

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Einführung der Triphenylsilylgruppe als sterisch anspruchsvoller Rest in der PN-Chemie

## Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Bachelor of Science (B.Sc.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Svenja Walker, geb. am 08.01.1990 in Ravensburg

Rostock, 04.02.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2015 bis Februar 2016 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. Anne-Kristin Rölke

## **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, 04.02.2016

.....  
Svenja Walker

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die Bereitstellung des überaus interessanten Forschungsthemas. Ich konnte mich in der von Ihm geleiteten Arbeitsgruppe optimal weiterbilden und bedanke mich deshalb für das entgegen gebrachte Vertrauen und die Bereitstellung des Laborarbeitsplatzes.

Darüber hinaus danke ich meiner Betreuerin, Frau Anne-Kristin Rölke für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Aufnahme im Labor. Hilfreiche Gespräche und Hinweise erleichterten mir die Laborarbeit immens und bei Fragen half sie mir mit ihrer bereits gesammelten Erfahrung stets weiter. Ihre Hilfsbereitschaft erleichterte mir den Laboralltag und führte zu einer angenehmen und freundlichen Arbeitsatmosphäre.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Ronald Wustrack für die vielen wertvollen Anregungen bedanken. Mit wissenschaftlichen Diskussionen und einem offenen Ohr für Fragen war er mir oftmals eine große Hilfe.

Ich möchte mich auch ganz herzlich beim gesamten Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme bedanken. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Alexander Villinger für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalyse.

Ebenfalls danke ich der gesamten Analytische Abteilung des Hauses. Bei Herrn Dr. Dirk Michalik und Frau Brigitte Goronzi bedanke ich mich für die Anfertigung der NMR-Spektren und bei Frau Petra Duncker für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein persönlicher Dank gilt Frau Anna Frey, da sie mich dazu gebracht hat mein Chemiestudium an der Universität Rostock zu machen und mir half in Rostock Fuß zu fassen. Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Freunden. Sie halfen mir auch in schwierigen Phasen des Studiums immer weiter. Bei meinen Eltern und Herrn Max Budweg bedanke ich mich für die stetige Unterstützung und dass sie mir den Rücken gestärkt haben. Dank euch habe ich trotz gesundheitlicher Rückschläge nie aufgegeben, womit ihr diese Arbeit erst ermöglicht habt.

**Vielen Dank!**

## **Zusammenfassung**

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese des 2,4-Triphenylsilyl-1,3-dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans. Die Zielverbindung wurde durch zwei unterschiedliche Synthesewege dargestellt, die teilweise modifiziert wurden. Durch eine anschließende Aufreinigung konnte das in einer Nebenreaktion entstandene Chlor-triphenylsilan abgetrennt und die Zielverbindung isoliert werden. Dadurch gelang erstmals die kinetische Stabilisierung von cyclischen Diphosphadiazanen mit dem Triphenylsilylrest. Weiterhin wurden ausgehend von der Zielverbindung, Reduktionsreaktionen näher untersucht.

## **Summary**

This work has focused on the synthesis of 2,4-triphenylsilyl-1,3-dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan. The target compound has been prepared using two different synthetic routes, which were partially modified. Through subsequent purification, impurities have been removed and the compound has been isolated. As a result the kinetic stabilization of cyclic diphosphadiazan succeeded with the triphenylsilyl moiety for the first time. Beginning with the target compound, reactions were closely examined with reducing agents.

# Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	VII
1 Zielsetzung .....	1
2 Einleitung .....	2
2.1 Aminophosphane.....	2
2.2 Biradikale und Biradikaloide.....	4
3 Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 Triphenylsilylamin ( <b>1</b> ).....	6
3.2 Dreistufen-Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)_2]$ ( <b>2</b> ).....	7
3.3 Einstufen-Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)_2]$ ( <b>2</b> ).....	10
3.4 Aufreinigung des Produkts der Dreistufen-Synthese .....	11
3.5 Reduktion des Produkts der Dreistufen-Synthese .....	15
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	17
5 Anhang .....	18
5.1 Arbeitstechnik .....	18
5.2 Analysenmethoden .....	19
5.3 Darstellung der Verbindungen .....	21
5.3.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$ ( <b>1</b> ) .....	21
5.3.2. Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)_2]$ ( <b>2</b> ).....	22
5.3.2.1 Dreistufen-Synthese... ..	22
5.3.2.2 Einstufen-Synthese .....	23
5.4 Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse .....	24
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindung .....	25
6 Literaturverzeichnis.....	26

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb.</b>	Abbildung	<b>MHz</b>	Megahertz
<b>ATR</b>	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	<b>n-BuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b>ber.</b>	berechnet	<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>theo.</b>	theoretisch	<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR)	<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>DME</b>	1,2-Dimethoxyethan	<b>br. s</b>	broad singlet
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid	<b>Schmp.</b>	Schmelzpunkt
<b>EA</b>	Elementaranalyse	<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>gef.</b>	gefunden	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>IR</b>	Infrarot	<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)
<b>J</b>	Kopplungskonstante	<b>vw</b>	<i>very weak</i> (IR)
<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)	<b>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>	Benzen-d <sub>6</sub>

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s <sup>-1</sup>
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm <sup>3</sup> = 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup>
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

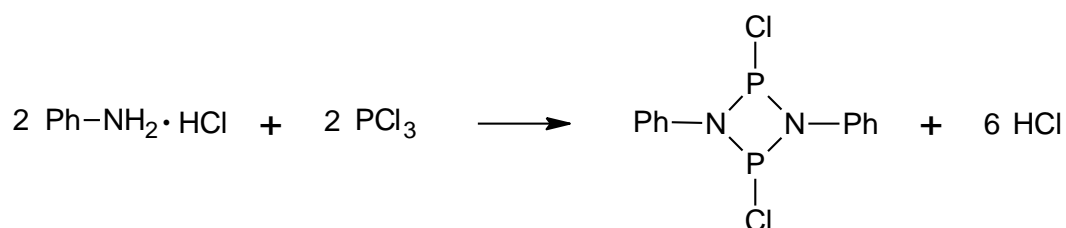
## 1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Synthese und Isolierung von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  untersucht werden. Ziel ist es, durch Einsatz verschiedener Lösungsmittel und Veränderung der Reaktionsbedingungen die Synthese zu optimieren und die Triphenylsilylgruppe als sterisch anspruchsvollen Rest am *cyclo*-1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan einzuführen. Die Zielverbindung  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  soll vollständig charakterisiert und durch Reduktion zu einem Biradikaloid umgesetzt werden. Darüber hinaus soll das Biradikaloid ebenfalls vollständig charakterisiert werden, um dann im Folgenden die Möglichkeit zu haben, die Silylgruppe mittels Cäsiumfluorid abzuspalten. Hierfür ist der Triphenylsilylrest mit nur einem Siliciumatom besonders geeignet, da nur die Si–N-Bindung gespalten werden kann. Dadurch kann ein „nackter“  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ring erhalten werden.

## 2 Einleitung

### 2.1 Aminophosphane

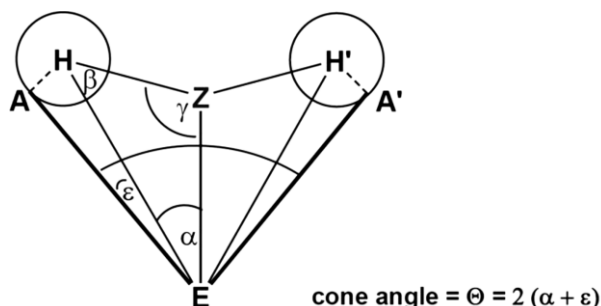
Bereits 1894 synthetisierten Michaelis und Schroeter das erste *cyclo*-1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan, indem sie Anilinhydrochlorid mit einem Überschuss an  $\text{PCl}_3$  48 h lang unter Rückfluss kochten.<sup>[1]</sup> Sie gingen davon aus, dass sie die monomere Verbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=P-Cl}$ , synthetisiert hatten, obwohl sie eine doppelt so hohe molare Masse feststellten. Mittlerweile ist bekannt, dass das Dimer (Schema 1), welches damals nur in einer Fußnote erwähnt wurde, die stabile Form darstellt.<sup>[2]</sup>



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

Bis heute wurden zahlreiche *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane  $[\text{RNPR}']_2$  ( $\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$ ;  $\text{R}' = \text{Halogen, Aryl, Alkyl}$ ) hergestellt. Dabei sind die chloresubstituierten Vierringe wichtige Vertreter, da sie für Ringöffnungsreaktionen sowie für die Bildung von Kationen und Makrozyklen wichtige Ausgangsstoffe darstellen.<sup>[3]</sup> Wegen der thermodynamischen Instabilität dieser Verbindungsklasse werden sie grundsätzlich mit sterisch anspruchsvollen Resten kinetisch stabilisiert. In Abhängigkeit dieser Reste ist die Monomer- oder Dimerbildung begünstigt.<sup>[4]</sup> Eine wichtige Eigenschaft, um die Reste einzuordnen, ist der sterische Anspruch. Zur Beurteilung des sterischen Anspruchs wird der Tolman-Winkel genutzt. Der Tolman-Winkel war ursprünglich für eine feste E-Z-Bindungslänge von 2.28 Å definiert, da eine Ni-P-Bindung näher untersucht wurde.<sup>[5]</sup> Hierbei wird allerdings der Einfluss der E-Z-Bindungslänge auf den Kegelwinkel bei unterschiedlichen Substituenten vernachlässigt. Der Tolman-Kegelwinkel  $\Theta$  wird deshalb mittlerweile als der größte Winkel zwischen A-E-A'

definiert (Schema 2). E ist dabei das Atomzentrum und A bzw. A' sind zwei Punkte auf der van der Waals Oberfläche des Liganden.<sup>[6]</sup>



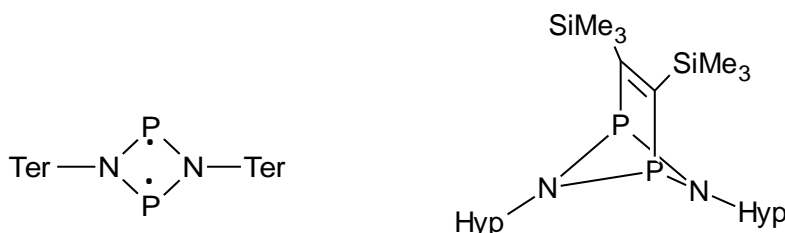
**Schema 2.** Schematische Darstellung des Tolman-Kegelwinkels  $\Theta$ .<sup>[6]</sup>

Geeignete Reste zur kinetischen Stabilisierung von *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazanen sind zum Beispiel der Terphenyl- (Ter = 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)<sup>[7]</sup> oder der Hypersilylrest (Hyp = Tris(trimethylsilyl)silyl).<sup>[8]</sup> Sie unterscheiden sich jedoch im sterischen Anspruch. Der Tolman-Winkel des Hypersilylrests beträgt 216 °. Im Gegensatz dazu hat der Terphenylrest einen Tolman-Winkel von 232 ° und deswegen einen höheren sterischen Anspruch.<sup>[6]</sup> Als Folge ist das *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazan mit dem Terphenylrest besser kinetisch stabilisiert.

Im  $P_2N_2$ -Ring der *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane haben die Stickstoff- und Phosphoratome jeweils ein freies Elektronenpaar, womit acht  $\pi$ -Elektronen im Heterozyklus sind. Um viergliedrige cyclische Verbindungen zu erhalten, die nur sechs  $\pi$ -Elektronen beinhalten, können Reduktionsmittel wie Magnesium benutzt werden. Mittels Chlorabstraktion erhält man *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazanbiradikaloide, die im Folgenden näher beschrieben werden.

## 2.2 Biradikale und Biradikaloide

Biradikale haben eine gerade Anzahl an Elektronen, in denen zwei ungepaarte Elektronen vorliegen, die nahezu unabhängig voneinander agieren.<sup>[10]</sup> Die Elektronen befinden sich in nicht-bindenden, orthogonalen Molekülorbitalen. Betrachtet man die Spinnmultiplizität ( $2S+1$ ), kann entweder ein Singulett ( $S = 0$ )- oder Triplettzustand ( $S = 1$ ) als Grundzustand vorliegen.<sup>[11]</sup> Nach der Hund'schen Regel ist der Grundzustand von Biradikalen der Triplett-Zustand.<sup>[12]</sup> Gibt es jedoch Wechselwirkungen zwischen den Radikalzentren, kann der am niedrigsten liegende Singulett-Zustand energetisch günstiger werden und unter dem Triplett-Zustand liegen. Solche Systeme werden zutreffender als Biradikaloide bezeichnet. Da Biradikale sehr kurzlebige Spezies sind und vor allem bei der Bindungsbildung und -spaltung als Intermediate auftreten, müssen sie für nähere Untersuchungen stabilisiert werden.<sup>[11]</sup> Eine Stabilisierung geht mit einer Reduzierung des Biradikalcharakters einher, wobei ein kontinuierlicher Übergang zum Biradikaloid erfolgt. Weil reduzierte *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane grundsätzlich durch sterisch anspruchsvolle Reste kinetisch stabilisiert sind, ist die Bezeichnung Biradikaloide treffender, da der Biradikalcharakter reduziert ist. 2011 gelang es unserem Arbeitskreis erstmals, ein Biradikaloid mit einem  $P_2N_2$ -Gerüst darzustellen.<sup>[9]</sup> Es wurde sowohl versucht, ein Biradikaloid mit dem Ter-Rest als auch mit dem Hyp-Rest darzustellen. Während bei der Reduktion mit  $[Cp_2Ti-(btmsa)]$  das Biradikaloid mit dem Ter-Rest isoliert werden konnte, wurde das Biradikaloid mit dem Hyp-Rest nur als Intermediat beobachtet und lediglich das überbrückte  $[P(\mu-NHyp)]_2(btmsa)$  isoliert (Schema 3).<sup>[9]</sup>



**Schema 3.** Links biradikaloides  $[P(\mu-NTer)]_2$  und rechts überbrücktes  $[P(\mu-NHyp)]_2(btmsa)$  aus der Synthese von  $[CIP(\mu-NR)]_2$  ( $R = Ter, Hyp$ ) mit  $[Cp_2Ti-(btmsa)]$ .<sup>[9]</sup>

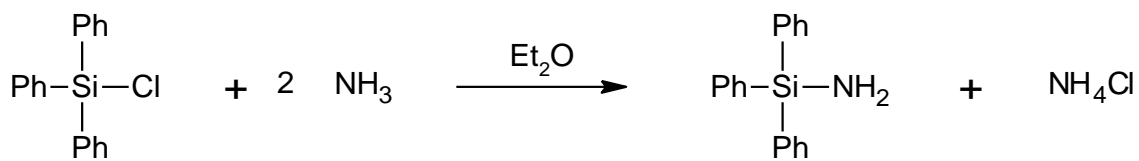
Neben der kinetischen Stabilisierung durch die Größe der Schutzgruppen erhöhen Silylreste wie der Hyp-Rest auch die Elektronendichte im Ringsystem. Während das Biradikaloid mit dem Ter-Rest eine Ladungsdichte von  $-0.41 e$  hat, ist im Vergleich die Ladungsdichte im  $P_2N_2$ -Ring mit dem Hyp-Rest mit einem Wert von  $-1.22 e$  höher.<sup>[9]</sup> Silylreste führen deshalb zu einer erhöhten Reaktivität der Biradikaloide.

Ein Vorteil von Silylresten ist allerdings die Möglichkeit einer Abspaltung dieser Gruppen mittels CsF oder KF. Durch die Spaltung der Si-N-Bindung, kann ein „nackter“  $P_2N_2$ -Ring erhalten werden. Der Hyp-Rest eignet sich für diese Reaktion allerdings nur bedingt, da neben der Si-N-Bindung auch die Si-Si-Bindungen gespalten werden würde. Deswegen ist der Triphenylsilylrest mit nur einem Siliciumatom geeigneter, da hier die Abspaltung des Silylrests selektiver wäre. Es ist deswegen von Interesse den Triphenylsilylrest als neuen sterisch anspruchsvollen Rest an *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazanen einzuführen und anschließend durch Reduktion ein Biradikaloid zu isolieren.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Triphenylsilylamin (1)

Als Edukt für die Synthese des Triphenylsilylamins wurde Chlor-triphenylsilan verwendet. Die Synthese wurde nach einer Vorschrift von Choquette *et al.* durchgeführt, welche in Schema 4 dargestellt ist.<sup>[13]</sup>

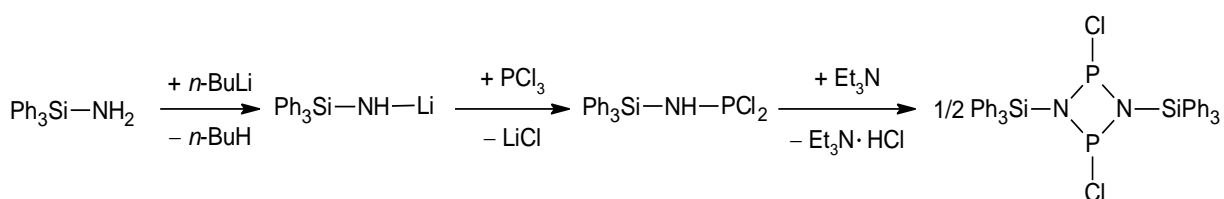


**Schema 4.** Synthese von  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{NH}_2$ .<sup>[13]</sup>

Das Chlor-triphenylsilan wurde in Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren Ammoniak eingeleitet. Das Ausfallen von Ammoniumchlorid ist die Triebkraft der Reaktion. Die Reaktion war nach etwa 6 h beendet, sobald sich Ammoniumchlorid absetzte und sich darüber eine trübe Reaktionslösung befand. Um den überschüssigen Ammoniak aus dem Kolben zu vertreiben, wurde noch wenige Minuten Argon durch die Apparatur geleitet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Durch Zugabe des neuen Lösungsmittels fiel weiteres Ammoniumchlorid aus. Der entstandene weiße Niederschlag wurde mittels G4-Fritte abfiltriert. Man erhielt ein klares Filtrat von dem das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt wurde. Es wurde ein weißer kristalliner Feststoff erhalten. Die Analytik zeigt, dass das Produkt in guter Ausbeute gewonnen werden kann. Diese liegt mit 90 % Ausbeute im Bereich der Literaturangabe von 91 %.<sup>[13]</sup>

### 3.2 Dreistufen-Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$ (**2**)

Die Synthese von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  wurde in drei Stufen anhand einer modifizierten Vorschrift von R. Kuzora *et al.*<sup>[8]</sup> durchgeführt (Schema 5). Zuerst erfolgte eine Lithiierung des Triphenylsilylamins mittels *n*-BuLi. Anschließend wurde das lithiierte Amin mit  $\text{PCl}_3$  umgesetzt, um die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{Si-NH-PCl}_2$  zu erhalten. Im dritten und letzten Syntheseschritt wurde diese Verbindung mit Triethylamin versetzt, wodurch das gewünschte Produkt  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  erhalten wurde.



**Schema 5.** Dreistufen-Synthese.

Für den ersten Schritt der Dreistufen-Synthese wurde das Triphenylsilylamin in Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren langsam *n*-BuLi getropft und man erhielt eine gelbliche Lösung, die für weitere 30 min bei 0 °C gerührt wurde. Anschließend wurde das lithiierte Amin in einen Tropftrichter überführt. Im nächsten Syntheseschritt wurde  $\text{PCl}_3$  in einem separaten Kolben in Diethylether vorgelegt und zu dieser Lösung über einen Zeitraum von 1 h das lithiierte Amin bei -50 °C zugetropft. Das Amin wurde mit einem Überschuss an  $\text{PCl}_3$  umgesetzt, damit eine Zweifachsubstitution am Phosphor vermieden wird. Nachdem die Suspension für weitere 15 min gerührt wurde, wurde der entstandene  $\text{LiCl}$ -Niederschlag mittels G4-Fritte abfiltriert. Der vorhandene Überschuss an  $\text{PCl}_3$  wurde beim Entfernen des Lösungsmittels mit abdestilliert. Es blieb ein gelblicher Rückstand zurück. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein deutliches Signal bei 171.89 ppm, welches dem Produkt  $\text{Ph}_3\text{Si-NH-PCl}_2$  zugeordnet werden kann. Kristallisationsversuche in Diethylether bei -40 °C blieben ohne Erfolg und wurden aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt.

Das erhaltene Triphenylsilylaminodichlorphosphan wurde im dritten Syntheseschritt unter Rühren tropfenweise mit  $\text{Et}_3\text{N}$  bei 0 °C versetzt, um die Zielverbindung zu erhalten. Es bildete sich ein weißer Niederschlag in einer gelblichen Lösung. Da Verbindung **2** nicht in Diethylether

löslich ist, wurde das Lösungsmittel entfernt und gegen Toluol ausgetauscht. Um Kristalle zu erhalten wurde die Zielverbindung **2** in Toluol bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 221.87 ppm. Dies liegt im Bereich anderer *cyclo*-Diphosphadiazane mit dem Hypersilyl-, Terphenyl- oder *tert*-Butylrest.<sup>[8,7,14]</sup> Im Gegensatz dazu fallen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum starke Verunreinigungen auf. Als Nebenreaktion trat eine Eliminierung zum Chlor-triphenylsilan auf (Schema 6).

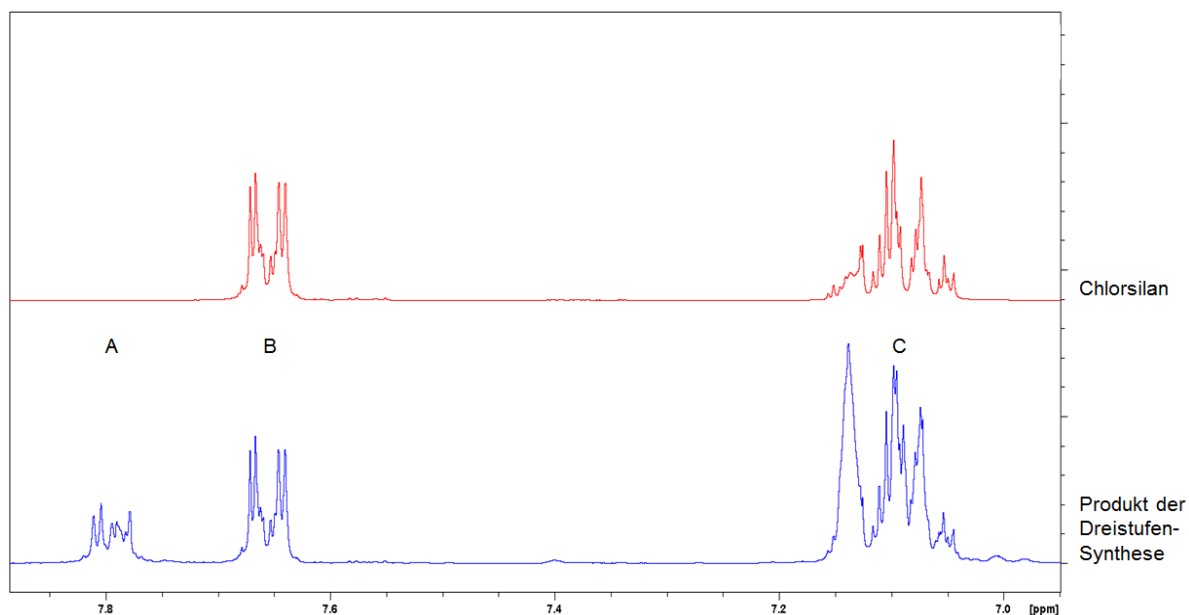


**Schema 6.** Eliminierungsreaktion zum Chlor-triphenylsilan.

Die Nebenreaktion zum Chlor-triphenylsilan wurde bereits bei der Darstellung von  $\text{Hyp-PCl}_2$  als unerwünschte Nebenreaktion in unserem Arbeitskreis beobachtet.<sup>[15]</sup> Deswegen ist bereits bekannt, dass das Einhalten von tiefen Temperaturen und das Verwenden von unpolaren Lösungsmitteln die Eliminierung zurückdrängt. Es erweist sich allerdings als Problem in unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel *n*-Hexan oder Toluol zu arbeiten, da sowohl das Amin **1** als auch  $\text{Ph}_3\text{Si-NH-Li}$  in diesen Lösungsmitteln schlecht löslich sind. Als Lösungsmittel wurde deshalb Diethylether gewählt, da in diesem sowohl Edukte als auch Zwischenprodukte gut löslich sind. Es wurde versucht, mit tiefen Temperaturen die Eliminierung zum Chlorsilan weitestgehend zurückzudrängen. Die Zugabe von  $\text{PCl}_3$ , bei der die Eliminierung als Nebenreaktion auftritt, wurde deswegen bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

In Abbildung 1 sind die Spektren vom Chlorsilan in deuteriertem Benzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und das Spektrum vom Produkt der Dreistufen-Synthese gegenübergestellt. Anhand der ortho- und para-Protonen der Phenylgruppen kann man nicht zwischen den beiden Substanzen unterscheiden, da sich diese im Bereich von 7.0 bis 7.2 ppm überschneiden (Signal C). Anhand der unterschiedlichen Tieffeldverschiebung der meta-Protonen, kann man das Zielprodukt **2** und Chlorsilan eindeutig zuordnen. Durch einen Vergleich mit dem Spektrum von reinem Chlorsilan, erkennt man, dass Signal B im Produktspektrum durch das darin enthaltene Chlorsilan verursacht wird. Signal A hingegen wird durch die meta-Protonen der Phenylgruppen von  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  erzeugt und ist weiter tieffeldverschoben. Eine

Integration der Signale A und B ergibt eine prozentuale Zusammensetzung von 63 % Chlorsilan und 37 %  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$ .

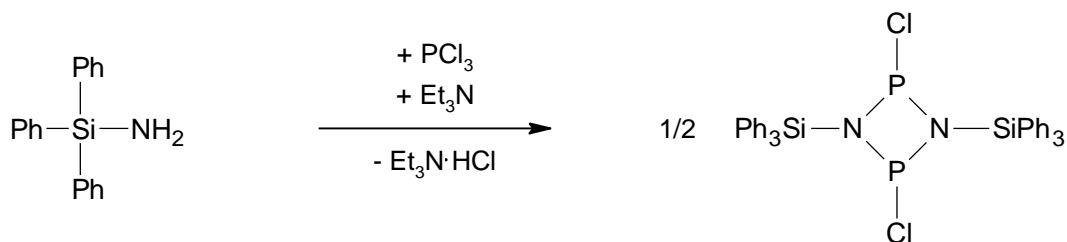


**Abbildung 1.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von der verunreinigten Zielverbindung **2** (blau) und Chlorsilan (rot).

Durch die Nutzung eines polaren Lösungsmittels wie Diethylether ist die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{Si-Cl}$  begünstigt. Der Versuch, die Eliminierung mittels tiefer Temperaturen zurückzudrängen, schlug fehl. Selbst die Dreistufen-Synthese komplett bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  führte zu keiner Verbesserung der Produktzusammensetzung. Deshalb wurde zusätzlich durch Aufreinigung versucht, Chlorsilan abzutrennen, um das gewünschte Produkt  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  zu isolieren.

### 3.3 Einstufensynthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$ (**2**)

Die Einstufen-Synthese erfolgte auf der Grundlage einer modifizierten Vorschrift von Burford *et al.*<sup>[4b]</sup> (Schema 7). Zu einer Mischung aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  in *n*-Hexan wurde bei 0 °C innerhalb von 15 min das Triphenylsilylamin zugetropft.



**Schema 7.** Einstufen-Synthese.

Nach der Zugabe des Triphenylsilylamins zu der Mischung aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  in *n*-Hexan, wurde die Reaktionslösung weiterhin bei 0 °C für 5 h gerührt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Da die Zielverbindung **2** nicht in *n*-Hexan löslich ist, ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Filtrats kein Singulett bei 221.87 ppm zu sehen. Um die Zielverbindung aus dem Rückstand zu lösen, wurde *n*-Hexan im Vakuum entfernt und gegen Toluol ausgetauscht und die entstandene Suspension für kurze Zeit gerührt, um möglichst viel der Verbindung **2** in Toluol zu lösen. Es wurde erneut filtriert und das Toluol im Vakuum entfernt.

Die analytischen Daten aus den NMR-Spektren zeigen, dass sich die Verbindung **2** komplett in Toluol gelöst hat, da im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 221.87 ppm auftritt. Dieses Signal kann der Zielverbindung **2** zugeordnet werden und ist im Spektrum des in Toluol unlöslichen Rückstands nicht vorhanden. Allerdings zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des in Toluol gelösten Rückstands neben dem Singulett bei 221.87 ppm neun weitere Signale durch andere Phosphorspezies, die nicht identifiziert werden konnten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist Chlor-triphenylsilan als weiteres Nebenprodukt erkennbar. Das Verhältnis hat sich mit 71 % Chlorsilan und 29 % Verbindung **2** im Vergleich zur Dreistufen-Synthese verschlechtert.

Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Ansatz bei -40 °C gearbeitet. Nach der Zugabe von Triphenylsilylamin bildete sich ein leicht gelblicher Niederschlag, der abfiltriert wurde. Nach

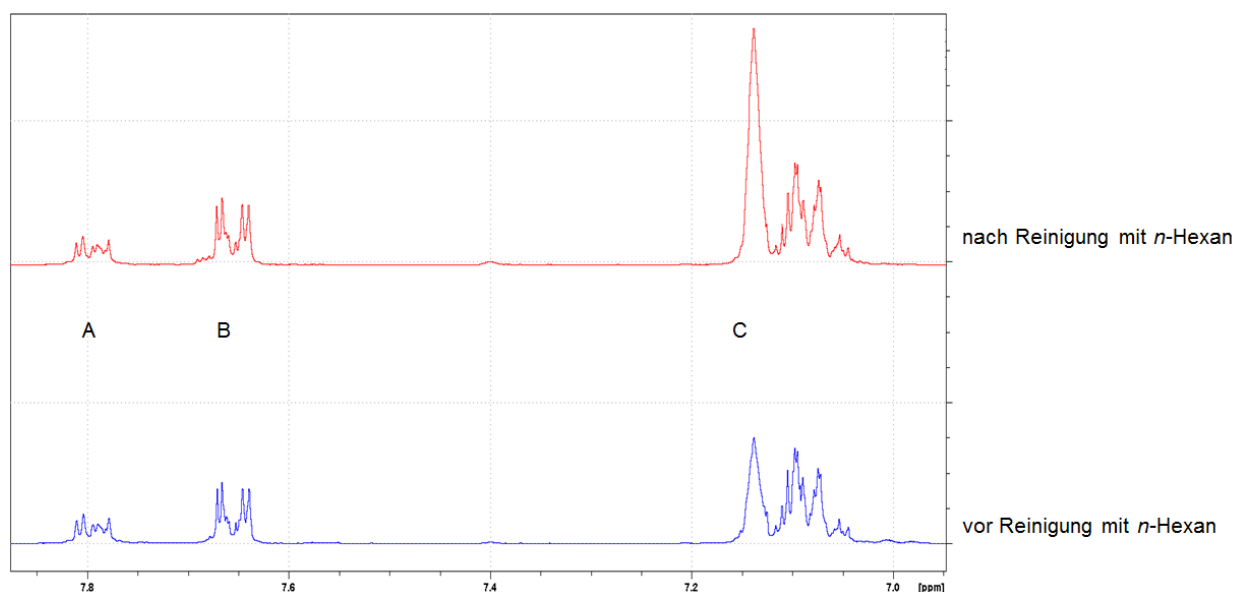
dem Entfernen von *n*-Hexan unter Vakuum, wurden sowohl der Rückstand als auch der Rückstand des Filtrats mittels NMR-Analysen untersucht. Im Rückstand des Filtrats ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lediglich bei  $-15.03$  ppm ein Signal, das keiner uns bekannten Verbindung zugeordnet werden konnte. Im Spektrum des in *n*-Hexan unlöslichen Rückstands sind ebenfalls Verunreinigungen im Bereich von  $-20$  bis  $4$  ppm zu erkennen. Ein Signal bei  $221.85$  ppm zeigt die Bildung des Zielprodukts **2**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist wie bei der Synthese bei  $0$  °C ein starkes Signal vom Chlorsilan zu sehen. Das Arbeiten bei Temperaturen von  $-40$  °C verschlechtert das Verhältnis von Nebenprodukten zur Zielverbindung **2** immens.

Obwohl *n*-Hexan als unpolares Lösungsmittel die Eliminierung vermeiden sollte, wird Chlorsilan als Nebenprodukt gebildet. Durch die geringe Löslichkeit des Triphenylsilylamins in *n*-Hexan war die Ausbeute im Gegensatz zur Dreistufen-Synthese verschlechtert. Außerdem hatten sich neben dem Chlorsilan weitere Phosphorspezies als Nebenprodukte gebildet. Die nachfolgenden Aufreinigungsversuche von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  wurden deswegen mit dem Produkt aus der Dreistufen-Synthese durchgeführt, da hier das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur das Signal vom gewünschten Zielprodukt zeigt und Chlorsilan die hauptsächliche Verunreinigung darstellt.

### 3.4 Aufreinigung des Produkts der Dreistufen-Synthese

Die Synthese des  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  gelang nur in Verbindung mit störenden Nebenprodukten, die durch die Eliminierungsreaktion entstanden. Eine Abtrennung von  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{Cl}$  erwies sich als schwierig, da es in unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol und *n*-Hexan eine ähnliche Löslichkeit wie Verbindung **2** hat. Dadurch erhielt man keine isolierten Kristalle der Zielverbindung in Toluol, da Chlorsilan ebenfalls bei  $-40$  °C ausfällt. Ebenso führte eine Aufreinigung mittels *n*-Hexan zu keiner Verbesserung des Verhältnisses zwischen Chlorsilan und dem gewünschten Produkt **2**. Bei diesem Versuch wurde auf das Produktgemisch *n*-Hexan gegeben und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Durch mehrmaliges Rückkondensieren, sollten Verunreinigungen abgetrennt werden. Der unlösliche Rückstand wurde analytisch untersucht (Abb. 2). Durch Integration von Signal A des  $^1\text{H}$ -Spektrums erkennt man keine Verbesserung des Produktverhältnisses, da sowohl  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{Cl}$  als auch die Zielverbindung **2** eine

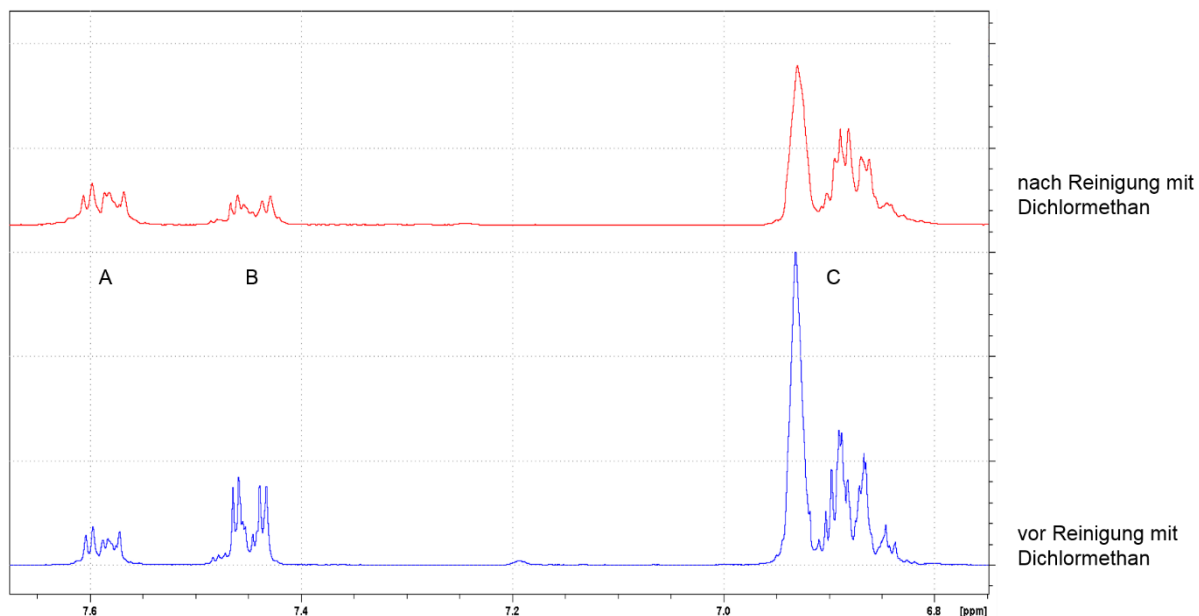
geringe Löslichkeit in *n*-Hexan besitzen. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum der Lösung sind deshalb keine Signale von Chlorsilan oder der Verbindung **2** erkennbar.



**Abbildung 2.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Zielverbindung **2** vor der Reinigung mit *n*-Hexan (blau) und nach der Reinigung mit *n*-Hexan (rot).

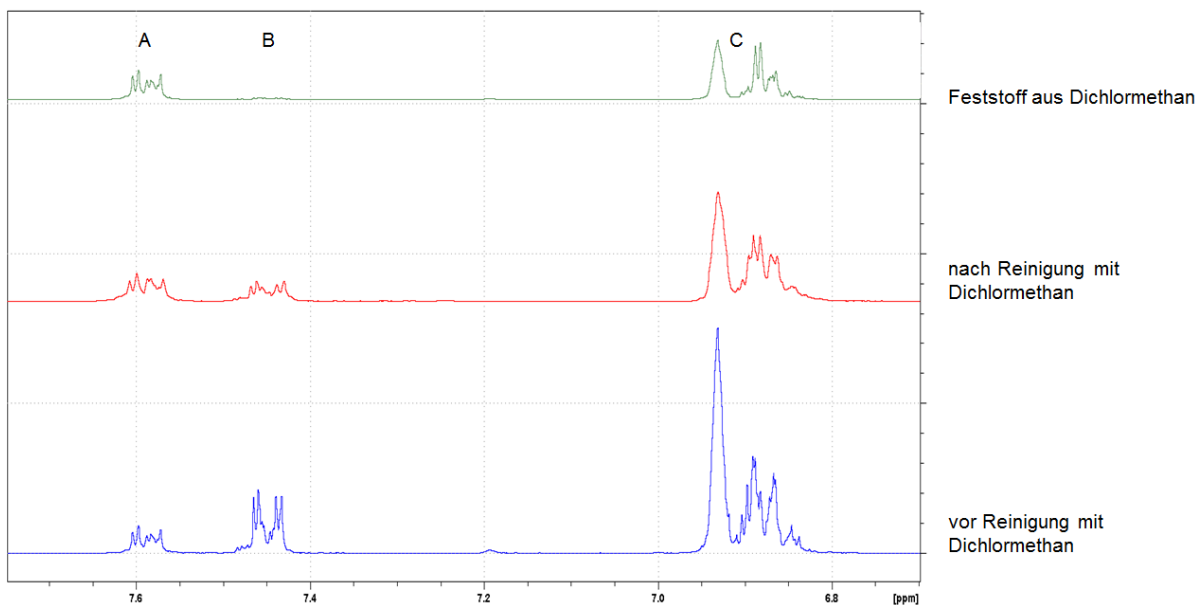
Mittels Sublimation des Chlorsilans aus dem Produkt der Dreistufen-Synthese konnten ebenfalls keine Nebenprodukte abgetrennt werden.

Im Gegensatz dazu kann mit Dichlormethan die Zusammensetzung des Produktgemisches aus der Dreistufen-Synthese verbessert werden. Zu diesem Zweck wurde das verunreinigte Produkt mit Dichlormethan versetzt und es entstand eine trübe Lösung mit einem unlöslichen Rückstand, der abfiltriert wurde. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt kein Signal. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Verbindung **2** komplett in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst hatte. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum des Filtrats zeigt ein verbessertes Verhältnis von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  zu  $\text{Ph}_3\text{Si-Cl}$  (Abb. 3). Durch Integration der Signale berechnet sich ein Verhältnis von 60 % der Zielverbindung **2** (Signal A) zu 40 % Chlorsilan (Signal B).



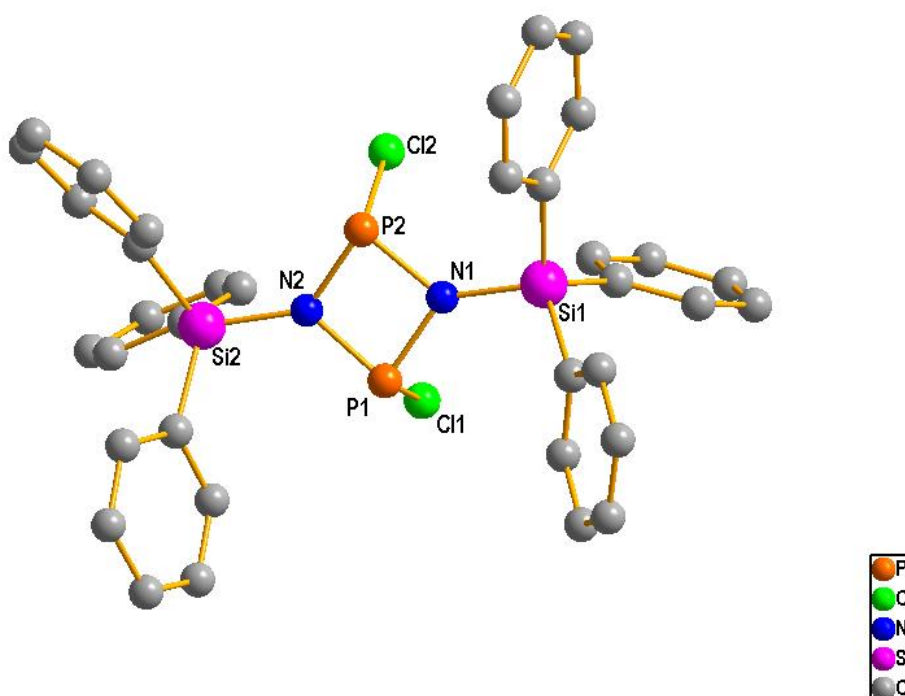
**Abbildung 3.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Zielverbindung **2** vor Reinigung mit Dichlormethan (blau) und nach Reinigung mit Dichlormethan (rot).

Um das störende Chlorsilan vollständig abzutrennen, wurde das Lösungsmittel unter Vakuum an der Schlenkanlage entfernt und nochmals neues  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Die Lösung wurde eingeeengt und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zum Kristallisieren gelagert. Die NMR-Spektren der Kristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigten als Hauptprodukt  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  mit nur wenig Chlorsilan. In Abbildung 4 sind die  $^1\text{H}$ -Spektren nach den verschiedenen Reinigungsschritten dargestellt. Der prozentuale Anteil an  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  (Signal A) steigt von 33 % vor der Reinigung auf 60 % nach der Reinigung mit Dichlormethan. Der ausgefallene Feststoff aus Dichlormethan enthält 93 % der Zielverbindung **2** und nur noch geringe Mengen an Chlorsilan.



**Abbildung 4.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Zielverbindung **2**, vor der Reinigung mit Dichlormethan (blau), nach der Reinigung mit Dichlormethan (rot), Zielverbindung **2** aus Dichlormethan auskristallisiert (grün).

Um  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  vollständig zu isolieren und Kristalle für die Einkristallstrukturanalytik zu erhalten, wurde die Verbindung **2** erneut langsam in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abgekühlt und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die anschließende Messung der farblosen Kristalle ergab das gewünschte Zielprodukt  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$ , dessen Molekülstruktur in Abbildung 5 dargestellt ist.

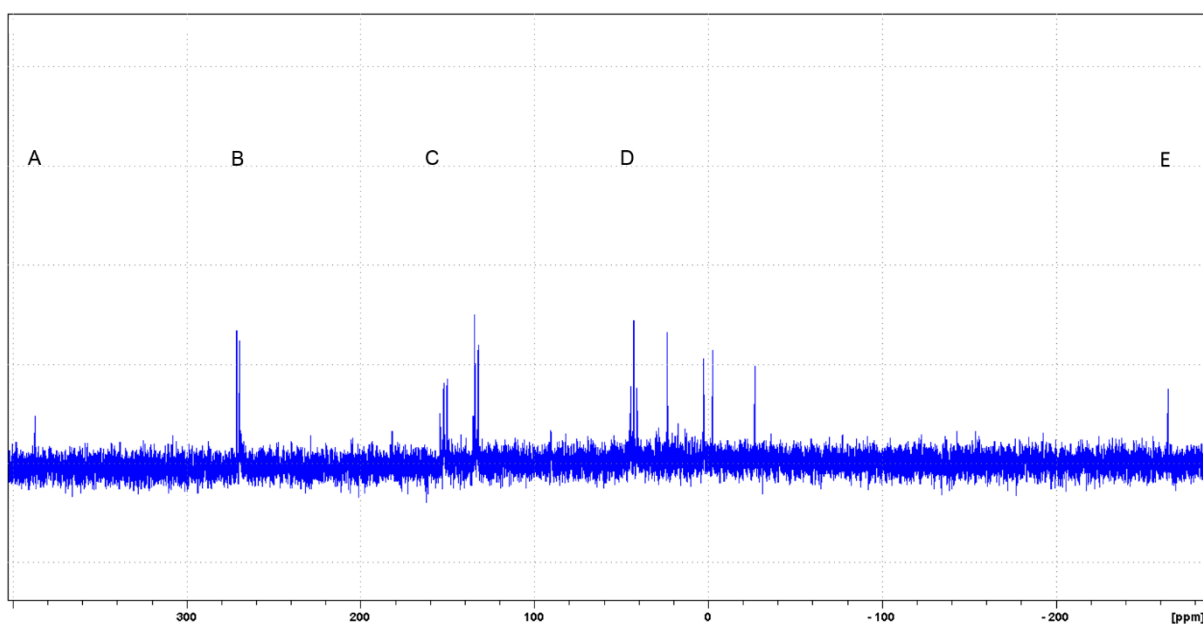


**Abbildung 5.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  (**2**).

Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der  $P_2N_2$ -Ring ist fast planar ( $\angle(NPNP) = 6.70(11)^\circ$ ) und zeigt eine  $C_s$ -Symmetrie auf. Die Spiegelebene geht dabei durch beide Phosphoratome. Die Chloratome nehmen eine *cis*-Konfiguration bezüglich des planaren Ringsystems ein. Die Phosphor-Stickstoff-Abstände liegen mit  $1.704(2) - 1.713(2) \text{ \AA}$  zwischen den Kovalenzradien einer Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.8 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.6 \text{ \AA}$ ).<sup>[16]</sup> Der Phosphor-Chlor-Abstand liegt mit  $2.1094(10)$  bzw.  $2.1067(10) \text{ \AA}$  im Bereich der Summe der Kovalenzradien.<sup>[16]</sup> Die Siliciumatome sind tetraedisch von den drei Phenylresten und dem Stickstoffatom umgeben. Die Winkel liegen mit  $105.28 - 114.29^\circ$  im Bereich des Tetraederwinkels von  $109,5^\circ$ .

### 3.5 Reduktion des Produkts der Dreistufen-Synthese

Für die Reduktion wurde aus zeitlichen Gründen das Produkt aus der Dreistufen-Synthese mit einer Verunreinigung durch Chlorsilan genutzt. Um aus dem synthetisierten  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  (**2**) ein Biradikaloid zu erhalten, muss dieses mit einem Reduktionsmittel umgesetzt werden. In unserem Arbeitskreis wurden hierzu *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane mit verschiedenen Reduktionsreagenzien wie  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ , Li oder Mg umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Reduktion mit aktiviertem Magnesium in THF bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gute Ergebnisse erzielt, wenn man  $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})]_2$  zu einem Biradikaloid reduzieren möchte.<sup>[17]</sup> Um die Magnesiumspäne zu aktivieren, wurden sie für mindestens 24 h mit einem Glasrührfisch in einem Schlenkkolben gerührt. Zu diesem wurde das Produkt aus der Dreistufen-Synthese gegeben und THF hinzugefügt. Man erhielt nach 24 h eine dunkelgrüne Lösung, die von den Magnesiumspänen abgetrennt wurde. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale. Das Signal A bei  $387.18 \text{ ppm}$  kommt vermutlich durch eine Diazaphosphaallylmagnesium-Verbindung zustande. Niecke *et al.* berichtete bereits 1992 von Allylsystemen wie z.B.  $\text{Li}[\text{Ph}_3\text{C-N-P=N-Mes}^*]$  die mit chemischen Verschiebungen im Bereich von  $350 - 380 \text{ ppm}$  weit tieffeldverschoben sind.<sup>[18]</sup> Weiterhin sind zwei Dupletts bei  $270.5 \text{ ppm}$  (Signal B), ein Triplett bei  $42 \text{ ppm}$  (Signal D) und ein Triplett von einem Duplett im Bereich von  $152 \text{ ppm}$  (Signal C) zu erkennen. Eine genaue Verbindung konnte nicht zugeordnet werden. Das Signal E das mit  $-264.47 \text{ ppm}$  weit hochfeldverschoben ist, stammt vermutlich vom Tris(triphenylsilyl)phosphin.<sup>[19]</sup> Der Versuch, Kristalle eines Biradikaloids oder einer Käfigverbindung in THF zu erhalten, schlug fehl.



**Abbildung 6.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion der Zielverbindung **2** mit Mg in THF.

Bei einem zweiten Versuch mit gleichen Reaktionsbedingungen aber mit einer kurzen Reaktionszeit blieb ein großer Teil an  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  neben weiteren Nebenprodukten im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum erkennbar. Dies deutet auf eine zu kurze Reaktionszeit hin. Die Reaktion wurde in diesem Fall nach 5 min beendet, da ein leichter Farbwechsel der Lösung zu gelb erkennbar war und weitere Nebenreaktionen durch eine zu lange Reaktionszeit verhindert werden sollten. Ein weiterer Teil des Produkts aus der Dreistufen-Synthese wurde mit Mg in 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel umgesetzt. Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum zeigt, dass der Austausch des Lösungsmittels die Umsetzung zu Tris(triphenylsilyl)phosphin begünstigt, da lediglich das Signal bei  $-264.33$  ppm zu sehen ist. Da die Reduktion mit Magnesium keine erwünschten Erfolge brachte, wurde ein Teil des Produkts aus der Dreistufen-Synthese in einem Verhältnis von 1 zu 2.2 mol Kaliumgraphit in 10 mL DME umgesetzt. Nach 20 min wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum angefertigt. Es entstand neben weiteren Nebenprodukten wieder das Tris(triphenylsilyl)phosphin und ein Hauptprodukt das mit  $-244.13$  ppm ebenfalls weit hochfeldverschoben ist. Dieses konnte allerdings keiner uns bekannten Verbindung zugeordnet werden. Es wurde ebenfalls kein gewünschtes Biradikaloid erhalten. Man kann davon ausgehen, dass die Verunreinigung des Vierrings mit Chlorsilan die Reduktion stört, indem Polysilane und weitere Nebenprodukte gebildet werden. Ein Reduktionsversuch mit der reinen Verbindung **2** konnte aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Einführung des neuen Triphenylsilylrestes am Diphosphadiazan Grundgerüst. Hierzu wurde zunächst das Triphenylsilylamin nach einer Synthese von Choquette *et al.*<sup>[13]</sup> hergestellt. Anschließend wurde durch zwei unterschiedliche Synthesewege das 2,4-Triphenylsilyl-1,3-dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan synthetisiert. Der erste Syntheseweg unterteilte sich in drei Synthesestufen und beruhte auf einer modifizierten Vorschrift von Kuzora *et al.*<sup>[8]</sup> Die erste Stufe umfasste die Lithiierung des Amins mit *n*-BuLi. Das lithiierte Amin wurde im zweiten Schritt mittels  $\text{PCl}_3$  zu  $\text{Ph}_3\text{Si-NH-PCl}_2$  umgesetzt. Dieses Zwischenprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden. Im letzten Syntheseschritt wurde die Verbindung mit  $\text{Et}_3\text{N}$  versetzt und somit das gewünschte Produkt  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  erhalten. Dieses war jedoch mit Chlor-triphenylsilan verunreinigt. Versuche, das Produktverhältnis durch niedrigere Temperaturen oder eine anderes Lösungsmittel als Diethylether zu verbessern, schlugen fehl. Es wurde deshalb versucht, durch eine Einstufen-Synthese nach einer modifizierten Vorschrift von Burford *et al.*<sup>[4b]</sup> eine bessere Ausbeute zu erhalten. Hierbei wurde  $\text{PCl}_3$  und  $\text{NEt}_3$  in *n*-Hexan vorgelegt und innerhalb von 15 min das Triphenylsilylamin zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung 5 h konstant bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt wurde, erhielt man das Zielprodukt. Eine Verbesserung des Produktverhältnisses konnte durch diesen Syntheseweg jedoch nicht erreicht werden, denn neben dem unerwünschten Nebenprodukt Chlor-triphenylsilan entstand eine zusätzliche Verunreinigung mit anderen Phosphorspezies. Es wurde deshalb im Folgenden versucht, die Verunreinigung durch Chlor-triphenylsilan vom Produkt aus der Dreistufen-Synthese zu entfernen. Dies gelang mittels Dichlormethan, indem das Produkt damit gewaschen wurde und unlösliche Verunreinigungen abgetrennt werden konnten. Bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisierte die Zielverbindung  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  aus. Dadurch konnten das Produkt isoliert und Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Die Versuche,  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  zu reduzieren und ein Biradikaloid oder eine Käfigverbindung zu erhalten, schlugen fehl. Dies lag vermutlich an der Verunreinigung durch Chlor-triphenylsilan, da eine Isolierung der Verbindung  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  erst spät gelang. Es wäre daher sinnvoll, eine Reduktion mit der reinen Verbindung durchzuführen und die Synthese der Verbindung  $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$  weiter zu optimieren.

## 5 Anhang

### 5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 1).<sup>[20]</sup> Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde analog zu einer Literaturvorschrift<sup>[21]</sup> gereinigt und erst über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , dann über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (thf), Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) und Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

**Tabelle 1:** Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
$\text{Ph}_3\text{SiCl}$	Aldrich, 96 %	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	
$\text{PCl}_3$		destilliert
$\text{NEt}_3$		destilliert
$\text{NH}_3$	Air Liquide	
Mg	Aldrich	
Kaliumgraphit	synthetisiert	
$\text{d}_6\text{-DMSO}$	Aldrich	destilliert; über $\text{CaH}_2$
$\text{d}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$	Aldrich	destilliert; über $\text{P}_4\text{O}_{10}$
$\text{d}_6\text{-C}_6\text{D}_6$		destilliert

## 5.2 Analysenmethoden

### *Einkristallstrukturanalyse*

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa-II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)<sup>[22]</sup> gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)<sup>[23]</sup> verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).<sup>[24]</sup> Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

### *NMR-Spektroskopie*

**NMR:** <sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert.

<sup>13</sup>C-NMR: d<sub>6</sub>-DMSO: 39.5 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 54.0 ppm; <sup>1</sup>H-NMR: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 5.32 ppm, d<sub>6</sub>-DMSO: 2.5 ppm.

### *IR-Spektroskopie*

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

### *Raman-Spektroskopie*

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1  $\mu\text{m}$ ) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

### *Elementaranalyse*

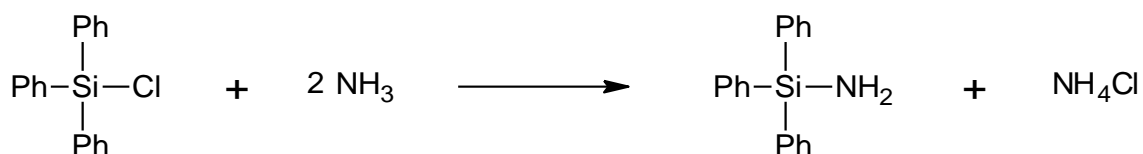
Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

### *Schmelzpunkte*

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20°C/min (Klärpunkte werden angegeben).

## 5.3 Darstellung der Verbindungen

### 5.3.1 Darstellung von Triphenylsilylamin (1)

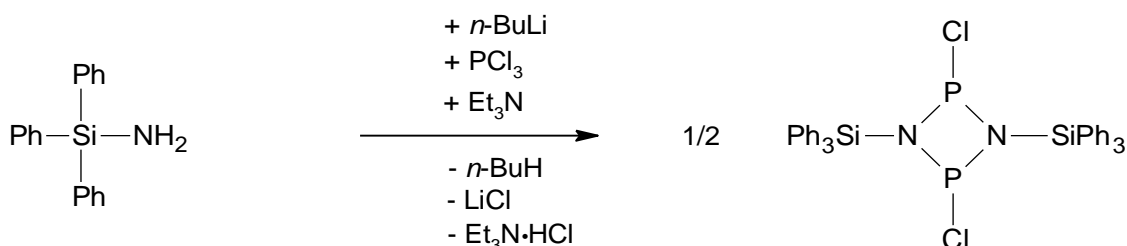


Triphenylsilylchlorid (5.12 g, 17.37 mmol) wird in Diethylether (100 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur unter Rühren Ammoniak eingeleitet. Die Reaktion wird nach circa 6 h beendet, sobald sich kein neuer weißer Niederschlag ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) bildet. Anschließend wird noch wenige Minuten Argon über die Reaktionslösung geleitet, um den überschüssigen Ammoniak aus dem Kolben zu vertreiben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei  $1 \cdot 10^{-3}$  bar entfernt und anschließend neuer Diethylether zugegeben um weiteren Niederschlag zu fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es wird ein weißer kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.31 g (90.04 %).

**EA** berechnet % (gefunden): C, 78.5 (78.17); H, 6.22 (6.25); N, 5.09 (4.16).  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300,13 MHz):  $\delta = 0.61\text{-}0.95$  (br. s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.17-7.23 (m, 9H,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 7.62-7.68 (m, 6H,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ).

### 5.3.2 Darstellung von 1,3-Dichlor-2,4-bis(triphenylsilyl)-cyclo-diphospha-diazan (2)

#### 5.3.2.1 Dreistufen-Synthese

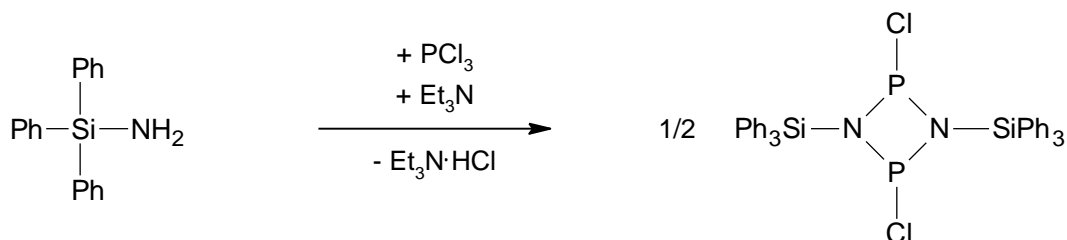


**1** (4.31 g, 15.64 mmol) wird in 50 mL Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 0 °C unter Rühren *n*-BuLi (2.45 M, 6.39 mL, 15.64 mmol), gelöst in *n*-Hexan, getropft. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung, die für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt und in einen Tropftrichter überführt wird. In einem separaten Kolben wird Phosphortrichlorid (1.64 mL, 18.77 mmol) in 20 mL Diethylether gelöst. Anschließend wird das lithiierte Amin über einen Zeitraum von 1 h bei -50 °C zugetropft. Die Suspension wird für weitere 15 min gerührt und der entstandene Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert. Der Diethylether und der Überschuss an Phosphortrichlorid werden unter Vakuum an der Schlenkanlage entfernt. Das erhaltene Triphenylsilylaminodichlorphosphan wird erneut in Diethylether gelöst und tropfenweise mit Triethylamin (4.34 mL, 31.29 mmol) bei 0 °C versetzt. Die gelbliche Reaktionslösung wird weitere 30 min gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Der Diethylether wird gegen Toluol ausgetauscht und im Vakuum an der Schlenkanlage bei  $1 \cdot 10^{-3}$  bar eingeeengt, bis sich erste Kristalle bilden. Bei -40 °C kristallisiert das Produkt in Toluol. Der Lösemittelüberstand wird im Vakuum an der Schlenkanlage entfernt. Um das Zielprodukt zu reinigen, wird es mit Dichlormethan gewaschen und zum Kristallisieren bei -40 °C in Dichlormethan gelagert. Man erhält farblose Kristalle.

**Schmp.** 217 °C. **EA** berechnet % (gefunden): C, 63.62 (63.86); H, 4.45 (4.56); N, 4.12 (4.08). **<sup>1</sup>H-NMR** (298.8 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300,13 MHz):  $\delta = 7.0\text{-}7.17$  (m, 18H, Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),  $7.75\text{-}7.84$  (m, 12H, Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)). **<sup>31</sup>P-NMR** (299,6 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta = 221.87$  (s). **IR** (ATR, 25°C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): 3070 (vw), 3051 (vw), 3001 (vw), 1975 (vw), 1961 (vw), 1892 (vw), 1828 (vw), 1589 (w), 1485 (w), 1427 (s), 1387 (vw), 1333 (vw), 1306 (vw), 1261 (w), 1186 (w), 1159 (vw), 1113 (s), 1066 (w), 1030 (vw), 997 (w), 968 (vw), 920 (s), 852 (m), 837 (s), 739 (m), 710 (s), 694 (vs), 621 (vw), 609 (w), 554 (m), 530 (m). **Raman** (20 mW, 25°C, 10 scans, cm<sup>-1</sup>): 3176 (1), 3134 (1), 3091 (1), 3053 (8), 3002 (1), 2980 (1), 2963 (1), 1587 (5), 1567 (2), 1427 (1), 1335 (1), 1189 (1), 1157 (1), 1103 (2), 1072 (1), 1029 (4), 997 (10), 920 (1), 855 (1), 708 (1), 682 (1). **MS**

(CI pos., *iso*-Butan,  $m/z > 10$  %): 680 (12)  $[M + H]^+$ , 679 (12)  $[M]$ , 678 (10), 646 (19), 645 (50), 644 (49), 643 (100)  $[M - Cl]^+$ .

### 5.3.2.2 Einstufen-Synthese



Zu einer Mischung aus  $\text{PCl}_3$  (0.22 mL, 2.50 mmol) und  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.39 mL, 9.99 mmol) in 20 mL *n*-Hexan wird innerhalb von 15 min **1** (0.69 g, 2.50 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert. Um die Zielverbindung aus dem Rückstand in der Fritte zu lösen, wird der Kolben mit dem Filtrat gegen einen Kolben mit neuem Toluol ausgetauscht und zurück filtriert. Um einen möglichst großen Anteil der Verbindung **2** in Toluol zu lösen, wird für 10 min gerührt und im Folgenden erneut filtriert. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei  $1 \cdot 10^{-3}$  bar entfernt. Es wird ein weißer Feststoff erhalten.

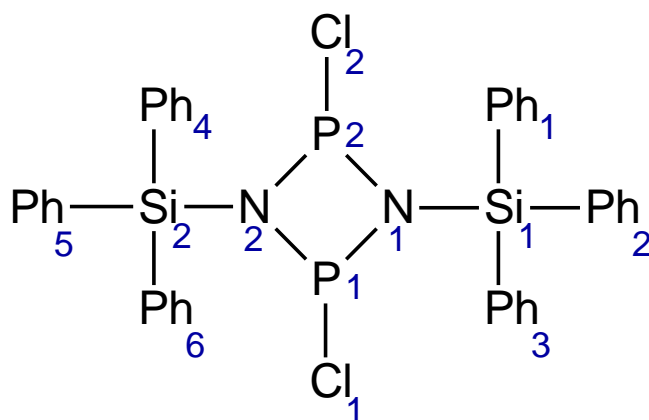
## 5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

**Tabelle 2:** Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **2**.

<b>2</b>	
Chem. Formel	$C_{36}H_{30}Cl_2N_2P_2Si_2 \cdot 2(CH_2Cl_2)$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	849.49
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
<i>a</i> [Å]	24.2117 (11)
<i>b</i> [Å]	10.0911 (4)
<i>c</i> [Å]	16.5367 (7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	97.864 (3)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4002.3 (3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{calc.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.410
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.60
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123
Gesammelte Reflexe	49861
Unabhängige Reflexe	10101
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6054
$R_{int.}$	0.086
<i>F</i> (000)	1744
$R_1$ ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.050
w $R_2$ ( $F^2$ )	0.107
GooF	1.00
Parameter	479

## 5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindung

**Schema 6.** Nummerierungsschema von **2**.



**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2**.

<b>P1—N1</b>	1.708(2)	<b>N2—P1—Cl1</b>	103.06(8)
<b>P1—N2</b>	1.713(2)	<b>N1—P2—N2</b>	84.54(10)
<b>P1—Cl1</b>	2.1094(10)	<b>N1—P2—Cl2</b>	102.86(8)
<b>P2—N1</b>	1.704(2)	<b>N2—P2—Cl2</b>	104.76(8)
<b>P2—N2</b>	1.708(2)	<b>P2—N1—P1</b>	95.36(11)
<b>P2—Cl2</b>	2.1067(10)	<b>P2—N1—Si1</b>	129.52(13)
<b>N1—Si1</b>	1.752(2)	<b>P1—N1—Si1</b>	134.23(13)
<b>N2—Si2</b>	1.756(2)	<b>P2—N2—P1</b>	95.05(11)
<b>Si1—C3</b>	1.857(3)	<b>P2—N2—Si2</b>	134.13(13)
<b>Si1—C1</b>	1.861(3)	<b>P1—N2—Si2</b>	129.65(13)
<b>Si1—C2</b>	1.865(3)	<b>N1—Si1—C3</b>	105.28(11)
<b>Si2—C5</b>	1.861(3)	<b>N1—Si1—C1</b>	107.89(11)
<b>Si2—C4</b>	1.864(3)	<b>N1—Si1—C2</b>	109.80(11)
<b>Si2—C6</b>	1.866(3)	<b>N2—Si2—C5</b>	111.31(11)
<b>N1—P1—N2</b>	84.27(10)	<b>N2—Si2—C4</b>	108.51(11)
<b>N1—P1—Cl1</b>	103.25(8)	<b>N2—Si2—C6</b>	106.10(11)

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 490-497.
- [2] A. R. Davies, A.T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D.R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 379-385.
- [3] a) M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650-664  
b) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279-3289.
- [4] a) N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3204-3206;  
b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8245-8251.
- [5] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [6] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2183-2192.
- [7] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 9962-9972.
- [8] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304-9311.
- [9] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 8974-8978.
- [10] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 86-106.
- [11] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007-1043.
- [12] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7011-7088.
- [13] D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* **1992**, 529-534.
- [14] R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1414-1419.
- [15] A.-K. Roelke, *Synthese von Oligosilylchlorphosphanen* - Masterarbeit, Universität Rostock, **2013**.
- [16] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102.Auflage., de Gruyter **2007**.
- [17] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14659-14673.
- [18] E. Niecke, R. Detsch, B. Nieger, W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1119-1124.
- [19] K. Hassler, *Monatsheft für Chemie* **1982**, 113, 421-425.
- [20] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [21] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779 - 5784.

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

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

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