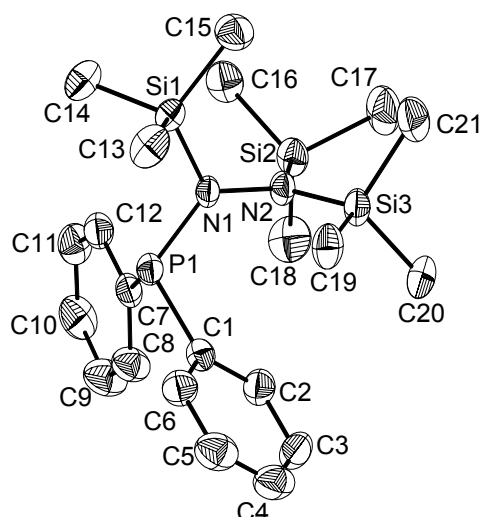
P1–N1	1.704(2)	Si1–N1	1.768(2)
P1–C7	1.838(3)	Si2–N2	1.760(2)
P1–C1	1.822(3)	Si3–N2	1.762(2)
N1–N2	1.476(3)	Si1–C15	1.849(3)
N1–P1–C1	107.6(1)	N1–Si1–C15	109.3(1)
N1–P1–C7	109.2(1)	N1–Si1–C14	111.5(1)
C1–P1–C7	102.9(1)	N1–Si1–C13	111.7(1)
N2–N1–P1	126.4(2)	N2–Si2–C16	112.4(1)
N2–N1–Si1	122.0(2)	N2–Si2–C18	112.6(1)
P1–N1–Si1	111.4(1)	N2–Si2–C17	109.5(1)
N1–N2–Si2	117.1(2)	N2–Si3–C19	111.9(1)
N1–N2–Si3	119.8(2)	N2–Si3–C20	110.6(1)
Si2–N2–Si3	122.9(1)	N2–Si3–C21	114.2(1)

Die P-N-Bindung ist um *ca.* 0.12 Å bzw. 0.06 Å kürzer als die P-C und die N-Si-Bindung (Tabelle 8). Das  $\sigma$ -Bindungssystem entlang der P1-N1-N2 Achse ist zwischen P1 und N1 stark polarisiert, zwischen N1 und N2 nahezu ideal kovalent und entspricht mit einer Bindungslänge von 1.476(3) Å einer typischen N-N-Einfachbindung (Tabelle 8).

**Tabelle 9** Ausgewählte exp. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **(2)**

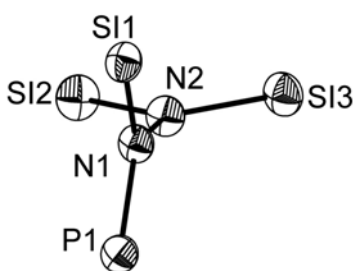
P–N1	1.683(3)	Si1–N1	1.782(3)
P–C1	2.134(2)	Si2–N2	1.753(3)
P–C1	1.840(5)	Si3–N2	1.767(3)
N1–N2	1.472(4)	Si3–C13	1.853(5)
Cl–P–N1	106.4(1)	N1–Si1–C7	110.5(2)
Cl–P–C1	97.5(2)	N1–Si1–C8	111.3(2)
N1–P–C1	103.1(2)	N1–Si1–C9	109.2(2)
P–N1–Si1	131.9(2)	N2–Si2–C10	111.5(2)
P–N1–N2	110.5(2)	N2–Si2–C11	111.9(2)
Si1–N1–N2	117.5(2)	N2–Si2–C12	108.3(2)
Si2–N2–Si3	125.2(2)	N2–Si3–C13	112.9(2)
Si2–N2–N1	118.0(2)	N2–Si3–C14	108.2(2)
Si3–N2–N1	116.6(2)	N2–Si3–C15	111.1(2)

Die berechneten Partialladungen der Natürlichen Bindungsorbitalanalyse (NBO)<sup>36</sup> betragen  $Q_{P1} = +1.09 e$  am Phosphor,  $Q_{N1} = -1.04 e$  am benachbarten Stickstoff und  $Q_{N2} = -1.18 e$  am zweiten Stickstoffatom (Tabelle 10). Substituiert man die Phenylgruppen am Phosphor sukzessive durch Chlor, so steigt erwartungsgemäß die positive Partialladung am Phosphor ( $Q_{P1} = +1.22 e$  (**2**)  $Q_{P1} = +1.21 e$  (**3A**) bzw.  $+1.18 e$  (**3B**)), während die negative Ladung am benachbarten Stickstoff N1 weiter sinkt ( $Q_{N1} = -1.12 e$  (**2**)  $Q_{N1} = -1.16 e$  (**3B**) bzw.  $-1.14 e$  (**3A**)). Das *cis*-Isomere **B** von (**3**) weist dabei geringere Polaritätsunterschiede entlang der P–N–N-Gruppierung auf als im Isomer **A**.



**Abbildung 11** ORTEP Darstellung von (1). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K (ohne H Atome).

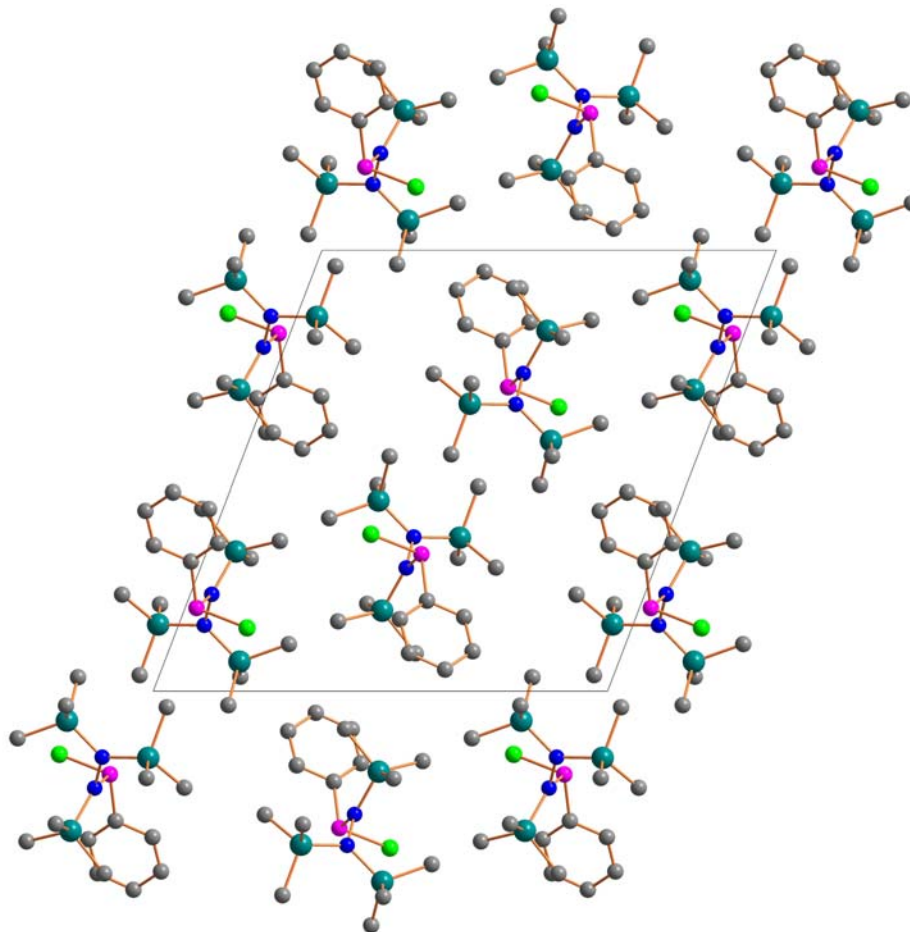
Die nahezu planare Umgebung der beiden Stickstoffatome ( $\angle \text{Si2-N2-N1-Si3} = 174.9^\circ$ ,  $\angle \text{Si1-N1-P1-N2} = 174.7^\circ$ ; alle N-N-X Winkel liegen zwischen  $117 - 122^\circ$ , X = P, Si; Tabelle 8, Tabelle 9) ist eine weitere bemerkenswerte Eigenheit. Durch NBO-Analysen konnte gezeigt werden, dass das freie Elektronenpaar an beiden Stickstoffatomen der Hydrazineinheit jeweils in einem reinen p-Atomorbital lokalisiert ist. Beide einsame Elektronenpaare stehen also senkrecht aufeinander (Abbildung 12). Infolgedessen kann das p-Elektronenpaar am N1 gut delokalisiert werden, dies konnte durch Untersuchung der intramolekularen Wechselwirkungen (nicht kovalente Effekte) bestätigt werden.



**Abbildung 12** Illustration der beiden Ebenen von (1) (ohne H Atome).

Wie bereits angedeutet, gibt es zwei signifikante Wechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar am N1 und den beiden nicht besetzten, lokalisierten antibindenden  $\sigma^*(\text{P-C})$  Orbitalen (P1-C7 und P1-C18, siehe Abbildung 14). Ferner kann das freie Elektronenpaar des Phosphors mit dem unbesetzten  $\sigma^*(\text{N-N})$  Orbital wechselwirken. Diese intramolekularen  $\text{LP(N)} \rightarrow \sigma^*(\text{P-R})$  und  $\text{LP(P)} \rightarrow \sigma^*(\text{N-N})$  Donor-Acceptor-Wechselwirkungen (R = C<sub>phenyl</sub>, Hyperkonjugation, *ca.* 8-13 kcal/mol, Tabelle 10) verur-

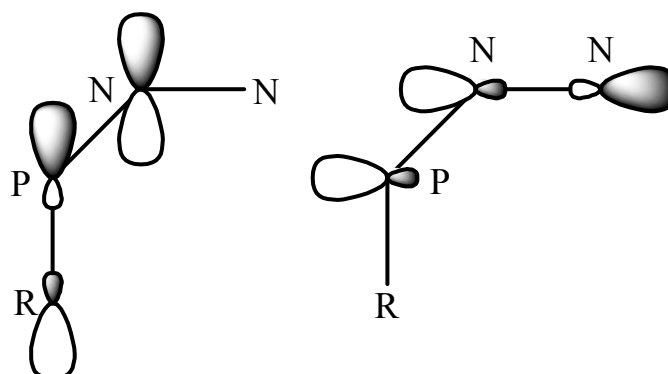
sachen die relativ kurze P-N-Bindung durch eine geringe  $\pi$  Wechselwirkung. Strukturen mit ähnlich kurzen P-N Abständen wurden bereits bei einer Serie von Amino-Iminophosphanen beobachtet ( $R_2N-P=N-R'$ ).<sup>11</sup> Die Delokalisation der  $\pi$  Elektronen ist vermutlich für die kurze P-N Bindung und die co-planare Anordnung der  $R_2N$  und  $PNR'$  Einheiten verantwortlich.



**Abbildung 13** Festkörperstruktur von  $PhP(Cl)N(TMS)N(TMS)_2$  (**2**) (Blick entlang der y-Achse; ohne H-Atome)

Das durch Sublimation erhaltene  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylchlorophosphan,  $PhP(Cl)N(TMS)N(TMS)_2$ , (**2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 13). Im Gegensatz zu (**1**) entspricht die Molekülstruktur von (**2**) dem Isomer vom Typ **A** (Abbildung 8). Nichtsdestotrotz weist Struktur (**2**) starke Übereinstimmung mit (**1**) auf: (i) eine gestaffelte Konformation mit zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen (Abbildung 12) ( $\angle P-N1-N2-Si3 = 88.3^\circ$ ), (ii) beide Stickstoffatome befinden sich in idealer planarer Umgebung ( $\Sigma\angle(N1) = 359.95^\circ$ ,  $\Sigma\angle(N2) = 359.8^\circ$ ) und (iii) ein verkürzter P-N Abstand von  $1.683(3) \text{ \AA}$ , der sogar um  $0.021 \text{ \AA}$  kürzer ist, als der entsprechende P-N-Abstand in Molekül (**1**). Dieser Wert legt eine Bindungsordnung zwischen eins und zwei nahe. Zum Vergleich: die Summe

der Kovalenzradien in einer P-N-Einfachbindung liegen bei 1.8 Å, die einer P=N-Doppelbindung bei 1.52 Å.<sup>35</sup>



**Abbildung 14** Intramolekulare Donor–Acceptor Wechselwirkung bei (1), (2), (3), (5), (6), (7) und (8):

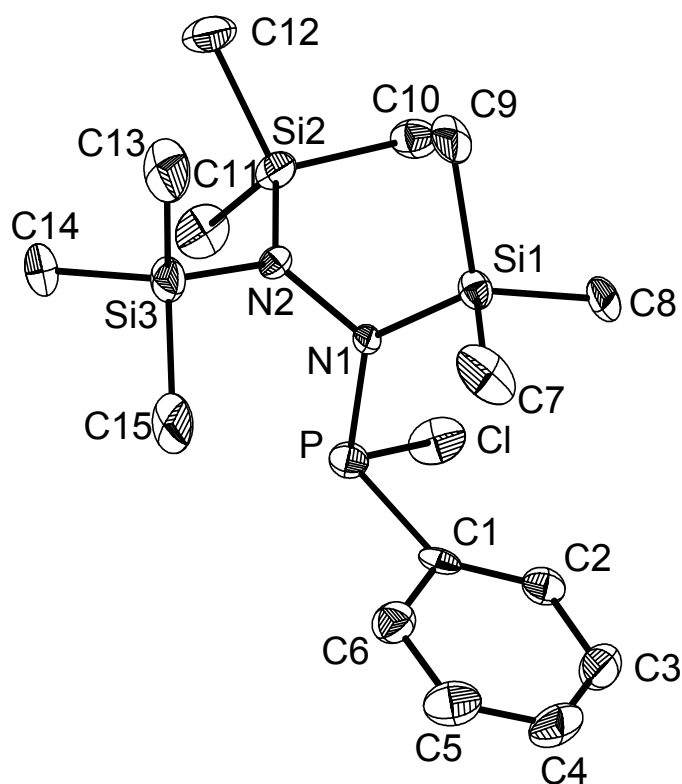


Ein typischer Vertreter einer P-N- $\pi$ -Bindung stellen Verbindungen des Typs R-P=N-R' mit P-N-Abständen von 1.475(8) Å (R = AlCl<sub>4</sub>, R' = Aryl)<sup>13b</sup> und 1.619(2) Å (R = 'Bu<sub>2</sub>P, R' = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dar.<sup>37</sup>

Trotz Übereinstimmung in der Molekülstruktur zwischen (1) und (2) sind dennoch geringfügige Unterschiede zu beobachten: (i) in Molekül (2) sind durch die Substitution von Phenyl durch Chlor alle Phosphorbindungen stärker polarisiert (ii) die Hybridisierung am Phosphoratom in (2) hat sich geändert: das einsame Elektronenpaar am Phosphor weist stärkeren s-Charakter auf als bei (1) ((1): sp<sup>1.31</sup> vs. (2): sp<sup>0.73</sup>, Tabelle 10), während alle anderen Bindungen zu den benachbarten Atomen stärkeren p-Charakter aufweisen. Deshalb sind die Winkel um den Phosphor verkleinert (z.B. in (3) C1–P–Cl = 97.45(16) °). Aufgrund des erhöhten p-Charakters der umliegenden Bindungen verstärken sich die Wechselwirkungen des p-ähnlichen einsamen Elektronenpaars am N1 mit den nicht besetzten  $\sigma^*(\text{P–Cl})$  Orbital (Energiegewinn 24 kcal/mol, siehe Tabelle 10), dies hat eine Schwächung der P-Cl Bindung und eine Verstärkung der P-N Bindung zur Folge.

Im Einklang mit dieser starken Donor-Acceptorwirkung steht der relativ große P-Cl Abstand von 2.134(2) Å (zum Vergleich: PCl<sub>3</sub> 2.043(3) Å), was auf den zuvor erwähnten Ladungstransfer in das  $\sigma^*(\text{P–Cl})$  Bindungsorbital hinweist.<sup>38,39</sup> Außerdem hat sich die Position des einsamen Elektronenpaars am Phosphor geändert (nahezu parallel zur N1-Si1  $\sigma$  Bindung, Abbildung 14 und Abbildung 15), folglich findet jetzt eine Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem nicht besetzten  $\sigma^*(\text{N1–Si1})$  Orbital anstelle des  $\sigma^*(\text{N–N})$  Orbitals statt. Beide Effekte (stärkere Polarisierung und höherer p-Charakter des

Phosphor-Elektronenpaars) tragen durch Übertragung von  $\pi$ -Elektronendichte zur Verkürzung des P-N Abstandes bei (siehe Abbildung 14).



**Abbildung 15** ORTEP Darstellung von (2), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K (ohne H Atome)

Von Verbindung (3) konnten keine Kristalle erhalten werden, die angegebenen Daten sind nur berechnet (Tabelle 6). Da die für (1) und (2) kalkulierten Daten gut mit den experimentell bestimmten Daten übereinstimmen, ist anzunehmen, dass die Rechnungen zu Molekül (3) ähnlich gute Werte liefern. Gemäß den Berechnungen, sowie den experimentell ermittelten Daten können folgende strukturelle Trends für Hydrazinophosphane gefunden werden: (i) die Abstände P-N und N-N verringern sich von (1) zu (3) und zwischen Isomer **A** und **B**, während die N1-Si1 Bindung verlängert wird; (ii) die Winkel verändern sich nicht stark in den Spezies (1), (2) und (3), zu beachten ist allerdings, dass der N-N-P Winkel in Isomer **B** circa  $17^\circ$  größer ist als in Isomer **A**.

Die Abnahme der P-N- und N-N-Bindungslänge kann mit einer Zunahme der intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkung in der Reihe von **(1)** bis **(3)** begründet werden, was den  $\pi$ -Charakter entlang der N-P-Einheit erklärt. Die beiden unterschiedlichen P-Cl-Bindungslängen in **(3)** stehen gut im Einklang mit der unterschiedlichen Größe der p-LP(N)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{P-Cl})$  Donor-Acceptor-Wechselwirkung. Je größer die Wechselwirkung, desto größer auch der P-Cl-Abstand (Tabelle 6, Tabelle 10).

**Tabelle 10** Zusammenfassung der Ergebnisse der NBO Analyse von **(1)**, **(2)** und **(3)** (Ladungen in  $e$ , LP(X)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{YZ})$  Donor- Acceptor- Wechselwirkung in kcal/mol)<sup>a,b,c</sup>

	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)a</b>	<b>(3)b</b>
$Q_{\text{P}}$	+1.093	+1.221	1.208	1.175
$Q_{\text{N1}}$	-1.043	-1.119	-1.157	-1.137
$Q_{\text{N2}}$	-1.179	-1.204	-1.244	-1.234
$Q_{\text{L1}}^{\text{a}}$	-0.372	-0.458	-0.397	-0.400
$Q_{\text{L2}}^{\text{a}}$	-0.388	-0.412	-0.368	-0.335
$\text{sp}^{\lambda}$ LP(P), $\lambda =$	1.19	0.73	0.45	0.51
$\sigma(\text{PN}): c(\text{P})^2 / c(\text{N})^2$ in %	25.7 / 74.3	22.7 / 77.3	23.5 / 76.5	24.1 / 75.9
LP(N1) $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{PL1})$	7	2	23	27
LP(N1) $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{PL2})$	6	24	7	6
LP(P1) $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{N1N2})$	10	<0.5	<0.5	8
LP(P1) $\rightarrow$ $\sigma^*(\text{N1Si})$	<0.5	9	7	6

<sup>a</sup> für **(1)** L1 = L2 = C, für **(2)** L1 = C, L2 = Cl und für **(3)** L1=L2 = Cl;

<sup>b</sup> für **(1)** und **(2)** wurden die experimentellen und für **(3)** wurden die berechneten Strukturdaten für die NBO Analyse verwendet.

<sup>c</sup> LP = freies Elektronenpaar

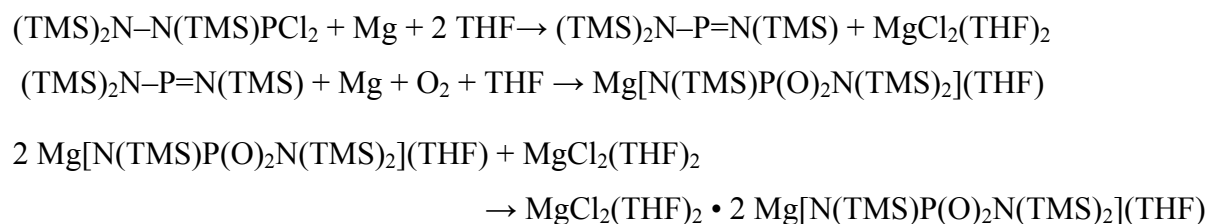


### 3.3 Reaktion mit Mg

In einem weiteren Experiment wurde die Reaktion von *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan (**3**) mit elementarem Magnesium in siedendem THF studiert. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten ein Resonanzsignal bei 130 ppm und eine ganze Serie von Signalen im Bereich von 300 bis 370 ppm. Das Signal mit der stärksten Intensität bei 326 ppm konnte der Spezies (TMS)NPN(TMS) zugeordnet werden.<sup>8,9b,40</sup> Das Signal bei 130 ppm weist auf die Bildung des Moleküls (TMS)<sub>2</sub>N–N=P–Cl (vgl. 138.6 ppm für Aryl–N=P–Cl) hin.<sup>13b</sup>

Mit zunehmender Reaktionszeit nahm die Anzahl von Resonanzsignalen im Bereich um 0 ppm (+/- 10 ppm) zu, was die Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen belegt. Das Signal bei -9 ppm ist auf die Bildung des Anions [(TMS)NP(O)<sub>2</sub>N(TMS)]<sup>2-</sup> zurückzuführen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus einem THF/Hexan-Gemisch erhielt man eine farblose kristalline Spezies. Einkristallröntgenstrukturanalysen zusammen mit <sup>31</sup>P-NMR- sowie Raman- und massenspektroskopischen Experimenten zeigten die Bildung eines Doppelsalzes MgCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> • 2 Mg[N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>](THF) (**4**). Das Anion [[N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>] konnte mit Hilfe von FAB<sup>-</sup> Massenspektroskopie-Experimenten, die mit Kristallen durchgeführt wurden, eindeutig dokumentiert werden.

Da die Bildung von (TMS)NPN(TMS) im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment nachgewiesen wurde, ist folgende Reaktionssequenz zur Bildung des Doppelsalzes (**4**) denkbar:



#### Gleichung 4

Vermutlich ist der erste Schritt dieser Reaktionssequenz eine Chloridabstraktion, gefolgt von einem Elektronentransfer, der vom Magnesium initiiert ist. Die Umlagerung des entstandenen (TMS)<sub>2</sub>N–N(TMS)–PCl<sup>-</sup> Anion (**3\_1\_an**) zum (TMS)N–P–N(TMS) + Cl<sup>-</sup> (**3\_2\_an**) ist ein exergonischer Prozess (-57.3 kcal/mol) mit einer geschätzten Aktivierungsenergie von circa 2 kcal/mol (**TS\_an**, Tabelle 11, Abbildung 61). Das entstehende Iminoaminophosphan ist leicht zu oxidieren, dies geschieht durch in der Lösung vorhandenen Sauerstoff, der sowohl von MgO, als auch vom Lösungsmittel THF, das sich beispielsweise unter MgCl<sub>2</sub>-Katalyse zersetzen kann,<sup>41</sup> stammt.

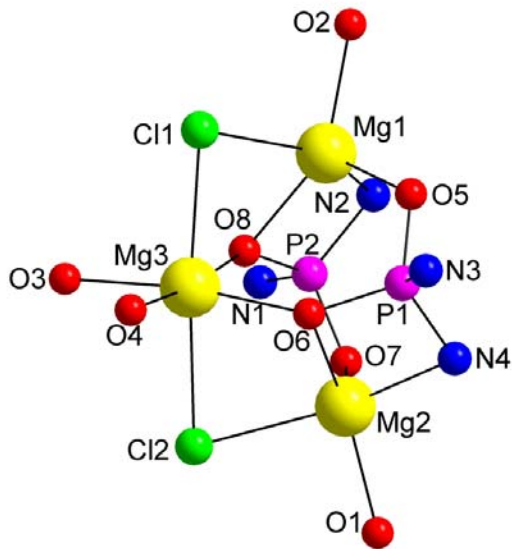
**Tabelle 11** Relative (kcal/mol) Energien aller betrachteten Spezies [Voll optimiert mit B3LYP/6-31G(d)<sup>a</sup>]

Spezies	$\Delta E$	$\Delta E(\text{LB})^b$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
<b>3a</b>	0.0	0.00	0.0	0.0
<b>3b</b>	2.3	2.33	2.5	4.0
<b>3_1r</b>	34.6	35.68	34.3	33.5
<b>3_2a</b> + TMS-Cl	-5.3	-3.01	-6.5	-20.6
<b>3_2b</b> + TMS-Cl	16.9	19.84	15.4	0.7
<b>3_2c</b> + TMS-Cl	20.3	23.72	18.8	3.7
<b>3_2d</b> + TMS-Cl				
<b>3_2r</b> + TMS-Cl	7.4	5.13	5.5	-8.7
<b>3_3a</b> + 2 TMS-Cl	-1.9	1.75	-4.2	-31.4
<b>3_3b</b> + 2 TMS-Cl	27.1	20.13	24.3	-3.8
<b>3_3c</b> + 2 TMS-Cl	-3.6	1.47	-6.2	-33.5
<b>3_3r</b> + 2 TMS-Cl	41.1	43.70	37.4	10.2
TS1	10.0	9.94	9.4	12.1
TS2a	47.0	47.46	39.4	45.4
TS2b	42.4	44.67	41.6	42.8
TS3 + TMS-Cl	27.9	30.50	25.4	10.6
TS4 + TMS-Cl	33.3	34.47	30.6	16.4
TS5 + TMS-Cl	22.7	24.92	20.3	6.8
TS6 + TMS-Cl	42.2	48.26	40.0	25.7
TS7 + TMS-Cl	49.0	53.02	46.4	32.4
TS8 + TMS-Cl	35.0	38.89	33.0	19.8
TS9	34.6	35.76	33.7	35.5
TS10	47.9	48.68	47.1	48.4
TS11 + TMS-Cl	57.0	54.71	53.9	40.1
TS12 + 2 TMS-Cl	63.0	66.66	58.6	31.5
TS13 + 2 TMS-Cl	63.2	59.46	58.5	31.4
TS14 + 2 TMS-Cl	50.3	53.84	46.8	21.2
<b>3_1_an</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>3_2_an</b>	-56.7	-63.8	-56.1	-57.3
<b>TS_an</b>	2.6	1.3	1.5	1.9

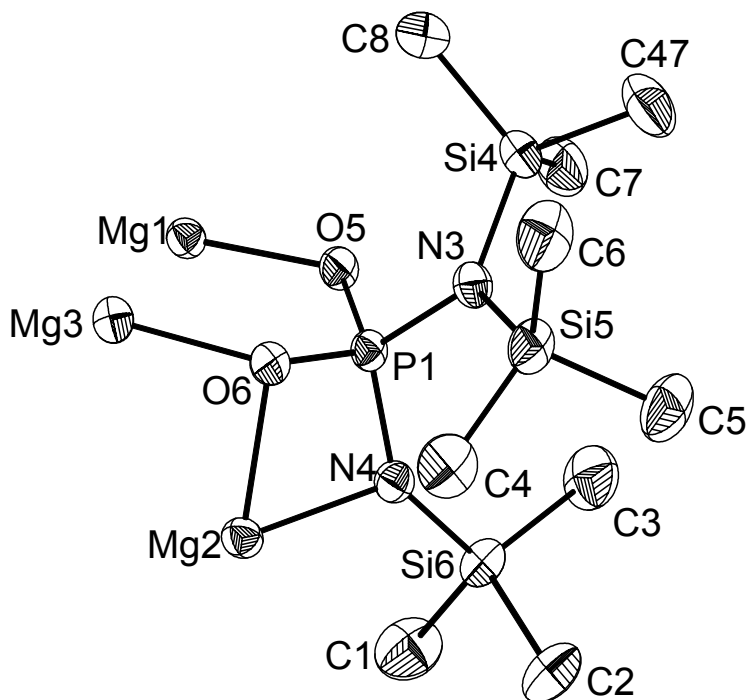
<sup>a</sup>  $\Delta E$  relative (von **3a** oder **3\_1\_an**) Energien bei 0 K ohne ZPE Korrektur;<sup>b</sup> LB = erweiterter Basissatz: B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)

MgCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> • 2 Mg[N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>](THF) (**4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* mit vier Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 16, Tabelle 12). Formal besteht (**4**) aus zwei Mg[N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>](THF)-Einheiten, die über eine MgCl<sub>2</sub>(THF)-Gruppe über die beiden Chlorid-Anionen verbrückt sind. Weiterhin koordiniert ein Sauerstoffatom jedes [N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dianions die MgCl<sub>2</sub>(THF)-Gruppierung, wodurch für das Magnesiumatom Mg3 (Abbildung 18, Tabelle 12) eine verzerrt oktaedrisch Umgebung entsteht. Im Gegensatz dazu befinden sich die beiden anderen Magnesiumatome in einer stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Umgebung, die durch einen Chlor-, einen (Imido-) Stickstoff- und drei Sauerstoff-Liganden (ein O vom THF, zwei stammen von den beiden [(TMS)NP(O)<sub>2</sub>N(TMS)]<sup>2-</sup>-Anionen) aufgespannt wird. Die beiden, nahezu trigonal

planar koordinierten, Amino-Stickstoffatome (N1, N3) sind an der Komplexierung nicht beteiligt.

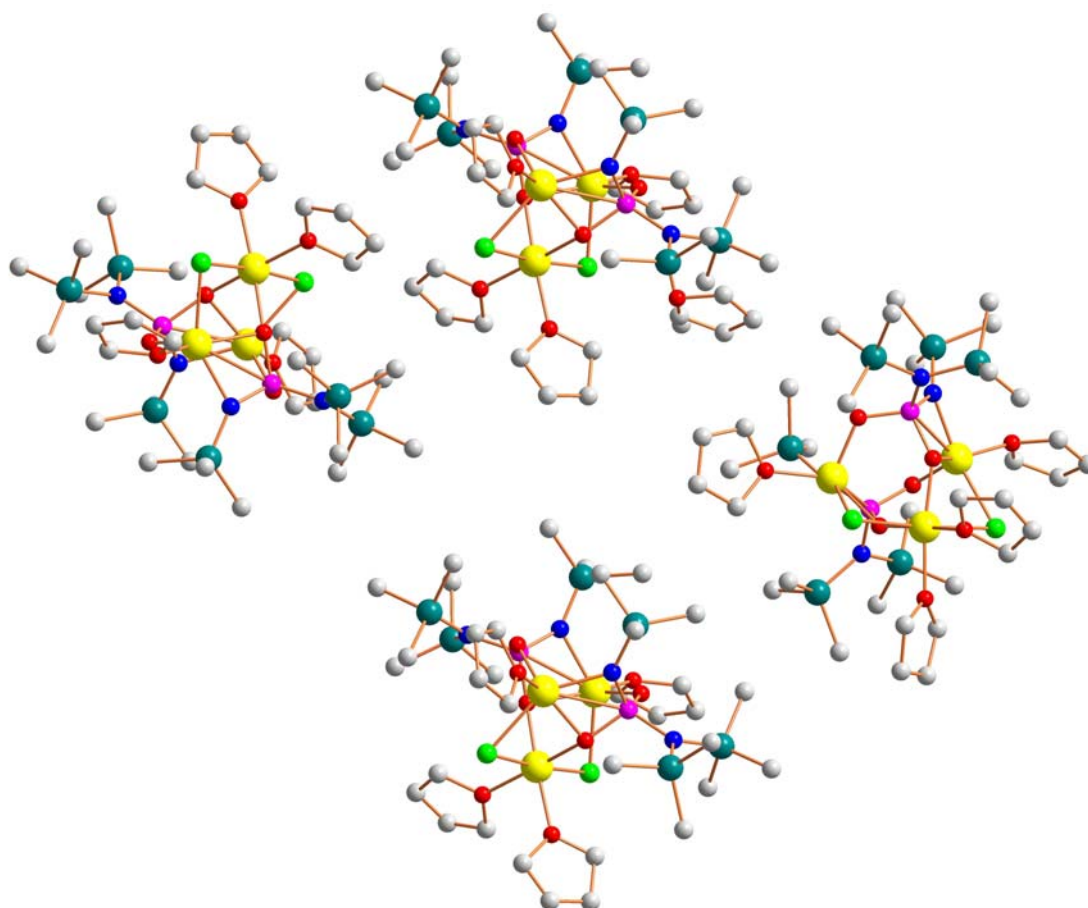


**A**



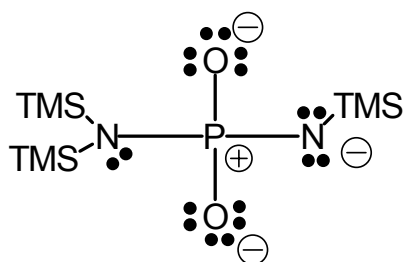
**B**

**Abbildung 16** A: Cluster (4); alle C und H Atome sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit weggelassen; B: ORTEP Darstellung des  $[(\text{TMS})_2\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})]^{2-}$  Dianions und Koordination der drei  $\text{Mg}^{2+}$  Kationen. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K



**Abbildung 17** Einheitszelle von Cluster (4) (ohne H-Atome)

Das Amino-Imidophosphonat-Dianion stellt einen neuen Typ Dianion mit tetragonal koordiniertem Phosphor dar, die beiden P-N-Bindungen unterscheiden sich signifikant ( $d(\text{P}_1\text{-N}_4(\text{TMS})) = 1.594(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P}_1\text{-N}_3(\text{TMS})_2) = 1.681(2) \text{ \AA}$ , Tabelle 12, Abbildung 17); d.h. die Bindung zwischen Imido-Stickstoff und Phosphor besitzt einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter, während die Bindung des Phosphors zum Amino-Stickstoff Einfachbindungscharakter besitzt. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen besitzen mit Längen um  $1.55 \text{ \AA}$  deutliche Doppelbindunganteile [vgl. P-O-Einfachbindung ( $1.76 \text{ \AA}$ ) und einer P=O-Doppelbindung ( $1.48 \text{ \AA}$ )].<sup>35</sup> Die gemäß NBO-Analysen energetisch günstigste Lewis-Formel ist in Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18** Die gemäß NBO-Rechnungen günstigste Lewis-Darstellung von  $[(\text{TMS})_2\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})]^{2-}$

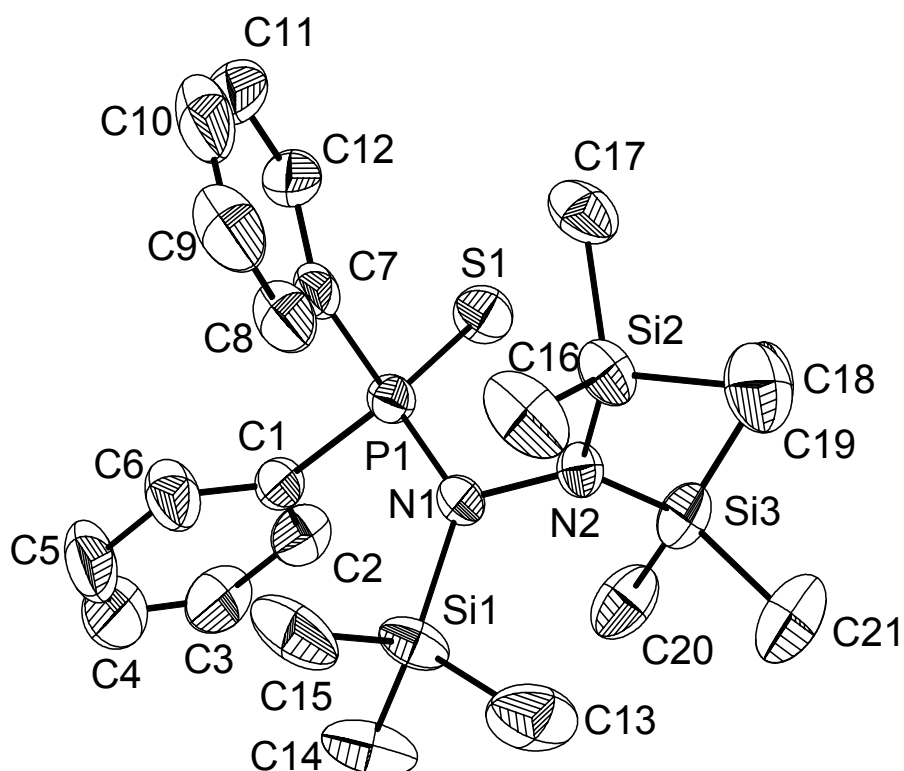
In jüngster Zeit wurden intensive Anstrengungen unternommen, um Imido-  $[\text{NR}]^{2-}$  (R = H, Alkyl, Aryl) Analoga der bekannten Oxo-Anionen wie  $[\text{PO}_4]^{3-}$  zu präparieren und zu charakterisieren.<sup>42</sup> Die Imidogruppe ist isoelektronisch mit dem Oxidation  $[\text{O}]^{2-}$ . Ersetzt man einen oder mehrere Oxo-gruppen durch die Imidogruppe, so erhält man oft Polyanionen, z.B. Tetra-  $([\text{P}(\text{NR})_4]^{3-})^{43}$  oder Diimidophosphationen.<sup>44</sup> Kürzlich berichteten Chivers und Mitarbeiter über die Bildung eines Tetraimidophosphat- Komplexes, der  $\text{M}_2\text{O}_3$  Ringe (M = Li, K) enthielt.<sup>45</sup>

**Tabelle 12** Ausgewählte exp. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für (4)

P1–N3	1.681(2)	P1–O5	1.526(2)
P1–N4	1.594(2)	P1–O6	1.550(2)
P2–N1	1.686(2)	P2–O7	1.521(2)
P2–N2	1.589(2)	P2–O8	1.553(2)
N3–Si4	1.767(2)	N4–Si6	1.693(2)
N3–Si5	1.762(2)	N4–Mg2	2.106(2)
O6–Mg2	2.137(2)	O6–Mg3	2.041(2)
O5–Mg1	1.960(2)	O7–Mg2	1.964(2)
Mg2–Cl2	2.460(1)	Mg3–Cl2	2.552(1)
Mg1–Cl1	2.473(1)	Mg3–Cl1	2.524(1)
N1–P2–N2	112.1(1)	O5–P1–O6	108.49(9)
N3–P1–N4	113.0(1)	O5–Mg1–O8	114.26(8)
Cl1–Mg1–N2	147.29(7)	O5–Mg1–O2	103.00(8)
Cl1–Mg3–Cl2	175.01(4)	O8–Mg1–N2	70.18(7)
Cl2–Mg2–N4	146.78(7)	O2–Mg1–O8	142.75(8)

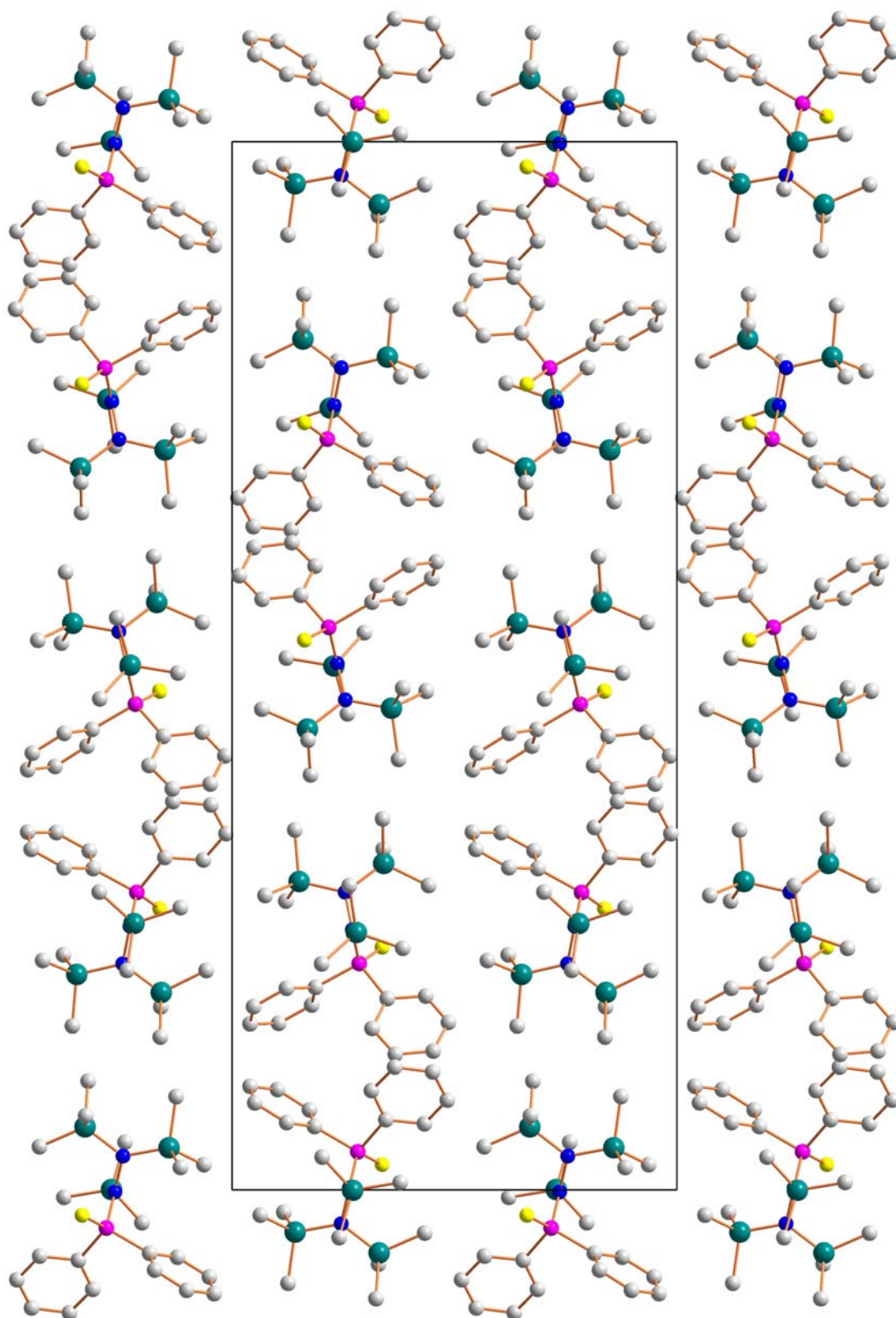
### 3.4 Reaktionen mit Schwefel und Selen

*N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**) kann bei Raumtemperatur mit elementarem Schwefel oder Selen leicht zu den Phosphor(V)-Spezies (**5**)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , und (**6**)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  oxidiert werden.<sup>9a</sup> Das farblose Rohprodukt, daß in Ausbeuten von mehr als 95% anfällt, kann leicht durch Sublimation gereinigt werden.



**Abbildung 19** ORTEP Darstellung von (**5**), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K (ohne H Atome)

(**5**)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit acht Molekülen pro Einheitszelle. Abbildung 19 zeigt die Molekülstruktur von (**5**). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von (**5**) zeigte, dass das Molekül  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  eine zu (**1**) und (**2**) ähnliche Struktur aufweist. Die Spezies weist eine verzerrte trigonal-planare Geometrie um das zentrale Stickstoffatom auf. Die N-Si- und P=S-Bindungen befinden sich in *trans*-Position zur N-P Bindung, was in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Daten des Dimethyl(thio)[(trimethylsilyl)amino]phosphans steht.<sup>46</sup>



**Abbildung 20** Festkörperstruktur von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**5**) (Blick entlang x-Achse; ohne H-Atome)

Die Bindungsabstände P-N, N-N und Si-N verändern sich nicht signifikant durch die Oxidation (vgl.  $d(\text{P-N}) = 1.704(2)$  (**1**) vs.  $1.696(3)$  Å (**5**) Tabelle 8 und Tabelle 13) und der P=S Abstand ist mit  $1.937(1) - 1.940(1)$  Å geringfügig länger als erwartet (vgl.  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P=S}) =$

1.91 Å).<sup>35</sup> Diese Verlängerung der Bindung ist auf intramolekulare Wechselwirkungen des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der P=S-Bindung zurückzuführen. (Tabelle 13, Abbildung 14).

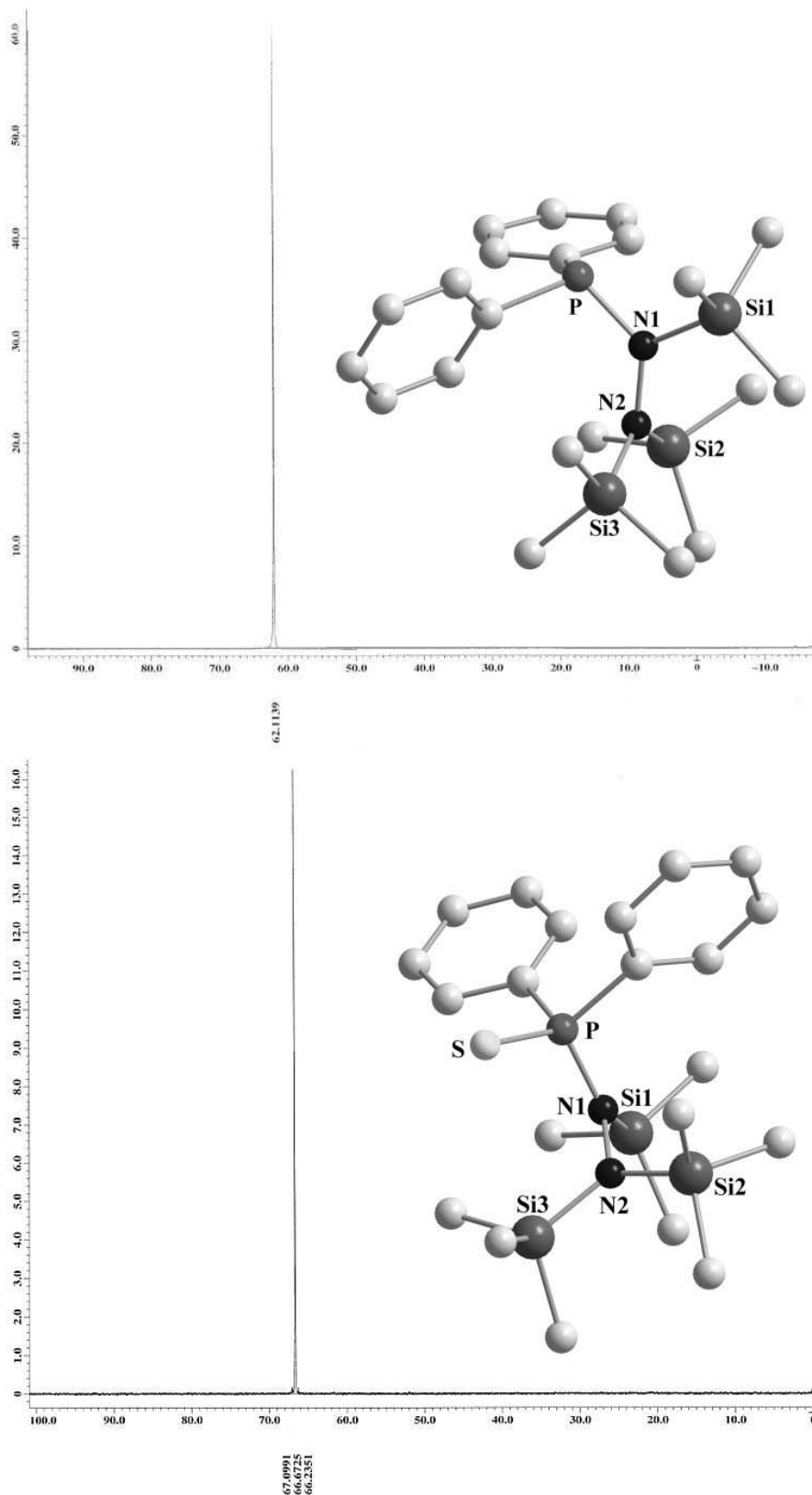
**Tabelle 13** Ausgewählte exp. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **(5)**

S1–P1	1.937(1)	S2–P2	1.940(1)
P1–N1	1.696(3)	P2–N3	1.693(3)
P1–C1	1.814(3)	P2–C22	1.816(3)
P1–C7	1.822(3)	P2–C28	1.830(3)
N1–N2	1.483(4)	N3–N4	1.485(4)
Si1–N1	1.790(3)	Si4–N3	1.798(3)
Si2–N2	1.755(3)	Si5–N4	1.756(3)
Si3–N2	1.767(3)	Si6–N4	1.772(3)
S1–P1–N1	115.5(1)	S2–P2–N3	115.5(1)
S1–P1–C1	111.4(1)	S2–P2–C22	111.51(1)
S1–P1–C7	109.9(1)	S2–P2–C28	110.3(1)
N1–P1–C1	105.2(2)	N3–P2–C22	104.7(2)
N1–P1–C7	110.2(1)	N3–P2–C28	109.6(2)
P1–N1–N2	114.9(2)	P2–N3–N4	114.8(2)
P1–N1–Si1	129.2(2)	P2–N3–Si4	129.7(2)
Si1–N1–N2	115.7(2)	Si4–N3–N4	115.3(2)

Die Oxidationsreaktionen von **(2)** und **(3)** mit Schwefel und Selen laufen, im Gegensatz zu den Reaktionen von **(1)**, nicht quantitativ ab. Auch nach 36 Stunden erhitzen in siedendem THF erhält man nur geringe Mengen der erwarteten Produkte, wie <sup>31</sup>P-NMR Messungen und massenspektrometrische Untersuchungen zeigen. Den <sup>31</sup>P-NMR Experimenten zu Folge erhält man nur zwischen 5 % (**(7)**: PhPCl(S)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>) und 20 % (**(8)**: PhPCl(Se)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>) der erwarteten oxidierten Phosphor(V) Verbindungen. Durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> können die Ausbeuten geringfügig erhöht werden (auf 10 bis 30 %), dies ist auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Analog zu Arbeiten von Cowley, der versuchte, durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> Kationen aus R<sub>2</sub>NPCl (R = *t*Bu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si) darzustellen, ist es nicht gelungen, kationische Spezies zu generieren.<sup>47</sup>

Für Reste R = Me<sub>2</sub>N oder TMS wird Chloridabstraktion beobachtet,<sup>47</sup> dennoch konnten die Bildung von Phosphenium-Kationen in der Reaktion von **(2)** mit AlCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment nicht nachgewiesen werden.





**Abbildung 21**  $^{31}\text{P}$ -NMR: Vergleich von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) und  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**5**)

Die Oxidation der Spezies (**1**) zeigt nur einen geringen Effekt auf die Resonanzsignale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment ((**5**) und (**6**), Tabelle 5 (**1**)→(**5**)  $\Delta\delta^{31}\text{P} = 5.3$ , (**1**)→(**6**)  $\Delta\delta^{31}\text{P} = 4.9$ ; siehe Abbildung 21), die Oxidationsprodukte von (**2**) ((**7**) und (**8**)) zeigen mit  $\Delta\delta^{31}\text{P} = -53.9$

und  $-60.5$  ppm deutliche Verschiebungen der Signale. Die Unterschiede in den Verschiebungen sind auf die verstärkte Abschirmung des Phosphors durch den Phenyl-Rest zurückzuführen.

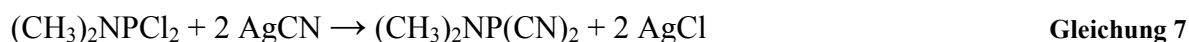
Die Oxidation von *N,N,N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan (**3**) mit Schwefel oder Selen ist unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht gelungen. Da (**3**) thermisch instabil im Bezug auf die langsame Freisetzung von TMS-Cl ist, wurde im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment eine Reihe von Reaktionsprodukten nachgewiesen; je länger die Reaktionszeit betrug, desto mehr Signale sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment zu erkennen. Wird versucht, das  $\text{Cl}_2(\text{S})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  über die Reaktion  $\text{SPCl}_3$  (**9**) mit  $\text{LiN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  unter LiCl-Eliminierung zu synthetisieren, so erhält man auch hier eine Vielzahl von Produkten, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dieser Umsetzung ähnelten den NMR-Experimenten der Oxidation von (**3**). Offensichtlich ist die gebildete Spezies  $\text{Cl}_2(\text{S})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  nicht stabil und zerfällt unter den verwendeten Reaktionsbedingungen in eine Reihe unterschiedlicher Fragmente.

### 3.5 Reaktionen von $CIP(Ph)N(TMS)N(TMS)_2$ mit Pseudohalogenen

#### 3.5.1 Kenntnisstand

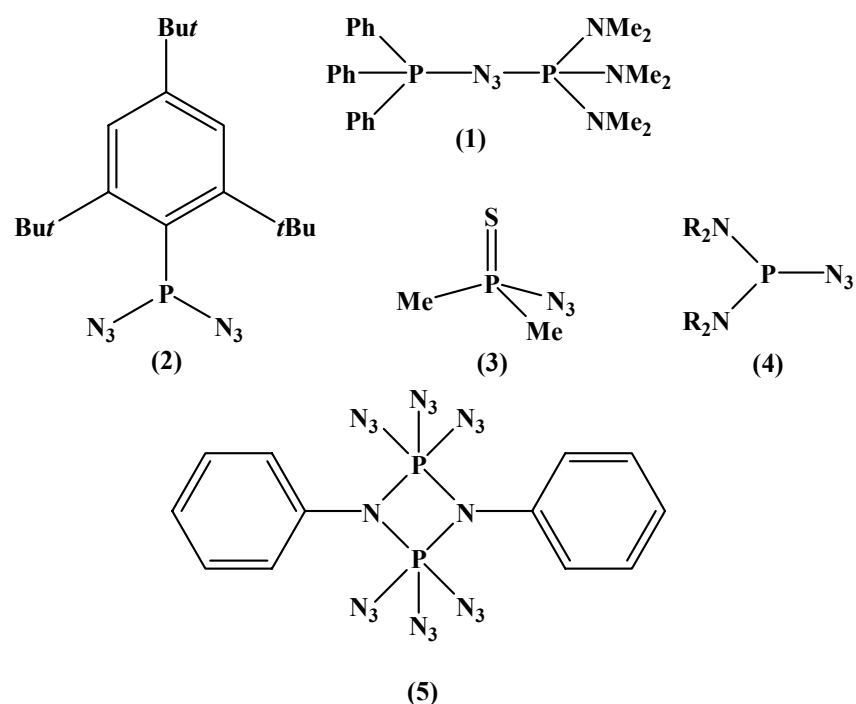
Pseudohalogene ähneln aufgrund ihrer Größe und der geringen Elektronegativität den höheren Halogen-Homologen (Cl, Br, I, At). Die linearen Gruppen NNN, OCN, CNO, SCN, SeCN etc. bzw. ihre Radikale, Anionen und kovalenten Verbindungen sind typische Vertreter dieser Klasse, die als Pseudohalogen bzw. Pseudohalogenide bzw. allgemein nach Birkenbach und Kellermann als Pseudohalogen-Verbindungen bezeichnet werden.<sup>48</sup>

Erste Halogen-/Pseudohalogen-Austauschreaktionen wurden bereits 1835 am Phosphortrichlorid mit Hilfe von Silbercyanid entdeckt bzw. durchgeführt (siehe Gleichung 5 bis 7).<sup>49</sup> Auch an Dimethylamino-Halogen-Phosphanen wurde diese Art von Austauschreaktion durchgeführt.<sup>50</sup>



Die Arbeitsgruppe um Professor Alfred Schmidpeter erhielt bei der Reaktion von weissem Phosphor mit KCN und [18]Krone-6-ether Dicyanophosphid  $P(CN)_2^-$  sowie Polyphosphide, bevorzugt  $P_{15}^-$ .<sup>51</sup> Eine weitere Synthesemöglichkeit zur Gewinnung von  $P(CN)_2^-$  stellt die Reaktion von  $P(CN)_3$  mit [18]Krone-6-Natriumcyanid bei tiefen Temperaturen ( $< -50^\circ C$ ) dar.<sup>52</sup>

Während der Austausch von Halogenen durch Cyanat, Thiocyanat und Cyanid schon früh beschrieben wurde, so ist die Substitution mit Azid erst in den späten 60er Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt worden. Hier wurden Phosphor-Chlor-Verbindungen mit  $NaN_3$  umgesetzt; so konnten Buder und Schmidt die Phosphorazid-Spezies  $P(N_3)_3$ ,  $OP(N_3)_3$ ,  $SP(N_3)_3$  und  $P(N_3)_5$  darstellen, die alle bei Raumtemperatur explosionsartig zerfallen<sup>53</sup>. Diese Spezies konnten aufgrund ihrer Explosivität nur in Lösung durch Kernresonanz- und Schwingungsspektren charakterisiert werden.<sup>54</sup> Aufgrund ihrer schwierigen Handbarkeit und Explosivität sind nur wenige Kristallstrukturen von Phosphoraziden bekannt (siehe Abbildung 22).



**Abbildung 22** Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisierte Phosphorazide (1) siehe <sup>55</sup>, (2) siehe <sup>56</sup>, (3) siehe <sup>57</sup>, (4) siehe <sup>58</sup> und (5) siehe <sup>68</sup>

Ionische Phosphorazide wie das  $[P(N_3)_4]^+$  <sup>59</sup> sowie die anionischen Spezies  $[P(N_3)_6]^-$ , <sup>60</sup>  $[O_2P(N_3)_2]^-$ , <sup>61</sup>  $[OSP(N_3)_2]^-$  und  $[S_2P(N_3)_2]^-$  <sup>62</sup> konnten durch große Gegenionen stabilisiert werden. Die Gruppe um Dillon konnte zeigen, dass die Substitutionsreaktionen mit Natriumazid an Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Verbindungen möglich sind. Die erhaltenen Produkte  $PX_n(N_3)_{3-n}$ ,  $SPX_n(N_3)_{3-n}$  und  $OPX_n(N_3)_{3-n}$  ( $X = Cl, Br; n = 0 - 3$ ) sind hydrolyseempfindlich, die Phosphor(III)azide sind zusätzlich stark oxidationsempfindlich, was die Umsetzung dieser Azide schwierig gestaltet. Ausführliche <sup>14</sup>N- und <sup>15</sup>N-NMR-Untersuchungen an Phosphor(V)aziden wurden in der Forschungsgruppe Müller in Marburg Ende der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts durchgeführt. <sup>63</sup>

1955 zeigten Michalski und Wieczorkowski, dass mit Hilfe von Dirhodan Isothiocyanatophosphane aus Dialkylphosphonaten zugänglich sind. <sup>64</sup> Auch Dialkylthiophosphanamine können als Edukte zur Darstellung von Isothiocyanatophosphanen dienen (siehe Gleichung 8 bis 10). <sup>65</sup>



### 3.5.2 Substitutionsreaktionen mit KX (X = CN, SCN, SeCN)

Die Substitution von Chlor in *N,N,N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylchlorophosphan  $\text{ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**2**) durch Pseudohalogene wie z.B. CN, SCN, SeCN sollte mit einem Überschuss an den entsprechenden KX-Salzen durchgeführt werden; dabei wurden unterschiedliche Lösungsmittel wie Acetonitril, Diethylether oder Dichlormethan bzw. Lösungsmittelgemische ( $\text{CH}_3\text{CN/n-Hexan}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN/Et}_2\text{O}$ ) getestet.<sup>66</sup>

Nachdem kein Austausch bei Zimmertemperatur statt fand, wurden die Reaktionen unter Erhitzen zum Sieden durchgeführt. Allerdings konnte auch so kein Austausch von Cl durch X (X = CN, SCN, SeCN) am  $\text{ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**2**) beobachtet werden. Durch die langen Reaktionszeiten (mehrere Tage) konnte einzig die langsame Zersetzung bzw. Hydrolyse der eingesetzten Phosphorspezies beobachtet werden. Verwendet man  $\text{NaN}_3$ , so kann das erwartete Produkt  $\text{N}_3\text{P(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**10**) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dokumentiert werden, allerdings ist diese Umsetzung nicht quantitativ, im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{NaN}_3$  mit  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{SPCl}_3$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zufolge erzielte man Ausbeuten bis 30%; dennoch konnte das Produkt  $\text{N}_3\text{P(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**10**) nicht vom Edukt (**2**) abgetrennt werden.

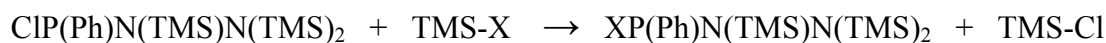


Gleichung 11

### 3.5.3 Substitutionsreaktionen mit TMS-X (X = CN, N<sub>3</sub>, NCS)

Da die unter 3.5.2 beschriebene Methode nicht geeignet schien, sollte versucht werden, ob die angestrebte Substitution von Cl durch eine Pseudohalogengruppe X durch den Einsatz von TMS-X möglich ist.<sup>67</sup>  $\text{ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**2**) wurde in THF gelöst und mit einem leichten Überschuss (bis 10 %) an TMS-X gerührt;<sup>68</sup> die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, überschüssiges TMS-X bzw. entstandenes TMS-Cl wurden im Hochvakuum abdestilliert. Es verbleibt das saubere Substitutionsprodukt ( $\text{NCP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**12**)), bzw. im Falle der Umsetzungen mit TMS-X (X = N<sub>3</sub>, NCS) ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt  $\text{XP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  sowie von eingesetztem  $\text{ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  (**2**).

Analog sollte versucht werden, diese Substitutionen auch am  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) erfolgreich durchzuführen.



[X= CN, SCN, N<sub>3</sub>]

Gleichung 12

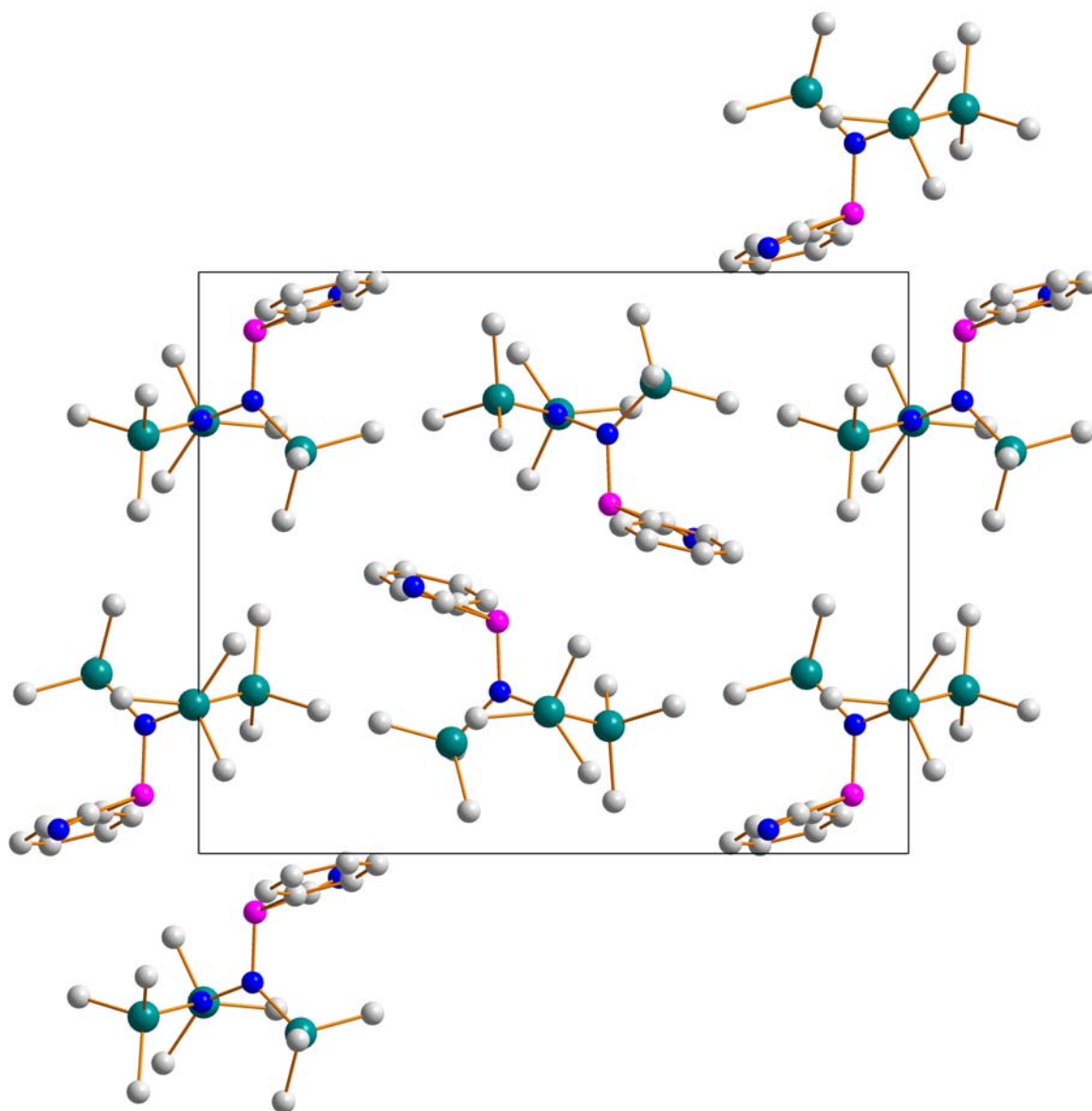
**Tabelle 14** <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Substitutionsreaktionen von Hydrazinopseudohalogenphosphanen

Molekül	δ [ppm]	Literatur
$\text{ClP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>2</b> )	145.2 <sup>a</sup>	161
$\text{N}_3\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>10</b> )	121.9 <sup>a</sup> ; 119.1 <sup>b</sup>	
$\text{SCN}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>11</b> )	100.1 <sup>b</sup>	
$\text{NCP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>12</b> )	34.6 <sup>a</sup>	
$\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>3</b> )	166.6 <sup>a</sup>	29
$\text{NC}(\text{Cl})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>13</b> )	-19.2 <sup>b</sup>	
$(\text{NC})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>14</b> )	-26.7 <sup>b</sup>	
$\text{N}_3(\text{Cl})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>15</b> )	-12.7 <sup>b</sup>	
$(\text{N}_3)_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>16</b> )	-23.8 <sup>b</sup>	
$\text{SCN}(\text{Cl})\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>17</b> )	-16.7 <sup>b</sup>	
$(\text{SCN})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ ( <b>18</b> )	-24.9 <sup>b</sup>	
$\text{PCl}_3$	220.6 <sup>c</sup>	69
$\text{PCl}_2\text{CN}$	93.8 <sup>d</sup>	70
$\text{PCl}(\text{CN})_2$	-34.5 <sup>d</sup>	70
$\text{P}(\text{CN})_3$	-137.8 <sup>d</sup>	70
$\text{PCl}_2\text{NCS}$	155.3 <sup>d</sup>	71
$\text{PCl}(\text{NCS})_2$	114.0 <sup>d</sup>	71
$\text{P}(\text{NCS})_3$	86.6 <sup>d</sup>	71
$\text{PCl}_2\text{N}_3$	164.4 <sup>d</sup>	69
$\text{PCl}(\text{N}_3)_2$	149.1 <sup>d</sup>	69
$\text{P}(\text{N}_3)_3$	134.6 <sup>d</sup>	69

<sup>a</sup> gemessen in Et<sub>2</sub>O; <sup>b</sup> gemessen in THF; <sup>c</sup> ohne Lösungsmittel gemessen; <sup>d</sup> gemessen in CH<sub>3</sub>CN

Die Reaktionen von TMS-X (X = CN, N<sub>3</sub>) mit  $\text{ClP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**2**) in THF bzw. Diethylether bei Raumtemperatur zeigten im <sup>31</sup>P-NMR nach 24 Stunden quantitative Umsetzungen; im Falle des TMS-NCS wurden Ausbeuten von bis zu 34 % erzielt, neben ca. 58 % Edukt sowie 8 % Zerfallsprodukten. Die <sup>31</sup>P-NMR Experimente (siehe Tabelle 14) der Substitutionsprodukte (**10**) bis (**12**) entsprechen den bereits in der Literatur veröffentlichten Trends:<sup>69,70,71</sup> ersetzt man das Cl-Atom im  $\text{ClP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**2**) durch SCN, NNN oder CN, so wird das Signal im <sup>31</sup>P-NMR zu tieferem Feld verschoben. Dieser Tieffeldshift ist besonders im Falle der Substitution des Chlors durch Cyanid deutlich. Zieht man publizierte Werte anderer Phosphor-Halogen/Pseudohalogen-Spezies zum Vergleich heran, so erkennt man, dass sich die beobachtete Tieffeldverschiebung mit den bis dato veröffentlichten Ergebnissen deckt.

Führt man die Reaktion von TMS-Pseudohalogenen mit  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) durch, so ist es notwendig, die Ansätze zu erhitzen, ansonsten verläuft die Reaktion extrem langsam (lt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimente von weniger als 1% nach 24 Stunden). Allerdings sind auch nach Zufuhr thermischer Energie die Substitutionen längst nicht vollständig, zudem in  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimenten Zersetzungs- und Hydrolyseprodukte zu erkennen.



**Abbildung 23**  $\text{NCP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**12**) Blick entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von (**12**) wurden durch Sublimation des, nach Entfernen des Lösemittels, erhaltenen Rückstands bei  $110\text{ °C}$  und  $10^{-3}$  mbar erhalten. *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylcyanophosphan (**12**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Zelle. Die Atomabstände und –winkel stimmen weitestgehend mit denen des bereits unter 3.2.1 besprochenen

CIP(Ph)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**2**) bzw. anderen Cyanophosphiden überein.<sup>52</sup> Der C-P Abstand beträgt 1.829 Å; er liegt damit im für P-CN-Bindungen erwarteten Bereich zwischen 1.67 (P(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>) und 1.91 Å (P(CN)<sub>3</sub>Cl);<sup>52</sup> der C-N-Bindungsabstand beträgt 1.146 Å, die P-CN-Gruppierung ist nahezu linear (P-C1-N3-Winkel beträgt 173.3 °); der Abstand P-N1 beträgt 1.694 Å und ist damit fast identisch mit dem im *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]-hydrazinophenylchlorophosphan (**2**) gefundenen P-N1 Abstand von 1.683 Å.

Wie schon bei den bereits vorgestellten Strukturen (**1**) bis (**3**) bzw. (**5**) und (**6**) unterscheidet sich das Ramanspektrum, abgesehen von der prominenten CN-Bande bei 2158 cm<sup>-1</sup>, nicht wesentlich von den anderen in dieser Arbeit synthetisierten PNN-Spezies.

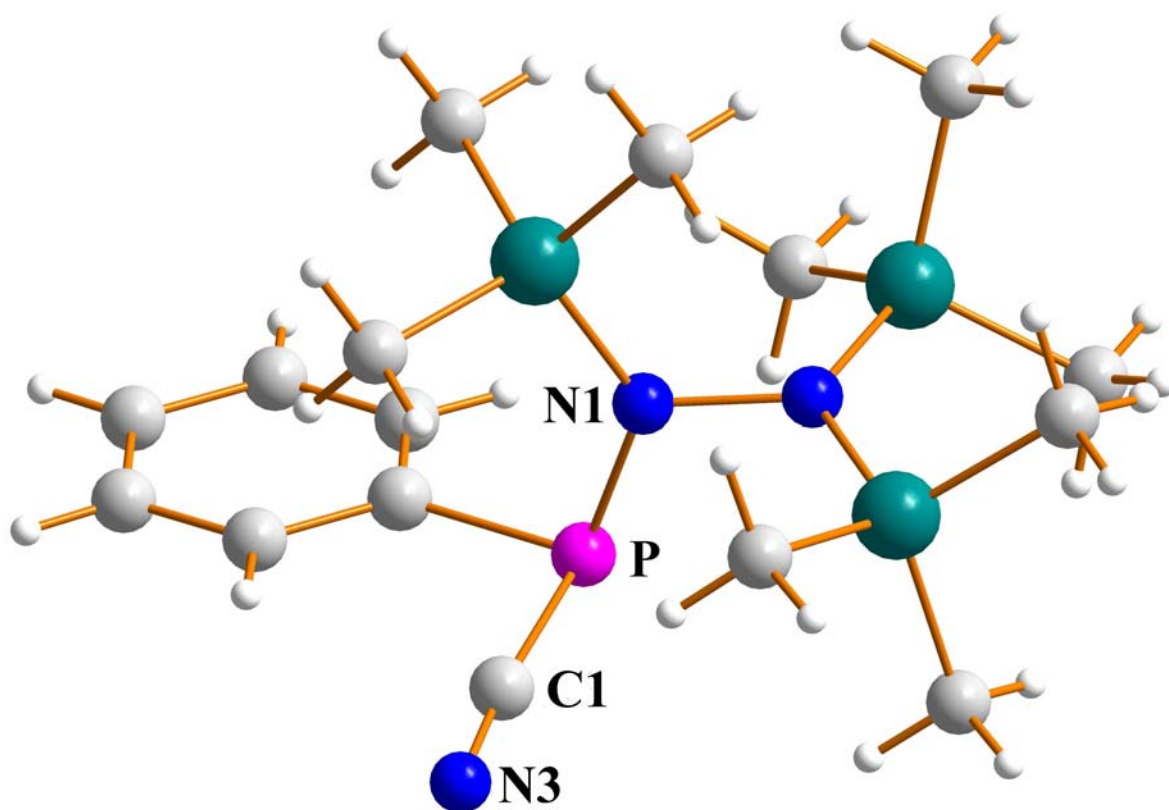
**Tabelle 15** Kristalldaten PhP(CN)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**12**)

	( <b>12</b> )
Formel	P Si <sub>3</sub> N <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
M	381.68
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
<i>a</i> , Å	9.2985(2)
<i>b</i> , Å	13.9969(3)
<i>c</i> , Å	17.0981(4)
<i>α</i> , Grad	90
<i>β</i> , Grad	90.94(0)
<i>γ</i> , Grad	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2225.02(9)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> <sub>ber.</sub> , g/cm <sup>-3</sup>	1.139 g/cm <sup>3</sup>
<i>μ</i> , mm <sup>-1</sup>	0.288
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> , Å	0.71073
<i>T</i> , K	200
gem. Reflexe	26064
unabh. Reflexe.	5056
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.057
beob. Reflexe	3703
<i>F</i> (000)	824
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup>	0.0430
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.1089
GooF	1.03
Anz. Parameter	208



**Tabelle 16** Ausgewählte exp. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (12)

P–N1	1.694(16)	Si1–N1	1.781(16)
P–C1	1.829(2)	Si2–N2	1.763(1)
P–C2	1.836(19)	Si3–N2	1.756(17)
N1–N2	1.478(2)	Si3–C14	1.871(3)
C1–N3	1.146(3)		
Cl–P–N1	104.2(2)	N1–Si1–C7	110.2(1)
Cl–P–C1	96.0(3)	N1–Si1–C8	110.4(3)
P–C1–N3	173.3(2)	N1–Si1–C9	109.8(4)
N1–P–C1	106.8(3)	N2–Si2–C10	110.9(8)
P–N1–Si1	130.2(4)	N2–Si2–C11	112.5(5)
P–N1–N2	111.9(4)	N2–Si2–C12	109.7(5)
Si1–N1–N2	117.8(1)	N2–Si3–C13	109.2(7)
Si2–N2–Si3	126.5(4)	N2–Si3–C14	111.1(5)
Si2–N2–N1	117.1(9)	N2–Si3–C15	111.5(4)
Si3–N2–N1	116.0(1)		



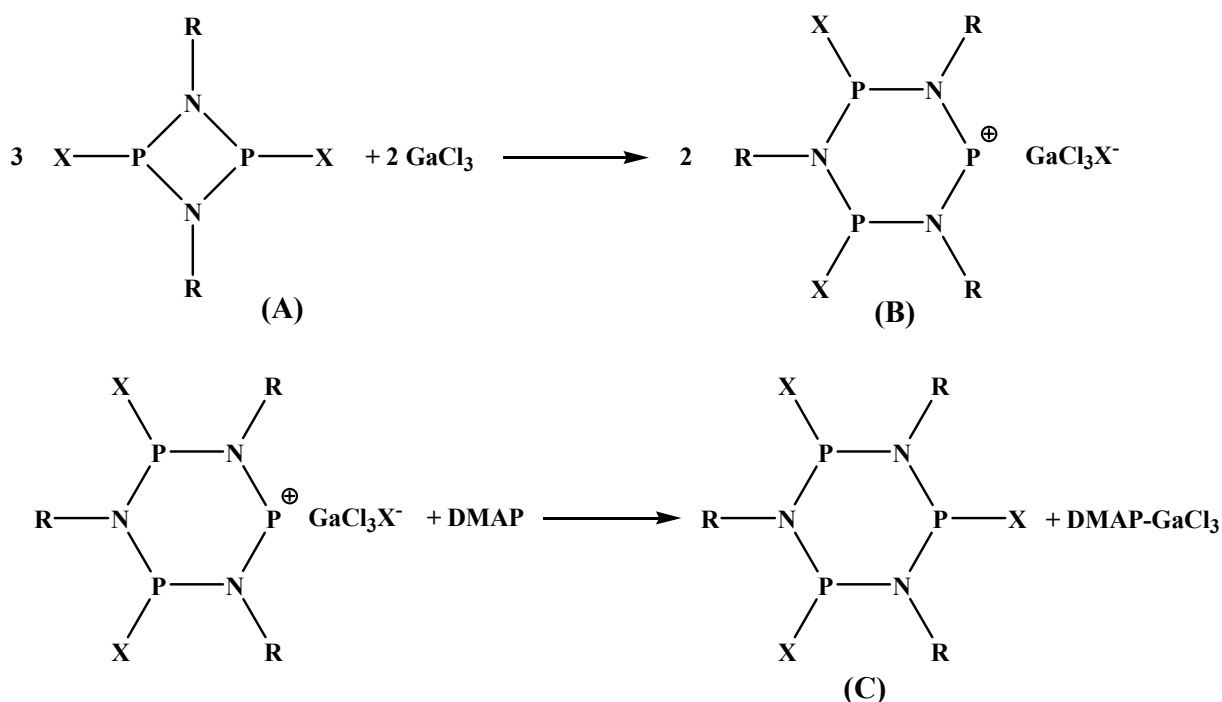
**Abbildung 24** Molekülstruktur von (12)

## 3.6 Reaktionen von $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit $\text{AlCl}_3$ und $\text{GaCl}_3$

### 3.6.1 Kenntnisstand

Neil Burford und Mitarbeiter untersuchten heterocyclische Ringerweiterungen von Phosphor-Stickstoff-Systemen mit Hilfe von Galliumtrichlorid und 4-Dimethylamino-pyridin;<sup>72</sup> dabei reagierten Phosphazane vom Typ (A) ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{GaCl}_3$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ( $< 12$ ) zu Ringsystem (B); das als Zwischenstufe auftretende Tetrachlorogallat (Salz (B)); siehe Abbildung 25) konnte isoliert und mit Hilfe von Elementaranalysen, IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrometrie sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

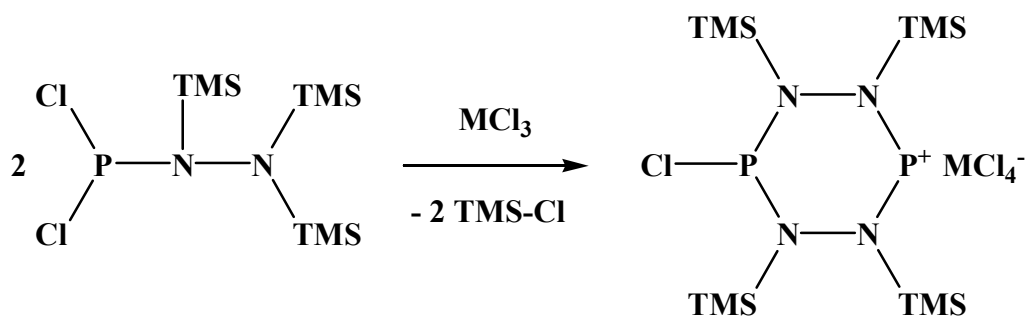
Wurden Lösungen von Tetrachlorogallat (B) in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP) versetzt ( $\text{GaCl}_3 : \text{DMAP} = 1:1$ ) so war es möglich, das  $\text{GaCl}_3$  aus den Gallaten zu entfernen und die neutrale halogenierte P-N-Spezies zu erhalten (Phosphazene (C)) (siehe Abbildung 25); die Struktur der Phosphazene (C) wurden mittels Schwingungs- sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalysen ermittelt.



**Abbildung 25** Heterocyclische Ringerweiterung mit  $\text{GaCl}_3$  ( $\text{R} = 2,4,6$ -tri-tert-butylphenyl; 2,6-diisopropylphenyl, 2,6-dimethylphenyl;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Analog dieser von Burford *et al.* vorgestellten Reaktion sollte untersucht werden, ob  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (3) mit Hilfe von  $\text{GaCl}_3$  bzw.  $\text{AlCl}_3$  ebenso zu einem sechsgliedrigen

Ring (PNN)<sub>2</sub> unter TMS-Cl Eliminierung dimerisiert werden kann (siehe Abbildung 26, Gleichung 13).

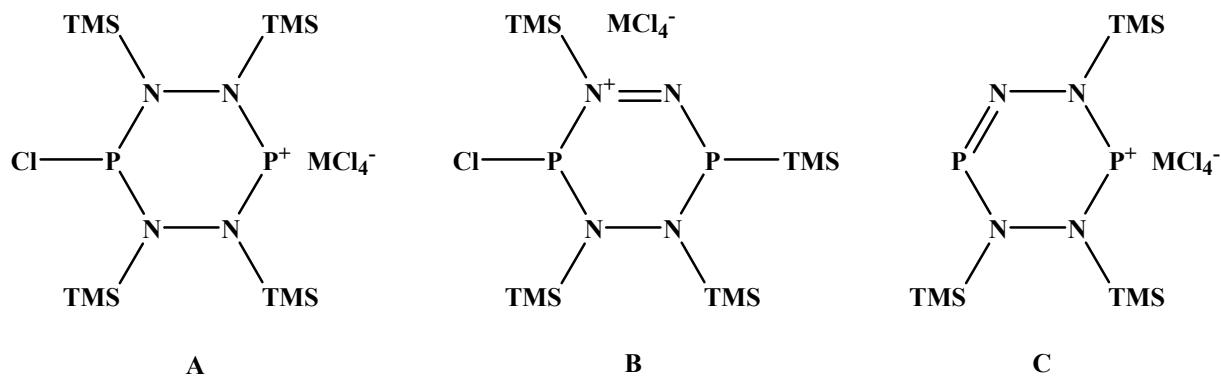


**A**

**Gleichung 13**

Neben der Dimerisierungsreaktion findet nur eine Chloridabstraktion am *N,N,N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan (**3**) durch die Lewissäuren AlCl<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> unter Bildung von Phospha-kationen statt.

Im Falle der Entstehung eines solchen sechsgliedrigen Ringes (**A**), sollte untersucht werden, ob eine [1.2]-TMS-Umlagerung vom Stickstoff zu Phosphor stattfindet (**B**) siehe Abbildung 26) oder ob eine weitere TMS-Cl-Eliminierung zu Struktur (**C**) möglich ist.



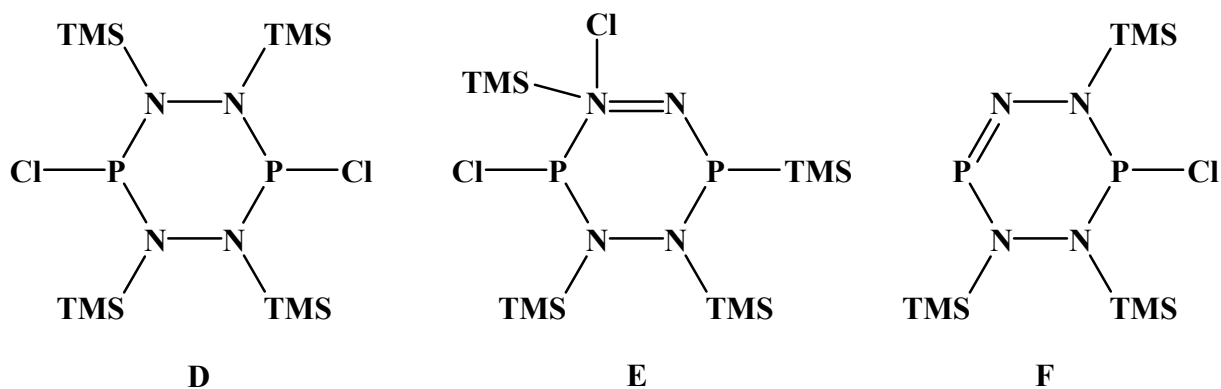
**A**

**B**

**C**

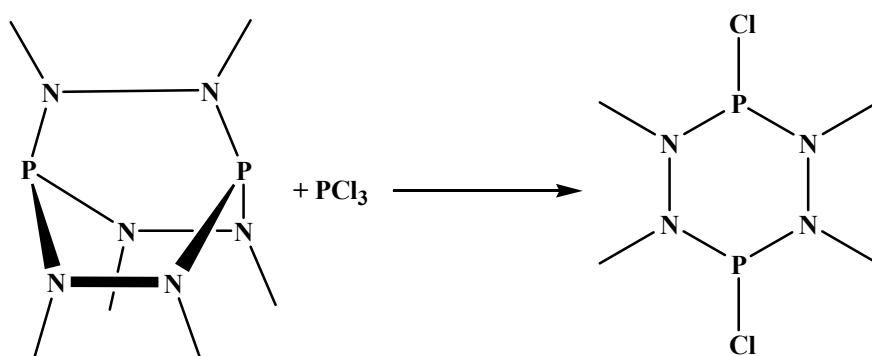
**Abbildung 26** Erwartete Reaktionsprodukte der Umsetzung von (**3**) mit MCl<sub>3</sub> [M = Al, Ga]

Nach Umsetzung des erhaltenen Tetrachlorogallats bzw. Tetrachloroaluminats mit 4-Dimethylamino-pyridin sollten die entsprechenden Phosphazene Lewis-Säure-frei erhalten werden (Strukturen **D** bis **F**; siehe Abbildung 27)



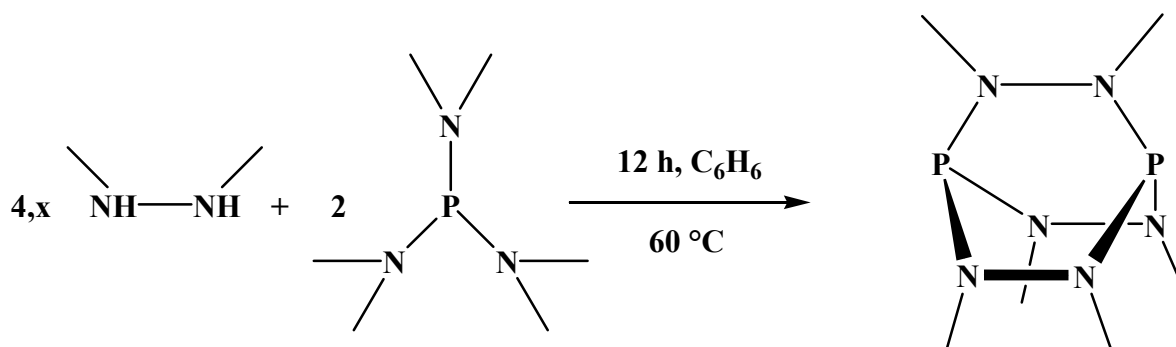
**Abbildung 27** Erwartete Reaktionsprodukte der Umsetzung von (3) mit  $\text{MCl}_3$  [ $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ] nach Versetzen mit DMAP

Das Tetramethylderivat von Struktur (D) wurde bereits Mitte der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts von Nöth und Mitarbeitern synthetisiert. Diese als Tetraazadiphosphorin bezeichnete Struktur wurde erstmals durch Zersetzung des Bicyclus 2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan mit  $\text{PCl}_3$  erhalten (siehe Abbildung 28).<sup>73</sup>



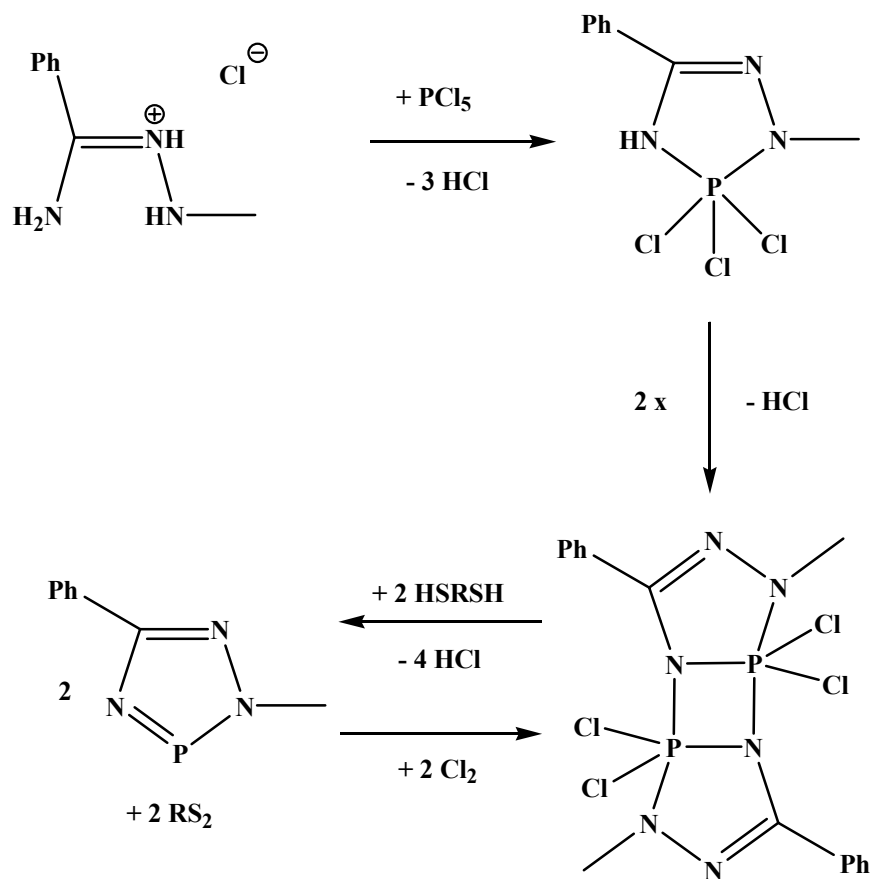
**Abbildung 28** Zersetzung des bicyclischen Hydrazinbisphospines mit  $\text{PCl}_3$

2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan kann durch Umsetzung von substituierten Hydrazinen mit Aminophosphanen erhalten werden (siehe Abbildung 29).<sup>74</sup>



**Abbildung 29** Synthese von bicyclischen Hydrazinbisphospinen

In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde in der Gruppe um Schmidpeter durch Kondensation von Acylhydrazinen mit Tri-, Tetra- bzw. Pentachlorophosphanen fünfgliedrige Ringsysteme, die Phosphor und Stickstoff enthalten, synthetisiert.<sup>75</sup> Diese sogenannten 1,2,4,3λ<sup>3</sup>-triazaphosphole können unter HCl-Abspaltung dimerisieren.<sup>76</sup> Um das Phosphor(V)Atom im 1,2,4,3λ<sup>3</sup>-Triazaphosphol auf seine dreiwertige Stufe zu reduzieren, wird der Heterocyclus mit Dithiol (1,3-Propanedithiol bzw. 1,2-Ethandiol) in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt; diese Reduktion ist reversibel (siehe Abbildung 30).<sup>77</sup>



**Abbildung 30** Synthese von Triazaphospholen; Dimerisierung, Reduktion und Oxidation

### 3.6.2 Die unerwartete Triazadiphosphol-Synthese

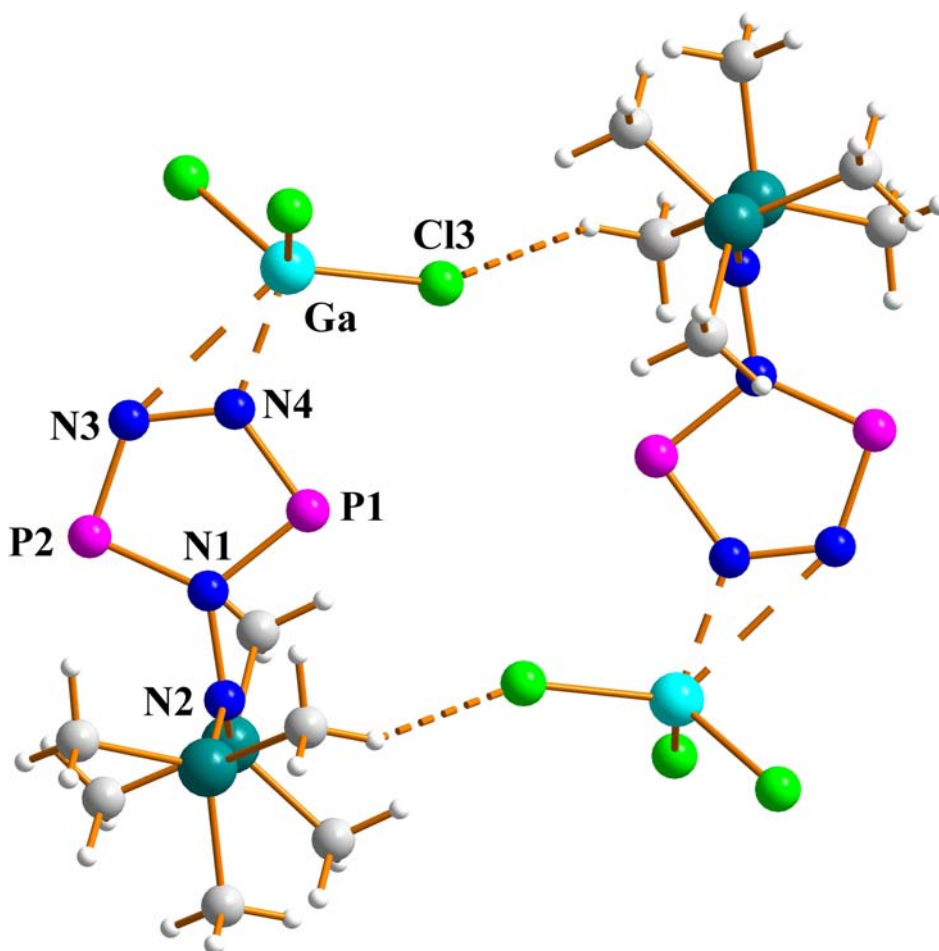
Setzt man  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) mit  $\text{GaCl}_3$  in einem Verhältnis von 2:1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur um, so erhält man nach 18 Stunden Reaktionszeit und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen gelben Rückstand, der aus einem Gemisch von Dichlormethan und n-Hexan umkristallisiert wird. Die nach einigen Tagen erhaltenen gelben Plättchen wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen.

Tatsächlich ist es gelungen, mit Hilfe von  $\text{GaCl}_3$  das  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  unter TMS-Cl-Eliminierung zu dimerisieren, allerdings hat sich nicht, wie im Experiment von Burford *et al.*, ein P-N-Sechsring gebildet; es ist vielmehr ein Fünfring entstanden (siehe Abbildung 31). Bei diesem Ring handelt es sich um das erste experimentell bestätigte Triazadiphosphol, genauer gesagt um 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**19**). Es handelt sich um eine neutrale binäre P-N-Spezies, die am N4-Stickstoff zusätzlich durch  $\text{GaCl}_3$  koordiniert ist.

**Tabelle 17** Ausgewählte exp.Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für (**19**)

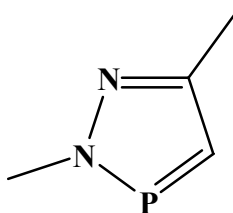
P1—N4	1.633(10)	Ga1—N3	2.873(14)
P1—N1	1.670(9)	N1—N2	1.450(7)
P2—N3	1.603(5)	N3—N4	1.381(9)
P2—N1	1.694(10)	Cl3-H1C	2.751(13)
Ga1—N4	1.977(6)	Cl6-H11C	2.855(13)
N4—P1—N1	93.21(19)	N1—N2—Si2	114.09(26)
N3—P2—N1	96.09(19)	Si1—N2—Si2	130.98(22)
N2—N1—P1	120.58(28)	N4—N3—P2	114.74(29)
N2—N1—P2	122.86(27)	N3—N4—P1	119.59(28)
P1—N1—P2	116.36(22)	N3—N4—Ga1	116.51(27)
N1—N2—Si1	113.29(27)	P1—N4—Ga1	123.90(21)

4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**19**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle, d.h. in zwei unabhängigen Lagen, die durch ein Inversionszentrum die beiden anderen Lagen abbilden. Der  $\text{P}_2\text{N}_3$ -Ring ist planar, die Aminogruppe liegt in der Ringebene, die TMS-Gruppen stehen senkrecht zur Ring-Ebene ( $\angle\text{P1-N1-N2-Si2} = 92.35^\circ$  (1),  $\angle\text{P2-N1-N2-Si1} = 84.74^\circ$  (1)).

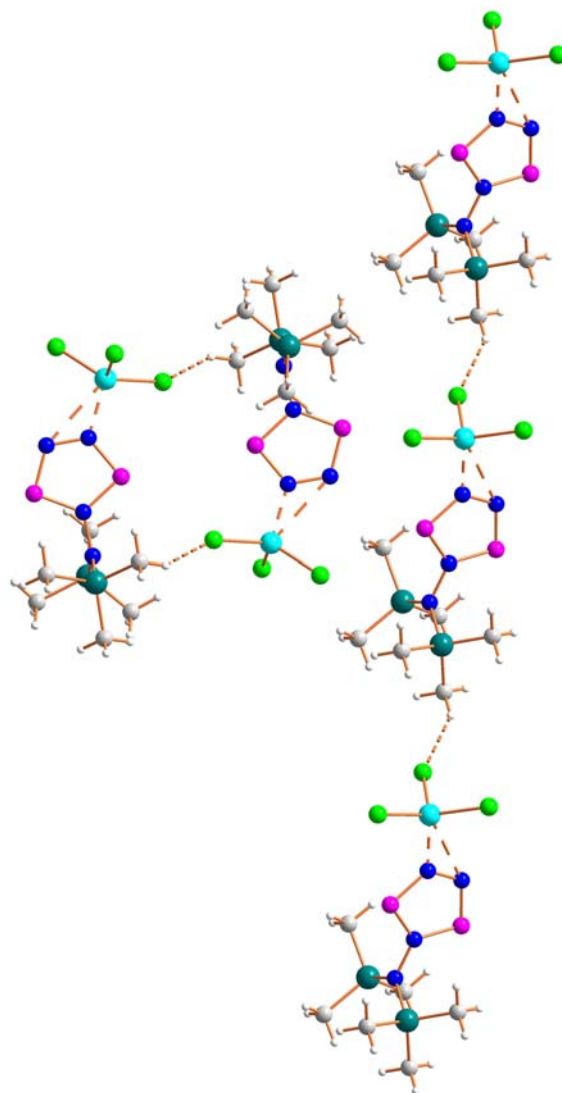


**Abbildung 31** Kristallstruktur von  $\text{P}_2\text{N}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2 \cdot \text{GaCl}_3$  (19)

Der Abstand N4-N3 im Ring beträgt 1.381(9) Å [vgl. N=N Doppelbindung 1.20 Å], die Bindungslänge N1-N2 liegt bei 1.450(7) Å, typisch für N-N-Einfachbindungen. Die P-N-Abstände am N1 unterscheiden sich nur geringfügig, sie betragen 1.670(9) Å (P1-N1) bzw. 1.694(10) Å (P2-N1), sie befinden sich damit zwischen den Werten einer P-N-Einfach- bzw. P=N-Doppelbindung (1,77 Å bzw. 1,51 bis 1,61 Å<sup>78</sup>) und entsprechen den Werten der P-N-Bindungslängen, die in anderen Phospholen, wie z.B. 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3σ<sup>2</sup>-diazaphosphol (siehe Abbildung 32), die zwischen 1.661 und 1.683 Å liegen, gemessen wurden.<sup>73,79,80</sup>



**Abbildung 32** 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3σ<sup>2</sup>-diazaphosphol



**Abbildung 33** Wasserstoffbrückenbindungen führen a) zu einem Dimer von (19) und b) zu einer kettenförmigen Struktur im Festkörper

Die Ga-Cl-Bindungslängen liegen erwartungsgemäß zwischen 2.142 und 2.156 Å (vgl. Ga-Cl-Abstände von 2.099(2) bis 2.1869(18) Å in  $\text{GaCl}_3\text{-NH}(\text{Cl})\text{TMS}$ );<sup>81</sup> der Ga-N4 Abstand beträgt 1.977(6) Å, was einer geringfügig verkürzten Ga-N Einfachbindung entspricht, wie sie z.B. in  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{GaCl}_3^-\text{(Ga-N 2.011(4))}$  oder  $\text{GaCl}_3\text{-NH}(\text{Cl})\text{TMS}$  (Ga-N 2.011(4)) zu finden ist.<sup>82,83</sup> Ähnlich kurze Ga-N-Abstände im Bereich von 1.94 – 1.95 Å sind von  $\text{GaCl}_3$ -Addukten des *para*-Aminopyridins bekannt.<sup>84</sup> Der Abstand N3-Ga beträgt 2.873(14) Å, was für eine schwache Wechselwirkung zwischen beiden Atomen spricht. Die Cl-Ga-Cl-Winkel nehmen bei Addukt-Bildung ab. ( $\text{GaCl}_3$ : 120 ° (19): 110 – 113 °). Die P-N-N Winkel (zwischen 114 u. 119 °) sind im Vergleich zu den N-P-N Winkeln (93 – 96 °) ziemlich groß.



Bei eingehender Untersuchung der Einkristallröntgenstrukturdaten wurde neben einer dimeren  $\text{P}_2\text{N}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\cdot\text{GaCl}_3$ -Einheit entlang der y-Achse lange Ketten  $\text{P}_2\text{N}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\cdot\text{GaCl}_3$  gefunden. Diese kettenförmigen Strukturen werden durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{P}_2\text{N}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ -Molekülen über  $\text{GaCl}_3$  (siehe Abbildung 34) verbrückt; der Cl6-H11C Abstand innerhalb der Ketten beträgt  $2.855(13) \text{ \AA}$ . Die Cl3-H1C Bindung innerhalb der Dimereneinheit ist geringfügig kürzer, als die H-Brücken innerhalb der Kette ( $2.751(13) \text{ \AA}$ ).

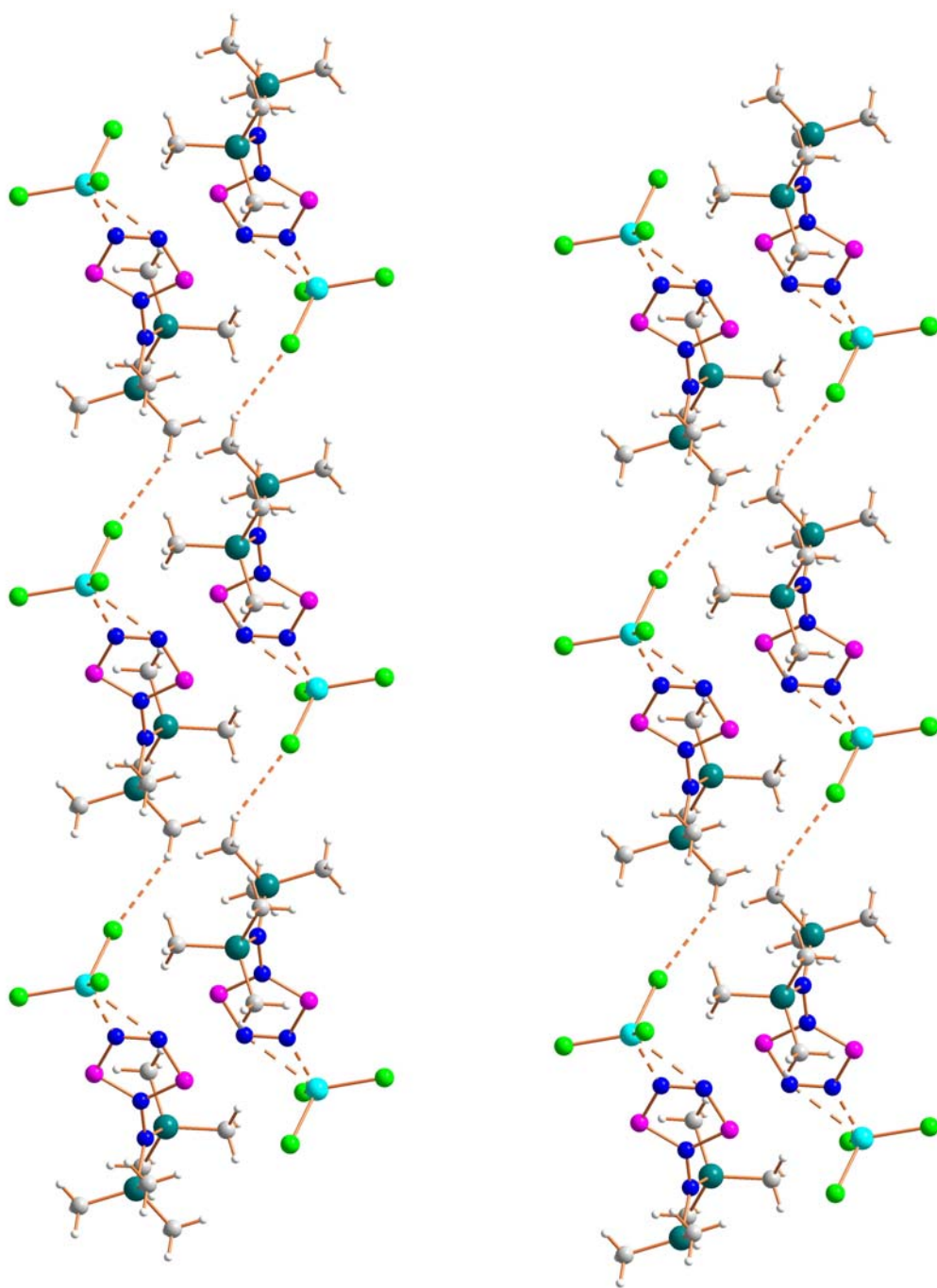
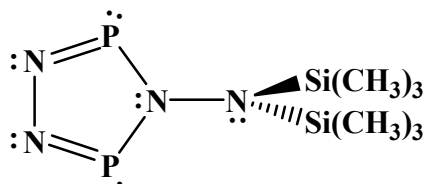


Abbildung 34 Kettenförmige Struktur von (19). Blick entlang der x-Achse

Dass das  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{P}_2\text{N}_4(\text{TMS})_2$ -Addukt auch in Lösung stabil ist, zeigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2/\text{GaCl}_3$ -Lösung. Man beobachtet nach zwölf Stunden Reaktionszeit zwei Dubletts bei  $\delta = 317$  und  $292$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $22.1$  Hz. Phosphoratom P1 zeigt die stärker Tieffeld- verschobene Resonanz bei  $317$  ppm; dies ist durch die stärkere Entschirmung des benachbarten N4 Stickstoffs durch das Galliumtrichlorid zu erklären, das N4 Stickstoffatom wiederum entzieht dem Phosphor Elektronendichte.



**Abbildung 35** Die gemäß NBO Rechnungen günstigste Lewis Darstellung von (19)

Insgesamt weisen beide Phosphorkerne stärkere Tieffeldverschiebungen auf als P-Atome in 1,2,3,4-Triazaphospholen; die für diese Moleküle publizierten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Werte liegen zwischen  $160$  und  $180$  ppm.<sup>85</sup>

**Tabelle 18** Kristalldaten 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-Triazadiphosphol (19)

	(19)
Formel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{GaN}_4\text{P}_2\text{Si}_2$
M	440.43
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a$ , Å	9.2029(7)
$b$ , Å	12.3712(10)
$c$ , Å	17.0941(13)
$\alpha$ , Grad	84.24(1)
$\beta$ , Grad	80.35(1)
$\gamma$ , Grad	85.89(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1905.9(3)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber.}}$ , g/cm <sup>-3</sup>	1.535 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.381
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
$T$ , K	200
gem. Reflexe	7428
unabh. Reflexe.	3954
$R_{\text{int}}$	0.044
beob. Reflexe	2944
$F(000)$	1008
$R_1^a$	0.0294
$wR_2^b$	0.0681
GooF	0.88
Anz. Parameter	325

Lösungen von 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**19**) in gängigen organischen Lösungsmitteln (wie z.B. Diethylether,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol etc.) sowie unter Argon gelagerte Festkörper sind über Wochen stabil. Durch die Existenz von zwei unabhängigen Moleküle pro Einheitszelle zeigen  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Experimente an den getrockneten Rückständen vier Resonanzen (318/312 ppm für P1/P3 bzw. 296/285 ppm für P2/P4; siehe Abbildung 36).

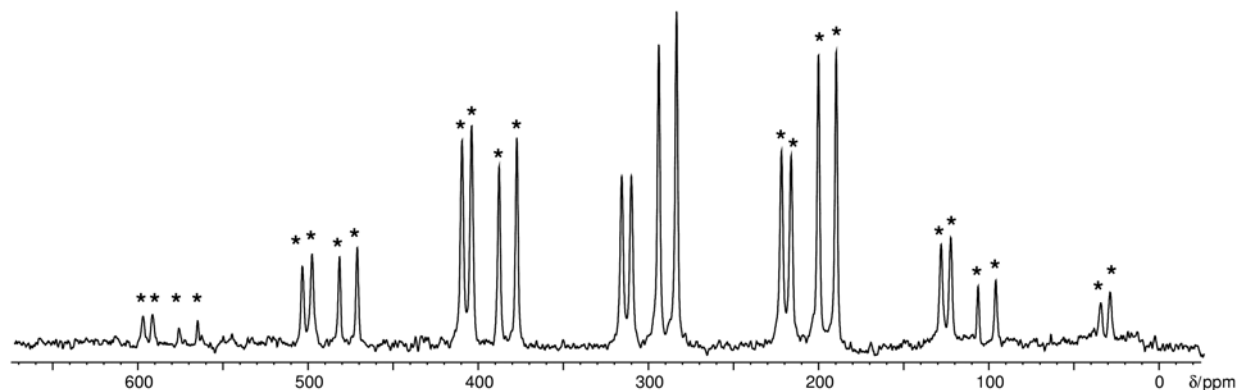


Abbildung 36  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von (**19**)

Die Bildung des 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**19**) aus  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) läuft über Kondensationsschritte, zweimalige TMS-Cl Eliminierung sowie über die Addition von  $\text{GaCl}_3$  ab. Folgender Mechanismus soll eine von mehreren Möglichkeiten zur Bildung des  $\text{P}_2\text{N}_3$ -Rings darstellen:  $\text{GaCl}_3$  katalysiert im ersten Schritt die [1.2]-Eliminierung von TMS-Cl aus  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**). Anschließend können zwei dieser  $\text{ClPNN}(\text{TMS})_2$ -Moleküle unter abermaliger TMS-Cl-Eliminierung zu einer kettenförmigen P-N-Spezies kondensieren. Dieses entstandene P-N-Kondensationsprodukt kann sich zu einem P-N-Ringsystem unter abermaliger TMS-Cl-Eliminierung umlagern; dabei ist die Bildung eines sechsgliedrigen Rings mit  $8\text{-}\pi$ -Elektronen oder auch die Bildung eines  $6\text{-}\pi$ -Elektronen-5-Rings möglich; die Entstehung letztgenannten Ringsystems ist quantitativ (siehe Abbildung 38).

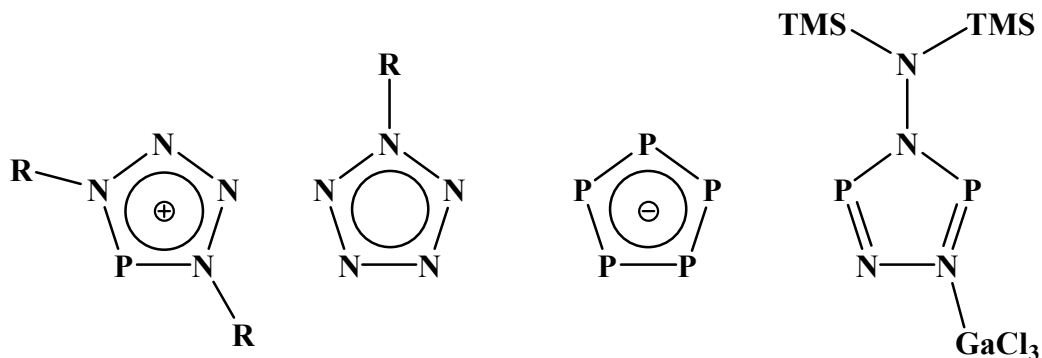
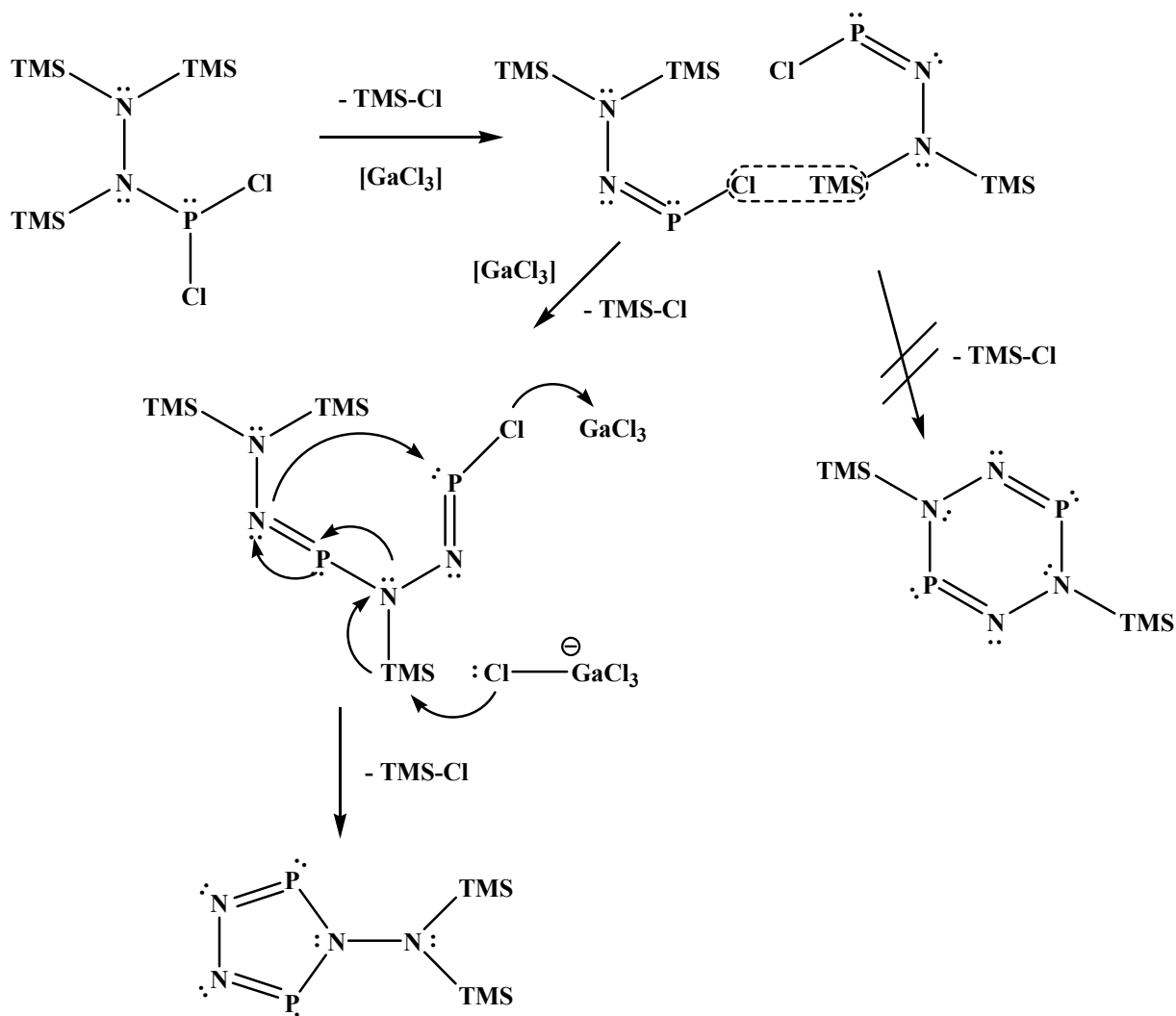


Abbildung 37 Fünfgliedrige Pnikogen-Ringe gebildet aus Stickstoff und Phosphor(III). Alle abgebildeten Spezies sind bekannt und vollständig charakterisiert.

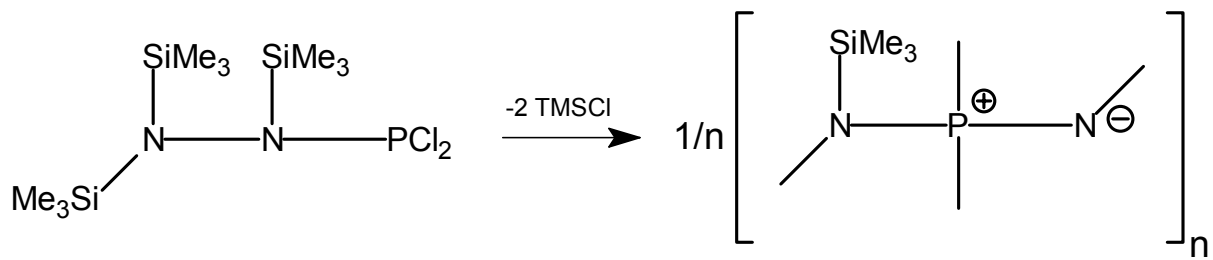
Das neu synthetisierte 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**19**) stellt zusammen mit dem neutralen Pentazolderivat  $\text{RN}_5$ ,<sup>86</sup> dem Pentaphosphacyclopentadienid-Anion  $\text{P}_5^-$ <sup>87</sup> und den 1-Alkyl-4-aryl-tetraazaphospholium Kationen  $\text{R}_2\text{N}_4\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$ <sup>88</sup> eines der wenigen Beispiele für fünfgliedrige Ring-Moleküle dar, die nur aus den Elementen Phosphor und Stickstoff bestehen (siehe Abbildung 37). Der Vollständigkeit halber soll die Detektion des cyclo- $\text{N}_5^-$ , des Pentaazolat-Anions, erwähnt werden.<sup>89</sup>



**Abbildung 38** Postulierter Mechanismus zur Entstehung des  $\text{P}_2\text{N}_3$ -Rings aus  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$

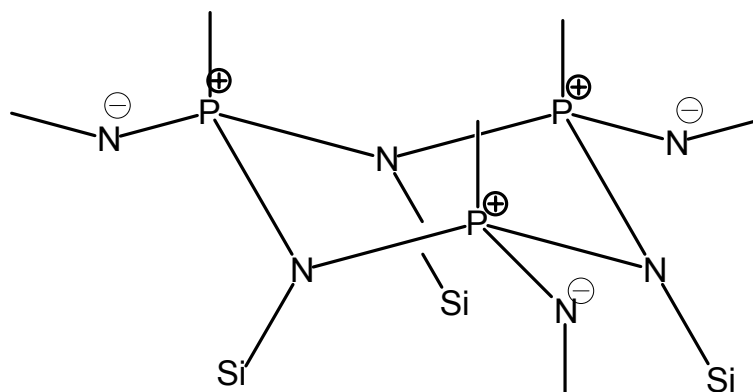
Diese drei beschriebenen planaren Ringklassen, zu denen auch das Triazadiphosphol gehört, weisen eine elektronische Struktur auf, wie sie ähnlich in aromatischen Kohlenwasserstoffen gefunden wird; sie besitzen  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen und gehorchen somit formal der Hückel-Regel.





**Abbildung 39** Thermolyse von *N,N,N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan (**3**)

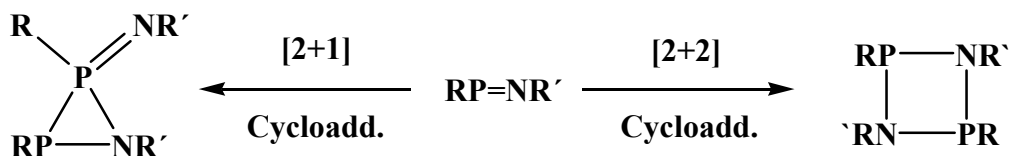
Wie erwartet werden formal zwei Moleküle TMS-Cl eliminiert (Abbildung 39) und die CHN-Analyse entspricht einer Zusammensetzung „Me<sub>3</sub>SiNNP“. Anhand der Raman-Daten, massenspektrometrische Untersuchungen sowie <sup>31</sup>P-NMR-Studien vermuten wir, dass es sich bei dem weißen Polymer um das TMS-Derivat des Phosphams handelt (siehe Abbildung 40), welches isovalenzelektronisch zum SiO<sub>2</sub> (Cristoballit) ist, und formal eine NPN<sup>-</sup>-Einheit besitzt. Formal ist das Phosphoratom von vier Stickstoffatomen umgeben, ein Stickstoff ist zweifach, das andere dreifach „koordiniert“ (verbunden mit der TMS-Gruppe). D.h. nur die Hälfte aller N-Atome ist mit einer TMS-Gruppe verknüpft und der Phosphor ist in der Oxidationstufe +V. erstaunlicherweise ist aus einer NNP-Einheit eine NPN-Verknüpfung geworden; aber - wie Rechnungen zeigen - ist hierfür nur sehr wenig Aktivierungsenergie nötig (*ca.* 2 - 3 kcal/mol).



**Abbildung 40.** Struktur des Me<sub>3</sub>Si-Derivatat des Phosphams.

Die Bildung eines polymeren NP-Spezies ausgehend vom Dichlorohydrazinophosphan eröffnet eventuell neue Anwendungsmöglichkeiten. So ist z.B. bekannt, dass polymere Phosphazene des Typs NPX<sub>2</sub> mit organischen Resten wie X = OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, die durch mehrstündiges Erhitzen von cyclischem (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> auf 150 – 300 °C erhalten werden können,

vom menschlichen Körper nicht angegriffen werden und finden u.a. deshalb Einsatz in der medizinischen Technik. Phospha(III)-azene  $RP=NR'$  können sich über [2+1]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen stabilisieren (siehe Abbildung 41);<sup>91</sup> sind die verwendeten Substituenten sperrig (z.B.  $R = tBu$ ,  $R' = 2,4,6, tBu_3C_6H_2$ ) genug, so ist es möglich die Verbindungen unter normalen Bedingungen isolieren.



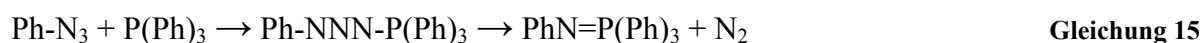
**Abbildung 41** Mögliche Cycloadditionsreaktionen von Phospha(III)-azenen  $RP=NR'$

Phosph(III)-azane (auch „Aminophosphane“ genannt) wie z.B.  $R_2NPX_2$ ,  $(R_2N)_2PX$  oder  $(R_2N)_3P$  ( $R =$  organischer Rest;  $X =$  Halogen) wurden bereits durch Umsetzung von  $R_2NH$  und  $PX_3$  gewonnen; sie weisen verkürzte PN-Bindungslängen (z.B. beträgt der PN-Abstand im  $Me_2NPX_2$  1.628 Å; vgl. P-N Abstand 1.80 Å und P=N Abstand 1.60 Å) auf.<sup>92</sup>

## 3.8 Staudinger-Reaktion

### 3.8.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand

Bereits 1919 untersuchten Staudinger und Meyer die Reaktion von Triphenylphosphan und Phenylazid in Ether.<sup>93</sup> Dabei postulierten sie die Bildung eines instabilen Phosphorazids, das sich unter spontaner Stickstoffabgabe in das stabile Triphenyliminophosphan umwandelt.



Die sogenannte „Staudinger“-Reaktion läuft unter milden Bedingungen quantitativ und ohne die Bildung von Nebenprodukten ab. Die Reaktion ist sowohl in Bezug auf das eingesetzte Azid wie auch die Phosphor(III)-Komponente sehr variabel. Es ist eine Vielzahl von dabei gebildeten Iminophosphanen bekannt.<sup>94</sup> Im letzten Jahrhundert wurden detaillierte mechanistische Studien durchgeführt (siehe Abbildung 42):<sup>95</sup> die Phosphorspezies wird im ersten Schritt iminiert. Dieses Intermediat kann über einen viergliedrigen Ring-Übergangszustand molekularen Stickstoff abspalten und man erhält das gewünschte Iminophosphan. Untersuchungen, die in der Arbeitsgruppe um Gololobov durchgeführt wurden, zufolge sind dabei weder Radikale noch Nitrene beteiligt.

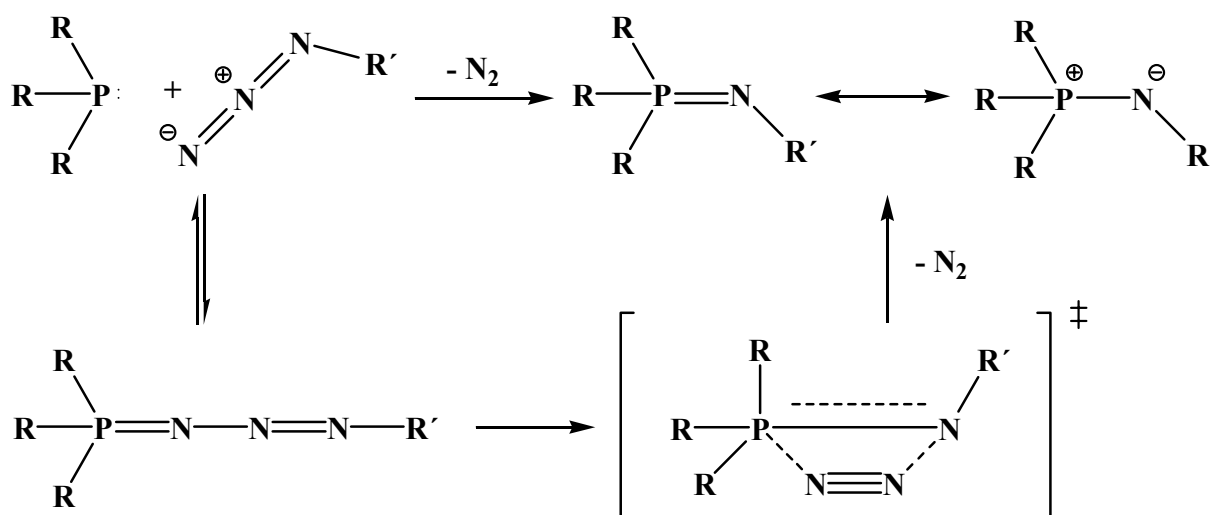


Abbildung 42 Mechanismus der „Staudinger“-Reaktion<sup>95</sup>



Neben den vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Iminophosphanen,<sup>96,97,98</sup> wurde erst kürzlich der Nutzen der „Staudinger“-Reaktion in der bioorganischen Chemie beschrieben durch:<sup>99</sup>

- 1) die Abwesenheit von Azid in natürlichen bioorganischen Molekülen,
- 2) die eingeschränkte Zahl von spezifischen Reaktionspartnern sowie
- 3) der Möglichkeit, Azid in biologische Proben einzuführen,

ohne deren Größe signifikant zu verändern, stellt die seit Jahrzehnten bekannte Reaktion eine interessante Möglichkeit für die Biochemie und anschließende Forschungsgebiete dar.<sup>100</sup>

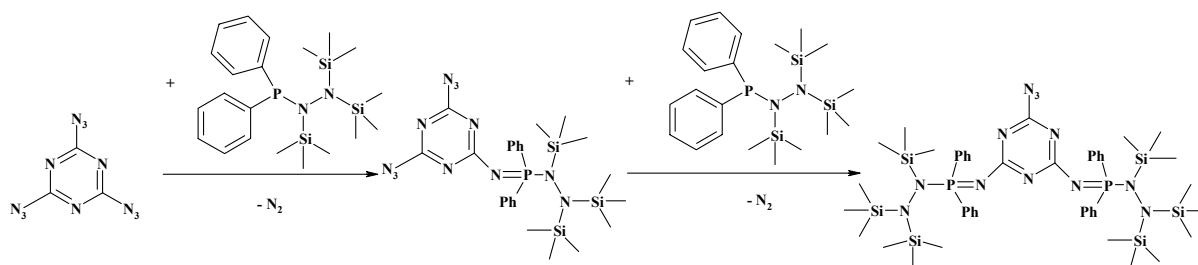
Die Reaktion von Cyanurazid (2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin (**20**)) mit Triphenylphosphan wurde bereits 1907 von Kesting<sup>101</sup> beobachtet und war Gegenstand intensiver Untersuchungen.<sup>102</sup> Es zeigte sich, dass sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Azid- und Tetrazolgruppe einstellte. Dieses Azido-Tetrazol-Gleichgewicht ist sowohl in Lösung als auch in Schmelze bekannt.<sup>103</sup> Die Gleichgewichtslage ist vom Lösungsmittel, der Temperatur und der Art der Substituenten abhängig.<sup>104</sup> Die Umverteilung der Elektronendichte bei der Ringschlussreaktion wurde schon von mehreren Forschungsgruppen diskutiert.<sup>105</sup>

Dass kohlenstoffgebundene Azidgruppen mit zum Kohlenstoff benachbarten Stickstoffatomen zu Tetrazolen cyclisieren können, ist bekannt. Im überwiegenden Teil der Fälle liegt ein Azido-Tetrazol-Gleichgewicht vor. Diese, von Huisgen als 1,5-dipolare Cyclisierung<sup>106</sup> bezeichnete, Isomerisierung war Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen.<sup>107</sup> Nach Huisgen gelten folgende Regeln für Cycloadditionen:

- 1) Cycloadditionen sind Ringschlüsse, bei denen sich die Anzahl der  $\sigma$ -Bindungen erhöht.
- 2) Cycloadditionen sind nicht mit der Eliminierung kleiner Moleküle oder Ionen verbunden. Das Cycloaddukt entspricht der Summe der Komponenten.
- 3) Cycloadditionen vollziehen sich ohne Aufbrechen von  $\sigma$ -Bindungen
- 4) Cycloadditionen können intramolekular ablaufen, wenn eine Molekel die nötigen funktionellen Gruppen beherbergt.

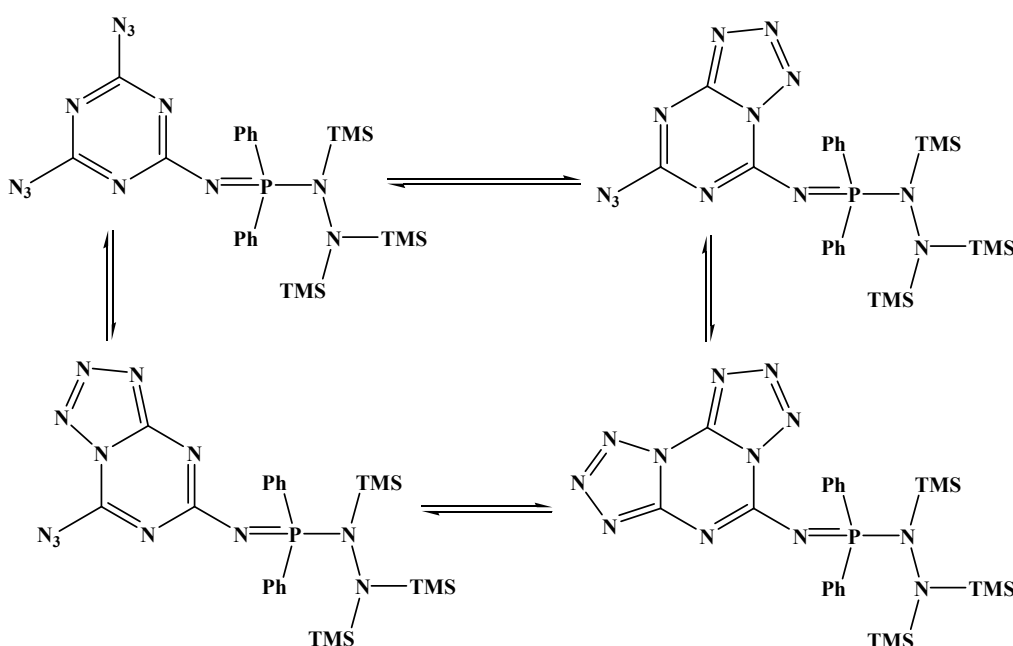
### 3.8.2 Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit Cyanurazid

Die Umsetzungen von Cyanurazid (**20**) mit  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) (**1**) in äquimolaren Mengen laufen sauber und vollständig ab und führen, abhängig von der Stöchiometrie (1:1, 1:2) der eingesetzten Edukte, nur zu einem Produkt, das eindeutig charakterisiert wurde (siehe Experimententeil, Tabelle 20). Auch das disubstituierte Produkt lässt sich unter denselben Bedingungen schnell und rein synthetisieren (siehe Abbildung 43). Die Reaktionen wurden in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt und führten zu quantitativen Umsetzungen.



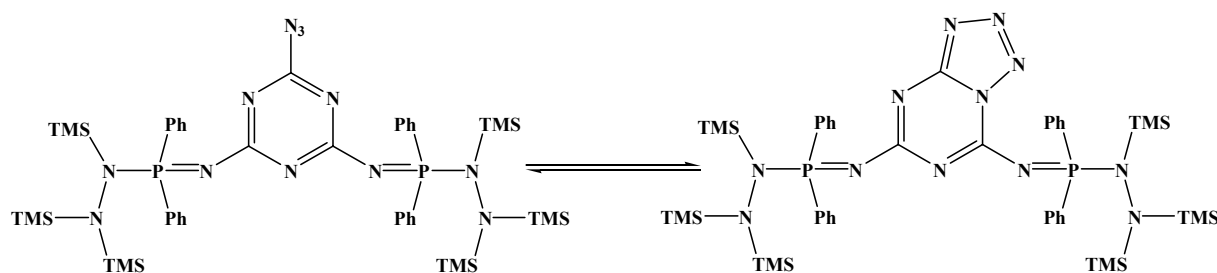
**Abbildung 43** Reaktion von Cyanurazid (**20**) mit  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**)

Verwendet man hingegen  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinophenylchlorophosphan  $\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**2**) oder  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]-hydrazinodichlorophosphan  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**), so muss der Reaktionsansatz zwölf Stunden zum Sieden erhitzt werden, um die Reaktion zu starten. Doch auch nach Zufuhr thermischer Energie erhält man nur unvollständige Umsetzungen.



**Abbildung 44** Gleichgewicht Azid-/Tetrazol- Form (**21**)

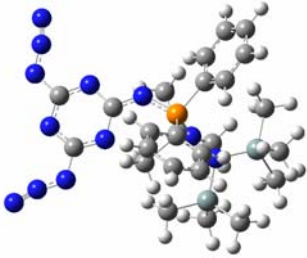
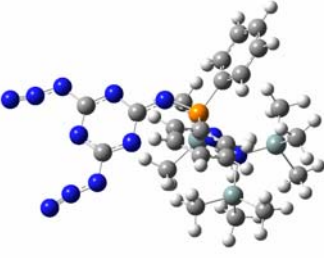
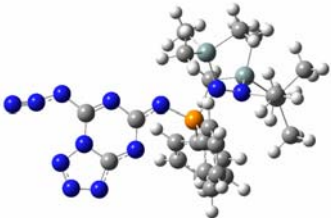
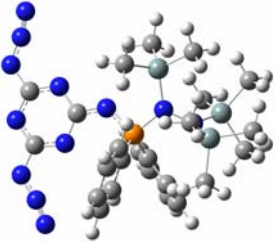
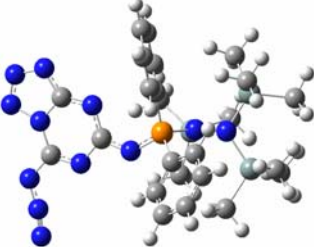
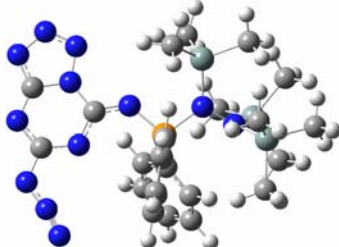
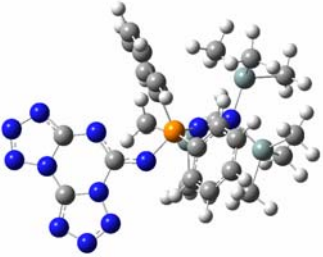
$^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente zeigen für die Umsetzung von  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**1**) mit Cyanurazid (**20**) im Verhältnis 1:1 sieben unterschiedliche Signale im Aromatenbereich, damit scheiden die Isomere, die nur Azidgruppen aufweisen (siehe Tabelle 19) sowie Isomer G, das ausschließlich Tetrazolringe enthält, aus. In diesen Molekülen (Isomere A, B, D und G) besitzen die Phenylgruppen des Phosphors äquivalente chemische Umgebungen und somit würden nur fünf Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR dokumentiert. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen am Festkörper zeigen sowohl Signale für Tetrazole als auch für Azide, dies entspricht Isomeren C, E und F. Mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse, die eindeutige Klärung der Struktur von (**21**) erbracht hätte, konnte nur die Zellparameter bestimmt werden, da das Streuverhalten der erhaltenen Kristalle zu gering war. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren konnten keine qualitativ besseren Kristalle erhalten werden.



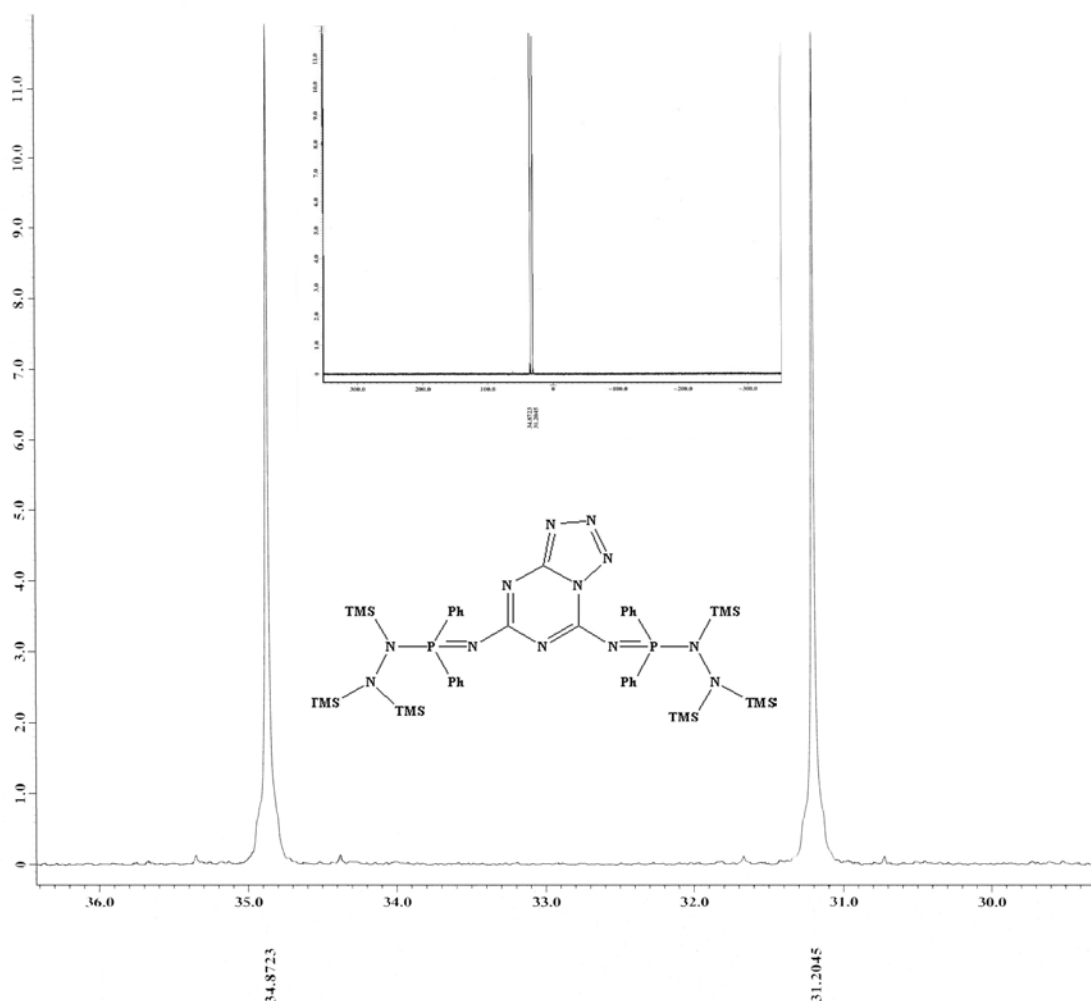
**Abbildung 45** Gleichgewicht Azid-/Tetrazol- Form (**21**)

Zum besseren Verständnis der schwingungs- sowie NMR-spektroskopischen Experimente wurden quantenmechanische Berechnungen an den unterschiedlich denkbaren Isomeren des monosubstituierten Produkts durchgeführt. Die Strukturen der relevanten Isomere wurden semi-empirisch auf PM3-Niveau voroptimiert und dann als *single points* auf B3LYP-Niveau berechnet. Die größte Energiedifferenz entsprechend dieser quantenmechanischen Berechnungen beträgt 11.4 kcal/mol ( $\Delta E = E_{\text{Isomer,C}} - E_{\text{Isomer,F}}$ ), wobei Isomer F das energieärmste Isomer darstellt (Tabelle 19).

**Tabelle 19** Mögliche Isomere von **(21)**, absolute Energien in Hartree,  $\Delta E$  Werte in kcal/mol

		
Isomer	A	B
$E_{\text{absolut}}$	-2803.71363464	-2803.71325827
$\Delta E$	7.02	7.26
		
Isomer	C	D
$E_{\text{absolut}}$	-2803.70668440	-2803.72465729
$\Delta E$	11.38	0.10
		
Isomer	E	F
$E_{\text{absolut}}$	-2803.70980902	-2803.72482178
$\Delta E$	9.42	0.00
		
Isomer	G	
$E_{\text{absolut}}$	-2803.70889607	
$\Delta E$	9.99	

Das Azido-Tetrazol-Gleichgewicht ist selbstverständlich sowohl existent für mono-substituiertes Cyanurazid, als auch das oben abgebildete disubstituierte Produkt (siehe Abbildung 45). Bei letztgenanntem lässt sich allerdings die Gleichgewichtsbestimmung durch ein einfaches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment beobachten. Sollte die Azidform vorliegen, so ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR nur ein Signal zu erwarten; im Fall des gebildeten Tetrazols sollten aufgrund der geringfügigen Unterschiede der chemischen Umgebung der beiden Phosphoratome zwei Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR zu beobachten sein.



**Abbildung 46**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment (mittig: Gesamtspektrum) (**22**)

Das Experiment zeigt zwei intensitätsgleiche Signale ( $\delta = 31.2$  und  $34.9$  ppm; siehe Abbildung 46). Ein eindeutiger Beleg zugunsten der Tetrazol-Form, die in Lösung zu 100% vorliegt. Auch im Festkörper liegt die Tetrazolform vor, im Ramanspektrum fehlen die für die Azidgruppen spezifischen Schwingungen zwischen  $2100$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 20**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Produkt der Staudingerreaktionen von Cyanurazid mit  $\text{PPh}_3$

<b>Molekül</b>	<b>erwartete <math>^{31}\text{P}</math>-NMR-Signale</b>	<b>exp. beob. <math>^{31}\text{P}</math> NMR Signale</b>
monosubstituiertes Cyanurazid	ein Singulett	29.1 ppm
disubstituiertes Cyanurazid	ein Singulett ( $\text{N}_3$ -Form) zwei Singulett (Tetrazol- form)	31.2 und 34.0 ppm
trisubstituiertes Cyanurazid	ein Singulett ( $^6J_{\text{PP}}$ -Kopplung zu schwach, um detektiert zu werden)	31.2 und 34.0* Trisubstitution wurde nicht beobachtet

\* Distaudingerprodukt.

### 3.8.3 Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}$ sowie $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ mit $\text{SP}(\text{N}_3)_3$

Stickstoffverbindungen mit Phosphor(V) stellen eine gut charakterisierte und wachsende Gruppe von Verbindungen dar, die als interessante Reagenzien in der organischen Synthese dienen.<sup>108</sup> Daher wurde in einer weiteren Versuchsreihe die Reaktion von *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) mit dem  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) untersucht. Dabei diente die Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Ether mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  in unterschiedlichen Stöchiometrien zur Orientierung. Bei diesen Experimenten stellte sich heraus, dass es möglich ist, zwei Azidgruppen unter Abspaltung eines bzw. zweier Äquivalente Stickstoff durch  $\text{Ph}_3\text{P}$  zu substituieren. Die Substitution der letzten Gruppe ist unter den untersuchten Bedingungen nicht möglich, hierfür sind sterische Gründe anzuführen: nach Substitution der zweiten Azidgruppe ist die dritte Azidgruppe des  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_3)_2$  durch die Phenylreste des  $\text{PPh}_3$  zu stark abgeschirmt, um mit in der Lösung noch vorhandenem  $\text{PPh}_3$  reagieren zu können.

Bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}$  mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) in Diethylether in einem Verhältnis von 1:1 erhält man im  $^{31}\text{P}$ -NMR zwei intensitätsgleiche Dubletts bei 50.3 ppm ( $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPH}_3$ ) sowie 16.8 ppm ( $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPH}_3$ ). Die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 22.6 Hz.

Bei einem Verhältnis von  $\text{Ph}_3\text{P}$  zu (**25**) 2:1 erhält man zwei neue Signalgruppen bei 42.4 ppm (t,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_3)_2$ ) und 7.5 ppm (d,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_3)_2$ ). Das Triplett bei 42.4 ppm stammt vom Schwefel-gebundenen Phosphor, der mit den beiden anderen P-Kernen koppelt. Erwartungsgemäß besitzt das Dublett doppelte Intensität. Die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante beträgt in diesem Fall 7.6 Hz.

Setzt man  $\text{Ph}_3\text{P}$  mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) in einem Verhältnis von 3:1 um, so erhält man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment nur das Eduktsignal für  $\text{PPh}_3$  bei -6 ppm, neben Signalgruppen für das disubstituierte Produkt.<sup>109</sup> Erhitzt man die Lösung zwölf Stunden zum Sieden, so nimmt die Intensität der Signale des  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_3)_2$  (**27**) zwar ab, allerdings bleibt das Signal für  $\text{PPh}_3$  erhalten und es erscheinen keine neuen Signale. Offensichtlich zersetzt sich das disubstituierte Produkt in der Siedehitze.

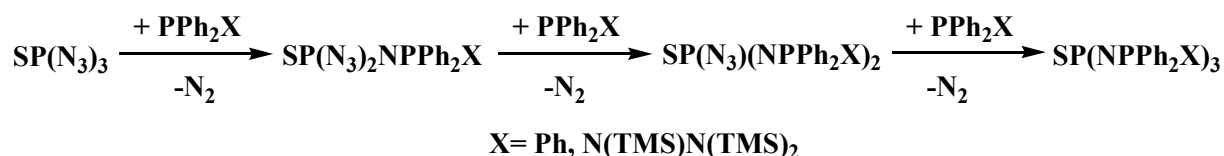


Abbildung 47 Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PX}$  mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$

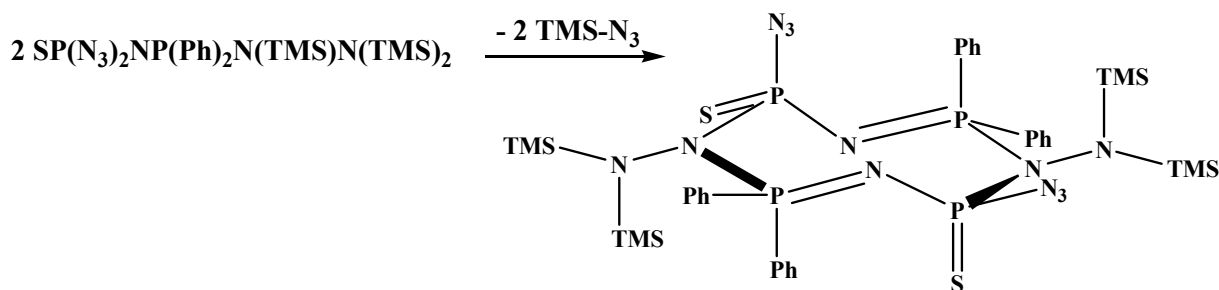
Unter analogen Reaktionsbedingungen sollte die Substitution zweier Azidgruppen am Phosphor durch das *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**) gelingen. Die erhaltenen Produkte wurden mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, sowie mit Hilfe der Elementaranalyse und Schwingungs- und Massenspektroskopie identifiziert.

**Tabelle 21** Übersicht der <sup>31</sup>P NMR Daten von (**25** - **29**)

Produkt	δ [ppm]	<sup>2</sup> J <sub>PP</sub>
SP(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>25</b> )	65.0 (s) <sup>69</sup>	
SP(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPPh <sub>3</sub> ( <b>26</b> )	50.3 (d); 16.8 (d)	22.6 Hz
SP(N <sub>3</sub> )(NPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>27</b> )	42.4 (t); 7.5 (d)	7.6 Hz
SP(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPPh <sub>2</sub> N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> ( <b>28</b> )	46.6 (d); 26.5 (d)	34.3 Hz
SP(N <sub>3</sub> )(NPPh <sub>2</sub> N(TMS)N(TMS) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>29</b> )	Nicht beobachtet	Nicht beobachtet

Bei der Umsetzung von Ph<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**1**) mit SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**25**) in einem Verhältnis von 1:1 erhält man im <sup>31</sup>P-NMR zwei intensitätsgleiche Dubletts bei 46.6 ppm (SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>) und bei 26.5 ppm (SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>). Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante beträgt 34.3 Hz. Aus der Lösung kristallisiert nach wenigen Stunden das erwartete Produkt in Form farbloser Nadeln bzw. Quader aus.

Überraschenderweise findet man bei der Umsetzung von Ph<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**1**) mit SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**25**) bei einer Stöchiometrie von 2:1 im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment nicht das erwartete disubstituierte Produkt SP(N<sub>3</sub>)(NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**29**), sondern nur die Signale des monosubstituierten Staudinger-Produktes, SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**28**). Zudem findet man noch das Signal von unumgesetzten Edukt (**1**). Aus der Lösung kristallisieren ebenfalls innerhalb weniger Stunden farblose Nadeln bzw. Quader; wobei es sich wiederum um SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**28**) handelt.

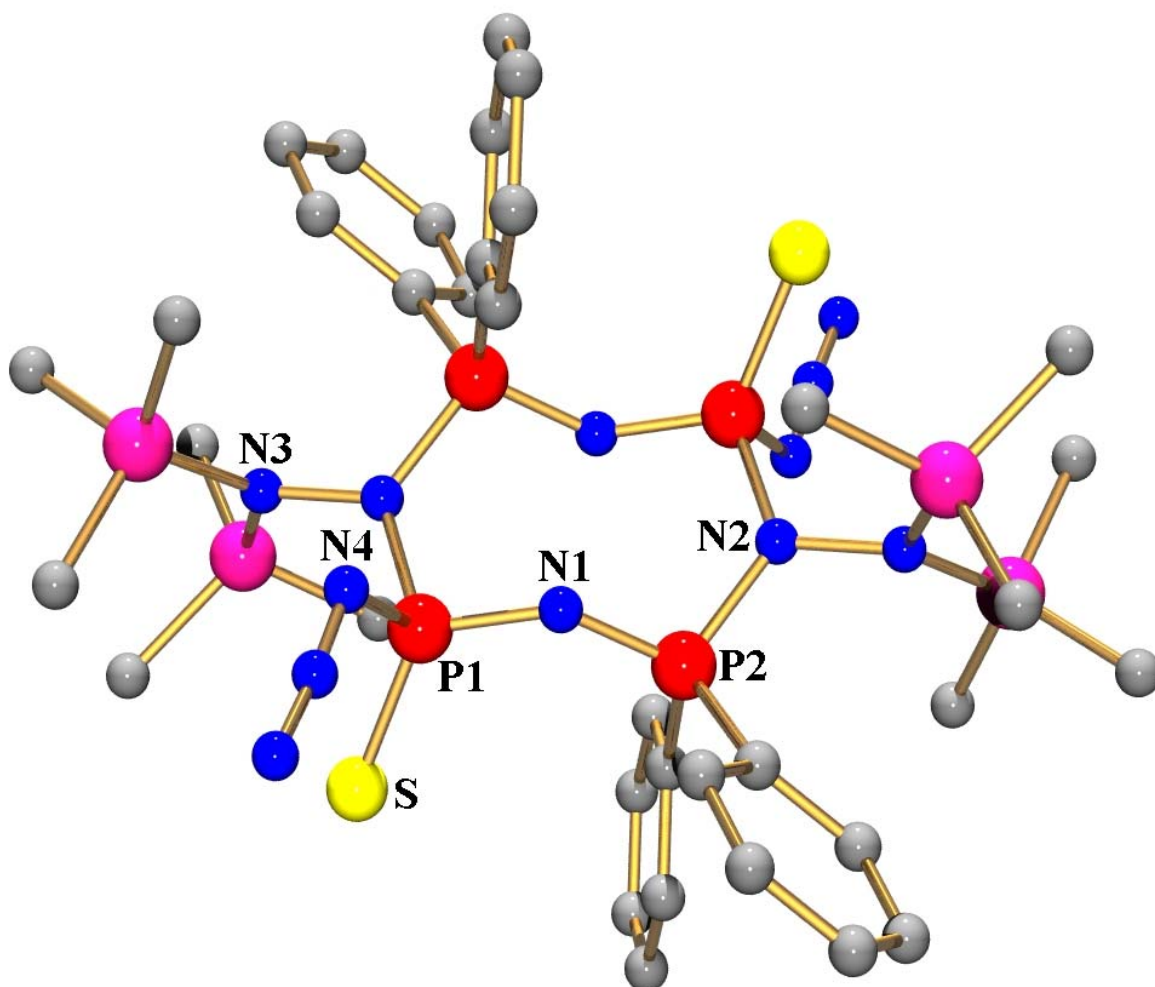


**Abbildung 48** Kondensationsreaktion von SP(N<sub>3</sub>)(NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**30**)

Erhitzt man die Lösung der Umsetzung Ph<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> mit SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2:1) einige Stunden zum Sieden, so kristallisiert nach einigen Tagen ein P-N-Achtring der Stöchiometrie [(S)P(N<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>N(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (**30**) (siehe Abbildung 49). Dieser Ring ist durch Kondensation zweier Moleküle SP(N<sub>3</sub>)(NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> unter Eliminierung



zweier Äquivalente TMS-N<sub>3</sub> entstanden (siehe Abbildung 48). Mittels Massenspektrometrie konnte neben dem ringförmigen Molekül (**30**) auch SP(N<sub>3</sub>)(NPPh<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**29**) nachgewiesen werden, welches wohl in geringen Ausbeuten ebenfalls entsteht.



**Abbildung 49** Kondensationsprodukt der Umsetzung Ph<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> mit SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ohne H Atome)

#### 3.8.4 Kristallstruktur von (S)P(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>) (**28**)

Bis dato sind nur wenige mono- bzw. disubstituierte Phosphorazide synthetisiert und charakterisiert worden (siehe Kapitel 3.5.1).<sup>57,62,110</sup> Kürzlich wurde in der Arbeitsgruppe Klapötke ein PN-Ring [1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexaazido-1,3-diaza-2,4-diphosphetidin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>20</sub>P<sub>2</sub>] (siehe Abbildung 22) dargestellt, der fünffach koordinierten Phosphor enthält und ausschließlich von Stickstoffatomen umgeben ist.<sup>111</sup> Die erste erfolgreiche Einkristallvermessung einer solchen PN<sub>5</sub>-Struktur gelang 1983 Day und Schmidpeter am C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>7</sub>P<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,<sup>112</sup> das aus einem Spirophosphazol durch eine Aminsubstitution erhalten wurde (siehe Abbildung 50).

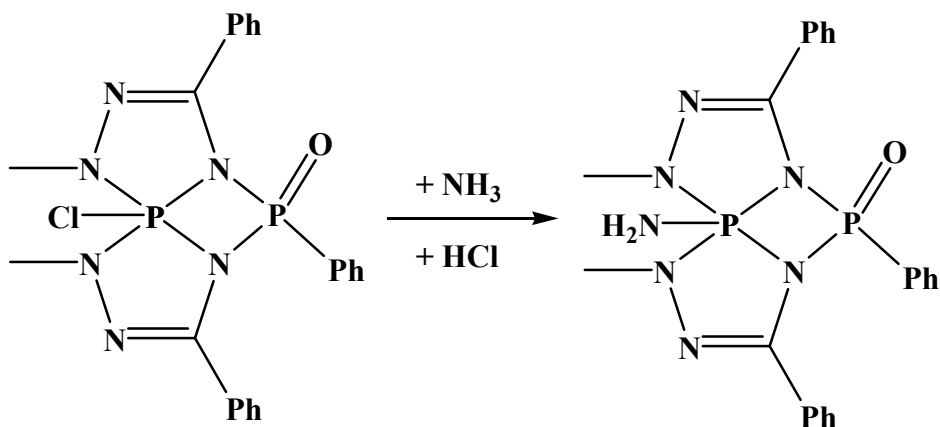


Abbildung 50 Synthese von Aminodiaza-diphosphospiro-bis[triazaphosphol]

Lagert man die Lösung der Umsetzung von  $SP(N_3)_3$  (**25**) mit  $Ph_2PN(TMS)N(TMS)_2$  (**1**) wenige Stunden bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , so erhält man farblose nadelförmige zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle.

Tabelle 22 Kristalldaten  $(S)P(N_3)_2(NP(Ph)_2N(TMS)N(TMS)_2)$  (**28**)

<b>(28)</b>	
Formel	$C_{21}H_{37}N_9P_2SSi_3$
M	593.87
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
$a$ , Å	9.0514(1)
$b$ , Å	18.2759(3)
$c$ , Å	18.7805(3)
$\alpha$ , Grad	90.0
$\beta$ , Grad	96.43(0)
$\gamma$ , Grad	90.0
$V$ , Å <sup>3</sup>	3087.19(8)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber.}}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.278 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.353
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
$T$ , K	200
gem. Reflexe	36065
unabh. Reflexe.	6983
$R_{\text{int}}$	0.092
beob. Reflexe	5381
$F(000)$	1256
$R_1^a$	0.0469
$wR_2^b$	0.1308
GooF	1.04
Anz. Parameter	325

(S)P(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>) (**28**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* mit vier Molekülen pro Einheitszelle (grauer Kasten; siehe Abbildung 52). Die Bindungswinkel am P1-Atom liegen zwischen 99.3 ° (N4-P1-N7) und 123.6 ° (N7-P1-S), am zweiten Phosphoratom P2 weisen die Bindungswinkel noch stärkere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel auf; der kleinste Winkel beträgt 85.1 ° (N7-P2-C12), der größte 125.9 ° (C1-P2-C12). Der P1-N7-P2-Winkel beträgt 129.1 °; der P2-N8-N9-Winkel misst 117.1 °. Die Atome P2, N8, N9 und Si1 liegen in einer Ebene (Diederwinkel bei 177.1 °).

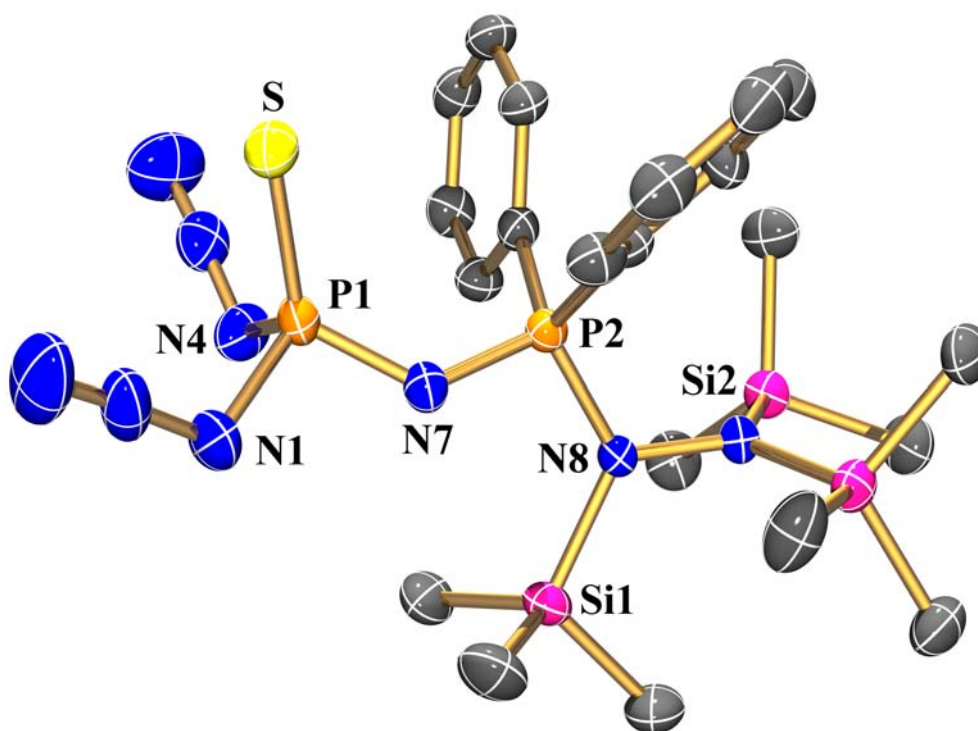
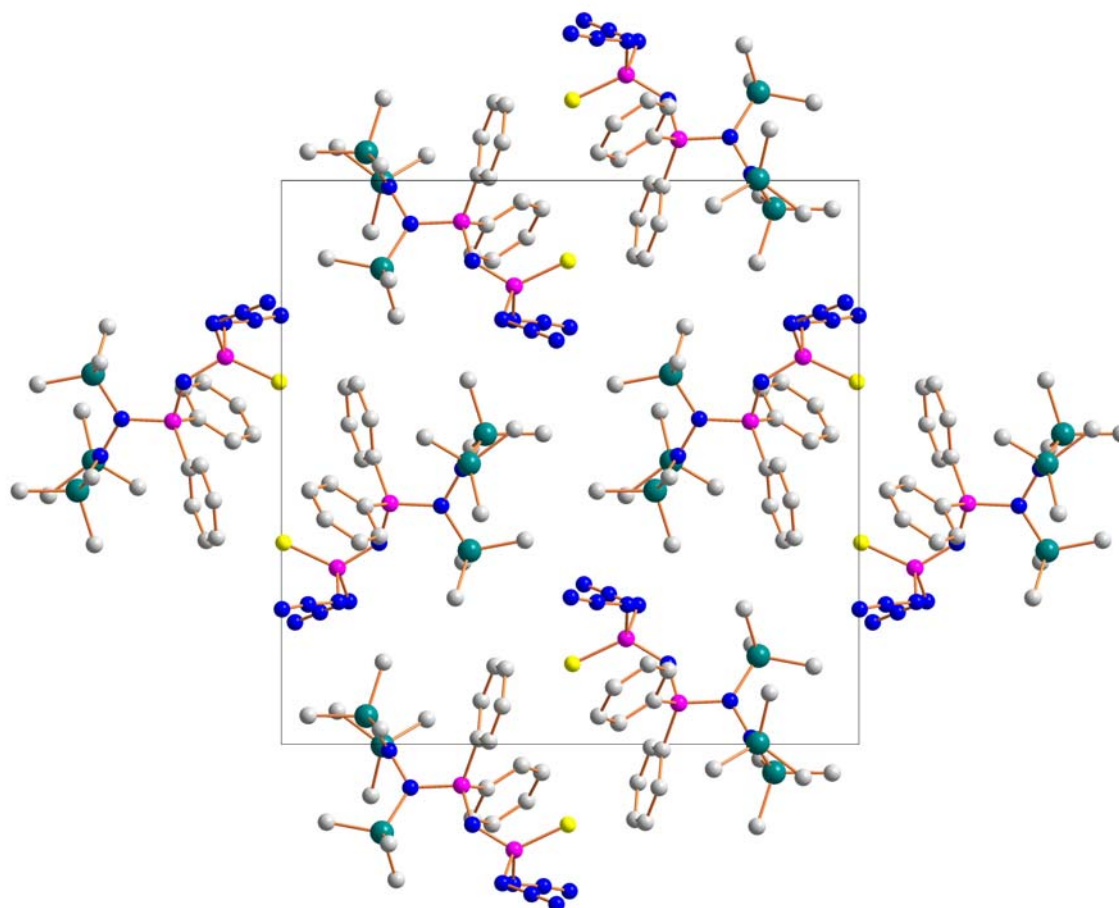


Abbildung 51 Molekülstruktur von (**28**)

Die P1-S-Bindung ist 1.931(1) Å nur minimal länger als erwartet (vgl.  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P}=\text{S}) = 1.91 \text{ \AA}$ ).<sup>35</sup> Die Abstände P1-N7 und N7-P2 sind mit 1.583(2) und 1.586(2) Å nahezu gleich; diese Werte liegen zwischen den Grenzen für eine typische P-N-Einfachbindung (1.76 Å) und einer P=N-Doppelbindung (1.52 Å),<sup>35</sup> somit ein deutlicher Beleg für den  $\pi$ -Charakter dieser Bindung.

**Tabelle 23** Ausgewählte exp. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für (28)

S-P1	1.9305(8)	Si1-N8	1.8025(19)
P1-N1	1.713(3)	Si2-N9	1.7673(19)
P1-N4	1.713(3)	Si3-N9	1.7763(19)
P1-N7	1.583(2)	N1-N2	1.235(4)
P2-N7	1.586(2)	N2-N3	1.135(4)
P2-N8	1.6623(18)	N4-N5	1.225(3)
P2-C1	1.801(2)	N5-N6	1.124(4)
P2-C7	1.795(2)	N8-N9	1.475(3)
S-P1-N1	113.00(9)	P1-N1-N2	116.3(2)
S-P1-N4	111.91(8)	N1-N2-N3	175.2(3)
S-P1-N7	123.55(8)	P1-N4-N5	118.54(19)
N1-P1-N4	99.33(12)	N4-N5-N6	174.0(3)
N1-P1-N7	99.93(11)	P1-N7-P2	129.11(13)
N4-P1-N7	105.93(10)	P2-C1-C2	117.47(17)
N7-P2-N8	103.22(10)	P2-C1-C6	123.22(17)



**Abbildung 52** Festkörperstruktur von (28) entlang x-Achse; Kasten markiert Grenzen der Einheitszelle

Beide Azidgruppen weisen identische Abstände zum Phosphoratom P1 von 1.713(1) Å auf; die Abstände innerhalb der Azidgruppierung entsprechen mit Werten um 1.22 Å (N1-N2; N4-N5) bzw. 1.12 Å (N2-N3; N5-N6) [vgl. N=N-Doppelbindung 1.20 Å; N≡N-Dreifachbindung 1.10 Å]<sup>35</sup> den bisher in der Literatur veröffentlichten Werten. Die Winkel innerhalb der Azidgruppen liegen erwartungsgemäss um 175 ° und die Azid-P-Gruppe besitzt eine typische *trans*-gewinkelt-Struktur. Dagegen befinden sich beide Azidgruppen in *cis*-Position zum Schwefel. Denkbar wären auch andere Isomere entsprechend einer *cis*- bzw. *trans*-Isomerie, von denen sehr ähnliche absolute Energie erwartet werden können.

Im Vergleich mit (**1**) nahezu unverändert ist der Bindungsabstand mit 1.475(3) Å von N8 zu N9. Die Bindungslänge P2-N8 ist mit 1.662(2) Å geringfügig verkürzt, dies kann auf die erhöhte Polarität der Bindung P2-N8 zurückgeführt (Oxidation von Phosphor(III) zu Phosphor(V)) werden.

Es ist vielleicht interessant anzumerken, dass die längste Kette in diesem Molekül aus acht Pnikogen Atomen (mit sechs N- und zwei P-Atomen) besteht.

### 3.8.5 Das [(S)P(N<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Molekül

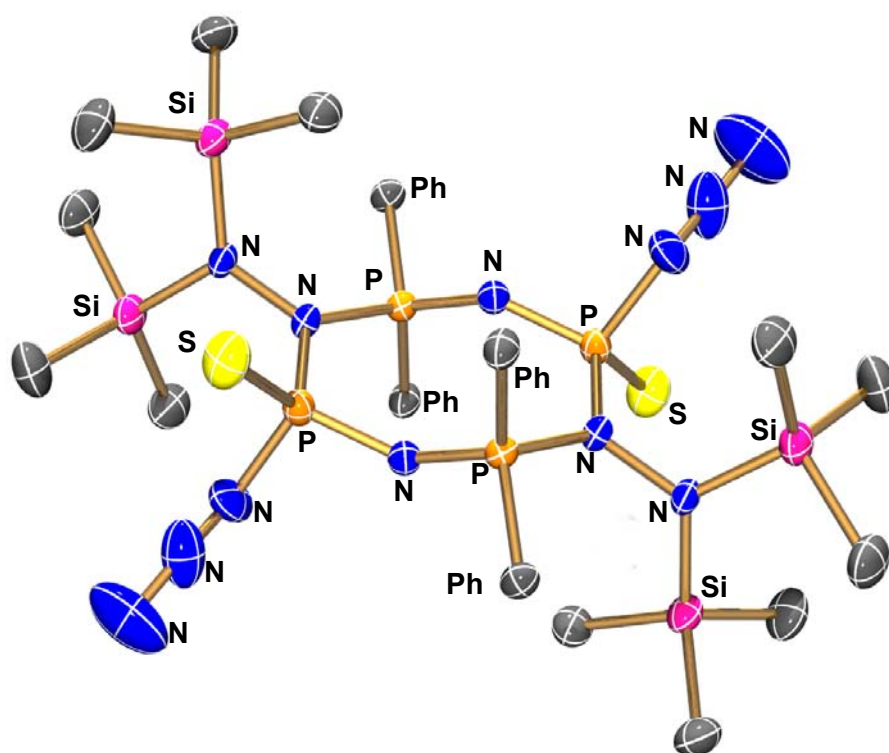
Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen eines Acetonitril/Diethylether – Gemisches erhalten. **(30)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 54). Die Bindungswinkel am P1 Atom liegen zwischen 99.6 und 122.0 °, das P2 Atom ist nahezu ideal tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel zwischen 105.5 und 114.8 °), die Bindungswinkel sind im Vergleich zum  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan nur geringfügig verändert (siehe Tabelle 8, Abbildung 49). Die Bindungslängen am N2-Atom betragen 1.703(2) (P1) bzw. 1.707(2) (P2) Å und entsprechen damit den Werten einer P-N-Einfachbindung.<sup>35</sup> Die Bindungen zwischen N1 und P1 bzw. N1 und P2 betragen 1.586(3) bzw. 1.573(3) Å und liegen somit zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung und verdeutlicht somit den  $\pi$ -Charakter der PN-Bindung.

**Tabelle 24** Kristalldaten [(S)P(N<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>N(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**30**)

<b>(30)</b>	
Formel	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> N <sub>12</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
M	957.29
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
$a$ , Å	11.6491(3)
$b$ , Å	13.8277(4)
$c$ , Å	15.1723(5)
$\alpha$ , Grad	90.0
$\beta$ , Grad	95.7761(14)
$\gamma$ , Grad	90.0
$V$ , Å <sup>3</sup>	2431.55(12)
$Z$	2
$\rho_{\text{ber.}}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.308 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.381
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
$T$ , K	200
gem. Reflexe	5520
unabh. Reflexe.	2807
$R_{\text{int}}$	0.080
beob. Reflexe	3880
$F(000)$	1008
$R_1^a$	0.0558
$wR_2^b$	0.1364
GooF	1.02
Anz. Parameter	262

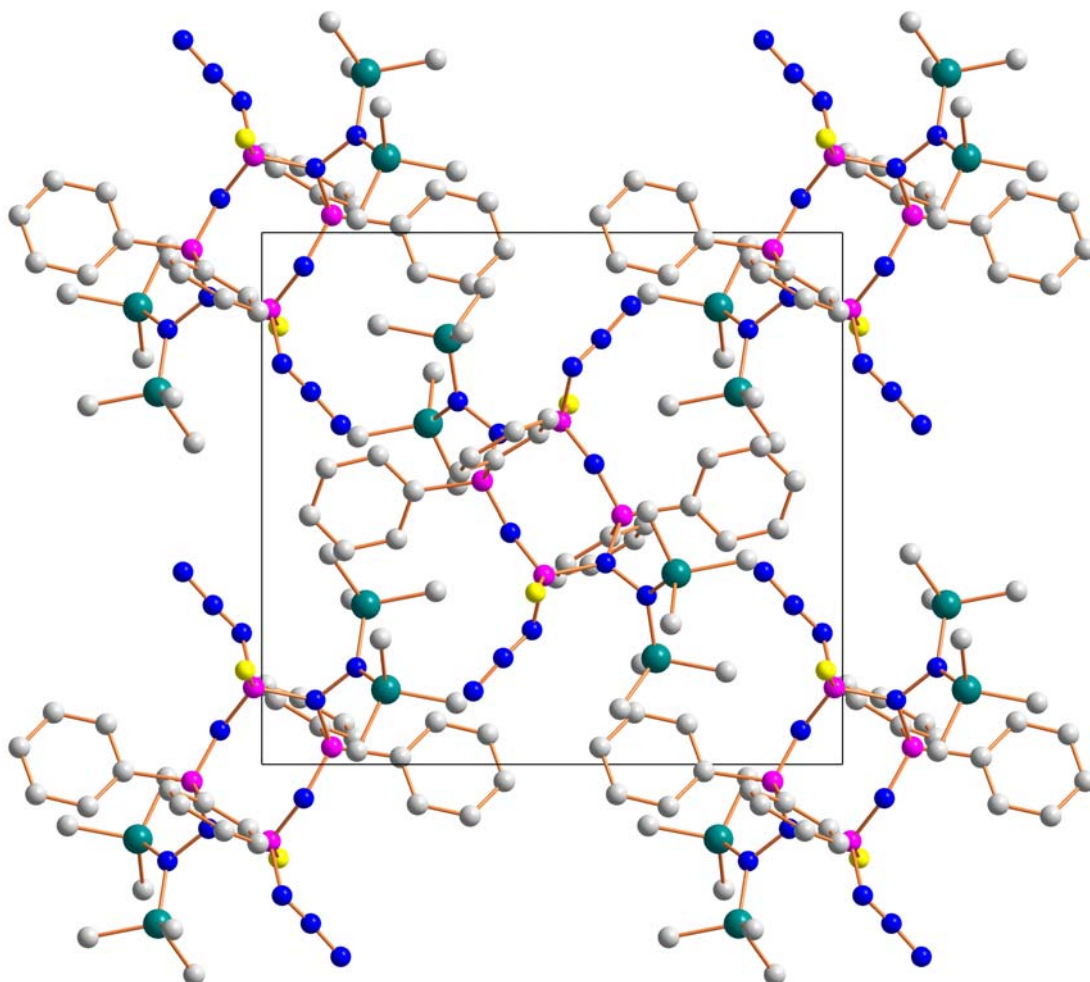
**Tabelle 25** Ausgewählte exp. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für (30)

S—P1	1.932(1)	P2—C1	1.805(3)
P1—N1	1.586(3)	P2—C7	1.810(3)
P1—N2	1.703(2)	N2—N3	1.462(3)
P1—N4	1.738(3)	N2—P2	1.707(2)
P2—N1	1.573(3)	N4—N5	1.113(5)
P2—N2	1.707(2)	N5—N6	1.193(4)
N1—P1—N2	104.94(12)	N1—P2—N2	108.94(13)
N1—P1—N4	103.13(14)	N1—P2—C1	108.54(13)
N2—P1—N4	99.57(13)	N2—P2—C1	108.41(12)
N1—P1—S	122.05(10)	N1—P2—C7	114.82(13)
N2—P1—S	115.35(9)	N2—P2—C7	110.34(11)
N4—P1—S	108.88(12)	C1—P2—C7	105.57(13)

**Abbildung 53** Ortep-Diagramm von **30** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), H-Atome nicht berücksichtigt, von beiden Phenylgruppen pro P-Atom wurden nur die ersten C-Atome abgebildet

Der P1-N1-P2-Winkel beträgt 137.4 °, der P1-N2-P2 Winkel 124.0 °. Die P1-S Bindung mit 1.932(1) Å ist geringfügig länger als in Ph<sub>2</sub>P(S)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**5**); sie liegt zwischen einer P=S-Doppelbindung (1.86 Å) bzw. einer P-S-Einfachbindung (2.1 Å).<sup>113</sup> Der Abstand P1-N4 beträgt 1.738(3) Å. Die Abstände zwischen den N-Atomen der Azidgruppe liegen zwischen 1.113(5) (N4-N5) und 1.193(7) Å (N5-N6) und damit im Bereich der bisher publizierten Werte bzw. im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine typische N-N-Doppelbindung. Der Bindungswinkel P1-N4-N5 ist mit 117.6(3) ° etwas größer als in anderen kovalenten Aziden (108 – 115 °). Der N4-N5-N6 Winkel beträgt 171.7(5) ° und steht im Einklang mit den Strukturen anderer kovalenter Phosphorazide.<sup>114</sup> Die Azidgruppen selber

besitzen wiederum eine *trans*-gewinkelte Struktur ( $N_{\text{term}}$  steht in *trans*-Position zum P-Atom). Beide Azid-Gruppen befinden sich in *trans*-Stellung zueinander, was bei einer Inversionssymmetrie des achtgliedrigen PN-Ringes zwingend ist (Abbildung 53).



**Abbildung 54**  $[(S)P(N_3)NP(Ph)_2N(N(Si(CH_3)_3)_2)]_2$  Blick entlang der x-Achse (ohne H-Atome)

Cyclophosphazene bilden eine interessante und vielseitige Familie innerhalb der anorganischen Heterocyclen. Diese Ringe enthalten alternierend vierfach koordinierten Phosphor(V) und zweifach koordinierten Stickstoff ( $R_2P=N$ )<sub>n</sub> ( $n \geq 3$ ). Da sie als Precursor für Polyphosphazene mit hohen Molmassen dienen, wurde dieses Gebiet der P-N-Chemie intensiv untersucht.<sup>115</sup>

Cyclophosphazene spielen nicht nur als Edukte für anorganische Polymere eine wichtige Rolle, sie dienen auch als Liganden für Übergangsmetall-Komplexe,<sup>116</sup> die Anwendung in der Katalyse<sup>117</sup> sowie der Krebstherapie<sup>118</sup> gefunden haben.



### 3.8.6 Zusammenfassung

Bei der Reaktion von *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**) mit Cyanurazid (**20**) in Ether ist es durch die Wahl entsprechender Stöchiometrien möglich, eine oder zwei Azidgruppen, unter Freisetzung von einem oder zwei Äquivalenten molekularen Stickstoffs, zu substituieren und die entsprechenden Mono- bzw. Distaudingerprodukte zu isolieren. Eine Dreifach-Staudinger-Reaktion findet dagegen nicht mehr statt.

Führt man die analoge Reaktion von *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**) mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) in unterschiedlichen Stöchiometrien (1:1; 2:1; 3:1) durch, so erhält man nur das monosubstituierte Produkt  $(\text{S})\text{P}(\text{N}_3)_2(\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)$  (**28**); während bei Vergleichsversuchen von  $\text{PPh}_3$  mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) (1:1; 2:1; 3:1) zumindest die Substitution zweier Azidgruppen gelang. Wird die Reaktion in der Siedehitze durchgeführt, so wird die Bildung des Distaudingerproduktes nur in Spuren beobachtet (Massenspektrometrie).

Erhitzt man den Reaktionsansatz von *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodiphenylphosphan (**1**) mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) (2:1) so kristallisiert ein neuartiger achtgliedriger P-N-Ring (**30**) aus.

Bei der Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) mit  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  (**20**) (Verhältnis 2:1) wurde im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{P}$  mit  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  (**20**) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Gleichgewicht zwischen der Tetrazol- bzw. Azidform der verbleibenden  $\text{N}_3$ -Gruppe im Molekül gefunden;<sup>102</sup> in Lösung liegt nur der Tetrazolring vor. In fester Phase sind mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie sowohl die Azidgruppe als auch der Tetrazolring zu erkennen.

Die analog durchgeführte Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) mit  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  (**20**) im Verhältnis 1:1 führt quantitativ zum erwarteten Staudinger-Produkt. Die Struktur des erhaltenen Moleküls konnte nicht eindeutig geklärt werden; quantenmechanische Berechnungen sowie schwingungsspektroskopische Untersuchungen weisen auf eine Struktur hin, die sowohl eine Tetrazol- als auch eine Azidgruppe trägt.

### 3.9 Quantenmechanische Rechnungen zur P-N-Chemie auf HF-Niveau

Ausgehend von der Tatsache, dass  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) eine thermisch stabile Spezies bei Raumtemperatur darstellt, bei Temperaturen über 65 °C aber TMS-Cl (sowohl in Substanz als auch in Lösung) freisetzt, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Aktivierungsbarrieren in der Gasphase zu berechnen sowie die intrinsischen Reaktionspfade zu untersuchen, die zur Bildung von (TMS)-NNP Spezies führen.

Es wurden 15 Minima und 20 Übergangszustände gefunden, zusätzlich wurden Trimethylsilylchlorid (**tmscl**), das Chloridanion (**cla**) sowie das Chlorradikal (**clb**) berechnet (siehe Abbildung 55).

Die absoluten Energien ( $E_{(\text{tot})}$ ,  $E_{(0)}$ ,  $E_{(298)}$ ), Enthalpien  $H_{(298)}$  sowie freie Enthalpien  $G_{(298)}$  der Verbindung sind in Tabelle 26 aufgelistet, die relativen Werte bezogen auf **3a** sind in Tabelle 27 zu finden. Die Höhe der Potentialbarrieren entlang der Reaktionskoordinaten ist in Tabelle 28 zusammengestellt.

Die Strukturen **3a** und **3b** (siehe Abbildung 55; sowie Kapitel 3.2.3) sind die beiden gefundenen Konformere des  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan, wobei **3a** eine um 3.56 kcal/mol niedrigere freie Enthalpie ( $G_{298}$ ) besitzt.

Struktur **3\_3ra** (1-Trimethylsilyl-1,2-diaza-3-phosphacyclopropen) weist nur auf HF-Niveau ein Minimum auf. Die niedrigste Energie auf der Energiehyperfläche besitzt Struktur **3\_3c**, dessen Bildung aus **3\_3a** durch 1.3-Silyl-Umlagerung jedoch aufgrund der hohen Potentialbarriere von 58.97 kcal/mol ( $G_{298}$ ) unwahrscheinlich ist.

Da die Rechnungen auf HF-Niveau als Vorarbeit zur den Berechnungen auf B3LYP-Niveau dienen, wurde auf eine weitere Auswertung der Daten verzichtet.

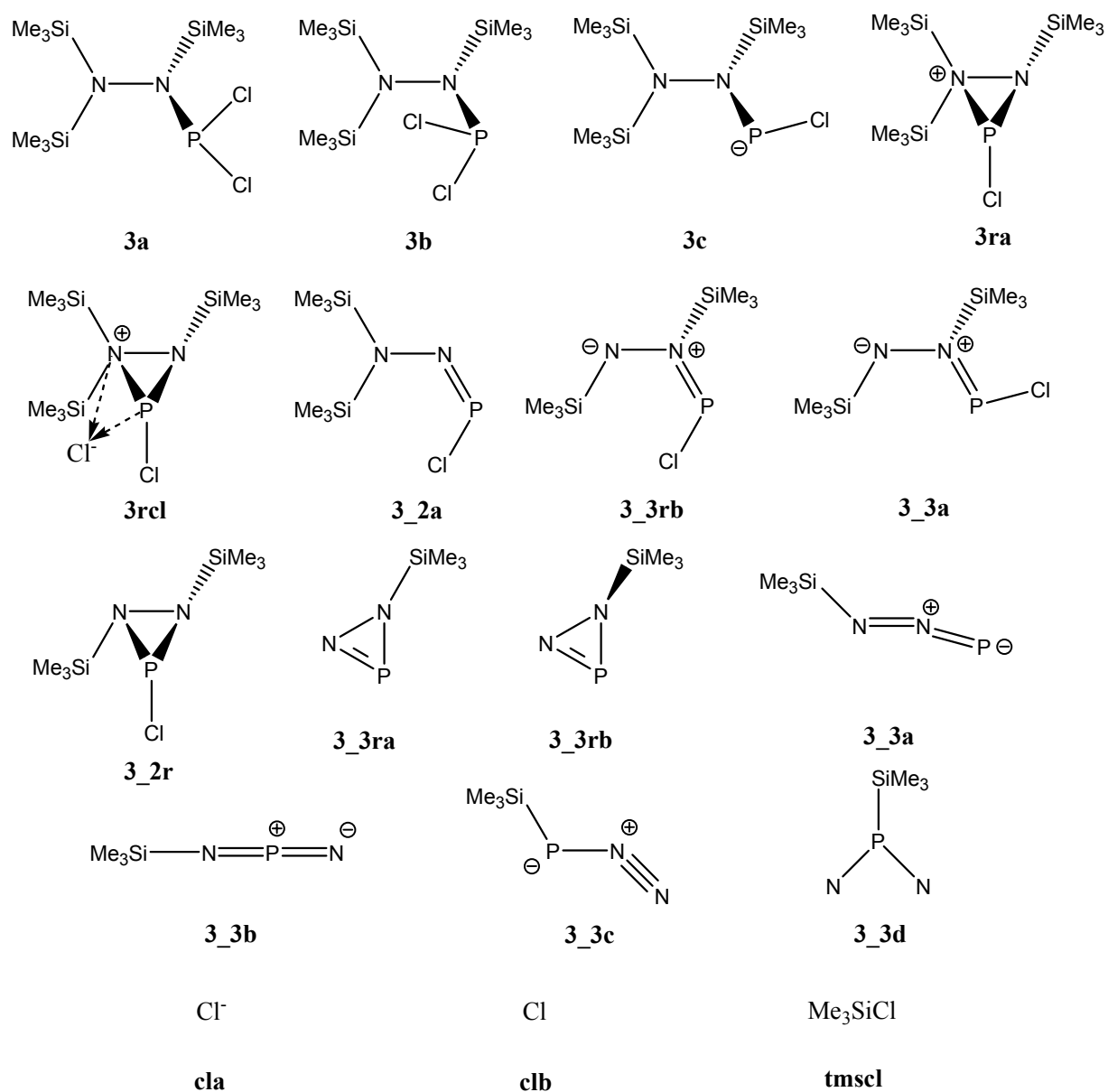


Abbildung 55 Minimum-Strukturen auf HF/6-31G(d)-Niveau

**Tabelle 26** HF/6-31G(d) Absolute Energien der stationären Punkte [a.u.]

<b>Struktur</b>	<b>E<sub>(tot)</sub></b>	<b>E<sub>(0)</sub></b>	<b>E<sub>(298)</sub></b>	<b>H<sub>(298)</sub></b>	<b>G<sub>(298)</sub></b>
<b>3a</b>	-2592.0322828	-2591.656489	-2591.628556	-2591.627612	-2591.712428
<b>3b</b>	-2592.0272175	-2591.650941	-2591.623176	-2591.622232	-2591.706760
<b>3c</b>	-2132.5162664	-2132.143249	-2132.116507	-2132.115563	-2132.198586
<b>3c+clb</b>	-2591.9642304	-2591.591213	-2591.563055	-2591.561166	-2591.662227
<b>3ra</b>	-2132.2938536	-2131.919310	-2131.892946	-2131.892002	-2131.972998
<b>3ra+cla</b>	-2591.8198506	-2591.445307	-2591.417527	-2591.415638	-2591.514018
<b>3rcl</b>	-2591.9632671	-2591.587690	-2591.559487	-2591.558542	-2591.643490
<b>3_2a</b>	-1724.6979121	-1724.445627	-1724.426275	-1724.425331	-1724.493594
<b>3_2a+tmscl</b>	-2592.0317139	-2591.659220	-2591.631600	-2591.629712	-2591.739469
<b>3_2b</b>	-1724.6505850	-1724.398934	-1724.379291	-1724.378347	-1724.447084
<b>3_2b+tmscl</b>	-2591.9843868	-2591.612527	-2591.584616	-2591.582728	-2591.692959
<b>3_2c</b>	-1724.6455579	-1724.393962	-1724.374188	-1724.373244	-1724.442914
<b>3_2c+tmscl</b>	-2591.9793597	-2591.607555	-2591.579513	-2591.577625	-2591.688789
<b>3_2r</b>	-1724.6941584	-1724.443009	-1724.423535	-1724.422591	-1724.491405
<b>3_2r+tmscl</b>	-2592.0279602	-2591.656602	-2591.628860	-2591.626972	-2591.737280
<b>3_3a</b>	-857.3464098	-857.216679	-857.206392	-857.205447	-857.253382
<b>3_3a+tmscl</b>	-1724.6802116	-1724.430272	-1724.411717	-1724.409828	-1724.499257
<b>3_3a+2tmscl</b>	-2592.0140134	-2591.643865	-2591.617042	-2591.614209	-2591.745132
<b>3_3b</b>	-857.3229542	-857.194130	-857.183403	-857.182458	-857.230660
<b>3_3b+tmscl</b>	-1724.6567560	-1724.407723	-1724.388728	-1724.386839	-1724.476535
<b>3_3b+2tmscl</b>	-2591.9905578	-2591.621316	-2591.594053	-2591.591220	-2591.722410
<b>3_3c</b>	-857.3789655	-857.250393	-857.239433	-857.238488	-857.287013
<b>3_3c+tmscl</b>	-1724.7127673	-1724.463986	-1724.444758	-1724.442869	-1724.532888
<b>3_3c+2tmscl</b>	-2592.0465691	-2591.677579	-2591.650083	-2591.647250	-2591.778763
<b>3_3d</b>	-857.1899614	-857.064046	-857.053023	-857.052079	-857.102145
<b>3_3d+tmscl</b>	-1724.5237632	-1724.277639	-1724.258348	-1724.256460	-1724.348020
<b>3_3d+2tmscl</b>	-2591.8575650	-2591.491232	-2591.463673	-2591.460841	-2591.593895
<b>3_3ra</b>	-857.2930689	-857.165145	-857.154272	-857.153327	-857.202007
<b>3_3ra+tmscl</b>	-1724.6268707	-1724.378738	-1724.359597	-1724.357708	-1724.447882
<b>3_3ra+2tmscl</b>	-2591.9606725	-2591.592331	-2591.564922	-2591.562089	-2591.693757
<b>3_3rb</b>	-857.2980119	-857.170372	-857.159850	-857.158906	-857.206163
<b>3_3rb+tmscl</b>	-1724.6318137	-1724.383965	-1724.365175	-1724.363287	-1724.452038
<b>3_3rb+2tmscl</b>	-2591.9656155	-2591.597558	-2591.570500	-2591.567668	-2591.697913
<b>tmscl</b>	-867.3338018	-867.213593	-867.205325	-867.204381	-867.245875
<b>clb</b>	-459.447964	-459.447964	-459.446548	-459.445603	-459.463641
<b>cla</b>	-459.5259970	-459.525997	-459.524581	-459.523636	-459.541020

<b>ts3b3_2a</b>	-2591.9354901	-2591.560592	-2591.532955	-2591.532010	-2591.617207
<b>ts3a3_2a</b>	-2591.9364213	-2591.562713	-2591.534725	-2591.533781	-2591.619189
<b>ts3a3_1b</b>	-2592.0143969	-2591.638253	-2591.611552	-2591.610608	-2591.692234
<b>ts3b3_1rcl</b>	-2591.9582787	-2591.583281	-2591.555850	-2591.554906	-2591.638125
<b>ts3rcl3_2r</b>	-2591.9394943	-2591.564795	-2591.536965	-2591.536021	-2591.621557
<b>ts3_2a3_2b</b>	-1724.6399297	-1724.389591	-1724.370653	-1724.369709	-1724.436662
<b>ts3_2a3_3a</b>	-1724.6182181	-1724.367111	-1724.348189	-1724.347245	-1724.414816
<b>ts3_2b3_2c</b>	-1724.6370922	-1724.385235	-1724.366287	-1724.365343	-1724.432416
<b>ts3_2c3_2r</b>	-1724.6193018	-1724.369622	-1724.350319	-1724.349375	-1724.417808
<b>ts3_2c3_3a</b>	-1724.5994070	-1724.348339	-1724.329299	-1724.328355	-1724.397245
<b>ts3_2r3_3rb</b>	-1724.5948225	-1724.345029	-1724.325950	-1724.325006	-1724.392231
<b>ts3_2a3_2c</b>	-1724.6318156	-1724.381767	-1724.362602	-1724.361658	-1724.430388
<b>ts3_3a3_3c</b>	-857.2530528	-857.124318	-857.114509	-857.113565	-857.159413
<b>ts3_3atmsr</b>	-857.3461198	-857.216419	-857.207050	-857.206106	-857.250914
<b>ts3_3b3_3d</b>	-857.1693927	-857.044740	-857.033921	-857.032977	-857.081519
<b>ts3_3ra3_3a</b>	-857.2800847	-857.153046	-857.142742	-857.141798	-857.189132
<b>ts3_3ra3_3b</b>	-857.2808357	-857.154687	-857.144200	-857.143256	-857.191907
<b>ts3_3ratmsrot</b>	-857.2919028	-857.164103	-857.154116	-857.153172	-857.199296
<b>ts3_3rbtmsinv</b>	-857.2922579	-857.165224	-857.155153	-857.154208	-857.200506
<b>ts3_3rbtmsrot</b>	-857.2948016	-857.167346	-857.157663	-857.156718	-857.201741

Tabelle 27 HF/6-31G(d) Relative Energien [kcal/mol]

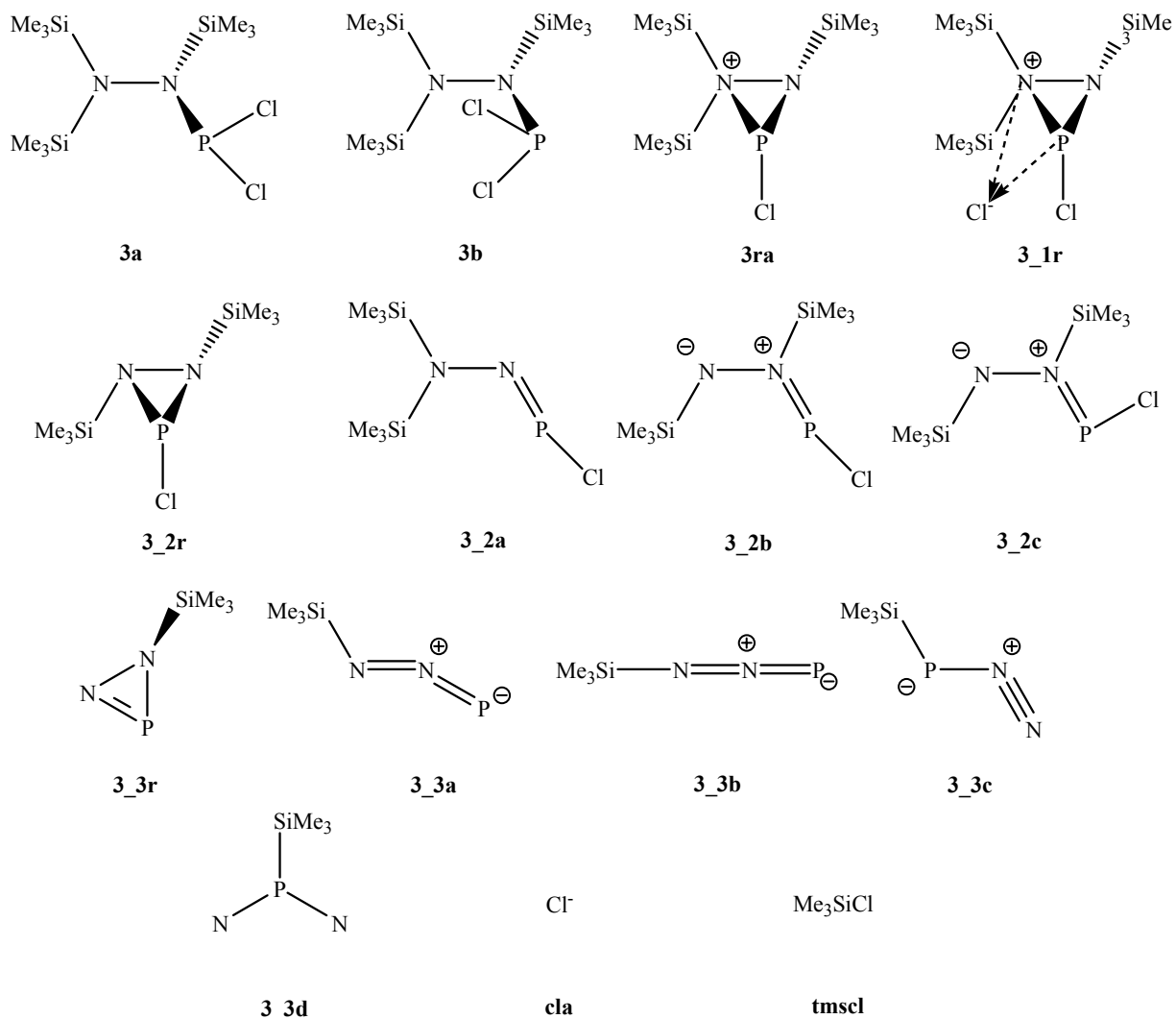
<b>Struktur</b>	<b>E<sub>(tot)</sub></b>	<b>E<sub>(0)</sub></b>	<b>E<sub>(298)</sub></b>	<b>H<sub>(298)</sub></b>	<b>G<sub>(298)</sub></b>
<b>3_1a</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>3_1b</b>	3.18	3.48	3.38	3.38	3.56
<b>3_1c</b>	42.70	40.96	41.10	41.70	31.50
<b>3_1ra</b>	133.30	132.52	132.42	133.02	124.50
<b>3_1rcl</b>	43.31	43.17	43.34	43.34	43.26
<b>3_2°</b>	0.36	-1.71	-1.91	-1.32	-16.97
<b>3_2b</b>	30.06	27.59	27.57	28.17	12.22
<b>3_2c</b>	33.21	30.71	30.77	31.37	14.83
<b>3_2r</b>	2.71	-0.07	-0.19	0.40	-15.59
<b>3_3a</b>	11.46	7.92	7.23	8.41	-20.52
<b>3_3b</b>	26.18	22.07	21.65	22.84	-6.26
<b>3_3c</b>	-8.96	-13.23	-13.51	-12.32	-41.63
<b>3_3d</b>	109.64	103.70	103.47	104.65	74.38
<b>3_3ra</b>	44.94	40.26	39.93	41.12	11.72
<b>3_3rb</b>	41.83	36.98	36.43	37.62	9.11

Tabelle 28 HF/6-31G(d) Potentialhöhen [kcal/mol]

Struktur	$E_{(tot)}$	$E_{(0)}$	$E_{(298)}$	$H_{(298)}$	$G_{(298)}$
3_1a/ts3_1a3_2a	60.15	58.85	58.88	58.88	58.51
3_1b/ts3_1b3_2a	57.56	56.69	56.61	56.62	56.20
3_1a/ts3_1a3_1b	11.22	11.44	10.67	10.67	12.67
3_1b/ts3_1b3_1rcl	43.26	42.46	42.25	42.25	43.07
3_1rcl/ts3_1rcl3_2r	14.92	14.37	14.13	14.13	13.76
3_2a/ts3_2a3_2b	36.38	35.16	34.90	34.90	35.73
3_2a/ts3_2a3_3a	50.01	49.27	49.00	49.00	49.43
3_2b/ts3_2b3_2c	8.47	8.60	8.16	8.16	9.20
3_2c/ts3_2c3_2r	16.48	15.27	14.98	14.98	15.75
3_2c/ts3_2c3_3a	28.96	28.63	28.17	28.17	28.66
3_2r/ts3_2r3_3rb	62.33	61.48	61.24	61.24	62.23
3_2a/ts3_2a3_2c	41.48	40.07	39.96	39.96	39.66
3_3a/ts3_3a3_3c	58.58	57.96	57.66	57.66	58.97
3_3a/ts3_3atmsr	0.18	0.16	-0.41	-0.41	1.55
3_3b/ts3_3b3_3d	96.36	93.74	93.80	93.80	93.59
3_3ra/ts3_3ra3_3a	8.15	7.59	7.24	7.23	8.08
3_3ra/ts3_3ra3_3b	7.68	6.56	6.32	6.32	6.34
3_3ra/ts3_3ratms3_rot	0.73	0.65	0.10	0.10	1.70
3_3rb/ts3_3rbtms3_inv	3.61	3.23	2.95	2.95	3.55
3_3rb/ts3_3rbtms3_rot	2.01	1.90	1.37	1.37	2.77

### 3.10 Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau

Von den auf HF/6-31G(d)-Niveau gefundenen 15 Minima und 20 Maxima wurden 14 Minima und 20 Maxima auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau reoptimiert, wovon 13 Minima und 18 Maxima (31 stationäre Punkte) bestätigt wurden (Abbildung 56, Tabelle 30, Tabelle 31). Zusätzlich wurde Trimethylsilylchlorid (**tmscl**) und das Chloridanion (**cla**) berechnet.



**Abbildung 56** Minimumstrukturen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau

Für  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphan  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) wurden drei Isomere gefunden, von denen zwei (**3a** und **3b**, siehe Abbildung 57; Kapitel 3.2.3) energetisch dicht beieinander liegen, das dritte, ringförmige Isomer **3\_1r** liegt *ca.* 33.5 kcal/mol ungünstiger. Die Energiebarrieren für die Isomerisierung von **3a**→**3b** bzw. **3b**→**3\_1r** liegen bei 12 kcal/mol beziehungsweise 31.5 kcal/mol. Die TMS-Cl-Abspaltung stellt einen unimolekularen Prozess dar, der den quantenmechanischen Berechnungen zufolge, aus allen drei Isomeren des  $N,N',N'$ -[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinodichlorophosphans (**3**) möglich sein

sollte. Zieht man die Bildung des stabilsten Isomers (siehe  $3a \rightarrow 3_{2a}$ : -20.6 kcal/mol;  $3a \rightarrow 3_{3a}$ : -33.5 kcal/mol;  $3_{2a} \rightarrow 3_{3a}$ : -12.9 kcal/mol; siehe Abbildung 57) in Betracht, so stellen alle TMS-Cl-Eliminierungen exergonische Prozesse dar. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte die TMS-Cl Abspaltung beobachtet werden, die zur Bildung von  $(\text{TMS})_2\text{NNP-Cl}$ ,  $3_{2a}$ , führte (138 ppm). Moleküle, die ähnlichen Bau wie  $3a$  aufweisen, wie z.B.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{PCl}_2$ , müssen bei Temperaturen unter  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden, um die Freisetzung von TMS-Cl zu verhindern.<sup>9,119</sup>

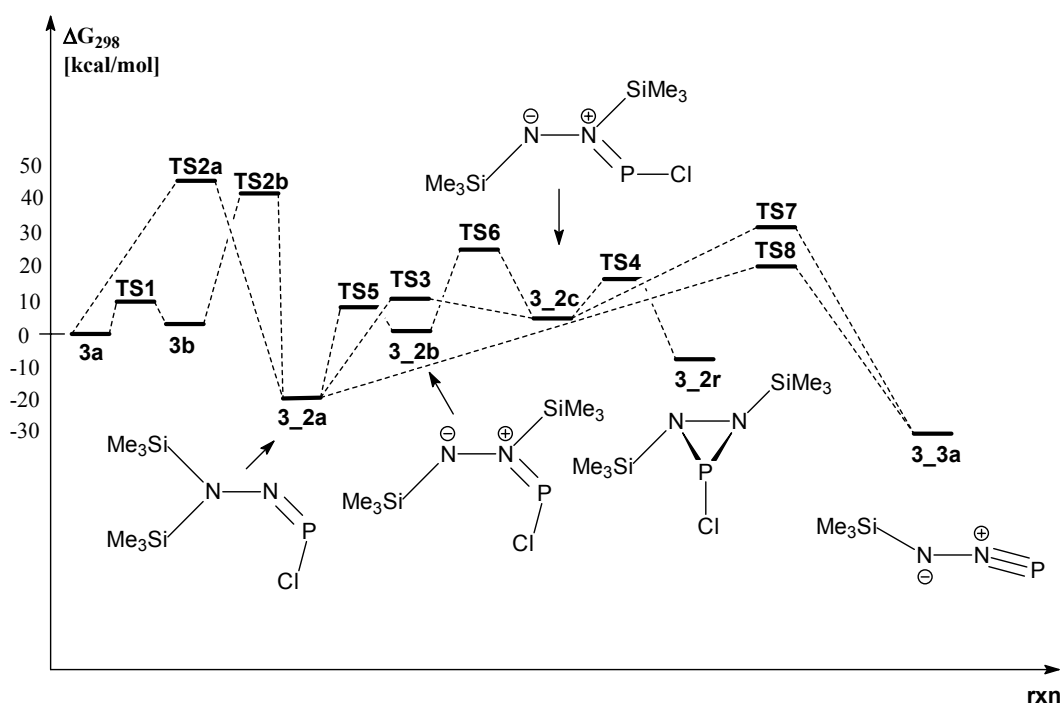


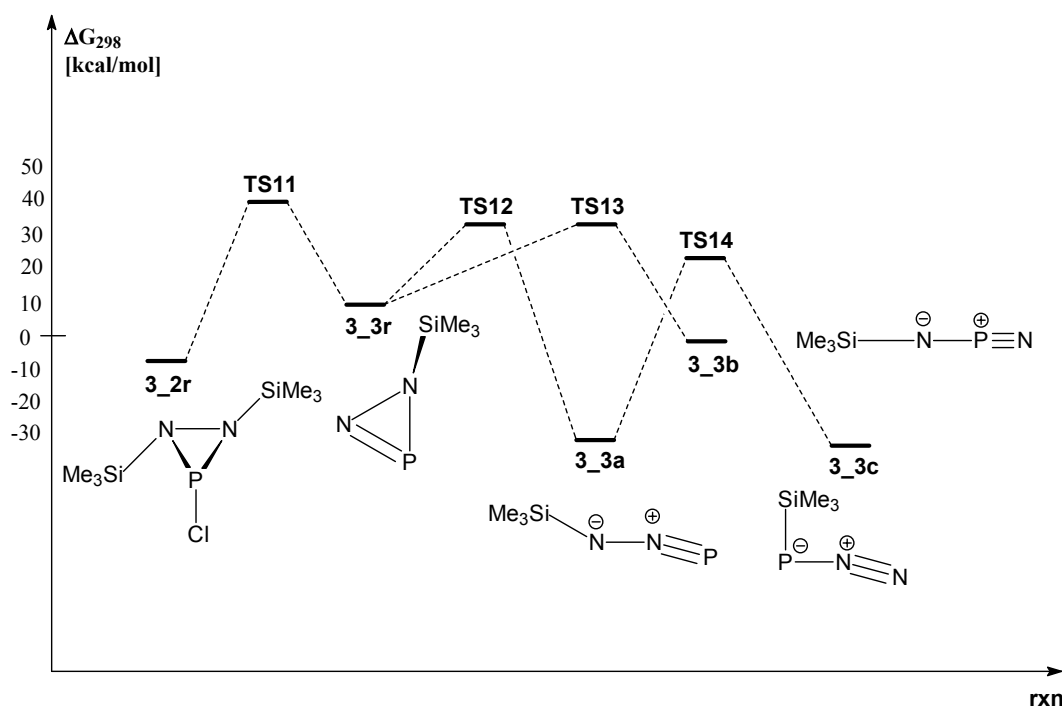
Abbildung 57 Darstellung der Energiehyperfläche auf B3LYP/6-1G(d,p)-Niveau, Teil A

Kürzlich berichteten Pfister-Guillouzo und Mitarbeiter über experimentelle und theoretische Untersuchungen zur TMS-Cl-Eliminierung: in einem Thermolyse-Experiment, das zur Synthese des sterisch gehinderten *cis*-Chloroiminophosphans  $\text{Cl-P}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}$ , ausgehend vom  $(\text{SiMe}_2t\text{Bu})_2\text{N-PCl}_2$ , diente, konnte die TMS-Cl-Abspaltung mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie nachgewiesen werden.<sup>120</sup> Dies ist bemerkenswert, da Phosphimide experimentell nicht leicht zu handhaben sind, da sie aufgrund der kinetischen Instabilität der hoch reaktiven  $\pi$ -PN-Bindung über  $[2 + 2]$  und  $[2 + 1]$  Additionsreaktionen dimerisieren.

Die geringste Aktivierungsenergie bezüglich der exothermen TMS-Cl-Eliminierung weist  $3_{3r}$  auf mit *circa* 15 kcal/mol auf, was über einen Übergangszustand (TS11 siehe Abbildung 58) zur Bildung des stabilen NNP-Ringisomers  $3_{2r}$  führt. Die Energiebarrieren der TMS-Cl-Abspaltung aus  $3a$  und  $3b$  sind mit 45.4 bzw. 38.8 kcal/mol zu hoch, um sie



durch Zufuhr thermischer Energie zu überwinden (Thermische Aktivierung reicht bei Aktivierungsenergien bis 30 kcal/mol aus). Dennoch kann, wie experimentell gezeigt wurde, die TMS-Cl-Eliminierung durch Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  beschleunigt werden. Die Gegenwart von Lewis-Säuren (z.B. Spuren von  $\text{Li}^+$ -Kationen oder  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen) könnten die Energiebarrieren für **3a** und **3b** drastisch senken.



**Abbildung 58** Darstellung der Energiehyperfläche auf B3LYP/6-1G(d,p)-Niveau, Teil B

Das stabilste  $(\text{TMS})_2\text{NNP-Cl}$  Isomer mit einer NNP-Gruppierung stellt die gewinkelte Form **3\_2a** (mit beiden TMS-Gruppen am terminalen N-Atom und einer  $\text{P=N}$ -Doppelbindung) dar; gefolgt vom ringförmigen **3\_2r** mit einer TMS-Gruppe an jedem N-Atom ( $\Delta G_{298}(\mathbf{3_2r} - \mathbf{3_2a}) = 11.9$  kcal/mol). Die beiden gewinkelten Strukturen **3\_2b** und **3\_2c** mit je einer TMS-Gruppe an jedem N-Atom sind um 21.3 und 24.3 kcal/mol energiereicher als **3\_2a** und damit instabiler. Die Energiebarrieren zwischen den  $(\text{TMS})_2\text{NNP-Cl}$ -Isomeren liegen zwischen 12 und 31 kcal/mol ( $\Delta G_{298}(\mathbf{TS5}) = 27.3$ ,  $\Delta G_{298}(\mathbf{TS3}) = 31.2$ ,  $\Delta G_{298}(\mathbf{TS6}) = 25.0$ ,  $\Delta G_{298}(\mathbf{TS4}) = 12.7$  kcal/mol; siehe Abbildung 59). **TS5** beschreibt den Übergangszustand einer 1.2-Silylwanderung zwischen Isomer **3\_2a** und **3\_2b**. Experimentell wurde eine Aktivierungsenergie von 18.3 kcal/mol in einem  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment für eine 1.3-Silylwanderung im  $(\text{TMS})\text{NPN}(\text{TMS})_2$  ermittelt.<sup>8</sup>

Das ringförmige Isomer **3\_2r** kann als Diazaphosphoridin aufgefasst werden. Die beiden möglichen Isomere, die sich nur durch die Stellung der TMS-Gruppe unterscheiden,

sind in Abbildung 60 dargestellt. Niecke et al. gelang es, ein Diazaphosphoridin in einer Drei-Stufen-Synthese darzustellen: (i) Metallierung von  $\text{Me}_3\text{CNHNHCMe}_3$  mit BuLi in Hexan, (ii) Zugabe von  $\text{R}_2\text{NPF}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}, \text{Me}_3\text{Si}$ ), wodurch man  $\text{Me}_3\text{CNHN}(\text{CMe}_3)\text{PFNR}_2$  erhielt, das mit (iii) MeLi zu einem Diazaphosphoridin cyclisierte. Das erhaltene Diazaphosphoridin, so konnte gezeigt werden, isomerisierte langsam bei Temperaturen um  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (über ein Valenzisomer, ein Phosphor-Stickstoff-Ylid) zu Diiminophosphoran, das zu *cis*- und *trans*-Cycloaddukten weiter reagierte.<sup>121</sup> Stickstoff-Eliminierung aus  $\lambda^3$ -Tetraazaphosphol stellt einen anderen Weg dar, um Diazaphosphoridine zu erhalten, wie dieselbe Arbeitsgruppe berichtet.<sup>122</sup>

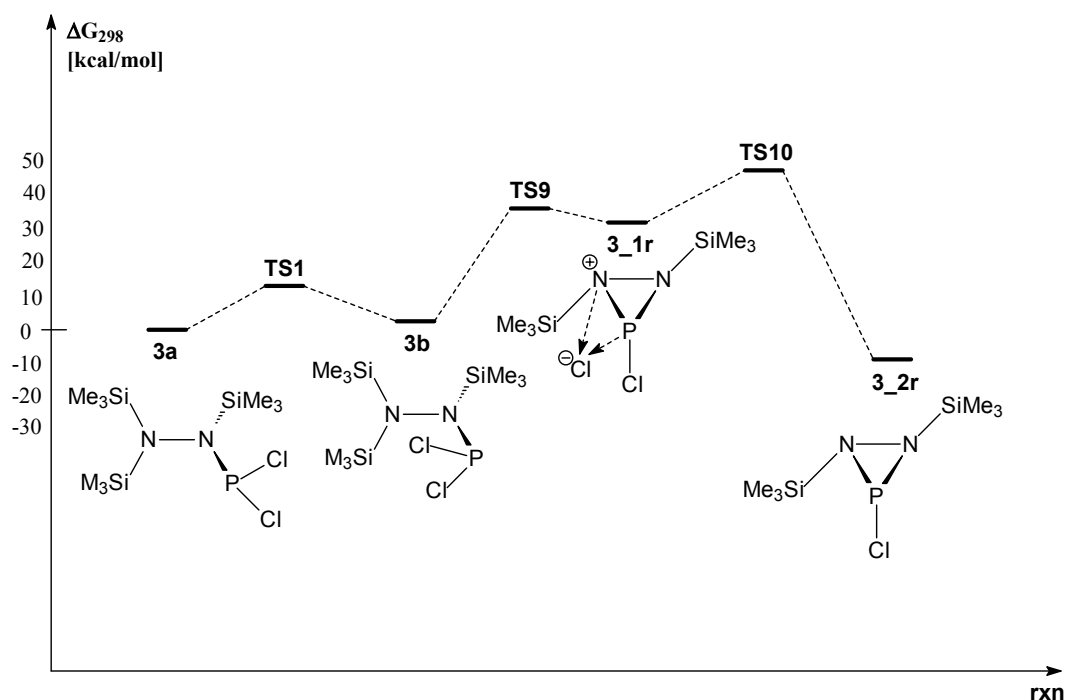
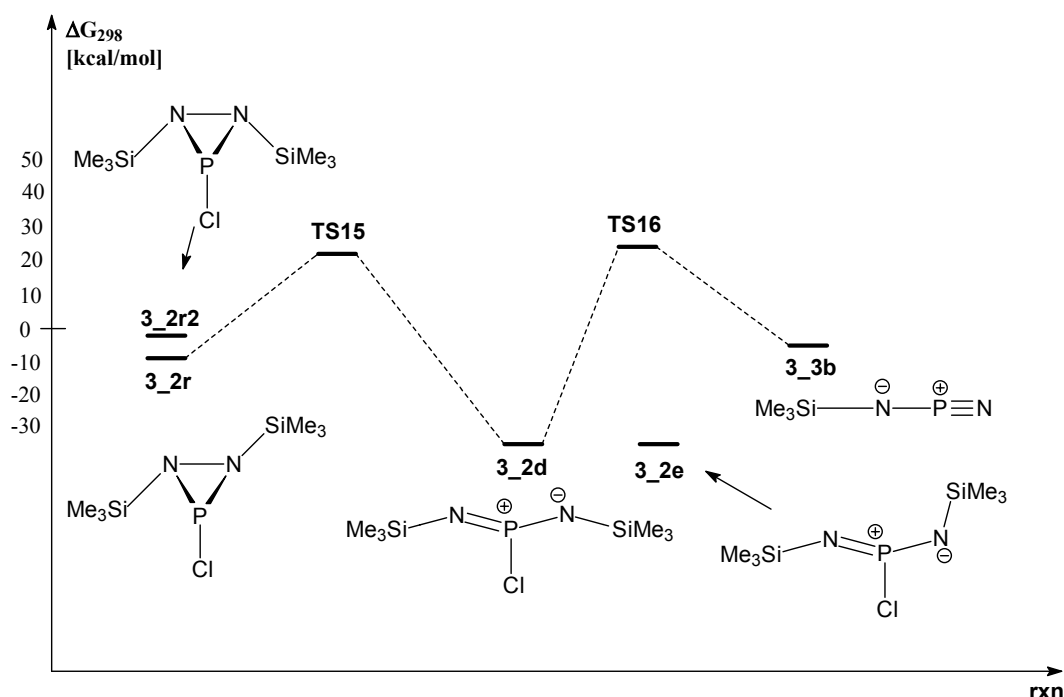


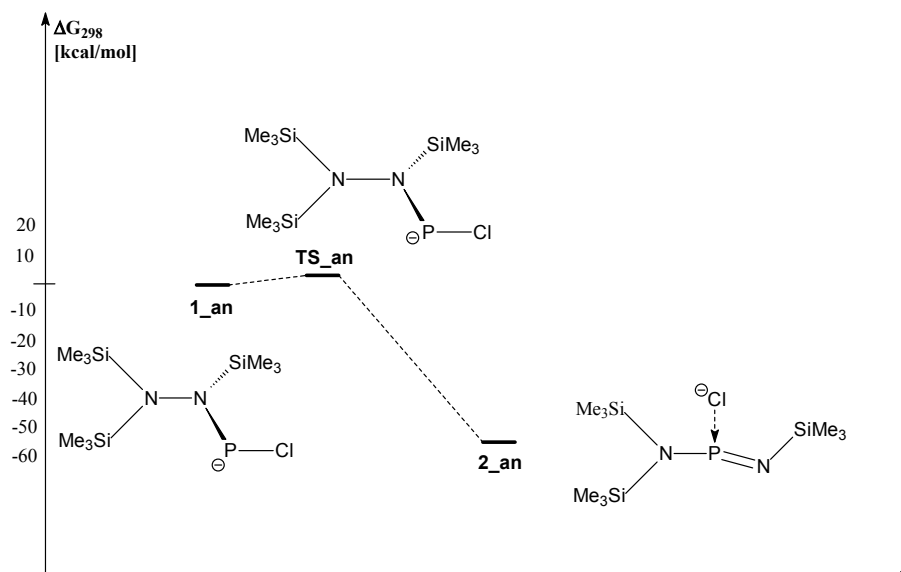
Abbildung 59 Darstellung der Energiehyperfläche auf B3LYP/6-1G(d,p)-Niveau, Teil C

In beiden Fällen beschreiben die Autoren eine Ringöffnung des untersuchten  $\lambda^3$ -Diazaphosphoridins, was die Bildung eines Phosphor-Stickstoff-Ylid-Spezies  $\text{R-N=P(R)}^+-\text{N(R)}^-$  zur Folge hat. Die Ringöffnung von **3\_2r** ist ein exergonischer Prozess mit einer berechneten Energiebarriere von  $32.0\text{ kcal/mol}$  (**TS15**) mit einem Energiegewinn von  $25.7\text{ kcal/mol}$ . Das gebildete Phosphor-Stickstoff-Ylid **3\_2d** ist außerdem thermodynamisch um  $13.8\text{ kcal/mol}$  stabiler als **3\_2a**. Zusätzlich zu **3\_2d**, das zwei TMS-Gruppen in *cis*-Stellung bzgl. der P-Cl-Bindung trägt, wurde ein weiteres Isomer **3\_2e** gefunden, das eine TMS-Gruppe in *cis*-, die andere in *trans*-Position trägt. Daneben wurden einige Rotamere gefunden, die energetisch eng beieinander liegen ( $\Delta G_{298} < 0.4\text{ kcal/mol}$ ). Interessanterweise stellen beide Isomere **3\_2d** und **3\_2e** planare Spezies bezüglich der Si-N-P-N-Si-Einheit dar, sie liegen energetisch dicht zusammen ( $\Delta G_{298} < 1\text{ kcal/mol}$ ).



**Abbildung 60** Darstellung der Energiehyperfläche auf B3LYP/6-1G(d,p)-Niveau (Teil 2), Teil D

Die Eliminierung eines weiteren Moleküls TMS-Cl aus **3\_2a**, **3\_2b**, **3\_2r** oder **3\_2d** zu den entsprechenden TMS-NNP-Isomeren besitzen den Berechnungen zufolge hohe Aktivierungsenergien von 27.8 (**TS7**), 40.4 (**TS8**), 48.8 (**TS11**) und 59.3 kcal/mol (**TS16**). Die  $\beta$ -Eliminierung von TMS-Cl aus den beiden offenkettigen gewinkelten Isomeren **3\_2a** und **3\_2c** führen zur Bildung des *trans*-gewinkelten TMS-N-N-P Analogon des Azids **3\_3a** mit Energiegewinnen von 10.6 bzw. 35.1 kcal/mol. Im Gegensatz zu **3\_2a** und **3\_2c** erhält man das ringförmige Isomer **3\_3r** durch TMS-Cl Abspaltung aus **3\_2r** nur in einer endergonischen Reaktion. Die Ringöffnung von **3\_3r** stellt eine exergonische Reaktion dar, die zum *trans*-gewinkelten **3\_3a** oder dem linearen Isomer **3\_3b** mit N-P-N-Verknüpfung führt. Die Aktivierungsenergien für diese Ringöffnungen betragen 21.3 (**TS12**) und 21.2 kcal/mol (**TS13**). Interessanterweise stellt das Isomer mit Phosphor-gebundener TMS-Gruppe die thermodynamisch stabilste Form einer TMS-PNN Spezies (**3\_3c**) dar (relative Energiewerte: **3\_3c**: 0.0, **3\_3a**: 2.1, **3\_3b**: 29.1 kcal/mol). Formal kann **3\_3c** auch durch eine 1.3 sigmatrope TMS-Umlagerung in **3\_3a** erhalten werden. Allerdings ist die Energiebarriere von 52.6 kcal/mol (**TS14**) sehr hoch.



**Abbildung 61** PES für die Umlagerung der NNP-Spezies zu einer NPN Gruppe B3LYP(6-31G(d,p))-Niveau.

Die Spezies vom Typ **3\_3a** oder **3\_3c** experimentell nachzuweisen dürfte sich, aufgrund von [2 + 2], [2 + 3] etc. Cyclisierungsreaktionen, die zu P-N-Oligomeren führen, als schwierig erweisen. Des Weiteren sind Cyclisierungen und Oligomerbildung bereits von den Ausgangsmaterialien, die zu **3\_3a** bis **3\_3c** führen, zu erwarten. Diese wurden nicht untersucht. Durch die Verwendung sperriger Seitengruppen könnte der niedervalente Phosphor der Phosphoranaloga der kovalenten Azide kinetisch stabilisiert werden.

### 3.11 Struktur und Bindung der (TMS)-NNP Spezies

Sowohl Struktur **3\_3a** als auch **3\_3c** zeigen eine *trans*-gewinkelte Struktur ähnlich der der kovalenten Azide, während **3\_3b** eine lineare Anordnung der Atome Si-N-P-N bevorzugt.<sup>123</sup> Der NBO-Analyse zufolge ist das Phosphoratom in **3\_3b** nahezu sp hybridisiert und besitzt kein einsames Elektronenpaar; in den Isomeren **3\_3a** und **3\_3c** ist das einsame Elektronenpaar mit mehr als 80% s-Charakter am Phosphor lokalisiert. Dies erklärt auch die um 30 kcal/mol ungünstigere energetische Lage von Isomer **3\_3b**. Das einsame Elektronenpaar mit s-Charakter von Spezies **3\_3c** und das p-Atomorbital der Si-P-Bindung sind hauptsächlich für den mit 93 ° kleinen N-P-Si-Winkel, während das sp<sup>2</sup>-hybridisierte N-Atom in **3\_3a** für den großen (129 °) N-N-Si-Winkel verantwortlich ist. Sowohl Si-N als auch P-N-Bindungen sind stark polarisiert. Das Phosphoratom in **3\_3c** ist, dank des Ladungsausgleichs durch die TMS-Gruppe, weniger stark polarisiert, erkennbar an der Verteilung der Partialladungen entlang der P-N Bindung;<sup>32</sup> bei genauerer Betrachtung des NBOs, das die  $\sigma$ -P-N-Bindung beschreibt, erkennt man den, für alle untersuchten PN-Spezies typischen, Polarisierungsgrad von *circa* 80% am Stickstoff zu 20% am Phosphor.

Interessanterweise zeigt die NBO-Analyse unterschiedliche Grade der Polarisierung bei  $\sigma$ - (z.B. **3\_3a** N: 76% vs. P: 24%) und  $\pi$ -P-N-Bindungen (N: 66 und 56% vs. P: 34 und 44%). Die Silizium-Stickstoff-Bindung besitzt ausgeprägten ionischen Charakter, *circa* 84% der Elektronendichte ist am Stickstoffatom lokalisiert (**3\_3a**, **3\_3b**, **3\_3r**); im Gegensatz dazu ist die Silizium-Phosphor-Bindung als nahezu kovalent aufzufassen, hier sind 38% der Bindungsanteile am Phosphor lokalisiert.

Bei der Bildung von kettenförmigen Molekülen durch TMS-Cl Abspaltung verkürzt sich erwartungsgemäß der N-N-Bindungsabstand (**3a**: 1.466, **3\_2a**: 1.333, **3\_3a**: 1.218, **3\_3c**: 1.137, vgl. **3\_3r** 1.385 Å). In den ringförmigen Isomeren (**3\_2r** und **3\_3r**) findet man aufgrund der Ringspannung relativ lange N-N- und P-N-Bindungen. Den geringsten N-N-Abstand aller betrachteten Isomere findet man in TMS-PNN (**3\_2c**) mit 1.137 Å (vgl.  $d_{\text{ber.}}(\text{NN}, \text{N}_2) = 1.105$  Å; berechnet auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau; vgl.  $d_{\text{exp.}} = 1.098$  Å.). Die kürzesten P-N-Bindungen findet man in TMS-N=P=N (**3\_3b**) mit 1.502 und 1.505 Å. Im Gegensatz dazu sind die P-N-Abstände von **3\_2a** (formell eine P-N-Doppelbindung) und **3\_3a** (mit einer formellen Bindungsordnung größer zwei) mit 1.543 und 1.544 Å sehr ähnlich, im Vergleich mit **3\_3b** allerdings um 0.04 Å verlängert. Die deutlich verkürzte P-N-Bindung in **3\_2a** kann durch eine intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung des einsamen p-

Elektronenpaars des benachbarten Stickstoffs mit dem  $\sigma^*(\text{P-Cl})$  Orbital erklärt werden. Diese Wechselwirkungen sind denen in **3a** und **3b** ähnlich; in **3\_3a** sind diese Art von Wechselwirkungen nicht möglich.

Auf der Hyperfläche weisen vier Strukturen geringere Energiewerte als **3\_1a** ( $\Delta G_{298}$  kcal/mol) auf:

<b>3_2a</b>	-20.6
<b>3_2r</b>	-8.7
<b>3_3a</b>	-31.4
<b>3_3c</b>	-33.5

Struktur **3\_3c** weist, wie auch bei den Berechnungen auf HF-Niveau, die niedrigste Energie der gefundenen Spezies auf der Energiehyperfläche auf; die Potentialbarriere der Reaktion von **3\_3a** zu **3\_3c** ist auf B3LYP-Niveau jedoch ebenfalls sehr groß ( $\Delta G_{298}$  52.6 kcal/mol), sodass die Bildung von **3\_3c** unwahrscheinlich ist (Tabelle 32).

Die Eliminierungen von Trimethylsilylchlorid haben ebenfalls hohe Potentialbarrieren ( $\Delta G_{298}$  kcal/mol):

**Tabelle 29**

Start-/Endstruktur	$\Delta G_{298}$ kcal/mol	Übergangszustand
<b>3a/3_2a</b>	45.4	[TS2a]
<b>3b/3_2a</b>	38.8	[TS2b]
<b>3_2a/3_3a</b>	40.4	[TS8]
<b>3_2c/3_3a</b>	28.7	[TS7]
<b>3_2r/3_3r</b>	48.8	[TS11]

Die N-N und N-P-Bindungslängen stimmen gut mit experimentellen Werten<sup>124</sup> (N-P-Einfachbindung. 1.77-1.78 Å, N-P-Doppelbindung. 1.47-1.62 Å) bzw. mit theoretischen Bindungslängen, aus der Summe der Kovalenzradien,<sup>125</sup> überein (Tabelle 33).

Erwähnenswert ist der kurze N-N-Abstand von 1.136 Å in Struktur **3\_3c**, der im Bereich einer Dreifachbindung liegt sowie der lange N-N-Abstand von 1.549 Å in Struktur **3\_2r**. Der ionische Komplex **3\_1rcl** sollte kinetisch instabil sein, da die Potentialbarriere der Rückreaktion zu **3\_1b** nur 2 kcal/mol ( $G_{298}$ ) beträgt.

Die Energiedifferenz zwischen der Summe der separat berechneten Ionen **3ra** und **cla** und der Energie des ionischen Komplexes **3rcl** liegt bei 94.6 kcal/mol ( $G_{298}$ ), was quantitativ im Bereich der Gitterenergie liegt.

Der Übergangszustand **ts3\_3b3\_3d** konnte nicht gefunden werden, obwohl **3\_3d** ein lokales Minimum darstellt. Da **3\_3d** eine um 76.2 kcal/mol höhere freie Enthalpie ( $G_{298}$ ) als **3a** besitzt, hat die Struktur vernachlässigbares Gewicht.

**Tabelle 30** B3LYP/6-31G(d,p) Energien der Spezies auf der Potentialhyperfläche [a.u.]

Struktur	$E_{(tot)}$	$E_{(0)}$	$E_{(298)}$	$H_{(298)}$	$G_{(298)}$
<b>3a</b>	-2599.1843629	-2598.832526	-2598.802711	-2598.801767	-2598.891821
<b>3b</b>	-2599.1807362	-2598.828001	-2598.798673	-2598.797728	-2598.885442
<b>3ra</b>	-2138.7156924	-2138.364724	-2138.336788	-2138.336788	-2138.420367
<b>3ra+cla</b>	-2598.9679257	-2598.616957	-2598.587605	-2598.586661	-2598.687623
<b>3rcl</b>	-2599.1292492	-2598.778282	-2598.748065	-2598.747121	-2598.838427
<b>3_2a</b>	-1729.6559233	-1729.419040	-1729.398685	-1729.397741	-1729.468019
<b>3_2a+tmscl</b>	-2599.1928733	-2598.842957	-2598.813961	-2598.812072	-2598.924634
<b>3_2b</b>	-1729.620504	-1729.384521	-1729.363837	-1729.362893	-1729.434121
<b>3_2b+tmscl</b>	-2599.1574540	-2598.808438	-2598.779113	-2598.777224	-2598.890736
<b>3_2c</b>	-1729.615065	-1729.379125	-1729.358447	-1729.357503	-1729.429371
<b>3_2c+tmscl</b>	-2599.1520150	-2598.803042	-2598.773723	-2598.771834	-2598.885986
<b>3_2r</b>	-1729.6355873	-1729.400007	-1729.379574	-1729.378630	-1729.449058
<b>3_2r+tmscl</b>	-2599.1725373	-2598.823924	-2598.794850	-2598.792961	-2598.905673
<b>3_3a</b>	-860.1135509	-859.991470	-859.980726	-859.979782	-860.028668
<b>3_3a+tmscl</b>	-1729.6505009	-1729.415387	-1729.396002	-1729.394113	-1729.485283
<b>3_3a+2tmscl</b>	-2599.1874509	-2598.839304	-2598.811278	-2598.808444	-2598.941898
<b>3_3b</b>	-860.0672715	-859.946737	-859.935341	-859.934397	-859.984596
<b>3_3b+tmscl</b>	-1729.6042215	-1729.370654	-1729.350617	-1729.348728	-1729.441211
<b>3_3b+2tmscl</b>	-2599.1411715	-2598.794571	-2598.765893	-2598.763059	-2598.897826
<b>3_3c</b>	-860.1162388	-859.994952	-859.983908	-859.982964	-860.031934
<b>3_3c+tmscl</b>	-1729.6531888	-1729.4188690	-1729.3991840	-1729.3972950	-1729.4885490
<b>3_3c+2tmscl</b>	-2599.1901388	-2598.842786	-2598.814460	-2598.811626	-2598.945164
<b>3_3d</b>	-859.9370276	-859.818370	-859.806568	-859.805623	-859.857204
<b>3_3d+tmscl</b>	-1729.4739776	-1729.2422870	-1729.2218440	-1729.2199540	-1729.3138190
<b>3_3d+2tmscl</b>	-2599.0109276	-2598.666204	-2598.637120	-2598.634285	-2598.770434
<b>3_3r</b>	-860.0450242	-859.925504	-859.914390	-859.913446	-859.962377
<b>3_3r+tmscl</b>	-1729.5819742	-1729.349421	-1729.329666	-1729.327777	-1729.418992
<b>3_3r+2tmscl</b>	-2599.1189242	-2598.773338	-2598.744942	-2598.742108	-2598.875607

<b>tmscl</b>	-869.53695	-869.423917	-869.415276	-869.414331	-869.456615
<b>cla</b>	-460.2522333	-460.2522333	-460.250817	-460.249873	-460.267256
<b>ts3a3_2a</b>	-2599.1095039	-2598.759786	-2598.729910	-2598.738966	-2598.819445
<b>ts3b3_2a</b>	-2599.1168624	-2598.765655	-2598.736413	-2598.735469	-2598.823551
<b>ts3a3b</b>	-2599.1685011	-2598.816285	-2598.787795	-2598.786851	-2598.872589
<b>ts3b3rcl</b>	-2599.1291679	-2598.778094	-2598.748933	-2598.747989	-2598.835227
<b>tspro1rcl2r</b>	-2599.1079711	-2598.756925	-2598.727731	-2598.726787	-2598.814718
<b>ts3_2av2b</b>	-1729.6112048	-1729.375955	-1729.356108	-1729.355164	-1729.424445
<b>ts3_2a3_2c</b>	-1729.602886	-1729.368077	-1729.347957	-1729.347013	-1729.418239
<b>ts3_2a3_3a</b>	-1729.5916916	-1729.355437	-1729.335743	-1729.334798	-1729.403610
<b>ts3_2b3_2c</b>	-1729.5801175	-1729.344963	-1729.324557	-1729.323613	-1729.394210
<b>ts3_2c3_2r</b>	-1729.5943953	-1729.359867	-1729.339645	-1729.338700	-1729.409096
<b>ts3_2c3_3a</b>	-1729.5693507	-1729.334546	-1729.314420	-1729.313476	-1729.383597
<b>ts3_2r3_3r</b>	-1729.556566	-1729.322613	-1729.302447	-1729.301502	-1729.371288
<b>ts3_3a3_3c</b>	-860.0302502	-859.909558	-859.899428	-859.898484	-859.944800
<b>ts3_3atmsrot</b>	-860.1131349	-859.991173	-859.981292	-859.9803470	-860.026351
<b>ts3_3r3_3a</b>	-860.0100174	-859.891558	-859.880706	-859.879762	-859.928380
<b>ts3_3r3_3b</b>	-860.0097986	-859.891558	-859.8807450	-859.879801	-859.928617
<b>ts3_3rtmsinv</b>	-860.0401067	-859.920476	-859.909922	-859.908977	-859.957160

Tabelle 31 B3LYP/6-31G(d,p) Relative Energien [kcal/mol] bezogen auf **1a**

Struktur	$E_{(tot)}$	$E_{(0)}$	$E_{(298)}$	$H_{(298)}$	$G_{(298)}$
<b>3a</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>3b</b>	2.3	2.8	2.5	2.5	4.0
<b>3rcl</b>	34.6	34.0	34.3	34.3	33.5
<b>3ra</b>	135.8	135.3	135.0	135.0	128.1
<b>3_2°</b>	-5.3	-6.5	-7.1	-6.5	-20.6
<b>3_2b</b>	16.9	15.1	14.8	15.4	0.7
<b>3_2c</b>	20.3	18.5	18.2	18.8	3.7
<b>3_2r</b>	7.4	5.4	4.9	5.5	-8.7
<b>3_3a</b>	-1.9	-4.3	-5.4	-4.2	-31.4
<b>3_3b</b>	27.1	23.8	23.1	24.3	-3.8
<b>3_3c</b>	-3.6	-6.4	-7.4	-6.2	-33.5
<b>3_3d</b>	108.8	104.4	103.9	105.1	76.2
<b>3_3r</b>	41.1	37.1	36.3	37.4	10.2
<b>ts3a3_2a</b>	47.0	45.6	45.7	39.4	45.4
<b>ts3b3_2a</b>	42.4	42.0	41.6	41.6	42.8



<b>ts3a3b</b>	10.0	10.2	9.4	9.4	12.1
<b>ts3b3rel</b>	34.6	34.2	33.7	33.7	35.5
<b>ts3rel3_2r</b>	47.9	47.4	47.1	47.1	48.4
<b>ts3_2a3_2b</b>	22.7	20.5	19.7	20.3	6.8
<b>ts3_2a3_3a</b>	35.0	33.4	32.4	33.0	19.8
<b>ts3_2b3_2c</b>	42.2	39.9	39.5	40.0	25.7
<b>ts3_2c3_2r</b>	33.3	30.6	30.0	30.6	16.4
<b>ts3_2c3_3a</b>	49.0	46.5	45.8	46.4	32.4
<b>ts3_2r3_3r</b>	57.0	54.0	53.3	53.9	40.1
<b>ts3_2a3_2c</b>	27.9	25.4	24.8	25.4	10.6
<b>ts3_3a3_3c</b>	50.3	47.1	45.6	46.8	21.2
<b>ts3_3atmsrot</b>	-1.7	-4.1	-5.7	-4.5	-30.0
<b>ts3_3r3_3a</b>	63.0	58.4	57.4	58.6	31.5
<b>ts3_3r3_3b</b>	63.2	58.4	57.4	58.5	31.4
<b>ts3_3rtmsinv</b>	44.1	40.3	39.1	40.2	13.4
<b>ts3_3rtmsrot</b>	42.6	38.6	37.2	38.4	12.7

Tabelle 32 B3LYP/6-31G(d,p) Potentialhöhen [kcal/mol]

<b>Reaktion</b>	<b>E<sub>(tot)</sub></b>	<b>E<sub>(0)</sub></b>	<b>E<sub>(298)</sub></b>	<b>H<sub>(298)</sub></b>	<b>G<sub>(298)</sub></b>
<b>3a/ts3a3_2a</b>	47.0	45.6	45.7	39.4	45.4
<b>3b/ts3b3_2a</b>	40.1	39.1	39.1	39.1	38.8
<b>3a/ts3a3b</b>	10.0	10.2	9.4	9.4	12.1
<b>3b/ts3b3rel</b>	32.4	31.3	31.2	31.2	31.5
<b>3rel/ts3rel3_2r</b>	13.4	13.4	12.8	12.8	14.9
<b>3_2a/ts3_2a3_2b</b>	28.1	27.0	26.7	26.7	27.3
<b>3_2a/ts3_2a3_3a</b>	40.3	39.9	39.5	39.5	40.4
<b>3_2b/ts3_2b3_2c</b>	25.3	24.8	24.6	24.6	25.0
<b>3_2c/ts3_2c3_2r</b>	13.0	12.1	11.8	11.8	12.7
<b>3_2c/ts3_2c3_3a</b>	28.7	28.0	27.6	27.6	28.7
<b>3_2r/ts3_2r3_3r</b>	49.6	48.6	48.4	48.4	48.8
<b>3_2a/ts3_2a3_2c</b>	33.3	32.0	31.8	31.8	31.2
<b>3_3a/ts3_3a3_3c</b>	52.3	51.4	51.0	51.0	52.6
<b>3_3a/ts3_3atmsrot</b>	0.3	0.2	-0.4	-0.4	1.5
<b>3_3r/ts3_3r3_3a</b>	22.0	21.3	21.1	21.1	21.3
<b>3_3r/ts3_3r3_3b</b>	22.1	21.3	21.1	21.1	21.2
<b>3_3r/ts3_3rtmsinv</b>	3.1	3.2	2.8	2.8	3.3
<b>3_3r/ts3_3rtmsrot</b>	1.6	1.5	0.9	0.9	2.5

**Tabelle 33** B3LYP/6-31G(d,p) NN und NP Bindungslängen in [Å]

<b>Struktur</b>	<b>d(NN)</b>	<b>d(NP)</b>
<b>3a</b>	1.466	1.692
<b>3b</b>	1.450	1.685
<b>3rcl</b>	1.499	1.733/1.942
<b>3_2a</b>	1.332	1.543
<b>3_2b</b>	1.292	1.699
<b>3_2c</b>	1.306	1.723
<b>3_2r</b>	1.549	1.699/1.727
<b>3_3a</b>	1.218	1.544
<b>3_3b</b>	-	1.502/1.505
<b>3_3c</b>	1.136	1.691
<b>3_3d</b>	-	1.576
<b>3_3r</b>	1.385	1.907/1.634
<b>Summe d. Kov. Radien*</b>	NN	NP
<b>Einfachbindung</b>	1.40	1.76
<b>Doppelbindung</b>	1.20	1.52
<b>Dreifachbindung</b>	1.10	1.40

\* Bindungslänge als Summe der Kovalenzradien <sup>125</sup>

## 4 Schwefel-Stickstoff-Chemie

### 4.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

#### 4.1.1 Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Die seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannten binären Schwefel-Stickstoff Verbindungen stehen aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften, insbesondere seit der Entdeckung der Supraleitung des  $[\text{SN}]_x$  Polymers,<sup>126</sup> im Mittelpunkt wissenschaftlichen Interesses.

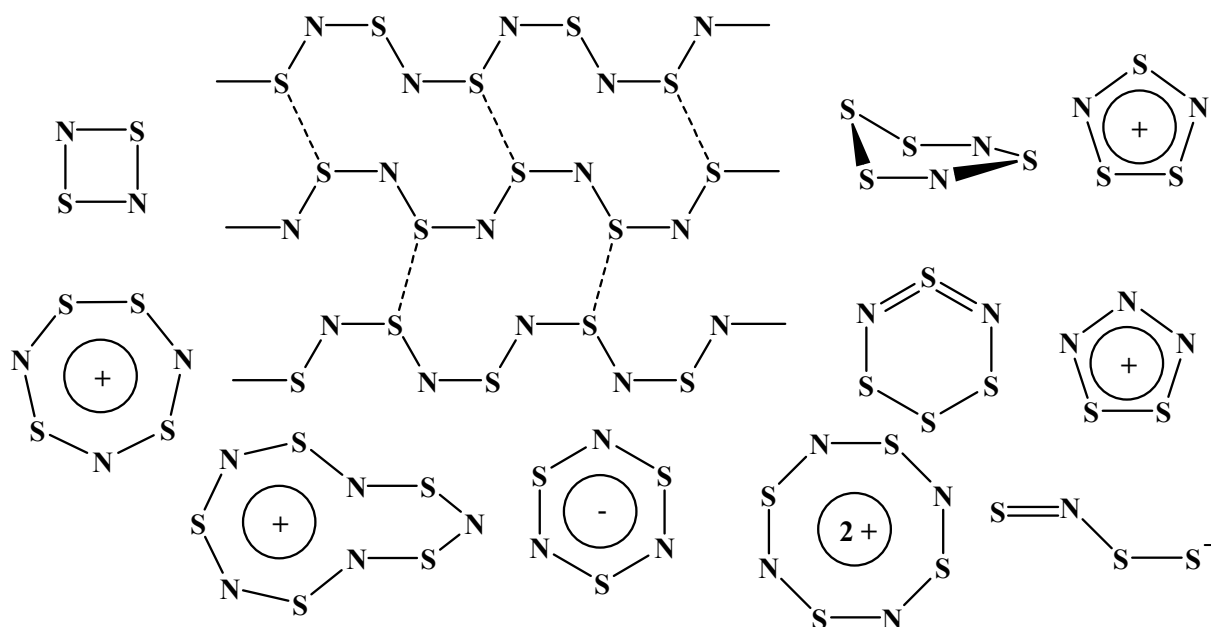


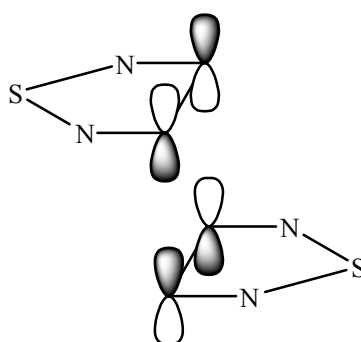
Abbildung 62 Strukturen ausgewählter Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Die Schwefelnitride zeigen eine erstaunliche strukturelle Vielfalt: neben kationischen und anionischen Cyclen, Ketten und Käfigen sind eine Vielzahl neutraler Verbindungen synthetisiert und charakterisiert worden.<sup>127</sup> Einige dieser Verbindungen wie z.B.  $\text{S}_4\text{N}_3^+$ ,  $\text{S}_5\text{N}_5^+$  bzw.  $\text{S}_2\text{N}_3^+$  gehorchen der *Hückel-Regel*.<sup>128,129,137</sup> Zur Vorhersage der Strukturen von Käfigverbindungen ist kürzlich ein Übersichtsartikel erschienen.<sup>130</sup>

**Tabelle 34** Übersicht einiger S-N-Verbindungen

Anionen	Neutrale Moleküle	Kationen
$S_2N^-$	SN	$SN^+$
$S_3N_3^-$	$SN_2$	$S_2N^+$
$S_4N^-$	$S_2N_2$	$S_2N_3^+$
$S_4N_5^-$	$S_3N_4$	$S_3N_2^{2+}$
$S_6N_5^-$	$S_4N_2$	$S_3N_2^+$
	$S_4N_4$	$S_3N_5^+$
	$S_4N_6$	$S_4N_3^+$
	$S_5N_4$	$S_4N_4^+$
	$S_5N_6$	$S_4N_4^{2+}$
	$S_6N_6$	$S_4N_5^+$
	$[NS]_x$	$S_5N_2^{2+}$
		$S_5N_5^+$
		$S_5N_6^{2+}$
		$S_6N_3^+$
		$S_6N_7^+$
		$S_7N_6^+$

Die erstaunliche Vielfalt von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen kann durch die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Stabilisierung der Molekülstrukturen erklärt werden. So bilden einige S-N-Moleküle anorganische Ringsysteme, die formal der Hückel-Regel gehorchen; durch die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über das Ringsystem kann das Teilchen stabilisiert werden. Als Beispiele für solche anorganischen aromatischen Ringsysteme (siehe auch Tabelle 34) seien hier die kationischen Spezies  $S_3N_2^{2+}$ ,  $S_4N_3^+$ ,  $S_4N_4^{2+}$ ,  $S_5N_5^+$  sowie das neutrale  $S_2N_2$  oder das anionsche  $S_3N_3^-$  genannt.<sup>131</sup>



**Abbildung 63**  $\pi^*\pi^*$ -Wechselwirkungen im  $S_3N_2^+$  Kation

Das  $7\pi$ -Radikal  $S_3N_2^+$ , das man z.B. durch Lösen von  $S_4N_4$  in konzentrierter Schwefelsäure erhält, stabilisiert sich durch Dimerisierung über  $\pi^*\pi^*$ -Wechselwirkungen (siehe Abbildung 63). Die Dimerisierungsenthalpie  $\Delta H_d$  für die Reaktion  $S_3N_2^+$  zu  $[S_3N_2]_2^{2+}$  beträgt  $-41$  kJ/mol.<sup>132</sup>

Auch durch Adduktbildung bzw. durch Koordination an Übergangsmetallverbindungen können diese S-N-Molekel stabilisiert werden. Als Beispiel sei hier  $\text{Cl}_5\text{Nb}(\text{S}_2\text{N}_2)\text{NbCl}_5$  genannt.

Es erscheint sinnvoll, an dieser Stelle kurz die Stabilisierungsmöglichkeiten von Doppelbindungen mit Schweratomen, da diese sowohl in der PN als auch in der SN Chemie von großer Bedeutung sind, zusammenzufassen. Prinzipiell lassen sich fünf Möglichkeiten formulieren:

- |   |   |
|---|---|
| • kinetisch stabilisiert                                      | z.B. $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$               |
| • durch positive Ladungen stabilisiert                        | z.B. $\text{SN}^+$ , $\text{I}_2^+$                   |
| • durch Delokalisation stabilisiert                           | z.B. $\text{S}_2\text{N}_2$ , $\text{P}_4^{2-}$       |
| • Adduktbildung bzw. Koordination an Übergangsmetallfragmente | z.B. $\text{NbCl}_5(\text{S}_2\text{N}_2)\text{NbCl}$ |
| • durch $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkung stabilisiert            | z.B. $\text{S}_3\text{N}_2^+$ -Radikal                |

Interpretiert man Tabelle 34 „rein aus statistischer Sicht“, so fällt die relativ große Zahl an binären SN-Kationen auf, verglichen mit den wenigen binären SN-Anionen. Die positive Ladung sitzt bei SN-Verbindungen vor allem am Schwefel und führt zu einer Orbitalkontraktion, die wiederum eine bessere Überlappung mit dem Stickstoff ermöglicht, wodurch der SN-Mehrfachbindungscharakter thermodynamisch stabilisiert wird. Darüber hinaus stabilisiert die Gitterenergie zusätzlich. Die anionischen SN-Systeme sind dagegen sehr elektronenreich, d.h. die energiereichsten Molekülorbitale sind besetzte  $\pi^*$ -MOs. Diese Systeme sind daher alle sehr labil und brisant. Die neutralen SN-Spezies sind ebenfalls brisant und neigen zur Oligomerisation unter Umwandlung der SN-Mehrfachbindungen in Einfachbindungen z.B.  $\text{SN} \rightarrow \text{S}_2\text{N}_2 \rightarrow (\text{SN})_x$ .

#### 4.1.2 Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen<sup>133</sup>

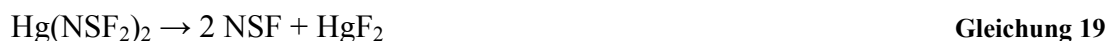
Neben S-N-Verbindungen sind zahlreiche S-N-X-Verbindungen (X = Halogen) synthetisiert und charakterisiert worden. Dabei ist eine Abnahme der Affinität des Schwefels zum Halogen mit steigender Masse des Halogens zu beobachten; es sind zahlreiche SN-Fluoride und – Chloride, aber nur ein Bromid bekannt, bis dato wurde kein SN-Jodid synthetisiert.

Auch halogenreichere Verbindungen wie  $\text{ClNSF}_4$ ,  $\text{XNSF}_2$  (X = Cl, Br),  $\text{X}_2\text{NSF}_5$  (X = F, Cl), und einige SN-Spezies mit ionisch-gebundenem Halogen, wie:  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{X}]^+\text{X}^-$  (X = F, Cl,

Br,  $[S_4N_3][X]$  ( $X = Cl, Br, I, Br_3, I_3$ ),  $[S_5N_5]^+X^-$  ( $X = Cl, Br, I$ ),  $[S_4N_5][X]$  ( $X = F, Cl$ ), sind bereits charakterisiert worden.<sup>134</sup>

#### 4.1.2.1 Thiazylfluorid NSF

Gasförmiges Thiazylfluorid NSF, entsteht bei der Fluorierung des potentiell explosiven  $S_4N_4$  mit folgenden Fluorierungsreagenzien:  $AgF_2$ ,  $HgF_2$ ,  $IF_5$ ,  $SF_4$ ,  $SeF_6$ ,  $CoF_3$  u.a. in siedendem  $CCl_4$ . Weitere Darstellungsmöglichkeiten stellen die Ammonolyse von  $SF_4$ , die Sulfurierung von  $NF_3$  und die Thermolyse von  $Hg(NSF_2)_2$  dar.<sup>135</sup>



Das  $NSF_3$ -Molekül besticht durch seine hohe chemische Stabilität. Es wird selbst von Natrium bei 200 °C nicht angegriffen und von Wasser nur langsam hydrolysiert:



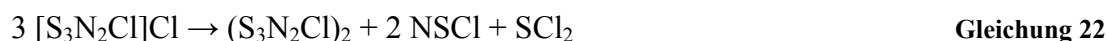
Hingegen weist das Thiazylfluorid eine erhöhte Reaktivität auf. Glasgefäße werden bereits bei RT, unter Bildung von  $SOF_2$ ,  $SO_2$ ,  $SiF_4$ ,  $S_4N_4$  und  $N_2$  angegriffen. Fluorid-acceptoren, wie die Lewis-Säure  $SbF_5$  überführen es zum Thiazyl- Kation  $NS^+$ , während  $F^-$  - Donoren, wie  $CsF$ , mit NSF, das pyramidal gebaute  $NSF_2^-$  Anion ergeben. NSF trimerisiert in flüssiger Phase zu  $(NSF)_3$ . In der Gasphase und bei Drücken oberhalb von einem bar geht es bei RT in das Tetramere  $(NSF)_4$  über (siehe Abbildung 65).

#### 4.1.2.2 Thiazylchlorid NSCl

Das gasförmige, monomere Thiazylchlorid bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion aus dem Trimeren gemäß:<sup>136</sup>



Mit steigender Temperatur, sowie in der Gasphase als auch in Lösung liegt weitgehend monomeres NSCl vor. Mit Hilfe der  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie gelang es Passmore und Shriver zu zeigen, dass Hin- und Rückreaktion kinetisch gehemmt sind. Verunreinigungen, wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , und  $\text{Cl}_2$  verlagern das Gleichgewicht zu Gunsten des Monomeren. Reines  $(\text{NSCl})_3$  löst sich in  $\text{CCl}_4$  unter Bildung von 100% Thiazylchlorid NSCl, während verunreinigtes  $(\text{NSCl})_3$  in Lösungsmitteln, nur 30% monomeres NSCl auszubilden vermag. Erhitzt man  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  im Vakuum auf 80-100 °C, so erhält man neben  $\text{SCl}_2$  und  $(\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl})_2$ , monomeres NSCl mit einer Ausbeute von 84%. Eine weitere Synthesemöglichkeit besteht durch Umsetzung von gasförmigem  $\text{SCl}_2$  mit durch Mikrowellenentladung gebildetem atomarem Stickstoff (Gleichung 23)<sup>137</sup>



Die monomeren Thiazylhalogenide NSBr und NSI sind bis dato nicht synthetisiert worden. Jedoch erhält man bei der Reaktion von gasförmigem Brom bzw. Iod mit festem  $\text{S}_4\text{N}_4$  bei Raumtemperatur polymere, den elektrischen Strom leitende, Verbindungen; sie weisen eine Zusammensetzung von  $(\text{NSX}_n)_\infty$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}; n = 1.5-0.25$ ) auf. Es liegt vermutlich oxidiertes Polythiazyl mit  $\text{X}^-$  und  $\text{X}_3^-$ -Gegenionen vor.

Das mit  $\text{SO}_2\text{F}_2$  isoelektronische  $\text{NSF}_3$ -Molekül ist tetraedrisch ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie, FSF Winkel beträgt 94.3°), die mit  $\text{SO}_2$  isoelektronischen Moleküle NSF sowie NSCl sind gewinkelt gebaut ( $\text{C}_s$ -Symmetrie, NSF Winkel beträgt 116.5°). Die N-S-Abstände in  $\text{NSF}_3$ , NSF und NSCl entsprechen mit 1.416 Å, 1.446 Å und 1.450 Å einer formalen Dreifachbindung.

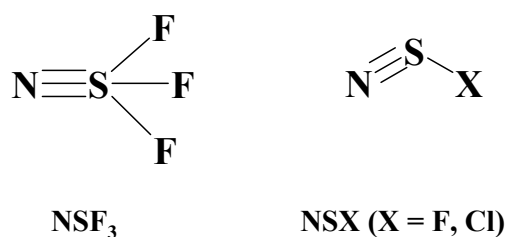
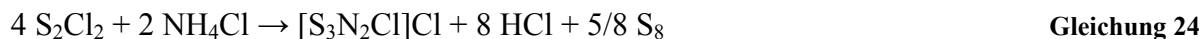


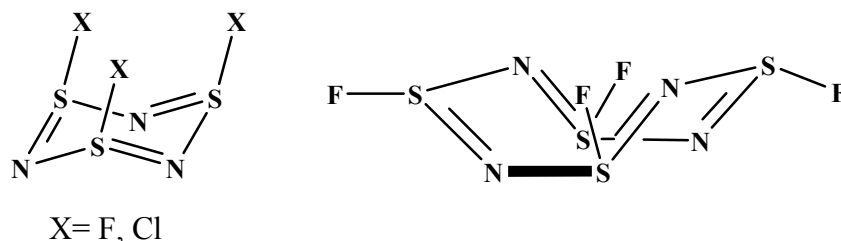
Abbildung 64 Strukturen von  $\text{NSF}_3$  und  $\text{NSX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ )

Das Thiazylchlorid zerfällt oberhalb 120 °C merklich in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  und polymerisiert ausschließlich zum Trimeren  $(\text{NSCl})_3$ . Zudem ist es extrem hydrolyse- und verunreinigungsempfindlich. Mit sterisch anspruchsvollen  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{PPh}_4^+$ -Chloriden, als  $\text{Cl}^-$ -Donoren bildet sich das  $\text{NSF}_2^-$ -Analogon des Thiazylchlorid-Anions  $\text{NSCl}_2^-$  (siehe 4.1.2.4).

Man kann (NSCl)<sub>3</sub> einfach durch Chlorierung von Tetraschwefeltetranitrid S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> darstellen. Die Reaktion verläuft über das Tetrathiazylchlorid S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> zum Tetrathiazyltetrachlorid S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, welches zum gelbgefärbten (NSCl)<sub>3</sub> umlagert. Eine alternative Darstellungsmöglichkeit von (NSCl)<sub>3</sub>, ohne die Verwendung des explosiven S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, besteht in der Chlorierung von [S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl]Cl bei RT gemäß:<sup>165</sup>



Die trimeren Thiazylhalogenide (NSF)<sub>3</sub> und (NSCl)<sub>3</sub> sind hinsichtlich ihrer Struktur den Phosphazenen (NPX<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (X = F, Cl) ähnlich. Sie weisen einheitliche, verkürzte SN-Bindungsabstände (im Mittel *ca.* 1.60 Å) auf. Während beim (NSF)<sub>4</sub> fixierte Einfach- und Doppelbindungen (1.66 Å und 1.54 Å) in einem stark gewellten Ring mit Boots-konformation, und die Fluoratome in alternierender Abfolge axial und äquatorial vorliegen, ordnet sich das (NSCl)<sub>3</sub> in einem nur leicht gewellten Ring in der Sesselkonformation, mit den Cl-Atomen in einheitlicher, axialer Position, an.



**Abbildung 65** Strukturen von (NSX)<sub>3</sub> (X = F, Cl) und (NSF)<sub>4</sub>

Halogenidacceptoren, wie die Lewis-Säuren AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub> und AlCl<sub>3</sub> führen (NSX)<sub>n</sub> in die Kationen (N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>F<sub>3</sub>)<sup>+</sup> und (N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>X<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (X = F, Cl) über; setzt man die Edukte stöchiometrisch um, so bilden sich Salze des Thiazyl-Kations NS<sup>+</sup>.

#### 4.1.2.3 Thiazyldifluorid [NSF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Das NSF<sub>2</sub><sup>-</sup>Anion lässt sich, wie schon 1969 gezeigt wurde,<sup>138</sup> im Festkörper mit Hilfe von Metallzentren stabilisieren. So reagiert FC(O)FNSF<sub>2</sub> mit HgF<sub>2</sub> in guten Ausbeuten (80 %) zu Hg(NSF<sub>2</sub>). Das Hg(NSF<sub>2</sub>)-Molekül lässt sich thermolytisch quantitativ in HgF<sub>2</sub> und NSF spalten.





#### 4.1.2.4 Thiazylchlorid $[\text{NSCl}_2]^-$

Diese Synthese des  $[\text{NSCl}_2]^-$  wurde im Rahmen einer im Arbeitskreis Dr. Axel Schulz durchgeführten Doktorarbeit von Herrn E. Kessenich entwickelt. Es folgt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse. Das „nackte“  $\text{NSCl}_2^-$ -Ion lässt sich durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion von  $\text{NSCl}$  mit einem Chlorid-donor, wie z.B.  $\text{NH}_4^+$  - oder  $\text{PPh}_4^+$ -Salzen in einem polaren, nicht nucleophilen Lösungsmittel generieren. Die sperrigen Kationen dienen dabei der Stabilisierung des Anions. Andere Verbindungen, die die  $\text{NSX}_2$ -Gruppierung enthalten, werden durch kovalente Wechselwirkungen des Stickstoffatoms mit Metallen, wie z.B. in  $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ , oder mit organischen Gruppen  $\text{R-NSCl}_2$  ( $\text{R} = \text{R}'\text{SO}_2, \text{C}_6\text{F}_5, \text{etc.}$ ) stabilisiert. Thiazylchlorid kann formal als Aza-Analogon des Thionylchlorids  $\text{OSCl}_2$  betrachtet werden. Aus dem Austausch des Sauerstoffatoms gegen  $\text{N}^-$  resultieren eine starke N-S-Bindung und schwächere S-Cl-Bindungen.

So liegt im IR-Spektrum die N-S-Valenzschwingung im Anion ( $\nu = 1338 \text{ cm}^{-1}$ ) bei deutlich höheren Wellenzahlen, als die S=O-Bindung ( $\nu = 1251 \text{ cm}^{-1}$ ). Sämtliche von den S-Cl-Bindungen abhängigen Schwingungen sind stark abgesenkt. Aufgrund seiner  $\text{C}_s$ -Symmetrie lassen sich dem  $\text{NSCl}_2^-$ -Ion sechs ramanaktive Normalschwingungen zuordnen:  $\nu [\text{cm}^{-1}]$ :  $\nu_1 = 1339$ ,  $\nu_2 = 308$ ,  $\nu_3 = 222$ ,  $\nu_4$  (berechnet) = 69,  $\nu_5 = 293$ ,  $\nu_6 = 160$ . Die  $\text{SCL}_2$ -Deformationsschwingung  $\nu_4$  wird im Ramanspektrum nicht beobachtet. Die Normalschwingung  $\nu_1$  stellt die N-S-Streckschwingung dar. Bei den Schwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  handelt es sich um die symmetrische bzw. antisymmetrische Deformationsschwingung des gesamten Anions. Die Schwingungen  $\nu_2$  und  $\nu_5$  entsprechen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der  $\text{SCL}_2$ -Einheit. Zur strukturellen Charakterisierung des  $\text{NSCl}_2^-$ -Ions, unter Zuhilfenahme der qualitativen VB-Theorie, müssen fünf mesomere Grenzstrukturen diskutiert werden (siehe Abbildung 66):

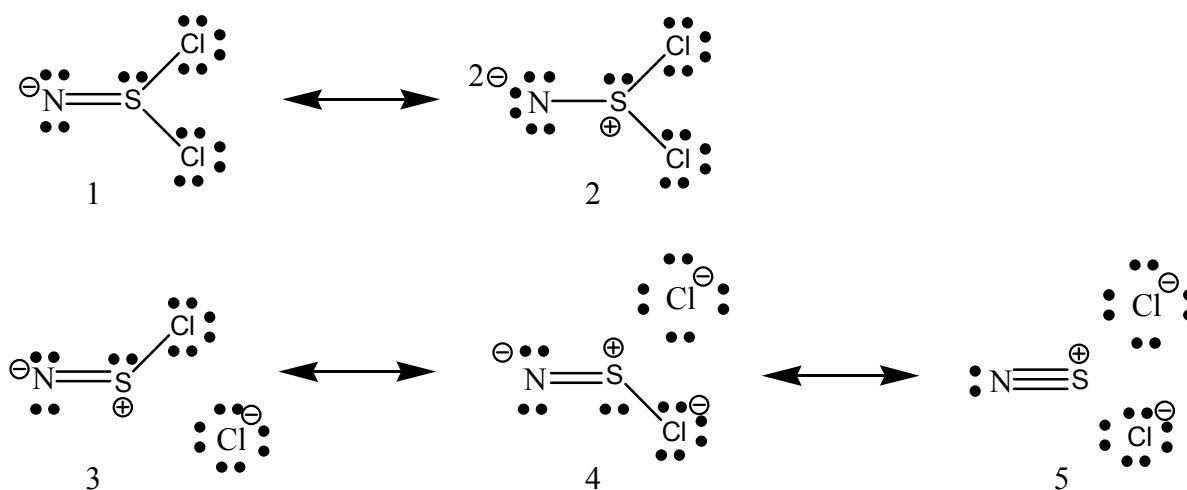


Abbildung 66 Mesomere Grenzstrukturen des  $\text{NSCl}_2^-$

In der mesomeren Grenzformel 1 besitzt das S-Atom eine erweiterte Valenzschale zur Ausbildung einer  $d_\pi p_\pi$ -Bindung mit dem N-Atom. Da die d-Orbitalbeteiligung an Bindungen bei Elementen der dritten Periode verschwindend gering ist, trägt diese Grenzformel nur minimal zur tatsächlichen Struktur bei. Die Grenzstruktur 2, in der das N-Atom 2 negative Ladungen auf sich vereinigt, ist ebenso vernachlässigbar. In Übereinstimmung mit dem im Experiment beobachteten Phänomen der kurzen S-N- und der langen S-Cl-Bindungen, wird der Grundzustand am besten von den Grenzstrukturen 3, 4 und 5 wiedergegeben.

#### 4.1.2.5 Das Dithia-triaza-cyclopentadienylkation $\text{S}_2\text{N}_3^+$

Das Dithia-triaza-cyclopentadienylkation  $\text{S}_2\text{N}_3^+$  wurde in einer dieser Dissertation vorausgegangenen Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert.<sup>129</sup> Da das Kation als Edukt in dieser Arbeit Verwendung findet, werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Diplomarbeit kurz vorgestellt.

Bringt man  $(\text{NSCl})_3$  mit  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu Reaktion, erhält man nicht das erwartete  $\text{Hg}(\text{NSCl}_2)_2$ , sondern eine binäre S-N-Ringspezies mit einer  $\text{N}_3$ -Einheit.

In Lösung ( $^{14}\text{N}$ -NMR) lässt sich neben  $\text{NSCl}$  bzw.  $(\text{NSCl})_3$  nur  $\text{NS}^+$  nachweisen, ein Hinweis, dass  $\text{NSCl}$  in dieser Reaktion als  $\text{Cl}^-$ -Donor fungiert ( $\text{HgCl}_2$  ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur geringfügig löslich).

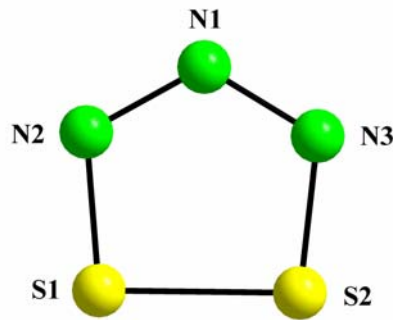


Abbildung 67 Molekülstruktur des  $S_2N_3^+$  Kations

Aus der Lösung kristallisiert gelbe Nadeln, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Man findet ein  $C_s$ -symmetrisches, leicht verzerrtes, ringförmiges  $S_2N_3^+$ -Kation (Abbildung 67) und ein  $Hg_2Cl_6^{2-}$  Anion (Abbildung 68).

Es liegt nahe, das  $S_2N_3^+$ -Kation als [3+2] Cycloadditionsprodukt von  $N_3^-$  und  $S_2^{2+}$  aufzufassen, was jedoch angesichts der eingesetzten Edukte unwahrscheinlich ist.

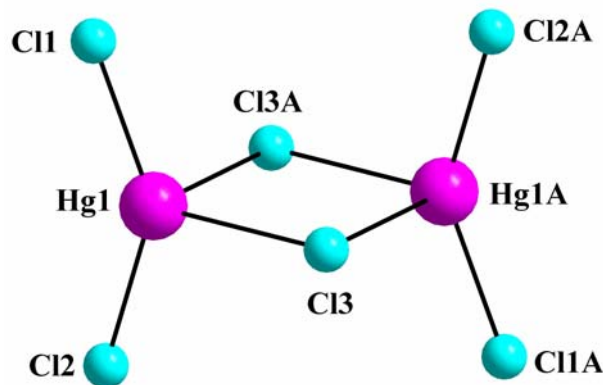
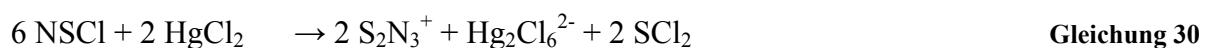


Abbildung 68 Molekülstruktur des  $Hg_2Cl_6^{2-}$

Folgender Mechanismus scheint realistischer: gelöstes  $HgCl_2$  abstrahiert  $Cl^-$  vom  $NSCl$  unter Bildung von  $HgCl_4^{2-}$ -Anionen und  $NS^+$ -Kationen.  $HgCl_4^{2-}$  bildet mit einem weiteren neutralen  $HgCl_2$ -Molekül das Anion  $Hg_2Cl_6^{2-}$ . Im nächsten Schritt reagieren ein  $NS^+$ -Kation und zwei Moleküle  $NSCl$  unter Bildung des  $S_2N_3^+$ -Rings und  $SCl_2$ .



Überschichtet man die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase mit Hexan, so kristallisiert das ringförmige S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation mit dem bisher nicht beschriebenen Hg<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>4-</sup>-Anion aus. Leider sind die Ausbeuten der Reaktionen aufgrund der geringen Löslichkeit des HgCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> relativ gering (10-17%). Die Reaktionen sind allerdings reproduzierbar.

Lässt man eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan-Lösung von (NSCl)<sub>3</sub>/HgCl<sub>2</sub> über einen Zeitraum von mehreren Wochen stehen, so wird die Lösung immer dunkler, es entsteht S<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> als zweites Hauptprodukt. Allerdings entsteht kein S<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>, wenn man eine Lösung von (NSCl)<sub>3</sub>/HgCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über einen längeren Zeitraum stehen lässt.

Bei der Umsetzung von S<sub>2</sub><sup>2+</sup> mit N<sub>3</sub><sup>-</sup> konnte die Bildung eines S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> Kations nicht nachgewiesen werden.<sup>139,140</sup>

### 4.1.3 Schwefel-Selen-Austausch

Dem bis dato unbekanntem NSeCl sollte eine ähnlich herausragende Rolle in der Stickstoff-Selen-Chemie zukommen wie dem NSCl in der Stickstoff-Schwefel-Chemie.<sup>141</sup> Die Synthese des (NSCl)<sub>3</sub> aus S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl und Schwefel ermöglichte Experimente ohne die Verwendung des explosiven S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Deshalb sollte versucht werden, durch Austausch des Schwefels im NSCl bzw. (NSCl)<sub>3</sub> NSeCl zu generieren. Analoge Experimente sollten bei anderen SN-Verbindungen durchgeführt werden, die beiden im AK Dr. A. Schulz synthetisierten SN-Spezies, SNCl<sub>2</sub><sup>-</sup> und S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> boten sich hierfür an.

Erst kürzlich sind eine Reihe von Veröffentlichungen erschienen, die den S-Se-Austausch in binären S-N- bzw. heterocyclischen C-N-S-Verbindungen beschreiben.<sup>142</sup> Rawson und Mitarbeiter erzielten die Substitution des Schwefels durch Selen im Phenyl-1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Kation, indem sie eine Suspension von [PhCNSSN][Cl] in Acetonitril mit Selendioxid zum Sieden erhitzen. Nachdem die Gasentwicklung (SO<sub>2</sub>) beendet war, konnten neben dem Produkt auch die monosubstituierte Spezies [PhCNSeSN][Cl] massenspektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Abbildung 69).

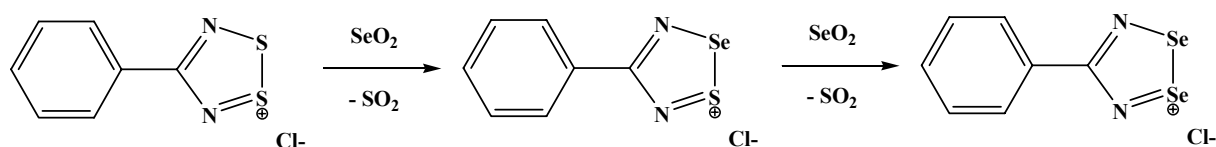
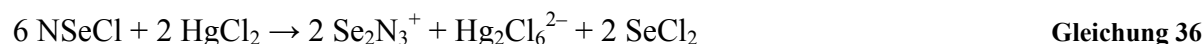
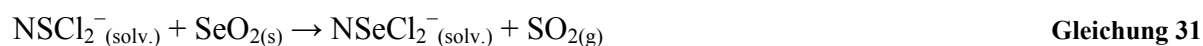


Abbildung 69

Ausgehend von diesen Arbeiten, sollte untersucht werden, ob in NSCl<sub>2</sub><sup>-</sup>- und N<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>-Salzen sowie im Thiazylchlorid ebenfalls der Se-S-Austausch möglich ist:



## 4.2 Ergebnisse und Diskussion - Thiazylumsetzungen

### 4.2.1 Schwefel-Selen-Austausch

#### 4.2.1.1 Umsetzung von $\text{NSCl}_2^-$ mit $\text{SeO}_2$

Da weder monomeres noch trimeres  $\text{NSeCl}$  bekannt ist,<sup>143</sup> soll ebenfalls versucht werden, durch S-Se-Austausch ausgehend vom  $(\text{NSCl})/(\text{NSCl})_3$  Gleichgewicht  $\text{NSeCl}$  zu synthetisieren bzw. intermediär direkt mit  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cl}]$  umzusetzen, um auf diesem Wege zum  $\text{NSeCl}_2^-$  zu gelangen.

Zu einer Lösung von  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]^{144}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine äquimolare Menge  $\text{SeO}_2$  gegeben. Die intensiv orange farbene Lösung dunkelt innerhalb weniger Stunden nach und wird trüb. Der filtrierte Niederschlag enthält Selen sowie  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cl}]$ . Aus der filtrierten Lösung kristallisiert Selen. Die Niederschläge (Selen,  $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$ ) wurden mittels Ramanspektroskopie identifiziert. Eine mögliche Reaktionssequenz sollen folgende Gleichungen aufzeigen:



Das aus der Reaktion von  $\text{SeO}_2$  mit  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  entstandene  $[\text{PPh}_4][\text{NSeCl}_2]$  zerfällt in  $\text{NSeCl}$  sowie  $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$ . Unter Stickstoff-Eliminierung zerfallen zwei Moleküle  $\text{NSeCl}$  in  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , das sich unter Chlor-Abspaltung in elementares Selen zersetzt.

Ein mögliches Problem der Reaktionen gemäß Gleichungen (37-41) ist zum einen, dass eine Aggregation der monomeren Einheiten ( $\text{NSeCl}$  bzw.  $\text{NSeCl}_2^-$ ) zu Oligomeren-Gemischen stattfinden kann, in denen dann gemischte S-Se-Heterocyclen vorliegen können. Zum anderen kann in beiden Fällen Zersetzung durch Abspaltung von elementarem Selen eintreten.

#### 4.2.1.2 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{SeO}_2$

In einem Schlenkkolben wurde  $(\text{NSCl})_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Zur klaren gelb-grünen Lösung wird im Argon-Gegenstrom  $\text{SeO}_2$  gegeben. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, die Farbe verändert sich über gelb zu gelb-braun, ein saures Gas ( $\text{SO}_2$ ) entsteht. Nach dem Abkühlen färbt sich die Lösung wieder gelb, ein rot-brauner Se-Niederschlag fällt. Aus der filtrierten, orange-roten Lösung kristallisiert graues Se.<sup>145</sup> Folgende Gleichungen sollen die Entstehung des nachgewiesenen Selens verdeutlichen:

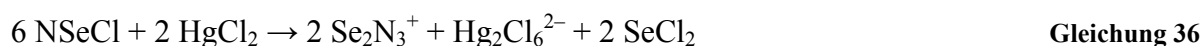


#### 4.2.1.3 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit SeO<sub>2</sub> unter Zusatz von [PPh<sub>4</sub>][Cl]

In einem Schlenkkolben wurde (NSCl)<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>CN gelöst. Zur klaren gelb-grünen Lösung wird im Argon-Gegenstrom SeO<sub>2</sub> gegeben. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, die Farbe verändert sich über gelb zu gelb-braun, ein saures Gas (SO<sub>2</sub>) entsteht. Der Ansatz wurde filtriert und zu einer Lösung von [PPh<sub>4</sub>][Cl] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Die Farbe änderte sich von orange zu dunkelbraun, ein dunkler Niederschlag fällt (Selen). Nach Filtration wird die orange-braune Lösung zur Kristallisation belassen. Nach einigen Tagen ist ein blassgelber Niederschlag gefallen ([PPh<sub>4</sub>][Cl], [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>]). Die Niederschläge wurden mittels Ramanspektroskopie identifiziert.

#### 4.2.1.4 Umsetzung von N<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> mit SeO<sub>2</sub>

Auf zwei verschiedenen Wegen sollte versucht werden, das Se<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation zu synthetisieren: (i) ausgehend vom S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation durch S-Se-Austausch gemäß der Gleichungen; (ii) die zweite Möglichkeit stellt *in situ* hergestelltes NSeCl dar (das durch Umsetzung von NSCl mit SeO<sub>2</sub> generiert werden sollte) und anschließender Umsetzung mit HgCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Das nach Literatur<sup>129</sup> hergestellte S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und unter Rühren mit SeO<sub>2</sub> versetzt. Die blassgelbe Lösung färbt sich langsam rot-braun. Ein dunkel-brauner, pulveriger Niederschlag fällt. Weder die Bildung von SeSN<sub>3</sub><sup>+</sup> noch die Entstehung von Se<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> oder auch SeCl<sub>2</sub> konnte beobachtet werden. Der Rückstand enthält Selen, die Bildung von polyatomaren Selen-Kationen<sup>146,147</sup> (gemäß Gleichung 45 und 46) wurde nicht beobachtet.



## 4.2.2 Spezies des Typs NSCIX<sup>-</sup>

Aufbauend auf quantenmechanischen Berechnungen<sup>148,149</sup> sollten Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung der gemischten Halogen/Pseudohalogenide NSCIX<sup>-</sup> (X = CN, H, I, N<sub>3</sub>, OCN, SCN) des Thiazylchlorids vorgenommen werden. Hierbei wurden Reaktionen der ausgewählten S-N-Spezies (NSCl)<sub>3</sub> bzw. NSCl, [NS][AlCl<sub>4</sub>] und [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] mit Pseudohalogeniden, in Form von NaBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>3</sub>CN, Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H, PPh<sub>4</sub>X (X = CN, OCN, SCN), NaX (X = I, N<sub>3</sub>) und AgX (X = CN, OCN, SCN), untersucht.

Über die Isolierung des „nackten“ Anions der Spezies NSF<sub>2</sub><sup>-</sup> berichteten *Mews et al.*<sup>150</sup> unserer Arbeitsgruppe gelang die Synthese des NSCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ausgehend vom trimeren Thiazylchlorid (NSCl)<sub>3</sub>, das in Lösung im Gleichgewicht mit dem Monomeren liegt, konnte, nach Zugabe von [R][Cl] Salzen, die Bildung unterschiedlicher [R][NSCl<sub>2</sub>]-Spezies (R = Me<sub>4</sub>N, Ph<sub>4</sub>P, Ph<sub>3</sub>BzP, (Ph<sub>3</sub>PN)<sub>2</sub>SCl) nachgewiesen und charakterisiert werden.<sup>144</sup>

### 4.2.2.1 Quantenmechanische Berechnungen

Da die Thiazyl-dihalogenide NSX<sub>2</sub><sup>-</sup> (X = F, Cl, Br, I) im Arbeitskreis PD Dr. Axel Schulz näher untersucht wurden, sollten die Thiazylpseudohalogenpezies NSY<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. die gemischt substituierten Spezies NSXY<sup>-</sup> untersucht werden.

Über die Spezies NSX<sub>2</sub><sup>-</sup> (X = Br, I) sowie die gemischt halogenierten Spezies NSXY<sup>-</sup> ist bisher in der Literatur nicht viel bekannt, ebenso wenig fanden die Thiazylpseudohalogenide Beachtung. Neben den experimentellen Untersuchungen der Halogen/Pseudohalogen-Austauschreaktionen war die Thermodynamik dieser Reaktionen von Interesse. Alle quantenmechanischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian98 durchgeführt, Verwendung fand der B3LYP(6-31G(d,p)) Basissatz, für Br das ECP28MWB und für Iod das ECP46MWB Pseudopotential.<sup>151</sup>



**Tabelle 35** Berechnete Strukturparameter für NSX, NSX<sub>2</sub><sup>-</sup> und NSXY<sup>-</sup> (Abstände in Å, Winkel in °) B3LYP(6-31G(d,p))

	S-N	S-X		N-S-X		X-S-X
<b>NSH</b>	1.517	1.427		111.1		
<b>NSH<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.520	1.564		118.6		77.4
<b>NSF</b>	1.458	1.681		117.2		
<b>NSF<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.463	1.811		113.7		87.3
<b>NSCl</b>	1.466	2.239		118.7		
<b>NSCl<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.464	2.539		114.4		107.2
<b>NSBr</b>	1.469	2.403		118.4		
<b>NSBr<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.466	2.723		114.1		110.8
<b>NSI</b>	1.474	2.656		119.3		
<b>NSI<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.471	2.979		115.0		112.7
<b>NSCN</b>	1.493	1.870		113.1		
<b>NS(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.473	2.148		116.9		97.2
<b>NSNC</b>	1.471	1.827		115.5		
<b>NS(NC)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.458	2.141		115.1		90.9
<b>NSSCN</b>	1.472	2.391		116.8		
<b>NS(SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.460	2.711		119.2		106.2
<b>NSNCS</b>	1.471	1.872		118.9		
<b>NS(NCS)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	1.459	2.191		118.3		98.4
			S-Y	N-S-X	N-S-Y	X-S-Y
<b>NSFCI<sup>-</sup></b>	1.462	1.744	2.748	113.9	116.7	95.7
<b>NSFBr<sup>-</sup></b>	1.462	1.730	3.036	114.3	116.7	96.7
<b>NSFI<sup>-</sup></b>	1.462	1.723	3.345	114.5	117.4	97.5
<b>NSCIBr<sup>-</sup></b>	1.465	2.493	2.779	114.6	113.8	109.0
<b>NSCI<sup>-</sup></b>	1.467	2.465	3.066	115.1	114.6	108.0
<b>NSBrI<sup>-</sup></b>	1.468	2.688	3.017	114.6	114.6	110.9

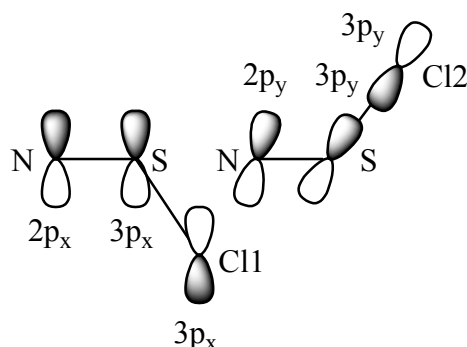
Die berechneten strukturellen Parameter für alle untersuchten Spezies sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Die Rechnungen zeigen, dass die S-N-Bindungslängen der Spezies NSX, NSX<sub>2</sub><sup>-</sup> und NSXY<sup>-</sup> im Bereich 1.45-1.47 Å liegen, einzig NSH bzw. NSH<sub>2</sub><sup>-</sup> ist mit Bindungslängen von 1.517 bzw. 1.52 Å deutlich größer.

Die S-X-Bindungen sind sehr schwach, die Bindungslängen sind wesentlich größer als die Summe der Kovalenzradien ( $r_{\text{kov}}$  [S-X]; X = F: 1.68 vs. 1.81; Cl: 2.03 vs. 2.54; Br: 2.18 vs. 2.73; I: 2.37 vs. 2.98 Å.). Erwartungsgemäß sind die S-X-Abstände für die NSX<sub>2</sub><sup>-</sup>Anionen größer als die der neutralen Mono(pseudo)halogenide (NSX).

**Tabelle 36** Thermodynamische Daten für die Bildung der  $\text{NSX}_2^-$  und  $\text{NSXY}^-$  Anionen [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ]

	$\Delta E$		$\text{SNX} + \text{Y}$ $\rightarrow \text{SNXY}$	$\text{SNY} + \text{X}$ $\rightarrow \text{SNYX}$		$\text{NS}^+ + 2\text{Y}^-$
$\text{NSH}_2^-$	-71.6	NSFCI	-23.4	-104.7	$\text{NS}(\text{CN})_2^-$	-218.9
$\text{NSF}_2^-$	-81.6	NSFBr	-10.7	-110.7	$\text{NS}(\text{NC})_2^-$	-234.2
$\text{NSCl}_2^-$	-36.1	NSFI	-8.4	-114.0	$\text{NS}(\text{SCN})_2^-$	-257.1
$\text{NSBr}_2^-$	-26.5	NSCIBr	-18.9	-37.6	$\text{NS}(\text{NCS})_2^-$	-267.5
$\text{NSI}_2^-$	-24.5	NSCII	-15.5	-39.8		
		NSBrI	-22.8	-28.4		

Betrachtet man die gemischt halogenierten Ionen  $\text{NSXY}^-$ , so ist festzustellen, dass sich die S-X-Abstände verkürzen, während sich die S-Y-Abstände vergrößern (X ist elektronegativer als Y). Dies lässt sich mit dem Konzept der 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung erklären. Je elektronegativer das Halogen, desto stärker ist die resultierende 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung. Betrachtet man nun ein gemischt halogeniertes Ion  $\text{NSXY}^-$ , dann stehen beide Bindungen in Konkurrenz miteinander. Die „stärkere“ Bindung, die das elektronegativere Halogen X enthält, schwächt die „schwache“ Bindung, dadurch verkürzen sich die S-X-Bindungen, während längere S-Y-Bindungen gefunden werden.



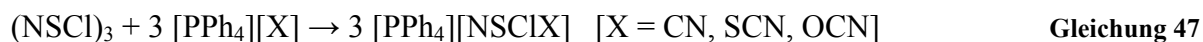
**Abbildung 70** Vierelektronen-Dreizentrenbindung in  $\text{NSX}_2^-$

Die Bindungssituation lässt sich als Wechselwirkung des  $\pi$ -Systems des  $\text{SN}^+$  (SN Dreifachbindung) mit dem freien Elektronenpaar des  $\text{X}^-$  Ions verstehen. Es entstehen somit zwei Vierelektronen-Dreizentrenbindungen mit zwei schwachen S-X- $\sigma$ -Bindungen und „geschwächten“ SN- $\pi_x$ - und  $\pi_y$ -Bindungen (siehe Abbildung 70).

Die Untersuchung der Molekülorbitale ergab zwei MOs mit NS- $\pi$ -Bindungscharakter, je ein MO für das  $\pi_x$ - und  $\pi_y$ -Elektron. Beide MOs sind über die  $\text{SX}_2$ -Einheit delokalisiert, wodurch die schwachen SX- $\sigma$ -Bindungen verstärkt werden. Vergleicht man die  $a''$ - und  $a'$ - $\pi$ -MOs, so stellt man eine zunehmende Schwächung der Vierelektronen-Dreizentrenbindung fest, da die Überlappung  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  bzw.  $\text{F} > \text{CN} > \text{NCS} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{SCN}$  abnimmt.

#### 4.2.2.2 Umsetzung von Thiazylchlorid mit $[\text{PPh}_4][\text{X}]$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}, \text{OCN}$ )

In Anlehnung an die Umsetzung von Thiazylchlorid mit Tetraphenylphosphoniumchlorid, das zur Bildung von  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  führte, sollte untersucht werden, ob es möglich ist, eine gemischte Chlorid-Pseudohalogenpezies darzustellen bzw. beide Cl-Atome durch X auszutauschen (siehe Gleichung 47).



Bei der Reaktion von  $(\text{NSCl})_3$  mit  $[\text{PPh}_4][\text{Y}]$  ( $\text{Y} = \text{CN}, \text{SCN}$ ) wurde sowohl im  $^{14}\text{N}$  NMR- als auch im Raman-Experiment die Bildung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  beobachtet. Zudem konnte in Raman-Experimenten entstandenes  $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$  und  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  nachgewiesen werden. Neben den eindeutig charakterisierten Substanzen  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ ,  $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4$  entstanden Polymere unterschiedlicher S-, C-, N-Gehalte (siehe Gleichung 48 - 50). Die Bildung der  $(\text{SN})_x$ -Polymere ist mit Auftreten von  $\text{S}_2\text{N}_2$  (beobachtet im  $^{14}\text{N}$ -NMR) zu erklären, von dem bekannt ist, dass es langsam zu  $(\text{SN})_x$  polymerisiert.<sup>152</sup>

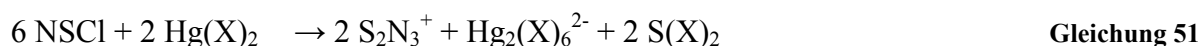


Obwohl die disubstituierten Spezies  $\text{NSY}_2^-$  ( $\text{Y} = \text{CN}, \text{SCN}$ ) quantenmechanischen Rechnungen zufolge kinetisch stabil sind (siehe Tabelle 36), brachte die Reaktion von  $(\text{NSCl})_3$  mit  $[\text{PPh}_4][\text{Y}]$  ( $\text{Y} = \text{CN}, \text{SCN}$ ) nicht das erwartete Ergebnis, hier war die Bildung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und Polymeren unterschiedlicher Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffgehalte zu beobachten.

#### 4.2.2.3 Umsetzung von Thiazylchlorid mit $\text{HgX}_2$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$ )

Eine weitere interessante Reaktion stellte die Reaktion von  $(\text{NSCl})_3$  mit Hg-Pseudohalogenen dar. Es sollte untersucht werden, ob sich, analog zur unter 4.1.2.5 beschriebenen Reaktion das  $\text{S}_2\text{N}_3^+$  Kation oder eine Spezies vom Typ  $(\text{SN})_x(\text{X})_y$  bildet ( $\text{X} = \text{Pseudohalogen}$ ).

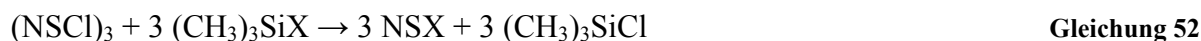
Die Reaktionen wurden mit  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  unter 4.1.2.5 analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt:



Dennoch wurde weder die Bildung von  $\text{S}_2\text{N}_3^+$  noch  $(\text{SN})_y(\text{X})_z$  ( $\text{X}$ = Pseudohalogen) beobachtet, es entstand, je nach verwendetem Hg-Salz, die bereits seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannten Kationen  $\text{S}_5\text{N}_5^+$  bzw.  $\text{N}_3\text{S}_4^+$ .<sup>153</sup> Neben den gefundenen Kationen enthielten die Reaktionsansätze polymere Niederschläge unterschiedlicher S-, C- und N-Gehalte.

#### 4.2.2.4 Umsetzung von Thiazylchlorid mit TMS-X ( $\text{X}$ = CN, SCN)

Der Austausch eines Chlorids durch ein Pseudohalogen wie Azid oder Cyanid kann mit Hilfe von TMS-Verbindungen erfolgen. Diese Methode ist bekannt und wurde bereits mehrfach eingesetzt.<sup>68</sup> Durch Abdestillieren des leichter flüchtigen TMS-Cl sollte sich das Gleichgewicht zugunsten der Produkte verschieben lassen.

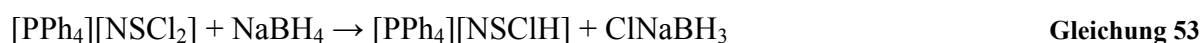


Reines Thiazylchlorid reagierte auch nach Zufuhr thermischer Energie nicht mit TMS-X. Durch Zugabe von  $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$  sollte die S-Cl-Bindung geschwächt werden (siehe 4.1.2.4), doch diese Aktivierung ist nicht ausreichend, um die Reaktion in Gang zu bringen. Das Thiazylchlorid zersetzt sich zu  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{S}_5\text{N}_5^+$  bzw.  $\text{N}_3\text{S}_4^+$ .<sup>153</sup>

### 4.2.3 Reaktionen mit $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$

#### 4.2.3.1 Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit Hydrid-übertragenden Spezies

Mittels Hydrid-übertragenden Spezies wie  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ <sup>154</sup> sollte eines bzw. beide Chloratome am  $\text{NSCl}_2^-$  durch Wasserstoff substituiert werden:



Die Reaktionen wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril) bzw. Lösungsmittelgemischen (Acetonitril/Ethylacetat) bei Raumtemperatur bei

Reaktionszeiten von mehreren Stunden bis einigen Tagen durchgeführt. Einzig bei der Umsetzung von  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  mit  $\text{NaBH}_4$  in Acetonitril ist eine Farbänderung der gelben Lösung zu beobachten (Farbwechsel nach grün), die anderen Reaktionsansätze zeigen keine farblichen Änderungen.

Die Lösungen wurden mit Hilfe der  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, allerdings konnte kein aussagekräftiges Spektrum erhalten werden. Ebenso ergaben die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der filtrierten Niederschläge bzw. Rückstände der getrockneten Lösungen keine Ergebnisse. Elementaranalysen lassen Rückschlüsse zu, dass es sich bei den Niederschlägen um Gemische der eingesetzten Edukte handelt.  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  sowie das entsprechende Hydrierungsreagenz reagieren offensichtlich nicht unter den verwendeten Reaktionsbedingungen miteinander.

#### 4.2.3.2 Umsetzungen von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit $\text{AgX}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN}$ )

Des Weiteren wurde, ausgehend von  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ , versucht, ein bzw. zwei Chlorid-Anionen durch Verwendung von Silberpseudohalogeniden  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN}$ ) auszutauschen (siehe Gleichung 55). Hierzu wurden die Reaktionsansätze hinsichtlich in Variation des Eduktverhältnisses, Temperatur und Reaktionszeit durchgeführt. In sämtlichen Ramanspektren ließ sich einzig das Edukt  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  detektieren.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Experimente waren durch fehlende prägnante Signale nicht aussagekräftig; nur das Edukt,  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ , konnte in  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.



Offensichtlich kann durch die geringe Löslichkeit der verwendeten  $\text{AgX}$ -Salze kein Austausch von Chlorid durch Pseudohalogenid stattfinden.

#### 4.2.3.3 Finkelstein-analoge Reaktionen von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit $\text{NaX}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{N}_3$ )

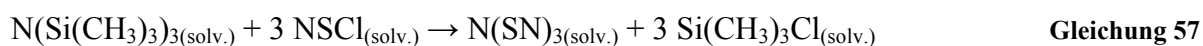
In Anlehnung an die aus der organischen Synthsechemie bekannten *Finkelstein*-Reaktion, bei der Alkylchloride mit  $\text{NaI}$  in Aceton unter  $\text{NaCl}$ -Abspaltung iodiert werden, sollte untersucht werden, ob der Austausch eines bzw. zweier Chlorid-Ionen durch Iodid bzw. Azid am  $\text{NSCl}_2^-$

möglich ist. Die Reaktionen von  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  mit  $\text{NaX}$  ( $X = \text{I}, \text{N}_3$ ) erfolgten bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>155</sup> Im Fall des eingesetzten Iodids konnte nur  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  eindeutig spezifiziert werden.

Die Umsetzung mit  $\text{NaN}_3$  (in Aceton suspendiert) führte nach Aufarbeitung zu farblosen Kristallnadeln ( $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$ ) und dunkelgrünen Würfeln, die sich allerdings weder schwingungsspektroskopisch noch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen ließen.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Experimente konnten eine  $\text{N}_3$ -Anlagerung nicht eindeutig belegen, jedoch konnte der in der Literatur<sup>156</sup> beschriebene Abbau von  $(\text{NSCl})_3$  mit  $\text{N}_3^-$  zu  $\text{S}_3\text{N}_3^-$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $(\text{SN})_x$  ebenfalls nicht beobachtet werden.

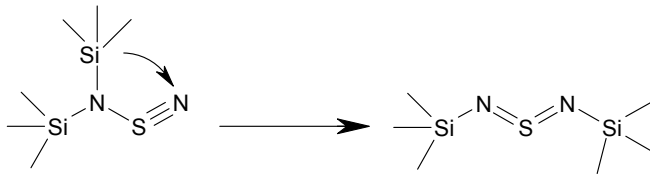
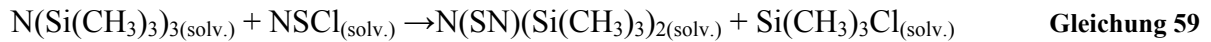
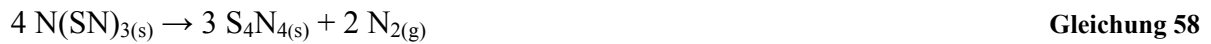
### 4.3 Ergebnisse und Diskussion - Reaktion von Thiazylchlorid mit $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$

Durch die Reaktion von Thiazylchlorid mit Tris-(trimethylsilyl)-amin unter TMS-Cl-Eliminierung sollte das bisher unbekannte  $\text{N}_4\text{S}_3$  synthetisiert werden:<sup>157,158</sup>



Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur sowie bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöste  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$  wurde unter Rühren in eine ggf. gekühlte  $(\text{NSCl})_3$ -Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten im verbleibenden braunen Rückstand Hinweise auf eine Vielzahl von S-N-Verbindungen ( $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_5\text{N}_6$ ,  $\text{S}_4\text{N}_5\text{Cl}$ ) gefunden (Raman- und Massenspektroskopie, Elementaranalyse,  $^{14}\text{N}$ -NMR) werden.<sup>159</sup> Die Gleichungen 62 bis 65 sollen die einige Beispiele zur Entstehung dieser S-N-Spezies aus den beiden verwendeten Edukten  $\text{N}(\text{TMS})_3$  und  $(\text{NSCl})_3$  verdeutlichen.

Die erhaltenen Produktgemische erwiesen sich als extrem schlag- und reibungsempfindlich; zudem explodierte eine Probe des Reaktionsgemisches im Raman-Spektrometer bei einer Laserleistung von 50mW, deshalb wurde von weiteren Experimenten abgesehen.

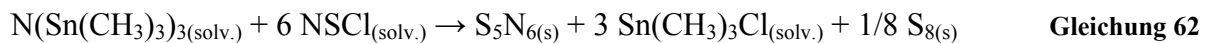


Gleichung 60

[1,3] sigmatrope Umlagerung einer Silylgruppe



Die Synthese des im Reaktionsansatz gefundenen  $\text{S}_5\text{N}_6$  ist bereits seit einiger Zeit bekannt: <sup>160</sup>



Roesky und Mitarbeiter, die das  $\text{S}_5\text{N}_6$  synthetisierten und erstmals charakterisierten, berichteten von der ausgeprägten Explosivität der Verbindungen.  $\text{S}_5\text{N}_6$  besitzt eine als korbartige bezeichnete Struktur; ersetzt man eine S-S-Bindung im  $\text{S}_4\text{N}_4$  durch eine  $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$  (Schwefeldiimidgruppe), so erhält man die Korbstruktur des  $\text{S}_5\text{N}_6$  (siehe Abbildung 71). Offensichtlich reichen Spuren dieser Spezies aus, um die Reibe- und Schlagempfindlichkeit des Substanzgemisches stark zu erhöhen.

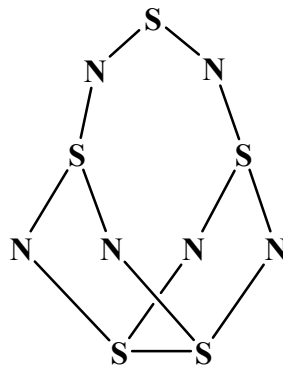


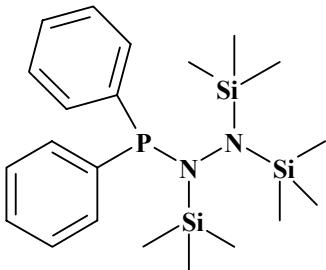
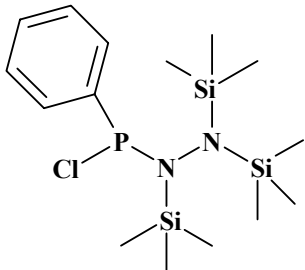
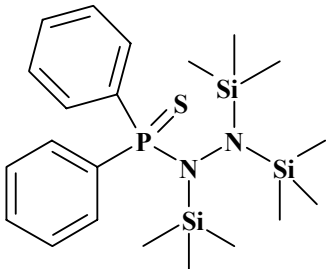
Abbildung 71 Struktur des  $\text{S}_5\text{N}_6$

## 5 Zusammenfassung der Ergebnisse

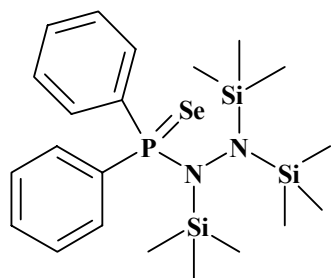
Ziel dieser Arbeit war die Synthese und vollständige Charakterisierung neuer Phosphor-Stickstoff- sowie Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Die Untersuchung der synthetisierten Spezies sollte durch quantenmechanische Untersuchungen unterstützt werden. Im Folgenden sollen kurz die Ergebnisse der Kapitel 3 und 4 der vorliegenden Arbeit zusammengefasst werden.

Die in der vorgestellten Arbeit neuen dargestellten Verbindungen sowie ihre Charakterisierung sind in Tabelle 37 aufgeführt. Die letzte Spalte enthält die Literaturstellen bereits veröffentlichter Arbeiten.

**Tabelle 37** Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte und charakterisierte Verbindungen

Verbindung	Schwingungs- spektroskopie	Kernresonanz- spektroskopie	Röntgenstruktur- analyse	Lit.
	Raman, IR	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{31}\text{P}$	Einkristall	161
	Raman, IR	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{31}\text{P}$	Einkristall	161
	Raman, IR	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{31}\text{P}$	Einkristall	161

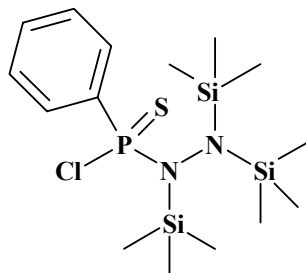




Raman, IR

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  
 $^{77}\text{Se}$

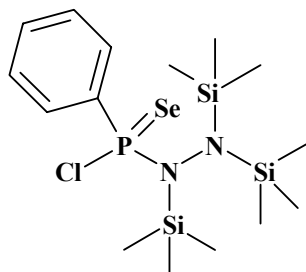
161



Raman, IR

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$

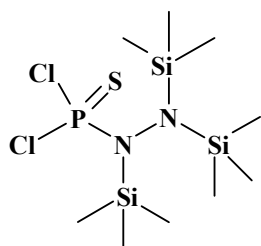
161



Raman, IR

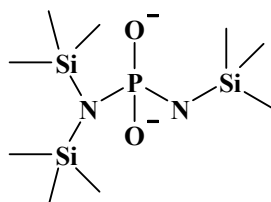
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$

161



Raman, IR

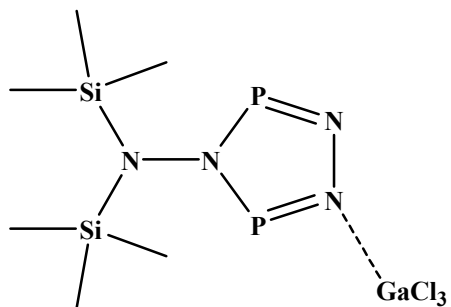
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$



$^{31}\text{P}$

Einkristall

161

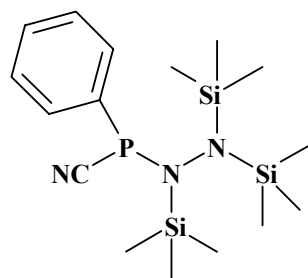


Raman

$^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$

Einkristall

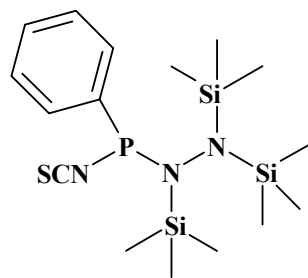
162



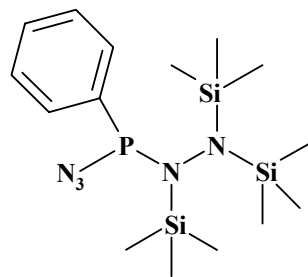
Raman

$^{31}\text{P}$

Einkristall

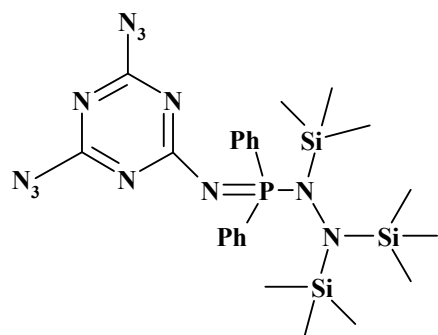


$^{31}\text{P}$



Raman

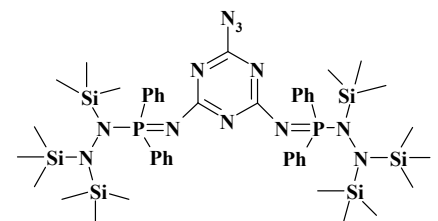
$^{31}\text{P}$



Raman, IR

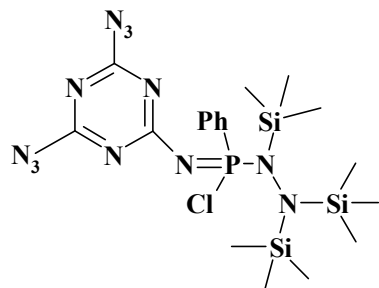
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$

Zellbestimmung  
durch Einkristall

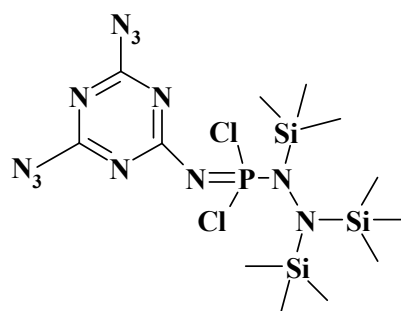


Raman, IR

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$



$^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$



$^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$

**SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NPPh<sub>3</sub>)**

IR

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$

**SP(N<sub>3</sub>)(NPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

IR

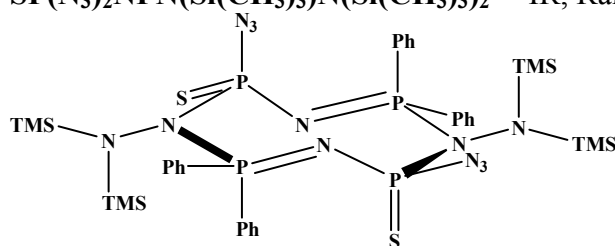
$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$

**SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NPN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

IR, Raman

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$

Einkristall



Einkristall

Über die im Rahmen dieser Dissertation neu synthetisierten Verbindungen konnten neue Erkenntnisse über den Zusammenhang von Struktur und chemischer Bindung gewonnen werden. Mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen konnten präzise Vorhersagen über Struktur und Bindung gemacht werden, die im anschließenden Röntgenbeugungsexperiment am Einkristall bestätigt wurden.

## 5.1 Phosphor-Stickstoff-Chemie (Kapitel 3)

Durch die Reaktion von Bis[lithium(tris(trimethylsilyl)hydrazid)]  $[\text{LiN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$  mit substituierten Phosphanen konnte eine Reihe von Verbindungen synthetisiert werden, die eine P-N-N-Gruppe enthalten. Die beiden Isomeren (Substituenten am Phosphor entweder in *cis*- oder in *trans*-Stellung zum Siliciumatom 1), die sich, quantenmechanischen Rechnungen zufolge, energetisch geringfügig unterscheiden, konnten beide im Festkörper nachgewiesen werden.

Durch Umsetzung des bekannten  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  mit Magnesiumspänen wurde ein neues Dianion erhalten. Dieses Amino-Imidophosphat-Dianion enthält tetragonal-koordinierten Phosphor. Erhitzt man  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  ohne Reaktionspartner, so kann eine TMS-Cl Eliminierung beobachtet werden, der Rückstand besteht aus P-N-Polymeren, die nicht genauer charakterisiert werden konnten.

Mit steigender Zahl der Chloratome am Phosphor sinkt die Oxidationsempfindlichkeit des Phosphors(III) gegenüber Schwefel und Selen: während  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) bereits innerhalb von Stunden bei Raumtemperatur quantitativ oxidiert wird, reagiert  $\text{ClP}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**2**) auch nach Erhitzen und nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  nur zu einem geringen Teil.

Die Bildung von Iminophosphanen wird mit zunehmender Anzahl an Chlorsubstituenten gehemmt, einzig die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) mit unterschiedlichen Aziden (Cyanurazid  $\text{C}_3\text{N}_4$  (**20**),  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**)) führt zu quantitativen Umsetzungen. Dabei ist es nicht möglich, alle drei Azidgruppen am  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  durch  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  bzw.  $\text{PPh}_3$  zu substituieren.

Bei diesen Untersuchungen wurde bei der Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  mit  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  im Verhältnis 2:1 ein neuartiger P-N-Achtring der Stöchiometrie  $[(\text{S})\text{P}(\text{N}_3)\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]_2$  (**30**) isoliert; er stellt ein Kondensationsprodukt zweier  $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPH}_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**28**) Moleküle, unter Abspaltung zweier Äquivalente TMS- $\text{N}_3$ , dar. Das disubstituierte Produkt  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPH}_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)_2$  (**29**) konnte experimentell nur im Massenspektrum beobachtet werden, während vom monosubstituierten Produkt  $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPH}_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**28**) Kristalle erhalten wurden, deren molekulare Struktur mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Experimenten der Reaktion  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**1**) mit  $\text{C}_3\text{N}_4$  (**20**) (2:1) zufolge ist die Stabilisierung des Tetrazolrings am disubstituierten Cyanurazid

gegenüber dem Azid in Lösung stark begünstigt. Auch die Reaktion von  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**1**) mit  $\text{C}_3\text{N}_{12}$  (**20**) im Verhältnis 1:1 läuft quantitativ ab. Schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zufolge sind im Festkörper sowohl Azid- als auch Tetrazolgruppen zu finden. Mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte nur die Zelle von (**21**) bestimmt werden, für eine eindeutige Strukturbestimmung war das Streuverhalten der erhaltenen Kristalle zu gering.

Die Reaktion von  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) mit  $\text{GaCl}_3$  (2:1) führt zum ersten experimentell bestätigten 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (**19**), das Ausgangspunkt für eine Vielzahl weiterer Experimente eröffnet (siehe Ausblick). Diese Verbindung ist sicherlich das *highlight* dieser Arbeit.

Bei Substitutionsreaktionen des Chlors durch Pseudohalogene X ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}, \text{N}_3$ ) am  $\text{CIPhPN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  zeigte sich, dass die Verwendung von  $\text{KX}$  nicht zu den gewünschten Ergebnissen führt; erst  $\text{TMS-X}$  führte zur gewünschten Reaktion. Die Substitution am  $\text{CIPhPN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  läuft im Gegensatz zu  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  vollständig ab; die Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $\text{NCPHP-N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**12**) zeigte nur geringe strukturelle Unterschiede zum  $\text{CIPhPN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**2**).

## 5.2 Schwefel-Stickstoff-Chemie (Kapitel 4)

Quantenmechanische Berechnungen zeigten, dass sowohl Salze von  $\text{NSH}_2^-$  als auch  $\text{NSY}_2^-$  kinetisch stabil sein sollten. Die entsprechenden Pseudohalogen-Spezies wurden berechnet und mit den veröffentlichten Werten verglichen.<sup>151</sup> Eine Synthese gelang leider nicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Darstellung von hydrierten SN-Spezies durch formale Addition eines Hydrid-Ions bzw. durch Substitution des Chlors am  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  durch Wasserstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht gelungen ist. Mit Hilfe von NMR-Experimenten sowie Raman-spektroskopische Untersuchungen konnten neben den Edukten  $\text{S}_2\text{N}_2$  und polymere SN-Verbindungen nachgewiesen werden.

Auch mit Hilfe der aus der organischen Synthesechemie bekannten *Finkelstein*-Reaktion gelang die Substitution des Chlors im  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  durch Iod bzw. Azid nicht. Abermals konnten nur die Edukte nachgewiesen werden.

Die Reaktion von  $(\text{NSCl})_3$  mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , die in Anlehnung an die Synthese des  $\text{N}_3\text{S}_2^+$  Kations, aus von  $(\text{NSCl})_3$  mit  $\text{HgCl}_2$  dargestellt wurde, führt nicht zu einer SN-Pseudohalogenspezies. In diese Experimenten konnten neben Hg-Salzen bzw.

Chloriden der, bereits seit Jahrzehnten bekannten, Kationen  $S_5N_5^+$  und  $S_4N_3^+$  polymere Rückstände erhalten werden.

Der Chlor/Pseudohalogen-Austausch am  $NSCl$  bzw.  $(NSCl)_3$  mit Hilfe von  $TMS-CN$  bzw.  $TMS-SCN$  führte zur Zersetzung des Thiazylchlorids zu  $S_4N_4$  und polymerem  $[SN]_x$ . Diese Art der Zersetzung wird auch durch Anwesenheit von  $NH_4^+$  und anderen Ionen (wie z.B. die eingesetzten Pseudohalogenide) initiiert bzw. katalysiert.<sup>136</sup>

Beim Versuch, Schwefel durch Selen im Thiazylchlorid mit Hilfe von  $SeO_2$  zu ersetzen, konnten nur Selen schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden, die Niederschläge wiesen, Elementaranalysen zufolge, unterschiedliche Zusammensetzungen bzgl. ihrer Schwefel-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte auf.

Auch die Schwefelsubstitution, wie von Rawson beschrieben, gelang weder am  $N_3S_2^+$  Kation noch am Thiazylchlorid-Anion  $NSCl_2^-$ ; analog zu den Experimenten mit Thiazylchlorid wurde auch bei diesen beiden Experimenten nur die Entstehung von elementarem Selen (neben polymeren Rückständen) beobachtet.

Die Synthese des  $N(SN)_3$  aus Thiazylchlorid und Tris-trimethylsilyl-amin führte zu Gemischen unterschiedlicher neutraler Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, wie  $S_4N_4$ ,  $S_4N_4Cl_2$ ,  $S_5N_6$ ,  $S_4N_5Cl$ , die eindeutig experimentell nachgewiesen werden konnten. Diese Stoffgemische erwiesen sich als extrem schlag- und reibungs-empfindlich; diese Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Darstellung von hydrierten  $SN$ -Spezies bzw. die Synthese von  $SN$ -Pseudohalogenspezies anhand der gewählten Reaktionswege nicht ohne weiteres möglich ist. Da bei diesen Reaktionen neben den Edukten nur Zerfalls- bzw. Polymerisationsprodukte detektiert werden konnten, scheint es sinnvoll, geeignete Reagenzien zu finden, um die evtl. entstehenden  $SN$ -Spezies abzufangen. Eine Möglichkeit könnten hier Übergangsmetallkomplexe darstellen. Grundsätzlich empfiehlt es sich, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten, um die Polymerisations- und Zerfallsreaktionen der  $SN$ -Verbindungen zu verlangsamen.

Der Austausch des Schwefels durch Selen in den unterschiedlichen  $SN$ -Spezies führte nach der von Rawson beschriebenen Methode nicht zum Erfolg. Das eingesetzte  $SeO_2$  wurde zum Selen reduziert.

Abschließend lässt sich also feststellen, dass die in der organischen Chemie routinemäßig eingesetzten Reaktionen (*Finkelstein*) und der Einsatz von Standardchemikalien zur Hydrierung nicht ohne weiteres auf das Gebiet der Schwefel-Stickstoff-Chemie übertragen lassen.

### 5.3 Ausblick

Die Ergebnisse der Phosphor-Stickstoff-Experimente, die in Kapitel 3 vorgestellt wurden, eröffnen eine Reihe von Möglichkeiten, weitere Untersuchungen auf diesem Arbeitsgebiet der Chemie zu unternehmen.

So sollte die Hydrierung von  $\text{ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  mit Hilfe von  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  etc. zum entsprechenden Phosphan  $\text{HP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  führen, dass sich mit Hilfe von Lithierungsreagenzien (z.B. Butyl-lithium) weiter zum  $\text{LiP(Ph)N(TMS)N(TMS)}_2$  umsetzen lassen sollte. Dieses Salz könnte dann wiederum Ausgangspunkt für die Synthese von P-N-Ketten bzw. -Cyclen sein (siehe Abbildung 72).

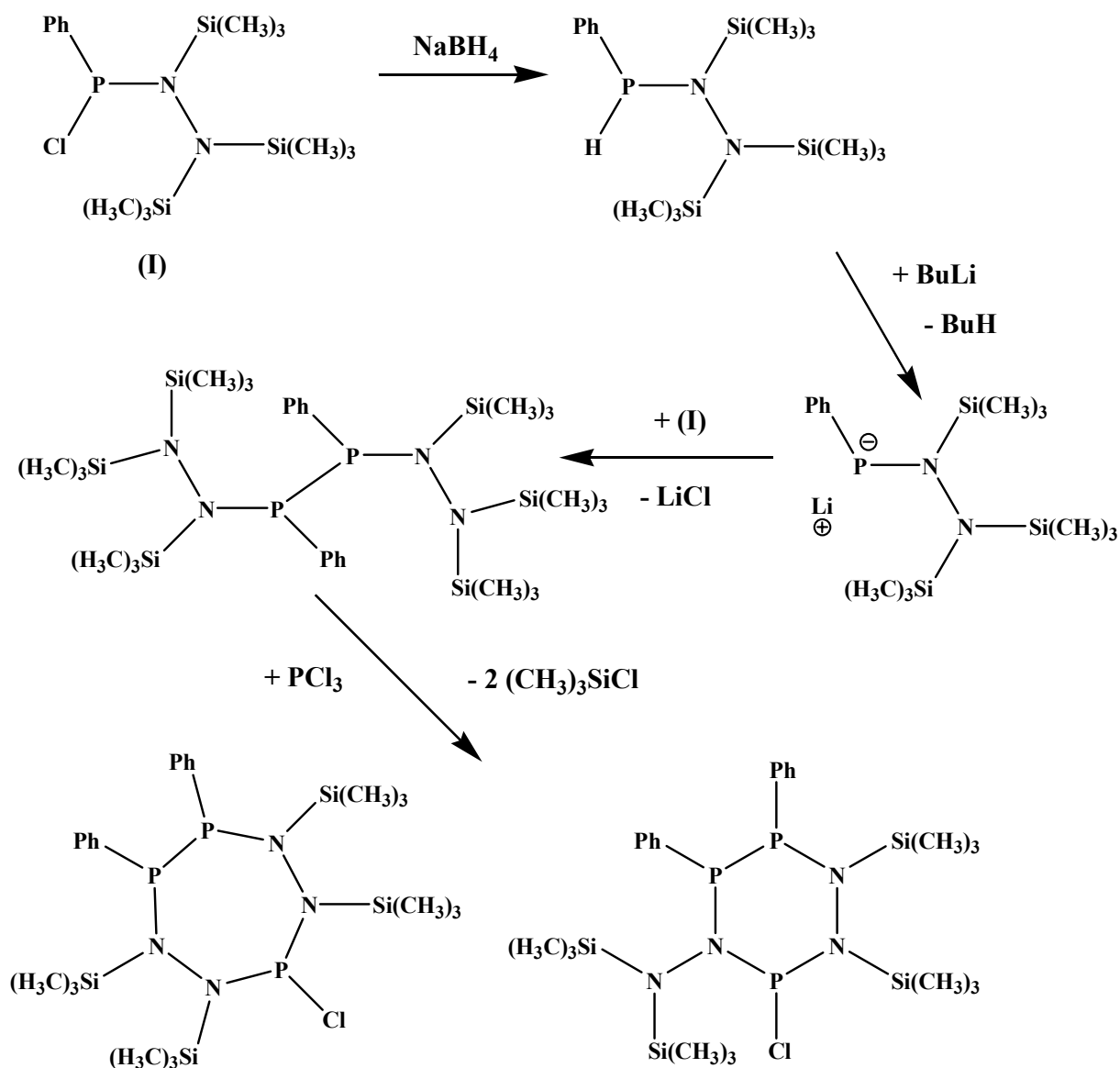


Abbildung 72 Weitere P-N-Verbindungen aus  $\text{ClP(Ph)N(Si(CH}_3)_3)_2$

Auch  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  könnte als Ausgangspunkt für die Synthese weiterer P-N-Spezies dienen. Mit Hilfe von  $\text{TMS-N}_3$  kann das Phosphoratom weiter oxidiert werden, die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe kann dann mit Hilfe einer Halogen-Phosphor-Spezies abgetrennt werden. Je nach Anzahl der verbleibenden Cl-Substituenten am Phosphor kann die Kette dann mit  $\text{LiN}_2(\text{TMS})_3$  verlängert werden. Enthält das terminale P-Atom nur Phenyl- (oder andere Nicht-Halogen-) Gruppen, so sollte sich die Oxidation mit  $\text{TMS-N}_3$  wiederholen lassen (analog der „Staudinger-Reaktion“; siehe Abbildung 73).

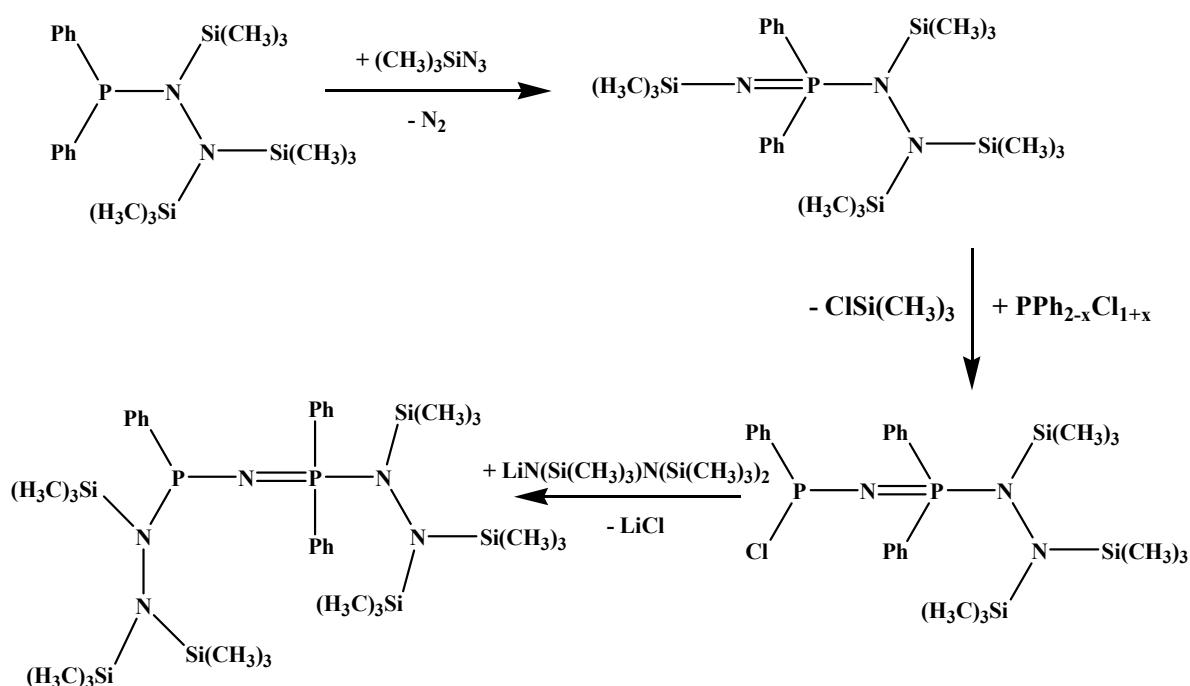


Abbildung 73 P-N-haltige Ketten aus  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$

Eine kostengünstige Alternative zur Verwendung des  $\text{LiN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , dessen Synthese technisch und zeitlich sehr aufwendig ist,<sup>167</sup> stellt N,N'-Diphenylhydrazin („Hydrazobenzol“,  $\text{HN}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})\text{H}$ ) dar. Mit Hilfe von chlorhaltigen Phosphanen lässt sich eine PNNP-Grundeinheit synthetisieren,<sup>163</sup> die ihrerseits wieder als Edukt für eine Vielzahl denkbarer P-N-Spezies dienen kann (siehe Abbildung 74).



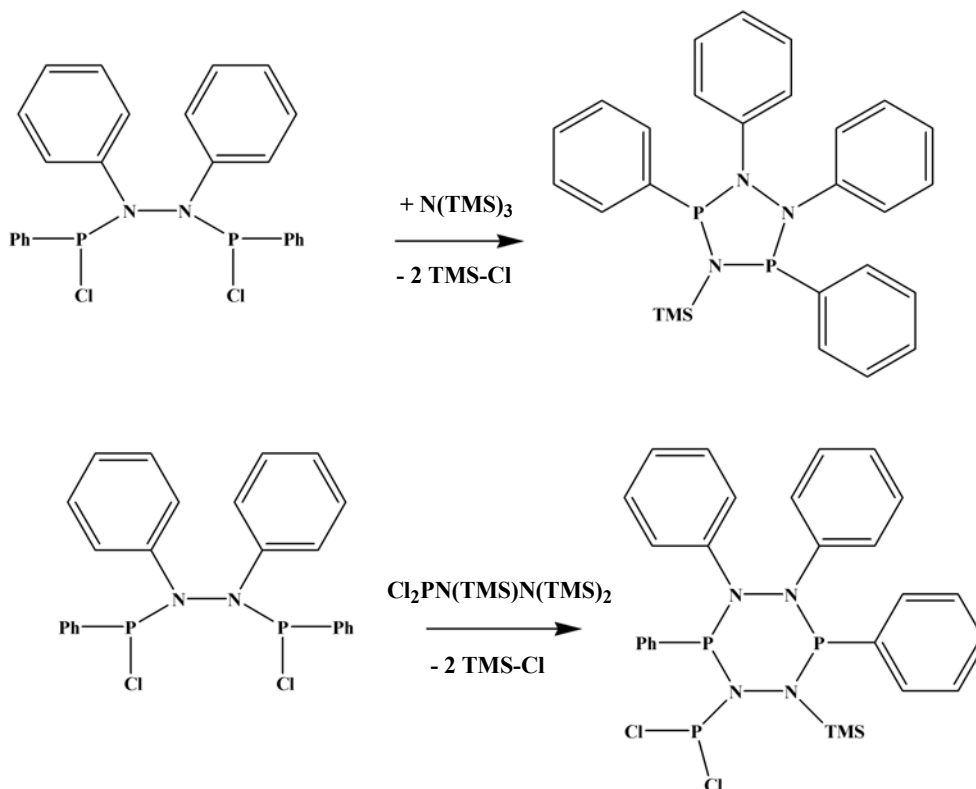


Abbildung 74 Neuartige P-N-Cyclen aus N,N'-Diphenyl-hydrazin

Für das 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol ergeben sich eine Vielzahl von Folgereaktionen: (i) mittels Bestrahlung sollte sich elementarer Stickstoff aus dem Pentazol entfernen lassen, das erhaltene Diphospha-triazen wird zu einem Vierring umlagern; (ii) auch die Komplexchemie des erhaltenen Phosphols eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten (siehe Abbildung 75).

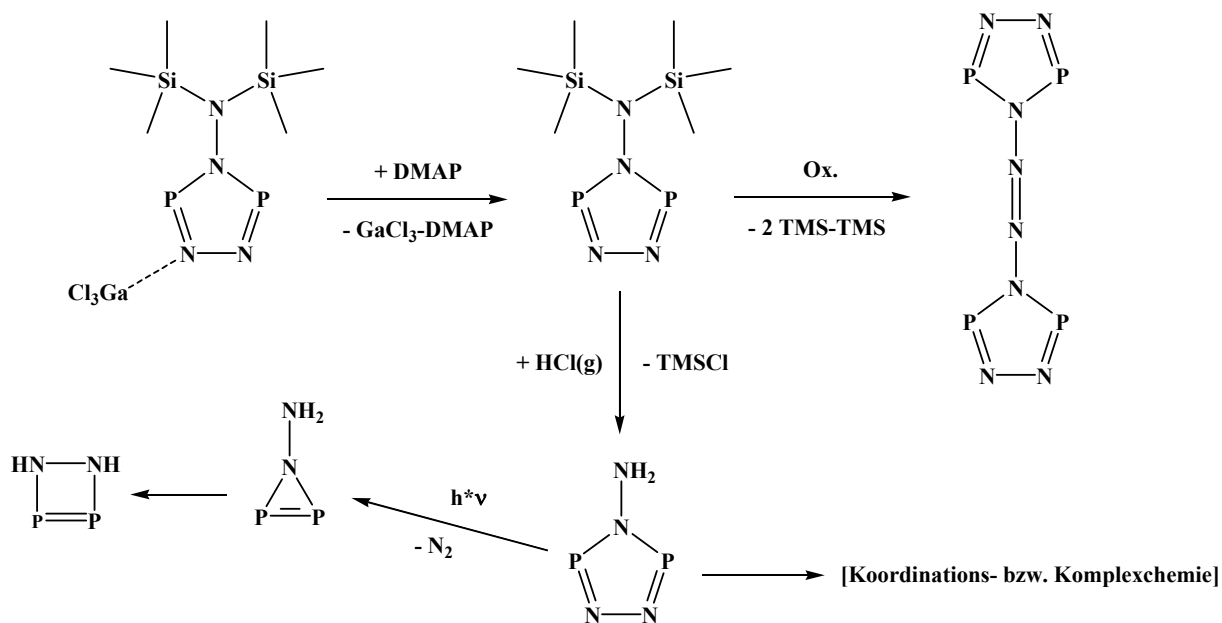


Abbildung 75 Folgereaktionen 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (19)

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden in einem Trockenschrank bei 120 °C gelagert und vor Verwendung mindestens dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt. Das Ab- und Umfüllen stark hydrolyseempfindlicher Substanzen (z.B.  $(\text{NSCl})_3$ ) wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Für die Chlorierungen und die Arbeiten in  $\text{SO}_2$  als Lösemittel stand eine Monel-apparatur zur Verfügung. Die Arbeiten mit  $\text{SO}_2$  wurden in Zweikugelpolben (je ca. 20 ml), die einem Druck von ca. sechs bis acht bar standhalten, durchgeführt. Diese jeweils über einen Young-Hahn<sup>®</sup> (PTFE) zugänglichen Kolben sind über Fritten (D2-D4) miteinander verbunden; damit können anfallende Feststoffe auch nach der Reaktion, ohne das Gefäß zu öffnen, abgetrennt werden. Die Verbindungen zur Monel-Anlage werden mit Hilfe von Swagelok<sup>®</sup>-Schraubverbindungen mit Teflon<sup>®</sup>-Dichtungen hergestellt. Die Reaktionsprodukte können dann in der Drybox zur weiteren Verwendung abgefüllt werden.

*Achtung:* Einige der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen beinhalteten explosive Edukte (Cyanurazid,  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ ) oder führten zu explosiven (Neben-) Produkten ( $\text{S}_4\text{N}_4$ , SN-Neutralverbindungen). Je nach Reinheit und Kristallgröße steigt der explosive Charakter der Produkte. Reaktionsansätze sollten entsprechend klein gewählt und vorsichtig gehandhabt werden. Das Tragen von Schutzbekleidung wie Lederhandschuhe, -jacke, Hör- und Gesichtsschutz sollte selbstverständlich sein.

## 6.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die Lösungsmittel wurden über die Chemikalienausgabe des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität bezogen und gemäß Literatur <sup>164</sup> gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen konnten über den Handel bzw. die Chemikalienausgabe des Departments bezogen oder nach Literaturvorschrift hergestellt werden (siehe Tabelle 38).

**Tabelle 38** Verwendete Chemikalien

Substanz	Herkunft	Reinigung
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCN	Aldrich	Destillation
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	Aldrich	Destillation
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNCS	Aldrich	Destillation
(NSCl) <sub>3</sub>	<sup>165</sup>	
[D1]Chloroform (99,8%)	Deutero GmbH	Destillation, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
[D6]Benzen (99,8%)	Deutero GmbH	Destillation, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ammoniumchlorid	Department Chemie	Ölpumpenvakuum
AlCl <sub>3</sub>	Department Chemie	Sublimation unter HCl
Benzen	Aldrich	Destillation, Na
CCl <sub>4</sub>	Department Chemie	Destillation, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Department Chemie	Destillation, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CH <sub>3</sub> CN	Acros Organics	Destillation, Molsieb
CHCl <sub>3</sub>	Department Chemie	Destillation, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Chlor	Messer-Griesheim	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CS <sub>2</sub>	Merck	Destillation, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cyanurazid	<sup>166</sup>	
Diethylether	Department Chemie	Destillation, Na
4-Dimethylaminopyridin	Fluka	
GaCl <sub>3</sub>	Fluka	
Hexan	Department Chemie	Destillation, Na
LiN(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>167</sup>	
N <sub>2</sub> O	Messer-Griesheim	
PCl <sub>3</sub>	Fluka	Destillation
( <i>n</i> Bu) <sub>3</sub> P	Fluka	Destillation
PhPCl <sub>2</sub>	Fluka	Destillation
Ph <sub>2</sub> PCl	Fluka	Destillation
Ph <sub>3</sub> P	Merck	
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Aldrich	Destillation
Schwefel	Department Chemie	
SCl <sub>2</sub>	Aldrich	Destillation
SO <sub>2</sub>	Messer-Griesheim	Destillation, CaH <sub>2</sub>
SPCl <sub>3</sub>	<sup>168</sup>	Destillation
SP(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>69</sup>	
THF	Department Chemie	Destillation, Na
Toluen	Department Chemie	Destillation, Na

## **6.3 Analysemethoden**

### **6.3.1 Elementaranalyse**

Zur Mikroanalyse diente der C, H, N-Analysator Elementar Vario EL des Analytischen Laboratoriums des Departments für Chemie und Biochemie. Die Bestimmung der Halogene erfolgte nach Schöniger in der O<sub>2</sub>-Kolben-Methode. Nur reproduzierbare Elementaranalysen sind aufgeführt.

### **6.3.2 Schmelzpunktbestimmung**

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Büchi B540 Schmelzpunktgerät und sind unkorrigiert.

### **6.3.3 Massenspektrometrie**

Das MS-System bestand aus einem hoch auflösenden doppelt fokussierenden Sektorfeldgerät, MStation JMS 700 der Firma JEOL.

### **6.3.4 Infrarotspektroskopie**

Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet 520 FT-IR und einem Perkin Elmer 983 G IR-Spektrometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge oder als Nujol-Verreibung auf KBr- oder CsJ-Platten vermessen. Luftempfindliche Proben wurden in der Dry-Box präpariert.

### 6.3.5 Raman-Spektroskopie

Das Gerät Spectrum 2000R NIR FT-Raman der Firma Perkin Elmer diente zur Aufnahme der Ramanspektren. Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser (1064 nm) mit einer Leistung von maximal 750 mW verwendet. Luftempfindliche Proben wurden in der Dry-Box in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen oder direkt im Reaktionsgefäß gemessen. Einzelne Kristalle wurden in abgeschmolzenen Schmelzpunktkapillaren vermessen. Die Intensitäten der Raman-Daten wurden auf den Wert 100 für den intensivsten *peak* normiert.

### 6.3.6 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an 400 und 270 MHz Geräten der Firma Jeol gemessen (EX400 Delta, EX 400 Eclipse und GSX270 Delta/Eclipse). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zu Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben, das Vorzeichen wurde nicht bestimmt. Heterokern-NMR Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt,  $^1\text{H}$  entkoppelt gemessen. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Spektren bei Raumtemperatur gemessen.

Als Standard dienten jeweils die verwendeten teil-deuterierten Lösungsmittel. Als externer Standard für die  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Kernresonanzspektroskopie wurde reines Nitromethan ( $\delta = 0.00$ ), für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen Phosphorsäure (85 %,  $\delta = 0.00$ ) verwendet.

### 6.3.7 $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie

Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Experimente wurden auf einem BRUKER Advance DSX Spektrometer, das mit einer kommerziellen 2.5 mm MAS NMR Doppelresonanz Probe ausgerüstet ist, durchgeführt. Die magnetische Feldstärke betrug 11.75 T, entsprechend einer  $^{31}\text{P}$  Resonanzfrequenz von 202.54 MHz. Als externer Standard diente 85 % Phosphorsäure.

### 6.3.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Aufnahme der Röntgenstrukturdaten wurde ein Siemens SMART Area-detector, oder ein STOE-IPDS Flächendetektor, der mit einer Kühlverrichtung von OXFORD CRYOSTREAM ausgestattet ist, verwendet. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm SHELXS der Firma Sheldrick durchgeführt (Versionsnummern siehe Anhang). Detaillierte kristallographische Daten befinden sich im jeweiligen Kapitel oder Anhang. Die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter aller neuen Einkristallröntgenstrukturanalysen sind im Anhang zusammengefasst.

### 6.3.9 Berechnungsmethoden

Die *ab-initio*-, DFT(B3LYP)- und semi-empirischen Rechnungen wurden mit dem Programm-Paket Gaussian 98 durchgeführt.<sup>169,170</sup>

Alle Strukturoptimierungen und thermodynamischen Daten wurden mit dem Programm-Paket *Gaussian 98* berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem dreifach parametrisierten Dichtefunktional B3LYP durchgeführt und mit dem Programm *MOLDEN*<sup>171</sup> visualisiert. B3LYP ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{E}_{xc, B3LYP} = (1 - \mathbf{a}_0 - \mathbf{a}_x) \mathbf{E}_{x, LSDA} + \mathbf{a}_0 \mathbf{E}_{x, exact} + \mathbf{a}_x \mathbf{E}_{x, B88} + (1 - \mathbf{a}_c) \mathbf{E}_{c, VWN} + \mathbf{a}_c \mathbf{E}_{c, LYP}$$

Die Korrelations-Energie  $\mathbf{E}_x$  im Hybrid-Funktional  $\mathbf{E}_{xc, B3LYP}$  enthält einen Anteil an exakter, sowie gradienten korrigierter Korrelations-Energie.  $\mathbf{E}_{x, exact}$  ( $\mathbf{E}_{x, HF}$ ) wird analog zur Hartree-Fock Austausch-Energie berechnet,  $\mathbf{E}_{x, LSDA}$  liefert die Austausch-Energie der lokalen Spindichte (Local Spin Density Approximation),  $\mathbf{E}_{x, B88}$  (Becke) ist ein gradientenkorrigiertes Austausch-Funktional.

Die Korrelations-Energie  $\mathbf{E}_c$  wird mit dem gradientenkorregierten LYP Korrelations Funktional  $\mathbf{E}_{c, LYP}$  (Lee, Yang, Parr) und dem gradientenkorrigierten Korrelations-Funktional  $\mathbf{E}_{c, VWN}$  (Vosko, Wilk, Nusair-Funktional für  $\mathbf{E}_{c, LSDA}$ ) berechnet. Die drei Parameter  $\mathbf{a}_0 = 0.20$ ,  $\mathbf{a}_x = 0.72$  und  $\mathbf{a}_c = 0.81$  sind so gewählt, daß experimentelle, molekulare Atomisierungsenergien gut reproduziert werden.

## Thermochemie

Die Thermochemie in *Gaussian 98* basiert auf den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls. Die Gesamtenergie wird aus folgenden Beiträgen gebildet:

Die totale elektronische Energie  $E_{\text{tot}}$ , ist die Energie des molekularen Systems relativ zu den separierten Kernen und Elektronen. Bei 0 K enthält ein molekulares System zusätzlich eine Nullpunkt-Schwingungs Energie **ZPVE** (Zero Point Vibrational Energy), die Summe der Beiträge aller Schwingungsmodi  $i$ .

$$E_0 = E_{\text{tot}} + \text{ZPVE} \quad \text{mit} \quad \text{ZPVE} = \sum_i 0.5 h c v_i$$

Um die Gesamtenergie im Standardzustand  $E_{298}$  (298.15 K, 1 bar) zu erhalten muss die Summe der Beiträge der elektronischen, vibratorischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade  $E_{(0-298)}$  berücksichtigt werden.

$$E_{298} = E_0 + E_{(0-298)} \quad \text{mit} \quad E_{(0-298)} = dE_{\text{el}} + dE_{\text{vib}} + dE_{\text{rot}} + dE_{\text{trans}}$$

Die Standardenthalpie des Systems  $H_{298}$  ist :

$$H_{298} = E_{298} + p V = E_{298} + R T$$

## Basissätze

Geometrieoptimierungen sowie thermodynamische Berechnungen wurden mit einem 6-31G(d)-Basissatz, Notation B3LYP/6-31G(d,p) durchgeführt.

## 6.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 6.4.1 $\text{SPCl}_3$ (9)

In 25.8 g (0.19 mmol, 16.4 ml) frisch destilliertem  $\text{PCl}_3$  werden 6.0 g (0.023 mmol) Schwefel suspendiert. Unter Rühren werden 0.5 g (3.8 mmol)  $\text{AlCl}_3$  zugegeben. Die Suspension wird im Ölbad auf 80 °C erhitzt, die braune Lösung wird destilliert. Man erhält 16.7 g (9.85 mmol, 10 ml) einer farblosen, leicht beweglichen an der Luft rauchenden Flüssigkeit. (52 % Ausbeute)

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 747$  (15), 539 (10), 432 (100), 248 (30), 173 (20).

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 32.0$  (s,  $\text{SPCl}_3$ ).

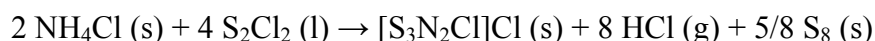
### 6.4.2 $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (24)

In 50 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 1.08 g (5.12 mmol) frisch destilliertes  $\text{SPCl}_3$  mit 1.5 g (18.5 mmol)  $\text{NaN}_3$  versetzt. Die Lösung wird zwei Tage bei RT gerührt, dann wird von überschüssigem  $\text{NaN}_3$  sowie  $\text{NaCl}$  abfiltriert. Die Umsetzung verläuft quantitativ, im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist kein Eduktsignal zu erkennen. Das Produkt wird dann, ohne es zu isolieren, weiter verwendet.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 65.0$  (s,  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ ).

### 6.4.3 $(\text{NSCl})_3$

Analog zur Literatur werden in einem ausgeheizten Rundkolben, der mit einem Quarzglasrohr (Länge 50 cm) und Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) versehen ist, 50 g (0.94 mol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10 g (0.31 mol) Schwefel und 50 ml (1.9 mol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt.<sup>165</sup>

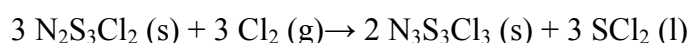


Unter starkem Rühren erhitzt man die Reaktionsmischung auf 150 °C. Im Verlauf der Reaktion wird die Temperatur sukzessive auf 160 °C erhöht. Das Reaktionsprodukt  $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$  scheidet sich in Form roter rhombischer Kristalle im Glasrohr ab. Die Reaktion wird beendet,



sobald das  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  verdampft ist und die Reaktionsmischung „schlammig“ wird. Um zu verhindern, das  $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$  durch sublimierendes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verunreinigt wird, tauscht man die Vorlage gegen einen ausgeheizten Dreihalskolben mit Rührkern, das Trockenrohr durch einen Saugaufsatz ersetzt. Das Glasrohr wird evakuiert, um flüchtige Verbindungen zu entfernen, dabei fallen die Kristalle in die Vorlage. Ausbeute: 8.11 g (42 mmol, 8.9 %; Lit.: 17-25 %)

Elementaranalyse    berechnet: N 14.36, S 43.3, Cl 36.3 %  
                           gefunden: N 14.82, S 44.2, Cl 35.8 %



Über die roten  $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}_2$  Kristalle wird unter rühren Chlor geleitet (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet), es entsteht eine braune Flüssigkeit. Nach *ca.* 15 Minuten wird die  $\text{Cl}_2$ -Zuleitung gestoppt. Um entstandenes  $\text{SCl}_2$  zu entfernen wird das Reaktionsgefäß 15 Minuten evakuiert, der entstehende Festkörper ist rot-braun. Die Chlorierung wird solange wiederholt, bis sich der Festkörper bei  $\text{Cl}_2$  – Überleitung nicht mehr verfärbt. Das Produkt ist schwefelgelb, pulvrig. Ausbeute: 10.0 g  $(\text{NSCl})_3$  (244.58; 98 %; Lit.: 99 %)

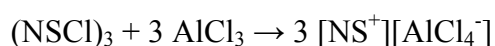
Schmelzpunkt  $87^\circ\text{C}$  (Lit.  $85\text{-}91^\circ\text{C}$ )<sup>165</sup>

Raman (200 mW,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 691$  (4), 618 (9), 485 (15), 433 (15), 376 (53), 337 (100), 320 (34), 193 (75), 180 (59), 108 (22), 84 (6).

Elementaranalyse    berechnet: N 17.18, S 39.33, Cl 43.49 %  
                           gefunden: N 17.25, S 38.98, Cl 43.08 %

$^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28.9 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 153$  (s;  $\text{NSCl}$ );  $-263$  (s;  $(\text{NSCl})_3$ ).

#### 6.4.4 $[\text{NS}^+][\text{AlCl}_4^-]$



Die Festkörperreaktion werden unter Verwendung von Ultraschall  $\text{AlCl}_3$  und  $(\text{NSCl})_3$  zur Reaktion gebracht. Das orange-gefärbte Produkt wurde anschließend weiter umgesetzt.<sup>172</sup>

Elementaranalyse    berechnet: S: 14.92; N: 6.52; Cl: 66.00 %  
                           gefunden: S: 16.12; N: 5.99; Cl: 67.56 %

#### 6.4.5 [PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>][NSCl<sub>2</sub><sup>-</sup>]

Man löst 0.20 g (0.82 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und versetzt den Ansatz unter stetem Rühren mit 0.92 g (2.46 mmol) PPh<sub>4</sub>Cl. Die gelbe Lösung wird nach 24 Stunden, über eine Schlenkglasfritte-D4, filtriert. Nach Abdestillation des Solventen im stationären Vakuum, erhält man das gelbgefärbte Produkt, das weiter umgesetzt wird. Man erhält 1067 mg (456.38) [PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>][NSCl<sub>2</sub><sup>-</sup>] (95 % Ausbeute).<sup>173</sup>

Raman: (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3063 (64), 1586 (55), 1342 (67), 1099 (27), 680 (16), 616 (10), 294 (22), 259 (37), 226 (45), 198 (25), 164 (24), 116 (13);

Elementaranalyse    berechnet: S: 7.03; N: 3.07; C: 63.16; H: 4.42; Cl: 15.54 %  
                          gefunden: S: 7.33; N: 2.66; C: 63.52; H: 4.88; Cl: 15.12 %

<sup>14</sup>N-NMR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 28.9 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 148 (s).

#### 6.4.6 AgCN

Unter Lichtausschluss wird zu einer Lösung aus 0.52 g (3.06 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 30.0 ml dest. Wasser 0.20 g (3.06 mmol) KCN hinzugefügt, geschwenkt und für 30 Minuten stehengelassen. Anschließend filtriert man das entstandene farblose AgCN über eine Porzellannutsche ab und wäscht jeweils mit 25 ml dest. Wasser und EtOH nach. Zuletzt trocknet man bei 40 °C eine Stunde lang und setzt das Salz umgehend weiter um. Man erhält 397 mg (133.89) AgCN (97 % Ausbeute).

Elementaranalyse    berechnet: N: 10.46; C: 8.97 %  
                          gefunden: N: 10.02; C: 9.43 %

#### 6.4.7 AgSCN

Unter Lichtausschluss wird zu einer Lösung aus 0.52 g (3.06 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 30.0 ml dest. Wasser 0.20 g (3.06 mmol) NaSCN hinzugefügt, geschwenkt und für 30 Minuten stehengelassen. Anschließend filtriert man das entstandene farblose AgCN über eine Porzellannutsche ab und wäscht jeweils mit 25 ml dest. Wasser und EtOH nach. Zuletzt

trocknet man bei 40 °C eine Stunde lang und setzt das Salz umgehend weiter um. Man erhält 498 mg (165.95) AgSCN (98 % Ausbeute).

Elementaranalyse    berechnet: S: 19.32; N: 8.44; C: 7.24 %  
                          gefunden: S: 20.01; N: 7.96; C: 7.98 %

#### 6.4.8 AgOCN

Unter Lichtausschluss wird zu einer Lösung aus 0.52 g (3.06 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 30.0 ml dest. Wasser 0.30 g (3.06 mmol) KOCN hinzugefügt, geschwenkt und für 30 Minuten stehengelassen. Anschließend filtriert man das entstandene farblose AgCN über eine Porzellannutsche ab und wäscht jeweils mit 25 ml dest. Wasser und EtOH nach. Zuletzt trocknet man bei 40 °C eine Stunde lang und setzt das Salz umgehend weiter um. Man erhält 445 mg (149.89) AgOCN (97 % Ausbeute).

Elementaranalyse    berechnet: N: 9.34; C: 8.01 %  
                          gefunden: N: 8.93; C: 8.34 %

#### 6.4.9 [Ph<sub>4</sub>P][CN]

Unter Lichtausschluss fügt man zu jeweils 1.15 g (3.06 mmol) PPh<sub>4</sub>Cl, gelöst in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, des nach Kap. 6.4.6 dargestellten Ag-Pseudohalogenids in stöchiometrischer Menge hinzu und rührt für zwei Stunden bei RT. Man filtriert das ausgefallene AgCl mittels Schlenkfritte ab und setzt das gebildete PPh<sub>4</sub>-Pseudohalogenid in Lösung weiter um. Man erhält 1051 mg (365.41) Ph<sub>4</sub>PCN (94 % Ausbeute).

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3063 (71), 2157 (34), 1586 (69), 1189 (29), 1164 (24), 1099 (34), 1031 (44), 1001 (100), 738 (19), 683 (24), 616 (17), 390 (15), 296 (14), 265 (28), 252 (19), 198 (25), 122 (67), 97 (55).

Elementaranalyse    berechnet: N: 3.83; C: 82.17; H: 5.52 %  
                          gefunden: N: 3.41; C: 82.89; H: 6.00 %

#### 6.4.10 [Ph<sub>4</sub>P][SCN]

Unter Lichtausschluss fügt man zu jeweils 1.15 g (3.06 mmol) PPh<sub>4</sub>Cl, gelöst in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, des nach Kap. 6.4.7 dargestellten Ag-Pseudohalogenids in stöchiometrischer Menge hinzu und rührt für zwei Stunden bei RT. Man filtriert das ausgefallene AgCl mittels Schlenkfritte ab und setzt das gebildete PPh<sub>4</sub>-Pseudohalogenid in Lösung weiter um. Man erhält 1119 mg (397.41) Ph<sub>4</sub>PSCN (92 % Ausbeute).

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3063 (70), 2057 (32), 1587 (62), 1190 (32), 1163 (27), 1099 (29), 1027 (49), 1000 (100), 739 (17), 684 (25), 617 (18), 392 (15), 297 (12), 262 (25), 250 (29), 198 (25), 120 (70), 96 (52).

Elementaranalyse    berechnet: N: 3.52; C: 75.96 S: 8.07; H: 5.07 %  
                          gefunden: N: 4.00; C: 76.34 S: 8.32; H: 4.86 %

#### 6.4.11 [Ph<sub>4</sub>P][OCN]

Unter Lichtausschluss fügt man zu jeweils 1.15 g (3.06 mmol) Ph<sub>4</sub>PCl, gelöst in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, des nach Kap. 6.4.8 dargestellten Ag-Pseudohalogenids in stöchiometrischer Menge hinzu und rührt für zwei Stunden bei RT. Man filtriert das ausgefallene AgCl mittels Schlenkfritte ab und setzt das gebildeten PPh<sub>4</sub>-Pseudohalogenid in Lösung weiter um. Man erhält 1085 mg (381.41) Ph<sub>4</sub>POCN (93 % Ausbeute).

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3064 (75), 2078 (29), 1585 (68), 1190 (28), 1166 (22), 1100 (38), 1029 (48), 1001 (100), 739 (18), 682 (23), 615 (16), 389 (13), 295 (15), 264 (27), 251 (26), 197 (24), 121 (69), 96 (54).

Elementaranalyse    berechnet: N: 3.67; C: 78.73; H: 5.29 %  
                          gefunden: N: 3.16; C: 79.44; H: 5.97 %

## 6.5 Umsetzungen

### 6.5.1 Ph<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (1)

Über einen Zeitraum von einer Stunde wird zu einer Lösung von 1.0 g (3.9 mmol) LiN<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in n-Hexan (75 ml) eine Lösung von 0.87 g (3.9 mmol) frisch destilliertem Ph<sub>2</sub>PCL in n-Hexan (25 ml) getropft. Nach zwei Stunden wird der entstandene weiße Rückstand (LiCl) abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein weißer, wachsartiger Rückstand, der noch Spuren von LiCl enthält. Das Produkt wird durch Sublimation gereinigt (110 °C, 10<sup>-3</sup> mbar). Ph<sub>2</sub>PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) (432.76) Ausbeute 1.65 g (98 %), farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 110 °C

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3075 w, 3047 w, 2974 m, 2952 m, 2896 m, 1585 w, 1520 w, 1436 m, 1430 m, 1404 w, 1310 w, 1264 s, 1248 vs, 1242 s, 1179 m, 1104 m, 1085 w, 1067 w, 1030 m, 1014 s, 910 vs, 879 vs, 854 vs, 835 vs, 817 vs, 774 s, 740 s, 705 m, 695 s, 672 s, 618 m, 607 m, 512 m, 487 m, 465 m, 419 w, 385 s, 372 m.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3454 (5), 3151 (5), 3054 (44), 2955 (23), 2899 (53), 1587 (68), 1573 (12), 1407 (7), 1180 (7), 1156 (11), 1090 (11), 1030 (28), 1002 (100), 679 (15), 643 (38), 619 (16), 467 (10), 420 (15), 403 (13), 260 (18), 210 (23).

Elementaranalyse    berechnet: N: 6.47; C: 58.28; H 8.62 %

                          gefunden: N: 6.02; C: 58.63; H 8.44 %

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 0.08 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.10 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.32 (m, 4 H, Ph), 7.61 (m, 6 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 4.04 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.07 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 129.0 (s, br C<sub>phenyl</sub>), 134.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 140.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 8.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>SiP</sub> = 1.3 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.42 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 7.9 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)). <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 61.4 (s).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 432 (3) [ $M^+$ ], 417 (10) [ $M^+ - CH_3$ ], 332 (6), 331 (20), 321 (8) [( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub>NN( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub><sup>+</sup>], 320 (23) [(( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub>NN( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub> - H)<sup>+</sup>], 305 (7) [(( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub>NN( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 273 (8) [( $Si(CH_3)_3$ )HN-PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>], 272 (30) [( $Si(CH_3)_3$ )N-PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>], 248 (5) [( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub>N-NH( $Si(CH_3)_3$ )<sup>+</sup>], 247 (14) [( $Si(CH_3)_3$ )<sub>2</sub>N-N( $Si(CH_3)_3$ )<sup>+</sup>], 232 (7), 231 (15), 218 (8), 217 (28), 204 (9), 197 (7) [PhPNSi( $CH_3$ )<sub>3</sub>], 175 (6) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 174 (30) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 2 H<sup>+</sup>], 146 (12) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 135 (15), 131 (7), 130 (22), 74 (9) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (100) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 45 (5).

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel C<sub>21</sub> H<sub>37</sub> N<sub>2</sub> P Si<sub>3</sub>

Molekulare Masse: 432.77 g/mol

triklin

Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2)

Abmessungen der Einheitszelle:  $a = 9.0109(7)$  Å,  $b = 9.3520(8)$  Å,  $c = 15.3439(13)$  Å;  $\alpha = 84.45(0)^\circ$ ,  $\beta = 85.44(0)^\circ$ ,  $\gamma = 81.53(0)^\circ$

Zellvolumen 1270.15(18) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

## 6.5.2 (PhPCl)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (2)

Über einen Zeitraum von einer Stunde wird zu einer Lösung von 1.0 g (3.9 mmol)  $\text{LiN}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$  in n-Hexan (75 ml) eine Lösung von 0.703 g (3.9 mmol) frisch destilliertem  $\text{PhPCl}_2$  in n-Hexan (25 ml) getropft. Nach zwei Stunden wird der entstandene weiße Rückstand ( $\text{LiCl}$ ) abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein weißer, wachsartiger Rückstand, der noch Spuren von  $\text{LiCl}$  enthält. Das Produkt wird durch Sublimation gereinigt (110 °C,  $10^{-3}$  mbar).  $(\text{PhPCl})\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (2) (391.11) Ausbeute 1.45 g (95 %), farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 118 °C

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3059 \text{ m}, 3057 \text{ m}, 2955 \text{ s}, 2900 \text{ m}, 1586 \text{ w}, 1479 \text{ m}, 1434 \text{ s}, 1405 \text{ m}, 1405 \text{ m}, 1307 \text{ w}, 1251 \text{ vs}, 1249 \text{ vs}, 1182 \text{ w}, 1156 \text{ w}, 1089 \text{ s}, 1013 \text{ s}, 913 \text{ br vs}, 881 \text{ vs}, 836 \text{ vs}, 769 \text{ s}, 742 \text{ s}, 699 \text{ vs}, 661 \text{ s}, 619 \text{ m}, 607 \text{ m}, 581 \text{ m}, 500 \text{ br}, 465 \text{ m}, 438 \text{ w}, 417 \text{ w}, 387 \text{ m}.$

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3067 (73), 3048 (26), 2954 (45), 2903 (100), 1587 (56), 1574 (17), 1410 (18), 1183 (12), 1159 (17), 1089 (12), 1029 (35), 1003 (56), 835 (6), 746 (9), 690 (24), 666 (23), 648 (79), 619 (14), 498 (13), 448 (35), 440 (31), 412 (17), 372 (45), 345 (15), 272 (60), 196 (30), 160 (19), 138 (23).$

Elementaranalyse berechnet: N: 7.16; C: 46.07; H 8.25 %

gefunden: N: 7.36; C: 46.47; H 8.66 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_1]\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.01$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.27 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.42 (m, 2 H, Ph), 7.95 (m, 3 H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_1]\text{CDCl}_3$ , 68 MHz, 25 °C):  $\delta = 3.05$  (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.09 (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 128.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 130.6 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 132.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 26.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 138.20 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 38.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 11.3$  (s,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 19.1 (d,  $^2J_{\text{SiP}} = 2.0$  Hz,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_1]\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 145.2$  (s).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 390 (3)  $[\text{M}^+]$ , 375 (6)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 289 (5), 248 (8)  $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N-NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+]$ , 247 (32)  $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+]$ , 174 (25)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNNSi}(\text{CH}_3)_3 - 2 \text{H}^+]$ , 146 (12)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3^+]$ , 135 (9), 131 (7), 130 (12), 74 (9)  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+]$ , 73 (100)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+]$ , 45 (6), 36 (7).

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel  $\text{Cl}_4 \text{P}_4 \text{Si}_{12} \text{N}_8 \text{C}_{60} \text{H}_{128}$

Molekulare Masse: 1564.46 g/mol

monoklin

Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14)

Abmessungen der Einheitszelle:  $a = 8.8653(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2489(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.2147(11) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 110.91(1)^\circ$

Zellvolumen  $2182.81(668) \text{ \AA}^3$

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

### 6.5.3 $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (**3**)

Das entsprechend Literatur<sup>29</sup> dargestellte Produkt wird durch Sublimation bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $10^{-3}$  mbar) weiter gereinigt.  $\text{Cl}_2\text{P-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**) Ausbeute 90 % (349.46) farblose Kristalle.

Schmelzpunkt:  $114 \text{ }^\circ\text{C}$  (langsame Zersetzung).

Raman (200 mW,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2960$  (5), 2904 (10), 1411 (2), 687 (2), 658 (2), 645 (7), 585 (1.5), 466 (4), 448 (4), 438 (4), 364 (4), 351 (4), 232 (4, br), 188 (4, br), 144 (2, br).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.19$  (s, 18 H, TMS), 0.38 (s, 9 H, TMS).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 68 MHz,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.46$  (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.51 (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.7$  (d,  $^3J_{\text{SiP}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{SiCH}_3)_2$ ), 19.8 (d,  $^2J_{\text{SiP}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{SiCH}_3)$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 109 MHz,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 166.6$  (s).



#### 6.5.4 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2 \text{Mg}[\text{N}(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$ (**4**)

Zu einer Lösung von 1.75 g (5.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**3**) in 100 ml THF werden unter Eiskühlung 0.486 g (20.0 mmol) Magnesiumspäne gegeben. Nach drei Stunden bei 0 °C lässt man die Lösung auf Raumtemperatur kommen und rührt über einen Zeitraum von 70 Stunden.

Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbleibende orangefarbene Öl wird innerhalb von zwei Wochen zweimal aus trockenem Hexan umkristallisiert. Beim Versuch, Proben für die Elementaranalyse zu entnehmen, verloren die Kristalle Lösungsmittelmoleküle, weshalb die angegebenen Werte ungenau sind.  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2 \text{Mg}[\text{N}(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$  (**4**) (1053.38) Ausbeute: *ca.* 8 % farblose Würfel.

Schmelzpunkt: (verliert THF beim Erhitzen).

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2960$  (8), 2900 (10), 1451 (2, br), 1409 (2, br), 1250(2, br), 1038 (2), 923 (2), 892 (1), 880 (1), 670 (3), 629 (4), 437 (3), 242 (3), 224 (3.5).

Elementaranalyse    berechnet: C 38.77, H 8.23, N 5.32 %  
                          gefunden: C 25.51, H 6.25, N 6.32 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.48$  (s, 3 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.34 (s, 1 H,  $\text{THF}_{\text{coord.}}$ ), 3.91 (s, 1 H,  $\text{THF}_{\text{coord.}}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 68 MHz, 25 °C):  $\delta = 6.1$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.9 ( $\text{THF}_{\text{coord.}}$ ), 69.7 ( $\text{THF}_{\text{coord.}}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = -7.1$  (s).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 9.5$  (s, br,  $(\text{TMS})_2\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2^{2-}$ ).

MS ( $\text{FAB}^-$ , Xenon, 6keV, m-NBA matrix): 311  $[\text{M} + \text{H}^+]^-$ , 239  $[\text{M} + 2\text{H}^+ - \text{TMS}]^-$ . M bezieht sich auf das Dianion  $(\text{TMS})_2\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2^{2-}$ .

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel:  $C_{34}H_{86}Cl_2Mg_3N_4O_8P_2Si_6$

Molekulare Masse: 1053.38 g/mol

monoklin

Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14)

Einheitszelle [ $\text{\AA}$ ]:  $a = 13.669(3)$ ,  $b = 27.625(6)$ ,  $c = 15.347(3)$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ;  $\beta = 98.47(3)^\circ$ ;  $\gamma = 90.00^\circ$

Zellvolumen =  $5732(2) \text{\AA}^3$ ;  $Z = 4$

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

### 6.5.5 $Ph_2P(S)N(TMS)N(TMS)_2$ (**5**)

Zu einer auf  $-5^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von (**1**) (1.99 g, 4.6 mmol) in n-Hexan (50 ml) wird Schwefel ( $S_8$ , 0.146 g, 0.57 mmol) gegeben. Die Lösung wird unter Argon 36 Stunden gerührt, dabei lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des n-Hexans im Vakuum erhält man einen weißen, wachsartigen Feststoff (**5**). (**5**) wird durch Sublimation weiter gereinigt ( $130^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar).  $(Ph_2PS)N(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)_2$  (464.8) Ausbeute 2.1 g (98 %) farblose Nadeln.

Schmelzpunkt:  $124^\circ\text{C}$

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3079$  w, 3060 m, 2980 m, 2953 m, 2900 m, 1480 m, 1436 m, 1263 m, 1251 s, 1098 m, 900 vs, 840 vs, 774 m, 761 m, 750 m, 744 m, 717 m, 709 m, 698 m, 692 m, 670 w, 656 w, 635 m, 616 w, 597 m, 512 m, 502 m, 457 w, 403 w.

Raman (200 mW,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3061$  (72), 2956 (40), 2901 (100), 1588 (56), 1574 (21), 1475 (11), 1413 (14), 1185 (14), 1159 (13), 1098 (26), 1031 (32), 1001 (88), 867 (8), 770 (8), 717 (13), 658 (78), 617 (15), 515 (8), 467 (9), 440 (15), 406 (14), 356 (25), 259 (39), 199 (33).

Elementaranalyse    berechnet: N: 6.03; C: 54.26; H 8.02 %  
                          gefunden: N: 5.71; C: 54.08; H 7.99 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D1}]\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.16$  (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.17 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.46 (m, 4 H, Ph), 8.04 (m, 6 H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D1}]\text{CDCl}_3$ , 68 MHz, 25 °C):  $\delta = 4.31$  (s,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 4.98 (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 127.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 131.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 134.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 134.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 95.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D1}]\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 11.56$  (s,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 15.83 (d,  $^2J_{\text{SiP}} = 18.2$  Hz,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D1}]\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 66.7$  (s).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 464 (2) [ $\text{M}^+$ ], 449 (40) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 346 (6), 321 (5) [ $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2^+$ ], 320 (13) [ $((\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2 - \text{H})^+$ ], 305 (7) [ $((\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2 - \text{CH}_3)^+$ ], 294 (16), 292 (44), 261 (9), 256 (5), 248 (14) [ $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N-NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$ ], 247 (26) [ $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$ ], 232 (5), 231 (7), 218 (6), 217 (17), 204 (5), 197 (7) [ $\text{PhPNSi}(\text{CH}_3)_3$ ], 196 (7) [ $\text{PhPNSi}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}^+$ ], 188 (9), 183 (6), 175 (6) [ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNNSi}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}^+$ ], 174 (21) [ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNNSi}(\text{CH}_3)_3 - 2 \text{H}^+$ ], 147 (17) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{H}^+$ ], 146 (12) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ], 135 (17), 131 (7), 130 (19), 74 (9) [ $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+$ ], 73 (100) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ], 57 (6), 45 (8).

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel  $\text{C}_{21} \text{H}_{37} \text{N}_2 \text{P} \text{S} \text{Si}_3$

Molekulare Masse: 464.83 g/mol

monoklin

Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14)

Abmessungen der Einheitszelle:  $a = 8.8653(1)$  Å,  $b = 37.6480(4)$  Å,  $c = 16.0046(2)$  Å;  $\beta = 93.25(0)^\circ$

Zellvolumen  $5333.10(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

### 6.5.6 Ph<sub>2</sub>P(Se)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (6)

Zu einer auf -5 °C gekühlten Lösung von (1) (1.99 g, 4.6 mmol) in n-Hexan (50 ml) wird Selenpulver (0.369 g, 4.7 mmol) gegeben. Die Lösung wird unter Argon 36 Stunden gerührt, dabei lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des n-Hexans im Vakuum erhält man einen gelblichen wachsartigen Feststoff (6). (6) wird durch Sublimation weiter gereinigt (130 °C, 10<sup>-3</sup> mbar). (Ph<sub>2</sub>PSe)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (511.73) Ausbeute 2.2 g (93 %) gelbliche Nadeln.

Schmelzpunkt: 131 °C

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3080 vw, 3064 w, 3056 w, 2960 m, 2898 m, 1483 w, 1477 w, 1436 s, 1307vw, 1265 s, 1255 s, 1248 s, 1102 m, 1091 m, 1015 w, 915 vs, 893 vs, 841 vs, 773 m, 751 m, 745 m, 710 m, 692 s, 662 m, 620 w, 596 m, 559 s, 506 m, 486 m.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3106 (12), 3066 (48), 2960 (29), 2901 (66), 2810 (12), 1587 (51), 1479 (11), 1415 (16), 1160 (12), 1103 (24), 1030 (39), 1001 (100), 757 (15), 687 (24), 654 (60), 621 (21), 559 (21), 487 (23), 431 (20), 392 (19), 353 (25), 251 (43).

Elementaranalyse    berechnet: N: 5.47; C: 49.29; H 7.28 %  
                          gefunden: N: 5.51; C: 49.12; H 7.06 %

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 0.19 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.20 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.45 (m, 4 H, Ph), 8.05 (m, 6 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 4.62 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.29 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 131.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 134.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 134.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 85.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 11.69 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.15 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 17.7 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 66.3 (s). <sup>77</sup>Se-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = -146.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 752.8 Hz).

MS (EI, 70 eV, >5%); *m/z* (%): 512 (7) [M<sup>+</sup>], 497 (19) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 417 [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - Se], 346 (47), 337 (10), 331 (16), 292 (8), 272 (48) [(Ph)<sub>2</sub>PN<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 248 (17) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-

NH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 247 (66) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 197 (14) [PhPNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 196 (11) [PhPNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 183 (12), 175 (13) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 174 (36) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 2 H<sup>+</sup>], 147 (5) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sup>+</sup>], 146 (19) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 135 (36), 131 (7), 130 (16), 74 (9) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (100) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>].

### 6.5.7 PhP(S)ClN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (7)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von (2) (1.95 g, 5.0 mmol) in THF (50 ml) wird Schwefel (S<sub>8</sub>, 0.13 g, 0.51 mmol) gegeben. Die Lösung wird unter Argondruck 36 Stunden gerührt, dabei lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des n-Hexans im Vakuum erhält man einen weißen, wachsartigen Feststoff. <sup>31</sup>P NMR Studien zeigen nur 10 % Produkt neben dem Ausgangsmaterial (2). Versuche, (7) vom Edukt durch Sublimation zu trennen, schlugen fehl. (PhPSCl)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (423.18) (Ausbeute 10 % lt. <sup>31</sup>P-NMR).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3079 w, 3060 m, 2980 m, 2953 m, 2900 m, 1480 m, 1436 m, 1263 m, 1251 s, 1098 m, 900 vs, 840 vs, 774 m, 761 m, 750 m, 744 m, 717 m, 709 m, 698 m, 692 m, 670 w, 656 w, 635 m, 616 w, 597 m, 512 m, 502 m, 457 w, 403 w.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 0.06 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.45 (m, 2 H, Ph), 8.2 (m, 3 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 3.89 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3.91 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 14.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 130.4 (s, C<sub>phenyl</sub>), 133.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 135.70 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 29.4 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 12.4 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)). <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 91.3 (s).

MS (EI, 70 eV); *m/z* (%): 422 [M<sup>+</sup>], 407 [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>].

### 6.5.8 PhP(Se)ClN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (8)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von (2) (1.95 g, 5.0 mmol) in THF (50 ml) wird Selen (Se, 0.40 g, 5.1 mmol) gegeben. Die Lösung wird unter Argondruck 36 Stunden gerührt, dabei lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des n-Hexans im Vakuum erhält man einen weißen, wachsartigen Feststoff. <sup>31</sup>P-NMR Studien zeigen nur 30 % Produkt neben dem Ausgangsmaterial (2). Versuche, (8) vom Edukt durch Sublimation (75 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) zu trennen, schlugen fehl. (PhPSeCl)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (470.08) (Ausbeute 30 % lt. <sup>31</sup>P-NMR).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3080 vw, 3064 w, 3056 w, 2960 m, 2898 m, 1483 w, 1477 w, 1436 s, 1307 vw, 1265 s, 1255 s, 1248 s, 1102 m, 1091 m, 1015 w, 915 vs, 893 vs, 841 vs, 773 m, 751 m, 745 m, 710 m, 692 s, 662 m, 620 w, 596 m, 559 s, 506 m, 486 m.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 0.06 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.7 (m, 2 H, Ph), 8.2 (m, 3 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 3.48 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3.53 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.3 (d, br, C<sub>phenyl</sub>), 131.6 (s, C<sub>phenyl</sub>), 133.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 12.6 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 2.0 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 84.7 (s).

MS (EI, 70 eV, >5%); *m/z* (%): 470 [M<sup>+</sup>], 455 [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>].

### 6.5.9 Cl<sub>2</sub>P(S)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>

a) mit SPCl<sub>3</sub>:

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.5g LiN<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.96 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von 0.33 g (1.96 mmol) frisch destilliertem SPCl<sub>3</sub> (9) in Diethylether (50 ml) getropft. Nach 48 Stunden wird der entstandene weiße Rückstand (LiCl) abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein gelber, wachsartiger Rückstand. Im <sup>31</sup>P-NMR zeigt sich eine Vielzahl von Singulett. (Cl<sub>2</sub>PS)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (381.53).

$^{31}\text{P}$ -NMR ([D1]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 30.6 (s), 42.2 (s); 53.9 (s), 65.2 (s), 68.3 (s), 71.2 (s), 83.1 (s).

b) aus Cl<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>:

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.5 g Cl<sub>2</sub>PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.43 mmol) (**3**) in Diethylether wird Schwefel (S<sub>8</sub>, 367 mg, 1.43 mmol) gegeben. Die Lösung wird unter Argondruck 36 Stunden gerührt, dabei lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des n-Hexans im Vakuum erhält man einen gelben, wachsartigen Feststoff. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigt sich eine Vielzahl von Signalen. (Cl<sub>2</sub>PS)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (381.53).

$^{31}\text{P}$ -NMR ([D1]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 30.4 (s), 42.5 (s); 53.8 (s), 65.3 (s), 68.3 (s), 71.4 (s), 83.2 (s).

#### 6.5.10 PhP(CN)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**12**)

Zu einer Lösung von 0.30g (0.77 mmol) ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**2**) in 20 ml THF werden 0.08g TMS-CN (0.1 ml, 0.84 mmol) gegeben. Die Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen leicht gelblichen Feststoff, der durch Sublimation (60 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) gereinigt wird. Man erhält 0.26 g farblose Nadeln PhP(CN)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**12**) (381.68) (88 % Ausbeute).

Schmelzpunkt: 101 °C.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3175 (4), 3147 (6), 3071 (60), 2978 (34), 2958 (52), 2901 (100), 2158 (89), 1588 (43), 1574 (13), 1410 (16), 1265 (3), 1186 (4), 1161 (11), 1094 (16), 1031 (23), 1002 (38), 923 (6), 849 (5), 750 (7), 686 (25), 664 (29), 646 (51), 621 (11), 503 (10), 472 (13), 439 (7), 407 (11), 386 (28), 352 (14), 264 (27), 192 (29), 145 (18).

Elementaranalyse    berechnet: N: 11.01; C: 50.35; H 8.45 %  
                          gefunden: N: 11.50; C: 49.90; H 8.69 %

$^1\text{H}$ -NMR ([D1]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz; 25 °C):  $\delta$  = 0.06 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.09 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.48 (m, 2 H, Ph), 7.89 (m, 3 H, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ([D1]CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 2.59 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.04 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 131.3 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 131.7 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.4 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 134.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 95.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 134.9 (s, P-CN).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D1]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 11.56 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.83 (d,  $^2J_{\text{SiP}}$  = 18.2 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).  $^{31}\text{P}$ -NMR ([D1]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 34.6 (s).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 381 (5) [M<sup>+</sup>], 366 (9) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 355 (5) [M<sup>+</sup> - CN], 280 (6) [M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> - CN], 249 (13), 248 (26) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-NH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 247 (100) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 175 (5) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 174 (8) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 2 H<sup>+</sup>], 147 (6) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sup>+</sup>], 146 (8) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 135 (5), 131 (8), 130 (10), 74 (8) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (86) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 45 (6).

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel P<sub>4</sub> Si<sub>12</sub> N<sub>12</sub> C<sub>64</sub> H<sub>128</sub>

Molekulare Masse: 1526.72 g/mol

monoklin

Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14)

Abmessungen der Einheitszelle:  $a = 9.2985(2)$  Å,  $b = 13.9969(3)$  Å,  $c = 17.0981(4)$  Å;  $\beta = 90.94(0)$  °

Zellvolumen 2225.02(9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]



### 6.5.11 PhP(N<sub>3</sub>)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (10)

Zu einer Lösung von 0.30 g (0.77 mmol) ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**2**) in 20 ml THF werden 0.26 g TMS-N<sub>3</sub> (0.3 ml, 2.24 mmol) gegeben. Die Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.26 g eines leicht gelblichen Öls PhP(N<sub>3</sub>)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (397.68) (**10**) (95% Ausbeute lt. <sup>31</sup>P-NMR).

Elementaranalyse    berechnet: N: 17.61; C: 45.30; H 8.11 %  
                          gefunden: N: 16.02; C: 48.74; H 9.32 %

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C): δ = 0.16 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.17 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.46 (m, 4 H, Ph), 8.04 (m, 5 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz, 25 °C): δ = 4.31 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.98 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 131.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 134.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 95.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C): δ = 11.56 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 18.2 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)). <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C): δ = 119.1 (s).

### 6.5.12 PhP(SCN)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (11)

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.56 mmol) ClP(Ph)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**2**) in 50 ml THF werden 0.50 g TMS-SCN (0.54 ml, 3.84 mmol) gegeben. Die Lösung wird 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.42 g eines leicht gelblichen Feststoffs PhP(SCN)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**11**) (413.75) (40% Ausbeute lt. <sup>31</sup>P-NMR).

<sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>1</sub>]CDCl<sub>3</sub>, 109 MHz, 25 °C): δ = 100.1 (s).

### 6.5.13 (NC)<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (14)

Zu einer Lösung von 1.3 g (3.72 mmol) Cl<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**3**) in 100 ml THF werden 0.74 g TMS-CN (0.93 ml, 3.84 mmol) gegeben. Die Lösung wird 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.42 g einen leicht gelblichen öligen Rückstand (CN)<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**14**) (330.59) (78% Ausbeute lt. <sup>31</sup>P-NMR).

Elementaranalyse    berechnet: N: 16.94; C: 39.97 S: 8.07; H: 8.23 %  
                          gefunden: N: 14.34; C: 45.34 S: 6.32; H: 12.86 %

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}1]\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = -19.2$  (s)  $[(\text{NC})\text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]$ ,  $-26.7$  (s)  $[(\text{NC})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]$ .

#### 6.5.14 $(\text{N}_3)_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (**16**)

Zu einer Lösung von 250 mg (0.64 mmol)  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) in 20 ml Toluol werden 147 mg TMS- $\text{N}_3$  (0.17 ml, 1.28 mmol)  $\text{TMSN}_3$  gegeben. Die Lösung wird 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR sind neben Edukt (**3**) geringen Ausbeuten an  $(\text{N}_3)_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**16**) weitere Signale zu erkennen. (362.60) (3% Ausbeute lt.  $^{31}\text{P}$ -NMR).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}1]\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = -12.7$  (s)  $[\text{N}_3\text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]$ ,  $-23.8$  (s)  $[(\text{N}_3)_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]$ .

#### 6.5.15 $(\text{SCN})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (**18**)

Zu einer Lösung von 1.3 g (3.72 mmol)  $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**3**) in 100 ml THF werden 0.86 g TMS-SCN (0.99 ml, 7.44 mmol) gegeben. Die Lösung wird 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Experiment sind nur geringe Ausbeuten an  $(\text{SCN})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**18**) zu erkennen.  $(\text{SCN})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**18**) (394.73) (3% Ausbeute lt.  $^{31}\text{P}$ -NMR).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}1]\text{CDCl}_3$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = -16.7$  (s)  $[(\text{NCS})\text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]$ ,  $-24.9$  (s)  $[(\text{NCS})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2]$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_2]\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta = 0.23$  (s, 18 H, TMS).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_2]\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 68 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.5$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_2]\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 18.2$  (s,  $^2J_{\text{SiH}} = 6.8$  Hz,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_2]\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 317.1$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 22.1$  Hz), 292.0 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 22.1$  Hz).  $^{31}\text{P MAS NMR}$  (25 °C):  $\delta_{\text{iso}}$  312.1 (s), 317.7 (s), 285.5 (s), 296.0 (s);  $\delta_{\text{aniso}}$  -306 (s), -292 (s), 252 (s), 245 (s).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 221 (20) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$ ], 207 (8) [ $\text{TMS}_2\text{NNPH}_2$ ], 147 (100) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{H}^+$ ], 73 (37) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ], 32 (17).

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{GaN}_4\text{P}_2\text{Si}_2$

Molekulare Masse: 440.43g/mol

triklin

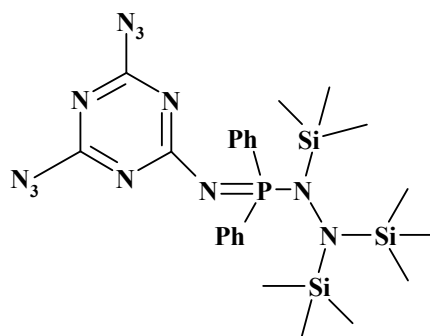
Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2)

Abmessungen der Einheitszelle:  $a = 9.2029(7)$  Å,  $b = 12.3712(10)$  Å,  $c = 17.0941(13)$  Å;  $\alpha = 84.24(1)^\circ$ ,  $\beta = 80.35(1)^\circ$ ,  $\gamma = 85.89(1)^\circ$

Zellvolumen  $2431.55(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

### 6.5.18 $\text{C}_3\text{N}_9\text{N}(\text{Ph})_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$ (**21**)



Eine Lösung von 1.06 g  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**1**) (2.45 mmol) in Diethylether wird zu einer Lösung von 0.5 g Cyanurazid (**20**) (2.45 mmol) in Diethylether über einen Zeitraum von zwei Stunden getropft. Die Lösung wird zur Trockne eingengt, der erhaltene farblose

Feststoff wird aus Chloroform umkristallisiert.  $C_3N_9N(Ph)_2PN(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)_2$  (**21**) (610.89) Ausbeute 1.48 g (99 %) farblose Nadeln.

Schmelzpunkt: 151 °C

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3062$  vw, 2956 w, 2902 w, 2207 vw, 1600 s, 1575 w, 1541 vs, 1498 s, 1439 m, 1424 m, 1319 m, 1298 m, 1268 m, 1255 m, 1235 m, 1193 m, 1116 m, 1098 w, 1014 w, 1000 vw, 943 m, 892 m, 851 m, 894 m, 784 m, 751 w, 727 w, 694 w, 669 w, 609 w, 573 w, 553 w, 527 m, 507 w.

Raman (200 mW, 25 °C,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3182$  (7), 3072 (84), 2954 (36), 2901 (92), 2147 (19), 1592 (69), 1577 (33), 1539 (30), 1492 (42), 1445 (19), 1426 (49), 1320 (54), 1300 (83), 1271 (21), 1234 (15), 1193 (35), 1168 (16), 1107 (27), 1091 (18), 1032 (53), 1002 (100), 943 (11), 854 (13), 822 (20), 778 (17), 689 (48), 649 (84), 619 (28), 574 (20), 551 (41), 529 (16), 434 (35), 397 (19), 362 (38), 339 (22), 315 (26), 234 (47), 212 (66), 186 (45), 158 (68), 133 (65).

Elementaranalyse    berechnet: N: 27.51; C: 47.19; H: 6.43 %  
                          gefunden: N: 27.57; C: 47.07; H: 6.11 %;

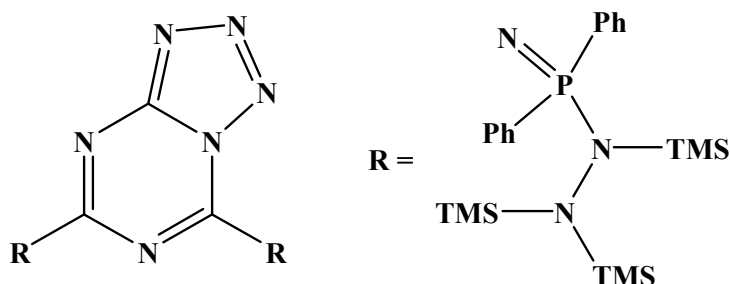
$^1H$ -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.01$  (s, 9 H,  $N(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)_2$ ), 0.03 (s, 18 H,  $N(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)_2$ ), 7.6-7.7 (m, 10 H,  $C_6H_5$ ).  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C):  $\delta = 2.34$  (s,  $N(Si(CH_3)_3)_2$ ), 2.36 (s,  $PN(Si(CH_3)_3)$ ), 124.7 (s,  $C_{phenyl}$ ), 125.9 (s,  $C_{phenyl}$ ), 129.3 (d, 6.5 Hz,  $C_{phenyl}$ ), 133.7 (d, 5.4 Hz,  $C_{phenyl}$ ), 133.9 (d, 3.1 Hz,  $C_{phenyl}$ ), 140 (s,  $C_{phenyl}$ ), 151.0 (s,  $C_{Cyanur}$ ), 159.2 (s,  $C_{Cyanur}$ ), 163.5 (s,  $C_{Cyanur}$ ).-  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 162 MHz, 25 °C):  $\delta = 29.1$  (s, P).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 608 (1) [ $M^+$ ], 593 (6) [ $M^+ - CH_3$ ], 536 (10) [ $M^+ - Si(CH_3)_3$ ], 346(18) [ $(Ph)_2PN_2(Si(CH_3)_3)_2$ ], 321 (2) [ $(Si(CH_3)_3)_2NN(Si(CH_3)_3)_2^+$ ], 273 (34) [ $(Ph)_2PN_2Si(CH_3)_3$ ], 272 (100) [ $(Ph)_2PN_2Si(CH_3)_3 - H^+$ ], 197 (13) [ $PhPNSi(CH_3)_3$ ], 146 (61) [ $Si(CH_3)_3-Si(CH_3)_3^+$ ], 74 (4) [ $HSi(CH_3)_3^+$ ], 73 (58) [ $Si(CH_3)_3^+$ ].

Einkristallröntgenstrukturanalyse (aufgrund geringen Streuvermögens der Kristalle war nur Zellbestimmung möglich):

monoklin;  $a = 13,3 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,4 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,7 \text{ \AA}$

6.5.19 (TMS)<sub>2</sub>N(TMS)NP(Ph)<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>N<sub>6</sub>N(Ph)<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**22**)



Eine Lösung von 2.12 g Ph<sub>2</sub>PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (4.9 mmol) in Diethylether wird zu einer Lösung von 0.5 g Cyanurazid (**20**) (2.45 mmol) in Diethylether über einen Zeitraum von zwei Stunden getropft. Die Lösung wird zwölf Stunden zum Sieden erhitzt, anschließend zur Trockne eingeeengt, der erhaltene farblose Feststoff wird aus Chloroform umkristallisiert. (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>N<sub>6</sub>N(Ph)<sub>2</sub>PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**22**) (1013.62) Ausbeute 2.48 g (99 %) farblose Nadeln.

Schmelzpunkt: 188 °C (Zersetzung)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3059 w, 2954 m, 2900 w, 2122 w, 1602 s, 1523 s, 1464 vs, 1436 vs, 1349 s, 1315 vw, 1295 vw, 1260 s, 1254 s, 1227 m, 1184 vw, 1163 w, 1115 m, 1030 vw, 999 vw, 980 vw, 933 s, 898 vs, 849 vs, 789 m, 775 m, 748 m, 724 m, 693 m, 673 w, 621 vw, 608 w, 573 vw, 555 w, 526 s, 510vw.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3150 (6), 3065 (66), 2984 (30), 2959 (31), 2905 (71), 2129 (4), 1591 (67), 1576 (26), 1521 (11), 1454 (17), 1427 (16), 1410 (14), 1294 (62), 1231 (14), 1191 (11), 1163 (20), 1108 (24), 1072 (13), 1032 (40), 1003 (100), 937 (9), 900 (7), 843 (11), 739 (10), 696 (22), 646 (57), 618 (33), 569 (23), 438 (17), 387 (16), 351 (15), 308 (18), 263 (34), 234 (38), 212 (37), 140 (32).

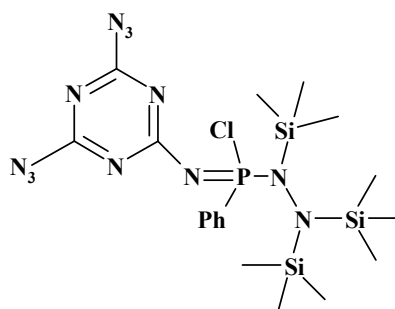
Elementaranalyse berechnet: N: 16.62; C: 53.23; H: 7.36 %  
gefunden: N: 16.46; C: 53.15; H: 7.65 %;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -0.21 (s, 18 H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.04 (s, 9 H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.54 (s, 9 H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.6-7.7 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO, 68

MHz, 25 °C):  $\delta = 2.34$  (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.36 (s, PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124.7 (s, C<sub>phenyl</sub>), 125.9 (s, C<sub>phenyl</sub>), 129.3 (d, 6.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 133.7 (d, 5.4Hz, C<sub>phenyl</sub>), 133.9 (d, 3.1Hz, C<sub>phenyl</sub>), 140.0 (s, C<sub>phenyl</sub>), 151.0 (s, C<sub>Cyanur</sub>), 159.2 (s, C<sub>Cyanur</sub>), 163.5 (s, C<sub>Cyanur</sub>). <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO, 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 31.2$  (s, P), 34.9 (s, P).

MS (EI, 70 eV, >5%); *m/z* (%): 1013 (7) [M<sup>+</sup>], 997 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 967 (18) [M<sup>+</sup> - 3 CH<sub>3</sub>], 939 (6) [M<sup>+</sup> - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 926(16) [M<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 925 (21) [M<sup>+</sup> - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 897 (12) [M<sup>+</sup> - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>], 321 (2) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 272 (85) [(Ph)<sub>2</sub>PN<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 248 (3) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-NH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 247 (10) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 185 (13) [(Ph)<sub>2</sub>P - H<sup>+</sup>], 175 (4) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 174 (8) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 2 H<sup>+</sup>], 146 (5) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 74 (4) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (44) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>].

### 6.5.20 C<sub>3</sub>N<sub>10</sub>ClPhPN<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>9</sub>H<sub>27</sub> (**23**)



Eine Lösung von 0.95 g PhClPN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**) (2.45 mmol) in Diethylether wird zu einer Lösung von 0.5 g Cyanurazid (**20**) (2.45 mmol) in Diethylether über einen Zeitraum von zwei Stunden getropft. Die Lösung wird anschließend zwölf Stunden zum Sieden erhitzt, dann zur Trockne eingengt. C<sub>3</sub>N<sub>10</sub>ClPhPN<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>9</sub>H<sub>27</sub> (**23**) (567.22) (Ausbeute 30 % lt. <sup>31</sup>P-NMR).

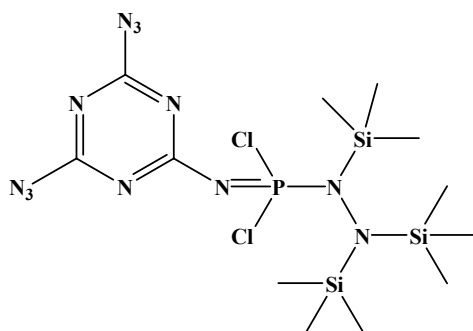
Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3065$  (52), 2961 (23), 2904 (36), 2144 (20), 2132 (17), 1592 (57), 1576 (29), 1504 (26), 1438 (28), 1319 (32), 1190 (11), 1163 (27), 1129 (30), 1030 (35), 1000 (100), 984 (49), 717 (26), 617 (37), 339 (43), 309 (43), 174 (59).

Elementaranalyse    berechnet: N: 29.63; C: 38.11; H: 5.69 %  
                           gefunden: N: 33.35; C: 37.15; H: 4.10 %

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 30.8$  (s, P), 48.4 (s,P), 142.6 (s, PhClPN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 583 (7) [ $\text{M}^+ + \text{CH}_3$ ], 567 (6) [ $\text{M}^+$ ], 552 (7) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 321 (2) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 272 (85) [(Ph)<sub>2</sub>PN<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 248 (3) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-NH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 247 (10) [(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 185 (13) [(Ph)<sub>2</sub>P - H<sup>+</sup>], 175 (4) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - H<sup>+</sup>], 174 (8) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 2 H<sup>+</sup>], 146 (5) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 143 (9) [PhPCI], 108 (12) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl], 74 (4) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (44) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>].

### 6.5.21 C<sub>3</sub>N<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>PN<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>9</sub>H<sub>27</sub> (24)



Eine Lösung von 0.86 g Cl<sub>2</sub>PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**) (2.45 mmol) in Diethylether wird zu einer Lösung von 0.5 g Cyanurazid (**20**) (2.45 mmol) in Diethylether über einen Zeitraum von zwei Stunden getropft. Die Lösung wird anschließend 24 Stunden zum Sieden erhitzt, das  $^{31}\text{P}$  NMR zeigt nur 5 % Produkt neben 95 % (**3**). C<sub>3</sub>N<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>PN<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>9</sub>H<sub>27</sub> (**24**) (525.56) Ausbeute 0.13g (5 % lt.  $^{31}\text{P}$ -NMR).

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 109 MHz, 25 °C):  $\delta = -13.2$  (s, P), 166.9 (s, Cl<sub>2</sub>PN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 6.5.22 SP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NPPh<sub>3</sub> (26)

Zu einer Lösung von 484 mg (2.56 mmol) SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**25**) (dargestellt nach 6.4.2) in 30 ml CH<sub>3</sub>CN werden unter rühren 0.67 g (2.56 mmol) PPh<sub>3</sub> gelöst in 25 ml Diethylether langsam zugetropft. Im Blasenähler ist eine stetige Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung wird zwölf Stunden gerührt. Das Umkristallisieren des nach dem Entfernen des Lösemittels



erhaltenen öligen farblosen Rückstands schlug fehl.  $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPh}_3$  (**26**) (423.38) Ausbeute 1.05 g (96 % lt.  $^{31}\text{P}$ -NMR).

Elementaranalyse    berechnet: N: 23.16; C: 51.06; H: 3.57 S: 7.57 %  
                          gefunden: N: 22.44; C: 52.03; H: 4.55; S: 6.87 %

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 50.3$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 22,6$  Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPh}_3$ ), 16.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 22,6$  Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)_2\text{NPPh}_3$ ).

MS (EI, 70 eV, >5%): 423 (15) [ $\text{M}^+$ ], 381 (16) [ $\text{M}^+ - \text{N}_3$ ], 380 (75), 321 (13), 320 (10), 309 (11), 308 (33) [ $\text{Ph}_3\text{PNPH}^+$ ], 294 (33), 293 (13), 277 (58) [ $\text{Ph}_3\text{PNH}^+$ ], 262 (60) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 201 (9) [ $\text{H}_2\text{NPPh}_2^+$ ], 199 (14) [ $\text{NPPh}_2^+$ ], 185 (22) [ $\text{PPh}_2^+$ ], 183 (100), 152 (9), 139 (6), 108 (17) [ $\text{PhP}^+$ ], 77 (23) [ $\text{Ph}^+$ ], 32 (20) [S], 28 (12) [ $\text{N}_2$ ].

### 6.5.23 $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)_2$ (**27**)

Zu einer Lösung von 484 mg (2.56 mmol)  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) (dargestellt nach 6.4.2) in 30 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden unter rühren 1.34 g (5.12 mmol)  $\text{PPh}_3$  gelöst in 50 ml Diethylether langsam zugetropft. Im Blasenähler ist eine stetige Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung wird zwölf Stunden gerührt. Nach Einengen zur Trockne wird der erhaltene farblose, schaumige Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)_2$  (**27**) (657.66) Ausbeute 1.61 g (96 %) farblose Nadeln.

Schmelzpunkt 94 °C (Zersetzung).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} =$  2964 m, 2898w, 2153 vs, 2129 vs, 1590 vw, 1481 vw, 1435 m, 1254 vs, 1226 vs, 1177 m, 1115 m, 1103 m, 1024 w, 996 w, 939 s, 893 s, 816 s, 753 m, 726 m, 693 m, 618 w, 596 m, 538 w, 522 w, 507 m, 474 w.

Elementaranalyse    berechnet: N: 10.65; C: 65.75; H: 4.60 S: 4.88 %  
                          gefunden: N: 10.85; C: 63.23 ; H: 4.70; S:5.54 %

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 7.2$ -7.6 (m, 30H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 68MHz, 25 °C):  $\delta = 128.4$  (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 128.5 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 128.6 (s,

$C_{\text{phenyl}}$ ), 128.8 (s,  $C_{\text{phenyl}}$ ), 132.6 (s,  $C_{\text{phenyl}}$ ), 132.8 (s,  $C_{\text{phenyl}}$ ), 133.0 (s,  $C_{\text{phenyl}}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 42.4$  (t, 7,6 Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)_2$ ), 7.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 7,6$  Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)_2$ ).

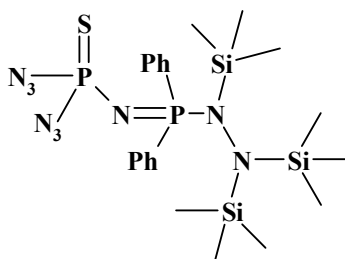
MS (EI, 70 eV, >5%): 657 (7) [ $\text{M}^+$ ], 580 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 578 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Ph} - 2 \text{H}^+$ ], 429 (7) [ $\text{M}^+ - 3 \text{Ph}$ ], 277 (100) [ $\text{Ph}_3\text{PNH}^+$ ], 262 (70) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 212 (8) [ $\text{SPN}_3\text{PPh}^+$ ], 201 (23) [ $\text{H}_2\text{NPPh}_2^+$ ], 199 (10) [ $\text{NPPh}_2^+$ ], 185 (82) [ $\text{PPh}_2^+$ ], 135 (22) [ $\text{SPN}_3\text{P}^+$ ], 108 (30) [ $\text{PhP}^+$ ], 77 (19) [ $\text{Ph}^+$ ], 28 (46) [ $\text{N}_2$ ].

#### 6.5.24 Versuch der Darstellung von $\text{SP}(\text{NPPh}_3)_3$

Zu einer Lösung von 484 mg (2.56 mmol)  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) (dargestellt nach 6.4.2) in 30 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden unter rühren 2.01 g (7.68 mmol)  $\text{PPh}_3$  gelöst in 80 ml Diethylether langsam zugegeben. Im Blasenähler ist eine stetige Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung wird nach beendeter  $\text{PPh}_3$ -Zugabe zwölf Stunden zum Sieden erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta = 42.4$  (t,  $^2J_{\text{PP}} = 7,6$  Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)_2$ ), 7.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 7,6$  Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NPPh}_3)_2$ ), -6 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

#### 6.5.25 $\text{SP}(\text{N}_3)_2(\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)$ (**28**)



550 mg (1.28 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2$  (**1**) gelöst in Diethylether werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 242 mg (1.28 mmol)  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$  (**25**) in 25 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung zur Trockne eingedunstet und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.  $\text{SP}(\text{N}_3)_2(\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)$  (**28**) (593.86) Ausbeute 714 mg (94%) farblose Nadeln.

Schmelzpunkt 153 °C (Zersetzung).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3051 w, 2960 w, 2109 vs, 1588 w, 1482 w, 1436 s, 1260 vs, 1219 vs, 1177 s, 1111 vs, 1026 m, 996 m, 803 m, 777 m, 745 m, 718 s, 690 s, 675 m, 586 w, 529 s, 505 w.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3178 (4), 3146 (5), 3066 (100), 3052 (56), 2993 (18), 2958 (23), 2907 (84), 2255(2), 2153 (10), 2129 (7), 1591 (58), 1576 (21), 1442 (5), 1411 (6), 1316 (3), 1288 (17), 1267 (4), 1256 (4), 1184 (13), 1168 (9), 1107 (25), 1031 (40), 1002 (82), 935 (2), 858 (5), 762 (5), 728 (6), 692 (18), 650 (39), 619 (19), 598 (3), 569 (10), 542 (39), 523 (6), 506 (18), 381 (14), 345 (13), 314 (14), 296 (13), 270 (40), 239 (29), 191 (21), 168 (21), 139 (22).

Elementaranalyse    berechnet: N: 21.23; C: 42.47; H: 6.28 S: 5.40 %  
                          gefunden: N: 21.42; C: 42.60; H: 6.30; S: 5.95 %

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D6}]\text{C}_6\text{D}_6$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 0.01 (s, 18 H,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 0.37 (s, 9 H,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 7.5-8.0 (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D1}]\text{CDCl}_3$ , 68 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 3.90 (s,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 4.54 (s,  $\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ), 128.4 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 128.5 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 133.7 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 134.7 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 134.8 (s,  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ).  
 $^{14}\text{N}$ -NMR ( $[\text{D6}]\text{C}_6\text{D}_6$ , 28.9 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -142 ppm ( $\text{N}_\beta$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  57 Hz), 163 ppm ( $\text{N}_\alpha$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  245 Hz).  
 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D6}]\text{C}_6\text{D}_6$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 12.92 (s,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 18.15 (d,  $^2J_{\text{SiP}}$  = 19.0 Hz,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ).  
 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ , 109 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 46.6 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 34.3 Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)$ ), 26.5 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 34.3 Hz,  $\text{SP}(\text{N}_3)(\text{NP}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{TMS})\text{N}(\text{TMS})_2)$ ).

MS (EI, 70 eV, >5%);  $m/z$  (%): 593 (11)  $[\text{M}^+]$ , 578 (40)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 493 (9), 492 (23)  $[\text{NPNPh}_2\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ , 404 (7), 377 (8)  $[\text{N}_2(\text{S})\text{PNPh}_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3]$ , 334 (6), 290 (9), 275 (6)  $[(\text{Ph})_2\text{PN}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + 2 \text{H}^+]$ , 272 (20)  $[(\text{Ph})_2\text{PN}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}^+]$ , 247 (10)  $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+]$ , 217 (11), 200 (5)  $[(\text{Ph})_2\text{PN} - \text{H}^+]$ , 199 (5), 185 (7)  $[(\text{Ph})_2\text{P} - \text{H}^+]$ , 183 (8), 175 (5)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNNSi}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}^+]$ , 174 (28)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNNSi}(\text{CH}_3)_3 - 2 \text{H}^+]$ , 146 (12)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+]$ , 135 (13)  $[\text{SPN}_3\text{P}]$ , 122 (8), 77 (30)  $[\text{Ph}^+]$ , 74 (12)  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+]$ , 73 (100)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+]$ , 28 (53)  $[\text{N}_2]$ .

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel  $C_{21}H_{37}N_9P_2SSi_3$

Molekulare Masse: 593.87 g/mol

monoklin

Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14)

Abmessungen der Einheitszelle:  $a = 9.0514(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.2759(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.7805(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 96.43(0)^\circ$

Zellvolumen  $3087.19(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$

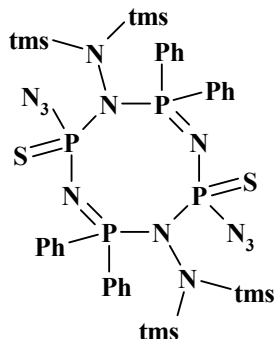
[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

#### 6.5.26 Versuch der Darstellung von $SP(N_3)(NP(Ph)_2N(TMS)N(TMS)_2)_2$ (**29**)

1.10g (2.56 mmol)  $Ph_2PN(TMS)N(TMS)_2$  (**1**) gelöst in Diethylether werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 242 mg (1.28 mmol)  $SP(N_3)_3$  (**25**) in 25 ml  $CH_3CN$  getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung zur Trockne eingeeengt und aus  $CH_2Cl_2/C_6H_6$  umkristallisiert. Es wurde nicht  $S_2P_4Si_4N_{12}C_{36}H_{56}$  (**29**) (956.22), sondern  $SP(N_3)_2(NP(Ph)_2N(TMS)N(TMS)_2)_2$  (**28**) (593.86) [Ausbeute 714 mg (94 %)] in Form farbloser Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt:  $154^\circ C$  (Zersetzung/Gasentwicklung)

### 6.5.27 [(S)P(N<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



1.10g (2.56 mmol) Ph<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (**1**) gelöst in Diethylether werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 242 mg (1.28 mmol) SP(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**25**) in 25 ml CH<sub>3</sub>CN getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ein geringer Teil des Lösungsmittelgemisches entweichen kann. Anschliessend wird *ca.* ein Drittel des Lösungsmittels im statischen Vakuum entfernt und zur Kristallisation stehen belassen, man erhält feine, leicht gelbliche Nadeln. [(S)P(N<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (957.29) *ca.* 150 mg (*ca.* 24 %). Im Massenspektrum lassen sich Hinweise auf (**29**) finden; das von der Reaktionslösung angefertigte <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt nur Signale für Verbindung (**28**).

Elementaranalyse    berechnet: N: 17.56; C: 45.17; H: 5.90; S: 6.70 %  
                           gefunden: N: 19.10; C: 39.80; H: 6.02 ; S: 5.94%

NMR: Die erhaltene Substanzmenge war nicht ausreichend für eine NMR-Untersuchung.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  =. 2964 w, 2898 w, 2153 s, 2129 vs, 1590 vw, 1481 w, 1481 vw, 1435 w, 1254 vs, 1226 s, 1115 m, 1103 m, 1024 w, 996 w, 939 m, 893 m, 839 m, 816 m, 753 m, 726 m, 693 m, 618 vw, 596 w, 568 m, 538 vw, 522 w, 507 w, 474 vw.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (75), 2970 (34), 2907 (80), 2153 (23), 2129 (24), 1591 (84), 1575 (53), 1460 (41), 1432 (43), 1420 (44), 1289 (45), 1183 (47), 1160 (44), 1107 (52), 1030 (68), 1001 (100), 925 (39), 845 (48), 747 (54), 693 (64), 649 (85), 618 (71), 597 (49), 568 (52), 505 (74), 440 (68), 388 (81), 310 (71), 269 (85), 227 (82).

MS (EI, 70 eV); 998 (1) [(29)<sup>+</sup>], 983 (5) [(29)<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 971 (2) [M<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>], 956 (3) [M<sup>+</sup>], 941 (2) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 928 (10) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 909 (8) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - S], 881 (2) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - S - N<sub>2</sub>], 854 (4) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - S - 2 N<sub>2</sub> + H], 853 (2) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - S - 2 N<sub>2</sub>], 822 (11) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - 2 S - 2 N<sub>2</sub> + H], 821 (2) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - 2 S - 2 N<sub>2</sub>], 807 (5) [M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>3</sub> - 2 S - 2 N<sub>2</sub> + H], 806 (5) [M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>3</sub> - 2 S - 2 N<sub>2</sub>].

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: S<sub>4</sub>P<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>N<sub>24</sub>C<sub>72</sub>H<sub>112</sub>

Molekulare Masse: 1914.58

monoklin

Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14)

Einheitszelle [Å]: a = 11.6491(3) b = 13.8277(4) c = 15.1723(5)

α = 90.00°; β = 95.78(0)°; γ = 90.00°

Zellvolumen = 2431.55(37) Å<sup>3</sup>; Z = 2

[Ausführliche Kristalldaten finden sich im Anhang]

### 6.5.28 Umsetzung von [NS][AlCl<sub>4</sub>] mit NaBH<sub>4</sub>

a) Ansatz: 0.26 g (1.23 mmol) [NS][AlCl<sub>4</sub>] werden in 30.0 ml Et<sub>2</sub>O suspendiert und auf –78 °C gekühlt. Man fügt 0.05 g (1.32 mmol) NaBH<sub>4</sub> unter heftigem Rühren, hinzu, wobei sich der Kolbeninhalt sofort von gelb nach rot-schwarz verfärbt. Der Ansatz wird eine Stunde lang gerührt und langsam aufgetaut. Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen roten, öligen Rückstand.

Raman (300 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): keine Charakterisierung möglich.

b) Ansatz: Man suspendiert 0.26 g (1.23 mmol) [NS][AlCl<sub>4</sub>] in 50 ml C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Die Suspension wird auf –78 °C gekühlt und unter Rühren mit 0.05 g (1.21 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach einer Stunde stellt man den Reaktionskolben für 30 Minuten bei RT in ein Ultraschallbad, wobei sich der Kolbeninhalt von gelb nach rot verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert.

Raman (300 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): keine Charakterisierung möglich.

### 6.5.29 Umsetzung von [NS][AlCl<sub>4</sub>] mit NaBH<sub>3</sub>CN

0.26 g (1.23 mmol) [NS][AlCl<sub>4</sub>] werden in 50 ml C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> bei – 78 °C suspendiert und mit 0.08 g (1.23 mmol) NaBH<sub>3</sub>CN versetzt. Man rührt für zwei Stunden und lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen. Es bilden sich ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag und eine gelbliche Phase, oberhalb des Solventen, aus. Man lässt den Reaktionsansatz auftauen, wobei sich eine stete Gasentwicklung beobachten lässt. Darauf setzt man der Lösung eine Stunde lang dem Ultraschall aus, wobei man einen roten, harzigen Feststoff erhält.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): keine Charakterisierung möglich.

### 6.5.30 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit NaBH<sub>4</sub>

Man löst 0.49 g (2.00 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 30 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und erhitzt die gelbe Lösung unter Rückfluß bei 70 °C für 30 Minuten, bis sich eine intensive grüne Farbe ausbildet. Anschließend kühlt man den Ansatz auf 5 °C ab und fügt 0.45 g (12.0 mmol) NaBH<sub>4</sub>, unter Rühren, hinzu. Nach erfolgter Zugabe erfolgt ein Farbwechsel von grün nach braun-rot. Man lässt zwölf Stunden rühren und erstellt ein <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum. Filtration über eine D4-Glasfritte liefert eine braun-grüne Lösung und etwas gelben Niederschlag. Zusätzlich fügt man zur filtrierten Lösung 1.14 g (30.1 mmol) NaBH<sub>4</sub> hinzu und rührt die Suspension weitere 72 Stunden. Man erhält, nach erneuter Abtrennung des leicht gelblichen Feststoffes über eine D4-Glasfritte, eine dunkelrote Lösung, von der ebenso ein <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum aufgenommen wird. Zur Reaktionskontrolle wird nach weiteren 72 Stunden ein <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum erstellt und die Lösung zur Kristallisation bei RT stengelassen.

gelber Filtrerrückstand: Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2536 (5), 2333 (100), 2228 (21), 2199 (20), 1278 (17), 217 (4).

<sup>14</sup>N-NMR:

-(braun-grüne Lsg., C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 28.7 MHz, 1 d):  $\delta$  = 319.2 (s, NSCl), -258.0 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

-(rote Lsg., C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 28.7 MHz, 4 d):  $\delta$  = 318.8 (s, NSCl), -256.1 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

-(rote Lsg., C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 28.7 MHz, 7 d):  $\delta$  = 321.2 (s, NSCl), -254.0 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.31 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{NaBH}_3\text{CN}$

0.49 g (2.00 mmol)  $(\text{NSCl})_3$  werden in 30 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  gelöst und analog zu 6.5.30 behandelt. Man fügt 0.75 g (12.0 mmol)  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , unter stetem Rühren, hinzu und beobachtet in den ersten drei Stunden einen Farbwechsel von grün nach orange-rot. Nach 24 Stunden wird über eine Schlenkglasfritte etwas gelber Feststoff isoliert. Von der klaren Lösung wird ein  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, um sie anschließend zusätzlich mit 1.35 g (21.5 mmol)  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  zu versetzen. Man rührt für weitere 72 bzw. 96 Stunden und erstellt jeweils  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren, der nun gelb gefärbten Lösung. Die Lösung wird zur Kristallisation belassen.

gelber Filtrerrückstand Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2354$  (35), 2299 (14), 2182 (100), 2133 (7), 1838 (10), 1614 (10), 1336 (9), 1211 (16), 1171 (15), 1135 (16), 993 (20), 841 (11), 719 (12), 686 (12), 607 (20), 566 (22), 446 (41), 370 (20), 249 (33), 209 (29).

$^{14}\text{N}$ -NMR:

-(orange Lsg.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 28.7 MHz, 1 d):  $\delta = 318.7$  (s,  $\text{NSCl}$ ),  $-121.9$  (s,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ),  $-256.5$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).

-(gelbe Lsg.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 28.7 MHz, 4 d):  $\delta = -121.5$  (s,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ),  $-257.9$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).

-(gelbe Lsg.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 28.7 MHz, 5 d):  $\delta = -120.4$  (s,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ).

### 6.5.32 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$

Man löst 0.49 g (2.99 mmol)  $(\text{NSCl})_3$  in 30 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  und führt die analogen Arbeitsschritte vgl. 6.5.30 aus. Anschließend fügt man unter Rühren 1.40 g (12.0 mmol)  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$  hinzu. Nach zwei Stunden Reaktionszeit weist die homogene Lösung einen gelben Farbton auf, so dass man zwölf Stunden weiterrühren lässt. Man erhält nach Abtrennung eines gelben Niederschlags, über eine D4-Glasfritte, eine rote Lösung, von der sofort, sowie nach weiteren zwei und vier Tagen  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren ermittelt werden. Der Reaktionsansatz wird zur Kristallisation stehengelassen.

gelber Filtrerrückstand:

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2157$  (19), 2060 (22), 1172 (48), 1003(49), 606 (66), 567 (70), 446 (100), 249 (82), 209 (68).



$^{14}\text{N}$ -NMR:

-(rote Lsg.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 28.7 MHz, 25 °C, 1 d):  $\delta = -113.9, -256.0$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).

-(rote Lsg.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 28.7 MHz, 25 °C, 3 d):  $\delta = -59.1$  (s,  $\text{S}_2\text{N}_2$ ),  $-113.8$  (d),  $-256.1$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).

-(rote Lsg.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 28.7 MHz, 25 °C, 5 d):  $\delta = -71.8$  ( $\text{N}_2$ ),  $-112.3, -255.4$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).

### 6.5.33 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}]$

In 30 ml  $\text{CHCl}_3$  werden 0.25 g (1.02 mmol)  $(\text{NSCl})_3$  gelöst und für 30 Minuten unter Rückfluß bei 60 °C erhitzt. Die dunkelgrün gefärbte Lösung wird auf RT abgekühlt, mit der stöchiometrischen Menge an 1.12 g  $[\text{PPh}_4][\text{CN}]$  (3.06 mmol), gelöst in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , versetzt und 48 Stunden gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag von orange nach gelb zu beobachten.

Der Ansatz wird über eine D4 Schlenkfritte vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Rückstand.

Elementaranalyse: berechnet ( $[\text{PPh}_4][\text{NSClCN}]$ ): N:6.27, C:67.19, S:7.18, H:4.51, Cl:7.93 %  
gefunden: N: 1.67, C: 51.44, S: 3.60, H: 3.74 %

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3060$  (73), 1587 (53), 1576 (19), 1339 (42), 1328 (8), 1186 (12), 1163 (11), 1099 (23), 1027 (37), 1001 (100), 849 (3), 756 (5), 725 (7), 680 (20), 665 (12), 617 (14), 369 (14), 306 (13), 290 (13), 259 (36), 222 (26), 200 (21), 160 (17).

$^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta = 168.1$  (s).

### 6.5.34 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $[\text{PPh}_4][\text{OCN}]$

In 30 ml  $\text{CHCl}_3$  werden 0.25 g (1.02 mmol)  $(\text{NSCl})_3$  gelöst und für 30 Minuten unter Rückfluß bei 60 °C erhitzt. Die dunkelgrün gefärbte Lösung wird auf RT abgekühlt, mit der stöchiometrischen Menge an 1.17 g  $[\text{PPh}_4][\text{OCN}]$  (3.06 mmol), gelöst in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , versetzt und 48 Stunden gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag von orange nach gelb zu beobachten.

Der Ansatz wird über eine D4 Schlenkfritte vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Rückstand.

Elementaranalyse: berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSCIOC<sub>N</sub>]):N:6.05,C:64.86,S:6.93,H:4.35,Cl:7.65%  
gefunden: N: 1.13, C: 49.46, S: 2.68, H: 3.65 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (72), 2148 (3), 1587 (53), 1575 (19), 1337 (17), 1187 (10), 1163 (11), 1109 (12), 1099 (23), 1027 (37), 1001 (100), 680 (19), 665 (21), 617 (14), 369 (23), 316 (9), 287 (14), 262 (56), 225 (19), 199 (19), 163 (14).

<sup>14</sup>N-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 28.7 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 164.8 (s).

### 6.5.35 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][SCN]

In 30 ml CHCl<sub>3</sub> werden 0.25 g (1.02 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> gelöst und für 30 Minuten unter Rückfluß bei 60 °C erhitzt. Die dunkelgrün gefärbte Lösung wird auf RT abgekühlt, mit der stöchiometrischen Menge an 1.21 g [Ph<sub>4</sub>P][SCN] (3.06 mmol), gelöst in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, versetzt und 48 Stunden gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag von schwarz nach gelb zu beobachten.

Der Ansatz wird über eine D4-Schlenkfritte vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Rückstand.

Elementaranalyse: berechnet([PPh<sub>4</sub>][NSCISC<sub>N</sub>]):N:5.85,C:62.69,S:13.39,H:4.21,Cl:7.40%  
gefunden: N: 1.82, C: 54.96, S: 4.38, H: 3.99 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (72), 2148 (3), 1587 (53), 1575 (19), 1337 (17), 1187 (10), 1163 (11), 1109 (12), 1099 (23), 1027 (37), 1001 (100), 680 (19), 665 (21), 617 (14), 369 (23), 316 (9), 287 (14), 262 (56), 225 (19), 199 (19), 263 (14).

<sup>14</sup>N-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 28.7 MHz, 25 °C): nicht interpretierbar.

### 6.5.36 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][CN] bei -78 °C

Man löst 0.25 g (1.02 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und temperiert diese Lösung auf -78 °C. Anschliessend pipettiert man dazu, die ebenfalls auf -78 °C vorgekühlten Lösung aus drei Äquivalenten 1.12 g (3.06 mmol) [Ph<sub>4</sub>P][CN] in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Vereinigung der jeweiligen Reaktanden beobachtet man einen Farbumschlag von hellgrün über gelb-orange zu dunkelgrün.

Der Reaktionsansatz wird im Tieftemperaturkühlschrank bei -78 °C gelagert und danach über eine D4-Schlenkglasfritte filtriert. Man erhält jeweils eine geringe Menge an feinkristallinem gelben-orangefarbenem Material. Anschliessend entfernt man den Solventen im stationären Ölpumpenvakuum, man erhält einen gelben Rückstand, der sich in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit gelber Farbe löst.

Elementaranalyse: berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSClCN]): N: 6.26, C: 67.19, S: 7.18, H: 4.51 %  
gefunden: N: 5.60, C: 54.56, S: 11.12, H: 4.03 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (70), 1586 (84), 1339 (57), 1184 (42), 1098 (46), 1027 (62), 1000 (100), 679 (33), 617 (29), 257 (39), 221 (29), 111 (31).

<sup>14</sup>N-NMR: (grüne Lsg. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -257.5 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.37 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][SCN] bei -78 °C

Man löst 0.25 g (1.02 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und temperiert diese Lösung auf -78 °C. Anschliessend pipettiert man dazu, die ebenfalls auf -78 °C vorgekühlten Lösung aus drei Äquivalenten 1.21 g (3.06 mmol) [Ph<sub>4</sub>P][SCN] in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Vereinigung der jeweiligen Reaktanden beobachtet man einen Farbumschlag von hellgrün nach braun.

Der Reaktionsansatz wird im Tieftemperaturkühlschrank bei -78 °C gelagert und danach über eine D4-Schlenkglasfritte filtriert. Man erhält jeweils eine geringe Menge an feinkristallinem gelben Material. Anschliessend entfernt man den Solventen im stationären Ölpumpenvakuum, man erhält einen gelben Rückstand, der sich in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit gelber Farbe löst.

Elementaranalyse: berechnet([PPh<sub>4</sub>][NSCISCN]): N: 5.84, C: 62.69, S: 13.38, H: 4.20 %  
gefunden: N: 5.84, C: 62.69, S: 13.38, H: 4.20 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (70), 1586 (84), 1339 (57), 1184 (42), 1098 (46), 1027 (62), 1000 (100), 679 (33), 617 (29), 257 (39), 221 (29), 111 (31).

<sup>14</sup>N-NMR: (gelbe Lsg. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -257.0 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.38 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][OCN] bei -78°C

Man löst 0.25 g (1.02 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und temperiert diese Lösung auf -78 °C. Anschliessend pipettiert man dazu, die ebenfalls auf -78 °C vorgekühlten Lösung aus drei Äquivalenten 1.17 g (3.06 mmol) [Ph<sub>4</sub>P][OCN] in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Vereinigung der jeweiligen Reaktanden beobachtet man einen Farbumschlag von hellgrün nach schwarz.

Der Reaktionsansatz wird im Tieftemperaturkühlschrank bei -78 °C gelagert und danach über eine D4-Schlenkglasfritte filtriert. Man erhält jeweils eine geringe Menge an feinkristallinem schwarzvioletterem Material. Anschliessend entfernt man den Solventen im stationären Ölpumpenvakuum, man erhält einen schwarzen Rückstand, der sich in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit grüner Farbe löst.

Elementaranalyse: berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSCIOC<sub>N</sub>]): N: 6.05, C: 64.86, S: 6.69, H: 4.35 %  
gefunden: N: 5.60, C: 54.56, S: 11.12, H: 4.03 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3061 (41), 2183 (73), 2156 (76), 2074 (91), 2059 (94), 1982 (100), 1584 (42), 1000 (33), 855 (37), 694 (28), 507 (39).

<sup>14</sup>N-NMR: (grüne Lsg. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -258.0 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.39 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][CN] bei -78°C, nach Erhitzen auf 65°C

Man löst 0.12 g (0.50 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 45 ml CHCl<sub>3</sub> und erhitzt zum Sieden (zur Generierung von monomerem NSCl) für 30 Minuten. Die dunkelgrün-gefärbte Lösung werden auf -78 °C abgekühlt und mit 0.55 g [Ph<sub>4</sub>P][CN] (1.50 mmol), gelöst 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Man rührt den Ansatz 30 Minuten lang und lagert ihn anschließend bei -78 °C. Von der Lösung wird ein <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum ebenfalls bei einer Temperatur von -78 °C, aufgenommen. Der Ansatz wird über eine D4 Schlenkfritte filtriert (Spuren eines blauschwarzen Rückstands), das Lösungsmittel im stationären Ölpumpenvakuum entfernt, man erhält einen orangefarbenen Rückstand.

Elementaranalyse: berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSClCN]): N:6.27,C:67.19, S:7.18,H:4.51,Cl: 7.93%  
gefunden: N: 4.14, C: 58.76, S: 9.35, H: 4.23 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3169 (4), 3143 (4), 3063 (64), 2992 (4), 2056 (16), 1586 (59), 1436 (6), 1339 (7), 1311 (11), 1191 (22), 1165 (15), 1109 (15), 1100 (27), 1073 (4), 1046 (8), 1028 (40), 1001 (100), 936 (4), 855 (3), 737 (7), 722 (7), 681 (19), 615 (15), 560 (5), 482 (5), 449 (6), 395 (5), 348 (9), 294 (12), 263 (23), 251 (27), 216 (12), 197 (26), 128 (11).

<sup>14</sup>N-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 28.7 MHz; -78 °C): keine Signale.

### 6.5.40 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [PPh<sub>4</sub>][OCN] bei -78°C, nach Erhitzen auf 65°C

Man löst 0.12 g (0.50 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 45 ml CHCl<sub>3</sub> und erhitzt zum Sieden (zur Generierung von monomerem NSCl) für 30 Minuten. Die dunkelgrün-gefärbte Lösung werden auf -78 °C abgekühlt und mit 0.57 g [PPh<sub>4</sub>][OCN] (1.50 mmol), gelöst 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Man rührt den Ansatz 30 Minuten lang und lagert ihn anschließend bei -78 °C. Von der Lösung wird ein <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum ebenfalls bei einer Temperatur von -78 °C, aufgenommen. Der Ansatz wird über eine D4 Schlenkfritte filtriert (Spuren eines farblosen Rückstands), das Lösungsmittel im stationären Ölpumpenvakuum entfernt, man erhält einen goldfarbenen Rückstand.

Elementaranalyse: berechnet([PPh<sub>4</sub>][NSCIOC<sub>N</sub>]): N:6.05,C:64.86,S:6.93,H:4.36,Cl:7.66%  
gefunden: N: 5.59, C: 55.02, S: 6.52, H: 4.29 %

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (51), 1587 (55), 1483 (8), 1438 (9), 1340 (8), 1189 (16), 1099 (30), 1028 (45), 1001 (100), 772 (13), 723 (13), 680 (27), 664 (15), 625 (22), 616 (25), 560 (10), 528 (9), 490 (12), 465 (10), 389 (13), 367 (17), 335 (14), 254 (33), 199 (29), 185 (28), 124 (22)

Der Filtrerrückstand zeigte kein verwertbares Ramanspektrum.

<sup>14</sup>N-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 28.7 MHz; -78 °C): keine Signale.

#### **6.5.41 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][SCN] bei -78°C, nach Erhitzen auf 65°C**

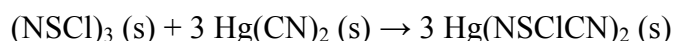
Man löst 0.12 g (0.50 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 45 ml CHCl<sub>3</sub> und erhitzt zum Sieden (zur Generierung von monomerem NSCl) für 30 Minuten. Die dunkelgrün-gefärbte Lösung werden auf -78 °C abgekühlt und mit 0.60 g [PPh<sub>4</sub>][SCN] (1.50 mmol), gelöst 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Man rührt den Ansatz 30 Minuten lang und lagert ihn anschließend bei -78 °C. Von der Lösung wird ein <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum ebenfalls bei einer Temperatur von -78 °C, aufgenommen. Der Ansatz wird über eine D4 Schlenkfritte filtriert (Spuren eines ockerbraunen Rückstands), das Lösungsmittel im stationären Ölpumpenvakuum entfernt, man erhält einen braun-roten Rückstand.

Elementaranalyse: berechnet([PPh<sub>4</sub>][NSCISC<sub>N</sub>]):N:5.84,C:62.69,S:13.39,H:4.20,Cl:7.40%  
gefunden: N: 5.59, C: 55.02, S: 6.52, H: 4.29 %

Die (Filter-) Rückstände erbrachten keine verwertbaren Ramanspektren.

<sup>14</sup>N-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 28.7 MHz; -78 °C): keine Signale.

#### 6.5.42 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit Hg(CN)<sub>2</sub>



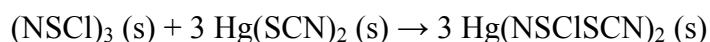
0.55 g (2.16 mmol) Hg(CN)<sub>2</sub> werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, 0.18 g (0.72 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die gelbe Lösung wird zur Suspension getropft. Es wird 72 Stunden unter Lichtausschluss bei RT gerührt.

Nach 72 Stunden ist ein schwarz-grauer Niederschlag in einer orangefarbenen Lösung entstanden. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet, dabei verfärbt er sich von orange zu grau-grün. Der Quecksilberhaltige orangefarbene Niederschlag konnte weder mit IR, Raman oder Elementaranalyse charakterisiert werden.

Die klare orangefarbene Lösung wird abgedunkelt und zur Kristallisation belassen. Nach einigen Tagen sind in der nachgedunkelten Lösung braune Kristallwürfelchen zu erkennen. Diese wurden mittels Ramanspektroskopie eindeutig als [S<sub>5</sub>N<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>] (803.13) identifiziert. Es werden 56 mg (0.07 mmol) der Kristalle isoliert. Ausbeute 12.7 %.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1174$  (49), 637 (71), 609 (58), 460 (52), 425 (80), 291 (60), 257 (100), 210 (73), 125 (23).

#### 6.5.43 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit Hg(SCN)<sub>2</sub>



0.82 g (6.0 mmol) Hg(SCN)<sub>2</sub> wird in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, 0.5 g (2.0 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die gelbe Lösung wird zur Suspension getropft. Es wird 72 Stunden unter Lichtausschluss bei RT gerührt.

Nach 72 Stunden ist ein schwarz-brauner Niederschlag in einer dunkelroten Lösung entstanden. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Analog zur Reaktion von Hg(CN)<sub>2</sub> mit (NSCl)<sub>3</sub> läßt sich der Hg-haltige braune Niederschlag weder mit IR-, Ramanspektroskopie mittels noch Elementaranalyse charakterisiert werden.

Die klare rote Lösung wird abgedunkelt und zur Kristallisation belassen. Nach einigen Tagen ist ein pulveriger Niederschlag gefallen, der mit Hilfe der Ramanspektroskopie

eindeutig als  $[\text{N}_3\text{S}_4][\text{Cl}^-]$  (205.5) identifiziert wird. Es werden 200 mg (0.07 mmol) des Niederschlags isoliert. Ausbeute 49.0 %.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1174$  (25), 1005 (18), 665 (22), 606 (44), 566 (53), 447 (100), 249 (84), 209(73), 149(21).

#### 6.5.44 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{SeO}_2$

In 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 400 mg (1.6 mmol)  $(\text{NSCl})_3$  gelöst und unter kräftigem Rühren mit 544 mg (4.8 mmol)  $\text{SeO}_2$  versetzt. Unter schwacher Gasentwicklung färbt sich die Lösung über gelb zu orange nach braun. Aus der Lösung fällt nach einigen Tagen ein grau – brauner Niederschlag, der als ein Gemisch von  $\text{SeCl}_4$  und Selen charakterisiert wird.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 356$  (35), 290 (20), 266 (15), 236 (100), 170 (10), 144 (23), 142 (20), 134 (19).

$^{14}\text{N}$ -NMR: (braune Lsg.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta = 323$  (s,  $\text{NSCl}$ ),  $-263.5$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).

#### 6.5.45 Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit $\text{SeO}_2$ unter Zusatz von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cl}]$

In 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 400 mg (1.6 mmol)  $(\text{NSCl})_3$  gelöst und unter Rühren 544 mg (4.8 mmol)  $\text{SeO}_2$  zugegeben. Eine schwache Gasentwicklung ist zu beobachten, dann gibt man 1.8 g (4.8 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cl}]$  zu, die Lösung wird dunkler (anfangs gelb, nach ca. 60 Minuten rot – braun). Nach 15 Stunden ist die Lösung braun, ein dunkler Niederschlag ist gefallen. Er enthält  $[\text{PPh}_4][\text{Cl}]$ ,  $[\text{PPh}_4\text{P}][\text{NSCl}_2]$  und Selen.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1586$  (33), 1414 (7), 1189 (9) 1164 (11), 1099 (15), 1028 (23), 1001 (53), 681 (15), 616 (9), 244 (89). 236 (100) 142 (21).

$^{14}\text{N}$ -NMR: (braune Lsg.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta = 323$  (s,  $\text{NSCl}$ ),  $-263.5$  (s,  $(\text{NSCl})_3$ ).



### 6.5.46 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit TMS-CN

Zu einer Lösung von 1.6 g (6.5 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> in 75 ml Chlorbenzol wird eine Lösung von 1.9 g (19.6 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN in Chlorbenzol getropft. Die gelbe Lösung wird zum Sieden erhitzt, nach zehn Stunden ist die Lösung braun. Während der Reaktion werden mehrere NMR Proben entnommen, um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren. Auch nach zehn Stunden ist im <sup>14</sup>N-NMR keine Umsetzung zu erkennen (a). Die Lösung lässt man auf RT abkühlen, dann erfolgt die Zugabe von 7.3 g (19.6 mmol) [PPh<sub>4</sub>][Cl] gelöst in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Lösung färbt sich rot-braun. Man erhitzt weitere zehn Stunden zum Sieden. Bei -256 ppm taucht ein Signal auf, dass dem S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zuzuordnen ist, dies weist daraufhin, dass das (NSCl)<sub>3</sub> nicht mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN reagiert, sondern in Lösung langsam zerfällt. (b)

(a) <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 28.7 MHz, 25 °C): δ = 143.3 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN), -266,6 ( (NSCl)<sub>3</sub>).

(b) <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 28.7 MHz, 25 °C): δ = 143.3 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN), -256,7 (s, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>),  
-266,6 ( (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.47 Umsetzung von (NSCl)<sub>3</sub> mit N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

450 mg (1.84 mmol) (NSCl)<sub>3</sub> wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, sobald die Lösung grün ist, wird auf -50 °C gekühlt, zur gekühlten Lösung werden 430 mg (1.84 mmol) N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zugegeben. Nach 48 Stunden hat sich die Lösung braun verfärbt und es ist ein hellbrauner Niederschlag gefallen. Filtriert wird über eine G3-Schlenkfritte. 10 mg des hellbraunen Niederschlags explodieren beim Vermessen im Ramanspektrum bei einer Laserleistung von 50 mW.

MS (EI, 70 eV, >5%); *m/z* (%): 183 (22) [S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>], 140 (16), 138 (100) [S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>], 92 (43) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>], 78 (22) [S<sub>2</sub>N], 64 (3) [S<sub>2</sub>], 46 (45) [SN], 32 (5) [S].

<sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 28.7 MHz, 25 °C): δ = -59.1 (s, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), -256,7 (s, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>), -266,6 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

#### 6.5.48 Umsetzung von [Ph<sub>4</sub>P][NSCl<sub>2</sub>] mit NaBH<sub>4</sub>

1. Ansatz: Eine Lösung aus 0.21 g (0.47 mmol) [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] in 40 ml H<sub>3</sub>CCN wird bei Raumtemperatur mit 0.02 g (0.47 mmol) NaBH<sub>4</sub>, unter Rühren versetzt. Es vollzieht sich ein Farbwechsel von gelb über orange zu hellgrün. Nach acht Stunden Rühren filtriert man von einem leicht gelblichen Feststoff ab und lässt die Lösung bei Raumtemperatur zur Kristallisation ruhen. Nach 48 Stunden erhält man eine fahlgrüne, klare Lösung vor, die nach weiteren 72 Stunden farblos ist und geringe Mengen eines farblosen, feinkristallinen Materials enthält. Entfernt man das Lösungsmittel im stationären Ölpumpenvakuum erhält man einen leicht gelblichen Feststoff.

Sowohl der Filtrationsrückstand als auch der erhaltene gelbliche Feststoff lassen sich schwingungsspektroskopisch nicht charakterisieren.

Elementaranalyse: berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSClH]): N:3.32, C: 68.32, S: 7.60, H:5.02, Cl: 8.04%  
gefunden: N: 3.28, C: 58.96, S: 4.48, H: 7.99 %

2. Ansatz: Man suspendiert 1.39 g (2.85 mmol) [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] in einem Gemisch aus 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 40 ml Ethylacetat. Unter kräftigem Rühren werden 0.32 g (8.55 mmol) NaBH<sub>4</sub> hinzugefügt. Nach 72 Stunden erhält man eine gelbe Lösung, die einen orange-farbenen Feststoff enthält, der mittels D4-Schlenkfritte abgetrennt wird. Die Lösung wird bei RT zur Kristallisation belassen. Aus der Lösung kristallisiert nach einigen Tagen [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>].

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (49), 2942 (24), 2333 (31), 1739 (7), 1586 (62), 1436 (10), 1274 (12), 1183 (17), 1108 (38), 1099 (33), 1027 (35), 1001 (100), 848 (11), 681 (21), 635 (15), 616 (18), 378 (18), 251 (37), 198 (34).

#### 6.5.49 Umsetzung von [Ph<sub>4</sub>P][NSCl<sub>2</sub>] mit NaBH<sub>3</sub>CN

Zu einer Lösung aus 0.21 g (0.47 mmol) [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] in 80 ml Aceton fügt man 0.03 g (0.47 mmol) NaBH<sub>3</sub>CN hinzu. Nach sechs Stunden kräftigen Rührens filtriert man die gelbe Lösung vom farblosen Feststoff ab. Das Lösungsmittel wird durch langsames Einkondensieren in eine Kühlfalle im stationären Vakuum entfernt.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3064$  (65), 2981 (11), 2916 (13), 2055 (19), 1586 (61), 1442 (10), 1191 (17), 1167 (13); 1100 (29), 1029 (44), 1002 (100), 935 (7), 759 (8), 738 (10), 681 (20), 615 (17), 452 (9), 295 (10), 263 (26), 251 (29), 197 (23), 127 (19).

Elementaranalyse: berechnet ( $[\text{PPh}_4][\text{NSClH}]$ ): N:3.32, C: 68.32, S: 7.60, H:5.02, Cl: 8.04%  
gefunden: N: 4.78, C: 62.23, S: 3.15, H: 6.45 %

$^{14}\text{N}$ -NMR: ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 28.7 MHz, 25 °C): keine Signale.

### 6.5.50 Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{NSCl}_2]$ mit NaI

Man löst bei -78 °C 0.84 g (1.84 mmol)  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  in 80 ml Aceton und fügt unter Rühren, innerhalb von 15 Minuten, 0.28 g (1.84 mmol) NaI hinzu. Die klare, gelbe Lösung verfärbt sich bereits bei der Zugabe von NaI orange-rot, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Nach fünf Stunden lässt man den Ansatz auftauen und lässt zehn Stunden rühren. Anschließend engt man die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens ein und trennt vom ausgefallenen ockerfarbenen Niederschlag, mittels Schlenkglasfritte, ab. Das Solvens wird im stationären Vakuum entfernt, wobei man einen dunkelroten, öligen Feststoff erhält.

Raman (Filterrückstand, 200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3069$  (37), 3054 (35), 1585 (64), 1438 (14), 1335 (16), 1189 (29), 1164 (22), 1099 (37), 1029 (47), 1003 (100), 681 (23), 615 (15), 293 (18), 265 (25), 253 (34), 197 (26), 127 (25).

Raman (dunkelroter Rst., 300 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ): nicht messbar.

Elementaranalyse: berechnet ( $[\text{PPh}_4][\text{NSClI}]$ ): N:2.55, C: 52.62, S: 5.85, H:3.68, Cl: 6.47%  
gefunden: N: 1.58, C: 47.52, S: 3.89, H: 8.45 %

$^{14}\text{N}$ -NMR: (rote Lösung,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 28.7 MHz, 25 °C): keine Signale vorhanden.

### 6.5.51 Umsetzung von [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] mit NaN<sub>3</sub>

1. Ansatz: 0.84 g (1.84 mmol) [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] werden in 80 ml Aceton bei -78 °C vorgelegt und mit 0.12 g (1.84 mmol) NaN<sub>3</sub>, unter Rühren, versetzt. Nach sieben Stunden verfärbt sich die Suspension braun-grün. Man lässt die Lösung auftauen und rührt 14 Stunden weiter, wobei man nun eine dunkelrote Lösung, nebst etwas farblosen Niederschlag, erhält. Nach weiteren 24 Stunden engt man das Volumen der Lösung im Vakuum auf ca. 40 ml ein und belässt sie der Auskristallisation. Nach 72 Stunden liegen farblose Kristallnadeln und grüne würfelförmige Kristalle ([PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>]) in einer blau-grünen Lösung vor. Nach Isolation der Kristalle destilliert man das Lösungsmittel ab und erhält einen braun-roten Rückstand.

Raman: (farbloser Filtrerrückstand, 200 mW, 25 °C): nicht messbar

Raman (Kristall, 200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (62), 2923 (21), 2662 (15), 1713 (20), 1587 (100), 1428 (33), 1029 (58), 1001 (96), 787 (24), 262 (52).

Raman (braun-rot Rückstand) (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3143 (8), 3062 (65), 2893 (18), 2315 (10), 2201 (11), 2058 (16), 1700 (25), 1586 (100), 1440 (32), 1338 (27), 1190 (36), 1098 (50), 1029 (60), 1002 (96), 753 (29), 728 (27), 680 (36), 615 (29), 279 (37), 253 (61), 205 (40), 126 (29).

Elementaranalyse    berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSClN<sub>3</sub>): N: 12.10; C: 62.27; S: 6.93; H 4.35 %  
                          gefunden: N: 18.10; C: 14.45; S: 38.14; H 7.27 %

<sup>14</sup>N-NMR: (dunkelrote Lsg., (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -132.6 , -251.2 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

2. Ansatz: Eine Lösung aus 0.60 g (1.31 mmol) [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] in 60 ml Aceton wird bei RT unter Rühren mit 0.17 g (2.63 mmol) NaN<sub>3</sub> versetzt. Hierbei schlägt die Farbe des Reaktionsansatzes von gelb über grün nach braun-rot um. Man rührt für weitere 24 Stunden und erhält eine dunkelrote Lösung und geringe Mengen eines schwach-gelben Rückstandes, der nach Filtration über eine D4-Schlenkglasfritte erhalten wird. Die Lösung wird der Kristallisation bei 5 °C im Kühlschrank überlassen.

Raman: (gelblicher Filtrerrückstand, 200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): nicht messbar

Elementaranalyse    berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSCIN<sub>3</sub>): N: 12.10; C: 62.27; S: 6.93; H 4.35 %  
                          gefunden: N: 15.65; C: 24.12; S: 32.49; H 6.43 %

<sup>14</sup>N-NMR: (dunkelrote Lsg., (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 28.7 MHz, 25 °C): δ = -70.1 (s, N<sub>2</sub>), -131.9, -159.7 (s, N<sub>β</sub>), -163.9 (s, N<sub>γ</sub>), -164.0 (s, N<sub>γ</sub>), -263.5 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.52 Umsetzung von [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] mit SeO<sub>2</sub>

In 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 300 mg (0.7 mmol) [Ph<sub>4</sub>P][NSCl<sub>2</sub>] gelöst und unter Rühren 75 mg (0.7 mmol) SeO<sub>2</sub> zugegeben. Eine schwache Gasentwicklung ist zu beobachten, die Lösung wird dunkler (anfangs gelb, nach ca. 60 Minuten rot – braun). Nach 15 Stunden ist die Lösung braun, ein dunkler Niederschlag ist gefallen. Er enthält Ph<sub>4</sub>PCl, Ph<sub>4</sub>PNSCl<sub>2</sub> und Selen.

Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1586 (33), 1414 (7), 1189 (9) 1164 (11), 1099 (15), 1028 (23), 1001 (53), 681 (15), 616 (9), 244 (89). 236 (100) 142 (21).

Elementaranalyse    berechnet ([PPh<sub>4</sub>][NSeCl<sub>2</sub>): N: 2.78; C: 57.28; H 4.01 %  
                          gefunden: N: 3.56; C: 35.23; S: 10.49; H 6.43 %

<sup>14</sup>N-NMR: (braune Lsg., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 28.7 MHz, 25 °C): δ = 323 (s, NSCl), -263.5 (s, (NSCl)<sub>3</sub>).

### 6.5.53 Umsetzung von [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] mit AgSCN

In 15ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 150 mg (0,3 mmol) [PPh<sub>4</sub>][NSCl<sub>2</sub>] gelöst. Zu der klaren gelben Lösung gibt man 109 mg (0.6 mmol) AgSCN zu, sofort fällt ein zäher Niederschlag (AgCl). Der Reaktionsansatz wird mit Al – Folie vor Lichteinfall geschützt. Der Ansatz wird über 15 Stunden gerührt, anschliessend über eine G4-Schlenkfrütte filtriert. Der Rückstand ist weißlich gelb, er färbt sich am Licht schnell dunkel (AgCl).

Die klare gelbe Lösung wird mit Hexan überschichtet und zu Kristallisation belassen. Nach einigen Stunden bilden sich farblose, durchscheinende rhomboedrische Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie vermessen werden. Es handelt sich um [PPh<sub>4</sub>][SCN].

Die Lösung wird filtriert, auf ca. 2/3 eingengt und nochmals mit Hexan überschichtet. Abermals erhält man  $[\text{PPh}_4][\text{SCN}]$ . Die Operation wird wiederholt, man erhält neben gelben Kristallen, die sich schwingungsspektroskopisch (Raman) nicht von  $[\text{PPh}_4][\text{SCN}]$  unterscheiden, unlösliche Polymere.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3062$  (69), 2058 (34), 1585 (61), 1190 (32), 1163 (27), 1100 (26), 1029 (46), 1001 (100), 741 (19), 686 (27), 618 (22), 393 (17), 296 (14), 260 (23), 251 (31), 199 (24), 119 (52), 98 (39).

Elementaranalyse: berechnet ( $[\text{PPh}_4][\text{NS}(\text{SCN})_2]$ ): N:8.38, C: 62.26, S: 19,18, H:4.02%  
gefunden: N: 5.25, C: 65.96, S: 14.69, H: 10.44 %

#### 6.5.54 Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit AgSCN bei $-70^\circ\text{C}$

In 15ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 155 mg (0.34 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{NSCl}_2]$  gelöst und auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der klaren gelben Lösung gibt man 112 mg (0.67 mmol) AgSCN zu, der AgCl – Niederschlag beginnt erst nach einigen Minuten auszufallen. Der Reaktionsansatz wird vor Licht geschützt und über einen Zeitraum von 15 Stunden gerührt. Die Suspension wird über eine gekühlte Glasfritte (G4) filtriert. Der Rückstand ist weißlich gelb, er färbt sich am Licht schnell dunkel (AgCl).

Die klare gelbe Lösung wird mit gekühltem Hexan überschichtet und zu Kristallisation bei  $-15^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Nach einigen Stunden bilden sich farblose, durchscheinende rhomboedrische Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie vermessen werden. Es handelt sich um  $[\text{PPh}_4][\text{SCN}]$ . Wird die Lösung weiter eingengt, so erhält man abermals  $[\text{PPh}_4][\text{SCN}]$  und Polymere.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3063$  (58), 2056 (22), 1583 (42), 1189 (34), 1161 (29), 1099 (23), 1027 (35), 1000 (100), 739 (23), 684 (24), 619 (26), 391 (21), 294 (17), 259 (26), 249 (34), 200 (23), 121 (59), 96 (43).

Elementaranalyse: berechnet ( $[\text{PPh}_4][\text{NS}(\text{SCN})_2]$ ): N:8.38, C: 62.26, S: 19,18, H:4.02%  
gefunden: N: 4.79, C: 67.82, S: 26.38, H: 7.43 %

### 6.5.55 Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit $\text{AgCN}$

818 mg (1.8 mmol)  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  werden in 15ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zur gelben Lösung werden 1.29 mg (9.7 mmol)  $\text{AgCN}$  gegeben, es entsteht ein heller Niederschlag ( $\text{AgCl}$ ) unter einer rot braunen Lösung. Der Ansatz wird mit Al – Folie vor Licht geschützt. Nach 15 Stunden rühren wird die Suspension über eine G3-Schlenkfritte filtriert. Von der erhaltenen klaren rot braunen Lösung wird ein  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum angefertigt, das neben Signalen von  $(\text{NSCl})_3$  und  $\text{SN}^+$  weitere Signale enthält, die Hinweise auf die Bildung einer SN-Pseudohalogenide darstellen. Anschließend wird die rot-braune Lösung mit Hexan überschichtet.

Nach einigen Tagen erhält man gelb-braune Kristalle und dunklen Niederschlag. Die Kristalle werden mittels Ramanspektroskopie vermessen, es handelt sich um  $[\text{PPh}_4][\text{CN}]$  mit Verunreinigungen, wahrscheinlich S–N–Verbindungen (Signale im Raman zwischen 1300 und  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), die nicht genauer charakterisiert werden konnten. Der unlösliche Niederschlag scheint sich aus  $[\text{NS}]_x$  – Polymeren zusammensetzen.

Raman (200 mW,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3063$  (69), 2157 (42), 1586 (56), 1189 (32), 1164 (29), 1099 (26), 1031 (54), 1003 (100), 739 (26), 685 (27), 266 (35), 123 (62), 97 (55).

$^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28.7 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta = 202$  ( $\text{SN}^+$ ), -99, -165, -222, -257 (s,  $(\text{NSCl})_3$ )

### 6.5.56 Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit $\text{AgCN}$ bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

820 mg  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  werden in 15ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zur gelben Lösung werden 1.30 g (9.7 mmol)  $\text{AgCN}$  gegeben, bei der zunächst gelben Suspension trat nach *circa* 30 Minuten ein Farbwechsel nach intensivem dunkelgrün auf.

Nach Filtration eines Teils der Suspension über eine mit Trockeneis vorgekühlte Fritte lag eine grüne Lösung vor, die bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  im Eisfach (mit festem  $\text{CO}_2$ ) aufbewahrt wurde. Von der grünen Lösung wurde ein Ramanspektrum aufgenommen, das neben starken Lösungsmittelsignalen auch CN-Schwingungen aufweist.

Die restliche grüne Suspension färbte sich durch Erwärmung in der Fritte auf über  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  rot. Anschließend wurde mit n-Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Es bilden sich nach einigen Tagen rot orange Kristalle, die mittels Ramanspektroskopie untersucht wurden, es handelt sich um  $\text{S}_4\text{N}_4$ .

Grüne Lösung Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2229$  (25), 2148 (14), 2136 (17) 1329 (17)  
[ohne  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Signale].

Orangef. Kristalle Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 720$  (48), 559 (57), 349 (22), 215 (84),  
189 (100).

#### 6.5.57 Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$ mit AgOCN

In einem Schlenkkolben werden 245mg (0.54mmol)  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  in 15mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren mit 300 mg (2.0 mmol) AgOCN versetzt. Es bildet sich eine vorübergehende rote Färbung und anschließend eine gelbe Suspension, die nach zwei Stunden Rühren über eine G4 Schlenkfritte vom Niederschlag abgetrennt wird. Von der gelben Lösung wurde ein  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Die Lösung wurde zur Kristallisation mit einer äquivalenten Menge Hexan überschichtet und bei RT stehen gelassen. Bereits nach einigen Stunden bildete sich ein feiner gelber Niederschlag, die Lösung wurde immer dunkler (braun).

$^{14}\text{N}$ -NMR:  $\delta$  (ppm) = -80, -184, -257 (s,  $\text{NSCl}_3$ )

#### 6.5.58 Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]^-$ mit AgOCN bei $-70^\circ\text{C}$

In einem Schlenkkolben werden 674 mg (1.5 mmol)  $[\text{PPh}_4][\text{NSCl}_2]$  in 15ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit Hilfe einer iso-Propanol/Trockeneis-Mischung auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man langsam unter Rühren 390 mg (2.6 mmol) AgOCN. Es bildet sich langsam eine ockergelbe Suspension, die nach zwei Stunden Rühren im Kältebad über eine G4 Schlenkfritte vom Niederschlag abgetrennt wird. Von der erhaltenen orangen Lösung wurde ein  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Lösung wurde zur Kristallisation mit einer äquivalenten Menge Hexan überschichtet und bei  $-15^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

Nach zwei Tagen befand sich wenig roter Niederschlag im Kolben ( $[\text{NS}]_x$ -Polymere), nach weiteren zwei Wochen bildete sich ein dunkelrotes Öl von dem ein Ramanspektrum aufgenommen wurde.

Raman (200 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1439, 1339, 1319, 699, 660$  nur  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  !

$^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28.7 MHz, 25 °C):  $\delta$  (ppm) = -80, -184, -257 (s,  $\text{NSCl}_3$ )



### 6.5.59 Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}_2^+$ mit $\text{SeO}_2$

Zu einer Lösung von 1,15 g (4.7 mmol)  $\text{g}(\text{NSCl})_3$  in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Rühren portionsweise 957 mg (3.5 mmol) getrocknetes  $\text{HgCl}_2$  gegeben. Die gelbe Lösung trübt sich ein. Nach 24 Stunden ist die Lösung orangefarben und trüb. Die Lösung wird filtriert und zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und unter kräftigem Rühren mit 555 mg (5.0 mmol)  $\text{SeO}_2$  versetzt. Die Suspension wird 48 Stunden gerührt. Sie verfärbt sich von orange zu braun.

Man filtriert über eine G4 Schlenkfritte und erhält einen dunkelbraun-grauen Rückstand sowie eine dunkelrot-braune Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der erhaltene dunkle Rückstand wird als elementares Selen sowie  $\text{N}_3\text{S}_2^+$  identifiziert.

$^{14}\text{N}$ -NMR: (braune Lsg.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28.7 MHz, 25 °C): keine Signale

Raman (400 mW, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1180$  (29), 859 (49), 815 (20), 516 (35), 433 (11), 377 (33), 337 (42), 320(14), 244 (89), 236 (100), 194 (38), 181 (32), 157 (24), 142 (21), 132 (26), 130(21).

## 7 Anhang

### 7.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse von (Ph)<sub>2</sub>PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (1)

#### 7.1.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

(1)	
Formel	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> PSi <sub>3</sub>
M	432.77
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 9.0109(7) <i>b</i> = 9.3520(8) <i>c</i> = 15.3439(13) $\alpha$ = 84.45(0)° $\beta$ = 85.44(0)° $\gamma$ = 81.53(0)°
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1270.15(18)
Z	2
Berechnete Dichte	1.132 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.259
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
<i>T</i> , K	193
Zahl der gesammelte Reflexe	5442
Zahl der unabhängige Reflexe	2807 [R <sub>int</sub> = 0.019]
Zahl der beobachteten Reflexe	2451
<i>F</i> (000)	468
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	253
Goodness-of-Fit in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.044
Gütefaktoren R (I > 2 $\sigma$ I)	R1 = 0.0375; wR2 = 0.1024

#### 7.1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
P1	2i	0.12980(8)	0.29576(7)	0.24691(4)	0.0298(2)
Si1	2i	0.23213(9)	0.20040(8)	0.41805(5)	0.0307(2)
Si2	2i	0.44594(10)	0.51061(8)	0.29790(5)	0.0379(3)
Si3	2i	0.57508(10)	0.19762(9)	0.25627(5)	0.0366(3)
N1	2i	0.2749(2)	0.2859(2)	0.31305(13)	0.0270(5)
N2	2i	0.4243(3)	0.3292(2)	0.28723(13)	0.0304(6)
C1	2i	0.2050(3)	0.2178(3)	0.14546(17)	0.0329(7)
C2	2i	0.3080(3)	0.2752(3)	0.08469(18)	0.0407(8)
H2A	2i	0.34110	0.36450	0.09320	0.0490
C3	2i	0.3626(4)	0.2025(4)	0.0116(2)	0.0520(9)
H3A	2i	0.43350	0.24170	-0.02960	0.0620
C4	2i	0.3142(4)	0.0728(4)	-0.0014(2)	0.0568(10)
H4A	2i	0.35200	0.02360	-0.05170	0.0680
C5	2i	0.2126(4)	0.0150(4)	0.0573(2)	0.0550(10)
H5A	2i	0.17930	-0.07380	0.04810	0.0660
C6	2i	0.1584(4)	0.0871(3)	0.13054(19)	0.0425(8)
H6A	2i	0.08800	0.04660	0.17150	0.0510
C7	2i	0.0689(3)	0.4868(3)	0.21001(17)	0.0332(7)
C8	2i	0.0428(4)	0.5364(3)	0.12345(19)	0.0455(8)

H8A	2i	0.06920	0.47250	0.07850	0.0550
C9	2i	-0.0211(4)	0.6781(3)	0.1022(2)	0.0540(9)
H9A	2i	-0.03860	0.71030	0.04280	0.0650
C10	2i	-0.0596(4)	0.7726(3)	0.1662(2)	0.0503(9)
H10A	2i	-0.10180	0.87020	0.15110	0.0600
C11	2i	-0.0364(4)	0.7242(3)	0.2522(2)	0.0455(8)
H11A	2i	-0.06250	0.78900	0.29680	0.0550
C12	2i	0.0242(3)	0.5828(3)	0.27430(19)	0.0376(7)
H12A	2i	0.03570	0.55000	0.33430	0.0450
C13	2i	0.1904(4)	0.0125(3)	0.4113(2)	0.0496(9)
H13A	2i	0.10490	0.01560	0.37520	0.0590
H13B	2i	0.16570	-0.03100	0.47040	0.0590
H13C	2i	0.27860	-0.04600	0.38480	0.0590
C14	2i	0.0630(4)	0.2998(3)	0.47368(19)	0.0485(9)
H14A	2i	-0.02060	0.31310	0.43520	0.0580
H14B	2i	0.08470	0.39470	0.48680	0.0580
H14C	2i	0.03540	0.24390	0.52840	0.0580
C15	2i	0.3917(4)	0.1969(3)	0.48720(19)	0.0486(9)
H15A	2i	0.36330	0.16150	0.54750	0.0580
H15B	2i	0.41790	0.29510	0.48650	0.0580
H15C	2i	0.47860	0.13230	0.46420	0.0580
C16	2i	0.3327(4)	0.5847(3)	0.3942(2)	0.0468(8)
H16A	2i	0.38080	0.54470	0.44810	0.0560
H16B	2i	0.23130	0.55780	0.39640	0.0560
H16C	2i	0.32630	0.69060	0.38900	0.0560
C17	2i	0.6457(4)	0.5210(4)	0.3174(2)	0.0607(10)
H17A	2i	0.67290	0.46200	0.37160	0.0730
H17B	2i	0.65790	0.62210	0.32280	0.0730
H17C	2i	0.71130	0.48440	0.26800	0.0730
C18	2i	0.4036(4)	0.6314(3)	0.1964(2)	0.0574(10)
H18A	2i	0.46330	0.59090	0.14610	0.0690
H18B	2i	0.42880	0.72810	0.20300	0.0690
H18C	2i	0.29640	0.63890	0.18680	0.0690
C19	2i	0.5115(4)	0.0220(3)	0.2427(2)	0.0469(8)
H19A	2i	0.43750	0.03620	0.19800	0.0560
H19B	2i	0.46530	-0.01560	0.29860	0.0560
H19C	2i	0.59790	-0.04750	0.22420	0.0560
C20	2i	0.6757(4)	0.2624(4)	0.1518(2)	0.0512(9)
H20A	2i	0.61070	0.26590	0.10310	0.0610
H20B	2i	0.76830	0.19560	0.14060	0.0610
H20C	2i	0.70070	0.35960	0.15690	0.0610
C21	2i	0.7232(4)	0.1534(4)	0.3380(2)	0.0572(9)
H21A	2i	0.67720	0.12030	0.39500	0.0690
H21B	2i	0.76930	0.24030	0.34400	0.0690
H21C	2i	0.80050	0.07660	0.31760	0.0690

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P1	0.0248(5)	0.0333(4)	0.0318(4)	-0.0058(3)	-0.0002(3)	-0.0048(3)
Si1	0.0334(6)	0.0283(4)	0.0300(4)	-0.0051(4)	0.0027(3)	-0.0028(3)
Si2	0.0354(6)	0.0345(5)	0.0462(5)	-0.0139(4)	-0.0001(4)	-0.0043(4)
Si3	0.0245(6)	0.0419(5)	0.0425(5)	-0.0032(4)	0.0028(4)	-0.0056(4)
N1	0.0204(15)	0.0306(12)	0.0302(12)	-0.0052(10)	0.0021(10)	-0.0035(9)
N2	0.0236(16)	0.0332(13)	0.0354(12)	-0.0089(11)	0.0024(10)	-0.0034(10)
C1	0.0279(19)	0.0364(15)	0.0338(15)	-0.0002(14)	-0.0048(13)	-0.0039(12)
C2	0.036(2)	0.0459(17)	0.0384(17)	-0.0017(15)	-0.0006(15)	-0.0003(14)
C3	0.041(2)	0.073(2)	0.0349(17)	0.0062(18)	0.0059(15)	-0.0005(16)
C4	0.058(3)	0.064(2)	0.045(2)	0.020(2)	-0.0131(19)	-0.0220(17)
C5	0.064(3)	0.049(2)	0.054(2)	0.0011(19)	-0.0150(19)	-0.0166(17)
C6	0.044(2)	0.0418(17)	0.0429(17)	-0.0062(15)	-0.0034(15)	-0.0099(14)
C7	0.0239(19)	0.0377(16)	0.0388(16)	-0.0047(13)	-0.0036(13)	-0.0050(13)
C8	0.049(2)	0.0424(18)	0.0437(17)	0.0054(16)	-0.0139(16)	-0.0086(14)

C9	0.063(3)	0.0478(19)	0.0489(19)	0.0057(18)	-0.0208(18)	0.0001(16)
C10	0.046(2)	0.0367(17)	0.067(2)	0.0049(16)	-0.0149(17)	-0.0030(16)
C11	0.041(2)	0.0399(17)	0.056(2)	-0.0016(15)	-0.0016(16)	-0.0131(15)
C12	0.030(2)	0.0409(17)	0.0416(16)	-0.0035(14)	-0.0016(14)	-0.0054(13)
C13	0.062(3)	0.0360(17)	0.0506(18)	-0.0138(17)	0.0107(17)	-0.0032(14)
C14	0.053(3)	0.0501(19)	0.0395(17)	-0.0059(17)	0.0115(16)	-0.0014(14)
C15	0.052(2)	0.0536(19)	0.0392(17)	-0.0085(17)	-0.0090(16)	0.0071(14)
C16	0.047(2)	0.0370(17)	0.060(2)	-0.0088(15)	-0.0051(17)	-0.0155(15)
C17	0.043(2)	0.064(2)	0.082(2)	-0.0234(18)	0.0026(19)	-0.0227(19)
C18	0.067(3)	0.0457(19)	0.061(2)	-0.0237(18)	0.0008(19)	0.0054(16)
C19	0.035(2)	0.0396(17)	0.063(2)	0.0051(15)	0.0036(16)	-0.0091(15)
C20	0.034(2)	0.067(2)	0.0508(19)	-0.0060(17)	0.0124(15)	-0.0103(16)
C21	0.035(2)	0.070(2)	0.063(2)	0.0027(18)	-0.0058(17)	-0.0019(18)

### 7.1.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

P1—N1	1.704(3)	Si3—C21	1.878(4)
P1—C1	1.822(3)	N1—N2	1.476(3)
P1—C7	1.838(3)	C1—C2	1.390(4)
Si1—N1	1.768(2)	C1—C6	1.394(4)
Si1—C15	1.848(4)	C2—C3	1.387(4)
Si1—C14	1.856(4)	C3—C4	1.385(6)
Si1—C13	1.864(3)	C4—C5	1.365(5)
Si2—N2	1.760(2)	C5—C6	1.385(5)
Si2—C16	1.859(4)	C7—C8	1.390(4)
Si2—C18	1.864(3)	C7—C12	1.394(4)
Si2—C17	1.866(4)	C8—C9	1.384(4)
Si3—N2	1.762(3)	C9—C10	1.374(4)
Si3—C19	1.852(3)	C10—C11	1.375(4)
Si3—C20	1.871(4)	C11—C12	1.375(4)
N1—P1—C1	107.63(11)	N2—N1—Si1	122.03(15)
N1—P1—C7	109.16(11)	P1—N1—Si1	111.40(11)
C1—P1—C7	102.89(12)	N1—N2—Si2	117.14(15)
N1—Si1—C15	109.27(12)	N1—N2—Si3	119.77(17)
N1—Si1—C14	111.51(12)	Si2—N2—Si3	122.87(11)
C15—Si1—C14	107.83(15)	C2—C1—C6	118.35(26)
N1—Si1—C13	111.66(12)	C2—C1—P1	125.29(21)
C15—Si1—C13	110.14(14)	C6—C1—P1	116.31(21)
C14—Si1—C13	106.34(13)	C3—C2—C1	120.12(26)
N2—Si2—C16	112.39(11)	C4—C3—C2	120.17(31)
N2—Si2—C18	112.53(11)	C5—C4—C3	120.59(34)
C16—Si2—C18	110.25(14)	C4—C5—C6	119.34(29)
N2—Si2—C17	109.49(15)	C5—C6—C1	121.42(27)
C16—Si2—C17	105.68(16)	C8—C7—C12	117.82(25)
C18—Si2—C17	106.07(15)	C8—C7—P1	123.87(21)
N2—Si3—C19	111.88(12)	C12—C7—P1	117.53(21)
N2—Si3—C20	110.61(14)	C9—C8—C7	120.62(27)
C19—Si3—C20	109.39(15)	C10—C9—C8	120.66(26)
N2—Si3—C21	114.21(14)	C9—C10—C11	119.25(28)
C19—Si3—C21	105.06(16)	C10—C11—C12	120.59(27)
C20—Si3—C21	105.32(14)	C11—C12—C7	120.97(26)
N2—N1—P1	126.35(16)		

## 7.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Cl(Ph)PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (2)

### 7.2.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

(2)	
Formel	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> ClN <sub>2</sub> PSi
M	391.11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 15.5811(12) b = 9.2489(8) c = 16.2147(11) α = 90.0(0) ° β = 110.91(1) ° γ = 90.0(0) °
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2182.81(668)
Z	4
Berechnete Dichte	1.190 g/cm <sup>3</sup>
μ, mm <sup>-1</sup>	0.412
λ <sub>MoKα</sub> , Å	0.71073
T, K	200
Zahl der gesammelte Reflexe	10197
Zahl der unabhängige Reflexe	2838 [R <sub>int</sub> = 0.094]
Zahl der beobachteten Reflexe	1573
F(000)	840
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	199
Goodness-of-Fit in F <sup>2</sup>	0.78
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0394; wR2 = 0.0802

### 7.2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
Cl	4e	0.34679(7)	0.19498(12)	0.64359(8)	0.0346(4)
P	4e	0.47479(8)	0.08242(12)	0.68890(8)	0.0218(4)
Si1	4e	0.43582(8)	-0.14501(13)	0.81713(9)	0.0203(4)
Si2	4e	0.33502(8)	-0.21016(14)	0.56705(9)	0.0248(4)
Si3	4e	0.54533(8)	-0.27491(14)	0.65140(9)	0.0270(5)
N1	4e	0.4529(2)	-0.0829(3)	0.7201(2)	0.0149(11)
N2	4e	0.4434(2)	-0.1894(3)	0.6499(2)	0.0185(11)
C1	4e	0.5264(3)	0.1783(4)	0.7946(3)	0.0200(16)
C2	4e	0.4820(3)	0.2648(4)	0.8362(3)	0.0237(17)
C3	4e	0.5309(3)	0.3338(5)	0.9136(3)	0.0320(17)
C4	4e	0.6240(3)	0.3211(5)	0.9509(3)	0.0372(17)
C5	4e	0.6692(3)	0.2390(5)	0.9094(3)	0.0377(19)
C6	4e	0.6216(3)	0.1683(5)	0.8315(3)	0.0308(19)
C7	4e	0.5459(3)	-0.1378(6)	0.9141(3)	0.0431(19)
C8	4e	0.3480(3)	-0.0350(5)	0.8413(3)	0.0310(19)
C9	4e	0.3974(3)	-0.3366(4)	0.8015(3)	0.0322(17)
C10	4e	0.2412(3)	-0.1581(4)	0.6070(3)	0.0282(17)
C11	4e	0.3228(3)	-0.0978(5)	0.4682(3)	0.0364(17)
C12	4e	0.3203(3)	-0.4054(4)	0.5329(3)	0.0387(19)
C13	4e	0.5582(3)	-0.4606(5)	0.6972(4)	0.0442(19)
C14	4e	0.5434(3)	-0.2833(5)	0.5364(3)	0.0374(19)
C15	4e	0.6499(3)	-0.1686(5)	0.7193(3)	0.0385(19)

H2	4e	0.41730	0.27670	0.81110	0.0290
H3	4e	0.49920	0.39180	0.94190	0.0390
H4	4e	0.65690	0.36850	1.00500	0.0440
H5	4e	0.73420	0.23060	0.93440	0.0460
H6	4e	0.65400	0.11240	0.80300	0.0370
H7A	4e	0.59260	-0.19570	0.90170	0.0650
H7B	4e	0.53600	-0.17670	0.96630	0.0650
H7C	4e	0.56680	-0.03730	0.92520	0.0650
H8A	4e	0.29000	-0.03900	0.79090	0.0470
H8B	4e	0.36900	0.06550	0.85200	0.0470
H8C	4e	0.33880	-0.07340	0.89380	0.0470
H9A	4e	0.44370	-0.39540	0.78910	0.0480
H9B	4e	0.33880	-0.34340	0.75190	0.0480
H9C	4e	0.38960	-0.37190	0.85540	0.0480
H10A	4e	0.24610	-0.21530	0.65930	0.0430
H10B	4e	0.18160	-0.17640	0.56040	0.0430
H10C	4e	0.24640	-0.05510	0.62220	0.0430
H11A	4e	0.37140	-0.12300	0.44570	0.0550
H11B	4e	0.32780	0.00470	0.48460	0.0550
H11C	4e	0.26270	-0.11600	0.42240	0.0550
H12A	4e	0.32710	-0.46600	0.58440	0.0580
H12B	4e	0.36710	-0.43220	0.50820	0.0580
H12C	4e	0.25910	-0.41980	0.48810	0.0580
H13A	4e	0.50480	-0.51880	0.66300	0.0660
H13B	4e	0.56250	-0.45660	0.75900	0.0660
H13C	4e	0.61420	-0.50450	0.69390	0.0660
H14A	4e	0.53620	-0.18550	0.51160	0.0560
H14B	4e	0.49180	-0.34360	0.50070	0.0560
H14C	4e	0.60110	-0.32500	0.53630	0.0560
H15A	4e	0.64480	-0.06940	0.69690	0.0580
H15B	4e	0.70510	-0.21400	0.71520	0.0580
H15C	4e	0.65420	-0.16720	0.78110	0.0580

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cl	0.0311(7)	0.0237(7)	0.0373(8)	0.0045(6)	-0.0020(6)	0.0067(5)
P	0.0242(7)	0.0173(6)	0.0241(8)	0.0030(6)	0.0087(6)	-0.0010(6)
Si1	0.0214(7)	0.0207(7)	0.0204(8)	0.0033(6)	0.0094(6)	0.0013(6)
Si2	0.0253(7)	0.0200(7)	0.0270(9)	-0.0050(6)	0.0069(6)	-0.0012(6)
Si3	0.0279(8)	0.0241(8)	0.0347(9)	-0.0001(7)	0.0181(7)	0.0050(6)
N1	0.019(2)	0.0121(19)	0.017(2)	-0.0004(17)	0.0107(17)	-0.0020(16)
N2	0.0209(19)	0.0127(19)	0.023(2)	-0.0025(18)	0.0093(17)	0.0001(16)
C1	0.019(3)	0.013(2)	0.027(3)	0.007(2)	0.007(2)	-0.005(2)
C2	0.024(3)	0.022(3)	0.023(3)	0.005(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C3	0.045(3)	0.025(3)	0.029(3)	-0.002(3)	0.017(3)	-0.001(2)
C4	0.045(3)	0.035(3)	0.021(3)	-0.008(3)	-0.001(3)	-0.010(3)
C5	0.028(3)	0.037(3)	0.037(4)	-0.003(3)	-0.002(3)	-0.006(3)
C6	0.027(3)	0.025(3)	0.041(4)	-0.006(3)	0.013(3)	-0.001(2)
C7	0.032(3)	0.067(4)	0.023(3)	0.024(3)	0.001(2)	-0.005(3)
C8	0.040(3)	0.031(3)	0.034(4)	0.001(2)	0.028(3)	-0.006(2)
C9	0.048(3)	0.022(3)	0.037(3)	0.013(2)	0.028(3)	0.002(2)
C10	0.018(3)	0.026(3)	0.036(3)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C11	0.038(3)	0.037(3)	0.025(3)	0.005(3)	0.000(2)	0.005(2)
C12	0.030(3)	0.025(3)	0.058(4)	-0.015(3)	0.012(3)	-0.008(2)
C13	0.049(3)	0.034(3)	0.060(4)	0.013(3)	0.032(3)	0.021(3)
C14	0.039(3)	0.043(3)	0.042(4)	-0.006(3)	0.029(3)	-0.002(3)
C15	0.020(3)	0.047(3)	0.052(4)	-0.003(3)	0.017(3)	0.016(2)

### 7.2.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

Cl—P	2.134(17)	N2—Si2	1.753(10)
N2—N1	1.473(1)	N2—Si3	1.767(3)
N1—P	1.683(1)	Cl—Si1	4.116(7)
P—C1	1.840(6)	Cl—C7	5.350(19)
N1—Si1	1.781(2)		
N2—N1—P	110.49(2)	Si3—N2—Si2	125.24(18)
P—N1—Si1	131.94(19)	N1—N2—Si2	118.0(2)
Si1—N1—N2	117.49(2)	Cl—P—N1	106.35(13)
N1—N2—Si3	116.57(2)	C1—P—Cl	97.45(16)
P—N1—N2—Si3	88.4(3)	Cl—P—N1—N2	-159.3(3)
Si1—N1—N2—Si2	91.3(3)	Cl—P—N1—Si1	23.5(3)
P—N1—N2—Si2	-86.4(3)		

## 7.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2 \text{Mg}[\text{N}(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$ (4)

### 7.3.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	(4)
Formel	$\text{C}_{34}\text{Cl}_2\text{H}_{86}\text{Mg}_3\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{Si}_3$
M	1053.35
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 13.669(3)$ $b = 27.625(6)$ $c = 15.347(3)$ $\alpha = 90.0(0)^\circ$ $\beta = 98.47(3)^\circ$ $\gamma = 90.0(0)^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5731.9(2)
Z	4
Berechnete Dichte	1.221 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.371
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
T, K	200
Zahl der gesammelte Reflexe	83838
Zahl der unabhängige Reflexe	13116 [ $R_{\text{int}} = 0.097$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe	9196
$F(000)$	2264
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	532
Goodness-of-Fit in $F^2$	1.04
Gütefaktoren R ( $I > 2\sigma I$ )	$R1 = 0.0509$ ; $wR2 = 0.1408$

### 7.3.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
Cl1	4e	0.91855(5)	0.09710(2)	0.97620(4)	0.0335(2)
Cl2	4e	0.55046(5)	0.06585(3)	0.89834(5)	0.0387(2)
P1	4e	0.78252(4)	0.07732(2)	0.72929(4)	0.0224(2)
P2	4e	0.67975(4)	0.19193(2)	0.85389(4)	0.0226(2)
Si1	4e	0.49599(5)	0.24032(3)	0.88984(5)	0.0361(3)
Si2	4e	0.69686(6)	0.26464(3)	0.99859(5)	0.0350(2)
Si3	4e	0.78709(6)	0.25878(3)	0.74094(5)	0.0316(2)
Si4	4e	0.97041(5)	0.03637(3)	0.69055(5)	0.0370(3)
Si5	4e	0.78054(6)	-0.02562(3)	0.66844(5)	0.0362(3)
Si6	4e	0.65282(5)	0.10803(3)	0.55533(5)	0.0305(2)
g1	4e	0.86364(6)	0.15576(3)	0.85731(5)	0.0240(2)
g2	4e	0.59978(6)	0.09971(3)	0.76308(5)	0.0261(3)
g3	4e	0.73545(6)	0.07988(3)	0.94400(5)	0.0261(2)
O1	4e	0.45959(13)	0.08666(7)	0.69665(13)	0.0416(7)
O2	4e	1.00130(12)	0.18755(7)	0.87159(12)	0.0358(6)
O3	4e	0.71371(15)	0.09088(7)	1.07571(12)	0.0428(7)
O4	4e	0.75771(14)	0.00755(7)	0.98086(13)	0.0380(6)
O5	4e	0.86232(11)	0.11586(6)	0.75154(11)	0.0255(5)
O6	4e	0.73700(12)	0.06586(6)	0.81367(10)	0.0249(5)
O7	4e	0.59664(11)	0.16910(6)	0.79030(11)	0.0275(5)
O8	4e	0.73050(11)	0.15177(6)	0.91545(11)	0.0247(5)
N1	4e	0.62559(14)	0.23311(7)	0.91238(13)	0.0265(6)
N2	4e	0.77082(14)	0.21406(7)	0.81386(13)	0.0255(6)
N3	4e	0.84311(15)	0.02924(7)	0.69659(13)	0.0281(7)
N4	4e	0.68670(14)	0.09130(7)	0.66164(13)	0.0253(6)
C1	4e	0.5895(3)	0.16820(12)	0.5502(2)	0.0569(11)
C2	4e	0.5586(2)	0.06536(12)	0.4963(2)	0.0519(11)
C3	4e	0.7571(2)	0.11146(14)	0.4897(2)	0.0540(11)
C4	4e	0.6554(2)	-0.02654(11)	0.7024(2)	0.0495(11)
C5	4e	0.7634(3)	-0.03509(11)	0.5470(2)	0.0546(11)
C6	4e	0.8504(3)	-0.07815(11)	0.7246(2)	0.0551(11)
C7	4e	0.9979(2)	0.08752(13)	0.6193(2)	0.0509(11)
C8	4e	1.0438(2)	0.04008(13)	0.8018(2)	0.0531(13)
C10	4e	0.8407(2)	0.23282(13)	0.6460(2)	0.0501(11)
C11	4e	0.6706(2)	0.29108(11)	0.6961(2)	0.0463(10)
C12	4e	0.8789(3)	0.30465(11)	0.7934(2)	0.0562(11)
C13	4e	0.4356(2)	0.18815(12)	0.9361(2)	0.0515(11)
C14	4e	0.4461(2)	0.25055(12)	0.7714(2)	0.0495(11)
C15	4e	0.4560(3)	0.29646(13)	0.9426(2)	0.0597(12)
C16	4e	0.7017(3)	0.33049(12)	0.9724(3)	0.0677(16)
C17	4e	0.6441(3)	0.25793(15)	1.1037(2)	0.0655(13)
C19	4e	0.8315(2)	-0.02266(10)	0.9499(2)	0.0428(10)
C20	4e	0.7976(3)	-0.07396(12)	0.9596(3)	0.0714(15)
C21	4e	0.7092(4)	-0.07132(15)	0.9952(5)	0.143(4)
C23	4e	0.7876(3)	0.08410(19)	1.1515(2)	0.0823(18)
C24	4e	0.6311(4)	0.1146(2)	1.1031(3)	0.109(2)
C25	4e	0.7532(5)	0.1080(3)	1.2241(3)	0.176(4)
C26	4e	0.6543(5)	0.1195(3)	1.2010(3)	0.173(4)
C27	4e	1.0580(2)	0.20275(12)	0.9541(2)	0.0477(11)
C28	4e	1.1616(2)	0.20955(15)	0.9371(2)	0.0605(13)
C29	4e	1.1590(3)	0.2032(3)	0.8446(3)	0.147(4)
C30	4e	1.0640(2)	0.18671(16)	0.8049(2)	0.0650(13)
C31	4e	0.3835(2)	0.12265(14)	0.6973(3)	0.0812(18)
C32	4e	0.2964(3)	0.0986(2)	0.7137(5)	0.118(3)
C33	4e	0.3101(3)	0.04722(17)	0.7094(3)	0.0785(18)
C40	4e	0.8266(2)	0.24273(12)	1.0221(2)	0.0463(10)
C41	4e	0.6875(3)	-0.02297(13)	1.0176(3)	0.0669(16)



C42	4e	0.4126(2)	0.03949(12)	0.6930(2)	0.0563(11)
C47	4e	1.0208(3)	-0.01784(14)	0.6373(3)	0.0632(16)
H1A	4e	0.53560	0.16700	0.58370	0.0850
H1B	4e	0.56470	0.17590	0.49000	0.0850
H1C	4e	0.63580	0.19260	0.57420	0.0850
H2A	4e	0.50360	0.06270	0.52840	0.0780
H2B	4e	0.58800	0.03410	0.49200	0.0780
H2C	4e	0.53590	0.07750	0.43820	0.0780
H3A	4e	0.79050	0.08080	0.49180	0.0810
H3B	4e	0.80280	0.13610	0.51380	0.0810
H3C	4e	0.73180	0.11930	0.42960	0.0810
H4A	4e	0.66130	-0.02160	0.76490	0.0740
H4B	4e	0.62470	-0.05730	0.68750	0.0740
H4C	4e	0.61580	-0.00120	0.67240	0.0740
H5A	4e	0.82680	-0.03510	0.52710	0.0820
H5B	4e	0.72350	-0.00950	0.51840	0.0820
H5C	4e	0.73120	-0.06560	0.53300	0.0820
H6A	4e	0.91580	-0.07900	0.70890	0.0830
H6B	4e	0.81650	-0.10770	0.70650	0.0830
H6C	4e	0.85470	-0.07460	0.78730	0.0830
H7A	4e	0.95860	0.08440	0.56230	0.0760
H7B	4e	1.06680	0.08700	0.61300	0.0760
H7C	4e	0.98250	0.11760	0.64560	0.0760
H8A	4e	1.02750	0.01320	0.83670	0.0800
H8B	4e	1.02880	0.06980	0.82950	0.0800
H8C	4e	1.11300	0.03910	0.79700	0.0800
H10A	4e	0.90080	0.21590	0.66740	0.0750
H10B	4e	0.85450	0.25850	0.60740	0.0750
H10C	4e	0.79420	0.21070	0.61430	0.0750
H11A	4e	0.64160	0.30480	0.74380	0.0700
H11B	4e	0.62500	0.26860	0.66430	0.0700
H11C	4e	0.68520	0.31640	0.65720	0.0700
H12A	4e	0.85460	0.31920	0.84290	0.0840
H12B	4e	0.88800	0.32930	0.75120	0.0840
H12C	4e	0.94090	0.28900	0.81300	0.0840
H13A	4e	0.46290	0.18400	0.99700	0.0770
H13B	4e	0.44670	0.15940	0.90390	0.0770
H13C	4e	0.36580	0.19410	0.93150	0.0770
H14A	4e	0.47870	0.27780	0.74980	0.0740
H14B	4e	0.37630	0.25680	0.76560	0.0740
H14C	4e	0.45740	0.22230	0.73790	0.0740
H15A	4e	0.48610	0.32410	0.91970	0.0890
H15B	4e	0.47590	0.29470	1.00520	0.0890
H15C	4e	0.38530	0.29940	0.93010	0.0890
H16A	4e	0.63560	0.34310	0.96010	0.1010
H16B	4e	0.73450	0.33490	0.92190	0.1010
H16C	4e	0.73730	0.34740	1.02190	0.1010
H17A	4e	0.57670	0.26890	1.09510	0.0980
H17B	4e	0.68210	0.27690	1.14900	0.0980
H17C	4e	0.64640	0.22450	1.12110	0.0980
H19A	4e	0.89580	-0.01750	0.98490	0.0510
H19B	4e	0.83630	-0.01560	0.88880	0.0510
H20A	4e	0.78670	-0.08990	0.90270	0.0860
H20B	4e	0.84700	-0.09200	0.99840	0.0860
H21A	4e	0.71450	-0.09140	1.04750	0.1710
H21B	4e	0.65550	-0.08380	0.95280	0.1710
H23A	4e	0.79730	0.04990	1.16400	0.0990
H23B	4e	0.85010	0.09790	1.14100	0.0990
H24A	4e	0.57140	0.09560	1.08700	0.1300
H24B	4e	0.62140	0.14620	1.07560	0.1300
H25A	4e	0.76160	0.08690	1.27520	0.2120
H25B	4e	0.79140	0.13720	1.23900	0.2120

H26A	4e	0.64200	0.15240	1.21880	0.2080
H26B	4e	0.61340	0.09770	1.22970	0.2080
H27A	4e	1.05530	0.17830	0.99900	0.0570
H27B	4e	1.03200	0.23280	0.97390	0.0570
H28A	4e	1.18520	0.24170	0.95490	0.0730
H28B	4e	1.20500	0.18580	0.96940	0.0730
H29A	4e	1.17390	0.23370	0.81820	0.1770
H29B	4e	1.20890	0.17990	0.83390	0.1770
H30A	4e	1.06860	0.15410	0.78240	0.0780
H30B	4e	1.03770	0.20770	0.75640	0.0780
H31A	4e	0.40350	0.14640	0.74300	0.0970
H31B	4e	0.37160	0.13920	0.64100	0.0970
H32A	4e	0.24110	0.10840	0.67020	0.1410
H32B	4e	0.28160	0.10750	0.77150	0.1410
H33A	4e	0.26360	0.03340	0.66220	0.0940
H33B	4e	0.30000	0.03210	0.76450	0.0940
H40A	4e	0.82690	0.20890	1.03620	0.0690
H40B	4e	0.86120	0.26040	1.07100	0.0690
H40C	4e	0.85860	0.24760	0.97120	0.0690
H41A	4e	0.69480	-0.01920	1.08110	0.0800
H41B	4e	0.62020	-0.01450	0.99280	0.0800
H42A	4e	0.44740	0.01820	0.73730	0.0680
H42B	4e	0.41290	0.02490	0.63550	0.0680
H47A	4e	0.98560	-0.02190	0.57890	0.0950
H47B	4e	1.01260	-0.04620	0.67160	0.0950
H47C	4e	1.08980	-0.01300	0.63440	0.0950

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C1	0.067(2)	0.0409(19)	0.058(2)	0.0079(16)	-0.0071(17)	0.0125(16)
C2	0.058(2)	0.052(2)	0.0408(18)	-0.0140(16)	-0.0094(15)	-0.0043(15)
C3	0.056(2)	0.070(2)	0.0380(18)	-0.0074(17)	0.0131(15)	0.0068(16)
C4	0.0539(19)	0.0313(17)	0.063(2)	-0.0149(14)	0.0081(16)	-0.0050(15)
C5	0.078(2)	0.0362(18)	0.0450(19)	0.0054(16)	-0.0063(17)	-0.0119(15)
C6	0.081(2)	0.0307(17)	0.052(2)	0.0093(16)	0.0048(17)	-0.0005(15)
C7	0.0403(17)	0.064(2)	0.052(2)	-0.0044(15)	0.0189(15)	-0.0064(16)
C8	0.0323(16)	0.078(3)	0.0474(19)	0.0117(15)	0.0004(14)	-0.0071(17)
C10	0.0522(19)	0.063(2)	0.0387(17)	0.0011(16)	0.0188(14)	0.0102(15)
C11	0.060(2)	0.0321(16)	0.0463(18)	0.0066(14)	0.0062(15)	0.0096(14)
C12	0.064(2)	0.0366(18)	0.066(2)	-0.0208(15)	0.0031(17)	0.0044(16)
C13	0.0328(16)	0.059(2)	0.066(2)	0.0045(14)	0.0184(15)	0.0043(17)
C14	0.0375(17)	0.054(2)	0.055(2)	0.0160(14)	0.0002(14)	0.0042(16)
C15	0.060(2)	0.057(2)	0.065(2)	0.0284(17)	0.0186(17)	-0.0050(18)
C16	0.090(3)	0.037(2)	0.073(3)	-0.0065(18)	0.002(2)	-0.0124(17)
C17	0.071(2)	0.095(3)	0.0331(18)	0.012(2)	0.0160(16)	-0.0120(18)
C19	0.0474(18)	0.0309(16)	0.0519(19)	0.0072(13)	0.0133(14)	0.0056(13)
C20	0.097(3)	0.0282(19)	0.096(3)	0.0001(18)	0.037(2)	-0.0005(19)
C21	0.133(5)	0.037(3)	0.287(9)	-0.021(3)	0.126(5)	0.004(4)
C23	0.081(3)	0.134(4)	0.0307(19)	0.027(3)	0.0043(18)	0.007(2)
C24	0.109(4)	0.169(5)	0.052(2)	0.078(4)	0.022(2)	-0.017(3)
C25	0.182(7)	0.29(1)	0.047(3)	0.115(7)	-0.012(4)	-0.055(4)
C26	0.187(7)	0.287(10)	0.048(3)	0.150(7)	0.023(4)	-0.007(4)
C27	0.0359(16)	0.055(2)	0.0515(19)	-0.0158(14)	0.0045(13)	-0.0248(16)
C28	0.0314(17)	0.085(3)	0.065(2)	-0.0096(16)	0.0068(15)	-0.027(2)
C29	0.037(2)	0.355(10)	0.051(3)	-0.065(4)	0.0089(18)	-0.011(4)
C30	0.0433(19)	0.112(3)	0.0419(19)	-0.028(2)	0.0138(15)	-0.005(2)
C31	0.0364(19)	0.060(3)	0.138(4)	0.0042(17)	-0.018(2)	0.002(3)
C32	0.048(3)	0.113(5)	0.200(6)	0.006(3)	0.045(3)	0.008(4)
C33	0.058(2)	0.096(4)	0.088(3)	-0.027(2)	0.032(2)	-0.009(3)
C40	0.0417(17)	0.055(2)	0.0402(17)	-0.0043(14)	-0.0007(13)	-0.0171(15)
C41	0.075(3)	0.045(2)	0.090(3)	0.0009(17)	0.043(2)	0.029(2)
C42	0.0410(18)	0.054(2)	0.071(2)	-0.0156(15)	-0.0009(16)	-0.0143(18)

C47	0.049(2)	0.068(3)	0.076(3)	0.0148(17)	0.0201(18)	-0.022(2)
N1	0.0267(11)	0.0262(11)	0.0275(11)	0.0047(8)	0.0068(8)	-0.0019(9)
N2	0.0284(11)	0.0220(11)	0.0275(11)	0.0008(8)	0.0083(8)	0.0005(9)
N3	0.0300(11)	0.0236(11)	0.0309(12)	0.0031(8)	0.0048(9)	-0.0051(9)
N4	0.0248(10)	0.0243(11)	0.0266(11)	-0.0010(8)	0.0031(8)	-0.0014(9)
Si1	0.0296(4)	0.0384(5)	0.0413(5)	0.0120(3)	0.0088(3)	0.0009(3)
Si2	0.0435(4)	0.0320(4)	0.0294(4)	0.0042(3)	0.0055(3)	-0.0080(3)
Si3	0.0390(4)	0.0246(4)	0.0320(4)	-0.0040(3)	0.0081(3)	0.0031(3)
Si4	0.0293(4)	0.0449(5)	0.0379(4)	0.0062(3)	0.0083(3)	-0.0086(4)
Si5	0.0473(5)	0.0215(4)	0.0381(4)	0.0006(3)	0.0011(3)	-0.0061(3)
Si6	0.0357(4)	0.0281(4)	0.0261(4)	-0.0045(3)	-0.0005(3)	0.0010(3)
P1	0.0238(3)	0.0192(3)	0.0242(3)	-0.0007(2)	0.0040(2)	-0.0025(2)
P2	0.0238(3)	0.0208(3)	0.0237(3)	0.0018(2)	0.0055(2)	-0.0011(2)
Mg1	0.0217(4)	0.0228(4)	0.0276(4)	-0.0013(3)	0.0041(3)	-0.0022(3)
Mg2	0.0213(4)	0.0273(5)	0.0298(5)	-0.0021(3)	0.0041(3)	-0.0018(4)
Mg3	0.0304(4)	0.0230(4)	0.0255(4)	0.0006(3)	0.0062(3)	0.0031(3)
Cl1	0.0307(3)	0.0335(4)	0.0344(4)	0.0027(3)	-0.0017(3)	0.0037(3)
Cl2	0.0319(3)	0.0447(4)	0.0417(4)	-0.0055(3)	0.0123(3)	0.0084(3)
O1	0.0267(10)	0.0486(13)	0.0484(12)	-0.0084(9)	0.0015(8)	-0.0055(10)
O2	0.0251(9)	0.0432(12)	0.0389(11)	-0.0098(8)	0.0042(8)	-0.0054(9)
O3	0.0570(13)	0.0440(12)	0.0289(10)	0.0114(10)	0.0114(9)	0.0034(9)
O4	0.0460(11)	0.0261(10)	0.0453(12)	0.0027(8)	0.0184(9)	0.0078(8)
O5	0.0245(9)	0.0227(9)	0.0296(9)	-0.0023(7)	0.0050(7)	-0.0049(7)
O6	0.0265(9)	0.0220(9)	0.0264(9)	0.0006(7)	0.0043(7)	0.0009(7)
O7	0.0248(9)	0.0264(9)	0.0304(9)	0.0004(7)	0.0014(7)	-0.0044(7)
O8	0.0252(9)	0.0221(9)	0.0271(9)	0.0017(7)	0.0052(7)	0.0004(7)

### 7.3.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

C1—Si6	1.870(4)	C47—Si4	1.884(10)
C2—Si6	1.878(19)	N1—P2	1.686(12)
C3—Si6	1.865(23)	N1—Si2	1.755(22)
C4—Si5	1.860(15)	N1—Si1	1.766(10)
C5—Si5	1.862(8)	N2—P2	1.589(14)
C6—Si5	1.876(13)	N2—Si3	1.703(5)
C7—Si4	1.859(7)	N2—Mg1	2.097(12)
C8—Si4	1.851(28)	N3—P1	1.681(8)
C10—Si3	1.868(17)	N3—Si5	1.762(7)
C11—Si3	1.866(18)	N3—Si4	1.767(4)
C12—Si3	1.879(16)	N4—P1	1.594(25)
C13—Si1	1.853(10)	N4—Si6	1.693(13)
C14—Si1	1.866(20)	N4—Mg2	2.106(26)
C15—Si1	1.868(8)	P1—O5	1.527(7)
C16—Si2	1.866(4)	P1—O6	1.550(16)
C17—Si2	1.871(19)	P1—Mg2	2.697(14)
C19—O4	1.442(10)	P1—Mg1	3.024(21)
C19—C20	1.505(5)	P2—O7	1.521(22)
C20—C21	1.399(16)	P2—O8	1.553(13)
C21—C41	1.421(6)	P2—Mg1	2.698(2)
C23—C25	1.433(13)	P2—Mg2	3.030(15)
C23—O3	1.436(25)	Mg1—O5	1.960(2)
C24—O3	1.422(12)	Mg1—O2	2.059(6)
C24—C26	1.495(11)	Mg1—O8	2.144(23)
C25—C26	1.383(14)	Mg1—Cl1	2.473(16)
C27—O2	1.446(20)	Mg1—Mg3	3.150(22)
C27—C28	1.489(8)	Mg2—O7	1.964(2)
C28—C29	1.426(6)	Mg2—O1	2.065(28)
C29—C30	1.425(17)	Mg2—O6	2.137(20)
C30—O2	1.429(19)	Mg2—Cl2	2.460(17)
C31—C32	1.418(9)	Mg2—Mg3	3.151(48)

C31—O1	1.440(4)	Mg3—O8	2.033(2)
C32—C33	1.434(7)	Mg3—O6	2.040(2)
C33—C42	1.475(9)	Mg3—O4	2.087(3)
C40—Si2	1.858(11)	Mg3—O3	2.108(9)
C41—O4	1.452(12)	Mg3—Cl1	2.524(15)
C42—O1	1.450(4)	Mg3—Cl2	2.552(21)
<hr/>			
O4—C19—C20	105.77(23)	O5—Mg1—Cl1	101.97(6)
C21—C20—C19	106.60(32)	O2—Mg1—Cl1	91.59(6)
C20—C21—C41	111.49(40)	N2—Mg1—Cl1	147.29(7)
C25—C23—O3	107.31(29)	O8—Mg1—Cl1	80.98(5)
O3—C24—C26	106.18(39)	O5—Mg1—P2	107.29(6)
C26—C25—C23	109.08(53)	O2—Mg1—P2	132.71(6)
C25—C26—C24	106.94(43)	N2—Mg1—P2	36.03(6)
O2—C27—C28	106.50(22)	O8—Mg1—P2	35.10(4)
C29—C28—C27	105.91(27)	Cl1—Mg1—P2	115.95(4)
C30—C29—C28	110.64(35)	O5—Mg1—P1	25.99(5)
C29—C30—O2	107.07(26)	O2—Mg1—P1	128.08(6)
C32—C31—O1	107.69(27)	N2—Mg1—P1	101.36(6)
C31—C32—C33	109.68(41)	O8—Mg1—P1	88.91(5)
C32—C33—C42	106.55(35)	Cl1—Mg1—P1	92.99(3)
C21—C41—O4	106.16(31)	P2—Mg1—P1	90.08(3)
O1—C42—C33	106.84(26)	O5—Mg1—Mg3	92.16(6)
P2—N1—Si2	119.85(12)	O2—Mg1—Mg3	142.70(6)
P2—N1—Si1	118.57(12)	N2—Mg1—Mg3	107.29(6)
Si2—N1—Si1	121.43(12)	O8—Mg1—Mg3	39.74(5)
P2—N2—Si3	135.92(13)	Cl1—Mg1—Mg3	51.65(3)
P2—N2—Mg1	93.06(10)	P2—Mg1—Mg3	71.34(3)
Si3—N2—Mg1	129.38(11)	P1—Mg1—Mg3	67.91(2)
P1—N3—Si5	120.67(12)	O7—Mg2—O1	103.16(8)
P1—N3—Si4	117.38(12)	O7—Mg2—N4	107.30(8)
Si5—N3—Si4	121.94(12)	O1—Mg2—N4	101.50(8)
P1—N4—Si6	140.84(13)	O7—Mg2—O6	113.29(8)
P1—N4—Mg2	92.53(9)	O1—Mg2—O6	143.50(8)
Si6—N4—Mg2	125.32(11)	N4—Mg2—O6	70.10(7)
N1—Si1—C13	109.14(11)	O7—Mg2—Cl2	100.04(6)
N1—Si1—C14	114.84(12)	O1—Mg2—Cl2	90.03(6)
C13—Si1—C14	111.80(14)	N4—Mg2—Cl2	146.78(7)
N1—Si1—C15	110.97(14)	O6—Mg2—Cl2	82.07(5)
C13—Si1—C15	107.71(16)	O7—Mg2—P1	108.34(6)
C14—Si1—C15	102.01(14)	O1—Mg2—P1	133.11(6)
N1—Si2—C40	113.12(12)	N4—Mg2—P1	36.20(6)
N1—Si2—C16	110.78(14)	O6—Mg2—P1	35.03(5)
C40—Si2—C16	107.23(16)	Cl2—Mg2—P1	116.86(4)
N1—Si2—C17	111.06(12)	O7—Mg2—P2	25.71(5)
C40—Si2—C17	106.16(16)	O1—Mg2—P2	128.28(6)
C16—Si2—C17	108.22(18)	N4—Mg2—P2	103.19(6)
N2—Si3—C11	113.72(12)	O6—Mg2—P2	87.87(5)
N2—Si3—C10	109.77(12)	Cl2—Mg2—P2	93.25(3)
C11—Si3—C10	107.90(13)	P1—Mg2—P2	89.98(3)
N2—Si3—C12	110.56(12)	O7—Mg2—Mg3	90.61(6)
C11—Si3—C12	108.38(15)	O1—Mg2—Mg3	141.94(6)
C10—Si3—C12	106.21(14)	N4—Mg2—Mg3	108.02(6)
N3—Si4—C8	111.21(12)	O6—Mg2—Mg3	39.89(5)
N3—Si4—C7	113.68(12)	Cl2—Mg2—Mg3	52.36(3)
C8—Si4—C7	111.80(14)	P1—Mg2—Mg3	71.82(3)
N3—Si4—C47	111.09(15)	P2—Mg2—Mg3	67.37(3)
C8—Si4—C47	105.13(17)	O8—Mg3—O6	88.80(7)
C7—Si4—C47	103.33(17)	O8—Mg3—O4	173.15(9)
N3—Si5—C4	112.09(12)	O6—Mg3—O4	93.55(8)
N3—Si5—C5	110.55(12)	O8—Mg3—O3	93.49(8)
C4—Si5—C5	107.04(15)	O6—Mg3—O3	172.14(8)
N3—Si5—C6	110.90(12)	O4—Mg3—O3	85.04(8)

C4—Si5—C6	106.71(16)	O8—Mg3—Cl1	81.87(5)
C5—Si5—C6	109.37(14)	O6—Mg3—Cl1	94.27(6)
N4—Si6—C3	114.32(12)	O4—Mg3—Cl1	91.52(6)
N4—Si6—C1	110.02(12)	O3—Mg3—Cl1	93.49(7)
C3—Si6—C1	108.53(16)	O8—Mg3—Cl2	95.11(6)
N4—Si6—C2	111.37(12)	O6—Mg3—Cl2	81.66(6)
C3—Si6—C2	107.21(13)	O4—Mg3—Cl2	91.61(6)
C1—Si6—C2	104.91(15)	O3—Mg3—Cl2	90.65(6)
O5—P1—O6	108.49(9)	Cl1—Mg3—Cl2	175.01(4)
O5—P1—N4	117.91(10)	O8—Mg3—Mg1	42.41(5)
O6—P1—N4	101.61(10)	O6—Mg3—Mg1	68.01(5)
O5—P1—N3	104.52(10)	O4—Mg3—Mg1	133.14(7)
O6—P1—N3	111.36(10)	O3—Mg3—Mg1	118.35(6)
N4—P1—N3	113.0(1)	Cl1—Mg3—Mg1	50.21(3)
O5—P1—Mg2	116.65(7)	Cl2—Mg3—Mg1	125.13(4)
O6—P1—Mg2	52.33(7)	O8—Mg3—Mg2	69.13(5)
N4—P1—Mg2	51.27(7)	O6—Mg3—Mg2	42.19(5)
N3—P1—Mg2	138.58(8)	O4—Mg3—Mg2	116.66(6)
O5—P1—Mg1	34.24(7)	O3—Mg3—Mg2	132.22(6)
O6—P1—Mg1	75.96(6)	Cl1—Mg3—Mg2	125.28(4)
N4—P1—Mg1	115.91(8)	Cl2—Mg3—Mg2	49.75(3)
N3—P1—Mg1	127.64(7)	Mg1—Mg3—Mg2	78.69(3)
Mg2—P1—Mg1	88.40(3)	Mg1—Cl1—Mg3	78.15(3)
O7—P2—O8	108.58(9)	Mg2—Cl2—Mg3	77.90(3)
O7—P2—N2	117.7(1)	C31—O1—C42	107.72(23)
O8—P2—N2	101.82(10)	C31—O1—Mg2	119.65(16)
O7—P2—N1	106.04(10)	C42—O1—Mg2	123.32(16)
O8—P2—N1	110.48(10)	C30—O2—C27	109.35(21)
N2—P2—N1	112.12(10)	C30—O2—Mg1	123.51(16)
O7—P2—Mg1	117.68(7)	C27—O2—Mg1	125.49(16)
O8—P2—Mg1	52.57(6)	C24—O3—C23	108.37(30)
N2—P2—Mg1	50.92(7)	C24—O3—Mg3	125.47(23)
N1—P2—Mg1	136.07(7)	C23—O3—Mg3	125.19(17)
O7—P2—Mg2	34.06(7)	C19—O4—C41	109.03(23)
O8—P2—Mg2	77.16(7)	C19—O4—Mg3	123.08(16)
N2—P2—Mg2	113.31(8)	C41—O4—Mg3	125.65(19)
N1—P2—Mg2	130.93(7)	P1—O5—Mg1	119.78(10)
Mg1—P2—Mg2	88.25(3)	P1—O6—Mg3	147.54(10)
O5—Mg1—O2	102.99(8)	P1—O6—Mg2	92.63(8)
O5—Mg1—N2	103.72(8)	Mg3—O6—Mg2	97.92(7)
O2—Mg1—N2	101.94(8)	P2—O7—Mg2	120.23(10)
O5—Mg1—O8	114.26(7)	P2—O8—Mg3	145.77(11)
O2—Mg1—O8	142.75(8)	P2—O8—Mg1	92.33(8)
N2—Mg1—O8	70.19(7)	Mg3—O8—Mg1	97.85(7)

## 7.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von (Ph)<sub>2</sub>(S)PN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (5)

### 7.4.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

(5)	
Formel	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> P <sub>1</sub> S <sub>1</sub> Si <sub>3</sub>
M	464.83
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 8.8653(1) <i>b</i> = 37.6480(4) <i>c</i> = 16.0046(2) $\alpha$ = 90.0(0) ° $\beta$ = 93.25(4) ° $\gamma$ = 90.0(0) °
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5333.1(1)
Z	8
Berechnete Dichte	1.158 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.326
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
<i>T</i> , K	200
Zahl der gesammelte Reflexe	43715
Zahl der unabhängige Reflexe	7350 [R <sub>int</sub> = 0.081]
Zahl der beobachteten Reflexe	4734
<i>F</i> (000)	2000
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	505
Goodness-of-Fit in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.04
Gütefaktoren R (I > 2 $\sigma$ I)	R1 = 0.0476; wR2 = 0.1198

### 7.4.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
S1	4 <i>e</i>	-0.45391(10)	0.23163(3)	0.66268(6)	0.0474(4)
P1	4 <i>e</i>	-0.26219(10)	0.21608(2)	0.71415(6)	0.0336(3)
Si1	4 <i>e</i>	0.07048(11)	0.24572(3)	0.72054(7)	0.0495(4)
Si2	4 <i>e</i>	-0.23009(12)	0.29434(3)	0.84922(6)	0.0469(4)
Si3	4 <i>e</i>	-0.24198(12)	0.31155(3)	0.65920(7)	0.0473(4)
N1	4 <i>e</i>	-0.1296(3)	0.24826(7)	0.72946(15)	0.0317(10)
N2	4 <i>e</i>	-0.1902(3)	0.28416(7)	0.74575(16)	0.0343(10)
C1	4 <i>e</i>	-0.1750(4)	0.18263(9)	0.6511(2)	0.0368(12)
C2	4 <i>e</i>	-0.1952(4)	0.18504(10)	0.5646(2)	0.0477(17)
C3	4 <i>e</i>	-0.1330(5)	0.15996(11)	0.5135(3)	0.0586(17)
C4	4 <i>e</i>	-0.0516(5)	0.13255(12)	0.5477(3)	0.073(2)
C5	4 <i>e</i>	-0.0314(5)	0.12939(11)	0.6331(3)	0.079(2)
C6	4 <i>e</i>	-0.0949(5)	0.15408(10)	0.6853(3)	0.0605(17)
C7	4 <i>e</i>	-0.2922(4)	0.19334(9)	0.8123(2)	0.0431(14)
C8	4 <i>e</i>	-0.1845(5)	0.19247(11)	0.8777(3)	0.0637(17)
C9	4 <i>e</i>	-0.2167(7)	0.17495(14)	0.9517(3)	0.092(3)
C10	4 <i>e</i>	-0.3511(9)	0.15851(15)	0.9595(4)	0.110(3)
C11	4 <i>e</i>	-0.4585(7)	0.15898(13)	0.8953(4)	0.097(3)
C12	4 <i>e</i>	-0.4300(5)	0.17643(10)	0.8210(3)	0.0615(17)
C13	4 <i>e</i>	0.1524(4)	0.29044(11)	0.7365(3)	0.090(2)
C14	4 <i>e</i>	0.1243(4)	0.23063(12)	0.6163(2)	0.0779(19)
C15	4 <i>e</i>	0.1663(4)	0.21571(13)	0.7987(3)	0.0859(19)

C16	4e	-0.0747(5)	0.28102(12)	0.9259(2)	0.0810(19)
C17	4e	-0.4129(4)	0.27563(10)	0.8791(2)	0.0627(17)
C18	4e	-0.2441(5)	0.34351(10)	0.8590(3)	0.0819(19)
C19	4e	-0.4435(4)	0.32522(10)	0.6601(3)	0.0710(17)
C20	4e	-0.2052(5)	0.29056(10)	0.5582(2)	0.0635(17)
C21	4e	-0.1308(5)	0.35411(10)	0.6615(3)	0.0814(19)
S2	4e	0.01174(10)	0.02420(3)	0.66277(6)	0.0472(4)
P2	4e	0.20583(10)	0.03640(2)	0.71732(6)	0.0347(3)
Si4	4e	0.52674(10)	-0.00038(3)	0.72892(6)	0.0401(4)
Si5	4e	0.20453(11)	-0.04026(3)	0.85828(6)	0.0396(4)
Si6	4e	0.19387(11)	-0.06013(3)	0.66939(6)	0.0394(4)
N3	4e	0.3254(3)	0.00192(6)	0.73638(16)	0.0309(10)
N4	4e	0.2507(3)	-0.03228(7)	0.75468(16)	0.0313(10)
C22	4e	0.3099(4)	0.06703(9)	0.6545(2)	0.0363(12)
C23	4e	0.3960(4)	0.09488(10)	0.6868(3)	0.0592(17)
C24	4e	0.4718(5)	0.11722(11)	0.6344(3)	0.076(2)
C25	4e	0.4583(5)	0.11261(11)	0.5491(3)	0.0649(17)
C26	4e	0.3718(5)	0.08575(11)	0.5161(3)	0.0556(17)
C27	4e	0.2963(4)	0.06315(10)	0.5675(2)	0.0469(17)
C28	4e	0.1794(4)	0.06049(9)	0.8147(2)	0.0385(12)
C29	4e	0.2916(4)	0.06423(10)	0.8772(2)	0.0509(17)
C30	4e	0.2685(5)	0.08309(11)	0.9490(3)	0.0643(17)
C31	4e	0.1310(6)	0.09898(11)	0.9595(3)	0.0726(19)
C32	4e	0.0181(5)	0.09579(11)	0.8979(3)	0.069(2)
C33	4e	0.0402(4)	0.07643(9)	0.8260(2)	0.0522(17)
C34	4e	0.6337(4)	0.03134(11)	0.7974(2)	0.0715(19)
C35	4e	0.5889(4)	0.00713(12)	0.6220(2)	0.0693(18)
C36	4e	0.5898(5)	-0.04554(11)	0.7593(3)	0.102(3)
C37	4e	0.3507(5)	-0.02408(11)	0.9366(2)	0.0729(19)
C38	4e	0.0191(4)	-0.02140(11)	0.8838(2)	0.0638(17)
C39	4e	0.1952(5)	-0.08908(9)	0.8742(3)	0.0693(19)
C40	4e	-0.0114(4)	-0.07077(10)	0.6708(2)	0.0598(17)
C41	4e	0.2948(5)	-0.10385(10)	0.6763(3)	0.0761(19)
C42	4e	0.2354(4)	-0.04117(10)	0.5669(2)	0.0539(16)
H2	4e	-0.25240	0.20410	0.54020	0.0570
H3	4e	-0.14730	0.16190	0.45440	0.0710
H4	4e	-0.00830	0.11550	0.51250	0.0880
H5	4e	0.02620	0.11020	0.65660	0.0950
H6	4e	-0.08330	0.15140	0.74430	0.0730
H8	4e	-0.08940	0.20360	0.87260	0.0770
H9	4e	-0.14310	0.17460	0.99730	0.1110
H10	4e	-0.37040	0.14660	1.01010	0.1310
H11	4e	-0.55270	0.14750	0.90110	0.1160
H12	4e	-0.50490	0.17680	0.77610	0.0740
H13A	4e	0.12570	0.29970	0.79100	0.1350
H13B	4e	0.11230	0.30630	0.69210	0.1350
H13C	4e	0.26250	0.28910	0.73490	0.1350
H14A	4e	0.08270	0.20690	0.60500	0.1170
H14B	4e	0.23470	0.22980	0.61530	0.1170
H14C	4e	0.08410	0.24720	0.57340	0.1170
H15A	4e	0.13910	0.22250	0.85500	0.1290
H15B	4e	0.27600	0.21760	0.79500	0.1290
H15C	4e	0.13450	0.19120	0.78740	0.1290
H16A	4e	0.02090	0.29100	0.90890	0.1210
H16B	4e	-0.06730	0.25510	0.92760	0.1210
H16C	4e	-0.09590	0.29000	0.98150	0.1210
H17A	4e	-0.41020	0.24970	0.87430	0.0940
H17B	4e	-0.49470	0.28510	0.84180	0.0940
H17C	4e	-0.43020	0.28220	0.93700	0.0940
H18A	4e	-0.14950	0.35440	0.84320	0.1230
H18B	4e	-0.26220	0.34980	0.91700	0.1230
H18C	4e	-0.32790	0.35220	0.82200	0.1230

H19A	4e	-0.46200	0.33630	0.71390	0.1060
H19B	4e	-0.50840	0.30430	0.65200	0.1060
H19C	4e	-0.46630	0.34220	0.61480	0.1060
H20A	4e	-0.09890	0.28340	0.55830	0.0950
H20B	4e	-0.22740	0.30750	0.51270	0.0950
H20C	4e	-0.26980	0.26960	0.54980	0.0950
H21A	4e	-0.14640	0.36680	0.71380	0.1220
H21B	4e	-0.16500	0.36900	0.61390	0.1220
H21C	4e	-0.02320	0.34870	0.65810	0.1220
H23	4e	0.40340	0.09880	0.74550	0.0710
H24	4e	0.53330	0.13580	0.65760	0.0910
H25	4e	0.50920	0.12820	0.51340	0.0780
H26	4e	0.36310	0.08240	0.45710	0.0660
H27	4e	0.23450	0.04480	0.54350	0.0560
H29	4e	0.38730	0.05350	0.87050	0.0610
H30	4e	0.34750	0.08510	0.99140	0.0770
H31	4e	0.11460	0.11200	1.00890	0.0870
H32	4e	-0.07650	0.10700	0.90460	0.0830
H33	4e	-0.03970	0.07400	0.78430	0.0630
H34A	4e	0.60430	0.02850	0.85510	0.1070
H34B	4e	0.61150	0.05560	0.77850	0.1070
H34C	4e	0.74220	0.02670	0.79490	0.1070
H35A	4e	0.53480	-0.00910	0.58300	0.1040
H35B	4e	0.69780	0.00280	0.62110	0.1040
H35C	4e	0.56710	0.03170	0.60520	0.1040
H36A	4e	0.55820	-0.05090	0.81570	0.1530
H36B	4e	0.70010	-0.04690	0.75890	0.1530
H36C	4e	0.54440	-0.06280	0.71960	0.1530
H37A	4e	0.36150	0.00170	0.93110	0.1090
H37B	4e	0.44740	-0.03560	0.92700	0.1090
H37C	4e	0.32050	-0.02980	0.99300	0.1090
H38A	4e	0.02020	0.00440	0.87550	0.0960
H38B	4e	0.00030	-0.02670	0.94220	0.0960
H38C	4e	-0.06100	-0.03200	0.84700	0.0960
H39A	4e	0.11900	-0.09930	0.83440	0.1040
H39B	4e	0.16760	-0.09410	0.93150	0.1040
H39C	4e	0.29400	-0.09960	0.86510	0.1040
H40A	4e	-0.03290	-0.08080	0.72530	0.0900
H40B	4e	-0.03840	-0.08810	0.62660	0.0900
H40C	4e	-0.07060	-0.04900	0.66110	0.0900
H41A	4e	0.27780	-0.11510	0.73020	0.1140
H41B	4e	0.40330	-0.10000	0.67140	0.1140
H41C	4e	0.25600	-0.11940	0.63080	0.1140
H42A	4e	0.18600	-0.01800	0.56000	0.0810
H42B	4e	0.19750	-0.05720	0.52220	0.0810
H42C	4e	0.34490	-0.03830	0.56390	0.0810

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
S1	0.0313(6)	0.0542(7)	0.0559(7)	-0.0012(5)	-0.0052(5)	0.0030(5)
S2	0.0309(6)	0.0487(7)	0.0617(7)	0.0016(5)	-0.0012(5)	-0.0011(5)
P1	0.0322(6)	0.0359(6)	0.0329(6)	0.0022(4)	0.0044(4)	0.0008(5)
P2	0.0302(6)	0.0348(6)	0.0396(6)	0.0003(4)	0.0064(4)	0.0011(5)
Si1	0.0265(6)	0.0758(9)	0.0460(7)	0.0015(6)	0.0012(5)	-0.0131(6)
Si2	0.0503(7)	0.0545(8)	0.0353(7)	0.0107(6)	-0.0020(5)	-0.0117(6)
Si3	0.0574(7)	0.0406(7)	0.0432(7)	-0.0068(6)	-0.0046(6)	0.0078(6)
Si4	0.0257(6)	0.0493(7)	0.0457(7)	0.0006(5)	0.0049(5)	0.0025(5)
Si5	0.0422(7)	0.0436(7)	0.0333(6)	-0.0053(5)	0.0048(5)	0.0042(5)
Si6	0.0425(7)	0.0378(7)	0.0382(7)	-0.0024(5)	0.0043(5)	-0.0053(5)
N1	0.0302(17)	0.0353(18)	0.0296(17)	0.0032(13)	0.0011(13)	-0.0036(14)
N2	0.0383(18)	0.0320(18)	0.0324(18)	0.0019(14)	0.0005(14)	-0.0036(14)



N3	0.0263(16)	0.0295(17)	0.0372(18)	-0.0007(13)	0.0046(13)	0.0025(14)
N4	0.0298(16)	0.0301(17)	0.0343(18)	-0.0018(13)	0.0045(13)	0.0041(14)
C1	0.042(2)	0.034(2)	0.035(2)	-0.0015(18)	0.0075(18)	-0.0034(18)
C2	0.055(3)	0.047(3)	0.041(3)	-0.009(2)	0.003(2)	-0.005(2)
C3	0.083(3)	0.053(3)	0.041(3)	-0.017(3)	0.014(2)	-0.012(2)
C4	0.103(4)	0.056(3)	0.064(4)	0.001(3)	0.035(3)	-0.020(3)
C5	0.113(4)	0.056(3)	0.072(4)	0.039(3)	0.033(3)	0.004(3)
C6	0.082(3)	0.055(3)	0.046(3)	0.023(2)	0.018(2)	0.001(2)
C7	0.053(3)	0.039(2)	0.039(2)	0.016(2)	0.017(2)	0.0027(19)
C8	0.074(3)	0.076(3)	0.042(3)	0.028(3)	0.010(2)	0.015(2)
C9	0.119(5)	0.113(5)	0.047(3)	0.061(4)	0.024(3)	0.027(3)
C10	0.166(7)	0.090(5)	0.080(5)	0.075(5)	0.070(5)	0.049(4)
C11	0.126(5)	0.066(4)	0.106(5)	0.017(3)	0.077(4)	0.034(4)
C12	0.071(3)	0.051(3)	0.066(3)	0.003(2)	0.034(2)	0.006(2)
C13	0.049(3)	0.109(4)	0.114(4)	-0.029(3)	0.011(3)	-0.032(3)
C14	0.038(3)	0.136(4)	0.061(3)	-0.008(3)	0.013(2)	-0.023(3)
C15	0.042(3)	0.139(4)	0.076(3)	0.035(3)	-0.004(2)	-0.004(3)
C16	0.077(3)	0.126(4)	0.038(3)	0.032(3)	-0.013(2)	-0.022(3)
C17	0.063(3)	0.080(3)	0.047(3)	0.015(2)	0.019(2)	-0.008(2)
C18	0.107(4)	0.064(3)	0.075(3)	0.008(3)	0.008(3)	-0.033(3)
C19	0.078(3)	0.057(3)	0.076(3)	0.021(2)	-0.012(3)	0.016(2)
C20	0.089(3)	0.062(3)	0.039(3)	-0.014(2)	0.000(2)	0.016(2)
C21	0.116(4)	0.058(3)	0.069(3)	-0.026(3)	-0.006(3)	0.010(2)
C22	0.034(2)	0.033(2)	0.042(2)	-0.0034(18)	0.0039(18)	0.0017(19)
C23	0.072(3)	0.063(3)	0.043(3)	-0.027(2)	0.007(2)	0.003(2)
C24	0.093(4)	0.070(3)	0.066(4)	-0.048(3)	0.011(3)	-0.001(3)
C25	0.073(3)	0.061(3)	0.062(3)	-0.019(3)	0.015(3)	0.015(3)
C26	0.072(3)	0.054(3)	0.042(3)	0.004(2)	0.013(2)	0.011(2)
C27	0.054(3)	0.043(3)	0.044(3)	0.004(2)	0.005(2)	0.003(2)
C28	0.045(2)	0.031(2)	0.041(2)	-0.0016(19)	0.015(2)	-0.0002(18)
C29	0.054(3)	0.056(3)	0.044(3)	-0.008(2)	0.015(2)	-0.008(2)
C30	0.075(3)	0.069(3)	0.050(3)	-0.016(3)	0.012(2)	-0.014(2)
C31	0.105(4)	0.060(3)	0.056(3)	-0.008(3)	0.032(3)	-0.018(3)
C32	0.081(4)	0.056(3)	0.073(4)	0.015(3)	0.037(3)	-0.009(3)
C33	0.053(3)	0.048(3)	0.057(3)	0.007(2)	0.016(2)	0.001(2)
C34	0.038(3)	0.110(4)	0.067(3)	-0.012(2)	0.008(2)	-0.022(3)
C35	0.034(2)	0.124(4)	0.051(3)	-0.003(2)	0.012(2)	-0.014(3)
C36	0.043(3)	0.082(4)	0.183(6)	0.016(3)	0.016(3)	0.043(4)
C37	0.078(3)	0.100(4)	0.039(3)	-0.027(3)	-0.011(2)	0.007(2)
C38	0.061(3)	0.081(3)	0.052(3)	0.004(2)	0.026(2)	0.007(2)
C39	0.098(4)	0.053(3)	0.059(3)	-0.004(2)	0.024(3)	0.015(2)
C40	0.058(3)	0.058(3)	0.064(3)	-0.027(2)	0.009(2)	-0.016(2)
C41	0.104(4)	0.054(3)	0.069(3)	0.018(3)	-0.007(3)	-0.014(2)
C42	0.058(3)	0.064(3)	0.040(2)	-0.009(2)	0.006(2)	-0.010(2)

### 7.4.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

S1—P1	1.937(1)	C16—H16B	0.978(5)
S2—P2	1.940(1)	C16—H16C	0.980(3)
P1—N1	1.696(3)	C17—H17A	0.980(4)
P1—C1	1.814(4)	C17—H17B	0.980(3)
P1—C7	1.822(3)	C17—H17C	0.980(3)
P2—N3	1.693(3)	C18—H18A	0.980(4)
P2—C22	1.816(4)	C18—H18B	0.980(5)
P2—C28	1.830(3)	C18—H18C	0.980(4)
Si1—N1	1.790(3)	C19—H19A	0.979(5)
Si1—C13	1.846(4)	C19—H19B	0.980(4)
Si1—C14	1.850(4)	C19—H19C	0.979(4)
Si1—C15	1.855(5)	C20—H20A	0.980(4)
Si2—N2	1.755(3)	C20—H20B	0.980(3)
Si2—C17	1.855(4)	C20—H20C	0.980(4)
Si2—C16	1.861(4)	C21—H21A	0.980(5)

Si2—C18	1.862(4)	C21—H21B	0.980(4)
Si3—N2	1.767(3)	C21—H21C	0.980(4)
Si3—C20	1.845(4)	C22—C23	1.380(5)
Si3—C19	1.860(4)	C22—C27	1.398(5)
Si3—C21	1.880(4)	C23—C24	1.388(6)
Si4—N3	1.798(3)	C23—H23	0.950(5)
Si4—C36	1.846(4)	C24—C25	1.375(7)
Si4—C34	1.846(4)	C24—H24	0.949(4)
Si4—C35	1.849(3)	C25—C26	1.358(6)
Si5—N4	1.756(3)	C25—H25	0.951(5)
Si5—C37	1.854(4)	C26—C27	1.382(6)
Si5—C38	1.857(4)	C26—H26	0.951(5)
Si5—C39	1.858(4)	C27—H27	0.949(4)
Si6—N4	1.772(3)	C28—C29	1.377(5)
Si6—C42	1.845(3)	C28—C33	1.393(5)
Si6—C40	1.865(4)	C29—C30	1.376(6)
Si6—C41	1.874(4)	C29—H29	0.951(4)
N1—N2	1.483(4)	C30—C31	1.377(7)
N3—N4	1.485(4)	C30—H30	0.950(4)
C1—C6	1.384(5)	C31—C32	1.370(7)
C1—C2	1.389(5)	C31—H31	0.948(5)
C2—C3	1.384(6)	C32—C33	1.385(6)
C2—H2	0.950(4)	C32—H32	0.950(4)
C3—C4	1.357(6)	C33—H33	0.950(3)
C3—H3	0.950(5)	C34—H34A	0.980(3)
C4—C5	1.374(7)	C34—H34B	0.979(4)
C4—H4	0.949(5)	C34—H34C	0.981(4)
C5—C6	1.390(6)	C35—H35A	0.979(4)
C5—H5	0.950(4)	C35—H35B	0.980(4)
C6—H6	0.949(5)	C35—H35C	0.979(4)
C7—C8	1.377(6)	C36—H36A	0.981(5)
C7—C12	1.392(6)	C36—H36B	0.980(4)
C8—C9	1.399(7)	C36—H36C	0.979(4)
C8—H8	0.949(4)	C37—H37A	0.980(4)
C9—C10	1.355(10)	C37—H37B	0.981(4)
C9—H9	0.951(5)	C37—H37C	0.980(3)
C10—C11	1.361(9)	C38—H38A	0.980(4)
C10—H10	0.950(6)	C38—H38B	0.979(3)
C11—C12	1.394(8)	C38—H38C	0.981(3)
C11—H11	0.950(6)	C39—H39A	0.980(4)
C12—H12	0.950(5)	C39—H39B	0.981(5)
C13—H13A	0.981(5)	C39—H39C	0.980(4)
C13—H13B	0.979(4)	C40—H40A	0.979(3)
C13—H13C	0.979(4)	C40—H40B	0.982(3)
C14—H14A	0.979(4)	C40—H40C	0.981(4)
C14—H14B	0.980(4)	C41—H41A	0.980(5)
C14—H14C	0.980(4)	C41—H41B	0.980(4)
C15—H15A	0.980(5)	C41—H41C	0.981(4)
C15—H15B	0.980(4)	C42—H42A	0.979(4)
C15—H15C	0.979(5)	C42—H42B	0.981(3)
C16—H16A	0.980(4)	C42—H42C	0.981(4)
<hr/>			
N1—P1—C1	105.22(14)	Si2—C17—H17A	109.43(28)
N1—P1—C7	110.18(14)	Si2—C17—H17B	109.39(27)
C1—P1—C7	103.95(15)	H17A—C17—H17B	109.59(35)
N1—P1—S1	115.45(10)	Si2—C17—H17C	109.51(25)
C1—P1—S1	111.38(12)	H17A—C17—H17C	109.37(33)
C7—P1—S1	109.95(12)	H17B—C17—H17C	109.53(31)
N3—P2—C22	104.72(14)	Si2—C18—H18A	109.40(29)
N3—P2—C28	109.62(14)	Si2—C18—H18B	109.58(30)
C22—P2—C28	104.51(15)	H18A—C18—H18B	109.39(44)
N3—P2—S2	115.46(10)	Si2—C18—H18C	109.45(29)
C22—P2—S2	111.51(12)	H18A—C18—H18C	109.59(43)

C28—P2—S2	110.34(12) H18B—C18—H18C	109.42(45)
N1—Si1—C13	108.91(15) Si3—C19—H19A	109.49(28)
N1—Si1—C14	113.31(15) Si3—C19—H19B	109.49(27)
C13—Si1—C14	106.58(20) H19A—C19—H19B	109.42(39)
N1—Si1—C15	113.37(15) Si3—C19—H19C	109.45(28)
C13—Si1—C15	107.50(21) H19A—C19—H19C	109.59(46)
C14—Si1—C15	106.82(19) H19B—C19—H19C	109.39(37)
N2—Si2—C17	112.72(14) Si3—C20—H20A	109.52(28)
N2—Si2—C16	112.46(14) Si3—C20—H20B	109.54(24)
C17—Si2—C16	110.65(18) H20A—C20—H20B	109.44(37)
N2—Si2—C18	108.32(17) Si3—C20—H20C	109.52(26)
C17—Si2—C18	107.00(18) H20A—C20—H20C	109.46(41)
C16—Si2—C18	105.24(20) H20B—C20—H20C	109.34(35)
N2—Si3—C20	112.71(14) Si3—C21—H21A	109.44(30)
N2—Si3—C19	111.25(16) Si3—C21—H21B	109.48(29)
C20—Si3—C19	110.05(19) H21A—C21—H21B	109.42(46)
N2—Si3—C21	111.68(16) Si3—C21—H21C	109.43(32)
C20—Si3—C21	105.29(19) H21A—C21—H21C	109.49(42)
C19—Si3—C21	105.47(18) H21B—C21—H21C	109.57(41)
N3—Si4—C36	108.29(16) C23—C22—C27	117.84(33)
N3—Si4—C34	114.07(14) C23—C22—P2	124.24(27)
C36—Si4—C34	107.56(19) C27—C22—P2	117.85(25)
N3—Si4—C35	113.78(14) C22—C23—C24	120.70(35)
C36—Si4—C35	106.43(20) C22—C23—H23	119.63(40)
C34—Si4—C35	106.29(16) C24—C23—H23	119.67(44)
N4—Si5—C37	113.00(14) C25—C24—C23	120.38(44)
N4—Si5—C38	113.51(14) C25—C24—H24	119.81(45)
C37—Si5—C38	108.61(18) C23—C24—H24	119.81(41)
N4—Si5—C39	108.26(17) C26—C25—C24	119.72(43)
C37—Si5—C39	105.49(19) C26—C25—H25	120.19(42)
C38—Si5—C39	107.53(18) C24—C25—H25	120.09(46)
N4—Si6—C42	113.18(14) C25—C26—C27	120.58(39)
N4—Si6—C40	110.66(15) C25—C26—H26	119.80(45)
C42—Si6—C40	109.75(16) C27—C26—H26	119.62(43)
N4—Si6—C41	111.13(16) C26—C27—C22	120.72(33)
C42—Si6—C41	105.88(18) C26—C27—H27	119.67(37)
C40—Si6—C41	105.88(18) C22—C27—H27	119.61(32)
N2—N1—P1	114.92(19) C29—C28—C33	118.05(32)
N2—N1—Si1	115.67(19) C29—C28—P2	123.17(25)
P1—N1—Si1	129.20(16) C33—C28—P2	118.77(25)
N1—N2—Si2	117.34(19) C30—C29—C28	121.58(34)
N1—N2—Si3	118.34(19) C30—C29—H29	119.29(36)
Si2—N2—Si3	123.71(15) C28—C29—H29	119.13(34)
N4—N3—P2	114.76(17) C31—C30—C29	120.06(40)
N4—N3—Si4	115.28(19) C31—C30—H30	120.01(45)
P2—N3—Si4	129.71(16) C29—C30—H30	119.93(44)
N3—N4—Si5	117.72(19) C32—C31—C30	119.34(46)
N3—N4—Si6	118.15(19) C32—C31—H31	120.33(47)
Si5—N4—Si6	123.71(15) C30—C31—H31	120.33(46)
C6—C1—C2	118.64(33) C31—C32—C33	120.79(41)
C6—C1—P1	122.99(28) C31—C32—H32	119.56(45)
C2—C1—P1	118.31(25) C33—C32—H32	119.65(42)
C3—C2—C1	120.75(33) C32—C33—C28	120.16(33)
C3—C2—H2	119.59(37) C32—C33—H33	119.96(35)
C1—C2—H2	119.66(32) C28—C33—H33	119.88(34)
C4—C3—C2	120.08(39) Si4—C34—H34A	109.50(25)
C4—C3—H3	119.87(45) Si4—C34—H34B	109.43(30)
C2—C3—H3	120.05(43) H34A—C34—H34B	109.49(33)
C3—C4—C5	120.25(44) Si4—C34—H34C	109.42(27)
C3—C4—H4	119.91(44) H34A—C34—H34C	109.46(33)
C5—C4—H4	119.84(46) H34B—C34—H34C	109.52(36)
C4—C5—C6	120.38(44) Si4—C35—H35A	109.49(24)

C4—C5—H5	119.78(45) Si4—C35—H35B	109.50(25)
C6—C5—H5	119.84(41) H35A—C35—H35B	109.52(34)
C1—C6—C5	119.86(36) Si4—C35—H35C	109.51(27)
C1—C6—H6	120.01(41) H35A—C35—H35C	109.42(42)
C5—C6—H6	120.13(45) H35B—C35—H35C	109.41(37)
C8—C7—C12	119.21(36) Si4—C36—H36A	109.49(33)
C8—C7—P1	122.54(29) Si4—C36—H36B	109.50(32)
C12—C7—P1	118.25(28) H36A—C36—H36B	109.42(43)
C7—C8—C9	119.26(41) Si4—C36—H36C	109.45(31)
C7—C8—H8	120.35(42) H36A—C36—H36C	109.40(45)
C9—C8—H8	120.39(46) H36B—C36—H36C	109.56(42)
C10—C9—C8	121.07(51) Si5—C37—H37A	109.44(30)
C10—C9—H9	119.45(61) Si5—C37—H37B	109.42(31)
C8—C9—H9	119.48(47) H37A—C37—H37B	109.47(40)
C9—C10—C11	120.39(65) Si5—C37—H37C	109.49(25)
C9—C10—H10	119.75(63) H37A—C37—H37C	109.49(35)
C11—C10—H10	119.86(63) H37B—C37—H37C	109.52(36)
C10—C11—C12	119.82(55) Si5—C38—H38A	109.46(29)
C10—C11—H11	120.12(63) Si5—C38—H38B	109.43(26)
C12—C11—H11	120.06(54) H38A—C38—H38B	109.56(35)
C7—C12—C11	120.24(41) Si5—C38—H38C	109.39(27)
C7—C12—H12	119.82(41) H38A—C38—H38C	109.51(37)
C11—C12—H12	119.94(49) H38B—C38—H38C	109.48(31)
Si1—C13—H13A	109.54(32) Si5—C39—H39A	109.48(27)
Si1—C13—H13B	109.39(31) Si5—C39—H39B	109.53(28)
H13A—C13—H13B	109.43(46) H39A—C39—H39B	109.43(45)
Si1—C13—H13C	109.54(28) Si5—C39—H39C	109.41(27)
H13A—C13—H13C	109.44(37) H39A—C39—H39C	109.49(43)
H13B—C13—H13C	109.50(36) H39B—C39—H39C	109.49(43)
Si1—C14—H14A	109.44(28) Si6—C40—H40A	109.46(26)
Si1—C14—H14B	109.47(26) Si6—C40—H40B	109.40(27)
H14A—C14—H14B	109.50(36) H40A—C40—H40B	109.50(31)
Si1—C14—H14C	109.52(24) Si6—C40—H40C	109.41(27)
H14A—C14—H14C	109.46(41) H40A—C40—H40C	109.50(33)
H14B—C14—H14C	109.43(34) H40B—C40—H40C	109.56(35)
Si1—C15—H15A	109.51(36) Si6—C41—H41A	109.56(30)
Si1—C15—H15B	109.45(29) Si6—C41—H41B	109.44(31)
H15A—C15—H15B	109.47(37) H41A—C41—H41B	109.56(42)
Si1—C15—H15C	109.48(36) Si6—C41—H41C	109.52(29)
H15A—C15—H15C	109.42(46) H41A—C41—H41C	109.29(46)
H15B—C15—H15C	109.49(38) H41B—C41—H41C	109.46(41)
Si2—C16—H16A	109.46(32) Si6—C42—H42A	109.53(26)
Si2—C16—H16B	109.46(31) Si6—C42—H42B	109.46(24)
H16A—C16—H16B	109.43(42) H42A—C42—H42B	109.47(35)
Si2—C16—H16C	109.44(25) Si6—C42—H42C	109.52(26)
H16A—C16—H16C	109.47(35) H42A—C42—H42C	109.50(34)
H16B—C16—H16C	109.56(38) H42B—C42—H42C	109.34(34)

## 7.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von NCP(Ph)N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (12)

### 7.5.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

(12)	
Formel	P Si <sub>3</sub> N <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
M	381.68
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 9.2985(2) <i>b</i> = 13.9969(3) <i>c</i> = 17.0981(4) $\alpha$ = 90.0(0) ° $\beta$ = 90.94(0) ° $\gamma$ = 90.0(0) °
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2225.02(9)
Z	4
Berechnete Dichte	1.139 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.288
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
<i>T</i> , K	200
Zahl der gesammelte Reflexe	26064
Zahl der unabhängige Reflexe	5056 [R <sub>int</sub> = 0.057]
Zahl der beobachteten Reflexe	3703
<i>F</i> (000)	824
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	208
Goodness-of-Fit in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.03
Gütefaktoren R (I > 2 $\sigma$ I)	R1 = 0.0430; wR2 = 0.1089

### 7.5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
P	4e	0.70411(6)	0.10084(4)	0.07933(3)	0.0296(2)
Si1	4e	0.65549(6)	0.30917(4)	0.14385(3)	0.0306(2)
Si2	4e	0.67316(7)	0.28063(4)	-0.07778(3)	0.0348(2)
Si3	4e	0.97346(6)	0.25598(4)	0.00689(4)	0.0338(2)
N1	4e	0.71360(16)	0.22162(11)	0.07568(8)	0.0264(5)
N2	4e	0.78459(17)	0.25538(11)	0.00405(9)	0.0276(5)
N3	4e	0.9241(2)	0.04132(16)	0.19750(13)	0.0576(8)
C1	4e	0.8355(2)	0.06756(16)	0.15531(13)	0.0377(7)
C2	4e	0.5442(2)	0.07101(13)	0.13592(11)	0.0285(6)
C3	4e	0.4142(2)	0.06513(15)	0.09469(12)	0.0375(7)
C4	4e	0.2887(2)	0.03888(16)	0.13128(13)	0.0424(8)
C5	4e	0.2909(2)	0.01589(15)	0.20947(13)	0.0394(7)
C6	4e	0.4191(2)	0.01830(16)	0.25080(13)	0.0415(7)
C7	4e	0.5450(2)	0.04623(15)	0.21520(12)	0.0364(7)
C8	4e	0.7125(3)	0.27501(19)	0.24479(13)	0.0519(9)
C9	4e	0.4566(2)	0.32092(17)	0.13978(15)	0.0482(8)
C10	4e	0.7344(3)	0.42692(15)	0.11952(13)	0.0422(7)
C11	4e	0.5022(3)	0.2118(2)	-0.07376(14)	0.0557(9)
C12	4e	0.6252(3)	0.40998(18)	-0.08506(14)	0.0550(9)
C13	4e	0.7664(3)	0.24639(18)	-0.16897(13)	0.0512(9)
C14	4e	1.0403(3)	0.36049(18)	-0.05022(16)	0.0546(9)
C15	4e	1.0477(3)	0.14389(17)	-0.03585(15)	0.0490(8)
C16	4e	1.0448(2)	0.26722(18)	0.10883(15)	0.0482(8)

H3	4e	0.41160	0.07940	0.04040	0.0450
H4	4e	0.20070	0.03670	0.10230	0.0510
H5	4e	0.20450	-0.00150	0.23480	0.0470
H6	4e	0.42120	0.00060	0.30440	0.0500
H7	4e	0.63230	0.04860	0.24480	0.0440
H8A	4e	0.67130	0.21270	0.25780	0.0780
H8B	4e	0.67860	0.32310	0.28180	0.0780
H8C	4e	0.81770	0.27120	0.24790	0.0780
H9A	4e	0.41260	0.25930	0.15230	0.0720
H9B	4e	0.42610	0.34080	0.08710	0.0720
H9C	4e	0.42630	0.36890	0.17780	0.0720
H10A	4e	0.83960	0.42230	0.12120	0.0630
H10B	4e	0.70300	0.47460	0.15760	0.0630
H10C	4e	0.70230	0.44610	0.06690	0.0630
H11A	4e	0.52390	0.14340	-0.07010	0.0840
H11B	4e	0.44470	0.22410	-0.12120	0.0840
H11C	4e	0.44800	0.23160	-0.02780	0.0840
H12A	4e	0.57570	0.42980	-0.03760	0.0820
H12B	4e	0.56180	0.42010	-0.13060	0.0820
H12C	4e	0.71300	0.44790	-0.09080	0.0820
H13A	4e	0.79280	0.17870	-0.16650	0.0770
H13B	4e	0.85340	0.28520	-0.17440	0.0770
H13C	4e	0.70210	0.25730	-0.21410	0.0770
H14A	4e	1.00160	0.41960	-0.02820	0.0820
H14B	4e	1.00870	0.35440	-0.10500	0.0820
H14C	4e	1.14560	0.36220	-0.04740	0.0820
H15A	4e	1.01170	0.13650	-0.08970	0.0730
H15B	4e	1.01730	0.08900	-0.00460	0.0730
H15C	4e	1.15290	0.14730	-0.03570	0.0730
H16A	4e	1.00670	0.32550	0.13260	0.0720
H16B	4e	1.15000	0.27050	0.10810	0.0720
H16C	4e	1.01520	0.21160	0.13940	0.0720

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P	0.03085	0.02938	0.02859	-0.00002	0.00250	0.00007
Si1	0.03114	0.03303	0.02782	-0.00080	0.00364	-0.00496
Si2	0.04072	0.03864	0.02507	0.00011	-0.00079	0.00390
Si3	0.02833	0.03465	0.03848	-0.00174	0.00761	0.00230
N1	0.02746	0.02978	0.02209	-0.00184	0.00425	0.00030
N2	0.02940	0.03307	0.02059	-0.00138	0.00618	0.00353
N3	0.03530	0.07374	0.06382	0.00673	-0.00152	0.02276
C1	0.02921	0.04090	0.04306	0.00346	0.00633	0.00794
C2	0.02992	0.02523	0.03053	-0.00186	0.00113	0.00035
C3	0.03966	0.04015	0.03245	-0.00639	-0.00492	0.00716
C4	0.03362	0.04404	0.04923	-0.00558	-0.00767	0.00353
C5	0.03356	0.03729	0.04765	-0.00473	0.00942	-0.00074
C6	0.04310	0.04650	0.03486	-0.00347	0.00485	0.00731
C7	0.03193	0.04472	0.03260	-0.00227	-0.00267	0.00490
C8	0.06986	0.05536	0.03025	0.00135	-0.00025	-0.00944
C9	0.03729	0.04666	0.06110	0.00392	0.01196	-0.00772
C10	0.04764	0.03391	0.04520	-0.00598	0.00725	-0.00701
C11	0.04690	0.07990	0.03984	-0.01111	-0.01428	0.01240
C12	0.07306	0.04973	0.04198	0.01646	-0.00313	0.00747
C13	0.07680	0.04713	0.02987	-0.00240	0.00642	-0.00003
C14	0.04788	0.04960	0.06684	-0.01157	0.01413	0.01253
C15	0.04544	0.04526	0.05660	0.01375	0.01066	-0.00091
C16	0.03022	0.05888	0.05521			

### 7.5.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

P-N1	1.6941(16)	C8-H8A	0.9796
P-C1	1.829(2)	C8-H8B	0.9795
P-C2	1.8354(19)	C8-H8C	0.9802
Si1-N1	1.7812(16)	C9-H9A	0.9798
Si1-C8	1.860(2)	C9-H9B	0.9802
Si1-C9	1.8568(19)	C9-H9C	0.9793
Si1-C10	1.854(2)	C10-H10A	0.9803
Si2-N2	1.7631(17)	C10-H10B	0.9802
Si2-C11	1.861(3)	C10-H10C	0.9807
Si2-C12	1.868(3)	C11-H11A	0.9802
Si2-C13	1.859(2)	C11-H11B	0.9794
Si3-N2	1.7561(17)	C11-H11C	0.9805
Si3-C14	1.871(3)	C12-H12A	0.9796
Si3-C15	1.868(3)	C12-H12B	0.9792
Si3-C16	1.861(3)	C12-H12C	0.9800
N1-N2	1.478(2)	C13-H13A	0.9795
N3-C1	1.147(3)	C13-H13B	0.9801
C2-C3	1.392(3)	C13-H13C	0.9804
C2-C7	1.399(3)	C14-H14A	0.9799
C3-C4	1.383(3)	C14-H14B	0.9808
C4-C5	1.375(3)	C14-H14C	0.9798
C5-C6	1.376(3)	C15-H15A	0.9800
C6-C7	1.385(3)	C15-H15B	0.9801
C3-H3	0.9494	C15-H15C	0.9793
C4-H4	0.9501	C16-H16A	0.9802
C5-H5	0.9506	C16-H16B	0.9796
C6-H6	0.9492	C16-H16C	0.9797
C7-H7	0.9501		
N1-P-C1	104.22(9)	P-C2-C3	116.80(14)
N1-P-C2	106.83(8)	P-C2-C7	125.15(14)
C1-P-C2	96.03(9)	C3-C2-C7	117.83(17)
N1-Si1-C8	110.21(10)	C2-C3-C4	121.26(19)
N1-Si1-C9	110.43(9)	C3-C4-C5	120.19(18)
N1-Si1-C10	109.84(9)	C4-C5-C6	119.51(18)
C8-Si1-C9	109.04(12)	C5-C6-C7	120.8(2)
C8-Si1-C10	109.20(11)	C2-C7-C6	120.32(18)
C9-Si1-C10	108.08(11)	C2-C3-H3	119.39
N2-Si2-C11	110.99(10)	C4-C3-H3	119.35
N2-Si2-C12	112.56(10)	C3-C4-H4	119.90
N2-Si2-C13	109.74(10)	C5-C4-H4	119.90
C11-Si2-C12	107.52(13)	C4-C5-H5	120.25
C11-Si2-C13	107.93(12)	C6-C5-H5	120.25
C12-Si2-C13	107.94(11)	C5-C6-H6	119.56
N2-Si3-C14	109.27(10)	C7-C6-H6	119.60
N2-Si3-C15	111.16(10)	C2-C7-H7	119.89
N2-Si3-C16	111.54(9)	C6-C7-H7	119.79
C14-Si3-C15	108.94(12)	Si1-C8-H8A	109.45
C14-Si3-C16	107.84(11)	Si1-C8-H8B	109.45
C15-Si3-C16	108.00(11)	Si1-C8-H8C	109.47
P-N1-Si1	130.23(9)	H8A-C8-H8B	109.51
P-N1-N2	111.95(11)	H8A-C8-H8C	109.44
Si1-N1-N2	117.81(11)	H8B-C8-H8C	109.50
Si2-N2-Si3	126.54(9)	Si1-C9-H9A	109.45
Si2-N2-N1	117.19(11)	Si1-C9-H9B	109.43
Si3-N2-N1	116.01(11)	Si1-C9-H9C	109.45
P-C1-N3	173.3(2)	H9A-C9-H9B	109.58
H9A-C9-H9C	109.45	Si2-C13-H13C	109.46
H9B-C9-H9C	109.47	H13A-C13-H13B	109.48

Si1-C10-H10A	109.46	H13A-C13-H13B	109.50
Si1-C10-H10B	109.45	H13B-C13-H13C	109.44
Si1-C10-H10C	109.48	Si3-C14-H14A	109.42
H10A-C10-H10B	109.48	Si3-C14-H14B	109.49
H10A-C10-H10C	109.48	Si3-C14-H14C	109.49
H10B-C10-H10C	109.48	H14A-C14-H14B	109.52
Si2-C11-H11A	109.45	H14A-C14-H14C	109.48
Si2-C11-H11B	109.48	H14B-C14-H14C	109.43
Si2-C11-H11C	109.50	Si3-C15-H15A	109.48
H11A-C11-H11B	109.49	Si3-C15-H15B	109.48
H11A-C11-H11C	109.44	Si3-C15-H15C	109.49
H11B-C11-H11C	109.47	H15A-C15-H15B	109.41
Si2-C12-H12A	109.52	H15A-C15-H15C	109.48
Si2-C12-H12B	109.46	H15B-C15-H15C	109.50
Si2-C12-H12C	109.46	Si3-C16-H16A	109.44
H12A-C12-H12B	109.44	Si3-C16-H16B	109.43
H12A-C12-H12C	109.46	Si3-C16-H16C	109.48
H12B-C12-H12C	109.49	H16A-C16-H16B	109.52
Si2-C13-H13A	109.46	H16A-C16-H16C	109.48
Si2-C13-H13B	109.48	H16B-C16-H16C	109.47

## 7.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-Triazadiphosphol (19)

### 7.6.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

(19)	
Formel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> GaN <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
M	440.43
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 9.2029(7)$ $b = 12.3712(10)$ $c = 17.0941(13)$ $\alpha = 84.24(1)^\circ$ $\beta = 80.35(1)^\circ$ $\gamma = 85.89(1)^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1905.9(3)
Z	4
Berechnete Dichte	1.535 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.381
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
T, K	888
Zahl der gesammelte Reflexe	7428
Zahl der unabhängige Reflexe	3954 [R <sub>int</sub> = 0.044]
Zahl der beobachteten Reflexe	2944
F(000)	1008
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	325
Goodness-of-Fit in $F^2$	0.88
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0294; wR2 = 0.0681



## 7.6.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
Ga1	2i	-0.78137(5)	-0.17094(4)	0.34364(3)	0.0302(2)
Cl1	2i	-0.91839(15)	-0.18809(12)	0.25590(9)	0.0525(5)
Cl2	2i	-0.57520(13)	-0.26356(10)	0.31914(8)	0.0416(4)
Cl3	2i	-0.89753(19)	-0.20343(12)	0.46268(9)	0.0646(6)
P1	2i	-0.82585(13)	0.06978(9)	0.39863(8)	0.0295(4)
P2	2i	-0.57091(14)	0.13857(11)	0.29033(8)	0.0367(4)
Si1	2i	-0.82660(15)	0.37536(10)	0.33899(9)	0.0356(4)
Si2	2i	-0.62796(15)	0.28373(11)	0.47233(9)	0.0356(4)
N1	2i	-0.7141(4)	0.1697(3)	0.3621(2)	0.0283(11)
N2	2i	-0.7340(4)	0.2738(3)	0.3958(2)	0.0294(11)
N3	2i	-0.6076(4)	0.0140(3)	0.2894(2)	0.0322(12)
N4	2i	-0.7311(4)	-0.0179(3)	0.3420(2)	0.0280(11)
C1	2i	-1.0169(6)	0.3379(5)	0.3389(4)	0.0554(19)
C2	2i	-0.7280(8)	0.3900(5)	0.2350(4)	0.070(3)
C3	2i	-0.8325(7)	0.5046(4)	0.3858(4)	0.068(2)
C4	2i	-0.7394(7)	0.3541(6)	0.5532(4)	0.066(3)
C5	2i	-0.5735(8)	0.1427(5)	0.5095(4)	0.066(3)
C6	2i	-0.4585(6)	0.3557(5)	0.4305(4)	0.068(2)
Ga2	2i	-0.11047(5)	0.10357(4)	0.21178(3)	0.0298(2)
Cl4	2i	-0.19503(14)	0.05970(11)	0.33549(8)	0.0467(4)
Cl5	2i	0.12472(12)	0.11459(10)	0.18727(7)	0.0390(4)
Cl6	2i	-0.21888(17)	0.24725(12)	0.16259(11)	0.0657(6)
P3	2i	-0.26914(13)	-0.11540(9)	0.19686(7)	0.0268(4)
P4	2i	-0.14014(17)	-0.11194(13)	0.03152(8)	0.0503(5)
Si3	2i	-0.49905(13)	-0.23193(10)	0.06548(8)	0.0280(4)
Si4	2i	-0.23886(15)	-0.39324(11)	0.11995(9)	0.0377(5)
N5	2i	-0.2507(4)	-0.1727(3)	0.1113(2)	0.0286(12)
N6	2i	-0.3313(4)	-0.2651(3)	0.1030(2)	0.0263(11)
N7	2i	-0.1002(5)	-0.0149(4)	0.0787(2)	0.0484(17)
N8	2i	-0.1620(4)	-0.0175(3)	0.1571(2)	0.0318(12)
C7	2i	-0.4650(6)	-0.2258(5)	-0.0456(3)	0.0468(19)
C8	2i	-0.6314(5)	-0.3372(4)	0.1087(3)	0.0449(17)
C9	2i	-0.5717(5)	-0.0967(4)	0.0972(3)	0.0412(17)
C10	2i	-0.0382(7)	-0.3787(7)	0.0986(7)	0.129(5)
C11	2i	-0.2902(9)	-0.4848(5)	0.0526(4)	0.082(3)
C12	2i	-0.2908(11)	-0.4486(6)	0.2238(4)	0.115(4)
H1A	2i	-1.01450	0.26960	0.31410	0.0830
H1B	2i	-1.06840	0.39560	0.30860	0.0830
H1C	2i	-1.06910	0.32870	0.39380	0.0830
H2A	2i	-0.72580	0.32090	0.21130	0.1050
H2B	2i	-0.62680	0.41000	0.23460	0.1050
H2C	2i	-0.77940	0.44690	0.20400	0.1050
H3A	2i	-0.73150	0.52500	0.38580	0.1020
H3B	2i	-0.88450	0.49520	0.44070	0.1020
H3C	2i	-0.88440	0.56200	0.35550	0.1020
H4A	2i	-0.76810	0.42810	0.53290	0.0980
H4B	2i	-0.68150	0.35740	0.59600	0.0980
H4C	2i	-0.82820	0.31430	0.57400	0.0980
H5A	2i	-0.51360	0.10600	0.46590	0.1000
H5B	2i	-0.66220	0.10270	0.52970	0.1000
H5C	2i	-0.51590	0.14510	0.55260	0.1000
H6A	2i	-0.40110	0.31600	0.38770	0.1030
H6B	2i	-0.39910	0.35950	0.47250	0.1030
H6C	2i	-0.48570	0.42950	0.40920	0.1030
H7A	2i	-0.39490	-0.16990	-0.06700	0.0700
H7B	2i	-0.55820	-0.20750	-0.06570	0.0700
H7C	2i	-0.42390	-0.29660	-0.06240	0.0700
H8A	2i	-0.59210	-0.40820	0.09140	0.0670

H8B	2i	-0.72620	-0.31850	0.09040	0.0670
H8C	2i	-0.64560	-0.34030	0.16690	0.0670
H9A	2i	-0.50100	-0.04190	0.07420	0.0610
H9B	2i	-0.58640	-0.09910	0.15540	0.0610
H9C	2i	-0.66610	-0.07750	0.07850	0.0610
H10A	2i	-0.01060	-0.32990	0.13480	0.1930
H10B	2i	-0.01030	-0.34820	0.04340	0.1930
H10C	2i	0.01310	-0.45010	0.10630	0.1930
H11A	2i	-0.26110	-0.45500	-0.00270	0.1230
H11B	2i	-0.39720	-0.49190	0.06350	0.1230
H11C	2i	-0.23960	-0.55640	0.06100	0.1230
H12A	2i	-0.26310	-0.39910	0.25940	0.1730
H12B	2i	-0.23940	-0.52000	0.23210	0.1730
H12C	2i	-0.39770	-0.45640	0.23530	0.1730

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ga1	0.0311(3)	0.0244(3)	0.0359(3)	-0.0110(2)	-0.0020(3)	-0.0030(2)
Cl1	0.0458(7)	0.0480(8)	0.0733(10)	-0.0195(7)	-0.0305(8)	0.0010(6)
Cl2	0.0367(6)	0.0343(7)	0.0555(9)	-0.0150(6)	-0.0098(6)	0.0067(5)
Cl3	0.0849(11)	0.0511(9)	0.0482(9)	-0.0122(7)	0.0260(9)	-0.0152(8)
P1	0.0294(6)	0.0239(6)	0.0356(7)	-0.0108(5)	-0.0004(6)	-0.0034(5)
P2	0.0304(6)	0.0319(7)	0.0469(9)	-0.0104(6)	0.0021(6)	-0.0063(5)
Si1	0.0420(7)	0.0208(7)	0.0440(9)	0.0009(6)	-0.0080(7)	-0.0046(6)
Si2	0.0363(7)	0.0302(7)	0.0445(9)	-0.0130(6)	-0.0117(7)	-0.0041(6)
N1	0.0265(19)	0.027(2)	0.033(2)	-0.0106(18)	-0.0036(18)	-0.0040(16)
N2	0.035(2)	0.0176(19)	0.037(2)	-0.0106(17)	-0.0048(19)	-0.0015(16)
N3	0.027(2)	0.031(2)	0.039(2)	-0.0075(19)	-0.0032(19)	-0.0035(17)
N4	0.0290(19)	0.0215(19)	0.034(2)	-0.0085(17)	-0.0028(18)	-0.0028(16)
C1	0.052(3)	0.046(3)	0.070(4)	0.006(3)	-0.023(3)	0.000(3)
C2	0.087(5)	0.059(4)	0.055(4)	0.013(3)	0.005(4)	-0.004(4)
C3	0.082(4)	0.028(3)	0.099(5)	-0.015(3)	-0.027(4)	0.002(3)
C4	0.060(4)	0.082(5)	0.063(4)	-0.043(4)	-0.018(4)	0.009(3)
C5	0.110(5)	0.044(4)	0.058(4)	-0.003(3)	-0.049(4)	-0.010(4)
C6	0.048(3)	0.071(4)	0.092(5)	-0.007(4)	-0.018(4)	-0.026(3)
Ga2	0.0310(3)	0.0263(3)	0.0352(3)	-0.0039(2)	-0.0099(2)	-0.0105(2)
Cl4	0.0475(7)	0.0555(8)	0.0365(7)	-0.0102(6)	0.0034(6)	-0.0154(6)
Cl5	0.0320(6)	0.0495(8)	0.0375(7)	-0.0054(6)	-0.0054(6)	-0.0144(6)
Cl6	0.0646(9)	0.0379(8)	0.1016(13)	0.0086(8)	-0.0426(9)	-0.0023(7)
P3	0.0290(6)	0.0249(6)	0.0275(7)	-0.0031(5)	-0.0033(5)	-0.0100(5)
P4	0.0652(9)	0.0606(10)	0.0285(8)	-0.0092(7)	0.0026(7)	-0.0440(8)
Si3	0.0259(6)	0.0301(7)	0.0295(7)	-0.0046(6)	-0.0052(6)	-0.0065(5)
Si4	0.0373(7)	0.0340(8)	0.0441(9)	-0.0155(7)	-0.0105(7)	0.0079(6)
N5	0.033(2)	0.029(2)	0.026(2)	-0.0045(17)	-0.0034(18)	-0.0173(17)
N6	0.0279(19)	0.022(2)	0.031(2)	-0.0083(17)	-0.0039(18)	-0.0087(16)
N7	0.062(3)	0.057(3)	0.030(3)	-0.002(2)	-0.005(2)	-0.037(2)
N8	0.039(2)	0.034(2)	0.025(2)	-0.0010(18)	-0.0078(19)	-0.0154(18)
C7	0.050(3)	0.062(4)	0.030(3)	-0.006(3)	-0.006(3)	-0.012(3)
C8	0.037(3)	0.049(3)	0.052(3)	-0.015(3)	-0.004(3)	-0.017(2)
C9	0.038(3)	0.037(3)	0.046(3)	0.002(2)	-0.005(3)	0.004(2)
C10	0.037(4)	0.090(6)	0.266(13)	-0.058(7)	-0.023(6)	0.014(4)
C11	0.130(6)	0.034(3)	0.095(6)	-0.023(4)	-0.055(5)	0.012(4)
C12	0.197(9)	0.077(5)	0.051(5)	0.006(4)	-0.011(6)	0.087(6)

### 7.6.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

P-N1	1.6941(16)	C8-H8A	0.9796
P-C1	1.829(2)	C8-H8B	0.9795
P-C2	1.8354(19)	C8-H8C	0.9802
Si1-N1	1.7812(16)	C9-H9A	0.9798
Si1-C8	1.860(2)	C9-H9B	0.9802
Si1-C9	1.8568(19)	C9-H9C	0.9793
Si1-C10	1.854(2)	C10-H10A	0.9803
Si2-N2	1.7631(17)	C10-H10B	0.9802
Si2-C11	1.861(3)	C10-H10C	0.9807
Si2-C12	1.868(3)	C11-H11A	0.9802
Si2-C13	1.859(2)	C11-H11B	0.9794
Si3-N2	1.7561(17)	C11-H11C	0.9805
Si3-C14	1.871(3)	C12-H12A	0.9796
Si3-C15	1.868(3)	C12-H12B	0.9792
Si3-C16	1.861(3)	C12-H12C	0.9800
N1-N2	1.478(2)	C13-H13A	0.9795
N3-C1	1.147(3)	C13-H13B	0.9801
C2-C3	1.392(3)	C13-H13C	0.9804
C2-C7	1.399(3)	C14-H14A	0.9799
C3-C4	1.383(3)	C14-H14B	0.9808
C4-C5	1.375(3)	C14-H14C	0.9798
C5-C6	1.376(3)	C15-H15A	0.9800
C6-C7	1.385(3)	C15-H15B	0.9801
C3-H3	0.9494	C15-H15C	0.9793
C4-H4	0.9501	C16-H16A	0.9802
C5-H5	0.9506	C16-H16B	0.9796
C6-H6	0.9492	C16-H16C	0.9797
C7-H7	0.9501		
N1-P-C1	104.22(9)	P-C2-C3	116.80(14)
N1-P-C2	106.83(8)	P-C2-C7	125.15(14)
C1-P-C2	96.03(9)	C3-C2-C7	117.83(17)
N1-Si1-C8	110.21(10)	C2-C3-C4	121.26(19)
N1-Si1-C9	110.43(9)	C3-C4-C5	120.19(18)
N1-Si1-C10	109.84(9)	C4-C5-C6	119.51(18)
C8-Si1-C9	109.04(12)	C5-C6-C7	120.8(2)
C8-Si1-C10	109.20(11)	C2-C7-C6	120.32(18)
C9-Si1-C10	108.08(11)	C2-C3-H3	119.39
N2-Si2-C11	110.99(10)	C4-C3-H3	119.35
N2-Si2-C12	112.56(10)	C3-C4-H4	119.90
N2-Si2-C13	109.74(10)	C5-C4-H4	119.90
C11-Si2-C12	107.52(13)	C4-C5-H5	120.25
C11-Si2-C13	107.93(12)	C6-C5-H5	120.25
C12-Si2-C13	107.94(11)	C5-C6-H6	119.56
N2-Si3-C14	109.27(10)	C7-C6-H6	119.60
N2-Si3-C15	111.16(10)	C2-C7-H7	119.89
N2-Si3-C16	111.54(9)	C6-C7-H7	119.79
C14-Si3-C15	108.94(12)	Si1-C8-H8A	109.45
C14-Si3-C16	107.84(11)	Si1-C8-H8B	109.45
C15-Si3-C16	108.00(11)	Si1-C8-H8C	109.47
P-N1-Si1	130.23(9)	H8A-C8-H8B	109.51
P-N1-N2	111.95(11)	H8A-C8-H8C	109.44
Si1-N1-N2	117.81(11)	H8B-C8-H8C	109.50
Si2-N2-Si3	126.54(9)	Si1-C9-H9A	109.45
Si2-N2-N1	117.19(11)	Si1-C9-H9B	109.43
Si3-N2-N1	116.01(11)	Si1-C9-H9C	109.45
P-C1-N3	173.3(2)	H9A-C9-H9B	109.58

## 7.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse von (S)P(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> (28)

### 7.7.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	(28)
Formel	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>9</sub> P <sub>2</sub> SSi <sub>3</sub>
M	593.85
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 9.0514(1) <i>b</i> = 18.2759(3) <i>c</i> = 18.7805(3) $\alpha$ = 90.0(0) ° $\beta$ = 96.4276(8) ° $\gamma$ = 90.0(0) °
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3087.19(8)
Z	4
Berechnete Dichte	1.278 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.353
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
<i>T</i> , K	200
Zahl der gesammelte Reflexe	36065
Zahl der unabhängige Reflexe	6983 [R <sub>int</sub> = 0.092]
Zahl der beobachteten Reflexe	5381
<i>F</i> (000)	1256
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	325
Goodness-of-Fit in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.04
Gütefaktoren R (I > 2 $\sigma$ I)	R1 = 0.0469; wR2 = 0.1308

### 7.7.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	x	y	z	U(eq)
S	0.25031(8)	0.14259(4)	0.49615(3)	0.0395(2)
P1	0.25074(7)	0.18752(3)	0.40314(3)	0.0293(2)
P2	0.33481(6)	0.07290(3)	0.31198(3)	0.0242(2)
Si1	0.25851(7)	0.15665(4)	0.17420(3)	0.0324(2)
Si2	0.56833(7)	0.00225(4)	0.17517(3)	0.0303(2)
Si3	0.24032(7)	-0.04999(4)	0.14706(3)	0.0308(2)
N1	0.1052(3)	0.24659(14)	0.38277(12)	0.0499(8)
N2	0.0377(3)	0.26593(14)	0.43319(14)	0.0519(8)
N3	-0.0332(3)	0.28366(19)	0.47626(17)	0.0778(13)
N4	0.3955(3)	0.24755(12)	0.40095(11)	0.0433(7)
N5	0.4879(3)	0.25200(12)	0.45369(12)	0.0425(7)
N6	0.5787(3)	0.26050(18)	0.49887(16)	0.0713(11)
N7	0.2423(2)	0.14266(11)	0.33069(10)	0.0296(6)
N8	0.3293(2)	0.07697(10)	0.22330(9)	0.0249(5)
N9	0.3780(2)	0.01144(10)	0.18650(9)	0.0262(5)
C1	0.5225(2)	0.07808(12)	0.35513(11)	0.0273(6)
C2	0.6154(3)	0.13092(13)	0.33053(12)	0.0329(7)
C3	0.7575(3)	0.14180(14)	0.36458(13)	0.0372(8)
C4	0.8069(3)	0.10074(15)	0.42449(13)	0.0375(8)
C5	0.7147(3)	0.04984(14)	0.45056(12)	0.0362(7)
C6	0.5730(3)	0.03782(14)	0.41605(11)	0.0320(7)
C7	0.2531(3)	-0.00992(13)	0.34090(11)	0.0283(7)
C8	0.3268(3)	-0.07682(13)	0.34608(13)	0.0358(8)
C9	0.2565(4)	-0.13845(15)	0.36996(14)	0.0476(9)

C10	0.1133(4)	-0.13345(17)	0.38792(13)	0.0500(10)
C11	0.0384(3)	-0.06771(16)	0.38250(13)	0.0427(9)
C12	0.1073(3)	-0.00576(15)	0.35947(12)	0.0352(7)
C13	0.0603(3)	0.17648(18)	0.18557(17)	0.0543(10)
C14	0.3703(3)	0.24032(15)	0.19885(15)	0.0471(9)
C15	0.2718(4)	0.13814(17)	0.07822(14)	0.0504(10)
C16	0.6560(3)	0.09100(16)	0.15497(15)	0.0444(9)
C17	0.5847(3)	-0.05883(16)	0.09663(14)	0.0449(9)
C18	0.6804(3)	-0.04408(16)	0.25156(14)	0.0427(9)
C19	0.0540(3)	-0.0262(2)	0.17126(16)	0.0539(10)
C20	0.2207(3)	-0.05090(16)	0.04646(13)	0.0470(9)
C21	0.2878(4)	-0.14576(15)	0.17659(14)	0.0465(9)

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
S	0.0496(4)	0.0370(4)	0.0331(3)	0.0017(3)	0.0103(3)	-0.0034(3)
P1	0.0329(3)	0.0240(3)	0.0311(3)	-0.0014(2)	0.0042(2)	0.0017(2)
P2	0.0251(3)	0.0236(3)	0.0240(3)	0.0011(2)	0.0026(2)	-0.0011(2)
Si1	0.0364(4)	0.0273(3)	0.0325(3)	0.0060(3)	-0.0008(3)	0.0021(3)
Si2	0.0272(3)	0.0335(4)	0.0314(3)	0.0014(3)	0.0080(3)	0.0010(3)
Si3	0.0319(3)	0.0318(4)	0.0288(3)	-0.0030(3)	0.0042(3)	-0.0054(3)
N1	0.0549(14)	0.0477(15)	0.0463(13)	-0.0049(11)	0.0022(11)	0.0244(12)
N2	0.0424(13)	0.0498(15)	0.0597(15)	-0.0214(12)	-0.0105(12)	0.0157(11)
N3	0.0598(17)	0.097(3)	0.0749(19)	-0.0314(18)	0.0003(15)	0.0350(17)
N4	0.0523(13)	0.0380(13)	0.0386(12)	0.0007(9)	0.0012(10)	-0.0168(10)
N5	0.0450(13)	0.0343(12)	0.0483(13)	-0.0003(10)	0.0062(11)	-0.0086(10)
N6	0.0606(17)	0.078(2)	0.0698(18)	0.0032(16)	-0.0172(15)	-0.0214(15)
N7	0.0308(10)	0.0272(10)	0.0306(10)	-0.0019(8)	0.0031(8)	0.0018(8)
N8	0.0284(9)	0.0221(9)	0.0240(8)	0.0007(7)	0.0022(7)	0.0020(7)
N9	0.0265(9)	0.0242(9)	0.0282(9)	-0.0021(7)	0.0043(7)	0.0000(7)
C1	0.0274(11)	0.0277(12)	0.0266(10)	-0.0012(9)	0.0019(9)	0.0007(9)
C2	0.0343(13)	0.0317(13)	0.0319(11)	0.0045(10)	0.0007(10)	0.0028(10)
C3	0.0317(13)	0.0360(14)	0.0436(14)	0.0003(11)	0.0029(10)	-0.0076(10)
C4	0.0286(12)	0.0457(15)	0.0367(12)	-0.0060(11)	-0.0024(10)	-0.0011(11)
C5	0.0364(13)	0.0416(14)	0.0291(11)	0.0016(10)	-0.0034(10)	0.0015(11)
C6	0.0341(12)	0.0358(13)	0.0261(11)	0.0031(10)	0.0028(9)	-0.0025(10)
C7	0.0317(12)	0.0308(12)	0.0226(10)	0.0009(9)	0.0035(9)	-0.0042(9)
C8	0.0451(14)	0.0295(13)	0.0341(12)	0.0019(10)	0.0105(10)	0.0012(11)
C9	0.077(2)	0.0264(14)	0.0407(14)	0.0019(11)	0.0117(14)	-0.0035(13)
C10	0.073(2)	0.0450(17)	0.0328(13)	0.0009(11)	0.0088(13)	-0.0311(15)
C11	0.0413(14)	0.0510(17)	0.0364(13)	0.0032(12)	0.0069(11)	-0.0175(13)
C12	0.0322(13)	0.0416(14)	0.0315(11)	0.0052(10)	0.0020(9)	-0.0072(10)
C13	0.0448(16)	0.0535(19)	0.0622(18)	0.0101(15)	-0.0040(14)	0.0144(14)
C14	0.0636(18)	0.0303(14)	0.0462(15)	0.0084(11)	0.0010(13)	-0.0042(12)
C15	0.070(2)	0.0474(17)	0.0325(13)	0.0108(12)	0.0004(13)	0.0028(14)
C16	0.0343(13)	0.0488(17)	0.0521(15)	0.0028(13)	0.0142(12)	-0.0080(12)
C17	0.0453(15)	0.0502(17)	0.0418(14)	-0.0044(12)	0.0158(12)	0.0050(13)
C18	0.0340(13)	0.0534(17)	0.0416(14)	0.0039(12)	0.0078(11)	0.0107(12)
C19	0.0314(14)	0.075(2)	0.0553(17)	-0.0210(15)	0.0055(12)	-0.0091(14)
C20	0.0584(17)	0.0492(17)	0.0325(13)	-0.0016(12)	0.0009(12)	-0.0133(14)
C21	0.0664(19)	0.0324(14)	0.0401(14)	-0.0014(11)	0.0029(13)	-0.0108(13)

### 7.7.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

S-P1	1.9305(8)	C3-C4	1.384(4)
P1-N1	1.713(3)	C4-C5	1.376(4)
P1-N4	1.713(3)	C5-C6	1.388(4)
P1-N7	1.583(2)	C7-C8	1.391(3)
P2-N7	1.586(2)	C7-C12	1.404(4)
P2-N8	1.6623(18)	C8-C9	1.392(4)
P2-C1	1.801(2)	C9-C10	1.378(5)
P2-C7	1.795(2)	C10-C11	1.378(4)
Si1-N8	1.8025(19)	C11-C12	1.385(4)
Si1-C13	1.866(3)	C2-H2	0.9497
Si1-C14	1.863(3)	C3-H3	0.9503
Si1-C15	1.851(3)	C4-H4	0.9497
Si2-N9	1.7673(19)	C5-H5	0.9498
Si2-C16	1.863(3)	C6-H6	0.9506
Si2-C17	1.869(3)	C8-H8	0.9504
Si2-C18	1.865(3)	C9-H9	0.9495
Si3-N9	1.7763(19)	C10-H10	0.9508
Si3-C19	1.847(3)	C11-H11	0.9502
Si3-C20	1.878(2)	C12-H12	0.9492
Si3-C21	1.871(3)	C13-H13A	0.9796
N1-N2	1.235(4)	C13-H13B	0.9791
N2-N3	1.135(4)	C13-H13C	0.9799
N4-N5	1.225(3)	C14-H14A	0.9795
N5-N6	1.124(4)	C14-H14B	0.9798
N8-N9	1.475(3)	C14-H14C	0.9797
S-P1-N1	113.00(9)	C19-Si3-C21	109.45(16)
S-P1-N4	111.91(8)	C20-Si3-C21	106.41(12)
S-P1-N7	123.55(8)	P1-N1-N2	116.3(2)
N1-P1-N4	99.33(12)	N1-N2-N3	175.2(3)
N1-P1-N7	99.93(11)	P1-N4-N5	118.54(19)
N4-P1-N7	105.93(10)	N4-N5-N6	174.0(3)
N7-P2-N8	103.22(10)	P1-N7-P2	129.11(13)
N7-P2-C1	110.66(10)	P2-N8-Si1	121.18(11)
N7-P2-C7	111.41(11)	P2-N8-N9	117.14(13)
N8-P2-C1	111.68(9)	Si1-N8-N9	121.61(12)
N8-P2-C7	111.94(10)	Si2-N9-Si3	122.52(11)
C1-P2-C7	107.94(11)	Si2-N9-N8	118.70(13)
N8-Si1-C13	112.93(12)	Si3-N9-N8	118.44(13)
N8-Si1-C14	112.57(11)	P2-C1-C2	117.47(17)
N8-Si1-C15	107.00(12)	P2-C1-C6	123.22(17)

## 7.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse von [(S)P(N<sub>3</sub>)NP(Ph)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (30)

### 7.8.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

(30)	
Formel	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> N <sub>12</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
M	957.29
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 11.6491(3) <i>b</i> = 13.8277(4) <i>c</i> = 15.1723(5) $\alpha$ = 90.0(0)° $\beta$ = 95.78(1)° $\gamma$ = 90.0(0)°
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2431.5(12)
Z	2
Berechnete Dichte	1.308 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.381
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , Å	0.71073
<i>T</i> , K	200
Zahl der gesammelte Reflexe	5520
Zahl der unabhängige Reflexe	2807 [R <sub>int</sub> = 0.080]
Zahl der beobachteten Reflexe	3880
<i>F</i> (000)	1008
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-97, SHELXS-97
Anzahl der Parameter	262
Goodness-of-Fit in <i>F</i> <sup>2</sup>	1.02
Gütefaktoren <i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ <i>I</i> )	R1 = 0.0558; wR2 = 0.1364

### 7.8.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
S	4 <i>e</i>	0.25457(8)	0.67674(7)	0.47131(6)	0.0445(3)
P1	4 <i>e</i>	0.41677(6)	0.64455(6)	0.48596(5)	0.0230(2)
P2	4 <i>e</i>	0.42875(6)	0.46755(5)	0.37957(5)	0.0200(2)
Si1	4 <i>e</i>	0.49342(8)	0.80031(6)	0.67906(6)	0.0302(3)
Si2	4 <i>e</i>	0.31342(7)	0.64078(7)	0.71369(6)	0.0283(3)
N1	4 <i>e</i>	0.4700(2)	0.56394(18)	0.42786(15)	0.0226(7)
N2	4 <i>e</i>	0.47256(19)	0.62116(17)	0.59191(15)	0.0209(7)
N3	4 <i>e</i>	0.4359(2)	0.68226(17)	0.66260(15)	0.0225(7)
N4	4 <i>e</i>	0.4962(3)	0.7470(2)	0.4652(2)	0.0446(10)
N5	4 <i>e</i>	0.4566(3)	0.7997(3)	0.4157(2)	0.0545(12)
N6	4 <i>e</i>	0.4272(5)	0.8623(4)	0.3642(4)	0.103(2)
C1	4 <i>e</i>	0.4225(2)	0.4867(2)	0.26148(18)	0.0240(9)
C2	4 <i>e</i>	0.4582(3)	0.5755(2)	0.2318(2)	0.0300(10)
H2	4 <i>e</i>	0.49260	0.62160	0.27280	0.0360
C3	4 <i>e</i>	0.4436(3)	0.5972(3)	0.1414(2)	0.0428(11)
H3	4 <i>e</i>	0.46930	0.65760	0.12090	0.0510
C4	4 <i>e</i>	0.3924(3)	0.5318(3)	0.0824(2)	0.0480(13)
H4	4 <i>e</i>	0.38200	0.54730	0.02110	0.0580
C5	4 <i>e</i>	0.3558(3)	0.4435(3)	0.1111(2)	0.0473(13)

H5	4e	0.32040	0.39850	0.06950	0.0570
C6	4e	0.3705(3)	0.4202(3)	0.2002(2)	0.0348(11)
H6	4e	0.34540	0.35920	0.21990	0.0420
C7	4e	0.2857(2)	0.4280(2)	0.4000(2)	0.0262(9)
C8	4e	0.1908(3)	0.4512(3)	0.3409(3)	0.0421(11)
H8	4e	0.20110	0.48600	0.28830	0.0510
C9	4e	0.0809(3)	0.4237(3)	0.3586(3)	0.0514(13)
H9	4e	0.01650	0.43890	0.31740	0.0620
C10	4e	0.0643(3)	0.3748(3)	0.4347(3)	0.0487(14)
H10	4e	-0.01140	0.35730	0.44670	0.0580
C11	4e	0.1570(3)	0.3512(3)	0.4935(2)	0.0465(14)
H11	4e	0.14560	0.31660	0.54600	0.0560
C12	4e	0.2683(3)	0.3777(3)	0.4765(2)	0.0366(10)
H12	4e	0.33240	0.36120	0.51750	0.0440
C13	4e	0.6461(3)	0.8111(3)	0.6541(3)	0.0434(12)
H13A	4e	0.65100	0.79770	0.59110	0.0650
H13B	4e	0.69380	0.76450	0.69000	0.0650
H13C	4e	0.67400	0.87680	0.66790	0.0650
C14	4e	0.4059(4)	0.8960(3)	0.6168(3)	0.0515(16)
H14A	4e	0.32540	0.89120	0.63000	0.0770
H14B	4e	0.40980	0.88720	0.55310	0.0770
H14C	4e	0.43640	0.95990	0.63470	0.0770
C15	4e	0.4889(3)	0.8258(3)	0.7994(2)	0.0418(12)
H15A	4e	0.40910	0.82100	0.81430	0.0620
H15B	4e	0.51830	0.89110	0.81280	0.0620
H15C	4e	0.53690	0.77860	0.83440	0.0620
C16	4e	0.1987(3)	0.7359(3)	0.7043(3)	0.0444(11)
H16A	4e	0.17820	0.75170	0.64180	0.0670
H16B	4e	0.22750	0.79400	0.73630	0.0670
H16C	4e	0.13040	0.71180	0.73010	0.0670
C17	4e	0.3441(3)	0.6155(3)	0.8348(2)	0.0411(11)
H17A	4e	0.40410	0.56580	0.84400	0.0610
H17B	4e	0.27370	0.59250	0.85830	0.0610
H17C	4e	0.37070	0.67480	0.86570	0.0610
C18	4e	0.2586(3)	0.5251(2)	0.6635(2)	0.0357(11)
H18A	4e	0.32020	0.47660	0.66960	0.0530
H18B	4e	0.23350	0.53520	0.60060	0.0530
H18C	4e	0.19320	0.50250	0.69390	0.0530

---



Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
S	0.0371(5)	0.0511(6)	0.0437(5)	0.0101(4)	-0.0040(4)	-0.0032(5)
P1	0.0249(4)	0.0217(4)	0.0221(4)	0.0017(3)	0.0007(3)	0.0001(3)
P2	0.0188(4)	0.0227(4)	0.0186(4)	0.0002(3)	0.0022(3)	-0.0002(3)
Si1	0.0329(5)	0.0247(5)	0.0335(5)	-0.0036(4)	0.0059(4)	-0.0069(4)
Si2	0.0246(4)	0.0308(5)	0.0305(5)	-0.0007(4)	0.0082(3)	-0.0049(4)
N1	0.0257(12)	0.0226(13)	0.0195(12)	0.001(1)	0.0022(9)	0.0005(10)
N2	0.0205(12)	0.0229(13)	0.0193(12)	0.0027(10)	0.0018(9)	-0.0034(10)
N3	0.0242(12)	0.0213(13)	0.0227(12)	0.0006(10)	0.0058(9)	-0.0055(10)
N4	0.069(2)	0.0275(17)	0.0384(17)	-0.0144(15)	0.0109(15)	-0.0014(14)
N5	0.057(2)	0.043(2)	0.059(2)	0.0088(17)	-0.0159(17)	-0.0120(19)
N6	0.116(4)	0.086(4)	0.103(4)	-0.004(3)	-0.012(3)	0.053(3)
C1	0.0240(15)	0.0299(17)	0.0176(13)	0.0016(12)	0.0001(11)	0.0003(13)
C2	0.0302(16)	0.0344(18)	0.0254(16)	0.0010(14)	0.0021(12)	0.0030(14)
C3	0.049(2)	0.048(2)	0.0330(19)	0.0064(17)	0.0114(16)	0.0175(17)
C4	0.053(2)	0.069(3)	0.0210(17)	0.010(2)	-0.0009(15)	0.0027(19)
C5	0.053(2)	0.061(3)	0.0255(18)	0.001(2)	-0.0073(15)	-0.0082(18)
C6	0.0393(19)	0.036(2)	0.0282(17)	-0.0002(15)	-0.0010(14)	-0.0039(15)
C7	0.0213(15)	0.0255(16)	0.0327(16)	-0.0024(12)	0.0071(12)	-0.0045(14)
C8	0.0247(17)	0.041(2)	0.060(2)	-0.0016(15)	0.0006(15)	0.0157(19)
C9	0.0220(17)	0.051(2)	0.080(3)	-0.0025(16)	-0.0011(17)	0.009(2)
C10	0.0289(19)	0.047(2)	0.073(3)	-0.0130(16)	0.0191(18)	-0.012(2)
C11	0.044(2)	0.062(3)	0.0362(19)	-0.0198(19)	0.0166(16)	-0.0047(19)
C12	0.0321(17)	0.051(2)	0.0273(17)	-0.0093(15)	0.0057(13)	-0.0026(16)
C13	0.041(2)	0.038(2)	0.053(2)	-0.0161(16)	0.0135(16)	-0.0132(18)
C14	0.063(3)	0.028(2)	0.063(3)	0.0024(18)	0.004(2)	0.0011(19)
C15	0.044(2)	0.040(2)	0.042(2)	-0.0074(16)	0.0071(16)	-0.0165(17)
C16	0.0325(18)	0.047(2)	0.055(2)	0.0053(16)	0.0110(16)	-0.0106(19)
C17	0.047(2)	0.047(2)	0.0317(18)	-0.0039(17)	0.0161(15)	-0.0024(16)
C18	0.0317(17)	0.0349(19)	0.0418(19)	-0.0087(14)	0.0107(14)	-0.0027(16)

### 7.8.3 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

S—P1	1.932(1)	C6—H6	0.951(4)
P1—N1	1.586(3)	C7—C12	1.385(5)
P1—N2	1.703(2)	C7—C8	1.389(5)
P1—N4	1.738(3)	C8—C9	1.387(5)
P2—N1	1.573(3)	C8—H8	0.950(4)
P2—N2 <sup>i</sup>	1.707(2)	C9—C10	1.368(6)
P2—C1	1.805(3)	C9—H9	0.950(4)
P2—C7	1.810(3)	C10—C11	1.369(5)
Si1—N3	1.773(2)	C10—H10	0.950(4)
Si1—C13	1.861(4)	C11—C12	1.396(5)
Si1—C15	1.865(3)	C11—H11	0.950(3)
Si1—C14	1.868(4)	C12—H12	0.950(3)
Si2—N3	1.786(3)	C13—H13A	0.981(5)
Si2—C18	1.857(3)	C13—H13B	0.980(4)
Si2—C16	1.870(4)	C13—H13C	0.980(4)
Si2—C17	1.869(3)	C14—H14A	0.981(5)
N2—N3	1.462(3)	C14—H14B	0.980(5)
N2—P2 <sup>i</sup>	1.707(2)	C14—H14C	0.980(4)
N4—N5	1.113(5)	C15—H15A	0.981(4)
N5—N6	1.193(7)	C15—H15B	0.980(4)
C1—C2	1.386(4)	C15—H15C	0.980(4)
C1—C6	1.401(4)	C16—H16A	0.979(4)
C2—C3	1.398(4)	C16—H16B	0.980(4)
C2—H2	0.951(3)	C16—H16C	0.980(4)
C3—C4	1.367(5)	C17—H17A	0.980(4)

C3—H3	0.950(4)	C17—H17B	0.980(4)
C4—C5	1.378(6)	C17—H17C	0.979(4)
C4—H4	0.950(3)	C18—H18A	0.980(3)
C5—C6	1.383(4)	C18—H18B	0.980(3)
C5—H5	0.950(4)	C18—H18C	0.981(3)
N1—P1—N2	104.94(12)	C8—C7—P2	120.42(21)
N1—P1—N4	103.13(14)	C9—C8—C7	120.11(31)
N2—P1—N4	99.57(13)	C9—C8—H8	119.90(38)
N1—P1—S	122.05(10)	C7—C8—H8	119.98(40)
N2—P1—S	115.35(9)	C10—C9—C8	120.68(37)
N4—P1—S	108.88(12)	C10—C9—H9	119.67(43)
N1—P2—N2 <sup>i</sup>	108.94(13)	C8—C9—H9	119.65(35)
N1—P2—C1	108.54(13)	C9—C10—C11	119.89(38)
N2 <sup>i</sup> —P2—C1	108.41(12)	C9—C10—H10	120.03(39)
N1—P2—C7	114.82(13)	C11—C10—H10	120.07(35)
N2 <sup>i</sup> —P2—C7	110.34(11)	C10—C11—C12	120.22(32)
C1—P2—C7	105.57(13)	C10—C11—H11	119.92(34)
N3—Si1—C13	113.61(15)	C12—C11—H11	119.86(33)
N3—Si1—C15	105.33(15)	C7—C12—C11	120.23(30)
C13—Si1—C15	107.80(18)	C7—C12—H12	119.83(31)
N3—Si1—C14	113.69(15)	C11—C12—H12	119.95(34)
C13—Si1—C14	108.93(19)	Si1—C13—H13A	109.49(29)
C15—Si1—C14	107.06(18)	Si1—C13—H13B	109.53(27)
N3—Si2—C18	110.83(13)	H13A—C13—H13B	109.40(42)
N3—Si2—C16	109.70(14)	Si1—C13—H13C	109.50(28)
C18—Si2—C16	111.16(16)	H13A—C13—H13C	109.43(41)
N3—Si2—C17	113.88(13)	H13B—C13—H13C	109.48(40)
C18—Si2—C17	105.42(15)	Si1—C14—H14A	109.47(34)
C16—Si2—C17	105.72(18)	Si1—C14—H14B	109.50(33)
P2—N1—P1	137.44(17)	H14A—C14—H14B	109.47(44)
N3—N2—P1	118.08(17)	Si1—C14—H14C	109.52(31)
N3—N2—P2 <sup>i</sup>	117.92(17)	H14A—C14—H14C	109.37(43)
P1—N2—P2 <sup>i</sup>	123.99(14)	H14B—C14—H14C	109.49(42)
N2—N3—Si1	120.08(17)	Si1—C15—H15A	109.49(24)
N2—N3—Si2	115.97(17)	Si1—C15—H15B	109.48(25)
Si1—N3—Si2	122.81(14)	H15A—C15—H15B	109.52(35)
N5—N4—P1	117.65(29)	Si1—C15—H15C	109.49(23)
N4—N5—N6	171.66(47)	H15A—C15—H15C	109.41(34)
C2—C1—C6	119.31(28)	H15B—C15—H15C	109.44(39)
C2—C1—P2	117.96(21)	Si2—C16—H16A	109.48(30)
C6—C1—P2	122.26(21)	Si2—C16—H16B	109.41(30)
C1—C2—C3	119.88(28)	H16A—C16—H16B	109.56(42)
C1—C2—H2	120.13(28)	Si2—C16—H16C	109.46(27)
C3—C2—H2	119.99(30)	H16A—C16—H16C	109.52(40)
C4—C3—C2	120.18(28)	H16B—C16—H16C	109.39(36)
C4—C3—H3	119.90(39)	Si2—C17—H17A	109.52(25)
C2—C3—H3	119.92(32)	Si2—C17—H17B	109.53(24)
C3—C4—C5	120.52(37)	H17A—C17—H17B	109.37(34)
C3—C4—H4	119.74(30)	Si2—C17—H17C	109.51(23)
C5—C4—H4	119.74(33)	H17A—C17—H17C	109.40(38)
C4—C5—C6	120.21(31)	H17B—C17—H17C	109.50(36)
C4—C5—H5	119.84(39)	Si2—C18—H18A	109.42(21)
C6—C5—H5	119.95(30)	Si2—C18—H18B	109.47(22)
C5—C6—C1	119.88(28)	H18A—C18—H18B	109.49(29)
C5—C6—H6	120.14(33)	Si2—C18—H18C	109.45(23)
C1—C6—H6	119.98(36)	H18A—C18—H18C	109.50(33)
C12—C7—C8	118.86(31)	H18B—C18—H18C	109.50(29)
C12—C7—P2	120.66(22)		

## 8 Literatur

- <sup>1</sup> a) J. P. Majoral, A. M. Caminade, V. Maraval, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2002**, 2929; b) L. LePichon, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3827; c) K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1038.
- <sup>2</sup> a) D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 314; b) E. Hollink, J. C. Steward, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, **2003**, 3968; c) N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organomet.*, **2001**, *20*, 4424; d) D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. Spence, L. v. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organomet.*, **1999**, *18*, 2046.
- <sup>3</sup> a) V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 2389; b) C. W. Tang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1480; c) H. R. Allcock, *Chemistry and Applications of Phosphazenes*, Wiley, New Jersey, **2003**.
- <sup>4</sup> a) E. Saxon, S. J. Luchansky, H. C. Hang, C. Yu, S. C. Lee, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14893; b) E. Saxon, C. R. Bertozzi, *Science*, **2000**, 287, 2007.
- <sup>5</sup> a) D. E. C. Cordrige, *Phosphorus 2000: Chemistry, Biochemistry & Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2000**; b) J. T. Irving, *Calcium and Phosphorus Metabolism*, Academic Press, New York, **1973**; c) L. Stryer, *Biochemie* 4. Auflage, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1995**.
- <sup>6</sup> a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz, O. J. Scherer, Weinheim, **1990**; b) L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839; c) L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 367.
- <sup>7</sup> H. R. Allcock, *Chem. Rev.*, **1972**, *72*(2), 315-355.
- <sup>8</sup> E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85*(13), 586 – 587, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585 – 586.
- <sup>9</sup> a) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 899, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 811; b) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.* **1975**, *23*, 395; c) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3-C6; d) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123 – 2125; e) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534; f) B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475; g) M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2646; h) H. Nöth, R. Ullmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1942; i) O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996; j) E. Niecke, R. Kröher *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692; k) M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 994; l) Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron*, **1976**, *32*, 2039; m) A. Schmidpeter, J. Lubber, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 554, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 546.
- <sup>10</sup> a) S. Pohl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3159 – 3165; b) S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *21*, 723, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *11*, 687 – 688.
- <sup>11</sup> E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251 – 270, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*(3), 217 – 37 und dort zitierte Literatur.
- <sup>12</sup> Niecke, E., Rueger, R., Krebs, B., Dartmann, M., *Angew. Chem.*, **1983**, *95*(7), 570-1.
- <sup>13</sup> a) O. J. Scherer, N.-T. Kulbach, W. Gläbel, *Z. Naturforsch. B.* **1978**, *B33*, 652; b) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715; c) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 778; d) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 2802; e) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, Yu. M. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Markovskii Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 948; f) E. Niecke, M. Nieger, C. Gärtner-Winkhaus, B. Kramer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 477; g) E. Niecke, O. Altmeyer, D. Barion, R. Detsch, C. Gärtner-Winkhaus, M. Hein, M. Nieger, F. Reichert, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49/50*, 321; h) E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797.
- <sup>14</sup> F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 65, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 83.
- <sup>15</sup> E. Niecke, M. Lysek, M. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202.
- <sup>16</sup> E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034.
- <sup>17</sup> G. David, V. von der Gonna, E. Niecke, T. Busch, W. W. Schöllner, P. J. Rademacher, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*(18), 2611 – 16.
- <sup>18</sup> K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 500 – 505.
- <sup>19</sup> U. Dressler, E. Niecke, S. Pohl, W. Saak, W. W. Schoeller, H. G. Schaefer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *14*, 1086 – 1087.
- <sup>20</sup> a) G. M. Chaban, N. M. Klimenko, O. P. Charkin, *Ser. Khim.* **1990**, *7*, 1590 – 1597; b) O. P. Charkin, M. L. McKee, P. v. R. Schleyer, *Z. Neorgan. Khim.* **1998**, *43*(2), 280 – 293.
- <sup>21</sup> a) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. Lumsden, C. L. B. Macdonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012; b) N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, A. D. Phillips, T. E. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5413; c) N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2003**, 2066; d) N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806.
- <sup>22</sup> a) Z. Fei, N. Biricik, D. Zhao, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2228 – 2230; b) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587; c) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495; d) T. Kaukorat, I. Neda, R. Schmutzler, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 53; e) N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu, *Organomet.* **1997**, *16*, 4712; f) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schölller, G. Bertrand, *Science* **2000**, *289*, 754; g) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schölller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2506.
- <sup>23</sup> N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2003**, 2066-2067.
- <sup>24</sup> N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 2416-2419.
- <sup>25</sup> H. Thurn, H. Krebs *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1969**, *25*, 125-134.
- <sup>26</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 429-451, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 419-441.
- <sup>27</sup> K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1247 – 1252.
- <sup>28</sup> N. Metzler, H. Nöth, H. Sachdev, *Angew. Chem.* **1994**, *106* (17), 1837-1839, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *17*, 1746 – 1748.
- <sup>29</sup> E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299 – 1300, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.
- <sup>30</sup> a) M. D. Havlicek, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11* (7), 1624-1628; b) R. T. Nielsen, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2* (4), 753-763; c) B. Wrackmeyer, J. Schiller, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 662 – 667.
- <sup>31</sup> S. Berger, W. Bock, G. Frenking, V. Jonas, F. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3820 – 3829
- <sup>32</sup> K. Barlos, G. Hübler, H. Nöth, P. Wanninger, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **1978**, *31*, 363 – 376.
- <sup>33</sup> K. Seppelt, H. Eysel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *384*, 147 – 154.
- <sup>34</sup> E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 945 – 946.
- <sup>35</sup> A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, Anhang V.
- <sup>36</sup> a) NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41; c) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; d) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066; e) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; f) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362; g) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969; h) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227.
- <sup>37</sup> O. Altmeyer, E. Niecke, M. Nieger, T. Busch, W. W. Schölller, D. Stalke, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 191.
- <sup>38</sup> Ch. Aubauer, A. Schulz, T. M. Klapötke, *J. Mol. Struct., Theochem.* **2001**, *543*, 285 – 297.
- <sup>39</sup> P. Kisliuk, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1109.
- <sup>40</sup> O. J. Scherer, W. Gläbel, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3874 – 3888.
- <sup>41</sup> L. M. Harwood, B. Jackson, K. Prout, F. J. Witt, *Tetrahedron Letters*, **1990**, *31*(13), 1885-1888.
- <sup>42</sup> a) J. K. Brask, T. Chivers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3960; b) G. M. Aspinall, M. C. Copey, A. P. Leedham, C. A. Russell, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 217.
- <sup>43</sup> P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 649.
- <sup>44</sup> A. Steiner, S. Zacchini, P. I. Richards, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 193.
- <sup>45</sup> A. Armstrong, T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, R. T. Boere, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3453 – 3460.
- <sup>46</sup> N. S. Hosmane, A. M. Arif, A. H. Cowley, *Acta Cryst. Sec. C* **1987**, *C43*(10), 2013 – 15.
- <sup>47</sup> A. H. Cowley, M. Lattman, J. Wilburn, *C. Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916 – 2919.
- <sup>48</sup> a) Birkenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, *58b*, 786-794; b) A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**; c) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.
- <sup>49</sup> a) Cenedella, *J. Pharm.*, **1835**, *21*, 683; b) G. Wehrhahne, H. Hübner, *Liebigs Ann. Chem.*, **1863**, *128*, 254; c) G. Wehrhahne, H. Hübner, *Liebigs Ann. Chem.*, **1874**, *132*, 279; d) H. Gall, J. Schüppen, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **1930**, *63*, 485; e) H. Haerberle, H. Ulmer, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, *311*, 110-116.
- <sup>50</sup> H. J. Vetter, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1109-1117.
- <sup>51</sup> a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, *16*, 704; b) W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, *18*, 934-936; c) A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, *527*, 17-32.
- <sup>52</sup> A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 1078-1085.
- <sup>53</sup> W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, *415*, 263-267.
- <sup>54</sup> K. B. Dillon, M. G. Craveirinha, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1976**, *38*, 1149-50.
- <sup>55</sup> J. R. Görlich, H. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 707-715.
- <sup>56</sup> A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3142-3144.

- <sup>57</sup> U. Müller, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 788-791.
- <sup>58</sup> A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *493*, 95-99.
- <sup>59</sup> W. Buder, A. Schmidt *Chem. Ber.*, **1973**, *106*, 3812-3816.
- <sup>60</sup> a) H. W. Roesky, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.*, **1967**, *6*, 637; b) P. Volgnandt, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *425*, 189-192.
- <sup>61</sup> P. Volgnandt, R.-A. Laber, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *427*, 17-23.
- <sup>62</sup> H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1986**, *41B*, 303.
- <sup>63</sup> J. Müller, H. F. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, *450*, 149-64.
- <sup>64</sup> a) J. Michalski, J. Wieczorkowski, *Rosz. Chem.*, **1955**, *29*, 137; b) J. Michalski, J. Wieczorkowski, *Rosz. Chem.*, **1957**, *31*, 585; c) H. P. Latscha, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1968**, *362 (1-2)*, 7 – 12; d) J. Michalski, A. Lopusiński, W. J. Stec, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 924-947; e) J. Michalski, A. Lopusiński, L. Luczak, *Tetrahedron*, **1987**, *38(5)*, 679-83.
- <sup>65</sup> a) G. Schrader, DE 1240850; b) G. Schrader, DE 952085.
- <sup>66</sup> a) E. Kessenich, K. Polborn, A. Schulz, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1102-1109; b) E. Kessenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 2013-2016 und dort aufgeführte Literatur.
- <sup>67</sup> a) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **1987**, *120(10)*, 1713-1718; b) A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114(8)*, 3142-3144; c) U. Englert, P. Pätzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.*, **1993**, *208(2)*, 307-9; d) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34(5)*, 511-520; e) A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *493(1-2)*, 95-99; f) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39(12)*, 2108-2109.
- <sup>68</sup> C. Aubauer, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, G. Kramer, A. Schulz, J. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 2547-2552.
- <sup>69</sup> K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1978**, *14(12)*, 511-13.
- <sup>70</sup> B. W. Tattershall, *Polyhedron*, **1990**, *9(4)*, 553-555.
- <sup>71</sup> E. Fluck, *Z. Naturforsch. B*, **1964**, *19*, 869-872.
- <sup>72</sup> N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43 (26)*, 8245-8251.
- <sup>73</sup> a) D. S. Payne, G. Henniger, H. Nöth *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1965**, 327-329; b) R. Ullmann, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1974**, *107*, 1019-1027; c) R. Ullmann, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1976**, *109*, 1089-1094.
- <sup>74</sup> a) D. S. Payne, R. Goetze, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1972**, *105*, 2637-2653; b) R. Ullmann, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1976**, *109*, 1942-1963.
- <sup>75</sup> J. Ebeling, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **1969**, *81*, 707, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, *8*, 674.
- <sup>76</sup> A. Schmidpeter, J. Luber, Th. v. Criegern, *Z. Naturforsch. B*, **1977**, *32*, 845-849.
- <sup>77</sup> a) A. Schmidpeter, J. Luber, H. Tautz, *Angew. Chem.*, **1977**, *89*, 554-555, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, *16*, 546-547; b) A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.*, **1999**, *10(7)*, 529-537 und dort zit. Literatur.
- <sup>78</sup> a) D. E. C. Corbridge, E. Hobbs, B. Raistrich, *Acta Crystallogr.*, **1953**, *6*, 621; b) L. N. Beard, P. G. Lenhert, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1968**, *24*, 1529; c) D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorous*, Elsevier, London, **1974**.
- <sup>79</sup> A. Schmidpeter *Phosphorus and Sulfur*, **1986**, *28*, 71-89.
- <sup>80</sup> J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, S. Pohl, *Angew. Chem.*, **1979**, *91(5)*, 442-443.
- <sup>81</sup> D. Mascherpa-Corral, A. Potier, *Jour. Chim. Phys.*, **1977**, *74 (10)*, 1077-1082.
- <sup>82</sup> W. R. Null, J. S. Blanton, A. M. Boccanlusco, L. A. Silks III, A. R. Garber, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4136-4140.
- <sup>83</sup> C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2003**, 4255-4260.
- <sup>84</sup> H. Schmidbauer, S. D. Nogai, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 2218-2225.
- <sup>85</sup> W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron*, **1987**, *14*, 3247-3256.
- <sup>86</sup> a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.*, **1957**, *90*, 2914-2917; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.*, **1958**, *91*, 2324-2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.*, **1958**, *91*, 531-537; d) J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 910-911.
- <sup>87</sup> a) M. Baudler, D. Düster, D. Z. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, *544*, 87-94; b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 59, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, *Z. Naturforsch. Teil B.*, **1989**, *44*, 381-382; d) M. Baudler, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 429-451.
- <sup>88</sup> G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Goenna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.*, **1993**, *126 (7)*, 1513-17.
- <sup>89</sup> Vij A., Pavlovich J. G, Wilson W. W., Vij V., Christe K. O *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41(16)*, 3051-3054.
- <sup>90</sup> F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, 4030-4033.
- <sup>91</sup> E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla *Chimia*, **1986**, *40*, 202-205.
- <sup>92</sup> A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, 792-793.

- <sup>93</sup> H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, 2, 635-646.
- <sup>94</sup> a) K. Sasse, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12, Teil 1*, (Organische-Phosphor-Verbindungen), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963**, 73; b) R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic Press, London und New York, **1965**, 198; c) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, London und New York, **1966**, 219; d) H. J. Bestmann, J. Zimmermann in G. M. Kosalapoff und L. Maier (Hrsg.), *Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney und Toronto, 1972, 11; e) M. Regnitz (Hrsg.) in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Bd. E II* (Phosphorverbindungen) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**, 96.
- <sup>95</sup> a) Y.G. Gololobov, I.N. Zhamurova, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 437-472; b) Y.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 1353-1406.
- <sup>96</sup> A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York **1993**.
- <sup>97</sup> K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103.
- <sup>98</sup> K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19.
- <sup>99</sup> M. Köhn, R. Breinbauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 3106-3116.
- <sup>100</sup> H.C. Hang, C.R. Bertozzi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 727-736.
- <sup>101</sup> W. Kesting, *J. Prakt. Chem.*, **1923**, 105(2), 242-250.
- <sup>102</sup> a) E. Kessenich, *Dissertation*, **2001**,  
b) E. Kessenich, A. Schulz, K. Polborn, On the reactivity of the 1,3,5-Triazine Ring Systems Substituted with Pseudo Halogens – Synthesis and Characterisation of Triazine Azides and Isocyanates, IRIS-Tagung, Saarbrücken, **2000**.
- <sup>103</sup> C. Wentrup, *Tetrahedron*, **1974**, 26, 4969-4983.
- <sup>104</sup> a) R. N. Butler in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Herg.: A. R. Katrinzky, C. W. Ress, E. F. V. Scriven, Pergamon: Oxford, U.K. **1996**, 4, 621; b) J. Elguero, R. M. Claramunt, A. J. H. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1978**, 22, 183-320; c) E. Lieber, R. L. Minnis, C. N. R. Rao, *Chem. Rev.*, **1965**, 65, 377-384.
- <sup>105</sup> a) E. Cubero, M. Orozco, F. J. Lucque, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4723-4731; b) L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1685-1690; c) D. Kurz, J. Reinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, 492, 187-196.
- <sup>106</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 329-336, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 321-328.
- <sup>107</sup> M. Tisler, *Synthesis*, **1974**, 123-136 und zitierte Literatur.
- <sup>108</sup> a) K.P.C Vollhardt, Neil E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- <sup>109</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**, 207.
- <sup>110</sup> a) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 1713-1718; b) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.*, **1993**, 208, 307; c) M. Larbig, M. Nieger, V. v. d. Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 460-462.
- <sup>111</sup> C. Aubauer, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, J. Weigand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 24, 2491-2492.
- <sup>112</sup> R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3696-3699.
- <sup>113</sup> a) D. E. C. Corbridge. *Structural chemistry of phosphorus compounds in: Topics in Phosphorus chemistry*, Bd. 3, Interscience, New York, **1966**, 57, u. dort zit. Literatur; b) U. Müller, *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 788-791.
- <sup>114</sup> U. Müller, *Structure and Bonding*, **1973**, 14, 141,
- <sup>115</sup> a) A. R. McWilliams, H. Dorn, I. Manners, *Top. Curr. Chem.*, **2002**, 220, 147-167 und dort zit. Literatur; b) M. Fang, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 2005-2008.
- <sup>116</sup> a) V. Chandrasekhar, K. R. J. Thomas, *Appl. Organomet. Chem.*, **1993**, 7, 1 – 31, und dort zit. Literatur; b) V. Chandrasekhar, S. Nagendran, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 193 – 203, und dort zit. Literatur.
- <sup>117</sup> K. Brandt, I. Porwollik, T. Kupka, A. Olejnik, R. A. Shaw, D. B. Davies, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7433 – 7438.
- <sup>118</sup> H. R. Allcock, F. H. Allen, J. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3984 – 3987.
- <sup>119</sup> P. Kisliuk, C. H. Townes *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1109.
- <sup>120</sup> K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romaneko, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, 930-938.
- <sup>121</sup> E. Niecke, K. Schwichtenhoevel, H. G. Schaefer, B. Krebs, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 1033-1034, E. Niecke, K. Schwichtenhoevel, H. G. Schaefer, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 11, 963-964.
- <sup>122</sup> E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 185-200.
- <sup>123</sup> A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.*, **1994**, 34, 4343.
- <sup>124</sup> A. Michaelis, G. Schroeter, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 490-497.
- <sup>125</sup> A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, Anhang V.
- <sup>126</sup> M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 1 – 15.

- <sup>127</sup> a) H. W. Roesky, M. N. Sudheendra Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 3531-3537; b) H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorous*, Academic London **1980** und dort zit. Literatur; c) T. Chivers, P. W. Coddling, W. G. Laidlaw, S. W. Liblong, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105(5)*, 1186-92; d) B. M. Gimarc, A. Jurič, N. Trinajstić, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *102*, 105-112; e) T. Chivers, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 342-365 und dort zit. Literatur; f) T. Chivers, J.F. Richardson, N. R. M. Smith, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 51-57; g) W. M. Lau, N. P. C. Westwood, M. H. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108(12)*, 3229-37; h) A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1889-1890; i) A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 508; j) N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, 946-969; k) B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30(17)*, 3276-80; l) P. Hassanzadeh, L. Andrews *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114(1)*, 83-91; m) F. Grein, *Can. Jour. Chem.*, **1993**, *71(3)*, 335-40; n) M. Iraqi, N. Goldberg, H. Schwarz, *Chem. Ber.*, **1994**, *127(6)*, 1171-3; o) M. T. Nguyen, R. Flammang, N. Goldberg, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *236(3)*, 201-5.
- <sup>128</sup> A. J. Banister, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *237*, 92.
- <sup>129</sup> S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, M. Vogt, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 3270-3273, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 3173-3175.
- <sup>130</sup> A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2579-2582
- <sup>131</sup> T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, **1994**, 41-43.
- <sup>132</sup> N. Burford, J. Passmore, J.C.P. Sanders, in *From Atoms to Polymers*, (Hersg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, 53.
- <sup>133</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, 609-613.
- <sup>134</sup> Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur, Sulfur-Nitrogen Compounds. Part, S-N Comp. 2 and 3*, Springer, Heidelberg, **1985** und **1987**.
- <sup>135</sup> Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur, Sulfur-Nitrogen Compounds. Part, S-N Comp. 2*, Springer, Heidelberg, **1990**, 207.
- <sup>136</sup> J. Passmore, M. Shriver, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2749-2751.
- <sup>137</sup> Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur, Sulfur-Nitrogen Compounds. Part 2*, Springer, Heidelberg, **1990**, 207.
- <sup>138</sup> O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1523-1528.
- <sup>139</sup> S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, M. Vogt,  $S_2N_3^+$ : an aromatic *SN* cation with an  $N_3$  unit, SFC Eurochem, Toulouse **2002**.
- <sup>140</sup> R. Boese, A. Haas, E. Hoppmann, K. Merz, A. Olteanu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628(3)*, 673.
- <sup>141</sup> Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur, Sulfur-Nitrogen Compounds. Part, S-N Comp. 2*, Springer, Heidelberg, **1985**, 99-106 und dort zitierte Literatur.
- <sup>142</sup> a) R. J. Less, J. M. Rawson, M. Jones, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 523-526; b) A. Maaninen, R. S. Laitinen, T. Chivers, T. A. Pakkanen, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3450-3454.
- <sup>143</sup> a) S. Vogler, Stefan, K. Dehnicke, *Z. Naturfor., Teil B*, **1992**, *47(3)*, 301-4; b) S. Vogler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Naturfor., Teil B*, **1991**, *46(12)*, 1625-8; c) J. Adel, A. El Kholi, W. Willing, U. Mueller, K. Dehnicke, *Chimia*, **1988**, *42(2)*, 70-1.
- <sup>144</sup> E. Kessenich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 1955-1958, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 1904-1907.
- <sup>145</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, 622f.
- <sup>146</sup> E. G. Awere, W. V. F. Brooks, J. Passmore, P. S. White, X. Sun, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2439-2449.
- <sup>147</sup> J. F. Liebman, A. Greenberg, *From Atoms to Polymers*, VCH, New York, **1989**, 56.
- <sup>148</sup> E. Kessenich, A. Meyer, A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629(7-8)*, 1195-1202.
- <sup>149</sup> S. Herler, E. Kessenich, A. Althammer, A. Meyer, A. Schulz, *Struktur und Bindung in Thiazylhalogeniden*, GDCh Jahrestagung, München, **2003**.
- <sup>150</sup> W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 461-463.
- <sup>151</sup> E. Kessenich, A. Meyer, H. Nöth, A. Schulz *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1195 - 1202.
- <sup>152</sup> a) M. Goehring, D. Voigt, *Naturwiss.* **1953**, *40*, 482; b) M. Goehring, D. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 181-190; c) M. Goehring, *Quart. Rev. (London)* **1956**, *10*, 437-450.
- <sup>153</sup> a) Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur, Sulfur-Nitrogen Compounds. Part 2*, 8. Ausgabe, Springer-Verlag: Berlin, **1985**; b) J.J. Mayerle, G. Wolmerhauser, G. B. Street, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1161-1165,
- <sup>154</sup> a) H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Weinheim New-York, **2001**, *21*, 536-537; b) J. March, B. Smith, *Advanced Organic Chemistry*, 5. Auflage, Wiley, New York, **2001**, 525-526; c) H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, Hirzel, Stuttgart, **1998**, 191f; d) F. A. Carey, R. J. Sundberg, (Hrsg. G. Erker), *Organische Chemie: ein weiterführendes Lehrbuch*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, 945ff.

- 
- <sup>155</sup> H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Wiley-VCH Weinheim New-York, **2001**, 21, 252-253.
- <sup>156</sup> T. Chivers, *Chem. Rev.*, **1985**, 85(5), 341-365.
- <sup>157</sup> J. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1988**, 7, 1745-1748.
- <sup>158</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, 599.
- <sup>159</sup> T. Chivers, R. T. Oakley, O. T. Scherer, G. Wolmershäuser, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20(3), 914-917.
- <sup>160</sup> H. W. Roesky, M. N. Sudheendra Rao, W. S. Nakajima, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **1979**, 112(11), 3531-3537.
- <sup>161</sup> G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(6), 1740-1751.
- <sup>162</sup> S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, eingereicht.
- <sup>163</sup> R. Goetze, H. Nöth, D. S. Payne, *Chem. Ber.*, **1972**, 105, 2637-2653.
- <sup>164</sup> K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
- <sup>165</sup> W.L. Jolly, K.D. Maguire, *Inorg. Synth.*, **1967**, 107-109.
- <sup>166</sup> a) V. Ya. Pochinok, L. F. Avramenko, T. F. Grigorenko, A. V. Pochinok, I. A. Sidorenko, L. N. Bovchalyuk, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*, **1979**, 45(10), 975-978; b) E. Kessenich, T. M. Klapoetke, J. Knizek, H. Noeth, A. Schulz, *Europ. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 12, 2013-2016.
- <sup>167</sup> K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621(3), 500-505.
- <sup>168</sup> a) G. Brauer, *Handbuch der präp. Anorg. Chemie*, Bd.1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 519f; b) H. Weinelt, G. Henning, K. J. Becker (VEB Chemiekombinat Bitterfeld), Ger. Offen., DE 2032832 19710218, **1971**.
- <sup>169</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian 98, **Revision A.7**, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- <sup>170</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian 98, **Revision A.11.3**, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2002**.
- <sup>171</sup> G. Schaftenaar, J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, 14, 123.
- <sup>172</sup> A. Apblett, T. Chivers *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1643-1648.
- <sup>173</sup> E. Kessenich, A. Schulz *Angew. Chemie*, **2001**, 113, 1955-1958.



## Publikationsliste

### Zuschriften

„ $S_2N_3^+$ : an aromatic SN cation with an  $N_3$  unit” *Herler Sebastian, Mayer Peter, Nöth Heinrich, Schulz Axel, Suter Max, Vogt Martin. Angewandte Chemie, International Edition, 2001, 40(17), 3173-3175.*

„Mono-, di-, and tricoordinated phosphorus attached to a N-N unit: an experimental and theoretical study” *Fischer Gerd, Herler Sebastian, Mayer Peter, Schulz Axel, Villingen Alexander, Weigand Jan J. Inorganic chemistry, 2005, 44(6), 1740-51.*

„4-Bis[trimethylsilylamino]-1,2,4,3,5-Triazadiphosphol a new binary P-N-heterocycle” *Herler Sebastian, Mayer Peter, Schulz Axel, Villingen Alexander, Weigand Jan J., Angewandte Chemie, International Edition, 2005, angenommen.*

„On the Staudinger-Reaction of  $SP(N_3)_3$  with  $(Si(CH_3)_3)N(Si(CH_3)_3)N-PCl_2$ “ *Goetz Nadine, Herler Sebastian, Mayer Peter, Schulz Axel, Villingen Alexander, Chem. Commun., 2005, eingereicht.*

### Posterbeiträge

„ $S_2N_3^+$ : an aromatic SN cation with an  $N_3$  unit“ *SCF Eurochem Toulouse, Juli 2002, Herler Sebastian, Schulz Axel, Mayer Peter, Nöth Heinrich, Suter Max, Vogt Martin.*

„Structure and Bonding of Thiazylidihalides“ *GDCh-Jahrestagung München, Oktober 2003, Herler Sebastian, Kessenich Elmar, Althammer Andreas, Meyer Axel, Schulz Axel.*

„Mono-, Di and Tri- Coordinated Phosphorus Attached to a N-N Unit: An Experimental And Theoretical Study” *Münchner Industrie-Tag, Oktober 2004, Herler Sebastian, Schulz Axel, Villingen Alexander, Weigand Jan J.*

„The first Triazadiphosphole” *GDCh-Jahrestagung Düsseldorf, September 2005, Herler Sebastian, Schulz Axel, Villingen Alexander.*

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: HERLER, Sebastian Tobias  
Adresse: Heimgartenstr. 6a 85659 Forstern  
Mobil: 0179/2150883  
Email: sebastian.herler@web.de  
Geburtsdaten: 26. Dezember 1974 in München

## Schulbildung

09/1981 – 07/1985 Grundschule Forstern  
09/1985 – 07/1994 Gymnasium Erding Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

07/1994 – 06/1995 Grundwehrdienst 1.FüUstg.Rgt.60 Dillingen/Donau

## Studium

11/1995 – 05/1998 Chemie – Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
Vordiplom  
06/1998 – 11/2000 Chemie – Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
Hauptdiplom  
12/2000 – 06/2001 Diplomarbeit „Cl-Donor-/Acceptor-Eigenschaften des Thiazylchlorids  
NSCl<sub>3</sub>“ Abschluss: Diplom-Chemiker (univ.)  
seit 09/2001 Anfertigung dieser Dissertation im Arbeitskreis PD Dr. Axel Schulz

## Praktika

08/1996 – 10/1996 Werkstudent im Materialprüflabor der Firma Océ Printing Systems  
Poing (Deutschland); auch in den Jahren 1997, 1998, 1999

## Beruf

Seit 09/2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department für Chemie und  
Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Arbeitskreis  
PD Dr. Axel Schulz

## Auslandserfahrung

07/2001 – 08/2001 wissenschaftliche Hilfskraft Université de Lausanne (Schweiz) in der  
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Kay Severin  
04/2005 – 05/2005 Intensivsprachkurs Chinesisch an der Beijing Culture and Language  
Academy in Peking/China

## Mitgliedschaften

seit 04/2002 Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)  
seit 06/2005 Förderverein der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU  
e.V. (Alumni)