

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Reaktivität von *cyclo*-Tetraphosphanen

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Kirill Faust, geb. am 18.11.1992 in Osinniki, Russland

Rostock, 26.08.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2014 bis August 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: M.Sc. Jonas Bresien

Erklärung

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

Rostock, 26.08.2014

Kirill Faust

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Professor Dr. Axel Schulz** für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Vergabe des spannenden Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und das Interesse an meiner Arbeit. Des Weiteren danke ich ihm für seine interessanten Vorlesungen, durch die ich großes Gefallen am Fachgebiet gefunden habe.

Nicht weniger Dank gebührt Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die vielen lehrreichen Gespräche und die zahlreichen guten Ratschläge im Laboralltag. Nicht zuletzt möchte ich mich auch für die Unterstützung bei diversen Strukturlösungen bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei Herrn **M.Sc. Jonas Bresien** für die Betreuung, für die Einführung in die Arbeitstechnik sowie für die ermöglichte Beteiligung an seinem interessanten Forschungsgebiet bedanken. Ohne seine Unterstützung bei der Auswertung der Analytik, bei diversen Strukturlösungen, bei den angestellten Rechnungen und den vielen guten Ratschlägen, wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Nicht zuletzt bedanke ich mich für die entgegengebrachte Geduld und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Neben den bereits genannten Personen danke ich auch Herrn **Dr. Christian Hering-Junghans**, Herrn **Dipl.-Chem. Fabian Reiß**, Herrn **B.Sc. René Labbow**, Herrn **B.Sc. Max Thomas**, Frau **B.Sc. Kati Rosenstengel**, Herrn **Dipl.-Chem. Alexander Hinz** und Frau **B.Sc. Julia Rothe** für das sehr freundliche Klima im Labor, für die Hilfsbereitschaft und die nützlichen Tipps. Ebenso danke ich natürlich auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank der analytischen Abteilung des Hauses, darunter Frau **Isabell Schicht** für die Hilfe bei der Durchführung von Einkristallröntgenstrukturanalysen, Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Anfertigung von NMR-Spektren, Frau **Angela Weihs** für die Anfertigung der IR-Spektren sowie Frau **Petra Duncker** für die Durchführung der Elementaranalysen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Rückendeckung bedanken, sowie auch bei meinen Freunden für die schöne Zeit während des Bachelorstudiums.

Herzlichen Dank!

für Marlen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Synthese des Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphans $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ ausgehend von Mes^*PH_2 und PCl_3 weitergehend untersucht und in Hinsicht auf die Reaktionsbedingungen verbessert.

Zudem wurden erstmalig Versuche mit einem *cyclo*-Tetraphosphan diesen Typs durchgeführt, um dessen Folgechemie zu untersuchen. Dazu wurde es in Analogie zu den entsprechenden *cyclo*-Dipniktadiazanen u.a. mit elementarem Magnesium oder der Lewis-Säure GaCl_3 umgesetzt. Durch letztere Umsetzung war es möglich, das bisher erste bicyclische Tetraphosphan mit einem kationischen, formal fünfwertigen Phosphoratom zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Darüber hinaus wurde zum besseren Verständnis des Reaktionsverlaufs ein Tieftemperatur-NMR-Experiment durchgeführt. Im Zuge dessen und mithilfe von DFT-Rechnungen konnte die intermediäre Bildung eines *cyclo*-Tetraphospheniumkations belegt werden.

Summary

In this work, the synthesis of dichloro-*cyclo*-tetraphosphane $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ from Mes^*PH_2 and PCl_3 was studied more extensively and could be improved with respect to reaction conditions.

Furthermore the first experiments using a *cyclo*-tetraphosphane of this type were carried out in order to investigate its reactivity. In analogy to similar *cyclo*-dipnictadiazanes it was therefore treated with e.g. elemental magnesium or the Lewis-acid GaCl_3 . The latter reaction facilitated the synthesis and full characterization of the first bicyclic tetraphosphane with a cationic, formally pentavalent phosphorus atom. Moreover a low-temperature-NMR-experiment was carried out and provided an insight into the reaction process. In this manner and by means of DFT-calculations it was possible to prove the intermediate formation of a *cyclo*-tetraphosphenium cation.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Zielstellung und Motivation | 1 |
| 2 | Einleitung | 2 |
| 2.1 | Die Chemie der 1,3-Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-dipniktadiazane..... | 2 |
| 2.2 | Die Chemie der cyclischen Tetraphosphane | 5 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion..... | 9 |
| 3.1 | Darstellung von Mes*PH ₂ (6) | 9 |
| 3.2 | Reaktion von Mes*PH ₂ (6) mit PCl ₃ und NEt ₃ | 10 |
| 3.2.1 | Darstellung von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) | 10 |
| 3.2.2 | Isolierung von [Mes*PPCl] ₃ (11) | 12 |
| 3.3 | Versuchter Nachweis von <i>in situ</i> gebildetem Mes*PPCl (9)..... | 14 |
| 3.4 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit 1 Äq. GaCl ₃ | 16 |
| 3.4.1 | Darstellung und Charakterisierung von [Mes*P ₄ (Cl)Mes*][GaCl ₄] (13a).... | 16 |
| 3.4.2 | NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs | 20 |
| 3.4.3 | Isolierung von Zersetzungsprodukten | 25 |
| 3.5 | Umsetzung von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit 2 Äq. GaCl ₃ | 29 |
| 3.6 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit GaCl ₃ und Me ₃ SiN ₃ | 29 |
| 3.7 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit Mg | 30 |
| 3.8 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit Mes*PH ₂ (6) und NEt ₃ | 31 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 32 |
| 5 | Experimenteller Teil | 33 |
| 5.1 | Arbeitstechnik | 33 |
| 5.2 | Analysemethoden..... | 35 |
| 5.2.1 | Einkristallröntgenstrukturanalyse..... | 35 |
| 5.2.2 | NMR-Spektroskopie | 35 |
| 5.2.3 | Schwingungsspektroskopische Untersuchungen..... | 36 |

| | | |
|--------|--|----|
| 5.2.4 | Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung..... | 36 |
| 5.2.5 | Massenspektrometrische Untersuchungen..... | 36 |
| 5.3 | Synthesen und analytische Daten..... | 37 |
| 5.3.1 | Darstellung von Mes*H (7)..... | 37 |
| 5.3.2 | Darstellung von Mes*Br (8)..... | 38 |
| 5.3.3 | Darstellung von Mes*PH ₂ (6)..... | 39 |
| 5.3.4 | Darstellung von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5)..... | 40 |
| 5.3.5 | Isolierung von [Mes*P ₂ Cl] ₃ (11) neben [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5)..... | 41 |
| 5.3.6 | Reaktion von Mes*P(SiMe ₃)Li mit PCl ₃ in Gegenwart von dmb..... | 42 |
| 5.3.7 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit 1 Äq. GaCl ₃ | 43 |
| 5.3.8 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit 2 Äq. GaCl ₃ | 45 |
| 5.3.9 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit GaCl ₃ und Me ₃ SiN ₃ | 45 |
| 5.3.10 | Darstellung von Mes*P ₄ Mes* (1) aus [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5)..... | 46 |
| 5.3.11 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit Mg in Gegenwart von PhCCPh..... | 46 |
| 5.3.12 | Reaktion von [ClP(μ -PMes*)] ₂ (5) mit Mes*PH ₂ (6) und NEt ₃ | 47 |
| 5.4 | Verwendete Software..... | 48 |
| 5.4.1 | Details zu den Computerrechnungen..... | 48 |
| 5.4.2 | Simulation von NMR-Spektren..... | 48 |
| 5.4.3 | Graphische Darstellungen..... | 49 |
| 6 | Anhang..... | 50 |
| 6.1 | Strukturdaten..... | 50 |
| 6.2 | Abbildungsverzeichnis..... | 56 |
| 6.3 | Schemataverzeichnis..... | 56 |
| 6.4 | Tabellenverzeichnis..... | 57 |
| 6.5 | Literaturverzeichnis und Anmerkungen..... | 58 |

Verwendete Abkürzungen

| | | | |
|---------------|---|---------------|---|
| Äq | Äquivalent | n | <i>normal</i> |
| arom | aromatisch | $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |
| ATR | Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>) | NBO | Natürliche Bindungsanalyse (engl. <i>natural bond analysis</i>) |
| Bu | Butyl- | NLMO | Natürliches lokalisiertes MO (engl. <i>natural localized MO</i>) |
| calc | calculated (dt. <i>berechnet</i>) | NMR | Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>) |
| Cp* | Pentamethylcyclopentadienyl | NRT | Natürliche Resonanztheorie (engl. <i>natural resonance theory</i>) |
| δ | chemische Verschiebung | o | <i>ortho</i> |
| d | Dublett | OTf | Triflat (Trifluormethansulfonat) |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en | p | <i>para</i> |
| DC | Dünnschichtchromatographie | Ph | Phenyl- |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie | Pn | Pniktogen |
| dmb | 2,3-Dimethyl-1,3-butadien | ppm | <i>parts per million</i> |
| Et | Ethyl- | Pr | Propyl- |
| <i>et al.</i> | und andere (lat. <i>et alii/aliae</i>) | Ref | Referenz |
| HV | Hochvakuum | RT | Raumtemperatur |
| IR | Infrarotspektroskopie | s | Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR) |
| i | <i>iso, ipso</i> | t | Triplett |
| J | Kopplungskonstante | t | <i>tertiär</i> |
| m | Multiplett (NMR), <i>medium</i> (IR) | Ter | Terphenyl (2,6-Dimesitylphenyl) |
| m | <i>meta</i> | THF | Tetrahydrofuran |
| Me | Methyl- | w | <i>weak</i> (IR) |
| Mes* | Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl) | | |
| MO | Molekülorbital (engl. <i>molecular orbital</i>) | | |

Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt.

| Größe | Einheit | Bezeichnung | Umrechnung |
|------------|------------------|----------------------|---|
| Frequenz | MHz | Megahertz | $1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| | Hz | Hertz | $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ |
| Länge | cm | Zentimeter | $1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$ |
| | nm | Nanometer | $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ |
| | Å | Ångström | $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ |
| Leistung | mW | Milliwatt | $1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ |
| Masse | g | Gramm | $1 \text{ g} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ |
| | mg | Milligramm | $1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-6} \text{ kg}$ |
| Stoffmenge | mmol | Millimol | $1 \text{ mmol} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ |
| Temperatur | °C | Grad Celsius | $T/K = T/^\circ\text{C} - 273.15$ |
| Volumen | mL | Milliliter | $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ |
| Wärmemenge | kJ | Kilojoule | $1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$ |
| Wellenzahl | cm^{-1} | reziproke Zentimeter | $1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$ |
| Zeit | d | Tag | $1 \text{ d} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$ |
| | h | Stunde | $1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$ |
| | min | Minute | $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$ |

1 Zielstellung und Motivation

Ringsysteme, die aus Elementen der 15. Gruppe bestehen, stellen ein interessantes und etabliertes Forschungsgebiet der Hauptgruppenchemie dar.^[1,2] Besonders Verbindungen des Typs $[XPn(\mu-NR)]_2$ ($Pn = P, As, Sb, Bi$; $X = Cl, Br, I$) haben sich aufgrund ihrer Funktionalisierbarkeit als interessante Substanzen für weitere Folgechemie erwiesen. Solche Ringsysteme dienten beispielsweise als Precursoren für die Darstellung der ersten stabilen Pniktadiazoniumkationen $[R-N\equiv Pn]^+$ ($Pn = P, As$)^[3,4] oder eigneten sich für die Darstellung stabiler Biradikaloide.^[5-7]

Im Gegensatz dazu gibt es bisher nur zwei literaturbekannte Synthesewege für die Darstellung eines ausschließlich auf Phosphor basierenden Homologes dieser Verbindungsklasse ($[XP(\mu-PR)]_2$)^[8-10] und keine Hinweise auf dessen Folgechemie.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Synthese des 1,3-Dichlor-*cyclo*-tetraphosphans $[ClP(\mu-PMes^*)]_2$ ($Mes^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl), in Analogie zu den 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipnikta(III)-2,4-diazanen weitergehend untersucht werden. Dazu sollte eine Synthese ausgehend von P1-Bausteinen angewendet werden, welche im Arbeitskreis Schulz bereits durchgeführt wurde.^[9] Des Weiteren sollte das Molekül auf mögliche Folgechemie hin untersucht werden, beispielsweise auf seine Reaktivität mit Lewis-Säuren wie $GaCl_3$ oder Reduktionsmitteln wie elementarem Mg.

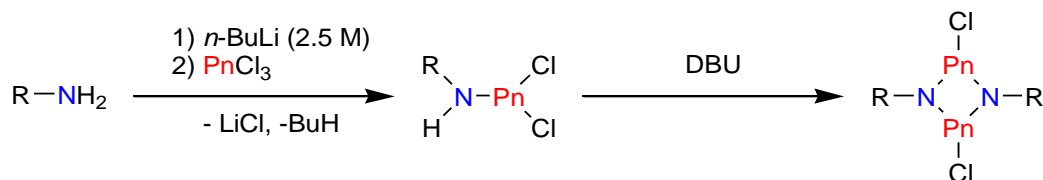
Die synthetisierten Verbindungen sollten durch verschiedene Methoden wie z.B. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung, Einkristallröntgenstrukturanalyse oder schwingungsspektroskopische Methoden möglichst vollständig charakterisiert werden und die erhaltenen Daten darüber hinaus mithilfe von DFT-Rechnungen ausgewertet werden.

2 Einleitung

2.1 Die Chemie der 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipniktadiazane

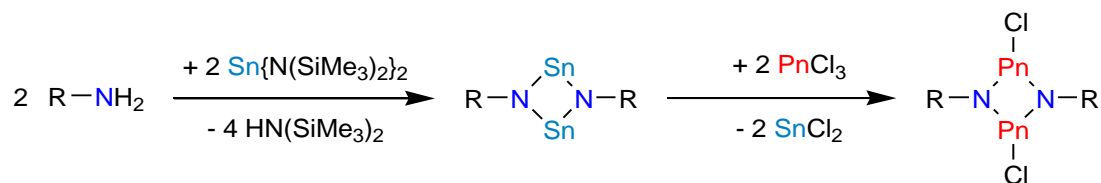
Bereits im Jahre 1894 ist es Michaelis und Schröter gelungen, das erste 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-diazan herzustellen, indem sie Anilinhydrochlorid über 48 h unter Rückflussbedingungen mit einem Überschuss an PCl_3 versetzten. Obwohl die experimentell bestimmte molare Masse genau dem Doppelten des Chloriminophosphans entsprach, hielten sie die Bildung eines cyclischen Dimers für unwahrscheinlich.^[11] Heute ist bekannt, dass das Dimer tatsächlich die stabile Spezies ist.^[12] In der präparativen PN-Chemie spielen solche 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-diazane beispielsweise bei der Darstellung von Makrozyklen oder Hauptgruppenkomplexen eine wichtige Rolle.^[13–15]

Inzwischen können auch die schwereren Homologen der 1,3-Dichlor-*cyclo*-dipniktadiazane in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden (Schema 1).^[1,3,13–21]



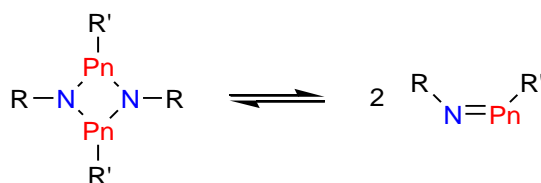
Schema 1. Allgemeine Syntheseroute für 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipniktadiazane (Pn = P, As, Sb, Bi; R = sterisch anspruchsvoller Rest).^[1,3,13–21]

Da es jedoch gerade bei der Synthese der entsprechenden Sb- und Bi-Verbindungen oft zur Ausbildung von Nebenprodukten kommt,^[1,17,18,22,23] hat sich ein alternativer Syntheseweg für die Darstellung dieser Verbindungen über eine Transmetallierungsreaktion mit guten Ausbeuten etabliert (Schema 2).^[24]



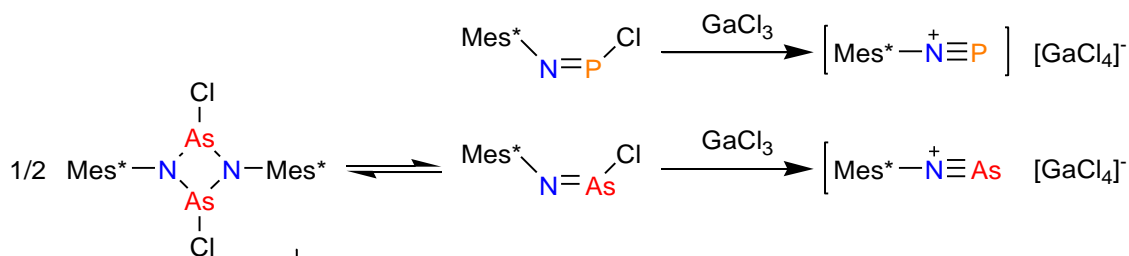
Schema 2. Alternative Syntheseroute für 1,3-Dichlor-*cyclo*-dipniktadiazane (Pn = Sb, Bi; R = sterisch anspruchsvoller Rest).^[24]

Es gelang der Arbeitsgruppe um Niecke im Jahre 1988 erstmalig, das Mes*-substituierte, monomere Chloriminophosphan aus Mes*NH₂ und PCl₃ in Gegenwart von NEt₃ zu synthetisieren.^[3] Zwischen der monomeren Verbindung und dem entsprechenden Dimer wird in Abhängigkeit von dem sterisch anspruchsvollen Rest R und der Gruppe R' in [R'Pn(μ-NR)]-Derivaten ein formales Gleichgewicht diskutiert.^[19,22,25–33] Während das Mes*-substituierte Chloriminophosphan Mes*NP(Cl) monomer vorliegt,^[3] reicht der sterische Anspruch des Ter-Substituenten (Ter = 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl) nicht, um das Monomer zu stabilisieren, sodass TerNPCl als Dimer vorliegt.^[34,35] Das Mes*NP(OTf) konnte hingegen wie auch das Mes*NAsCl sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Monomer und als Dimer nachgewiesen werden, sodass hier von einem tatsächlichen Gleichgewicht ausgegangen werden kann.^[4,22]



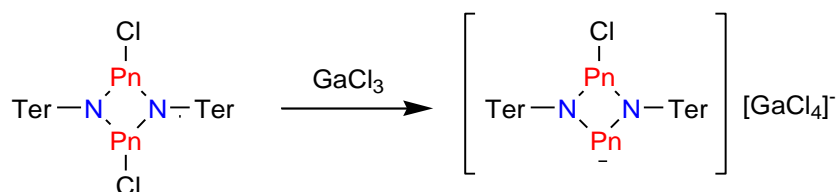
Schema 3. Formales Monomer-Dimer-Gleichgewicht in Abhängigkeit von R und R' (Pn = P, As; R = sterisch anspruchsvoller Rest; R' = Halogen, Pseudohalogen).

Im Jahre 1988, etwa 130 Jahre nach der Entdeckung der Diazoniumsalze durch Peter Grieb, ^[36] gelang der Arbeitsgruppe um Niecke, durch Umsetzung des Chloriminophosphans mit der Lewis-Säure AlCl₃, erstmalig die Synthese eines stabilen Phosphadiazoniumsalzes mit einer N–P-Dreifachbindung.^[3] 2013 konnte die Arbeitsgruppe um Schulz die erfolgreiche Isolierung des Arsenderivats mit einer N–As-Dreifachbindung vermelden.^[4] Dazu wurde das [ClAs(μ-NMes*)]₂, welches im Gleichgewicht mit seinem entsprechenden Monomer steht, mit GaCl₃ bei tiefen Temperaturen umgesetzt.



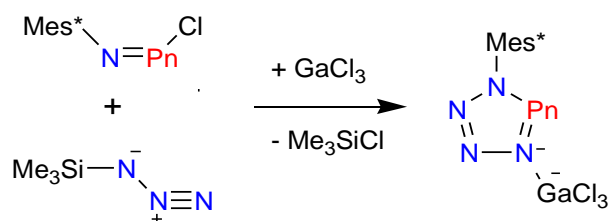
Schema 4. Darstellung der Pniktadiazoniumsalze aus dem entsprechenden Chloriminophosphan bzw. Chloriminioarsan durch Zugabe der Lewis-Säure GaCl₃.^[3,4]

Darüber hinaus konnten alle Dipniktadiazeniumkationen des Typs $[\text{ClPn}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{Pn}]^+$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) aus den entsprechenden *cyclo*-Dipniktadiazanen dargestellt und als Salz isoliert werden.^[24,34,35,37] Die Darstellung erfolgte dabei in den meisten Fällen ganz analog durch Zugabe der Lewis-Säure GaCl_3 (Schema 5).



Schema 5. Darstellung cyclischer 1,3-Dipnikta(III)-2,4-diazeniumkationen ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).

Eine weitere interessante Reaktion des Chloriminophosphans bzw. des Chloriminoarsans mit der Lewis-Säure GaCl_3 (Schema 4) konnte beobachtet werden, wenn Me_3SiN_3 zugegen ist. In diesem Fall reagieren die intermediär gebildeten Pniktadiazoniumkationen mit dem Azid-Anion in einer $[3+2]$ -Cycloadditionsreaktion zum jeweiligen Tetrazapniktol (Schema 6). Auf diese Weise gelang der Arbeitsgruppe um Schulz 2006 die Darstellung des ersten Tetrazaphosphols als GaCl_3 -Addukt.^[38] Zwei Jahre später folgte dann die erstmalige Isolierung eines Tetrazarsols als GaCl_3 -Addukt.^[39]



Schema 6. Darstellung von Tetrazapniktolen ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$).

2.2 Die Chemie der cyclischen Tetraphospane

Es ist offensichtlich, dass die Verbindungsklasse der *cyclo*-Dipniktadiazane inzwischen einen nicht zu vernachlässigenden Stellenwert bei der systematischen Erforschung der Chemie der Elemente der 15. Gruppe eingenommen hat. Insofern erschien es interessant, zu untersuchen, ob viergliedrige Ringsysteme, die ausschließlich aus Phosphor aufgebaut sind, ein ähnliches chemisches Verhalten aufweisen.

Im Jahre 1985 gelang Fluck *et al.* die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Mes*-substituiertem Bicyclotetraphosphan (Mes*P₄Mes*; **1**) durch die Reaktion von weißem Phosphor (P₄) mit Mes*Li und Mes*Br. Dabei lag das Molekül in einer *exo-exo*-Konformation vor (**1a**; Abbildung 1).^[40] 1995 berichteten Romanenko *et al.* von einer Reaktion von Mes*PPN(*i*-Pr)₂ mit HOTf, bei der u.a. das *exo-exo*-Isomer **1a** entstand. Zudem vermuteten sie die Bildung von Mes*P₄N(*i*-Pr)₂, da sie im ³¹P-NMR-Spektrum neben einem A₂X₂-Spinsystem für **1a** auch ein AMX₂-Spinsystem vorfanden.^[41] Wie später durch Schulz *et al.* gezeigt werden konnte, lässt sich dieses Spinsystem auf das *endo-exo*-Isomer (**1b**; Abbildung 1) von **1** zurückführen.^[42]

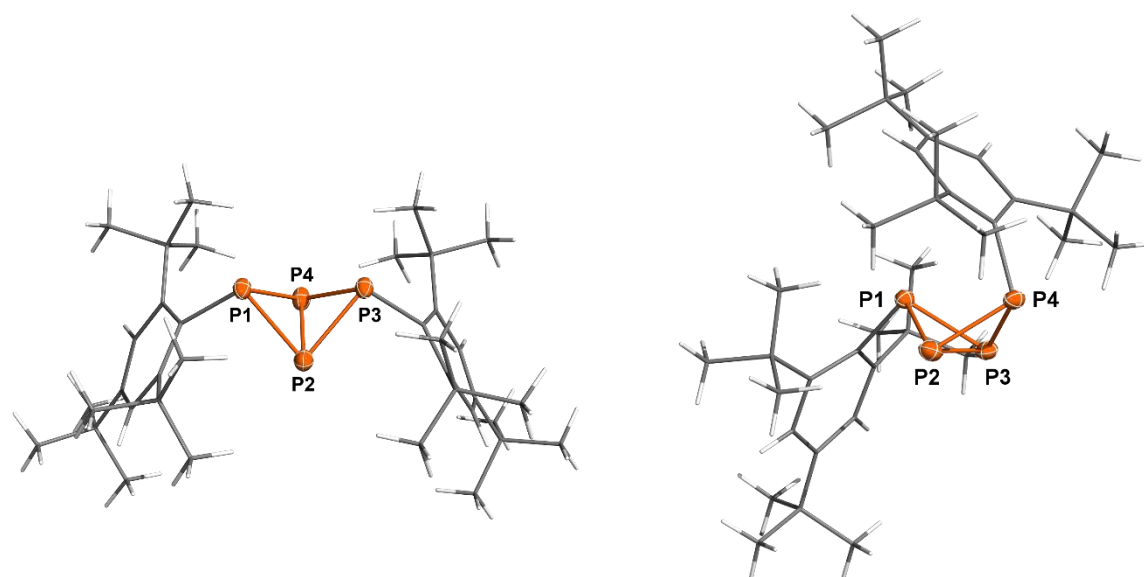
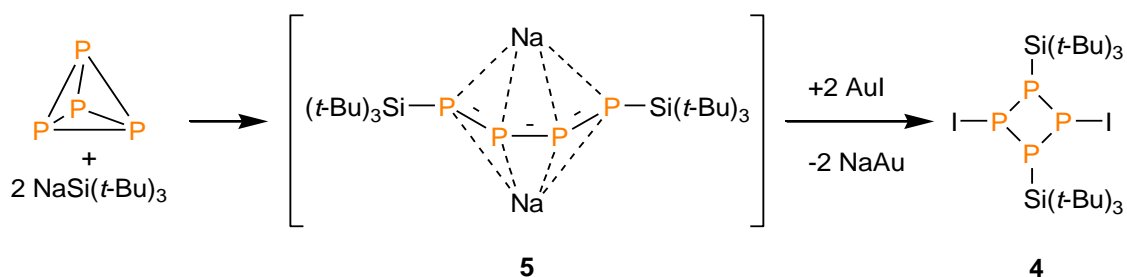


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **1a** und **1b** im Kristall (links: **1a**; rechts: **1b**, trikline Modifikation). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Diederwinkel (°): (**1a**) P1–P2 2.223(4), P1–P4 2.235(7), P2–P3 2.223(3), P2–P4 2.166(2), P3–P4 2.236(9); P1–P2–P4–P3 95.5.^[40] (**1b**) P1–P2 2.229(1), P1–P3 2.234(1), P2–P3 2.177(2), P2–P4 2.213(1), P3–P4 2.210(1); P1–P2–P3–P4 105.75(5).^[42]

1a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, **1b** dagegen in zwei polymorphen Modifikationen, einer monoklinen ($P2_1/c$) und einer triklinen ($P\bar{1}$). Mit 2.210 bis 2.236 Å liegen die P–P-Bindungen im Bereich normaler Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ \AA}$).^[43] Lediglich die Bindung zwischen den Brückenkopfatomen P2 und P4 (**1a**) bzw. P2 und P3 (**1b**) ist mit 2.166 Å bzw. 2.177 Å etwas verkürzt. Der Einfluss des Mes*-Restes (in *endo*- bzw. *exo*-Stellung) auf die Struktur lässt sich sehr gut am Faltwinkel der Bicyclen erkennen. Dieser beträgt in **1a** 95.5°, in **1b** dagegen 101.75°. ^[40,42]

Weitere cyclische Tetraphosphane sind z.B. solche mit organischen Resten an jedem P-Atom. Cyclische Verbindungen des Typs R_4P_4 (R = z.B. Ph) sind bereits länger bekannt^[44] und stellen formale Dimere des von Yoshifuji *et al.* 1981 erstmals isolierten, stabilen Diphosphens Mes*PPMes* (**2**) dar.^[45] Insofern bestimmt auch bei solchen Derivaten der sterische Anspruch des organischen Restes die Stabilität des Monomers, wie Protasiewicz *et al.* 2002 bei dem Versuch, asymmetrische Diphosphene herzustellen, zeigen konnten.^[46]

Im Gegensatz zu *cyclo*-Tetraphosphanen des Typs R_4P_4 oder Bicyclotetraphosphanen, deren organische Reste nicht ohne Weiteres substituiert werden können, könnten 1,3-Dichlor-*cyclo*-tetraphosphane in Analogie zu den entsprechenden *cyclo*-Diphosphadiazanen eine vielfältigere Folgechemie ermöglichen. Eine Verbindung des Typs $[\text{CIP}(\mu\text{-PR})]_2$ wurde erstmals von Karaghiosoff *et al.* 2002 beschrieben. Das $[\text{CIP}(\mu\text{-PSi}(t\text{-Bu})_3)]_2$ (**3**), welches bei der Reaktion von $\text{NaSi}(t\text{-Bu})_3$ mit PCl_3 als Nebenprodukt entstand, konnte jedoch nicht isoliert werden, sodass dessen Identität lediglich anhand von ^{31}P -NMR-Daten festgestellt wurde.^[47] Erst 2009 ist der Arbeitsgruppe um Lorbach die Isolierung und vollständige Charakterisierung von $[\text{IP}(\mu\text{-PSi}(t\text{-Bu})_3)]_2$ (**4**) gelungen, dem entsprechenden Iod-Derivat von **3**. Dabei gingen sie von weißem Phosphor aus, welchen sie erst mit $\text{NaSi}(t\text{-Bu})_3$ zum acyclischen Tetraphosphendiid $\text{Na}_2[(t\text{-Bu})_3\text{SiPPPPSi}(t\text{-Bu})_3]$ umsetzten. Verbindung **4** entstand in einem zweiten Schritt durch Zugabe von zwei Äquivalenten AuI (Schema 7).^[8]



Schema 7. Darstellung von **4** aus weißem Phosphor (nach Lorbach *et al.*).^[8]

Das *cyclo*-Tetraphosphan **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Der viergliedrige Ring weist einen Faltwinkel von 121.8° auf. Die P–P-Bindungslängen liegen mit 2.214(3) Å im Bereich typischer P–P-Einfachbindungen. Sowohl I- als auch Si-Substituenten befinden sich in äquatorialer Position. Die P–I-Bindung ist mit 2.513(1) Å länger als eine typische P–I-Einfachbindung (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{I}) = 2.44 \text{ \AA}$),^[43] was vermutlich auf den sterischen Einfluss des Supersilyl-Substituenten zurückgeführt werden kann.^[8]

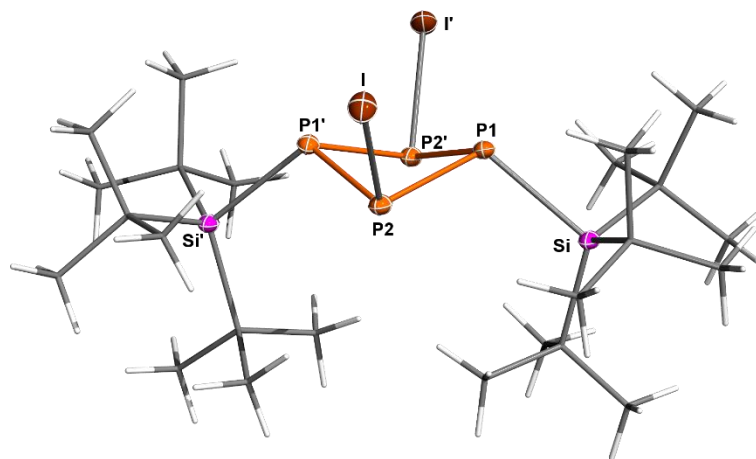


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die sterisch anspruchsvollen Reste wurden der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): I–P2 2.513(1), P1–P2 2.214(3), P1–P2' 2.214(3), P2–P1' 2.214(3), P1–Si 2.318(2); P2–P1–P2' 87.49(7), P1–P2–P1' 84.81(6), P1–P2–I 101.69(7), P1'–P2–I 101.76(7), P2–P1–Si 109.0(1), P2'–P1–Si 112.6(2).^[8]

Erst kürzlich konnten Schulz *et al.* die erfolgreiche Darstellung und vollständige Charakterisierung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**, Abbildung 3) vermelden. Verbindung **5** stellt demnach das erste, vollständig charakterisierte *cyclo*-Tetraphosphan mit zwei Chlorsubstituenten dar, welches ausgehend von P1-Bausteinen hergestellt werden konnte.^[9,10] Für die Darstellung wurde Mes^*PH_2 (**6**) mit einem Überschuss an PCl_3 in Gegenwart von NET_3 umgesetzt (Näheres dazu in Abschnitt 3.2.1).

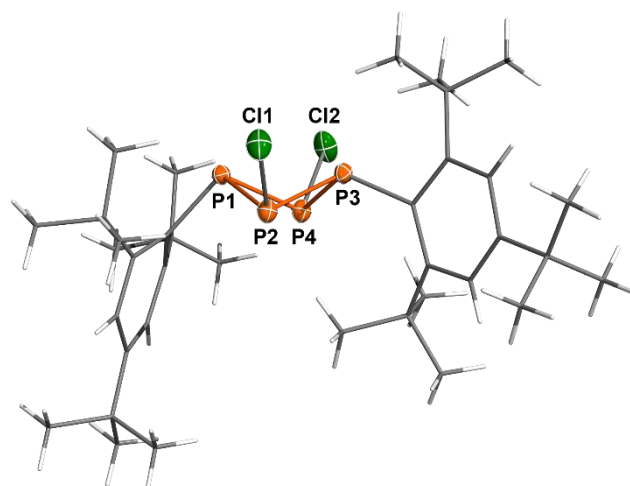


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Festkörper ($P2_1/c$). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die organischen Reste wurden der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.2731(5), P1–P4 2.2596(5), P1–C1 1.869(1), P2–P3 2.1905(5), P2–Cl1 2.0967(5), P3–P4 2.2026(5), P3–C19 1.844(1), P4–Cl2 2.1061(6); C1–P1–P2 99.23(4), C1–P1–P4 101.96(4), P1–P2–P3 80.54(2), P1–P2–Cl1 106.45(2), P3–P2–Cl1 97.97(2), P2–P3–P4 84.65(2), P2–P3–C19 108.97(5), P4–P3–C19 122.05(5), P3–P4–P1 80.58(2), P3–P4–Cl2 97.32(2), P1–P4–Cl2 104.47(2); P1–P2–P4–P3 119.45(3).^[10]

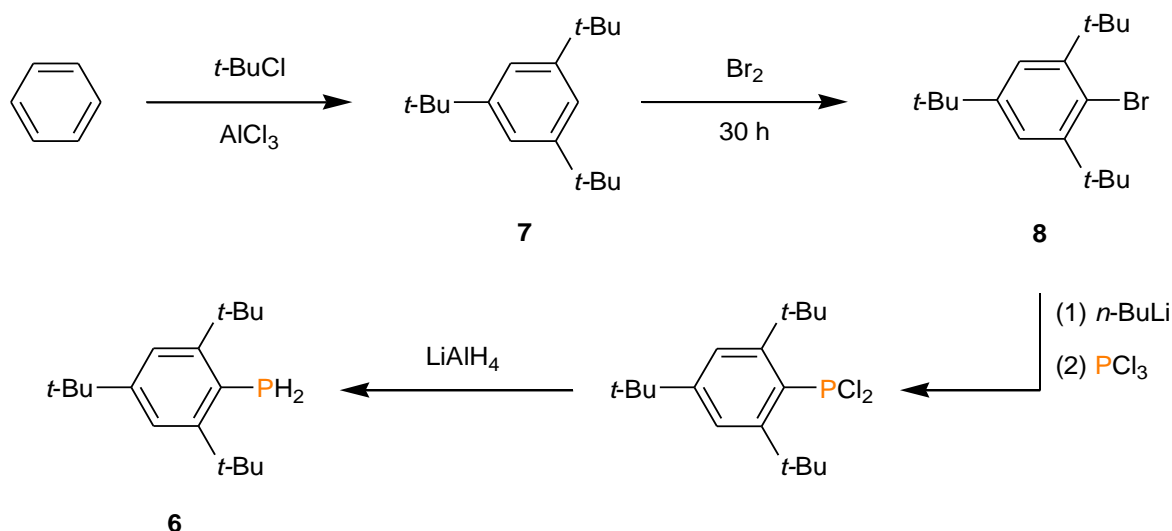
Kristalle von **5** konnten in drei polymorphen Modifikationen aus einer gesättigten Fluorbenzol-Lösung isoliert werden, zum einen als Fluorbenzol-Solvat **5**·PhF in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, zum anderen solvatrei in einer monoklinen ($P2_1/c$) und einer triklinen ($P\bar{1}$) Raumgruppe. Im Vergleich zu **4** weist das *cyclo*-Tetraphosphan **5** größere Schwankungen der P–P-Bindungslänge auf (2.19 bis 2.27 Å, $P2_1/c$), was auf die unterschiedliche Stellung der Mes*-Substituenten im Festkörper zurückzuführen ist (Abbildung 3). Ebendiese Tatsache ist auch für die leichte Neigung der Cl-Atome hin zu P1 verantwortlich. Sowohl die P–Cl-Bindungen als auch die P–C-Bindungen sind im Bereich typischer Einfachbindungen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10 \text{ Å}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ Å}$).^[43]

5 nimmt eine *Butterfly*-Konformation ein. Die Faltwinkel des Cyclus' weichen je nach Modifikation stark voneinander ab. Die experimentell bestimmten Winkel reichen von 120° ($P2_1/c$), über 139° ($P\bar{1}$) bis hin zu 143° ($P2_1/n$). Die Unterschiede werden vermutlich durch Packungseffekte im Festkörper hervorgerufen, da der berechnete Faltwinkel für das Molekül in der Gasphase mit 133° ungefähr in der Mitte liegt. Auch Verbindung **4** weist mit 121.8° einen vergleichbaren Faltwinkel auf.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung von Mes*PH₂ (6)

Die Darstellung des Mes*PH₂ (6) erfolgte in vier Stufen anhand bekannter Syntheserouten.^[48,49] Ausgehend von Benzol wurde, in einer Reaktion mit *tert*-Butylchlorid und AlCl₃ als Katalysator, Mes*H (7) durch FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung dargestellt. In der Folgereaktion wurde 7 mit Br₂ in Trimethylphosphat zu Mes*Br (8) umgesetzt, woraus nach anschließender Lithiierung und Reaktion mit Phosphor(III)-chlorid Mes*PCl₂ gewonnen werden konnte. In einem vierten Schritt wurde das Mes*PCl₂ mit LiAlH₄ zu Mes*PH₂ (6) hydriert (Schema 8).



Schema 8. Darstellung von Mes*PH₂ (6) ausgehend von Benzol.

Es ließ sich nicht vermeiden, dass das gewonnene Mes*PH₂ in geringem Maße mit Mes*H verunreinigt war (2-3 %, basierend auf ¹H-NMR-Daten). Zum einen verlief die Bromierung zu 8 nicht quantitativ und das Mes*H ließ sich durch Umkristallisation nicht vollständig entfernen, zum anderen entstand auch bei der Hydrierung von Mes*PCl₂ zusätzliches Mes*H als Nebenprodukt. Versuche, das Mes*H, abweichend von der Literaturvorschrift,^[45] durch Umkristallisation aus Benzol zu entfernen, führten ebenfalls nicht zur restlosen Abtrennung.

3.2 Reaktion von Mes*PH₂ (**6**) mit PCl₃ und NEt₃

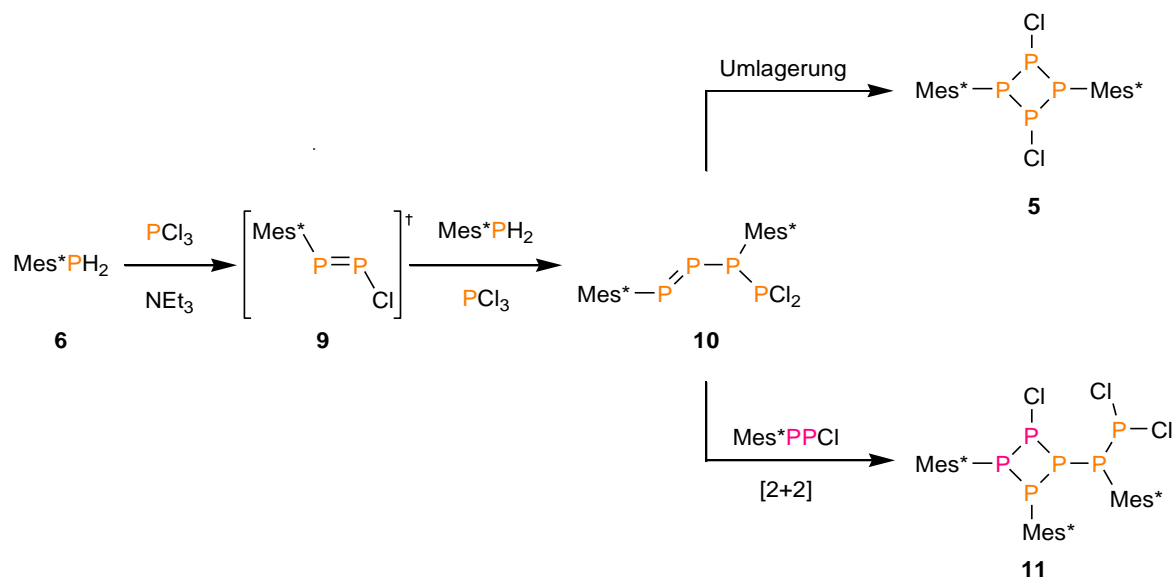
3.2.1 Darstellung von [CIP(μ -PMes*)]₂ (**5**)

Wie zuvor berichtet,^[10] wurde Mes*PH₂ (**6**) in Analogie zur Synthese des Mes*NPCl^[3] mit einem zehnfachen Überschuss an PCl₃ und NEt₃ zur Reaktion gebracht. Dabei stellte sich nach kurzer Zeit eine starke orange-rote Färbung der Reaktionslösung ein. Diese war laut ³¹P-NMR-Spektroskopie nicht auf das zum Mes*NPCl analoge Mes*PPCl (**9**), sondern auf das diphosphanyl-substituierte Diphosphen Mes*P=P(Mes*)-PCl₂ (**10**), ein formal offenkettiges Konstitutionsisomer von [CIP(μ -PMes*)]₂ (**5**), zurückzuführen, welches im Laufe der Reaktion laut ³¹P-NMR vergleichsweise selektiv entstand und u.a. zu **5** isomerisierte. Bereits nach 24 h konnte durch ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt werden, dass **6** vollständig verbraucht war. Neben den Signalgruppen verschiedener Nebenprodukte wie den Bicyclotetraphosphanen **1a** und **1b**, dem Diphosphen Mes*PPMes* **2** und dem noch vorhandenen **10**, konnte deutlich ein A₂X₂-System, welches auf die Bildung von **5** zurückzuführen war, beobachtet werden. **5** wurde nach weiterer Aufarbeitung (vgl. Abschnitt 5.3.4) aus einer gesättigten Fluorbenzol-Lösung kristallisiert.^[9,10]

Im Zuge der Optimierung der Syntheseroute konnte herausgefunden werden, dass bereits der Einsatz zweier Äquivalente an PCl₃ eine vollständige Umsetzung des Mes*PH₂ (**6**) zur Folge hat. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Synthese problemlos und ohne Einbußen bezüglich der Ausbeute in größerem Maßstab durchführbar ist. Der bisher größte Ansatz wird im Experimentalteil (5.3.4) beschrieben. Die Ausbeute an [CIP(μ -PMes*)]₂ (**5**) betrug 27.5 %, da jedoch nach erstmaliger Kristallisation im ³¹P-NMR-Spektrum meist eine geringe Verunreinigung im Bereich weniger Prozent zu sehen war, wurde **5** vor weiterer Verwendung erneut aus Fluorbenzol umkristallisiert. Die Gesamtausbeute sank damit auf rund 17.8 %, dafür lag **5** in Form farbloser, blockförmiger und höchstreiner Kristalle vor. Insgesamt konnten auf diesem Weg bisher 3.32 g des *cyclo*-Tetraphosphans isoliert werden.

Es hat sich gezeigt, dass mit steigender Ansatzgröße Nebenprodukte auskristallisieren können, welche abfiltriert werden müssen, bevor das Produkt **5** isoliert werden kann. Eines dieser Nebenprodukte, ein *cyclo*-Tetraphosphan mit exocyclischen Chlorphosphanylgruppen (**11**, Schema 9), konnte bereits in geringen Mengen isoliert und mittels

Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. **11** hat die Zusammensetzung $[\text{Mes}^*\text{PPCl}]_3$ und kann folglich als formales Trimer von **9** aufgefasst werden. Tatsächlich wurde vermutet, dass es sich bei **11** um das [2+2]-Cycloadditionsprodukt von **9** und **10** handelt.^[9,10]



Schema 9. Vermuteter Reaktionsverlauf von **6** mit PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 .^[9]

Bisher wurde nicht untersucht, welchen Einfluss eine längere Reaktionszeit auf die Zusammensetzung der Reaktionslösung hat, daher wurde diese über einen Zeitraum von 17 Stunden bis neun Tagen ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Es konnte gezeigt werden, dass das Mes^*PH_2 (**6**) bereits nach 17 h vollständig verbraucht war. Zudem konnte die Präsenz von **10** anhand der bekannten Signalgruppen eindeutig festgestellt werden (Abbildung 4) und die Bildung von **5** in geringeren Konzentrationen beobachtet werden. Darüber hinaus waren auch weitere komplexe Signalgruppen vorhanden, die bisher nicht zugeordnet werden konnten.

Nach zwei Tagen konnten noch immer Reste von **10** in der orangefarbenen Lösung festgestellt werden. Neben dem Produkt **5**, das in deutlich höherer Konzentration vorlag, konnte in größerem Maße die Bildung von **1b** bzw. **2** beobachtet werden. In den darauffolgenden Tagen konnte **10** im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht mehr verzeichnet werden, stattdessen nahm ab Tag 4 neben den bisher erwähnten Nebenprodukten zudem die Signalintensität von **1a** stetig zu.

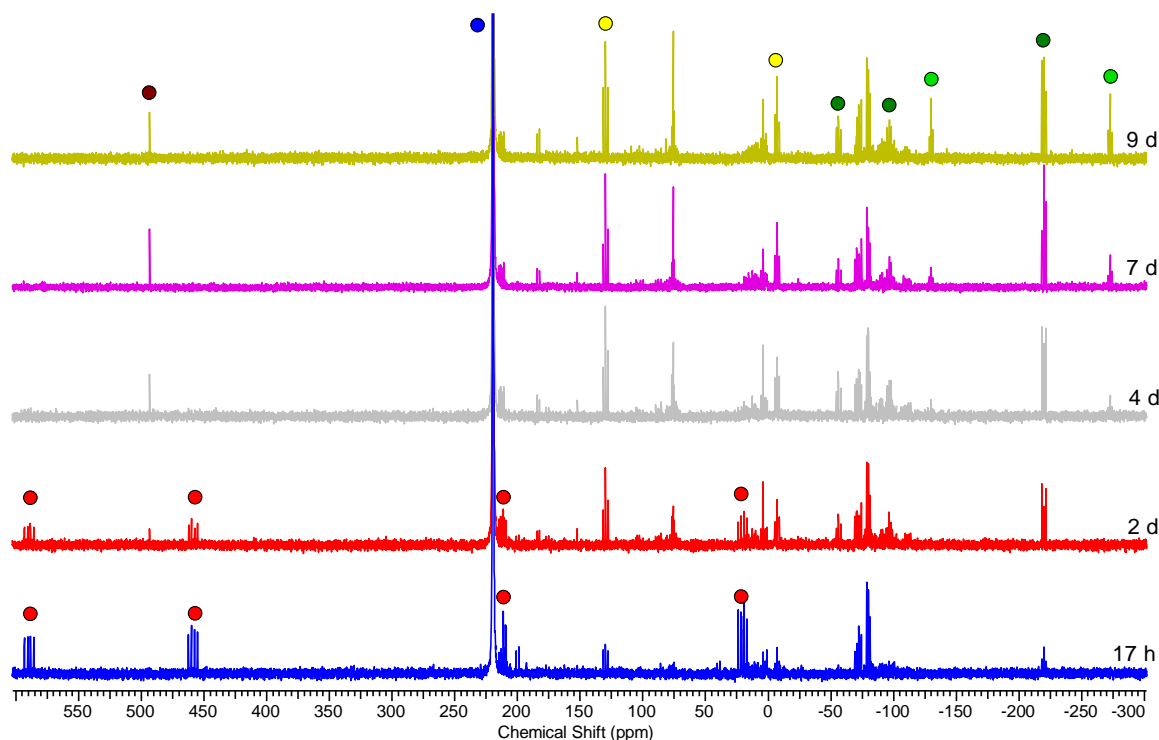


Abbildung 4. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von **6** mit PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 nach 17 h, 2 d, 4 d, 7 d und 9 d (von unten nach oben). Zusammengehörige Signalgruppen wurden farblich gekennzeichnet (rot = **10**; braun = **2**; gelb = **5**; hellgrün = **1a**; dunkelgrün = **1b**; blau = PCl_3).

Es konnte gezeigt werden, dass eine längere Reaktionszeit keine Vorteile bezüglich der Ausbeute an **5** bietet. Stattdessen werden gleichermaßen Nebenprodukte gebildet, die die spätere Aufarbeitung erschweren. Bestenfalls sollte die Reaktion abgebrochen werden, sobald sämtliches Mes^*PH_2 abreagiert ist, und sofort aufgearbeitet werden. Wie gezeigt werden konnte, verliert der Rückstand innerhalb kurzer Zeit seine rote Farbe, sobald er in CH_2Cl_2 gelöst wird (Abschnitt 5.3.4). Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann neben Signalen geringer Intensität (z.B. **1b**) vornehmlich die Bildung von **5** registriert werden. Es ist daher anzunehmen, dass **10** in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 selektiv zu **5** isomerisiert.

3.2.2 Isolierung von $[\text{Mes}^*\text{PPCl}]_3$ (**11**)

Da das $\text{Mes}^*\text{P}=\text{P}-\text{P}(\text{Mes}^*)-\text{PCl}_2$ (**10**) bisher nicht isoliert werden konnte,^[9] wurde ein weiterer Versuch unternommen, es aus Et_2O zu kristallisieren. Dazu wurde die Aufarbeitung wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben durchgeführt, der Rückstand wurde jedoch statt in CH_2Cl_2 in Et_2O gelöst. Nach mehrmaligem Filtrieren konnten aus einer gelben Lösung kleine Kristalle von **11** isoliert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie am RAMAN-Mikroskop vermessen werden. Erstere Methode zeigte, dass die Kristalle

vermutlich durch eine weitere einkristallisierte Spezies verunreinigt sind. Es konnten weitere Kristalle von **11** als Verunreinigung bei der Darstellung von **5** in ausreichender Menge isoliert werden, um ein ^{31}P -NMR-Spektrum mit auswertbaren Signalen messen zu können.

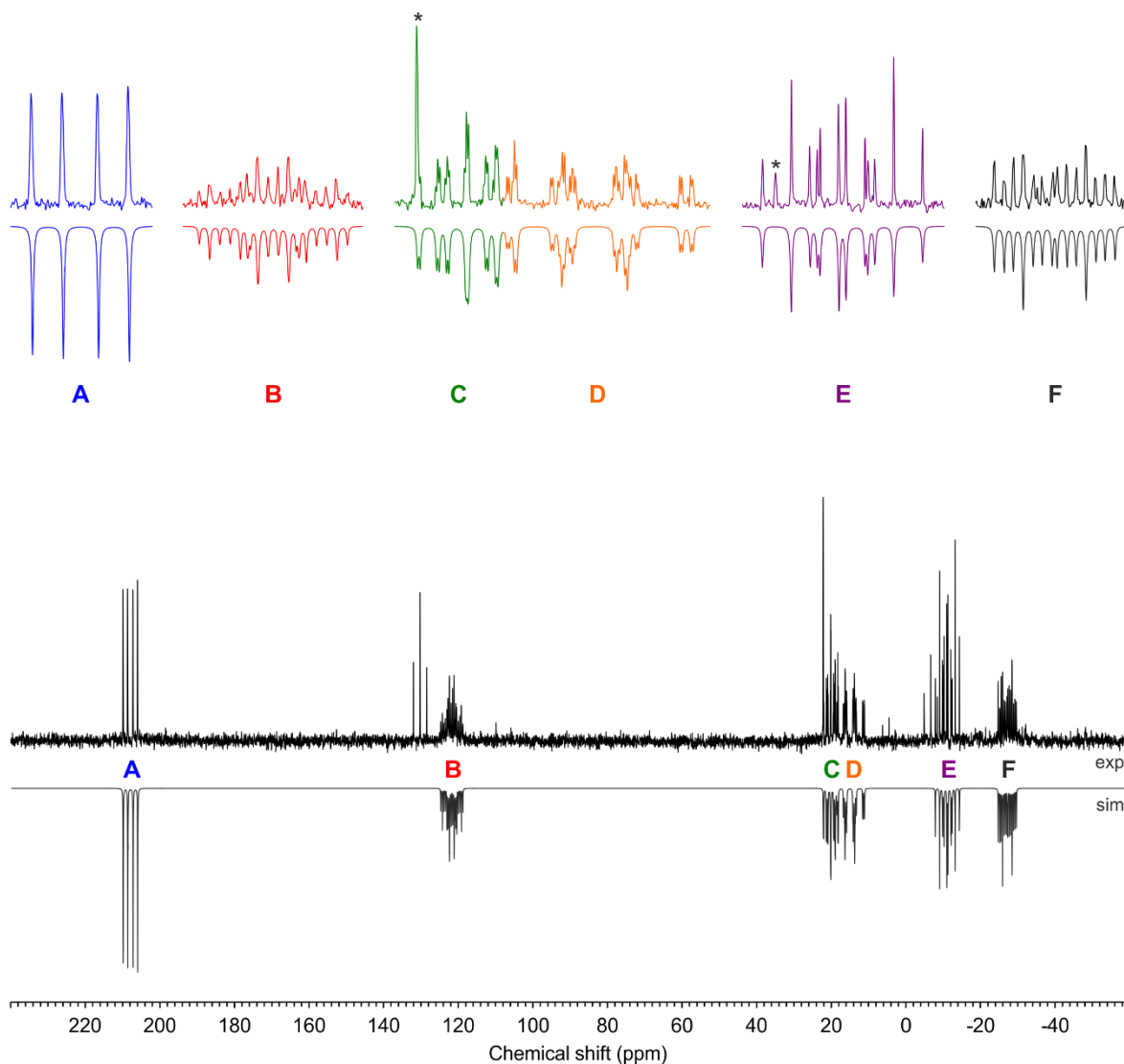


Abbildung 5. ^{31}P -NMR-Spektrum von verunreinigtem **11**. Durch Simulation des Spektrums konnten die experimentell bestimmten ^{31}P -Verschiebungen und Kopplungskonstanten bestätigt werden. Bei mit Sternchen (*) markierten Signalen handelt es sich um Verunreinigungen.

Neben Signalen von **2** und **5** konnten sechs weitere Multipletts beobachtet werden, die eindeutig einer Substanz mit sechs inäquivalenten P-Atomen zugeordnet werden konnten. Es ist zwar gelungen, die Multipletts auszuwerten und anhand der gewonnenen Daten ein Spektrum zu simulieren, jedoch konnte keine Übereinstimmung mit dem durch DFT-Methoden berechneten Spektrum von **11** festgestellt werden.^[9] Ebenso wenig konnten die

Signale bestimmten P-Atomen im Molekül zugeordnet werden. Eine Übersicht der experimentell bestimmten ^{31}P -NMR-Daten findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von **11**, die mittels Spektrensimulation bestimmt werden konnten.

| X | δ [ppm] | J [Hz] | | | | |
|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | P_{A-X} | P_{B-X} | P_{C-X} | P_{D-X} | P_{E-X} |
| P _A | 208.1 | – | – | – | – | – |
| P _B | 121.9 | 150 | – | – | – | – |
| P _C | 20.3 | 1.2 | 238 | – | – | – |
| P _D | 15.1 | 323 | 51 | 12 | – | – |
| P _E | –11.0 | 0.8 | 234 | 141 | 267 | – |
| P _F | –27.0 | 0.7 | 48 | 93 | 308 | 140 |

Abgesehen von den tieffeldverschobenen Signalen, die auf P-Atome mit zwei (208.1 ppm) bzw. einem (121.9 ppm) Chlorsubstituenten schließen lassen, konnten keine Ähnlichkeiten mit dem berechneten Spektrum von **11** gefunden werden. Da es sich bei der beobachteten Spezies um eine Verbindung mit sechs inäquivalenten P-Atomen handeln muss, ist anzunehmen, dass **11** in Lösung eine andere Geometrie aufweist als im Festkörper. Gründe für den Unterschied zwischen dem experimentellen und dem berechneten Spektrum könnten demnach dynamische Effekte in Lösung sein, die nicht näher spezifiziert werden konnten.

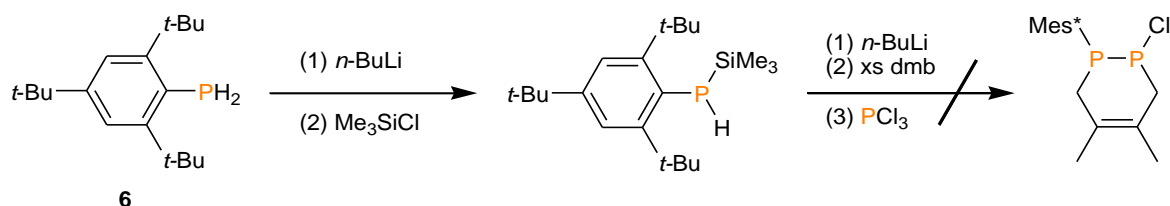
3.3 Versuchter Nachweis von *in situ* gebildetem Mes*PPCl (**9**)

Das Mes*PPCl (**9**) konnte bislang nicht beobachtet werden, dennoch wird vermutet, dass es bei der Ausbildung des diphosphanyl-substituierten Diphosphens (**10**), sowie bei der Bildung des *cyclo*-Tetraphosphans mit exocyclischen Chlorphosphanylgruppen (**11**) eine Rolle spielt.^[9,10] Deshalb galt es zu versuchen, die Existenz einer solchen Spezies mithilfe geeigneter Abfangreagenzien zu belegen, um ein tieferes Verständnis für die ablaufenden Reaktionen zu erhalten.

Für den Fall, dass *in situ* tatsächlich Mes*PPCl mit einer reaktiven P–P-Doppelbindung generiert wird, erschienen Cycloadditionsreaktionen als erfolgversprechendes Mittel, solche Spezies abzufangen. Im Zuge einer [4+2]-Cycloaddition könnte bspw. das Dien dmb (2,3-Dimethyl-1,3-butadien) als geeignetes Abfangreagenz mit Mes*PPCl unter Ausbildung

eines sechsgliedrigen Heterocyclus‘ reagieren. Da bei der Reaktion von **6** mit PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 vergleichsweise selektiv **10** entsteht, welches ebenfalls mit *dmb* reagieren könnte, wurde eine alternative Syntheseroute in Erwägung gezogen (Abschnitt 5.3.6).

Dazu wurde **6** erst bei tiefen Temperaturen in THF lithiiert und mit Me_3SiCl silyliert. Das $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3$ wurde dann erneut lithiiert und bei tiefen Temperaturen erst mit einem Überschuss an *dmb* und anschließend mit PCl_3 versetzt (Schema 10). Bei dieser Reaktion entsteht laut ^{31}P -NMR-Spektrum bereits 2 h nach Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur ebenfalls das *cyclo*-Tetraphosphan **5** zusammen mit zahlreichen Nebenprodukten. Die Bildung von **10** konnte nicht beobachtet werden, genauso wenig die Bildung eines Cycloadditionsproduktes, welches auf das Vorhandensein von **9** hätte schließen lassen.



Schema 10. Versuchter Nachweis von *in situ* generiertem Mes^*PPCl (**9**) durch eine [4+2]-Cycloaddition mit *dmb*

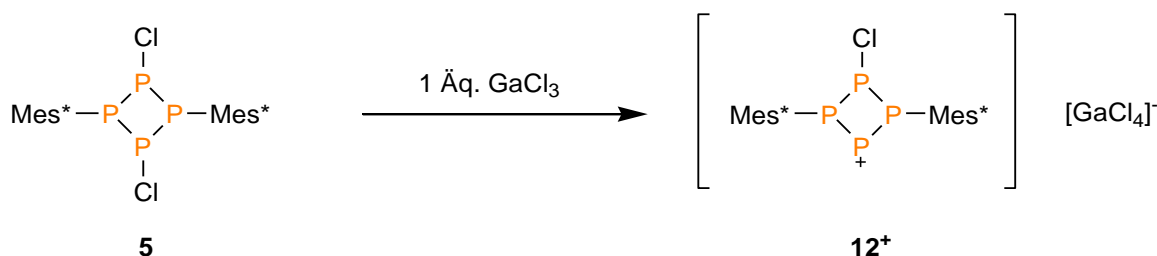
Vergleicht man das ^{31}P -NMR-Spektrum mit dem, welches nach Durchführung derselben Reaktion ohne den Einsatz von *dmb* aufgenommen wurde, können keine Unterschiede festgestellt werden. Folglich scheint es zu keiner feststellbaren Reaktion mit dem *dmb* zu kommen. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass für die Reaktion von **9** mit *dmb* eine höhere Temperatur vonnöten ist, da es sich bei [4+2]-Cycloadditionen im Allgemeinen um Reaktionen handelt, die thermisch begünstigt ablaufen.^[50,51]

Weitere Versuche dieser Art wurden bisher nicht unternommen, allerdings könnte die Verwendung anderer, substituierter Diene die Reaktivität mit **9** erhöhen und eine Reaktion bei tieferen Temperaturen ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit, *in situ* generiertes Mes^*PPCl abzufangen, könnten photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen sein.

3.4 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit 1 Äq. GaCl_3

3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mes}^*\text{P}_4(\text{Cl})\text{Mes}^*][\text{GaCl}_4]$ (**13a**)

Um die Möglichkeit einer Lewis-Säure-assistierten Chlorid-Abstraktion ausgehend von **5** zu untersuchen, wurde **5** in CH_2Cl_2 gelöst und bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) mit einem Äquivalent an GaCl_3 in CH_2Cl_2 umgesetzt. In Analogie zur Synthese der *cyclo*-Dipniktadiazoniumkationen^[24,34,35,37] wäre zu erwarten, dass sich bei dieser Reaktion das entsprechende schwerere Homolog, das *cyclo*-Tetraphospheniumkation **12**⁺ bildet.



Schema 11. Reaktionsverlauf der Reaktion von **5** mit 1 Äq. GaCl_3 , welcher in Analogie zu den *cyclo*-Dipniktadiazanen zu erwarten wäre.

Tatsächlich konnte aus der eingeeengten Reaktionslösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch nicht das cyclische Tetraphospheniumkation isoliert werden, sondern ein Bicyclotetraphosphaniumkation als Tetrachloridogallatsalz (**13a**, Abbildung 6). Dabei handelt es sich nach bestem Wissen um das erste isolierte bicyclische Tetraphosphan mit einem kationischen P(V)-Zentrum. Es war möglich, die Struktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufzuklären.

13a kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das P_4Cl -Gerüst weist eine Fehlordnung auf, wobei die abgebildete A-Lage zu etwa 91 % besetzt ist. Zudem sind die Hohlräume mit drei fehlgeordneten CH_2Cl_2 -Molekülen sowie einem fehlgeordneten PhF -Molekül besetzt; letzteres stammt aus dem eingesetzten $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**), welches als PhF -Solvat vorlag.

Aufgrund des Abstandes zwischen dem Tetrachloridogallat-Anion und dem Bicyclotetraphosphaniumkation, der an der kürzesten Stelle 3.4005 \AA beträgt, kann lediglich eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen diskutiert werden.

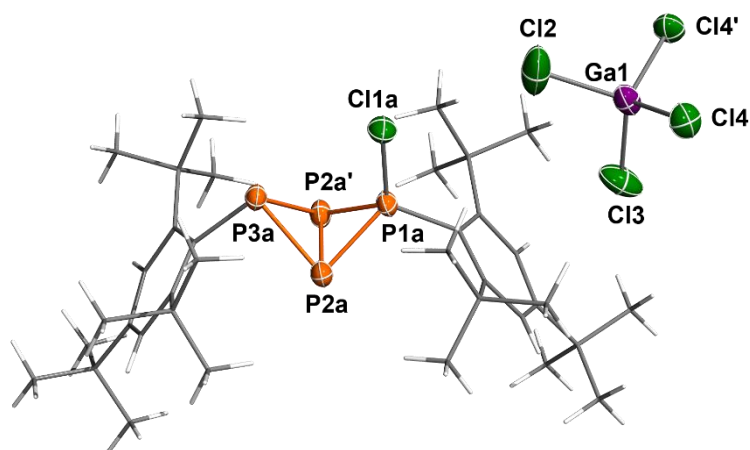


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13a** im Festkörper. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die organischen Reste wurden der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt, Lösungsmittelmoleküle und Fehlorderungen wurden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1a–Cl1a 2.009(2), P1a–P2a 2.151(2), P2a–P3a 2.244(2), P2a–P2a' 2.244(2); Cl1a–P1a–P2a 117.65(7), P2a'–P1a–P2a 62.91(7), P1a–P2a–P3a 83.60(6), P3a–P2a–P2a' 59.99(3), P1a–P2a–P2a' 58.55(3) P2a–P3a–P2a' 60.02(7); P1a–P2a–P2a'–P3a 101.675(3), Cl1a–P1a–P2a–P2a' –108.695(3).

Die P–Cl-Einfachbindung ist infolge der hohen Bindungspolarisation durch das kationische P(V)-Zentrum mit 2.009(2) Å kontrahiert (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10 \text{ \AA}$).^[43] Eine NBO-Analyse ergab, dass 62 % der negativen Ladung am Cl-Atom lokalisiert sind. Die von P1a ausgehenden P–P-Bindungen sind mit 2.151(2) Å gegenüber der typischen Einfachbindung etwas verkürzt, was ebenfalls auf die positive Ladung am formal fünfwertigen P1a und die damit einhergehende Bindungspolarisation zurückzuführen ist. Die anderen P–P-Bindungen sind mit durchschnittlich 2.240 Å geringfügig länger als die typische Einfachbindung (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ \AA}$).^[43] In dieser Hinsicht besteht ein Unterschied zu dem strukturell verwandten Bicyclotetraphosphan **1a**, bei welchem die Bindung zwischen den Brückenkopfaten mit 2.166(2) Å deutlich kürzer ist als in **13a**. Umso größere Ähnlichkeit weist **13a** mit dem GaCl₃-Addukt von **1a** auf, dessen Bindungslänge zwischen den Brückenkopfaten 2.200(1) Å beträgt.^[9] Der Faltwinkel des P₄-Bicyclus' in **13a** ist mit 101.675(3)° aufgrund des zusätzlichen Chlor-Substituenten größer als in **1a** (95.5°) oder dessen GaCl₃-Addukt (98.69(3)°), allerdings kleiner als in **1b** (105.75(5)°). Die Innenwinkel der beiden dreigliedrigen Ringe unterscheiden sich geringfügig voneinander. Die Atome P3a, P2a und P2a' bilden die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks mit Innenwinkeln von fast genau 60°, der andere Zyklus ist mit einem Winkel von 62.91° am P1a-Atom etwas gestaucht. Die Mes*-Reste nehmen eine

exo-Stellung ein, der Chlor-Substituent entsprechend eine *endo*-Position. Der Mes*-Rest am P3a-Atom steht mit einem Winkel von 93.6° zwischen P–C-Achse und der entsprechenden Dreiecksfläche des Bicyclus‘ fast senkrecht zum Zyklus, sodass sich das formal dreiwertige P3a in einer verzerrt trigonal-pyramidalen Umgebung befindet. Das formal fünfwertige P1a-Atom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung und weist einen entsprechenden Winkel von 105.7° auf.

³¹P-NMR-spektroskopisch konnte **13a** anhand der drei Signale eines AMX₂-Spinsystems bei –214.5 ppm, –89.4 ppm und 51.3 ppm identifiziert werden, wobei ersteres den Brückenkopfatomen und letzteres dem Chlor-substituierten P1a-Atom zuzuordnen ist. Die experimentellen Daten stimmen gut mit den auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneten ³¹P-NMR-Daten überein, sodass die beobachteten Signale zweifellos dem isolierten Bicyclotetraphosphaniumkation zugeordnet werden konnten (Abbildung 7). Eine Übersicht der ³¹P-NMR-Daten findet sich in Tabelle 2. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte **13a** infolge der beiden unterscheidbaren Mes*-Reste zudem anhand von je zwei Singulets für die *p-t*-Bu- und *o-t*-Bu-Gruppen sowie zweier Dubletts mit unterschiedlich großen ¹H-³¹P-Kopplungskonstanten für die Protonen in *meta*-Position charakterisiert werden.

Tabelle 2: Experimentelle ³¹P-NMR-Verschiebungen und ³¹P-³¹P-Kopplungskonstanten von **13a**. Berechnete Werte in Klammern (PBE1PBE/6-31G(d,p)).

| X | δ [ppm] | J [Hz] | |
|----------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | | P _A -X | P _M -X |
| P _A | 51.3 (24.6) | – | – |
| P _M | –89.4 (–103.8) | +138 (+90) | – |
| P _X | –214.5 (–220.3) | –304 (–286) | –200 (–174) |

Durch ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung konnte gezeigt werden, dass sich **13a** in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages weitestgehend zersetzt. Bezüglich der thermischen Stabilität im Festkörper konnte ein RAMAN-Experiment Auskunft geben, in dem das isolierte Bicyclotetraphosphaniumsalz in Schritten von 20 °C ausgehend von –80 °C bis 60 °C vermessen wurde. Während zwischen –80 °C und 0 °C keine Veränderung im RAMAN-Spektrum beobachtet werden konnte, nahm die Intensität der Signale ab 20 °C

langsam ab. Ab 40 °C konnten infolge der Zersetzung bereits keine Schwingungsbanden mehr beobachtet werden, welche **13a** zuzuordnen sind.

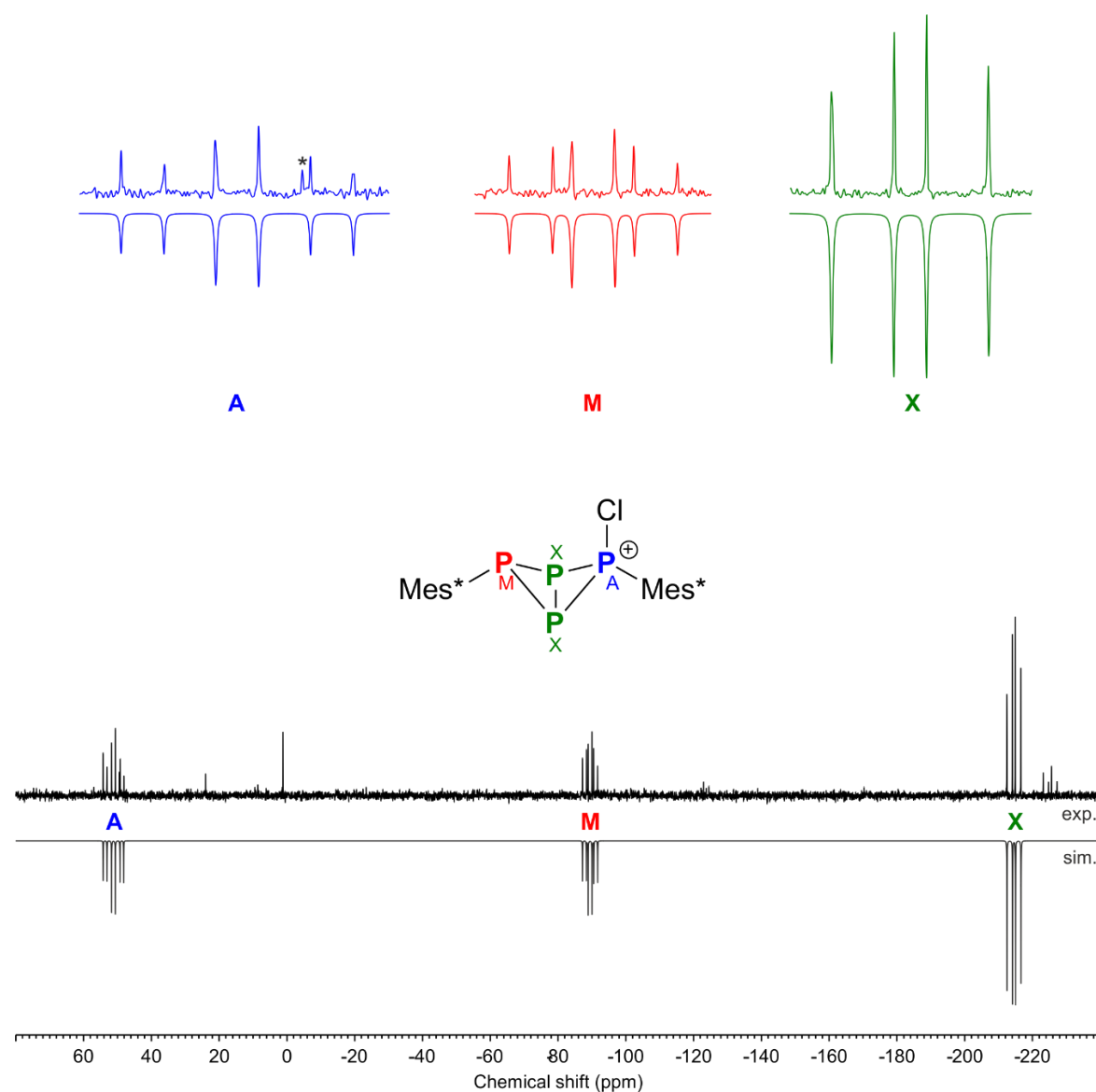


Abbildung 7. ^{31}P -NMR-Spektrum von **13a**. Mittels Spektrensimulation konnten alle Signale von **13a** zugeordnet werden. Bei mit Sternchen (*) markierten Signalen handelt es sich um Verunreinigungen.

Die erhaltenen RAMAN- und IR-Daten stimmen sehr gut mit den auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Daten überein. Wichtige Schwingungsbanden des P_4 -Bicyclus‘ konnten bei 485 cm^{-1} , 513 cm^{-1} und 615 cm^{-1} identifiziert werden und in entsprechender Reihenfolge der asymmetrischen Deformationsschwingung, der kombinierten asymmetrischen P–P-Valenz- und P–Cl-Schwingung sowie der kombinierten symmetrischen P–P-Valenz- und P–Cl-Schwingung zugeordnet werden. Die intensivste Bande im RAMAN-Spektrum bei 340 cm^{-1} ist auf die Ga–Cl-Valenzschwingung zurückzuführen. Zudem konnten auch beide

P–C-Valenzschwingungen bei 588 cm^{-1} und 633 cm^{-1} identifiziert werden, wobei letztere der P–C-Valenzschwingung des Phosphonium-Zentrums zuzuordnen ist. Darüber hinaus konnten neben den typischen C–H-Valenzbanden die überlagerte symmetrische Ringschwingung der beiden Mes*-Substituenten bei 1586 cm^{-1} sowie die überlagerte asymmetrische Ringschwingung bei 1531 cm^{-1} beobachtet werden. Letztere ist im RAMAN-Spektrum allerdings nur anhand einer sehr schwachen Bande zu erkennen.

3.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Die Bildung von **13a** muss zwangsläufig über Intermediate erfolgen, die im Zuge der Reaktion des $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit dem GaCl_3 gebildet werden. Es ist durchaus vorstellbar, dass es sich bei einem dieser Intermediate um das *cyclo*-Tetraphospheniumkation handelt, welches durch Wanderung des Cl-Substituenten zu **13a** reagiert. Zum besseren Verständnis des Reaktionsverlaufs wurde daher ein Tieftemperatur-NMR-Experiment durchgeführt. Dazu wurde eine Probe direkt nach Zusammengeben der Reaktanden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. Abschnitt 5.3.7) langsam im NMR-Spektrometer aufgetaut und ausgehend von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von je $20\text{ }^\circ\text{C}$ vermessen. Es zeigte sich, dass bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zahlreiche Intermediate entstehen, deren Signale mit steigender Temperatur an Intensität verlieren und z.T. gänzlich verschwinden (Abbildung 9). Erstaunlicherweise konnte eines der Intermediate, welches ab $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr beobachtet wurde, anhand dreier Signalgruppen tatsächlich als das eingangs erwähnte *cyclo*-Tetraphospheniumkation **12⁺** identifiziert werden.

12⁺ kann im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ durch drei Signale eines AM_2X -Systems bei 88.6 ppm , 145.9 ppm und 358.9 ppm charakterisiert werden (Integrale: 1:2:1). Das Signal bei 145.9 ppm ist stark verbreitert und infolge dessen nur in der Detailansicht als zweifaches Dublett zu erkennen (Abbildung 8). Darin unterscheiden sich die experimentellen Daten von den durch DFT-Rechnungen ermittelten ^{31}P -NMR-Daten, denen zufolge vier Resonanzen zu beobachten sein müssten. Tatsächlich unterliegt **12⁺** jedoch einem dynamischen Enantiomerengleichgewicht (vgl. Abbildung 8), infolge dessen es im zeitlichen Mittel zu einer Äquivalenz der beiden Mes*-substituierten Phosphoratome kommt, was dazu führt, dass die beiden entsprechenden Signale zusammenfallen. Die beobachtete Verschiebung von 145.9 ppm entspricht ungefähr dem Durchschnitt der berechneten Verschiebungen für P_M und P_M . Darüber hinaus stimmen die berechneten ^{31}P -NMR-Verschiebungen von P_A und P_X

sowie die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten jedoch sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Eine Übersicht der experimentellen und berechneten ^{31}P -NMR-Daten findet sich in Tabelle 3.

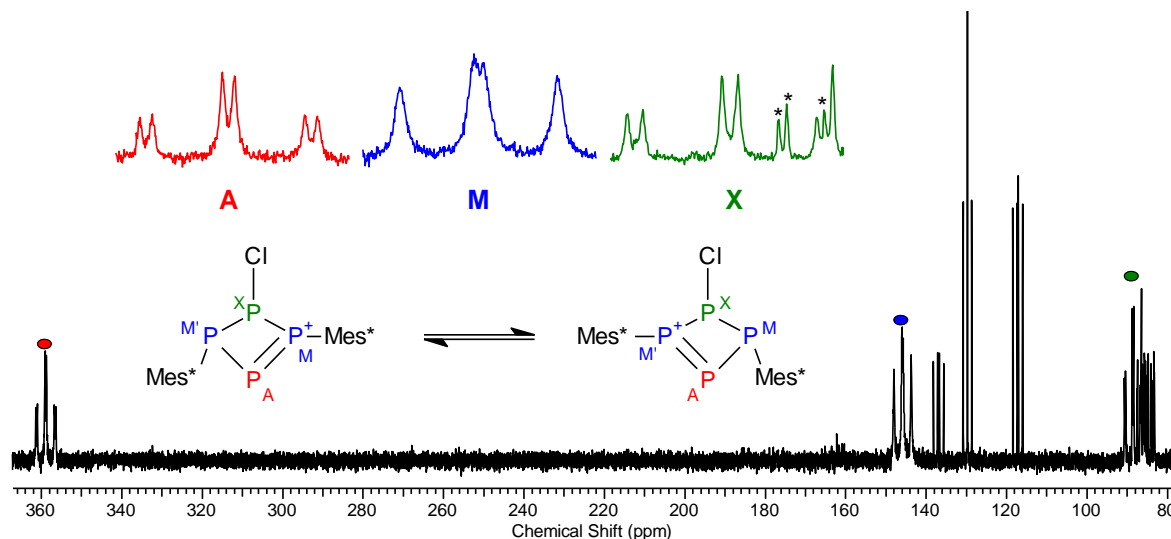


Abbildung 8. Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** mit GaCl_3 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Die zu **12⁺** gehörenden Signale wurden farblich markiert und den entsprechenden Phosphoratomen zugeordnet. Das schnelle Gleichgewicht, welches zur Äquivalenz von P_M und P_M führt, wurde dargestellt. Bei mit Sternchen (*) versehen Signalen handelt es sich um weitere Intermediate.

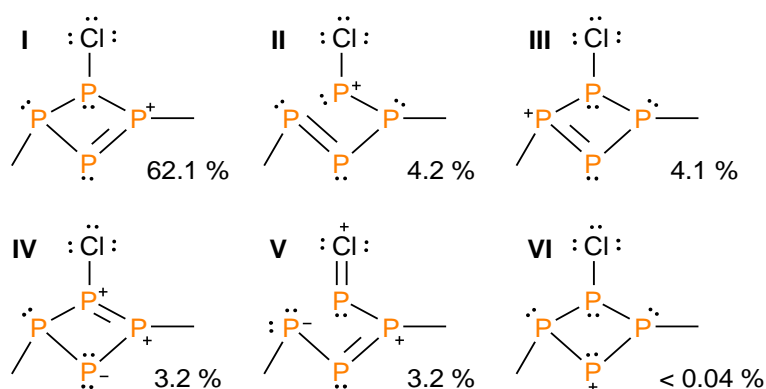
Tabelle 3: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von **12⁺**. Berechnete Werte in Klammern (PBE1PBE/6-31G(d,p)).

| X | δ [ppm] | J [Hz] | |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | $P_{\text{A-X}}$ | $P_{\text{M-X}}$ |
| P_A | 358.9 (375.1) | – | – |
| P_M | 145.9 (270.3; 121.1)* | –460 (–489; –308)* | – |
| P_X | 88.6 (63.0) | +70 (+33) | –405 (–519; –159)* |

* Aufgrund eines dynamischen Effekts wird ein AM_2X -System beobachtet. Berechnete Werte entsprechen der C_1 -symmetrischen Minimumsstruktur in der Gasphase.

Um ein Verständnis für die Bindungssituation im Molekül zu erhalten, wurden NRT-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurden die Mes*-Reste der optimierten Struktur von **12⁺** in der Gasphase durch Methyl-Reste substituiert und die Resonanzformeln, die die Bindungssituation in dieser Modellverbindung am besten beschreiben, berechnet (Schema 12). Dadurch konnte gezeigt werden, dass eine Resonanzformel mit einer

Doppelbindung zwischen dem formalen Phosphenium-Zentrum (vgl. Formel **VI**) und dem Mes*-substituierten, formalen P(V)-Atom, welches die positive Ladung trägt, mit 62.1 % das größte Gewicht besitzt (Formel **I**). Durch die Doppelbindung wird das formale Phosphenium-Zentrum stabilisiert, gleichzeitig wird das entsprechende P(V)-Atom in die Planarität gezwungen, wie es in der berechneten Minimumsstruktur der Fall ist.



Schema 12. Ausgewählte Lewis-Darstellungen von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMe})_2\text{P}]^+$ mit ihren prozentualen Gewichten im Resonanzschema.

Dieses Ergebnis stimmt gut mit der durch NBO-Analyse bestimmten natürlichen Ladungsverteilung in 12^+ überein, der zufolge die höchste positive Ladung (+0.52) an dem Mes*-substituierten P(V)-Atom lokalisiert ist. Das formale Phosphenium-Zentrum trägt dagegen die geringste positive Ladung (+0.15), da es durch die benachbarten Phosphoratome Elektronendichte erhält (vgl. Formel **I** bis **V**). Das trigonal-pyramidale, Mes*-substituierte P-Atom trägt dementsprechend eine höhere positive Ladung (+0.38) als das Chlor-substituierte P-Atom (+0.35).

Darüber hinaus zeigte das Tieftemperatur-NMR-Experiment, dass die Reaktion des $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit dem GaCl_3 nur relativ langsam abläuft, so konnten Reste von **5** noch bei der Messung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ anhand eines Signals bei 130 ppm beobachtet werden, obwohl dieses Spektrum ca. 4 h nach Zugabe der Lewis-Säure gemessen wurde. Das zweite Signal von **5** (-8.1 ppm) konnte nicht beobachtet werden, da bei tiefen Temperaturen die freie Rotation der Mes*-Reste eingeschränkt wird und es zu einer starken Signalverbreiterung kommt. Bei ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zudem zur Koaleszenz, sodass das Signal vollständig verschwindet.^[10]

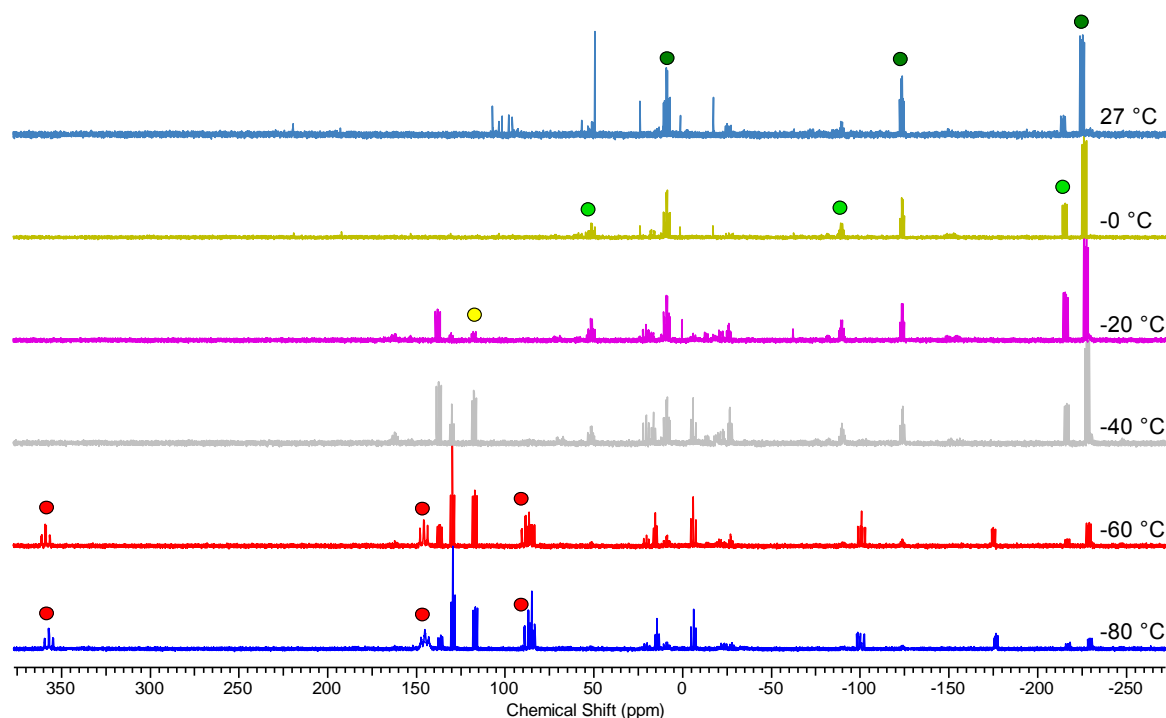


Abbildung 9. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von **5** mit 1 Äq. GaCl_3 bei Temperaturen zwischen $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und $27\text{ }^\circ\text{C}$. Zusammengehörige Signalgruppen wurden farblich markiert (rot = **12***; gelb = **5**; hellgrün = **13a**; dunkelgrün = **13b**).

Die Bildung von **13a** konnte anfangs nur anhand sehr schwacher Signale beobachtet werden, die bis einschließlich $0\text{ }^\circ\text{C}$ an Intensität gewinnen. Zudem konnten weitere Signalgruppen beobachtet werden, die auf eine sehr ähnliche Spezies schließen lassen, welche zunächst sogar schneller und in höheren Konzentrationen gebildet wurde als **13a**. Mithilfe von DFT-Rechnungen auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau konnte diese Spezies eindeutig als das *endo-exo*-Isomer von **13a** identifiziert werden (**13b**, Abbildung 10), dessen drei Signale bei -226.4 ppm , -123.6 ppm und 9.0 ppm ebenfalls einem AMX_2 -Spinsystem entsprechen. Die experimentellen und berechneten ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von **13b**. Berechnete Werte in Klammern (PBE1PBE/6-31G(d,p)).

| X | δ [ppm] | J [Hz] | |
|-------|--------------------|----------------|----------------|
| | | P_{A-X} | P_{M-X} |
| P_A | 9.0 (-12.0) | – | – |
| P_M | -123.6 (-135.7) | +104 (+44) | – |
| P_X | -226.4 (-227.8) | -301 (-284) | -192 (-167) |

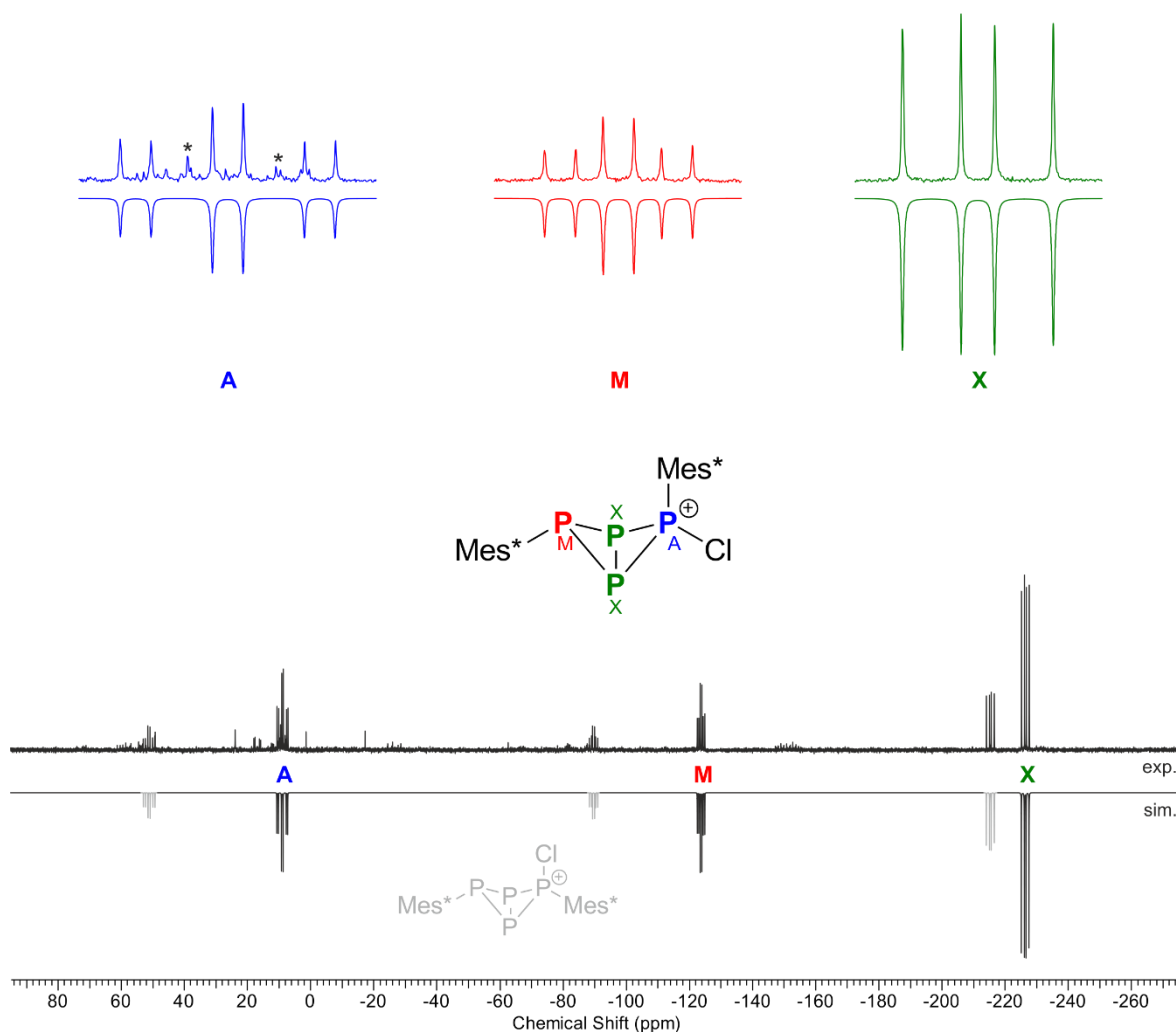


Abbildung 10. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** mit GaCl_3 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. **13b** konnte mithilfe von DFT-Rechnungen eindeutig identifiziert werden. Das simulierte ^{31}P -NMR-Spektrum von **13b** sowie **13a** ist dargestellt. Bei mit Sternchen (*) versehenen Signalen handelt es sich um Verunreinigungen.

Die zunächst bevorzugte Bildung des *endo-exo*-Bicyclotetraphosphaniumkations **13b** ist verwunderlich, da sich beide Isomere laut DFT-Rechnungen energetisch sehr ähnlich sind ($\Delta G^{298\text{ K}} = 1\text{ kJ/mol}$) und es bisher nicht gelungen ist, **13b** erfolgreich zu isolieren.

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu anderen Reaktionen, bei denen die Bildung solcher bicyclischen Tetraphosphate als Isomerengemisch beobachtet wurde.^[9,40,42] Aufgrund der vielen bisher nicht zugeordneten Signalgruppen bei tiefen Temperaturen ist anzunehmen, dass die Bildung der Bicyclotetraphosphaniumsalze **13a** und **13b** möglicherweise über mehrere Intermediate erfolgt, die die Bildung jeweils eines der Isomere begünstigen könnten. Bisher konnte jedoch lediglich das *cyclo*-Tetraphospheniumkation **12⁺** mit ziemlicher Sicherheit als Intermediat identifiziert werden.

3.4.3 Isolierung von Zersetzungsprodukten

Wie man anhand der ^{31}P -NMR-Spektren, aber auch anhand der RAMAN-Spektren sehen konnte, beginnt **13a** bei Temperaturen ab 0 °C bis 20 °C sich langsam in P1-Fragmente zu zersetzen. Nachdem **13a** isoliert worden ist, wurde der Überstand bei Raumtemperatur bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in Fluorbenzol gelöst. So konnte eines der Zersetzungsprodukte aus einer gesättigten Fluorbenzol-Lösung kristallisiert und isoliert werden. Dabei handelt es sich um ein Phosphoniumkation, welches als Tetrachloridogallatsalz mit der Zusammensetzung $[\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})(\text{Cl})t\text{-Bu}][\text{GaCl}_4]$ (**14**, vgl. Abbildung 11) kristallisiert.

14 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die P–Cl-Bindung ist mit 2.001(3) Å wie in **13a** stark verkürzt, was in Anbetracht der Tatsache, dass es sich um ein kationisches P(V)-Atom handelt, nicht weiter verwunderlich ist. Die P–C-Bindungen sind mit 1.763(9) Å bzw. 1.84(1) Å unterschiedlich lang, wobei es sich bei der Bindung zum *ipso*-C-Atom des Mes*-Restes um die kürzere handelt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ \AA}$).^[43]

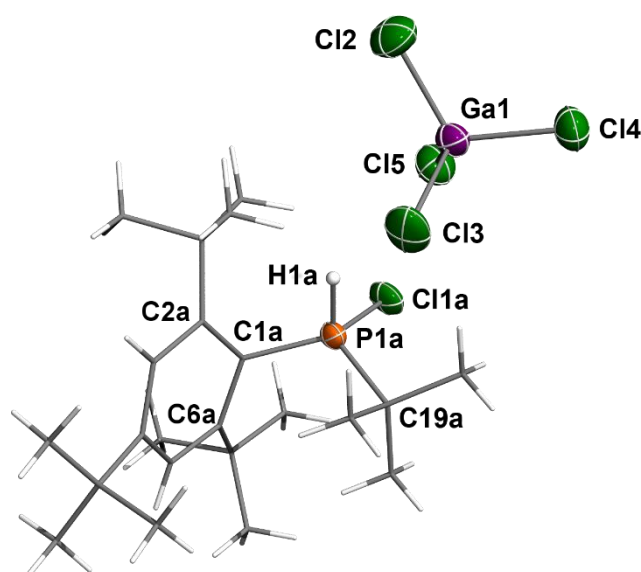


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** im Festkörper. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die organischen Reste wurden der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt, Fehlordnungen wurden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1a–C1a 1.763(9), P1a–C19a 1.84(1), P1a–Cl1a 2.001(3), P1a–H1a 1.35(5); C1a–P1a–C19a 112.7(4), C1a–P1a–Cl1a 123.3(3), C19a–P1a–Cl1a 108.9(3), P1a–C1a–C2a 110.3(8), P1a–C1a–C6a 122.9(5); P1a–C1a–C2a–C3a –131(2).

Der kürzeste Abstand zwischen Anion und Kation besteht zwischen Cl5 und H1a und beträgt 2.8577(1) Å. Damit ist der Abstand nur unwesentlich länger als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (vgl. $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{H}-\text{Cl}) = 2.85 \text{ \AA}$),^[52] womit hauptsächlich eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren diskutiert werden kann. Das P-Atom ist nahezu tetraedrisch umgeben, allerdings sind vor allem die Winkel, die zwischen dem Wasserstoffatom und den anderen Substituenten aufgespannt werden, mit 101° bis 106° vergleichsweise klein, was auf den großen sterischen Anspruch der restlichen Substituenten zurückzuführen ist. Sehr interessant ist, dass das Phosphoratom eine starke Neigung hin zu C2a aufgrund der Größe der direkt gebundenen *t*-Bu-Gruppe erfährt. Daraus resultiert der vergleichsweise kleine P1a–C1a–C2a-Winkel von 110.3(8)° gegenüber dem P1a–C1a–C6a-Winkel mit 122.9(5)°.

Im ¹H-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum kann **14** anhand eines Singulett bei 49.5 ppm identifiziert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum kann das Signal des Protons am P-Atom sehr tieffeldverschoben bei 7.7 ppm vorgefunden werden, mit einer großen ¹J-Kopplungskonstante von 537.5 Hz. Interessanterweise weist **14** laut ¹H-NMR-Spektrum außerdem vier inäquivalente *t*-Bu-Gruppen auf, was auf die Neigung des Phosphoratoms hin zu C2a infolge des sterischen Anspruchs der direkt gebundenen *t*-Bu-Gruppe zurückzuführen ist. Durch die größere Nähe zum P-Atom spaltet das entsprechende Signal der *o*-*t*-Bu-Gruppe bei 1.65 ppm zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 1.5 Hz auf. Die andere *o*-*t*-Bu-Gruppe (C6a) lässt sich anhand eines Singulett bei 1.49 ppm identifizieren. Bei 1.19 ppm befindet sich mit einer ³J-Kopplungsaufspaltung von 24.9 Hz das Signal der Protonen der direkt an das P-Atom gebundenen *t*-Bu-Gruppe. Die Integrale der entsprechenden Signale sind alle gleich groß.

14 konnte auch RAMAN-spektroskopisch anhand typischer Schwingungsbanden identifiziert werden. Neben den C–H-Valenzschwingungsbanden des Aromaten bzw. der *t*-Bu-Gruppen im Bereich von 2850 bis 3100 cm⁻¹ ist auch die P–H-Valenzschwingungsbande bei 2484 cm⁻¹ oder die P–H-Wippschwingungsbande bei 884 cm⁻¹ eindeutig zu erkennen. Weitere typische Banden sind beispielsweise die symmetrische Ga–Cl-Valenzschwingungsbande bei 344 cm⁻¹, die symmetrische Deformationsschwingung der *t*-Bu-Gruppen bei 534 cm⁻¹ sowie ihre symmetrischen C–C-Valenzschwingungen bei 818 cm⁻¹. Auch die symmetrische Ringschwingung des Aromaten kann anhand einer schwächeren Schwingungsbande bei 1575 cm⁻¹ beobachtet werden.

In einem anderen Versuchsansatz konnte ein weiteres Zersetzungsprodukt isoliert werden, welches vermutlich infolge des Eindringens von Wasser entstanden ist. **15·GaCl₃** hat die Zusammensetzung Mes*P(H₂)O·GaCl₃. Es handelt sich dabei um das Addukt eines primären Phosphanoxids^[53] mit der Lewis-Säure GaCl₃, die über das Sauerstoffatom gebunden wird (Abbildung 12).

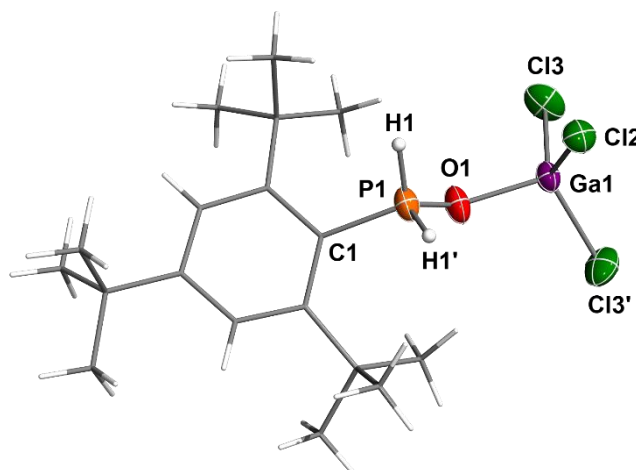


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15·GaCl₃** im Festkörper. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Der Mes*-Rest wurde der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–C1 1.774(6), P1–O1 1.526(5), O1–Ga1 1.856(4); C1–P1–O1 119.5(3), P1–O1–Ga1 132.2(3), P1–C1–C2 118.8(3); C1–P1–O1–Ga1 180.000(1), P1–C1–C2–C3 –153.8(4).

15·GaCl₃ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmn2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die P–O-Bindung ist mit 1.526(5) Å infolge der hohen Bindungspolarisation, die u.a. auf die Oxidationsstufe des P(V)-Atoms zurückgeführt werden kann, für eine Einfachbindung stark verkürzt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–O}) = 1.74 \text{ \AA}$).^[43] Die P–C-Bindung weist mit 1.774(6) Å aus demselben Grund eine vergleichsweise kurze Bindungslänge gegenüber typischen Einfachbindungen auf. Die O–Ga-Bindung mit 1.856(4) Å liegt im Bereich einer typischen Einfachbindung (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{O–Ga}) = 1.89 \text{ \AA}$).^[43] Interessanterweise liegt das Ga-Atom in einer Ebene mit dem Phenyl-Ring des Mes*-Substituenten, wie man anhand des Torsionswinkels C1–P1–O1–Ga1 von 180.000(1)° erkennt.

Bereits zuvor konnten Scheer *et al.* eine ähnliche Verbindung isolieren und strukturell charakterisieren.^[54] Bei der von ihnen zufällig erhaltenen Verbindung handelt es sich um ein Addukt mit der Lewis-Säure Ga(C₆F₅)₃, zudem wurde mit Cp* (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) ein anderer sterisch anspruchsvoller Rest verwendet.

Beide Verbindungen weisen strukturelle Ähnlichkeiten auf. So ist die O–Ga-Bindung mit 1.896(4) Å nur unwesentlich länger als in **15·GaCl₃** bzw. die P–O-Bindung mit 1.502(5) Å geringfügig kürzer. Einen größeren Unterschied weisen die P–O–Ga-Winkel auf. Während dieser in der von Scheer *et al.* isolierten Verbindung 149.4(3)° beträgt, ist der Winkel in **15·GaCl₃** mit nur 132.2(3)° deutlich kleiner. Dies ist vermutlich auf den sterischen Einfluss der Lewis-Säure zurückzuführen, der in **15·GaCl₃** geringer ist.

NMR-spektroskopisch kann **15·GaCl₃** im ¹H-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum durch ein Singulett bei –0.6 ppm charakterisiert werden. Dies unterscheidet sich stark von dem von Scheer *et al.* für ihr Derivat berichteten Wert von 34.5 ppm. Zudem ist das Signal der Protonen am P-Atom im ¹H-NMR-Spektrum deutlich tieffeldverschobener bei 7.24 ppm mit einer Kopplungskonstante von 532 Hz zu beobachten, wohingegen Scheer *et al.* das Signal bei 5.57 ppm mit einer Kopplungskonstante von 517 Hz vorfanden.

15·GaCl₃ konnte schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Sowohl das experimentelle RAMAN- als auch das IR-Spektrum stimmen sehr gut mit den auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Spektren für diese Verbindung überein.

Im RAMAN-Spektrum konnte **15·GaCl₃** anhand der P–H-Valenzschwingungsbande bei 2453 cm⁻¹ identifiziert werden, welche eigentlich aus der symmetrischen und asymmetrischen P–H-Schwingung besteht, die jedoch nicht getrennt beobachtet werden konnten. Im IR-Spektrum ist diese Bande hingegen nur sehr schwach. Des Weiteren konnten im RAMAN-Spektrum intensive Schwingungsbanden bei 1595 cm⁻¹, 1088 cm⁻¹, 821 cm⁻¹ und 572 cm⁻¹ identifiziert und in entsprechender Reihenfolge der symmetrischen Aromatenschwingung, der kombinierten P–O- und P–C-Schwingung, der symmetrischen C–C-Valenzschwingung der *t*-Bu-Gruppen sowie der symmetrischen Deformationsschwingung der *t*-Bu-Gruppen zugeordnet werden. Bei 360 cm⁻¹ konnte zudem die symmetrische Ga–Cl-Valenzschwingungsbande identifiziert werden. Dieselben Schwingungsbanden konnten auch im IR-Spektrum registriert werden.

3.5 Umsetzung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit 2 Äq. GaCl_3

Nachdem die Umsetzung von **5** mit einem Äquivalent GaCl_3 zur Isolierung der neuen Verbindung **13a** führte, sollte eine ähnliche Reaktion unter Einsatz zweier Äquivalente GaCl_3 untersucht werden. Tatsächlich könnte es sich bei dieser Reaktion um einen möglichen Weg zur Darstellung eines Diphosphadiazoniumsalzes handeln. Dieses könnte ausgehend von **12**⁺ nach einer zweiten Chlorid-Abstraktion durch das zusätzliche Äquivalent GaCl_3 im Zuge einer Cycloreversion gebildet werden. Andererseits wäre auch das $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$ -Salz von **13a** ein mögliches Reaktionsprodukt.

Im Endeffekt konnte keine der beiden denkbaren Verbindungen isoliert werden. Auch Wochen nach der Durchführung der Reaktion war keine Bildung eines kristallinen Produkts bei -80 °C festzustellen. Ein nach dem Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgenommenes ³¹P-NMR-Spektrum zeigte neben einigen komplexeren Signalgruppen, die auf **13a** und **13b** aber auch andere, ähnliche Spezies schließen lassen, infolge der Zersetzung in P1-Fragmente vornehmlich intensive Singulets bei -63 ppm, -17.6 ppm und 56.7 ppm.

3.6 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit GaCl_3 und Me_3SiN_3

Durch die Umsetzung von 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipniktadiazanen mit Lewis-Säuren in Gegenwart von Aziden konnten in vorangegangenen Experimenten bereits verschiedene Verbindungen dargestellt werden. Bei Fällen, in denen durch Reaktion mit dem GaCl_3 stabile Pniktadiazoniumkationen gebildet werden konnten, reagierten diese mit dem Azid im Zuge einer dipolarophilen [3+2]-Cycloaddition zu Tetrazapniktolen.^[38,39] Konnten hingegen aufgrund zu geringen sterischen Anspruchs der Reste nach Reaktion mit der Lewis-Säure lediglich cyclische Dipniktadiazoniumkationen gebildet werden, kam es in Gegenwart von Me_3SiN_3 zu einem Azid-Chlor-Austausch, woraufhin das 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium- μ -azidohexachloridogallatsalz sowie auch das entsprechende Arsen-Homolog isoliert werden konnten.^[34,37]

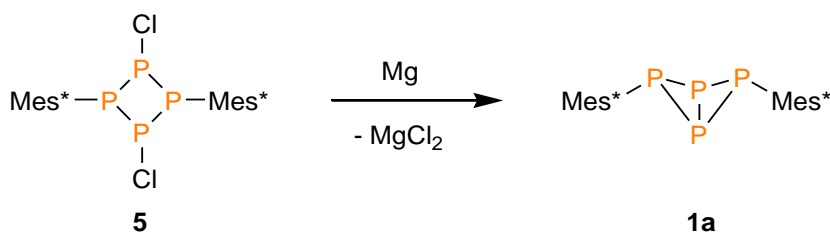
Mit dem Wissen um diese Produkte erschien die Umsetzung von **5** mit GaCl_3 in Gegenwart von Aziden äußerst reizvoll. Bisher war es indes noch nicht möglich, bei dieser Reaktion ein definiertes Produkt zu gewinnen. Es konnten allerdings Unterschiede zu den Experimenten

ohne den Einsatz von Me_3SiN_3 festgestellt werden, die darauf schließen lassen, dass es durchaus zu irgendeiner Reaktion mit dem Azid kommt. So nimmt die Reaktionslösung nach Zugabe des GaCl_3 keine dunkelrote Farbe an, sondern einen deutlich helleren, rotgoldenen Farbton. Außerdem konnte beobachtet werden, dass beim Einengen der Reaktionslösung Gase entweichen, wobei es sich vermutlich um Stickstoff handelt.

Da auch nach längerer Zeit bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ keine Kristalle gewonnen werden konnten, wurde die Reaktionslösung aufgetaut und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Auch in diesem Fall wurde ein komplexes Produktgemisch beobachtet, allerdings konnte bisher keines der Signale identifiziert werden.

3.7 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit Mg

Bezüglich der 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dipniktadiazane konnte gezeigt werden, dass diese sich als Precursoren für die Synthese der ersten stabilen N–Pn-heterocyclischen Ringsysteme des Typs $[\text{Pn}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ mit Biradikalcharakter eignen (Pn = P, As).^[5,6] Die durch Reduktion entstehenden Verbindungen sind zwar im Festkörper stabil, reagieren in Lösung jedoch bereitwillig mit Mehrfachbindungen.^[7]



Schema 13. Darstellung von **1a** durch Reduktion von **5** mit Mg.

Es erschien interessant, ähnliche Reaktionen für das *cyclo*-Tetraphosphan **5** zu untersuchen. Dazu wurde **5** in Gegenwart eines Überschusses an elementarem Mg über Nacht in THF gerührt. Erstaunlicherweise wies die zuvor schwach gelbe Reaktionslösung am Folgetag eine rötliche Färbung auf, welche schlagartig wieder verschwand, sobald eine Probe zur NMR-spektroskopischen Vermessung genommen wurde. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung hat ergeben, dass sich fast ausschließlich das *exo-exo*-Bicyclotetraphosphan **1a** bildet und lediglich geringe Mengen des *endo-exo*-Bicyclotetraphosphans **1b**, was auf eine stereospezifische Reaktion schließen lässt. Anschließend konnten Kristalle von **1a** in sehr guter Reinheit aus der Reaktionslösung isoliert werden. Es handelt sich bei dieser

Reaktion demnach um eine neue Darstellungsmöglichkeit des Mes*-substituierten *exo-exo*-Bicyclotetraphosphans (Schema 13).

Um zu überprüfen, ob die rötliche Färbung der Reaktionslösung evtl. auf die Bildung einer kurzlebigen biradikaloiden Spezies deuten könnte, wurde dieselbe Reaktion in Gegenwart von Diphenylethin als Abfangreagenz durchgeführt. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden ist, konnte wiederum eine rötliche Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden, die jedoch bei der Entnahme einer Probe erneut verschwand. Eine Reaktion mit dem Diphenylethin hat laut ^{31}P -NMR nicht stattgefunden, stattdessen konnte wie zuvor eine fast quantitative Umsetzung zu **1a** festgestellt werden.

Bisher konnte nicht herausgefunden werden, welchen Ursprung die rote Farbe der Lösung hat. Weitere Versuche mit anderen Substanzen mit Mehrfachbindungen könnten einen Aufschluss darüber geben.

3.8 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit Mes^*PH_2 (**6**) und NEt_3

Bei der Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ aus Mes^*PH_2 und PCl_3 hat es sich gezeigt, dass basenassistierte P–P-Kupplungen unter formaler HCl-Eliminierung möglich sind. Es wäre also denkbar, dass **5** mit **6** ebenfalls unter basenassistierter HCl-Eliminierung zu phosphanyl-substituierten *cyclo*-Tetraphosphanen reagieren kann. Obwohl jedoch beide Spezies bei der Synthese von **5** nebeneinander vorliegen, kommt es zu keiner beobachtbaren Ausbildung solcher Verbindungen. Grund dafür ist vermutlich zum einen der Einsatz von PCl_3 im Überschuss und zum anderen die nur langsame Bildung von **5** über das Intermediat **10**.

Um die Reaktivität des 1,3-Dichlor-*cyclo*-tetraphosphans **5** auch in Gegenwart von Brönstedt-Basen zu untersuchen, wurde versucht, es gezielt mit Mes^*PH_2 in Gegenwart von NEt_3 umzusetzen. Als Lösungsmittel wurde *n*-Hexan gewählt, um durch Ausfällen von evtl. entstehendem $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ eine zusätzliche Triebkraft zu liefern.

Da es nach zwei Tagen unter Rühren bei Raumtemperatur zu keiner sichtbaren Reaktion gekommen war und auch im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den Ausgangsstoffen keine weiteren Signale zu sehen waren, wurde die Lösung im Vakuum für sechs Stunden bis zum Sieden erhitzt. Laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte auch unter diesen Bedingungen keine Reaktion zwischen **5** und **6** beobachtet werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese des *cyclo*-Tetraphosphans $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ konnte weitergehend in Bezug auf Reaktionsverlauf und -bedingungen untersucht werden. Wenngleich es nicht gelungen ist, das *P*-Chlordiphosphen Mes^*PPCl *in situ* nachzuweisen und damit ein besseres Verständnis der Bildung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ zu erhalten, konnte die Synthese hinsichtlich Ansatzgröße und Aufarbeitung verbessert werden. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, das *cyclo*-Tetraphosphan wiederholt in Ausbeuten um 20 % zu isolieren.

Darüber hinaus wurde erstmalig die Folgechemie eines solchen Systems untersucht. So führte bspw. die Umsetzung mit GaCl_3 nicht zur Synthese eines *cyclo*-Tetraphospheniumsalzes, wie es in Analogie zu den *cyclo*-Diphosphadiazanen zu erwarten war, sondern stattdessen zur Isolierung des bei tiefen Temperaturen stabilen *exo-exo*-Bicyclotetraphosphaniumsalzes $[\text{Mes}^*\text{P}_4(\text{Cl})\text{Mes}^*][\text{GaCl}_4]$. Dabei handelt es sich um das erste bicyclische Tetraphosphan mit einem kationischen, formal fünfwertigen Phosphoratom. Darüber hinaus konnte auch die Bildung des entsprechenden *endo-exo*-Isomers im Rahmen eines Tieftemperatur-NMR-Experiments und mithilfe von DFT-Rechnungen nachgewiesen werden; die Isolierung ist bisher nicht gelungen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit anderen Reaktionen, in denen die Bildung bicyclischer Tetraphosphane als Isomerengemisch beobachtet wurde. Zudem konnte mit ziemlicher Sicherheit gezeigt werden, dass das *cyclo*-Tetraphospheniumkation bei Temperaturen unter $-60\text{ }^\circ\text{C}$ tatsächlich intermediär gebildet wird, wenngleich der Reaktionsverlauf damit noch nicht vollständig ergründet wurde, weshalb weitere Versuche unternommen werden müssen.

Die wiederholt beobachtete Bildung solcher bicyclischen Tetraphosphane sowie die nur bei tiefen Temperaturen beobachtete Bildung des *cyclo*-Tetraphospheniumkations zeigt, dass es den P–P-Systemen im Gegensatz zu den N–P-Systemen nur bedingt möglich ist, neutrale oder kationische, cyclische Systeme durch Delokalisation von π -Elektronen zu stabilisieren, was auf den größeren Energieunterschied zwischen *s*- und *p*-Orbitalen am Phosphor zurückzuführen ist. Weitere Untersuchungen mit anderen sterisch anspruchsvollen Resten stellen wohl die erfolgversprechendste Möglichkeit der Stabilisierung solcher Systeme dar.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Experimente unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer trockenen Argonatmosphäre mithilfe der SCHLENK-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen von hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde in einer Drybox unter Argonatmosphäre vorgenommen. Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert und für die Experimente mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und, wenn nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde entsprechend einer Literaturvorschrift^[55] gereinigt, erst über P_4O_{10} und anschließend über CaH_2 getrocknet sowie frisch destilliert und entgast. Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether (Et_2O) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. Fluorbenzol (PhF) wurde über CaH_2 getrocknet, *n*-Pentan sowie *n*-Hexan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme (Tetraglyme = $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe}$) getrocknet und jeweils frisch destilliert.

Alle Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel bezogen oder nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Details hierzu finden sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

| Verbindung | Herkunft | Reinigung |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| <i>t</i> -BuCl | Fluka (99 %) | – |
| Benzol | Merck | – |
| AlCl_3 | Merck (98 %, sublimiert) | – |
| Br_2 | Sigma-Aldrich | – |
| Me_3PO_4 | Sigma-Aldrich (97 %) | – |

Tabelle 5: Fortsetzung.

| Verbindung | Herkunft | Reinigung |
|----------------------------------|--------------------------------------|---|
| <i>n</i> -BuLi | Acros (2.5 mol/L in <i>n</i> -Hexan) | – |
| PCl ₃ | Merck (zur Synthese) | Trocknen über P ₄ O ₁₀ , Destillation, Entgasen |
| LiAlH ₄ | ABCR (95 %) | – |
| NEt ₃ | Sigma-Aldrich (99 %) | Trocknen über Na, Destillation |
| Me ₃ SiCl | Merck (99 %) | Trocknen über CaH ₂ , Destillation, Entgasen |
| dmb | Sigma-Aldrich (98 %) | Destillation, Aufbewahrung über Molsieben |
| GaCl ₃ | Sigma-Aldrich (99.999 %) | Sublimation |
| Me ₃ SiN ₃ | Fluka (99 %) | Destillation, Entgasen |
| Mg | ABCR (99.8 %) | – |
| PhCCPh | ABCR (99 %) | – |
| MgSO ₄ | Grüssing (99 %) | – |

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (AlfaAesar) bei Raumtemperatur selektiert und für die Messung auf 173(2) K abgekühlt. Die Messungen erfolgten auf einem *Bruker Apex Kappa II-CCD*-Diffraktometer oder *Bruker-Nonius Apex X8-CCD*-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[56] gelöst und anschließend durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (*SHELXS-97*).^[57] Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[58] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. An Phosphor gebundene Wasserstoffatome wurden, wenn möglich, isotrop frei verfeinert, alle übrigen Wasserstoffatome wurden rechnerisch in die Verfeinerungen eingefügt.

Fehlgeordnete Moleküle bzw. Gruppen wurden in mehrere Lagen gesplittet und die Besetzung der jeweiligen Lagen frei verfeinert. Detaillierte kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) aller Datensätze sind im Anhang ab Seite 50 zusammengefasst.

5.2.2 NMR-Spektroskopie

^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf *Bruker*-Geräten der Modellreihen *AVANCE 250* (250 MHz), *AVANCE 300* (300 MHz) oder *AVANCE 500* (500 MHz) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden entweder intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (^{13}C : CD_2Cl_2 , $\delta_{\text{Ref}} = 54.0$ ppm; C_6D_6 , $\delta_{\text{Ref}} = 128.39$ ppm) bzw. ihre protischen Verunreinigungen (^1H : CHDCl_2 , $\delta_{\text{Ref}} = 5.31$ ppm; C_6HD_5 , $\delta_{\text{Ref}} = 7.16$ ppm) oder extern (^{31}P : 85%ige H_3PO_4 , $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm) kalibriert. CD_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} getrocknet, frisch destilliert und entgast. C_6D_6 wurde über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle NMR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Vorzeichen für $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten ist negativ;^[59,60] die Vorzeichen aller anderen $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten ($n = 2, 3, \dots$) wurden, sofern möglich, durch theoretische Rechenmethoden oder Spektrensimulation

bestimmt. Andernfalls sind lediglich die absoluten Beträge angegeben. Relative Konzentrationsverhältnisse in Produktgemischen wurden anhand der integrierten ^{31}P -NMR-Spektren bestimmt, wobei die Genauigkeit für gleiche Koordinationsumgebungen mit etwa $\pm 10\%$ und für unterschiedliche Koordinationsumgebungen mit etwa $\pm 20\%$ abgeschätzt wird.^[61]

5.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren wurden auf einem *Nicolet 380 FT-IR* Spektrometer mit *Smart Orbit* ATR-Einheit bei Raumtemperatur gemessen.

Für die Aufnahme der RAMAN-Spektren wurde ein *LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON* RAMAN-Spektrometer verwendet, welches mit einem *Olympus BX41* Mikroskop mit variablen Objektiven (*Olympus MPlan* 10x/0.25, 50x/0.75, 100x/0.90 und *LMPlanFL N* 50x/0.50) ausgestattet ist. Zur Anregung wurde ein Infrarot-Laser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser) oder ein roter Laser (633 nm, 17 mW, luftgekühlter HeNe-Laser) verwendet. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur ausgeführt.

5.2.4 Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung

Die Elementaranalysen wurden mithilfe eines C/H/N/S-Analysators des Typs *Flash EA 1112* von *Thermoquest* durchgeführt.

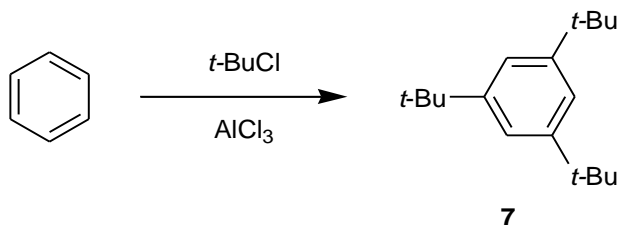
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem *EZ-Melt* der Firma *Stanford Research Systems* bei einer Heizrate von 20 °C/min bestimmt. Es werden die Klärpunkte angegeben.

5.2.5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Massenspektren wurden mithilfe eines *Finnigan MAT 95-XP* von *Thermo Electron* unter Verwendung kristalliner Proben aufgenommen.

5.3 Synthesen und analytische Daten

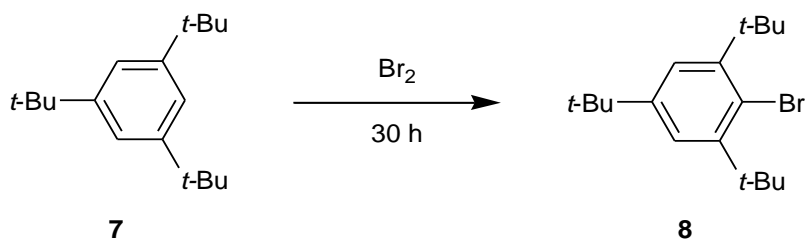
5.3.1 Darstellung von Mes*H (7)



Die Syntheseroute wurde einer Literaturvorschrift^[48] entnommen und leicht modifiziert. Dabei werden zu einer Lösung von 80 mL (0.90 mol) Benzol in 1 L (9.1 mol) *tert*-Butylchlorid zunächst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und unter Rühren 60.0 g (0.45 mol) AlCl_3 über einen Zeitraum von 30 min portionsweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 2 h bei konstanter Temperatur gerührt. Durch Zugabe von 1 L Eiswasser wird die Reaktion gestoppt und das Produkt mit 2 L CH_2Cl_2 extrahiert. Dabei verhilft die Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung zu einer klaren, gelblichen organischen Phase. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in *n*-Hexan gelöst. Vom unlöslichen Rückstand wird abdekantiert, das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer abdestilliert und der so erhaltene Rückstand aus MeOH umkristallisiert. Daraufhin können aus drei Fraktionen farblose Kristalle von Mes*H in guter Reinheit gewonnen werden. Ausbeute: 160 g (0.65 mol, 72.2 %).

Schmelzpunkt: $74\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 87.73 (87.47), H 12.27 (12.06). **$^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.31$ (s, 27 H, *t*-Bu), 7.24 (s, 3 H, arom.). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (C_6D_6 , 62.9 MHz): $\delta = 32.2$ (s, 2,4,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (s, 2,4,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.1 (s, $\text{C}_{1,3,5}$), 150.7 (s, $\text{C}_{2,4,6}$). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3076$ (w), 2961 (s), 2900 (m), 2864 (m), 2742 (w), 2712 (w), 1780 (w), 1761 (w), 1596 (m), 1531 (w), 1473 (m), 1447 (m), 1428 (m), 1360 (s), 1248 (s), 1202 (w), 1022 (w), 935 (w), 899 (m), 872 (s), 714 (s), 535 (w). **RAMAN** (633 nm, 6 Scans à 10 s, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3099$ (1), 3079 (1), 2966 (5), 2925 (4), 2902 (5), 2865 (3), 2776 (1), 2710 (1), 1598 (1), 1466 (1), 1444 (2), 1393 (1), 1323 (1), 1306 (1), 1249 (1), 1204 (2), 1141 (1), 1028 (1), 1002 (5), 934 (2), 924 (2), 891 (1), 825 (10), 765 (1), 642 (1), 561 (4), 535 (1), 459 (1), 389 (1), 379 (1), 299 (1), 256 (2), 143 (6), 78 (1).

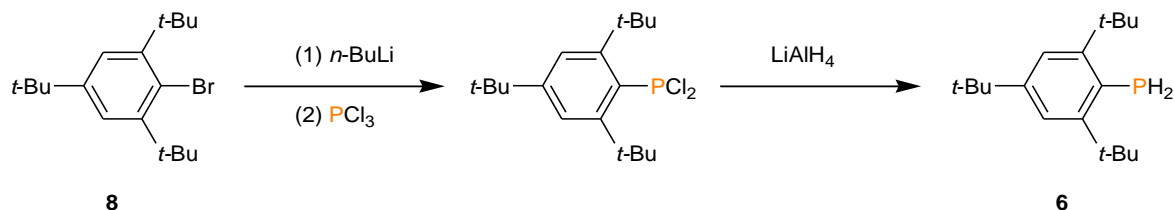
5.3.2 Darstellung von Mes*Br (8)



Die Syntheseroute wurde einer Literaturvorschrift^[48] entnommen und leicht modifiziert. Zu einer Suspension von 40.0 g (162.4 mmol) Mes*H in 400 mL Me₃PO₄ in einem 1-L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil werden mithilfe einer Spritze 55.8 g (349.1 mmol) Br₂ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin in einem Ölbad auf 80 °C erwärmt und für ca. 30 h gerührt, wobei bereits das Produkt auskristallisiert. Der Reaktionsfortschritt wird per DC verfolgt, sodass ggf. zusätzliches Br₂ zugegeben werden kann. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt, wobei das Produkt praktisch quantitativ auskristallisiert. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen, um Me₃PO₄ zu entfernen, und, abweichend von der Literaturvorschrift, aus Benzol umkristallisiert, um Verunreinigungen durch Mes*H möglichst zu minimieren. Es können so aus drei Fraktionen farblose Kristalle von Mes*Br in guter Reinheit gewonnen werden. Ausbeute: 38.8 g (119.2 mmol, 73.4 %).

Schmelzpunkt: 174 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 66.45 (66.94), H 8.98 (9.11). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.30 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.56 (s, 18 H, *o-t*-Bu), 7.40 (s, 2 H, *m*-H). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3009 (w), 2957 (s), 2926 (m), 2897 (m), 2868 (m), 2743 (w), 2713 (w), 1764 (w), 1590 (w), 1562 (w), 1535 (w), 1474 (w), 1462 (m), 1395 (m), 1362 (s), 1284 (w), 1263 (m), 1214 (m), 1196 (m), 1155 (w), 1138 (w), 1054 (w), 1011 (s), 926 (w), 877 (s), 770 (w), 739 (m), 714 (w), 647 (w), 579 (w), 545 (w). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 40 s, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3005 (2), 2951 (6), 2918 (5), 2900 (6), 2877 (3), 2771 (1), 2702 (1), 1582 (4), 1451 (5), 1440 (5), 1383 (4), 1352 (2), 1276 (3), 1233 (3), 1187 (4), 1169 (3), 1149 (2), 1128 (5), 1017 (2), 1003 (4), 993 (1), 917 (5), 894 (2), 814 (10), 761 (1), 740 (1), 639 (1), 623 (1), 557 (7), 473 (3), 394 (3), 324 (3), 294 (2).

5.3.3 Darstellung von Mes*PH₂ (6)

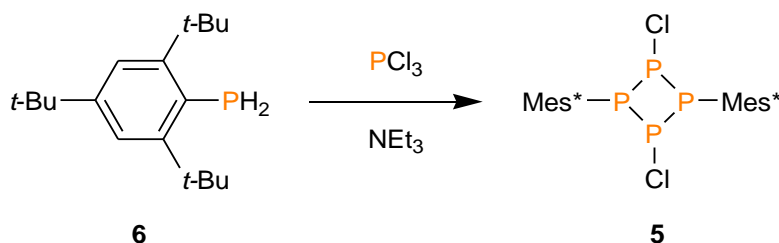


Die Syntheseroute wurde einer Literaturvorschrift^[49] entnommen und leicht modifiziert. Zu einer Lösung von 35.2 g (108.2 mmol) Mes*Br in 400 mL THF werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren 52 mL (130.0 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Die farblose Lösung wird für eine Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit 30.0 g (218.5 mmol) PCl_3 über einen Zeitraum von 10 min tropfenweise versetzt, woraufhin sich die Lösung gelb verfärbt. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann 10 min unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden zur besseren Phasentrennung 500 mL *n*-Pentan zugegeben, wobei noch mehr weißer Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird mit wenig Eiswasser gewaschen, die vereinigte organische Phase über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer weitestgehend eingengt und über Nacht im Kühlschrank gelagert, wobei Mes* PCl_2 auskristallisiert.

Die erhaltenen 35.1 g (101.1 mmol) Mes* PCl_2 werden, gelöst in 200 mL Et_2O , zu einer gerührten Suspension von 4.92 g (129.7 mmol) LiAlH_4 in 200 mL THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch über eine Stunde auf Raumtemperatur gebracht und für eine weitere Stunde unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Um die Reaktion zu quenchen, wird das Reaktionsgemisch anschließend auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig (anfangs tropfenweise) mit ca. 175 mL 1 mol/L wässriger HCl versetzt. Die klare, gelbliche organische Phase wird abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des MgSO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei in Form farbloser Kristalle das Rohprodukt als Rückstand zurückbleibt. Dieses wird im Anschluss aus EtOH in der Siedehitze umkristallisiert, die weißen, nadelförmigen Kristalle abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Nach Trocknung der Substanz im Hochvakuum können aus der ersten Fraktion 12 g (43.1 mmol, 39.8 %) Mes* PH_2 in sehr guter Reinheit gewonnen werden.

Schmelzpunkt: 175 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 77.65 (77.71), H 11.22 (11.07). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -130.9$ (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, *p-t*-Bu), 1.55 (s, 18 H, *o-t*-Bu), 4.20 (d, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 210$ Hz, 2 H, PH_2), 7.41 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.3$ Hz, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 31.6$ (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.2$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.3 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.6 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 2.8$ Hz, *m*-C), 149.6 (s, *p*-C), 154.7 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.2$ Hz, *o*-C), *ipso*-C nicht beobachtet. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3102$ (w), 2958 (s), 2904 (m), 2868 (m), 2743 (w), 2711 (w), 2350 (w), 2283 (w), 1765 (w), 1597 (m), 1547 (w), 1533 (w), 1473 (m), 1461 (m), 1410 (m), 1394 (m), 1361 (s), 1283 (w), 1238 (m), 1213 (m), 1189 (m), 1128 (w), 1106 (m), 1027 (w), 924 (w), 746 (w), 731 (m), 715 (w), 646 (w), 614 (w), 596 (w), 584 (w), 549 (w). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 40 s, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3110$ (1), 2965 (8), 2926 (7), 2904 (8), 2878 (4), 2780 (1), 2708 (1), 2408 (2), 2351 (2), 2285 (3), 1600 (8), 1462 (6), 1449 (7), 1396 (4), 1363 (4), 1285 (5), 1243 (5), 1204 (6), 1193 (6), 1178 (4), 1163 (4), 1130 (6), 1110 (3), 1048 (6), 1028 (3), 925 (8), 907 (3), 889 (2), 821 (10), 774 (2), 746 (3), 732 (5), 639 (2), 597 (2), 569 (10), 491 (3), 410 (5), 335 (4), 313 (4), 271 (10), 248 (8).

5.3.4 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (5)



Zu einer Lösung von 5.805 g (20.85 mmol) Mes^*PH_2 in 150 mL Et_2O werden bei -80 °C unter Rühren zuerst 10.474 g (103.5 mmol) NEt_3 und anschließend 5.720 g (41.65 mmol) PCl_3 zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine zunehmende Trübung und Orangefärbung der Lösung beobachtet werden kann. Nach ca. 20 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand erst für eine Stunde im warmen Wasserbad, danach für 1.5 h bei Raumtemperatur getrocknet. Im Anschluss wird der Rückstand in 100 mL *n*-Hexan gelöst und die Lösung vom unlöslichen Feststoff über Kieselgur abfiltriert. Das Filtrat wird erneut im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt, für 2 h getrocknet und

anschließend in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst. Nach 3 h im Kühlschrank weist die zunächst klare, rote Lösung eine nunmehr gelbe Farbe auf. Das CH₂Cl₂ wird im Hochvakuum abdestilliert, der gelbe Rückstand erst für eine Stunde im HV getrocknet und im Anschluss aus PhF zwei Mal umkristallisiert. Insgesamt können so 1.4 g (1.79 mmol, 17.2%) schwach gelbliche Kristalle von **5** als Fluorbenzol-Solvat in sehr guter Reinheit gewonnen werden.

Schmelzpunkt: 154 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 64.53 (64.24), H 8.12 (8.34). **³¹P{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = -8.1$ (t, $^1J(^{31}\text{P},^{31}\text{P}) = -218$ Hz, PMes*), 131.3 (t, $^1J(^{31}\text{P},^{31}\text{P}) = -218$ Hz, PCl). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, *p-t*-Bu), 1.40 (s, 18 H, *o-t*-Bu), 7.28 (m, 2 H, *m*-H). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 31.5$ (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.1 (m, *o*-C(CH₃)₃), 35.2 (s, *p*-C(CH₃)₃), 39.6 (s, *o*-C(CH₃)₃), 115.8 (d, $^1J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 20.9$ Hz, *i*-C), 123.9 (s, *m*-C), 130.6 (d, $^2J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 7.7$ Hz, *o*-C), 151.2 (s, *p*-C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2954$ (s), 2902 (m), 2864 (m), 2743 (w), 2713 (w), 1592 (m), 1581 (m), 1521 (w), 1493 (m), 1474 (s), 1461 (s), 1441 (m), 1391 (s), 1361 (s), 1278 (w), 1235 (m), 1212 (s), 1178 (m), 1152 (m), 1122 (m), 1064 (m), 1020 (m), 947 (w), 932 (w), 920 (m), 893 (m), 875 (s), 830 (w), 804 (m), 753 (s), 740 (s), 714 (w), 684 (m), 650 (m), 646 (m), 637 (m), 597 (m), 581 (m), 574 (m), 546 (w), 539 (w). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 30 s, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3086$ (1), 3067 (2), 2969 (4), 2962 (4), 2922 (4), 2902 (5), 2864 (2), 2781 (1), 2709 (1), 1590 (5), 1579 (3), 1458 (2), 1444 (2), 1384 (2), 1359 (1), 1281 (4), 1239 (2), 1204 (3), 1172 (4), 1151 (2), 1122 (5), 1008 (10), 931 (2), 920 (3), 891 (1), 876 (1), 819 (6), 803 (3), 772 (1), 748 (2), 642 (1), 596 (3), 580 (3), 564 (6), 516 (3), 488 (4), 461 (6), 445 (8), 435 (8), 400 (4), 385 (2), 360 (1), 322 (2), 298 (2), 254 (4), 232 (4), 172 (3), 163 (4). **MS** (CI pos., *i*-Butan, *m/z* > 10 %): 685 (47) [M +H]⁺, 649 (100) [M -Cl]⁺, 627 (19) [M -*t*-Bu]⁺, 615 (14), 557 (14) [M -*t*-Bu -Cl₂]⁺, 343 (30) [MesPPCl +H]⁺, 307 (23), 275 (12).

5.3.5 Isolierung von [Mes*PPCl]₃ (**11**) neben [CIP(μ -PMes*)]₂ (**5**)

Die Synthese verläuft wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben, jedoch unter Einsatz von lediglich 2 mmol Mes*PH₂. Nach dem Einengen der filtrierten *n*-Hexan-Lösung und dem Trocknen des Rückstands wird dieser jedoch nicht in CH₂Cl₂, sondern wieder in Et₂O gelöst. Die Lösung wird eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank abgelegt, woraufhin eine feine Substanz ausfällt. Nach evtl. mehrmaligem Filtrieren kristallisieren aus einer klaren Lösung, die über Nacht im Kühlschrank bei 5 °C abgestellt wurde, in geringer Ausbeute mehr oder

weniger farblose, blockförmige Kristalle von **11**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -27.0$ (m, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 308$ Hz, 140 Hz, 93 Hz, 48 Hz), -11.0 (m, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 267$ Hz, 234 Hz, 141 Hz, 140 Hz), 15.1 (m, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 323$ Hz, 308 Hz, 267 Hz, 51 Hz, 12 Hz), 20.3 (m, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 238$ Hz, 141 Hz, 93 Hz, 12 Hz), 121.9 (m, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 238$ Hz, 234 Hz, 150 Hz, 51 Hz, 48 Hz), 208.1 (dd, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 323$ Hz, 150 Hz). RAMAN (633 nm, 5 Scans à 20 s, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2954$ (3), 2906 (4), 2872 (3), 2776 (1), 2707 (1), 1589 (8), 1521 (1), 1465 (2), 1445 (2), 1398 (2), 1385 (3), 1358 (2), 1283 (3), 1238 (2), 1202 (2), 1176 (2), 1155 (1), 1122 (5), 1011 (8), 946 (1), 926 (2), 902 (1), 876 (1), 821 (4), 772 (1), 749 (2), 650 (1), 641 (1), 594 (3), 579 (4), 566 (3), 504 (6), 473 (10), 447 (5), 427 (4), 397 (3), 375 (6), 349 (3), 324 (2), 301 (3), 268 (2), 253 (3), 232 (2), 208 (2).

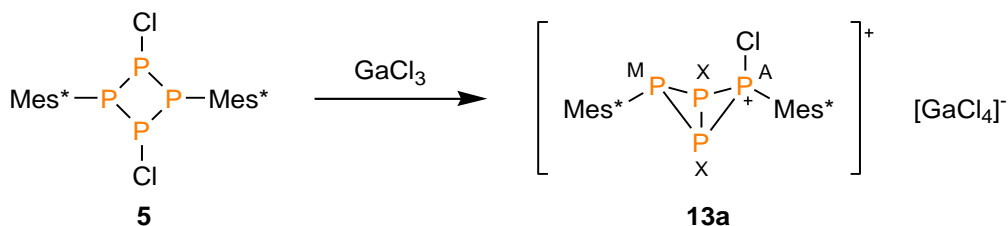
5.3.6 Reaktion von Mes*P(SiMe₃)Li mit PCl₃ in Gegenwart von dmb

Eine Lösung von 557 mg (2.0 mmol) Mes*PH₂ in 5 mL THF wird zunächst bei -80 °C mit 0.88 mL einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung versetzt und für eine halbe Stunde bei -80 °C gerührt. Im Anschluss wird bei gleicher Temperatur eine Lösung von 0.239 g Me₃SiCl in 1.5 mL THF zugetropft und das Reaktionsgemisch nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur für eine Stunde zur Reaktion gebracht, wobei ein weißer Feststoff ausfällt.

Es folgt eine erneute Zugabe von 0.88 mL der *n*-BuLi-Lösung bei Raumtemperatur, woraufhin die Suspension für eine halbe Stunde gerührt und anschließend wieder auf -80 °C abgekühlt wird. Bei tiefer Temperatur erfolgt dann erst die Zugabe von 0.975 g dmb und im Anschluss die tropfenweise Zugabe von 0.296 g PCl₃. Nach Abwarten einer zweistündigen Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die Lösung im HV bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Der unlösliche Feststoff wird mithilfe einer Schlenkfritte über Kieselgur abfiltriert, das Filtrat im HV bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 1 mL PhF gelöst. Es entsteht ein komplexes Produktgemisch.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung; es folgen wichtige Signale neben denen für **1b** und **5** (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -521.0$ (s, P_4), -242.0 (t, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 232$ Hz), -72.8 (s), -63.6 (s), 22.1 (s), 51.1 (d, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 167$ Hz), 75.5 (s), 77.5 (s), 109.9 (s), 152.7 (s), 183.0 (m), 288.9 (s), 493.2 (s, **2**).

5.3.7 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit 1 Äq. GaCl_3



Zu einer Lösung von 0.206 g (0.264 mmol) von **5** in 2 mL CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei -80°C eine Lösung von 53 mg (0.3 mmol) GaCl_3 in 0.5 mL CH_2Cl_2 zugegeben, woraufhin ein sofortiger Farbumschlag von schwach gelblich nach dunkelrot erfolgt. Die Lösung wird etwas eingengt, ohne die Temperatur über -50°C steigen zu lassen und anschließend über Nacht im Kühlschrank bei -80°C gelagert. Nach einem Tag wird so lange *n*-Pentan zu der Lösung gegeben, bis sich der ausfallende Feststoff bei -50°C gerade wieder löst. Danach wird die Lösung für zwei weitere Tage im Kühlschrank bei -80°C abgestellt, wobei zum einen die rote Farbe der Lösung wieder einer gelben weicht und zum anderen farblose, nadelförmige und für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Mes}^*\text{P}_4(\text{Cl})\text{Mes}^*][\text{GaCl}_4]$ (**13a**) erhalten werden, die isoliert und bei tiefen Temperaturen gelagert werden können.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -214.5$ (dd, $^1J(^{31}\text{P}_\text{X}, ^{31}\text{P}_\text{A}) = -305$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}_\text{X}, ^{31}\text{P}_\text{M}) = -203$ Hz, P_X), -89.5 (td, $^1J(^{31}\text{P}_\text{M}, ^{31}\text{P}_\text{X}) = -203$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_\text{M}, ^{31}\text{P}_\text{A}) = 140$ Hz, P_M), 51.2 (td, $^1J(^{31}\text{P}_\text{A}, ^{31}\text{P}_\text{X}) = -305$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_\text{A}, ^{31}\text{P}_\text{M}) = 140$ Hz, P_A). **^1H -NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.20$ (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.29 (s, 9 H, *p-t*-Bu), 1.68 (s, 18 H, *o-t*-Bu), 1.70 (s, 18 H, *o-t*-Bu), 7.27 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}_\text{M}) = 2$ Hz, 2 H, *m*-H), 7.56 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}_\text{A}) = 9$ Hz, 2 H, *m*-H). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2960$ (s), 2904 (m), 2866 (m), 1591 (m), 1531 (w), 1495 (w), 1475 (s), 1464 (m), 1394 (m), 1363 (s), 1306 (w), 1263 (w), 1246 (m), 1238 (m), 1211 (m), 1182 (m), 1165 (m), 1153 (m), 1126 (s), 1093 (m), 1066 (m), 1024 (m), 1012 (m), 986 (m), 924 (m), 883 (m), 872 (m), 804 (w), 754 (m), 735 (s), 714 (m), 702 (m), 685 (w), 656 (m), 636 (m), 617 (s), 594 (m), 582 (m), 567 (w). **RAMAN** (633 nm, 3 Scans à 120 s, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3071$ (1), 2965 (2), 2904 (4), 2862 (2), 2785 (1), 2713 (1), 1586 (7), 1461 (2), 1440 (3), 1397 (2), 1384 (2), 1361 (2), 1279 (3), 1238 (1), 1199 (2), 1182 (2), 1173 (2), 1124 (5), 1022 (6), 923 (2), 896 (1), 816 (5), 802 (1), 740 (2), 700 (2), 633 (2), 615 (2), 588 (2), 563 (5), 513 (7), 504 (6), 485 (3), 450 (2), 436 (2), 402 (4), 350 (6),

340 (10), 283 (3), 255 (4). **MS** (CI pos., *i*-Butan, $m/z > 10$ %): 725 (17), 625 (17), 563 (25), 433 (100), 311 (10) [Mes*PCl]⁺, 293 (12), 275 (11).

Der entnommene Überstand wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt, der gelbe Rückstand in wenig PhF gelöst und daraus umkristallisiert. Nach einer Nacht im Kühlschrank können so farblose Einkristalle von [Mes*P(H)(*t*-Bu)Cl][GaCl₄] (**14**), einem Zersetzungsprodukt von **13a**, in geringer Ausbeute erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = 49.5$ (s). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): $\delta = 1.19$ (d, $^3J(^1\text{H},^{31}\text{P}) = 24.9$ Hz, 9 H, P(*t*-Bu)), 1.35 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.49 (s, 9 H, *o*-*t*-Bu, C6a), 1.65 (d, $J(^1\text{H},^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz, 9 H, *o*-*t*-Bu, C2a), 7.70 (d, $^1J(^1\text{H},^{31}\text{P}) = 537.5$ Hz, 1 H, PH), 7.75 (m, 2 H, *m*-H). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 20 s, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3065$ (1), 2970 (4), 2910 (4), 2867 (1), 2798 (1), 2732 (1), 2705 (1), 2484 (2), 1575 (1), 1484 (1), 1466 (1), 1445 (2), 1404 (1), 1279 (1), 1263 (1), 1249 (1), 1195 (1), 1175 (1), 1140 (1), 1125 (2), 1029 (2), 1016 (3), 941 (1), 931 (1), 924 (1), 884 (1), 863 (1), 818 (4), 802 (1), 746 (1), 659 (1), 643 (1), 615 (1), 574 (1), 563 (1), 534 (5), 519 (2), 469 (1), 445 (1), 400 (1), 377 (2), 344 (10), 309 (2), 255 (2), 244 (2), 189 (2), 167 (3), 149 (3), 132 (4), 114 (8).

In einem weiteren Ansatz konnten aus dem entnommenen Überstand, nach Isolierung einer ersten Fraktion von **13a**, bei -80 °C farblose Kristalle von Mes*P(H)₂O·GaCl₃ (**15·GaCl₃**) gewonnen werden.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): $\delta = -0.6$ (s). **¹H-NMR** (C₆D₆, 300.1 MHz): $\delta = 1.07$ (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.23 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 7.24 (d, $^1J(^1\text{H},^{31}\text{P}) = 532$ Hz, 2 H, PH₂), 7.35 (d, $^4J(^1\text{H},^{31}\text{P}) = 5$ Hz, 2 H, *m*-H). **¹³C{¹H}-NMR** (C₆D₆, 62.9 MHz): $\delta = 31.0$ (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.0 (s, *o*-C(CH₃)₃), 35.8 (s, *p*-C(CH₃)₃), 39.0 (d, $^3J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 3.9$ Hz, *o*-C(CH₃)₃), 115.0 (d, $^1J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 107.3$ Hz, *i*-C), 124.9 (d, $^3J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 14.3$ Hz), 158.3 (d, $^4J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 3.3$ Hz), 159.7 (d, $^2J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 10.5$ Hz). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2963$ (m), 2902 (w), 2868 (w), 1595 (m), 1556 (w), 1533 (w), 1489 (w), 1468 (m), 1404 (w), 1371 (m), 1392 (w), 1362 (m), 1309 (w), 1246 (m), 1238 (m), 1213 (m), 1194 (m), 1178 (w), 1162 (m), 1088 (s), 1047 (m), 1016 (s), 953 (w), 922 (m), 899 (w), 885 (m), 872 (m), 820 (w), 783 (w), 758 (w), 741 (w), 712 (m), 656 (m), 625 (m), 575 (w), 532 (m). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 40 s, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2972$ (4), 2911 (4), 2868 (2), 2797 (2), 2783 (2), 2727 (2), 2711 (2), 2451 (3), 1595 (7), 1542 (1), 1467 (2), 1444 (2), 1402 (1), 1395 (2), 1370 (1), 1362 (1), 1284 (2), 1239 (1), 1207 (1), 1179 (1), 1132 (3), 1089 (5), 1026 (2),

1018 (2), 1003 (1), 938 (1), 924 (2), 905 (1), 821 (7), 783 (1), 759 (1), 744 (1), 710 (1), 656 (1), 609 (1), 572 (3), 547 (1), 534 (1), 486 (1), 443 (1), 402 (2), 360 (10), 286 (2), 253 (2), 172 (1), 148 (3), 125 (6), 97 (7).

5.3.8 Reaktion von [CIP(μ -PMes*)]₂ (5) mit 2 Äq. GaCl₃

Die Synthese verläuft wie in Abschnitt 5.3.7 beschrieben, jedoch unter Verwendung von zwei Äquivalenten GaCl₃ (0.106 g; 0.6 mmol). Optisch ist kein Unterschied festzustellen. Da auch nach Wochen keine Kristalle gewonnen werden konnten, wird die Probe auf Raumtemperatur gebracht und NMR-spektroskopisch vermessen. Es liegt ein komplexes Produktgemisch mit zahlreichen P1-Fragmenten vor. Neben den Signalen des *exo-exo*- sowie *endo-exo*-Isomers von **13a** sind auch weitere Multipletts zu sehen.

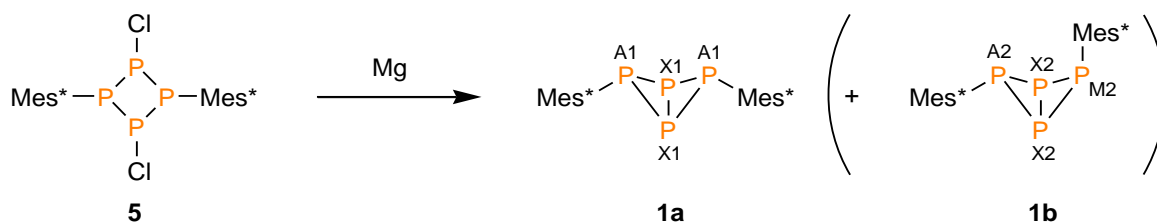
³¹P{¹H}-NMR der Reaktionslösung (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = -211$ (m), -118 (m), -67.5 (m), -63 (s), -17.6 (s), 49.5 (s, **14**), 56.7 (s), 100 (m), 134 (m), 219.6 (s, PCl₃).

5.3.9 Reaktion von [CIP(μ -PMes*)]₂ (5) mit GaCl₃ und Me₃SiN₃

Zu einer Lösung von 0.197 g (0.252 mmol) von **5** in 1 mL CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei -80 °C erst eine Lösung von 0.100 g (0.87 mmol) Me₃SiN₃ in 1 mL CH₂Cl₂ und anschließend eine Lösung von 0.097 g (0.55 mmol) GaCl₃ in 1 mL CH₂Cl₂ gegeben, woraufhin ein sofortiger Farbumschlag von gelblich nach rot-golden erfolgt. Der Rührfisch wird entfernt und die Lösung über Nacht im Tiefkühlschrank bei -80 °C abgestellt, woraufhin diese einen etwas dunkleren rotbräunlichen Farbton aufweist. Die Lösung wird eingeeengt ohne die Temperatur über -40 °C steigen zu lassen, wobei vermutlich N₂ entweicht. Die aufkonzentrierte Lösung wird mit 2.5 mL *n*-Pentan versetzt, sodass eine entstehende Trübung gerade wieder in Lösung geht. Im Anschluss wird die Probe erneut im Tiefkühlschrank bei -80 °C abgestellt.

Da nach einer Woche noch keine Kristalle gewachsen sind, wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und NMR-spektroskopisch vermessen. Es liegt ein komplexes Produktgemisch vor.

5.3.10 Darstellung von $\text{Mes}^*\text{P}_4\text{Mes}^*$ (**1**) aus $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**)



Zu einem Gemisch aus 54 mg (0.069 mmol) von **5** und 32 mg (1.317 mmol) elementarem Mg in einem 5-mL-Kolben werden 1.5 mL THF gegeben und die entstehende, schwachgelbe Lösung von **5** über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen weist die Lösung eine rötliche Farbe auf, die jedoch schlagartig wieder dem ursprünglichen gelb weicht, sobald der Kolben im Ar-Gegenstrom geöffnet wird. Die Lösung wird mit einer Spritze in einen neuen Kolben überführt, eingengt und über Nacht abgestellt, woraufhin **1a** in Form farbloser Kristalle auskristallisiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -273.5$ (t, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{X1}}, ^{31}\text{P}_{\text{A1}}) = -177$ Hz, *exo-exo*, P_{X1}), -220.4 (dd, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{X2}}, ^{31}\text{P}_{\text{A2}}) = -234$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{X2}}, ^{31}\text{P}_{\text{M2}}) = -213$ Hz, *endo-exo*, P_{X2}), -130.4 (s, Mes^*PH_2 (**7**)), -129.3 (t, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{A1}}, ^{31}\text{P}_{\text{X1}}) = -177$ Hz, *exo-exo*, P_{A1}), -95.7 (td, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{M2}}, ^{31}\text{P}_{\text{X2}}) = -213$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{M2}}, ^{31}\text{P}_{\text{A2}}) = 29$ Hz, *endo-exo*, P_{M2}), -55.4 (td, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{A2}}, ^{31}\text{P}_{\text{X2}}) = -234$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{A2}}, ^{31}\text{P}_{\text{M2}}) = 29$ Hz, *endo-exo*, P_{A2}).

5.3.11 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit Mg in Gegenwart von PhCCPh

Zu einem Gemisch aus 50 mg (0.064 mmol) von **5**, 64 mg (0.359 mmol) PhCCPh und 35 mg (1.44 mmol) elementarem Mg in einem 5-mL-Kolben werden 2 mL THF gegeben. Die entstehende schwachgelbe Lösung von PhCCPh und $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen weist die Lösung eine rötliche Farbe auf, die jedoch wiederum schlagartig verschwindet, sobald der Kolben geöffnet wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind neben den Signalen von **1** keine weiteren Resonanzen zu sehen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): siehe Abschnitt 5.3.10.

5.3.12 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**5**) mit Mes^*PH_2 (**6**) und NEt_3

Zu einer Lösung von 0.159 g (0.203 mmol) von **5** und 0.064 g (0.230 mmol) von **6** in 4 mL *n*-Hexan werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und unter Rühren 1.979 g (1.956 mmol) NEt_3 mithilfe einer Einwegspritze zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Kältebad entfernt und ein langsames Erwärmen auf Raumtemperatur ermöglicht. Nachdem auch nach zwei Tagen keine sichtbare Reaktion stattgefunden hat, wird die Lösung entgast und für 6 h im Vakuum bis zum Sieden erhitzt. Keine Reaktion.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -131.0$ (s, Mes^*PH_2 (**6**)), -6.9 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -216$ Hz, PMes^* (**5**)), 129.1 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -216$ Hz, PCl (**5**)).

5.4 Verwendete Software

5.4.1 Details zu den Computerrechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem G09-Programmpaket^[62] und dem Programm NBO 5.9^[63] unter GNU/Linux ausgeführt. Es wurde das im Gaussian-Programmpaket implementierte Hybrid-DFT-Funktional *PBE1PBE*^[64] verwendet, welches sowohl Hartree-Fock-Austauschenergie als auch DFT-Austausch- und Korrelationsenergie in einer 1:3-Wichtung berücksichtigt. Als Basissatz diente der *Split-Valence*-Basissatz 6-31G(d,p), welcher zusätzliche Polarisationsfunktionen an allen Atomen enthält.^[65] Sämtliche Strukturen wurden vollständig optimiert und durch eine Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen wurden mittels des von Radom *et al.* für die Methode und den Basissatz bestimmten Skalierungsfaktors 0.9512 skaliert.^[66] Partiaalladungen an den einzelnen Atomen wurden anhand einer natürlichen Populationsanalyse mithilfe des NBO-Programms bestimmt. Bindungsindices nach Wiberg^[67] und NLMO-Bindungsordnungen wurden ebenfalls mithilfe des NBO-Programms erhalten. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Simulation von NMR-Spektren wurden mit der GIAO-Methode^[68] berechnet, wobei die berechneten absoluten Verschiebungen (σ_{iso}) auf die extrapolierte absolute Verschiebung von 85 %-iger Phosphorsäure in der Gasphase ($\sigma_{\text{ref}} = 328.35$ ppm) gemäß der Gleichung $\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ referenziert wurden.^[69]

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Die berechneten Eigenschaften können sich zum Teil erheblich von denen in kondensierter Phase bzw. Lösung unterscheiden.

5.4.2 Simulation von NMR-Spektren

Als Startparameter für die Simulation von ³¹P-NMR-Spektren dienten die mittels DFT-Berechnungen erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Diese wurden in das Programm *gNMR*^[70] für Windows übertragen und im Falle einer sinnvollen Übereinstimmung an das experimentelle Spektrum angefügt. Auf diese Weise konnten die

korrekten Vorzeichen für alle ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten sowie die korrekte Zuordnung der Signale ermittelt werden.

5.4.3 Graphische Darstellungen

Abbildungen, welche durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstrukturen darstellen, wurden mit den Programmen *Ortep3v2*^[71] und *Diamond 3*^[72] für Windows erstellt. Dreidimensional gerenderte Graphiken wurden mit *Povray 3.6*^[73] für Windows erstellt. Eine eventuelle Nachbearbeitung der Abbildungen (Hinzufügen von Beschriftungen etc.) wurde mit dem Programm *GIMP 2.8*^[74] für Windows oder *Adobe Photoshop CS5* für Windows vorgenommen. Die Darstellung von NMR-Spektren erfolgte mithilfe der Software *ACD/NMR-Processor Academic Edition 12.01*^[75] für Windows.

6 Anhang

6.1 Strukturdaten

Tabelle A1: Kristallographische Details von **13a**·3(CH₂Cl₂)·CH₅F, **14** und **15**·GaCl₃.

| Verbindung | 13a ·3(CH ₂ Cl ₂)·CH ₅ F | 14 | 15 ·GaCl ₃ |
|---|--|---|--|
| Chem. Formel | [C ₃₆ H ₅₈ P ₄ Cl][GaCl ₄] 3(CH ₂ Cl ₂)·C ₆ H ₅ F | [C ₂₂ H ₃₉ PCl][GaCl ₄] | C ₁₈ H ₃₁ Cl ₃ GaOP |
| Formelgewicht [g/mol] | 1212.55 | 581.47 | 470.47 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> | <i>P</i> na2 ₁ | <i>P</i> mn2 ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 12.1027(6) | 17.8684(9) | 14.5149(8) |
| <i>b</i> [Å] | 14.3719(9) | 14.8843(7) | 6.4986(4) |
| <i>c</i> [Å] | 17.4542(9) | 10.7755(5) | 12.1364(7) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 106.911(3) | 90 | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 2904.7(3) | 2865.8(2) | 1144.8(1) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³] | 1.386 | 1.348 | 1.365 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.123 | 1.490 | 1.625 |
| <i>T</i> [K] | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Gemessene Reflexe | 36834 | 32093 | 12018 |
| Unabhängige Reflexe | 7277 | 5697 | 3127 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 4297 | 3196 | 2365 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0713 | 0.1062 | 0.0656 |
| <i>F</i> (000) | 1252 | 1208 | 488 |
| <i>R</i> ₁ ($R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$) | 0.0527 | 0.0484 | 0.0386 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) | 0.1393 | 0.1036 | 0.0771 |
| GooF | 1.015 | 1.015 | 0.998 |
| Parameter | 390 | 355 | 143 |

Schema A1. Nummerierungsschema von 2-Chlor-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-bicyclo[1.1.0]-tetraphosphan-2-ium-tetrachloridogallat-Dichlormethan/Fluorbenzol-Solvat (**13a**·3(CH₂Cl₂)·CH₅F).

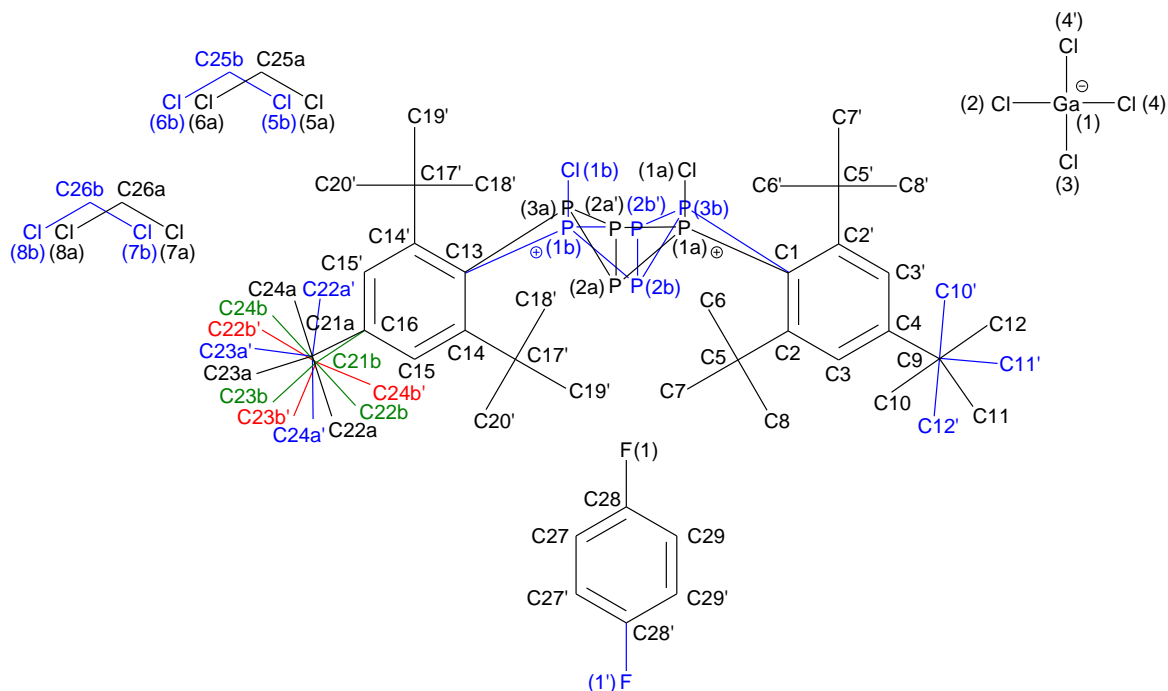


Tabelle A2: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **13a**.

| | | | |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| P1A–P2A | 2.150(2) | P1B–P2B | 2.131(9) |
| P1A–Cl1A | 2.009(2) | P1B–Cl1B | 1.988(9) |
| P1A–C1 | 1.800(4) | P1B–C13 | 1.846(9) |
| P2A–P2A ⁱ | 2.244(2) | P2B–P2B ⁱ | 2.25(1) |
| P2A–P3A | 2.244(2) | P2B–P3B | 2.24(1) |
| P3A–C13 | 1.867(4) | P3B–C1 | 1.81(1) |
| Ga1–Cl2 | 2.171(2) | Ga1–Cl4 | 2.1764(9) |
| Ga1–Cl3 | 2.166(2) | Ga1–Cl4 ⁱ | 2.1764(9) |
| C1–P1A–Cl1A | 118.7(2) | C13–P1B–Cl1B | 114.8(8) |
| C1–P1A–P2A | 113.9(1) | C13–P1B–P2B | 112.5(8) |
| Cl1A–P1A–P2A | 117.65(7) | Cl1B–P1B–P2B | 121.9(6) |
| P2A ⁱ –P1A–P2A | 62.91(7) | P2B ⁱ –P1B–P2B | 63.6(4) |
| P1A–P2A–P2A ⁱ | 58.55(3) | P1B–P2B–P2B ⁱ | 58.2(2) |
| P3A–P2A–P2A ⁱ | 59.99(3) | P3B–P2B–P2B ⁱ | 59.9(2) |
| P1A–P2A–P3A | 83.60(6) | P1B–P2B–P3B | 83.6(5) |

Tabelle A2: Fortsetzung.

| | | | |
|-------------------------------|------------|---------------------------|-----------|
| P2A ⁱ -P3A-P2A | 60.02(7) | P2B ⁱ -P3B-P2B | 60.2(4) |
| C13-P3A-P2A | 96.2(1) | C1-P3B-P2B | 98.4(8) |
| C2-C1-P1A | 118.0(2) | C3-C2-C1 | 116.2(3) |
| C2 ⁱ -C1-C2 | 121.3(4) | C1-C2-C5 | 128.4(3) |
| P1A-P2A-P2A ⁱ -P3A | -101.68(3) | P2A-P3A-C13-C14 | 56.8(3) |
| P2A-P1A-C1-C2 | -46.1(3) | P3A-C13-C14-C15 | -160.3(3) |
| P1A-C1-C2-C3 | 150.8(3) | P3A-C13-C14-C17 | 25.0(5) |
| P1A-C1-C2-C5 | -34.1(5) | C13-C14-C15-C16 | -3.9(5) |
| C1-C2-C3-C4 | 2.9(5) | C14-C15-C16-C21A | -176.9(6) |
| C2-C3-C4-C9 | 178.7(3) | C14-C15-C16-C21B | 165(1) |

Symmetriecode: (i) x, -y+1/2, z.

Schema A2. Nummerierungsschema von Chlor-*tert*-butyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphonium-tetrachloridogallat (**14**).

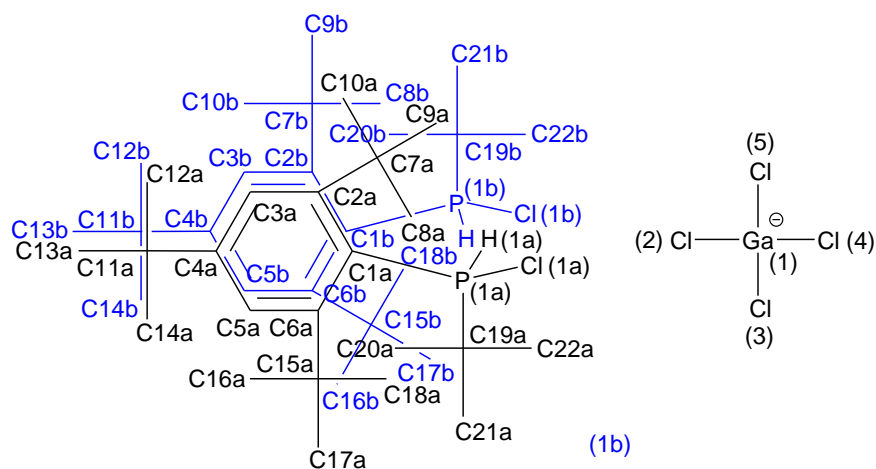


Tabelle A3: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **14**.

| | | | |
|---------------|----------|---------------|----------|
| P1A–Cl1A | 2.001(3) | P1B–Cl1B | 1.999(9) |
| P1A–C1A | 1.763(9) | P1B–C1B | 1.77(1) |
| P1A–C19A | 1.84(1) | P1B–C19B | 1.84(1) |
| P1A–H1A | 1.35(5) | P1B–H1B | 1.35(5) |
| Ga1–Cl2 | 2.172(2) | Ga1–Cl4 | 2.167(3) |
| Ga1–Cl3 | 2.158(2) | Ga1–Cl5 | 2.177(3) |
| C1A–P1A–Cl1A | 123.3(3) | C1B–P1B–Cl1B | 123(1) |
| C1A–P1A–C19A | 112.7(4) | C1B–P1B–C19B | 112(1) |
| C1A–P1A–H1A | 103(2) | C1B–P1B–H1B | 103(2) |
| C19A–P1A–Cl1A | 108.9(3) | C19B–P1B–Cl1B | 109.5(8) |
| C19A–P1A–H1A | 106(2) | C19B–P1B–H1B | 106(2) |
| Cl1A–P1A–H1A | 101(2) | Cl1B–P1B–H1B | 101(2) |
| C2A–C1A–P1A | 110.3(8) | C2B–C1B–P1B | 109(2) |
| C6A–C1A–P1A | 122.9(5) | C6B–C1B–P1B | 122(1) |
| C2A–C1A–C6A | 119.3(7) | C2B–C1B–C6B | 121(1) |
| C3A–C2A–C1A | 117.5(9) | C3B–C2B–C1B | 117(2) |
| C1A–C2A–C7A | 124.0(6) | C1B–C2B–C7B | 124(2) |
| C5A–C6A–C1A | 116.5(6) | C5B–C6B–C1B | 115(1) |
| C1A–C6A–C15A | 123.9(6) | C5B–C6B–C15B | 119(1) |

Tabelle A3: Fortsetzung.

| | | | |
|--------------------|-----------|--------------------|---------|
| Cl1A–P1A–C1A–C2A | -125.0(6) | Cl1B–P1B–C1B–C2B | 126(2) |
| Cl1A–P1A–C1A–C6A | 85.7(7) | Cl1B–P1B–C1B–C6B | -86(2) |
| C19A–P1A–C1A–C2A | 101.1(6) | C19B–P1B–C1B–C2B | -101(2) |
| C19A–P1A–C1A–C6A | -48.1(9) | C19B–P1B–C1B–C6B | 47(2) |
| P1A–C1A–C2A–C3A | -131(2) | P1B–C1B–C2B–C3B | 132(7) |
| P1A–C1A–C2A–C7A | 55(1) | P1B–C1B–C2B–C7B | -62(3) |
| P1A–C1A–C6A–C5A | 127.9(8) | P1B–C1B–C6B–C5B | -129(3) |
| P1A–C1A–C6A–C15A | -65(1) | P1B–C1B–C6B–C15B | 74(3) |
| C1A–C2A–C3A–C4A | -4(3) | C1B–C2B–C3B–C4B | -1(14) |
| C6A–C1A–C2A–C3A | 19(2) | C6B–C1B–C2B–C3B | -17(8) |
| C6A–C1A–C2A–C7A | -154(1) | C6B–C1B–C2B–C7B | 149(3) |
| C2A–C1A–C6A–C5A | -19(1) | C2B–C1B–C6B–C5B | 16(4) |
| C2A–C1A–C6A–C15A | 148(1) | C2B–C1B–C6B–C15B | -141(3) |
| Cl1A–P1A–C19A–C20A | 49.0(7) | Cl1B–P1B–C19B–C20B | -50(2) |
| Cl1A–P1A–C19A–C21A | -74.0(6) | Cl1B–P1B–C19B–C21B | 73(2) |
| Cl1A–P1A–C19A–C22A | 165.8(6) | Cl1B–P1B–C19B–C22B | -167(2) |

Schema A3. Nummerierungsschema von 1-Phosphoryl-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol-Galliumtrichlorid-Addukt (**15**·GaCl₃).

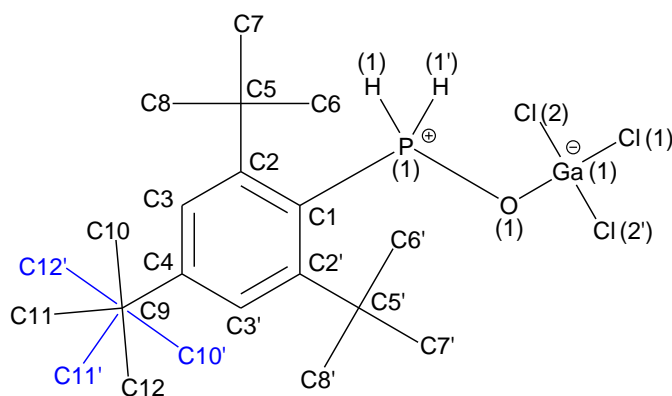


Tabelle A4: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **15**·GaCl₃.

| | | | |
|---------------|------------|---------------------------|-----------|
| P1–O1 | 1.526(5) | O1–Ga1 | 1.856(4) |
| P1–C1 | 1.774(6) | Cl1–Ga1 | 2.155(2) |
| P1–H1 | 1.24(4) | Cl2–Ga1 | 2.143(1) |
| O1–P1–C1 | 119.5(3) | O1–Ga1–Cl2 | 105.1(1) |
| O1–P1–H1 | 113(2) | C2–C1–P1 | 118.8(3) |
| C1–P1–H1 | 105(2) | C2–C1–C2 ⁱ | 120.2(5) |
| P1–O1–Ga1 | 132.2(3) | C3–C2–C1 | 116.9(4) |
| O1–Ga1–Cl1 | 104.6(2) | C1–C2–C5 | 126.0(4) |
| C1–P1–O1–Ga1 | 180.000(1) | P1–C1–C2–C3 | –153.8(4) |
| P1–O1–Ga1–Cl1 | 0.000(1) | P1–C1–C2–C5 | 27.8(7) |
| P1–O1–Ga1–Cl2 | –120.03(6) | C2 ⁱ –C1–C2–C5 | –168.9(3) |
| O1–P1–C1–C2 | –98.2(4) | C1–C2–C3–C4 | –2.8(8) |

Symmetriecode: (i) $-x+2, y, z$.

6.2 Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von 1a und 1b im Kristall | 5 |
| Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 4 im Kristall..... | 7 |
| Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5 im Festkörper ($P2_1/c$)..... | 8 |
| Abbildung 4. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von 6 mit PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 ... | 12 |
| Abbildung 5. ^{31}P -NMR-Spektrum von verunreinigtem 11 | 13 |
| Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 13a im Festkörper | 17 |
| Abbildung 7. ^{31}P -NMR-Spektrum von 13a | 19 |
| Abbildung 8. Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von 5 mit GaCl_3 | 21 |
| Abbildung 9. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von 5 mit 1 Äq. GaCl_3 | 23 |
| Abbildung 10. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von 5 mit GaCl_3 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ | 24 |
| Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 14 im Festkörper | 25 |
| Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 15 · GaCl_3 im Festkörper | 27 |

6.3 Schemataverzeichnis

| | |
|---|----|
| Schema 1. Allgemeine Syntheseroute für 1,3-Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-dipniktadiazane | 2 |
| Schema 2. Alternative Syntheseroute für 1,3-Dichlor- <i>cyclo</i> -dipniktadiazane | 2 |
| Schema 3. Formales Monomer-Dimer-Gleichgewicht in Abhängigkeit von R und R' | 3 |
| Schema 4. Darstellung der Pniktadiazoniumsalze..... | 3 |
| Schema 5. Darstellung cyclischer 1,3-Dipnikta(III)-2,4-diazaniumkationen | 4 |
| Schema 6. Darstellung von Tetrazapniktolen | 4 |
| Schema 7. Darstellung von 4 aus weißem Phosphor..... | 7 |
| Schema 8. Darstellung von Mes^*PH_2 (6) ausgehend von Benzol..... | 9 |
| Schema 9. Vermuteter Reaktionsverlauf von 6 mit PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 | 11 |
| Schema 10. Versuchter Nachweis von <i>in situ</i> generiertem $\text{Mes}^*\text{P}(\text{PCl})$ (9)..... | 15 |
| Schema 11. Reaktionsverlauf der Reaktion von 5 mit 1 Äq. GaCl_3 | 16 |
| Schema 12. Ausgewählte Lewis-Darstellungen von $[\text{CIP}(\mu\text{-PMe})_2\text{P}]^+$ | 22 |
| Schema 13. Darstellung von 1a durch Reduktion von 5 mit Mg | 30 |

| | |
|--|----|
| Schema A1. Nummerierungsschema von 2-Chlor-2,4-bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-bicyclo[1.1.0]-tetraphosphan-2-ium-tetrachloridogallat-Dichlormethan/Fluorbenzol-Solvat (13a ·3(CH ₂ Cl ₂)·CH ₅ F)..... | 51 |
| Schema A2. Nummerierungsschema von Chlor- <i>tert</i> -butyl-(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphonium-tetrachloridogallat (14) | 53 |
| Schema A3. Nummerierungsschema von 1-Phosphoryl-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylbenzol-Galliumtrichlorid-Addukt (15 ·GaCl ₃)..... | 55 |

6.4 Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 1: Experimentelle ³¹ P-NMR-Verschiebungen und ³¹ P- ³¹ P-Kopplungskonstanten von 11 | 14 |
| Tabelle 2: Experimentelle ³¹ P-NMR-Verschiebungen und ³¹ P- ³¹ P-Kopplungskonstanten von 13a | 18 |
| Tabelle 3: Experimentelle ³¹ P-NMR-Verschiebungen und ³¹ P- ³¹ P-Kopplungskonstanten von 12 ⁺ | 21 |
| Tabelle 4: Experimentelle ³¹ P-NMR-Verschiebungen und ³¹ P- ³¹ P-Kopplungskonstanten von 13b | 23 |
| Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung | 33 |
| Tabelle A1: Kristallographische Details von 13a ·3(CH ₂ Cl ₂)·CH ₅ F, 14 und 15 ·GaCl ₃ | 50 |
| Tabelle A2: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 13a | 51 |
| Tabelle A3: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 14 | 53 |
| Tabelle A4: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 15 ·GaCl ₃ | 55 |

6.5 Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- [1] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [2] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, DOI 10.1021/cr400547x.
- [3] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chemie* **1988**, *100*, 1781–1782.
- [4] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 7266–7270.
- [5] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [6] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 2105–2108.
- [7] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [8] A. Lorbach, A. Nadj, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sängler, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, et al., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1005–1017.
- [9] J. Bresien, Darstellung neuer niedervalenter Phosphorverbindungen, Universität Rostock, **2013**.
- [10] J. Bresien, C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, DOI 10.1002/chem.201403631.
- [11] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [12] A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, *1966*, 379–385.
- [13] R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89–116.
- [14] M. S. Balakrishna, V. S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. Burckett St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 1–90.
- [15] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [16] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [17] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 7575–7577.

- [18] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1404–1409.
- [19] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245–8251.
- [20] M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373–402.
- [21] E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3279–3289.
- [22] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [23] N. Burford, E. Edelstein, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, *40*, 5074–5076.
- [24] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 8087–8091.
- [25] N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3204–3206.
- [26] N. Burford, J. A. C. Clyburne, D. Silvert, S. Warner, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 482–484.
- [27] 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, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013.
- [28] N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897–5902.
- [29] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 35–43 und Referenzen darin.
- [30] U. Wirringa, H. Voelker, H. W. Roesky, S. Y. Shermolovich, L. Markovski, I. Uson, M. Noltemeyera, H. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1995**, 1951–1956.
- [31] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034–1036.
- [32] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 552–553.
- [33] E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202–205.
- [34] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chemie* **2008**, *120*, 6565–6568.

- [35] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [36] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 123–125.
- [37] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7359–7367.
- [38] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [39] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 603–606.
- [40] E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, 551, 85–94.
- [41] V. D. Romanenko, V. L. Rudzevich, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, A. Senio, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, M. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 6, 1383–1385.
- [42] J. Rothe, *Niedrig-kordinierte Phosphorverbindungen*, Universität Rostock, **2012**.
- [43] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [44] W. Kuchen, H. Buchwald, *Angew. Chemie* **1956**, 68, 791.
- [45] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587–4589.
- [46] R. C. Smith, E. Urnezis, K. Lam, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5296–5299.
- [47] K. Karaghiosoff, H.-W. Lerner, A. Wörner, N. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1027–1035.
- [48] M. Yoshifuji, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, Thieme, **1996**.
- [49] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, *Inorganic Syntheses, Volume 27*, John Wiley & Sons., **1990**.
- [50] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chemie* **1969**, 81, 797–870.
- [51] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung Der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [52] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [53] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, VEB Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**.

- [54] A. Adolf, U. Vogel, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3, 3482–3492.
- [55] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779–5784.
- [56] G. M. Sheldrick: *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [57] G. M. Sheldrick: *SHELXS-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [58] G. M. Sheldrick: *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany **2004**.
- [59] E. G. Finer, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **1967**, 13, 65–75.
- [60] E. G. Finer, R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1970**, 6, 61–118.
- [61] K. Huynh, E. Rivard, W. LeBlanc, V. Blackstone, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7922–7928.
- [62] *Gaussian 09, Revision C.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [63] a) *NBO 5.9*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, **2011**; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005** und Referenzen darin.
- [64] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396; c) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6169.
- [65] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724–728; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, 28, 213–222; d) P. C. Hariharan, J.

- A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214; e) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; g) R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216; h) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021; i) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229; j) V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [66] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.
- [67] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [68] a) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409; b) R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034; c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807, d) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260; e) J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [69] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.
- [70] P. H. M. Budzelaar, *gNMR for Windows*, NMR Simulation Program, IvorySoft **2006**.
- [71] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [72] *Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>
- [73] *Persistence of Vision™ Raytracer, Version 3.6*, Persistence of Vision Pty. Ltd. **2004**, <http://www.povray.org/download/>
- [74] *GIMP: GNU Image Manipulating Program, Version 2.8*, <http://www.gimp.org/>
- [75] *ACD/NMR-Processor Academic Edition, Version 12.01*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Kanada, **2012**, www.acdlabs.com