

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Eliminierung von Trimethylsilylchlorid aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ in ionischen Flüssigkeiten

## Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Bachelor of Science (B.Sc.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Moritz Scharnhölz, geb. am 09.08.1993 in Ibbenbüren

Rostock, 26.01.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2015 bis Januar 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: Dr. Jörg Harloff

## **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, 26.01.2015

.....  
Moritz Scharnhölz

## Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Axel Schulz bedanken für die Vergabe des potenzialreichen Themas, die lehrreichen Gespräche während der Arbeit, viele Anregungen in Bezug auf die praktische Umsetzung sowie für die Erstkorrektur.

Dr. Jörg Harloff danke ich für die Betreuung und Planung der Experimente, für geduldige Hilfe bei deren Auswertung und ein angenehmes Arbeitsklima. Auch ihm danke ich für die Korrektur dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt M.Sc. Marcel Garbe für die praktische Betreuung meiner Arbeit. Ich konnte sowohl bei den Experimenten als auch bei ihrer analytischen Auswertung viel von ihm lernen. Auch von den anderen Mitarbeitern im Labor wurde ich stets unterstützt, und freundlich unterhalten.

Des Weiteren danke ich M.Sc. Sören Arlt und M.Sc. Alrik Stoffers für die Hilfe bei vielen Problemen sowie für die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit. Von großer Wichtigkeit für meine Arbeit waren auch die von B.Sc. Richy Hauptmann durchgeführten Berechnungen. M. Sc. Jonas Bresien danke ich für die Raman-Messungen meiner Proben.

Großen Anteil an dieser Arbeit hat auch die analytische Abteilung des Instituts. Danken möchte ich insbesondere Herrn Dr. Dirk Michalik, Frau Petra Duncker, Frau Isabell Schicht, Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borkwaldt.

Möglich gemacht hat dies alles meine Familie, meine Eltern, mein Bruder, Tante Renate und Onkel Werner sowie meine beiden Omas, bei denen ich mich besonders herzlich bedanken möchte für die ideelle, finanzielle und materielle Unterstützung meines Studiums.

Bedanken möchte ich mich auch bei Julia Haack, mit der ich viele schöne Stunden nach Feierabend verbringen konnte, und die mich stets motiviert hat.

Für gute Laune im und abseits des Labors sorgten stets meine Freunde und Kommilitonen, insbesondere Tim Beermann, Patrick Hasche, Brian Spiegelberg und Lea Kroos. Für Ablenkung sorgten bei Bedarf neben ihnen auch die Rudermannschaften der Universität Rostock und der HSG.

Vielen Dank allen Erwähnten!



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt Experimente zur Thermolyse von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$  in ionischen Flüssigkeiten. Es gelang dabei, die bekannte Eliminierungsreaktion unter mildereren Bedingungen zu reproduzieren. Die Stöchiometrie des Produktes konnte abgeschätzt werden, und intermediär auftretende Spezies wurden identifiziert.

Zudem wurde durch die Variation der Parameter Lösemittel, Konzentration, Reaktionszeit, Temperatur und Druck im Reaktionsgefäß deren Einfluss auf die Bildung des Produktes beobachtet. Mit Hilfe dieser Experimente konnte die Reaktionsführung mit Hinblick auf die Eliminierung von Trimethylsilylchlorid optimiert werden.

## Summary

The presented paper describes experiments on the thermolysis of  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$  in ionic liquids. The known elimination-reaction was reproduced under milder conditions. The estimated stoichiometry was determined, and intermediates could be identified.

Furthermore the following parameters were varied to investigate their influence on the product: solvent, concentration, reaction time, temperature and pressure in the flask. By these experiments it was managed to optimize the reaction regarding the elimination of trimethylsilylchloride.

# Inhalt

|  |    |
|--|----|
| Abkürzungsverzeichnis .....  | IX |
| Vom SI-System abweichende Einheiten .....  | IX |
| 1 Zielsetzung .....  | 1  |
| 2 Einleitung .....   | 2  |
| 3 Ergebnisse und Diskussion.....   | 7  |
| 3.1 Reaktionen in [BMIM]OTf.....   | 7  |
| 3.1.1 Reaktion bei 50 °C für 6 h im Vakuum.....  | 7  |
| 3.1.2 Reaktion bei 50 °C für 4 h im Vakuum.....  | 12 |
| 3.1.3 Reaktion unter standardisierten Bedingungen (50 °C, für 160 min unter Argon und 50 min im Vakuum)..... | 14 |
| 3.1.4 Reaktion unter Verdünnung bei standardisierten Bedingungen...16  |    |
| 3.1.5 Langzeitmessung der Reaktion von <b>1</b> bei Raumtemperatur.....                                      | 18 |
| 3.1.6 Temperaturverlauf der Reaktion von <b>1</b> von Raumtemperatur auf 50 °C.....                          | 21 |
| 3.2 Reaktionen in [BMIM]N <sub>3</sub> .....   | 25 |
| 3.2.1 Reaktion bei Raumtemperatur.....   | 25 |
| 3.2.2 Reaktion unter Kühlung (-20 °C bis -10 °C).....  | 27 |
| 4 Zusammenfassung und Ausblick .....   | 30 |
| 5 Anhang .....   | 32 |
| 5.1 Arbeitstechnik.....  | 32 |
| 5.2 Analysenmethoden .....   | 32 |
| 5.3 DFT-Rechnungen.....  | 34 |
| 5.4 Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan ( <b>1</b> ).....                                | 34 |
| 5.4.1 Synthese von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid .....   | 34 |
| 5.4.2 Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan ( <b>1</b> ) .....                                | 35 |
| 6 Quellenverzeichnis.....  | 36 |



## Abkürzungsverzeichnis

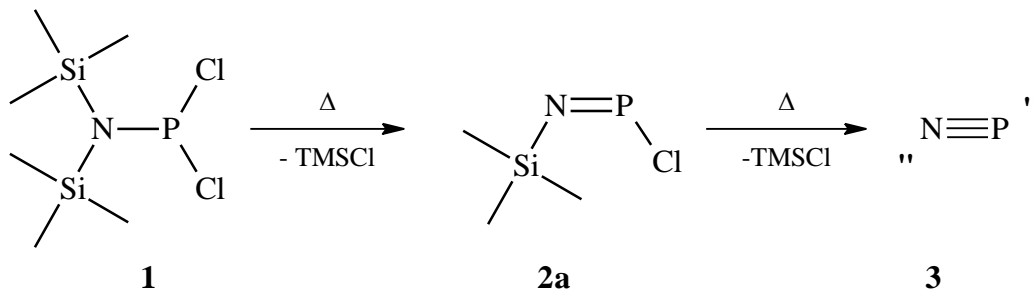
|               |  |                      |   |
|---------------|--|----------------------|---|
| <b>Abb.</b>   | Abbildung  | <b><i>n</i>-Buli</b> | <i>n</i> -Butyllithium  |
|               |  | <b>n.v.</b>          | Nicht verfügbar   |
|               |  | <b>OTf</b>           | Triflat (Trifluormethansulfonat)                              |
| <b>ATR</b>    | Attenuated Total Reflection<br>(abgeschwächte<br>Totalreflexion) | <b>NMR</b>           | Nuclear Magnetic Resonance<br>(Kernspinresonanzspektroskopie) |
| <b>[BMIM]</b> | Buthylmethylimidazolium  | <b>ppm</b>           | parts per million   |
| <b>d</b>      | Duplett (NMR)  | <b>q</b>             | Quartett (NMR)  |
| <b>DFT</b>    | Dichte-Funktional-Theorie  | <b>RT</b>            | Raumtemperatur  |
| <b>EA</b>     | Elementaranalyse   | <b>s</b>             | strong (IR), Singulett (NMR)                                  |
| <b>gef.</b>   | gefunden   | <b>t</b>             | Triplett  |
| <b>IR</b>     | Infrarot   | <b>Tab.</b>          | Tabelle   |
| <b>m</b>      | medium (IR), Multiplett<br>(NMR)                                 | <b>TMS</b>           | Trimethylsilyl  |
| <b>MHz</b>    | Megahertz  | <b>δ</b>             | Chemische Verschiebung (NMR)                                  |

## Vom SI-System abweichende Einheiten

| Größe      | Symbol           | Bezeichnung          | Umrechnung in SI-Einheit   |
|------------|------------------|----------------------|--|
| Frequenz   | MHz              | Megahertz            | $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$                                    |
|            | Hz               | Hertz                | $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$  |
| Länge      | Å                | Ångström             | $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$                                       |
| Leistung   | mW               | Milliwatt            | $1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$ |
| Temperatur | °C               | Grad Celsius         | $x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$                               |
| Volumen    | ml               | Milliliter           | $1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$                    |
| Wärmemenge | kJ               | Kilojoule            | $1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$    |
| Wellenzahl | $\text{cm}^{-1}$ | reziproke Zentimeter | $1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$                                 |
| Zeit       | h                | Stunde               | $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$   |
|            | min              | Minute               | $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$   |

## 1 Zielsetzung

Aus der Literatur ist bekannt, dass N,N-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (**1**) unter Einwirkung von Licht, Wärme oder einer Lewisäure Trimethylsilylchlorid (TMSCl) eliminiert<sup>[1]</sup>. Bekannt sind die Produkte einer einfachen Eliminierung<sup>[1, 2]</sup>. Theoretisch ist jedoch eine weitere TMSCl Eliminierung möglich. Diese führt zu „PN“.



**Schema 1:** Eliminierung von TMSCl in N,N-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (**1**).

In Thermolyseexperimenten an AnN-PAn (mit An= C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, Anthracen) konnten Cummins und Velian einen gelben Feststoff abscheiden, der nicht gelöst werden konnte<sup>[3]</sup>. Dieses Verhalten konnte auch bei der Thermolyse von **1** beobachtet werden<sup>[4]</sup>. Eine Charakterisierung ist noch nicht erfolgt. Es liegt jedoch nahe, dass es sich um polymerisierte PN-Spezien handelt.

In dieser Arbeit soll die Bildung des Polymers reproduziert werden. Standardisierte Reaktionsbedingungen sollten gefunden werden, um einen Vergleich zwischen Reaktionen zu ermöglichen.

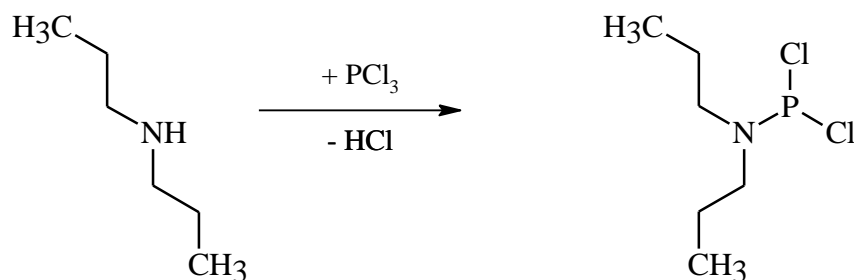
Hertrich hat in seiner Masterarbeit unter anderem ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium verwendet<sup>[4]</sup>. Es erscheint möglich, in ihnen oligomere PN-Gruppen zu stabilisieren. Diese stellen einen hochreaktiven möglichen Precursor für Chemie des Phosphors da<sup>[1]</sup>. Durch den Einsatz unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten soll die gezielte Synthese der Oligomere erreicht werden. Unter Anwendung unterschiedlicher analytischer Methoden soll der Verlauf der Reaktion aufgeklärt werden.

## 2 Einleitung

Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Vielfalt nehmen Verbindungen von Stickstoff und Phosphor in der anorganischen und elementorganischen Chemie eine zentrale Rolle ein. Besonders soll an dieser Stelle auf binäre und elementorganische Verbindungen eingegangen werden.

Zwei Typen binärer Verbindungen von Stickstoff und Phosphor sind bekannt: Phosphornitride und Phosphorazide. Die Nitride treten in Stöchiometrien zwischen  $P_3N_3$  und  $P_3N_5$  auf. Diese liegen in polymerer Form vor. Für reines  $P_3N_5$  sind außerdem drei kristalline Strukturen bekannt. Allen ist gemein, dass sie thermisch und chemisch sehr stabil sind. Monomeres PN kann durch elektrische Entladungen in Phosphordampf unter Stickstoffatmosphäre oder durch die Thermolyse von  $P_3N_5$  erzeugt werden. Es ist in der Gasphase bei 450-800°C stabil. Durch Komplexierung mit Metallen, zum Beispiel Silber kann es auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Wird gasförmiges PN abgekühlt bildet es ein Polymer  $(PN)_n$ . Dieses kann auch durch die Reaktion von Phosphin und Stickstoff bei 280-290°C erzeugt werden. Das langsame Erwärmen von in einer Kryptonmatrix gefangenen PN-Molekülen bei niedrigen Temperaturen führt zur Bildung von Trimeren, die wahrscheinlich eine planare Ringstruktur ausbilden. Die Azide  $P(N_3)_3$  und  $P(N_3)_5$  können durch die Reaktion von Natriumazid mit  $PCl_3$  beziehungsweise  $PCl_5$  erzeugt werden. Auch Hexaazidophosphate  $[P(N_3)_6]^-$  sind bekannt.<sup>[5]</sup>

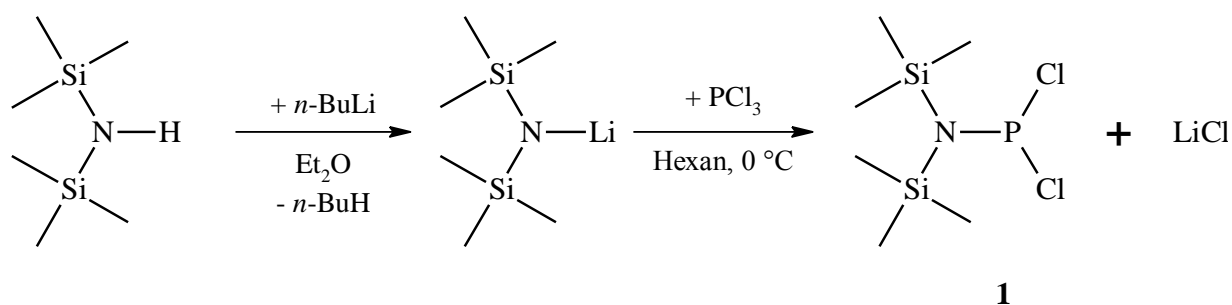
In der Elementorganik sind vor allem Phosphor(V)-Verbindungen von Interesse, da sie eine breite Anwendung in Forschung und Alltag finden<sup>[6]</sup>. Aber auch Phosphor(III) bildet eine Vielzahl von Verbindungen, wie zum Beispiel Aminophosphane. Die Synthese eines Dialkylaminophosphans vom Typ  $R_2PNR'_2$  beschrieb 1903 erstmals August Michaelis (Schema 2)<sup>[7]</sup>.



**Schema 2:** Synthese von  $Pr_2NPCl_2$ .

Er erhitzte das salzsaure Amin mit einem Überschuss  $\text{PCl}_3$ . Nach erfolgter Reaktion konnte das Aminophosphan im Vakuum destilliert werden. Es gelang ihm eine große Zahl weiterer organischer Moleküle mit einer Stickstoff-Phosphor-Bindung zu synthetisieren.

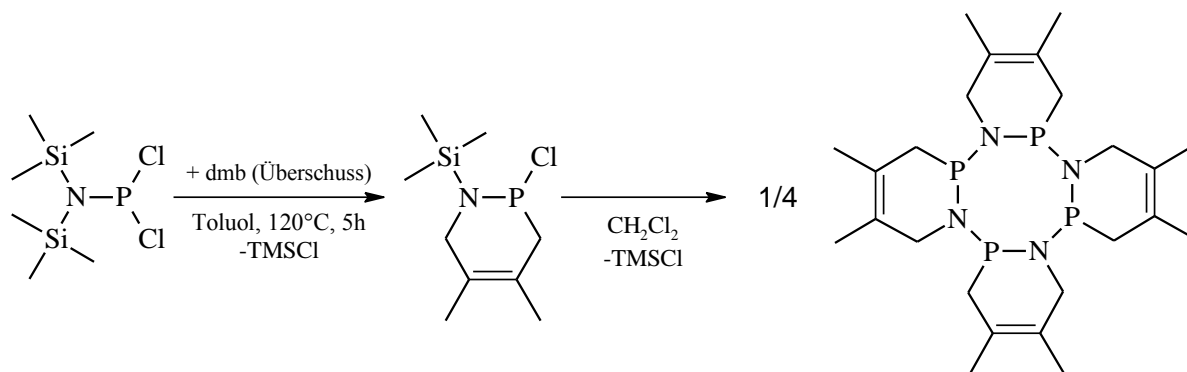
1974 veröffentlichten Scherer und Kuhn die Synthese eines metallorganischen Derivats des von Michaelis entdeckten Silazans<sup>[8]</sup>. Sie lithiierten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , und setzten das erhaltene Amid mit  $\text{PCl}_3$  um (Schema 3).



**Schema 3:** Synthese von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$  (**1**).

In der Publikation heißt es: „[Bis(trimethylsilyl)]aminodichlorphosphin, das destilliert werden kann, ist bei Raumtemperatur in Benzol-Lösung tagelang haltbar; in Substanz beginnt nach einigen Stunden die  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung.“ Auf dieses Verhalten wird jedoch nicht genauer eingegangen.

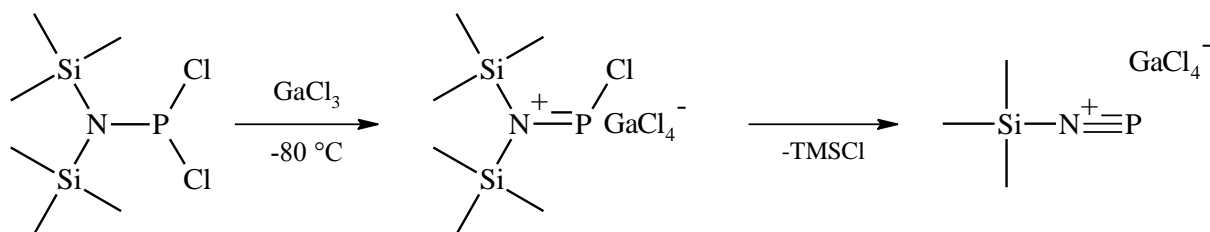
Erst 2014 veröffentlichten Hering, Schulz und Villinger eine Reaktion, in der das genannte Verhalten von **1** genutzt werden kann<sup>[1]</sup>. Es gelang ihnen „PN“ auf dmb (2,3-Dimethyl-1,3-butadien) zu übertragen. Dazu wurde **1** in Toluol mit einem Überschuss dmb für 5h unter Rückfluss erhitzt. Durch Oligomerisierung gelang es, das zweite Äquivalent  $\text{TMSCl}$  zu eliminieren (Schema 4). Es bildet sich ein achtgliedriger Ring aus Stickstoff und Phosphor.



**Schema 4:** Übertragung von „PN“ auf dmb.

Die Thermolyse von **1** in Toluol-Lösung ohne Zusatz von dmb führte zur Bildung eines gelben Polymers. Dieses enthielt, wie die Elementaranalyse zeigte, noch TMS-Gruppen. Eine genauere Charakterisierung gelang jedoch nicht<sup>[9]</sup>.

Außerdem untersuchten Hering et al. die GaCl<sub>3</sub>-assistierte TMSCl-Eliminierung von **1**. Es gelang ihnen auch hier ein Produkt der einfachen Eliminierung zu isolieren. Da eine zweifache Eliminierung sich auf diese Weise nicht auslösen ließ, konnte nicht die Bildung eines Polymers beobachtet werden. Stattdessen entstand ein Iminophospheniumsalz<sup>[11]</sup>.



**Schema 5:** GaCl<sub>3</sub>-assistierte TMSCl-Eliminierung von **1**.

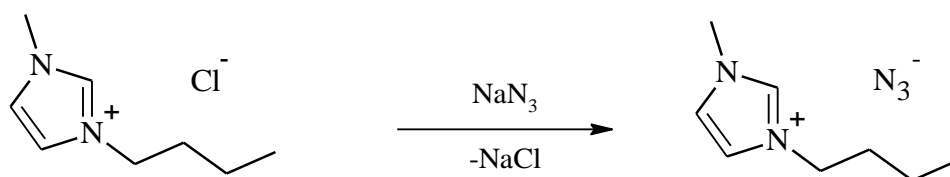
Weitere Experimente zur Thermolyse von **1** wurden von M. Hertrich durchgeführt. Er erhitzte den Ausgangsstoff in Vakuum. Die Reaktion wurde bei Temperaturen zwischen 100°C und 400°C durchgeführt. Wie von Hering beschrieben bildete sich bei niedrigen Temperaturen ein gelber Feststoff. Wurde die Reaktionstemperatur höher gewählt verfärbte sich dieser immer mehr zu rot. Auch hier wies das erhaltene Polymer TMS-Gruppen auf, wie die mittels Elementaranalyse bestimmten Kohlen- und Wasserstoffgehalte zeigen<sup>[4]</sup>. Höhere Reaktionstemperaturen (200 °C – 400 °C) führten zur Zersetzung von **1** zu weißem Phosphor und Phosphor(V)-nitrid. Erneut gelang keine vollständige Charakterisierung des erhaltenen Polymers.

In weiteren Experimenten untersuchte Hertrich den Einfluss von ionischen Flüssigkeiten auf die Thermolysereaktion. Dazu erhitzte er **1** in [BMIM]OTf (1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat) oder [BMIM]Cl (1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid) auf Temperaturen zwischen 100°C und 200°C. Er konnte zeigen, dass ionische Flüssigkeiten, insbesondere [BMIM]Cl, den Umsatz der Reaktion erhöhen. Das Polymer fiel als feines Pulver an<sup>[4]</sup>.

Aus der Literatur ist eine große Zahl ionischer Flüssigkeiten unterschiedlichster Eigenschaften bekannt. Diese können in verschiedener Weise Einfluss auf das Reaktionsverhalten eines Stoffes nehmen.

Üblicher Weise wird eine ionische Flüssigkeit (IL) als ein Salz definiert, das unterhalb von 100°C schmilzt. Liegt der Schmelzpunkt unterhalb von 25°C spricht man von einer „Raumtemperatur-IL“. Erste ILs wurden Ende des 19. Jahrhunderts synthetisiert. 1914 gelang Paul Walden die Synthese von Ethylammoniumnitrat, das bei 12°C schmilzt. Es gilt als die erste RT-IL. Trotzdem wurden erst in den 1980ern erste Berichte zum Einsatz von ILs als Reaktionsmedium publiziert<sup>[10]</sup>. Eine besondere Vielfalt bieten Imidazol-basierte ionische Flüssigkeiten. Von hoher Bedeutung ist hier vor allem [BMIM]Cl, welches erstmals 1982 von Wilkes et al. beschrieben wurde<sup>[11]</sup>. Es ist in der Lage, bis zu 25% seines Gewichts an Cellulose zu lösen<sup>[12]</sup>, was von potenziell großtechnischem Interesse ist. Außerdem ist es thermisch stabil und vergleichsweise preisgünstig. Diese Eigenschaften machen [BMIM]Cl zum Objekt vieler Untersuchungen und zum interessanten Edukt bei der Synthese anderer ionischer Flüssigkeiten.

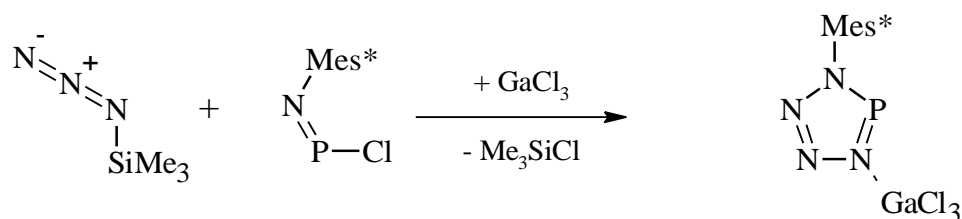
So lässt sich [BMIM]N<sub>3</sub> durch eine Metathesereaktion aus dem Chlorid darstellen<sup>[13]</sup> (Schema 6).



**Schema 6:** Metathesereaktion zur Darstellung von [BMIM]N<sub>3</sub>.

[BMIM]N<sub>3</sub> ist ein interessantes Lösemittel für Reaktionen, die ein Dipolarophil bilden. Durch die Donoreigenschaften des Azids kann dieses stabilisiert werden oder ein Ringschluss erfolgen.

Dieses Verhalten von Aziden wurde 2006 durch Villinger et al. beschrieben. In einer [2 + 3]-Cycloaddition wurde Trimethylsilylazid mit einem Aminophosphan in Gegenwart von GaCl<sub>3</sub> umgesetzt und in hohen Ausbeuten das Tetrazaphosphol erhalten<sup>[14]</sup>.



**Schema 7:** Reaktion vom Aminophosphan und Azid.

Das eingesetzte Aminophosphan ähnelt strukturell dem Produkt der einfachen  $\text{TMSCl}$ -Eliminierung von **1**. Da in der Abwesenheit von Galliumchlorid nicht mit der Bildung eines stabilen Fünfrings zu rechnen ist könnte die in Schema 1 beschriebene Thermolysereaktion durch ein Azid kinetisch unterstützt werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Thermolysereaktionen in gleichen Medien werden gemeinsam dargestellt. Abschnitt 3.1 befasst sich mit Reaktionen, die in [BMIM]OTf durchgeführt wurden. Abschnitt 3.2 ist Reaktionen in [BMIM]N<sub>3</sub> gewidmet. Die jeweiligen Unterpunkte behandeln die einzelnen Reaktionsansätze.

Alle Ansätze wurden in der Glovebox vorbereitet. Soweit nicht anders erwähnt wurden die Reaktionen in mit Rührfischen versehenen Schlenckrohren durchgeführt. Die Substanzen wurden mit Spritzen eingewogen. Alle Ansatzgrößen sind in Tabelle 1 dargestellt. Unmittelbar nach dem Zusammengeben der Stoffe wurde das Schlenckrohr ausgeschleust und an der Schlenckline sekuriert. Für Reaktionen, die bei 50°C erfolgten wurde ein Silikonölbad vorgeheizt. Die Ansätze wurden während der gesamten Reaktionszeit gerührt.

**Tabelle 1:** Übersicht aller Reaktionen.

| Nr.   | IL                   | m(IL) [g] | m(1) [g] | T [°C]    |
|-------|----------------------|-----------|----------|-----------|
| 3.1.1 | [BMIM]OTf            | 1,27      | 0,32     | 50        |
| 3.1.2 |                      | 2,59      | 0,79     | 50        |
| 3.1.3 |                      | 1,33      | 0,50     | 50        |
| 3.1.4 |                      | 12,99     | 0,18     | 50        |
| 3.1.5 |                      | 0,50      | 0,35     | RT        |
| 3.1.6 |                      | 0,71      | 0,35     | 27 ... 50 |
| 3.2.1 | [BMIM]N <sub>3</sub> | 1,12      | 0,40     | RT, 0     |
| 3.2.2 |                      | 1,12      | 0,44     | -15       |

#### 3.1 Reaktionen in [BMIM]OTf

##### 3.1.1 Reaktion bei 50 °C für 6 h im Vakuum

###### Ergebnisse

Die Reaktion wurde wie oben beschrieben vorbereitet. Ziel war es hier zu überprüfen, ob die M. Hertrich erzielten Ergebnisse<sup>[4]</sup> bei niedrigeren Temperaturen reproduziert werden können. Dazu wurden die Reaktionsbedingungen seiner Arbeit nachgestellt, ausgenommen der Temperatur.

Die Zugabe von **1** auf [BMIM]OTf führte zur Ausbildung einer zweiten Phase, durch schütteln setzte leichte Trübung ein, trotz weiterhin ausgebildeten Zweiphasensystems.

Der Reaktionsansatz wurde entgast. Dazu wurde die Mischung in flüssigem Stickstoff ausgefroren und das Schlenckrohr vakuiert. Anschließend wurde der Ansatz im statischen Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Das entgaste Gemisch war stärker getrübt und viskoser.

Der Ansatz wurde für sechs Stunden im statischen Vakuum im Ölbad bei 50°C gerührt. Eine Viertelstunde nach Beginn der Reaktion konnte eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden. Nach etwa einer Stunde verfärbte sich das Reaktionsgemisch zunehmend gelb, bis sich ein farbloser Feststoff an der Gefäßwand abschied. Dieser nahm zu, sodass sich der Rührfisch nicht mehr bewegen konnte. Es wurden NMR-Proben nach drei und sechs Stunden genommen.

Die ionische Flüssigkeit wurde durch waschen mit Acetonitril abgetrennt. Es wurde dreimal mit jeweils 5 ml gewaschen. Einmal wurde das Acetonitril dabei erwärmt. Der weiße Niederschlag wurde für eine Stunde bei  $10^{-3}$  Pa im Vakuum getrocknet.

## Analytik

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 2 zusammen gefasst.

**Tabelle 2:** Ergebnisse der EA des gewaschenen Produktes der ersten Reaktion.

| Atom | berechnet [%] |            | gefunden [%] | berechnet aus vermuteter Stöch. [%] |
|------|---------------|------------|--------------|-------------------------------------|
|      | PN            | TMS-P=N-Cl |              |                                     |
| C    | 0             | 23,46      | 10,51        | 12,97                               |
| H    | 0             | 5,91       | 3,55         | 3,23                                |
| N    | 31,14         | 9,12       | 19,10        | 19,10                               |
| S    | 0             | 0          | 0,11         | 0,11                                |

Vermutete Stöchiometrie: PN: 45,31%, TMS-N=P-Cl: 53,70%, [BMIM]OTf: 0,99%

**NMR**, Probe nach 3h Reaktionszeit entnommen: **<sup>1</sup>H-NMR** wegen Überlagerung nicht kalibriert (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300,13 MHz):  $\delta$  = 0,00 (s, monomer 9H, SiCH<sub>3</sub>); 0,12 (s, dimer 18H, SiCH<sub>3</sub>); 0,63 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,97 (m, 2H, Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,39 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 3,69 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,03 (d, 2H, NCHCHN); 8,47 (s, 1H, NCHN); **<sup>13</sup>C-NMR** (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75,48 MHz):  $\delta$  = 0,30 (s, monomer Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3,21 (s, dimer

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 13,56 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19,66 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 32,17 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 35,95 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49,67 (s, NCH<sub>3</sub>); 122,69, 123,94 (2s, NCHCHN); 136,75 (s, NCN); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59,62 MHz): δ = 30,15 (m, monomer NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31,46 (m, dimer NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121,5 MHz): δ = 227,11 (s, monomer ClPN); 228,28 (s, dimer ClPN).

NMR, Probe nach 6h Reaktionszeit entnommen: <sup>1</sup>H-NMR (298 K, D<sub>3</sub>CCN 300,13 MHz): δ = 0,24 (s, monomer 9H, SiCH<sub>3</sub>); 0,39 (s, dimer 18H, SiCH<sub>3</sub>); 0,89 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,29 (m, 2H, Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 1,79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,84 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 4,14 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,45 (d, 2H, NCHCHN); 8,69 (s, 1H, NCHN); <sup>13</sup>C-NMR (299 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75,48 MHz): δ = 3,33 (s, dimer Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 13,78 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20,05 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 32,70 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 36,85 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 50,31 (s, NCH<sub>3</sub>); 123,42, 124,73 (2s, NCHCHN); 137,46 (s, NCN); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59,62 MHz): δ = 32,29 (m, dimer NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121,5 MHz): δ = 228,44 (s, dimer ClPN).

## Diskussion

Der optische Verlauf der Reaktion bei 50°C entspricht dem von M. Hertrich beschriebenen bei 100°C. Das Hauptprodukt der Reaktion ist jeweils ein Feststoff, der die Eigenschaften eines Polymers besitzt, wie beispielsweise keine feststellbare Löslichkeit. Aus diesem Grund kann die Charakterisierung nicht mittels NMR-Spektroskopie erfolgen. Einige Schlüsse über die Zusammensetzung des Polymers liefert jedoch die Elementaranalyse (siehe Tabelle 2). Der hohe Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigt, dass es nicht gelungen ist ein Polymer herzustellen, das ausschließlich aus P und N besteht. Eine Ursache hierfür ist ein Restgehalt an IL. Da das OTf<sup>-</sup> - Ion schwefelhaltig ist lässt sich aus der Elementaranalyse der Lösemittelgehalt des Polymers bestimmen, geht man davon aus dass die Probe nicht mit einer weiteren Schwefelquelle verunreinigt ist. Es wurde ein Gehalt von 0,99% [BMIM]OTf berechnet. Des Weiteren liegt es nahe anzunehmen, dass die Eliminierung von TMSCl nicht vollständig abgelaufen ist. Der Vergleich mit der elementaren Zusammensetzung des Produktes der einfachen Eliminierung TMS-N=P-Cl zeigt zu hohe Gehalte an Kohlen- und Wasserstoff. Geht man davon aus, dass das Polymer nur aus den drei beschriebenen Spezies besteht, lässt sich eine Stöchiometrie anhand des jeweiligen Stickstoffgehalts berechnen (letzte Spalte von Tabelle 2). Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist gut bis sehr gut. Daher ist von folgender Zusammensetzung des Polymers auszugehen:

PN: 45,31%

TMS-N=P-Cl: 53,70%

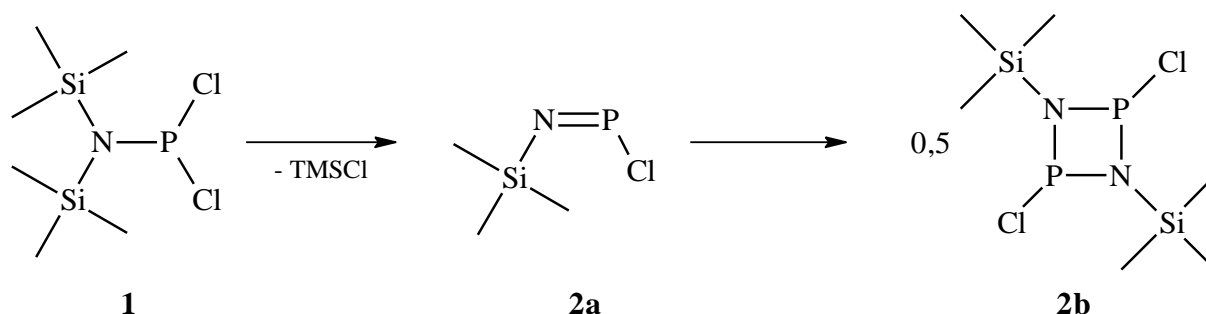
[BMIM]OTf: 0,99%.

Insbesondere der berechnete Wasserstoffgehalt liegt nahe von dem Messwert. Berücksichtigt man die Ungenauigkeiten der Messmethode erscheint auch die Abweichung des Kohlenstoffgehalts gering.

Die NMR-Proben sind aus dem Reaktionsumpf entnommen worden. Unlösliche polymere Einheiten können nicht detektiert werden. Die meisten Signale in den Spektren stammen von der IL. Da sich eines der Signale mit dem von  $C_6D_6$  überlagert konnte das  $^1H$ -Spektrum der ersten Probe nicht kalibriert werden. Dieses Problem wurde bei der zweiten Messung durch den Einsatz von  $D_3CCN$  als Solvent umgangen.

Bereits in der nach drei Stunden genommenen Probe findet sich kein **1** mehr. Die Reaktionszeit wurde bei den weiteren Reaktionen deshalb auf drei Stunden begrenzt.

Es finden sich nach demselben Muster jeweils im  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  und  $^{31}P$ -Spektrum zwei kleine Signale dicht beieinander, die nicht der ionischen Flüssigkeit oder dem Ausgangsstoff zugeordnet werden konnten. Es wird angenommen, dass es sich dabei um das Produkt der ersten Eliminierung in seiner monomeren<sup>[15]</sup> und dimeren<sup>[16]</sup> Form (vgl. Schema 8; Zuordnung nach der chemischen Verschiebung im  $^{31}P$  NMR) handelt.



**Schema 8:** Dimerisierung.

Die monomere Spezies konnte nur in der ersten Probe (3h Reaktionszeit) festgestellt werden, das Dimer in beiden. Beide Moleküle werden als instabil beschrieben<sup>[15][16]</sup>. Dies erklärt ihre niedrige Konzentration und die schnelle Bildung des Polymers.

**Tabelle 3:** Chemische Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum.

| Stoff     | $\delta$ im $^{31}P$ -NMR Spektrum |           |
|-----------|------------------------------------|-----------|
|           | gefunden                           | Literatur |
| <b>2a</b> | 227                                | 227       |
| <b>2b</b> | 228                                | n. v.*    |



### 3.1.2 Reaktion bei 50 °C für 4 h im Vakuum

#### Ergebnisse

Für die zweite Reaktion wurde ein größerer Ansatz gewählt. Die Reaktion wurde im dynamischen Vakuum durchgeführt. Eine Kühlfalle mit Flüssigstickstoffkühlung wurde vorgeschaltet.

Wie oben beschrieben wurden die Reaktanden einmal entgast. Erneut konnte anschließend eine Trübung beobachtet werden. Die Reaktionszeit betrug vier Stunden. Nachdem der Ansatz evakuiert wurde, trat eine kräftige Gasentwicklung ein. Diese nahm mit der Zeit ab, führte aber zunehmend zur Bildung von Schaum. Es bildete sich ein sehr feinpulvriger, heller Niederschlag. Nach etwa zwei Stunden konnte keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Die Flüssigkeit war gelblich verfärbt.

In der Kühlfalle wurde während der Reaktion ein weißer Feststoff abgeschieden, der bei Erwärmen auf Raumtemperatur schmolz. Bereits bei geringer Temperaturerhöhung wurde eine leichte Gasentwicklung beobachtet. Diese wird auf ausgefrorenes Argon zurück geführt. Proben aus dem Reaktionssumpf und der Kühlfalle wurden NMR-Spektroskopisch untersucht.

Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Punkt 1 beschrieben, jedoch wurden alle Waschvorgänge bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine Probe des gewaschenen Polymers wurde in einem NMR-Rohr mit D<sub>2</sub>O versetzt und untersucht. Es trat schnell eine Zersetzungsreaktion ein. Die flüssige Phase färbte sich gelblich. Ein kräftig oranger Niederschlag wurde gebildet.

#### Analytik

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 3 zusammen gefasst.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der EA des gewaschenen Produktes der zweiten Reaktion.

| Atom | berechnet [%] |            | gefunden [%] | berechnet aus vermuteter Stöch. [%] |
|------|---------------|------------|--------------|-------------------------------------|
|      | PN            | TMS-P=N-Cl |              |                                     |
| C    | 0             | 23,46      | 10,187       | 12,03                               |
| H    | 0             | 5,91       | 3,31         | 2,96                                |
| N    | 31,14         | 9,12       | 20,072       | 20,07                               |
| S    | 0             | 0          | 0,183        | 0,183                               |

Vermutete Stöchiometrie: PN: 49,70%, TMS-N=P-Cl: 48,65%, [BMIM]OTf: 1,65%.

**NMR**, Probe aus Reaktionssumpf entnommen,  $^1\text{H-NMR}$  (298 K,  $\text{D}_3\text{CCN}$  300,13 MHz):  $\delta = 1,03$  (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,43 (m, 2H,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ); 1,94 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3,99 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 4,29 (t, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 7,61 (d, 2H,  $\text{NCHCHN}$ ); 8,86 (s, 1H,  $\text{NCHN}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75,48 MHz):  $\delta = 13,80$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 20,06 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 32,70 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 36,85 (d,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 50,31 (s,  $\text{NCH}_3$ ); 123,43, 124,74 (2s,  $\text{NCHCHN}$ ); 137,51 (s,  $\text{NCN}$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$  59,62 MHz):  $\delta = 32,28$  (m, dimer  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 121,5 MHz): kein Signal.

**NMR**, Probe aus Kühlfalle entnommen,  $^1\text{H-NMR}$  (298 K,  $\text{D}_3\text{CCN}$  300,13 MHz):  $\delta = 0,43$  (s, monomer 9H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,44 (d, 9H,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75,48 MHz): 3,41 (s,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ); 4,15 (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 59,62 MHz):  $\delta = 14,15$  (m,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ); 31,75 (m,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (299 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 121,5 MHz):  $\delta = 187,98$  (s,  $\text{Cl}_2\text{PN}$ ).

**Raman**: Polymer ist nicht Raman-aktiv

**IR** (ATR, 25°C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 638 (m), 758 (s), 843 (s), 1027 (m), 1168 (m), 1200 (m), 1565 (w), 2640 (w), 2962 (w)

**MS** (EI,  $m/z > 10\%$ ): 36 (93)  $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]^{2+}$ , 38 (28), 43 (10), 44 (24), 64 (10), 66 (11), 73 (27)  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ , 93 (39)  $[\text{Me}_2\text{SiCl}^{35}]^+$ , 95 (11)  $[\text{Me}_2\text{SiCl}^{37}]^+$ , 124 (15)  $[\text{BMIM -Me}]^+$ , 147 (100)  $[\text{Me}_2\text{Si NPNP}]^+$ , 211 (12).

## Diskussion

Bedingt durch den unterschiedlichen Versuchsaufbau wurden bei der zweiten Reaktion im Gegensatz zur ersten gasförmig vorliegende Stoffe permanent abgetrennt. Das Spektrum der aus der Kühlfalle genommenen Probe zeigt neben ausgefrorenem Edukt vor allem Trimethylsilylchlorid. Nach Schema 1 entspricht dies den Erwartungen. Die in der ersten Reaktion festgestellten Intermediate konnten in dieser Reaktion nicht im Sumpf beobachtet werden. Durch die permanente Abtrennung eines Reaktionsproduktes konnte sich kein Gleichgewicht einstellen. Es ist daher mit einer schnelleren Reaktion zu rechnen. Diese These wird gestützt durch die Ergebnisse der Elementaranalyse. Nach dem unter Punkt 1 beschriebenen Schema wurde die Stöchiometrie des gewaschenen Polymers bestimmt.

PN: 49,70%

TMS-N=P-Cl: 48,65%

[BMIM]OTf: 1,65%.

Bei der ersten Reaktion wurde die einfache Eliminierung gegenüber der doppelten um etwa 10% bevorzugt. Aufgrund der geänderten Reaktionsführung liegen hier beide Produkte zu etwa gleichen Teilen vor. Der Gehalt an ionischer Flüssigkeit ist in beiden Fällen ähnlich.

Für eine gemischte Zusammensetzung des Polymers sprechen auch die IR-Banden. Erkennbar sind Si-Me Symmetrie- und Streckenschwingungen. Auch Streckschwingungen aus Methylgruppen wurden detektiert. Da die Banden jedoch wenig scharf sind, lassen sich keine Aussagen über mögliche PN-Schwingungen treffen. Banden hierfür sind für Einfachbindungen im Bereich von etwa 1000 bis 1100 Wellenzahlen, für Doppelbindungen bei etwa 1350 Wellenzahlen zu erwarten. In diesen Bereichen sind überlagerte, nicht genauer identifizierbare Signale vorhanden.

Eine Probe des gewaschenen Polymers wurde in einem NMR-Rohr in D<sub>2</sub>O zersetzt. Die Spektren zeigen jeweils eine Kohlenstoff- und Siliziumspezies, sowie unüberschaubare Wasserstoff und Phosphorsignale. Der Siliziumgehalt der Probe kann nicht mittels Elementaranalyse bestimmt werden. Die NMR-Messung zeigt, dass das Polymer Silizium enthält. Den Spektren ist des Weiteren zu entnehmen, dass das Polymer in Wasser nicht gelöst, sondern zersetzt wurde.

### **3.1.3 Reaktion unter standardisierten Bedingungen (50 °C, für 160 min unter Argon und 50 min im Vakuum)**

#### **Ergebnisse**

Die dritte Reaktion dient als Referenz für weitere Experimente. Es wird eine standardisierte Reaktionsführung angewendet. Durch die Variation anderer Parameter soll ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Reaktionen ermöglicht werden. Die Einwaagen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Edukte wurden nach einmaligem Entgasen für 160 Minuten bei 50°C im Ölbad unter Argon gerührt. Zu Beginn war die Mischung leicht trüb. Die Trübung nahm im Laufe der Reaktion zu. Eine gelbliche Färbung trat ein.

Anschließend wurde die Reaktion für 50 Minuten im dynamischen Vakuum fortgesetzt. Zunächst trat eine starke Gasentwicklung ein. Nach weiteren 45 min war diese abgeklungen. Auf das entnehmen einer Probe aus dem Reaktionssumpf wurde verzichtet, um die Ausbeute bestimmen zu können. Das Polymer wurde dreimal mit warmem Acetonitril gewaschen, und

für eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 94,6 mg. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass dieser Wert in hohem Maße fehlerbehaftet ist, da Feststoff an der Glaswand von Schlenckrohr und Fritte sowie dem Rührfisch verblieb. Da die Glasgeräte recht groß im Vergleich zu der kleinen Stoffmenge sind ist mit einem größeren Fehler als üblich zu rechnen.

## Analytik

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 4 zusammen gefasst.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der EA des gewaschenen Produktes der dritten Reaktion.

| Atom | berechnet [%] |            | gefunden [%] | berechnet aus vermuteter Stöch. [%] |
|------|---------------|------------|--------------|-------------------------------------|
|      | PN            | TMS-P=N-Cl |              |                                     |
| C    | 0             | 23,46      | 16,42        | 16,85                               |
| H    | 0             | 5,91       | 4,08         | 4,24                                |
| N    | 31,14         | 9,12       | 15,34        | 15,33                               |
| S    | 0             | 0          | 0            | 0                                   |

Vermutete Stöchiometrie: PN: 28,19%, TMS-N=P-Cl: 71,81%, [BMIM]OTf: 0%.

**IR** (ATR, 25°C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 610 (m), 637 (m), 686 (s), 756 (s), 825 (s), 919 (s), 1143 (m), 1252 (m), 1409 (w), 2897 (w), 2955 (w).

## Diskussion

Die Reaktion erfolgte im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Reaktionen zunächst unter Argon, und erst anschließend im Vakuum. Das ist mit Hinblick auf Reaktionen in [BMIM] $\text{N}_3$  aus Sicherheitsgründen notwendig. In der aus der Elementaranalyse berechneten Stöchiometrie äußert sich dies durch eine Verschiebung des Produktgemisches zu Gunsten von **2a**. Es wurde also insgesamt weniger  $\text{TMSCl}$  eliminiert.

PN: 28,19%

TMS-N=P-Cl: 71,81%

[BMIM]OTf: 0%.

Innerhalb der Nachweisgrenze der Methode konnte kein Gehalt an Schwefel, und demnach [BMIM]OTf gemessen werden. Das Waschen des Reaktionsproduktes erfolgte wie auch vorher dreimal mit Acetonitril. Allerdings wurde hier jeweils erwärmt und gründlich gerührt.

Erneut zeigt das IR-Spektrum Signale in dem für Methyl-Streckschwingungen charakteristischen Bereich. Die Signale der Si-Me Streckschwingungen (756, 825) sind hier stärker ausgeprägt als oben. Dies ist auf die höhere Konzentration an Methylgruppen als Resultat des geringeren Eliminierungsgrads zurückzuführen. Auch hier konnten keine PN-Schwingungen identifiziert werden.

### **3.1.4 Reaktion unter Verdünnung bei standardisierten Bedingungen**

#### **Ergebnisse**

Um die Bildung des Polymers zu erschweren, und möglicherweise Oligomere zu generieren wurde in der vierten Reaktion unter größerer Verdünnung gearbeitet. Gegenüber der standardisierten Reaktion wurde etwa um den Faktor 20 verdünnt.

Die Vorgehensweise weicht von der anfangs beschriebenen ab. Aufgrund des größeren Ansatzes wurde in einem 50ml Schlenckkolben gearbeitet. Es wurde der größtmögliche Rührfisch verwendet, um maximale Durchmischung zu erreichen. Um zu Beginn der Reaktion einen lokalen Überschuss an Edukt zu verhindern, wurden die Stoffe erst an der Schlenckline unter starkem Rühren zusammen gegeben. Dazu wurde [BMIM]OTf in der Glovebox in den Kolben eingewogen und dieser mit einem Septum verschlossen.  $\text{TMS}_2\text{NPCI}_2$  wurde in einer Spritze mit Kanüle abgewogen. Die Kanüle wurde noch in der Box in das Septum gestochen. Der Ansatz wurde ausgeschleust, sekuriert und im Ölbad auf  $50^\circ\text{C}$  temperiert. Erst jetzt wurde das Edukt zugespritzt, und der Kolben mit einem Stopfen verschlossen.

Die Zeitintervalle wurden von Punkt 3.1.3 übernommen. Nach dem zusammengeben der Stoffe trat schnell eine weiße Trübung ein. Etwas weißer Niederschlag bildete sich an der Oberfläche. Bei der Vakuumierung des Ansatzes trat eine kräftige Gasentwicklung ein, die schnell nach ließ. Es konnte kein Niederschlag an der Oberfläche der Mischung mehr beobachtet werden. Es wurde eine NMR-Probe aus der Reaktionsmischung entnommen. Für den Waschvorgang wurden drei mal 15 ml warmes Acetonitril eingesetzt.

## Analytik

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 5 zusammen gefasst.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der EA des gewaschenen Produktes der dritten Reaktion.

| Atom | berechnet [%] |            | gefunden [%] | berechnet aus vermuteter Stöch. [%] |
|------|---------------|------------|--------------|-------------------------------------|
|      | PN            | TMS-P=N-Cl |              |                                     |
| C    | 0             | 23,46      | 22,43        | 25,24                               |
| H    | 0             | 5,91       | 4,50         | 4,58                                |
| N    | 31,14         | 9,12       | 13,26        | 13,26                               |
| S    | 0             | 0          | 4,69         | 4,69                                |

Vermutete Stöchiometrie: PN: 17,66%, TMS-N=P-Cl: 40,16%, [BMIM]OTf: 42,18%.

**NMR**, Probe aus Reaktionssumpf entnommen

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$  59,62 MHz): kein Signal;  $^{31}\text{P}$ -NMR (298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 121,5 MHz): kein Signal.

## Diskussion

Trotz der niedrigeren Konzentration an Ausgangsstoff führte die Reaktion zur Bildung eines Polymers. Phosphor- und Silizium-NMR zeigen keine Signale. Es liegen also keine gelösten Spezies der beiden Atome vor. Auch optisch lief die Reaktion ähnlich dem unter Punkt 3 beschriebenen Verhalten ab.

Wie bereits oben beschrieben wurde die Elementaranalyse zur Bestimmung einer Stöchiometrie des Produktes herangezogen. Folgende Zusammensetzung wurde ermittelt (vgl. auch Tabelle 5):

PN: 17,66%

TMS-N=P-Cl: 40,16%

[BMIM]OTf: 42,18%.

Besonders auffällig ist der hohe Gehalt an ionischer Flüssigkeit. In den bisherigen Reaktionen konnte das Lösemittel fast vollständig vom Polymer abgetrennt werden. Hier ist es der größte Bestandteil. Möglicherweise ist der Niederschlag zu kompakt um gründlicher gewaschen werden zu können. Für eine belastbare Berechnung der Zusammensetzung sprechen der Kohlenstoff-, und vor allem der Wasserstoffgehalt der Probe. Da sie aus dem Stickstoff- und Schwefelgehalt des Polymers berechnet werden bietet der Vergleich zwischen ihren berechneten und gemessenen Werten eine Möglichkeit der Bewertung der Qualität der

bestimmten Stöchiometrie. Die Abweichung des Kohlenstoffgehalts liegt etwa im Bereich der vorherigen Messungen. Der Wasserstoffgehalt ist sogar fast exakt berechnet worden. Daher scheint es unwahrscheinlich, dass eine weitere Spezies zu einem wesentlichen Anteil im Polymer enthalten ist.

Der Vergleich mit der standardisierten Reaktion (vgl. 3.1.3) zeigt nahezu identische Zusammensetzungen des Produktes, berücksichtigt man den Gehalt an ionischer Flüssigkeit nicht (vgl. Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Zusammensetzung des Polymers ohne IL.

| Verdünnung<br>[ml/ml] | Gehalt [%] |           |
|-----------------------|------------|-----------|
|                       | PN         | TMS-NP-Cl |
| 0,4/1                 | 28,19      | 71,81     |
| 0,15/10               | 30,54      | 69,47     |

Die Reaktion in stärkerer Verdünnung durchzuführen, erbringt demnach keinen Vorteil in Bezug auf die Eliminierung von TMSCl.

### 3.1.5 Langzeitmessung der Reaktion von **1** bei Raumtemperatur

#### Ergebnisse

In den vorherigen Versuchen konnte bereits unmittelbar nach dem Mischen von **1** mit [BMIM]OTf der Eintritt einer Reaktion beobachtet werden. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurde eine Reaktion in einem NMR-Rohr durchgeführt und über einen längeren Zeitraum beobachtet. Das ausgeheizte NMR-Rohr wurde in der Box gemäß Tabelle 1 befüllt. Dabei wurde das Edukt auf die IL gegeben. Es trat keine sichtbare Mischung ein. Diese wurde vermieden bis unmittelbar vor Beginn der Messung. Um die Reaktion zu starten wurde das Rohr kräftig geschüttelt. Die gemischten Flüssigkeiten wurden viskoser, und trübten sich sofort ein. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde aufgenommen. Vier weitere Messungen erfolgten in Abständen von jeweils einem Tag. Es wurde zuvor jeweils durch kräftiges Schütteln das System durchmischt. Nach dem ersten Schütteln entmischte sich die Probe langsam wieder. Bis zum zweiten Tag bildete sich ein Zweiphasensystem aus, mit einer klaren, gelben, viskosen Phase und einer weißlich trüben Phase mit weißem Niederschlag. Dieses Verhalten konnte auch am dritten Tag beobachtet werden. Am vierten Tag war die Phasengrenze allerdings weniger scharf. Die Trübung hatte deutlich ab- und der Niederschlag zugenommen.

Am fünften Tag waren beide Phasen leicht trüb. Die gelbliche war sehr zäh. Es gelang danach nicht mehr die Phasen zu durchmischen. Die Reaktion wurde daher abgebrochen.

### Analytik

1.  $^{31}\text{P-NMR}$  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 175,98$  (s); 187,08, 188,21 (2s,  $\text{NPCI}_2$ ).
2.  $^{31}\text{P-NMR}$  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,49$  (s,  $\text{NPCI}_2$ , unscharf).
3.  $^{31}\text{P-NMR}$  (299 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,05$ , 188,11 (2s,  $\text{NPCI}_2$ ); 227,35 (s, monomer  $\text{ClPN}$ ); 228,91 (s, dimer  $\text{ClPN}$ ).
4.  $^{31}\text{P-NMR}$  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,13$ , 188,11 (2s,  $\text{NPCI}_2$ ); 227,46 (s, monomer  $\text{ClPN}$ ); 228,90 (s, dimer  $\text{ClPN}$ ).
5.  $^{31}\text{P-NMR}$  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,10$ , 188,08 (2s,  $\text{NPCI}_2$ ); 227,43 (s, monomer  $\text{ClPN}$ ); 228,86 (s, dimer  $\text{ClPN}$ ).

### Diskussion

Das erste Spektrum zeigt zwei große Singulets nahe der für das Edukt zu erwartenden chemischen Verschiebung. Da die Messung unmittelbar nach dem ersten Mischen von Edukt und IL erfolgte ist nicht von einer Umsetzung des Eduktes auszugehen. Vielmehr ist die leichte Abweichung der chemischen Verschiebung auf Solvenseffekte zurückzuführen. Messwerte in der  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie sind in hohem Maße vom Lösemittel abhängig<sup>[17]</sup>. Daher ist mit leichten Abweichungen zwischen einer extern und einer intern auf dasselbe Lösemittel kalibrierten Probe zu rechnen. Des Weiteren kann im Spektrum zwischen solvatisierten und nicht-solvatisierten Molekülen unterschieden werden. Beide Effekte wirken sich auf die durchgeführte Messung aus (vgl. Abbildung 1, blaues Spektrum). Reines **1** wurde in  $\text{d}_6$ -Benzol bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 187,34$  ppm bzw. 187,33 ppm gefunden. In  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde hingegen eine chemische Verschiebung von  $\delta = 187,95$  ppm gemessen. Beide Lösemittel mischen sich gut mit dem Edukt. Im Gegensatz dazu ist  $[\text{BMIM}]\text{OTf}$  schlecht mit **1** mischbar. Es werden daher zwei Signale im Spektrum sichtbar. Ein Teil des Eduktes wurde von der IL solvatisiert ( $\delta = 187,08$ ). Andere Moleküle sind in der Emulsion nicht vom Lösemittel umgeben, und werden daher mit einer abweichenden Resonanzfrequenz detektiert ( $\delta = 188,21$ ). Da die Probe extern auf  $\text{d}_6$ -Benzol kalibriert wurde

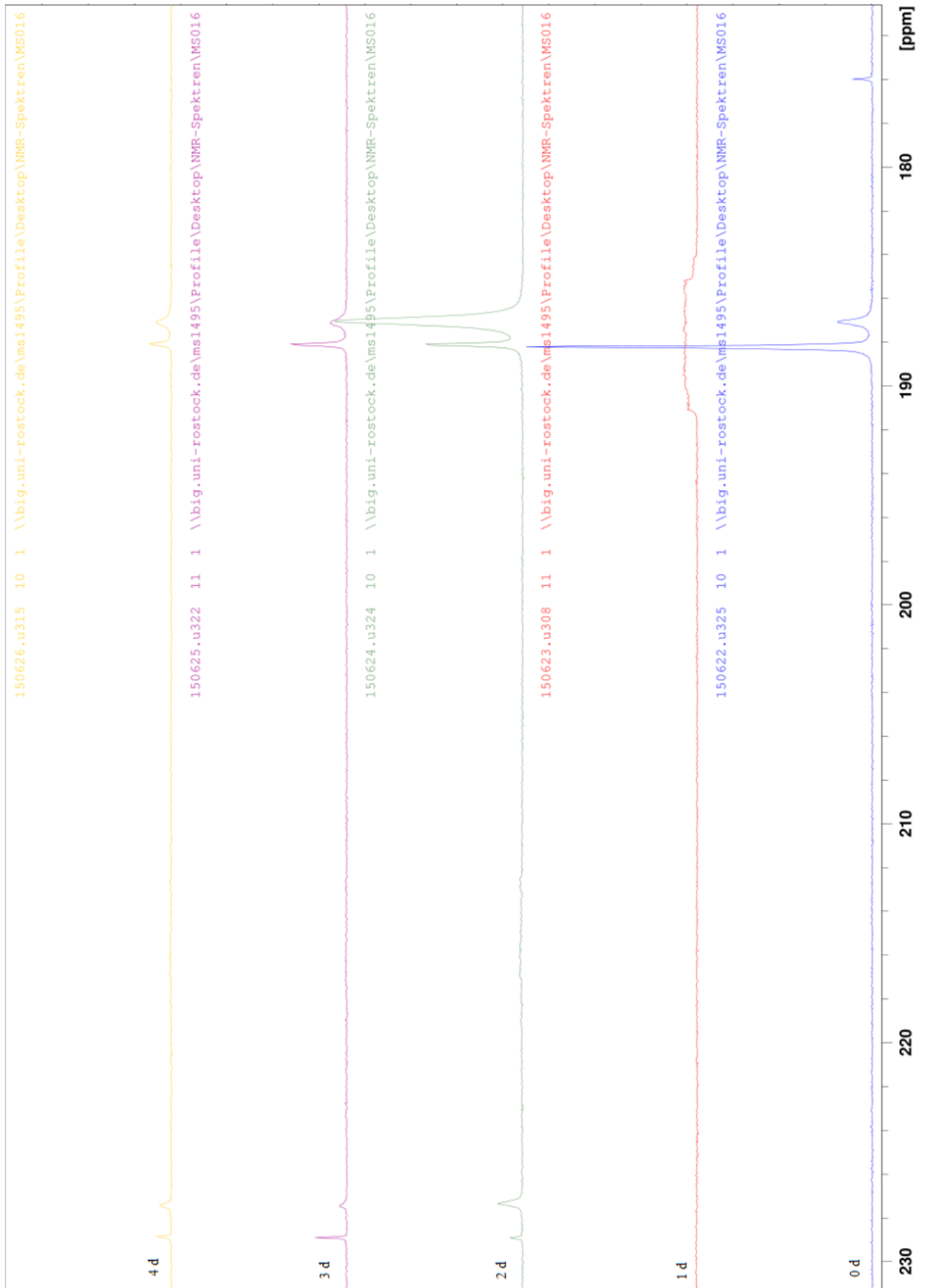


Abbildung 2:  $^{31}\text{P}$ -Spektren über 5 Tage.

unterscheidet sich der Messwert etwas von dem der reinen Probe. Die elektronische Abschirmung durch das Lösemittel führt zu einer leichten Hochfeldverschiebung.

Das am zweiten Tag aufgenommene Spektrum (Abbildung 1, rot) weist ein breites und vielfach aufgespaltenes Signal in dem für das Edukt zu erwartenden Bereich auf. Dies ist auf nicht ausreichendes Schütteln der Probe zurückzuführen. Starke Inhomogenitäten können die NMR-Messung beeinflussen.

Die dritte Messung (Abbildung 1, grün) weist neue Signale auf. Im Tieffeld finden sich die unter Punkt 3.1.1 diskutierten Spezies der ersten Eliminierung **2a**, **2b** (vgl. Schema 8). Des Weiteren wurden drei sehr breite Signale detektiert ( $\delta = 34; 150; 216$  ppm). Sie können ein Hinweis auf oligomere oder polymere Moleküle sein, die aus der Eliminierungsreaktion entstanden. Außerdem verschob sich das Verhältnis der beiden Eduktsignale zu Gunsten der solvatisierten Spezies. Da sich das Verhältnis bei der vierten Messung (lila) wieder umkehrt, ist auch hier mit einem Effekt zu rechnen, der aus nicht gleichmäßigem Schütteln der Probe vor den jeweiligen Messungen folgt. Dies gilt auch für die breiten Signale. Die vierte Messung weist keine auf, die fünfte (gelb) zeigt die drei breiten Signale, die auch am dritten Tag beobachtet werden konnten. Beide Spektren weisen jedoch wie oben beschrieben zwei Signale des Edukts und je ein Signal für das Produkt der einfachen Eliminierung und sein Dimer in schwankenden Intensitäten auf.

### **3.1.6 Temperaturverlauf der Reaktion von 1 von Raumtemperatur auf 50 °C**

#### **Ergebnisse**

Um Erkenntnisse über den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, wurde die Zersetzungsreaktion in situ per NMR verfolgt. Dazu wird wie unter Punkt 3.1.5 beschrieben ein Reaktionsansatz in einem NMR-Rohr vorbereitet. Unmittelbar nach dem Durchmischen der beiden Flüssigkeiten wird die erste Messung bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abständen von etwa zehn Minuten werden weitere Spektren aufgenommen, wobei die Temperatur in Schritten von 5°C auf 50°C gesteigert wird. Bei nun konstanter Temperatur werden weitere Messungen durchgeführt. Da sich die Reaktanden entmischen wird gelegentlich geschüttelt. Eine weitere Messung wurde am Folgetag durchgeführt.

## Analytik

1. <sup>31</sup>P-NMR (299 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 175,93$  (s); 186,98; 188,14 (2s, NPCl<sub>2</sub>).
2. <sup>31</sup>P-NMR (308 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 176,16$  (s); 187,19; 188,35 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 229,18 (s, dimer ClPN).
3. <sup>31</sup>P-NMR (313 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 176,29$  (s); 187,27; 188,47 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 229,23 (s, dimer ClPN).
4. <sup>31</sup>P-NMR (318 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,44$ ; 188,59 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 229,32 (s, dimer ClPN).
5. <sup>31</sup>P-NMR (323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,57$ ; 188,69 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,65 (s, monomer ClPN); 229,34 (s, dimer ClPN).
6. <sup>31</sup>P-NMR (10 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,58$ ; 188,68 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,65 (s, monomer ClPN); 229,34 (s, dimer ClPN).
7. <sup>31</sup>P-NMR (20 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 188,67$  (s, NPCl<sub>2</sub>); 229,33 (s, dimer ClPN).
8. <sup>31</sup>P-NMR (30 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,46$ ; 188,65 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,57 (s, monomer ClPN); 229,30 (s, dimer ClPN).
9. <sup>31</sup>P-NMR (40 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,51$ ; 188,65 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,59 (s, monomer ClPN); 229,29 (s, dimer ClPN).
10. <sup>31</sup>P-NMR (50 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,45$ ; 188,65 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,56 (s, monomer ClPN); 229,28 (s, dimer ClPN).
11. <sup>31</sup>P-NMR (60 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,41$ ; 188,64 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,56 (s, monomer ClPN); 229,27 (s, dimer ClPN).
12. <sup>31</sup>P-NMR (70 min, 323 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,42$ ; 188,65 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,57 (s, monomer ClPN); 229,27 (s, dimer ClPN).
13. <sup>31</sup>P-NMR (Folgetag, 299 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (extern), 121,5 MHz):  $\delta = 187,14$ ; 188,09 (2s, NPCl<sub>2</sub>); 227,39 (s, monomer ClPN); 228,90 (s, dimer ClPN).

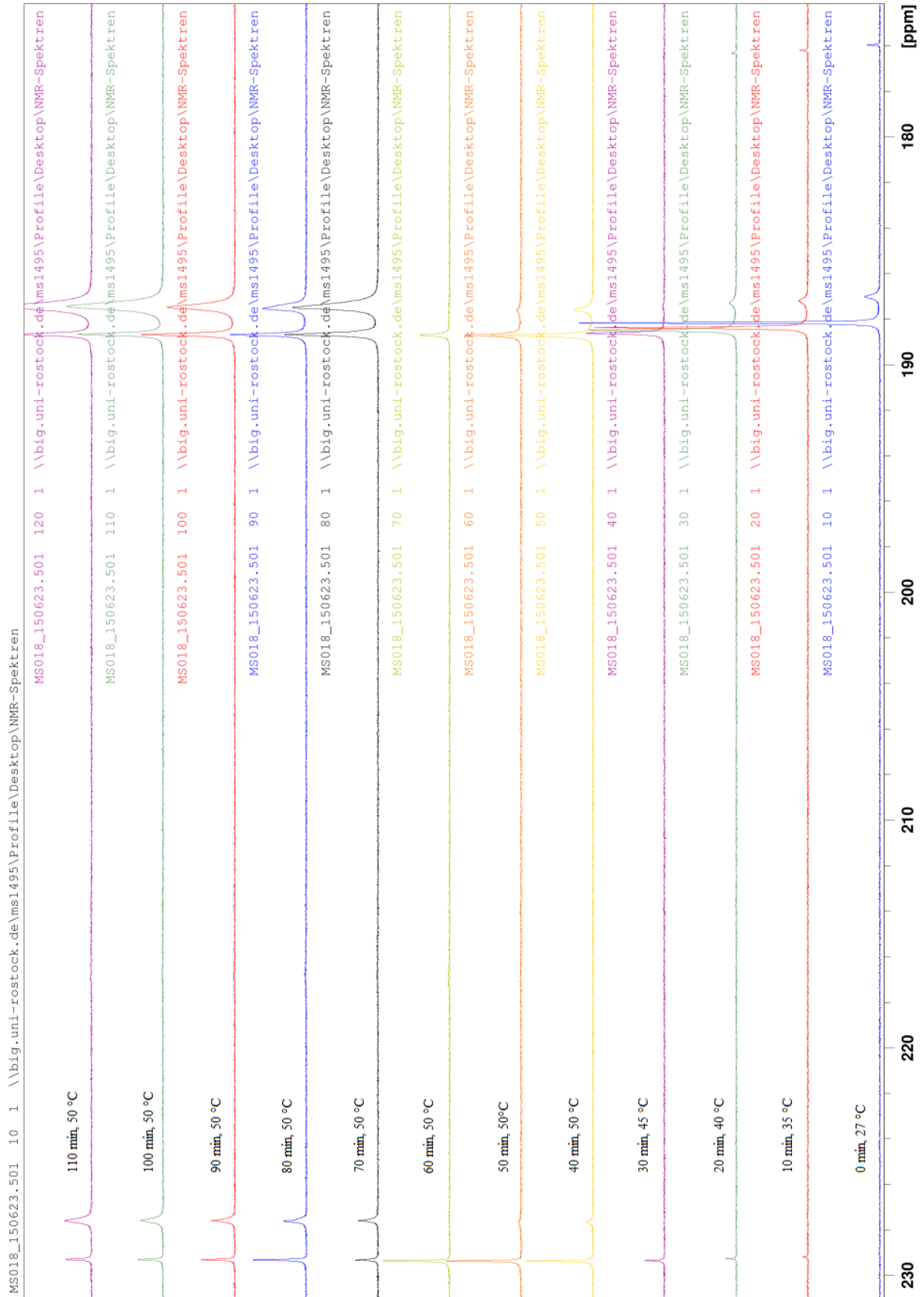


Abbildung 3:  $^{31}\text{P}$ -Spektren mit Temperaturverlauf.

## Diskussion

Erwartungsgemäß ähnelt der Reaktionsverlauf stark dem unter 3.1.5 beschriebenen. Die jeweils ersten Messungen erfolgten unter identischen Bedingungen. Die Spektren unterscheiden sich nicht. Da im Verlauf der weiteren Messungen die Temperatur erhöht wurde, ist ein leichter Temperaturshift zu beobachten. Die Signale sind bei 50°C um etwa 0,4 ppm weiter ins Tieffeld verschoben gegenüber der Messung bei Raumtemperatur.

Es bilden sich die auch oben beobachteten Signale. Die Reaktion erfolgt jedoch wesentlich schneller, was bei höherer Temperatur auch plausibel erscheint. Breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 150$  und 216 ppm konnten nach 40 min Reaktion bei 50°C beobachtet werden.

Es fällt auf, dass ein Signal vom Dimer detektiert wurde (Abbildung 2, Messung 2), bevor das Monomer im Spektrum erscheint (Abbildung 2, Messung 5). Das könnte an einer höheren Stabilität des Dimers liegen. Reagiert das Monomer mit hoher Geschwindigkeit bleibt seine Konzentration gering, sodass das Signal im Rauschen verschwindet. Außerdem wurde im Gegensatz zu der vorherigen Messung nicht vor jeder Messung geschüttelt, sondern nur vor der 1., 5., 8., 10., 11. und 12.. Da die Probe sich langsam entmischt, verändert sich der Anteil der Substanzen im Messbereich. Weil sich die Eduktphase über der IL bildet, sinkt die Konzentration der in der oberen Phase gelösten Stoffe im Verlauf der Reaktion. Da die Konzentration des Monomers jeweils nach dem Schütteln größer ist als vorher, ist von einem Mischungseffekt auszugehen. In ähnlicher Weise nimmt die Konzentration der solvatisierten Eduktmoleküle ab, bis durchmischt wird. Dies zeigt, dass keine stabile Mischung oder Solvatisierung der beiden Stoffe in größerem Maße zu Stande kommt. Wie die drei zuletzt aufgenommenen Spektren zeigen, werden jedoch vergleichbare Signale erhalten, wenn bei gleichbleibender Temperatur vor jeder Messung geschüttelt wird. Die Konzentration des Dimers ist hier etwa gleich der des Monomers. Auch wenn noch Edukt in der Probe enthalten ist, wurde die Messung abgebrochen, da keine weitere Veränderung festgestellt werden konnte. Ein am Folgetag bei Raumtemperatur aufgenommenes Spektrum zeigt dieselben Signale. Allerdings ist die Konzentration des Dimers wesentlich höher als die des Monomers.

## 3.2 Reaktionen in [BMIM]N<sub>3</sub>

### 3.2.1 Reaktion bei Raumtemperatur

#### Ergebnisse

Der Reaktionsansatz wurde nach dem unter Punkt drei beschriebenen Verfahren vorbereitet. Die IL ist orange und bei Raumtemperatur flüssig. Wie auch bei [BMIM]OTf beobachtet mischen sich Edukt und IL nicht.

Nach dem Ausschleusen und Sekurieren wurde der Ansatz unter Argon gerührt. Sofort setzte eine leichte Trübung ein. Nach kurzer Zeit konnte außerdem eine kräftige Gasentwicklung beobachtet werden, die zu Schaumbildung führte. Daraufhin entstand unter Hitzeentwicklung ein oranger Feststoff. Es lag keine flüssige Phase mehr vor. Daher herrschte zu dem Zeitpunkt auch keine Durchmischung. Um der Erhitzung entgegenzuwirken wurde das Schlenckrohr in ein Eisbad getaucht. Nach 15 min konnte keine Wärmeentwicklung mehr festgestellt werden. Das Bad wurde entfernt. Eine Stunde später wurde das Reaktionsgefäß evakuiert. Erneut trat kräftige Gasentwicklung ein, diesmal jedoch nicht verbunden mit einer Erhitzung. Unter anhaltender Blasenbildung entstand aus dem orangen Feststoff ein grauer Schaum, der mit zunehmender Reaktionszeit in sich zusammenfiel und sich gelblich verfärbte. Nach 80 min im Vakuum war die Gasentwicklung beendet. Das Produkt wurde durch dreimaliges Waschen mit warmem Acetonitril gereinigt und im Vakuum getrocknet. Ein weißes Pulver wurde erhalten. Aus der Waschlösung wurde im Vakuum das Lösemittel entfernt. Eine orange Flüssigkeit wurde erhalten, die nach einiger Zeit große, plattenartige, fast farblose Kristalle bildete.

#### Analytik

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 7 zusammen gefasst.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der EA des gewaschenen Produktes der Reaktion von **1** in [BMIM]N<sub>3</sub> bei RT.

| Atom | berechnet [%] |            | gefunden [%] |
|------|---------------|------------|--------------|
|      | PN            | TMS-P=N-Cl |              |
| C    | 0             | 23,46      | 29,67        |
| H    | 0             | 5,91       | 5,274        |
| N    | 31,14         | 9,12       | 25,712       |
| S    | 0             | 0          | 0,183        |

**NMR**, Probe aus Reaktionssumpf entnommen, **<sup>1</sup>H-NMR** (298 K, D<sub>3</sub>CCN 300,13 MHz):  $\delta = 0,02$  (s); 0,07 (s); 0,22 (s); 0,89 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,28 (m, 2H, Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,89 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 4,21 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,58 (d, 2H, NCHCHN); 9,67 (s, 1H, NCHN); **<sup>13</sup>C-NMR** (298 K, CD<sub>3</sub>CN, 75,48 MHz):  $\delta = 13,74$  (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19,99 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 32,70 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 36,69 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 50,07 (s, NCH<sub>3</sub>); 123,29, 124,57 (2s, NCHCHN); 138,31 (s, NCN); **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (298 K, CD<sub>3</sub>CN 59,62 MHz):  $\delta = 7,62$  (m, Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>); **<sup>31</sup>P-NMR** (298 K, CD<sub>3</sub>CN, 121,5 MHz): kein Signal.

**IR** (ATR, 25°C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 621 (m), 652 (m), 750 (s), 838 (s), 893 (m), 907 (m), 930 (m), 973 (m), 1158 (s), 1244 (m), 1371 (w), 1463 (w), 1567 (m), 1633 (w), 2015 (s), 2129 (s), 2874 (w), 2936 (w), 2961 (w), 3077 (w), 3144 (w), 3350 (w)

**MS** (EI, m/z > 10%): 39 (24), 40 (15), 41 (53), 42 (20) [N<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 43 (57), 44 (31), 54 (26), 55 (72), 56 (11), 68 (24), 69 (18), 73 (27), 81 (83), 82 (100), 83 (23), 84 (11), 95 (15), 96 (15), 97 (82), 98 (11), 124 (15) [BMIM -Me]<sup>+</sup>, 147 (19) [Me<sub>2</sub>Si NPNP]<sup>+</sup>, 169 (12).

**Raman**: Probe nicht Raman-aktiv

## Diskussion

Nachdem die Reaktion sich anfangs optisch ähnlich der Reaktionen in [BMIM]OTf verhielt, setzte bald eine heftige Reaktion unter starker Hitzeentwicklung und Verfestigung ein. Aus den analytischen Daten lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, welche Reaktion abgelaufen ist. Eine aus dem Reaktionssumpf genommene NMR-Probe zeigt kein Signal im <sup>31</sup>P-Spektrum. Es liegen also keine in Acetonitril löslichen Phosphorspezies vor. Das <sup>29</sup>Si-Spektrum weist ein kleines Signal bei der für Hexamethyldisiloxan charakteristischen chemischen Verschiebung<sup>[18]</sup> auf. Da weder Edukt noch Lösemittel sauerstoffhaltig sind muss Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff in den Reaktionskolben eingedrungen sein.

Die Elementaranalyse des gereinigten Polymers kann nicht nach der oben angewendeten Methode ausgewertet werden, da der Gehalt der Probe an IL nicht bestimmt werden kann. Eine Vernachlässigung ist nicht möglich, da eine erhebliche Konzentration zu erwarten ist. Der gemessene Kohlenstoffgehalt liegt deutlich über dem des Produktes der einfachen Eliminierung. Allerdings sind die Messwerte der Elementaranalyse wenig belastbar. Routinemäßig werden zwei Proben abgefüllt und unabhängig gemessen. Die beiden Messungen wiesen starke Abweichungen, insbesondere beim Stickstoffgehalt auf (21,36%, 25,71%). Trotz der ungenauen Messergebnisse ist davon auszugehen, dass die Eliminierung von TMSiCl nur zu einem geringen Teil abgelaufen ist. Um die Anwesenheit von TMS in der

Probe zu verifizieren wurde das Polymer in D<sub>2</sub>O zersetzt. Die Lösung wies je ein großes Signal im <sup>29</sup>Si ( $\delta = 19,30$  ppm) und <sup>31</sup>P-Spektrum ( $\delta = 2,27$  ppm) auf.

Eine große Anzahl an Signalen zeigt das Massenspektrum. Die Signale treten dabei in Gruppen benachbarter Massen-Ladungs-Verhältnisse auf. Größtenteils konnten die Fragmente nicht zugeordnet werden. Fragmente der IL treten jedoch auf.

Das IR-Spektrum des gewaschenen Polymers weist eine große Zahl an Banden auf. Erkennbar sind C-H-Streckschwingungen (2874 (w), 2936 (w), 2961 (w)) sowie CH<sub>2</sub> (1463 (w)) und CH<sub>3</sub> (1371 (w)) Deformationsschwingungen. Zudem wurde eine deutliche Azidbande detektiert (2129 (s)). Dagegen konnte keine für Siloxane charakteristische Resonanz gemessen werden. Somit zeigt die Messung, dass im Polymer sowohl Anion als auch Kation der IL enthalten sind. Die Spuren an Siloxan wurden hingegen beim Waschen abgetrennt.

Es lässt sich zusammenfassen, dass das Edukt vollständig umgesetzt wurde. Aus dem entstandenen Feststoff konnte das Lösemittel nicht vollständig abgetrennt werden. Auch die Eliminierungsreaktion lief nicht komplett ab.

### **3.2.2 Reaktion unter Kühlung (-20 °C bis -10 °C)**

#### **Ergebnisse**

Die unter 3.2.1 beschriebene Reaktion verlief heftig und unter Hitzeentwicklung. Um eine kontrollierte Reaktionsführung zu gewährleisten, wurde eine Reaktion unter Kühlung durchgeführt. Nach dem Vorbereiten des Ansatzes wie oben beschrieben wurde dieser schnellstmöglich ausgeschleust und in flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach der Sekurierung erfolgte die Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Bad bei -20°C. Da die Reaktanden innerhalb von 90 min nur wenig schmolzen wurde die Kühlung bei etwa -15°C fortgesetzt. Es bildeten sich langsam weiße Flocken und wenig orange Flüssigkeit unter geringfügiger Wärmeentwicklung. Der Rührfisch war weiterhin unbeweglich. Nach 4 h 20 min wurde auf -10°C erwärmt. Dies führte zu einer breiigen Konsistenz. 70 min später wurde das Reaktionsgefäß bei gleich bleibender Temperatur evakuiert. Dies führte sofort zu leichter Gasentwicklung. Nach einer Stunde im Vakuum wurde die Reaktion abgebrochen und das

Schlenckrohr über Nacht bei  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Argon gelagert. Am Folgetag wurde der Ansatz über einen Zeitraum von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt.

Der Feststoff wurde durch fünfmaliges Waschen mit 5 ml Acetonitril vom Lösemittel abgetrennt. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Erhaltene Masse: 102 mg.

Die Waschlösung wurde im Vakuum eingengt. Zurück blieb eine orange Flüssigkeit, die flache, plattenartige Kristalle bildete.

## Analytik

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 8 zusammen gefasst.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der EA des gewaschenen Produktes der Reaktion von **1** in  $[\text{BMIM}]\text{N}_3$  unter Kühlung.

| Atom | berechnet [%] |                 |           | gefunden [%] |
|------|---------------|-----------------|-----------|--------------|
|      | PN            | PN <sub>4</sub> | TMS-PN-Cl |              |
| C    | 0             | 0               | 23,46     | 21,37        |
| H    | 0             | 0               | 5,91      | 3,93         |
| N    | 31,14         | 64,40           | 9,12      | 31,01        |
| S    | 0             | 0               | 0         | 0            |

**NMR**, eingengte Spüllösung, **<sup>1</sup>H-NMR** (299 K, D<sub>3</sub>CCN 300,13 MHz):  $\delta = 0,90$  (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,28 (m, 2H, Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 1,81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,89 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 4,21 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,54 (d, 2H, NCHCHN); 9,62 (s, 1H, NCHN); **<sup>13</sup>C-NMR** (299 K, CD<sub>3</sub>CN, 75,48 MHz):  $\delta = 13,75$  (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 20,01 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 32,71 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 36,73 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 50,11 (s, NCH<sub>3</sub>); 123,27, 124,57 (2s, NCHCHN); 138,27 (s, NCN); **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (298 K, CD<sub>3</sub>CN 59,62 MHz): kein Signal; **<sup>31</sup>P-NMR** (299 K, CD<sub>3</sub>CN, 121,5 MHz): kein Signal.

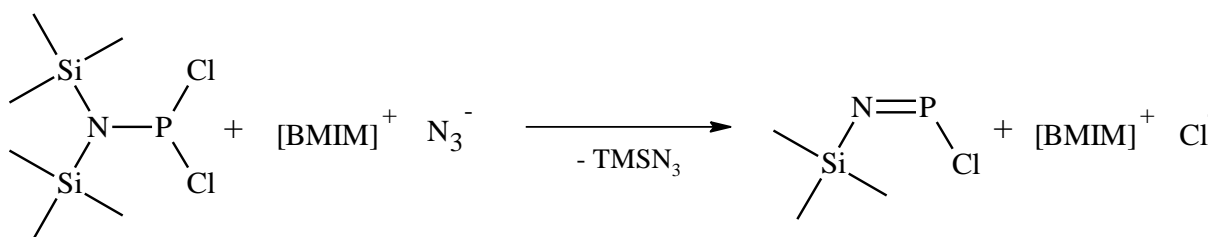
**IR** (ATR, 25°C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 746 (s), 838 (s), 892 (m), 931 (m), 927 (m), 1156 (m), 1454 (w), 1565 (w), 2027 (w), 2129 (m), 2875 (w), 2935 (w), 2960 (w).

**MS** (EI, m/z > 10%): 43 (38), 69 (56), 97 (17), 119 (21), 147 (26) [Me<sub>2</sub>Si NPNP]<sup>+</sup>, 150 (14), 169 (100), 285 (24), 313 (11), 335 (43), 501 (18).

## Diskussion

Das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt, dass die niedrigere Reaktionstemperatur eine Auswirkung auf die Zusammensetzung des Produktes hat. Die Werte der Einzelmessungen streuen wesentlich weniger als bei Reaktion 3.2.1. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt liegen jetzt unter dem für die einfache Eliminierung erwarteten Wert. Demnach muss teilweise ein zweites Äquivalent TMSCl eliminiert worden sein. Die NMR-Messung einer in D<sub>2</sub>O zersetzten Polymerprobe zeigt jedoch im <sup>29</sup>Si-Spektrum ein Signal. Demnach sind im Reaktionsprodukt noch TMS-Gruppen enthalten.

In den NMR-Spektren der eingeeengten Waschlösung sind nur Signale der IL sichtbar. <sup>29</sup>Si und <sup>31</sup>P-Spektrum weisen keine Signale auf. Da der Ausgangsstoff gut in Acetonitril löslich ist, kann somit von seinem vollständigen Umsatz ausgegangen werden. Außerdem sind im Gegensatz zum vorherigen Versuch keine Siloxan-Spezies detektiert worden. Auch optisch war keine Veränderung der IL gegenüber dem Versuchsbeginn erkennbar. Allerdings schieden sich im Kolben große, plattenartige Kristalle ab. Die Struktur von [BMIM]N<sub>3</sub> wurde bisher nicht mittels X-Ray gemessen und publiziert. Daher wurde ein Einkristall entnommen, und vermessen. Das Ergebnis zeigte jedoch, dass die Azid-Stellen im Kristall zu 88% mit Chlorid besetzt sind. Die im Kolben entstandenen Kristalle sind demnach größtenteils [BMIM]Cl, welches bei 70°C schmilzt<sup>[12]</sup>. In einer Metathesereaktion wurde TMSN<sub>3</sub> gebildet, und gasförmig abgetrennt. [BMIM]Cl bleibt zurück (vgl. Schema 9).



**Schema 9:** Metathesereaktion.

Das Massenspektrum des gewaschenen Polymers ist gegenüber der vorherigen Messung wesentlich übersichtlicher. Es wurden zudem größere Fragmente detektiert, was für polymere Eigenschaften des Feststoffs spricht.

Auch das IR-Spektrum zeigt weniger Banden. Dennoch sind CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> Deformations- und Streckschwingungen sowie eine deutliche Azidbande erkennbar.

Das in dieser Reaktion gebildete Polymer ist weniger verunreinigt als das der vorherigen Reaktion. Massenspektrum und IR zeigen weniger kleine Signale, die nicht zugeordnet

werden können. Trotz gründlicherem Waschvorgang ist jedoch vermutlich [BMIM]N<sub>3</sub> enthalten, wie insbesondere das IR-Spektrum zeigt. Die Eliminierungsreaktion ist, wie die Elementaranalyse verdeutlicht nicht vollständig abgelaufen. Es konnte allerdings eine Verbesserung gegenüber der vorherigen Reaktion erzielt werden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es ein Polymer oder Oligomere zu synthetisieren, die nur aus Phosphor und Stickstoff bestehen. Zu diesem Zweck wurde die Eliminierung von TMSCl aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$  (**1**) in ionischen Flüssigkeiten untersucht, unter Variation von Reaktionsdauer, Temperatur und IL als Lösemittel. Dabei gelang es nicht, die gewünschten reinen PN-Verbindungen herzustellen. Dennoch konnte ein Fortschritt gegenüber dem vorherigen Kenntnisstand erzielt werden. Es gelang, die Stöchiometrie des gemischten, polymeren Produktes der Reaktion abzuschätzen. Dabei zeigte sich, dass die gewünschte PN-Spezies im Reaktionsprodukt enthalten ist.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung legen die Präsenz von Intermediaten (TMS-N=P-Cl (**2a**),  $(\text{TMSNPCl})_2$  (**2b**)) nahe. Diese konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Unterstützt wird diese These jedoch durch DFT-Simulationen. Die Moleküle sind zwar teilweise literaturbekannt, konnten jedoch noch nicht unter milden Bedingungen beobachtet werden. Unklar ist die Rolle der Bildung dieser Stoffe in der Reaktion. Einerseits kann es sich um eine Nebenreaktion handeln, andererseits könnte die Aufklärung des Mechanismus der Polymerbildung gelungen sein. Da die Synthese von **2a** literaturbekannt ist, könnte seine Rolle in der Reaktion durch weitere Experimente untersucht werden, in denen es als Edukt eingesetzt wird. Nicht bekannt ist dagegen **2b**. Von Interesse ist daher seine Isolierung und Charakterisierung.

Einen deutlichen Einfluss auf den Ablauf der Reaktionen hatte die verwendete IL. Die Bildung von **2a** und **2b** konnte nur in [BMIM]OTf beobachtet werden. In [BMIM]N<sub>3</sub> lief dagegen eine heftige Reaktion ab, bei der Trimethylsilylazid gebildet wurde. Auch wenn hier weniger Informationen über die Zusammensetzung des Polymers gewonnen werden konnten, so lässt sich doch sagen, dass in [BMIM]OTf ein höherer Grad der Eliminierung erzielt werden konnte. Von entscheidender Bedeutung war dabei die Reaktionszeit im dynamischen Vakuum.

Die Reaktion unter Einsatz von [BMIM]N<sub>3</sub> hat jedoch gezeigt, dass es durch die Wahl des Lösemittels möglich ist, die Fluchtgruppe in einer Folgereaktion umzusetzen. Eine Verbesserung der Reaktion unter Anwendung dieses Verhaltens könnte erzielt werden durch den Einsatz einer besonders niedrig schmelzenden IL, die eine thermodynamisch günstige, und leicht flüchtige Fluchtgruppe anbietet.

## 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 hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 9)<sup>[19]</sup>. Dichlormethan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde analog zu einer Literaturvorschrift<sup>[19]</sup> gereinigt und erst über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, dann über CaH<sub>2</sub> getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran(thf), Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) und Toluol (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) 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 9:** Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

| Substanz  | Herkunft                         | Reinigung                                     |
|---|----------------------------------|---|
| <i>n</i> -Butyllithium<br>(2.5M in <i>n</i> -Hexan) | Acros                            | -   |
| Hexamethyldisilazan                                 | Merck                            | destilliert                                   |
| PCl <sub>3</sub>                                    | Merck                            | destilliert                                   |
| [BMIM]OTf   | io-li-Tec                        | im Vakuum ausgeheizt                          |
| d <sub>6</sub> -Benzol                              | Aldrich                          | Über Na getrocknet; destilliert               |
| d <sub>3</sub> -CD <sub>3</sub> CN                  | Aldrich                          | über CaH <sub>2</sub> getrocknet; destilliert |
| [BMIM]N <sub>3</sub>                                | von M.Sc. S. Arlt bereitgestellt |   |

### 5.2 Analysenmethoden

#### Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (AlfaAesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während

der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)<sup>[20]</sup> gelöst und durch full-matrix least squares Prozeduren (*SHELXL-97*)<sup>[21]</sup> verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*)<sup>[22]</sup>. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

### **NMR-Spektroskopie**

<sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H-, <sup>29</sup>Si-, <sup>29</sup>Si-INEPT- und <sup>31</sup>P-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: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128,39 ppm, CD<sub>3</sub>CN: 1,39 ppm; <sup>1</sup>H-NMR: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 7,16, CD<sub>3</sub>CN: 1,94 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 entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 HoribaJobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1  $\mu\text{m}$ ) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

### **Elementaranalyse**

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

### 5.3 DFT-Rechnungen

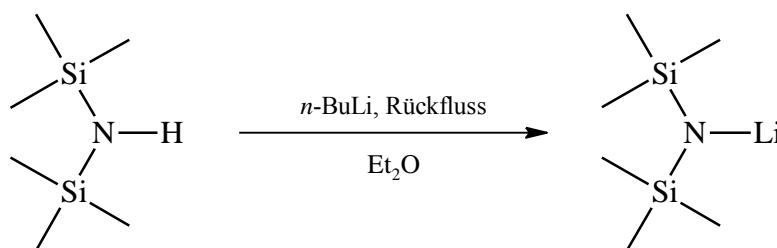
Für die Berechnungen wurde das PBE1PBE Funktional verwendet, mit dem Pople-Basissatz 6-31g(d) als Basissatz. Dieses Funktional wird vielfach verwendet, was zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Der verwendete Basissatz erlaubt kurze Rechenzeiten bei hinreichender Genauigkeit.

### 5.4 Darstellung von Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (1)

1 wird in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

#### 5.4.1 Synthese von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

Zunächst wird  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  synthetisiert.



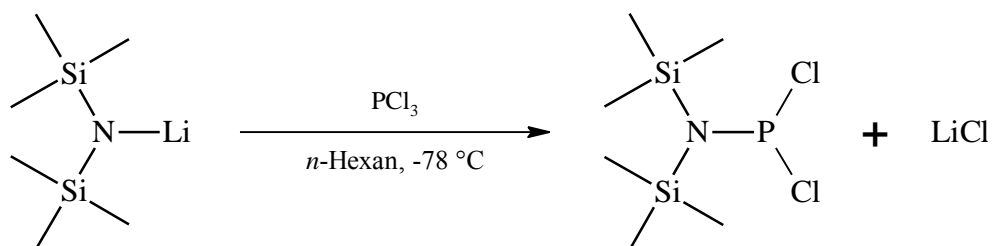
**Schema 10:** Synthese von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid.

Nach einer Literaturvorschrift<sup>[1]</sup> werden 32 ml (0,156 mol) destilliertes Hexamethyldisilazan gelöst in 70 ml Ether in einem Kolben vorgelegt. Es wird die äquimolare Menge  $n\text{-BuLi}$ , gelöst in  $n\text{-Hexan}$  langsam zugetropft. Dabei fällt ein weißer, feinpulvriger Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Es bildete sich ein leicht gelbliches Pulver. Das Produkt wurde im Vakuum bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  destilliert. Es wurden 24,36 g Etherat erhalten. Aus der Integration der NMR-Daten geht hervor, dass 0,58 mol Ether in einem mol Lithium-bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan enthalten sind. Demnach wurden 19,38 g (79,6%) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (298,2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300,13 MHz):  $\delta = 0,25$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,94 (t, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,41 (q, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (298,2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75,48 MHz):  $\delta = 5,99$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 14,40 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 64,30 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (298,2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59,62 MHz):  $\delta = -11,09$  (m,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ).

## 5.4.2 Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (1)

Das in 3.1.1 erhaltene Hexamethyldisilazyl-Lithium Etherat wird mit Phosphortrichlorid zu **1** umgesetzt.



**Schema 11:** Synthese von Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (**1**).

Wie aus der Literatur<sup>[1]</sup> bekannt wird eine Lösung von 91 mmol  $\text{PCl}_3$  in 30 ml n-Hexan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die äquimolare Menge Hexamethyldisilazyl-Lithium gelöst in 105 ml n-Hexan wird zugetropft. Der Ansatz wird über einen Zeitraum von einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich eine leicht gelbliche Suspension. Der Niederschlag wird mittels einer G3-Fritte abgetrennt und mehrfach gewaschen. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum eingeeengt und destilliert. Bei einem Druck von maximal  $10^{-3}$  Pa siedete der Stoff bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurden 6,8 g **1** erhalten (28,4 %)\*. Die klare Flüssigkeit wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  in der Dunkelheit gelagert.

Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie zeigte, dass unmittelbar nach der Synthese des Stoffes bereits in geringem Maße  $\text{TMSCl}$ -Eliminierung eingetreten war.

**$^1\text{H-NMR}$**  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300,13 MHz):  $\delta = 0,20$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75,48 MHz):  $\delta = 1,37$  (d,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (299 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59,62 MHz):  $\delta = 13,26$  (m,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ );  $\delta = 30,15$  (m,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ );  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121,5 MHz):  $\delta = 187,34$  (s,  $\text{Cl}_2\text{PN}$ ).

\*In der Literaturvorschrift werden 78,2% Ausbeute berichtet. Durch einen handwerklichen Fehler bei der Durchführung wurde eine geringere Ausbeute erzielt.

## 6. Quellenverzeichnis

- [1] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Science* **2014**, 5, 1064-1073.
- [2] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew.Chem.* **2012**, 124, 6345-6349.
- [3] A. Velian , C. C. Cummins, *J. am .Chem. Soc.* **2012**, 134, 13978-13981.
- [4] M. F. Hertrich, Untersuchungen zur Thermolyse von N,N-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan, Universität Rostock, **2015**.
- [5] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus*, CRC Press, Boca Raton (Florida, USA), **2013**.
- [6] A. Villinger , Darstellung und Charakterisierung neuer niedrig koordinierender, binärer Pniktogen- Stickstoff Verbindungen, Masterarbeit, Universität Rostock, **2008**.
- [7] A. Michaelis, *Ann. D. Chem.* **1903**, 326, 129-258.
- [8] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, C3-C6.
- [9] C. Hering, Synthese und Charakterisierung von niedrig-koordinierten Stickstoff-Pniktogen-Verbindungen, Universität Rostock, **2014**.
- [10] C. L. Hussey, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1763-1772.
- [11] J. S. Wilkes, J. A. Levisky A Joseph, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg.Chem.* **1982**, 21, 1263-1264.
- [12] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974-4975.
- [13] A. Hinz, Reaktionen von Übergangsmetallsalzen mit ionischen Flüssigkeiten, Universität Rostock, **2012**.
- [14] A. Villinger , P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236-1238.
- [15] K. Huynh, E. Rivard, W. LeBlanc, V. Blackstone, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg.Chem.* **2006**, 45, 7922-7928.
- [16] C. Hering, A. Villinger , A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6241-6245, supporting information.
- [17] K. A. Chernyshev, L. I. Larina, E. A. Chirkina, L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, **2012**, 50, 120-127.
- [18] M. Rohde, L. O. Müller, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem Eur Jour.*, **2014**, 20, 1218-1222, miscellaneous information.
- [19] 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**.

- [20] G. M.Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [21] G. M.Sheldrick, *SHELXL-97: Progrm for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [22] G. M.Sheldrick, *SADABS.Version 2*.University of Göttingen, Germany **2004**.