

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung von chlorierten Triphosphazanen

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Tim Suhrbier, geb. am 21.10.1992 in Ribnitz-Damgarten

Rostock, 24.08.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2016 bis August 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. Jonas Bresien

ERKLÄRUNG

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

Rostock, 24.08.2016

.....
Tim Suhrbier

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn **Professor Dr. Axel Schulz** für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der Arbeitsmittel, sowie auch für die Vergabe des vielversprechenden Themas. Weiterhin danke ich ihm sowohl für stets spannende und lehrreiche Schauvorlesungen in den ersten beiden Semestern, als auch für die Vorlesung zu elementarorganischen Verbindungen, welche letztlich den Weg zu dieser Arbeit ebnete. Darüber hinaus sei Herrn Professor Dr. Axel Schulz für sein generelles Engagement für die Chemie in Rostock gedankt.

Ebenso möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn **Dr. Jonas Bresien** bedanken, ohne den diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Sei es die Einführung in die Arbeitstechnik, die Bedienung verschiedenster Geräte, die Auswertung von analytischen Daten oder auch Überlegungen zur Versuchsoptimierung, Jonas stand stets als Ansprechpartner zur Verfügung. Auch danke ich ihm für die aufgebrachte Geduld bei der Erklärung von Sachverhalten, sowie die Aufnahme von IR- und Raman-Spektren und die Strukturlösung von Einkristallen. Selbstverständlich bedanke ich mich gleichfalls für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke weiterhin Herrn **M.Sc. René Labbow**, Herrn **M.Sc. Max Thomas**, Herrn **B.Sc. Kirill Faust** und Herrn **Paul Felgenhauer** für die entspannte Laboratmosphäre, Hilfsbereitschaft und Ratschläge im Laboralltag.

Zusätzlich bedanke ich mich bei der analytischen Abteilung: Frau **Isabel Schicht** und Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die Einkristallröntgenstrukturanalysen, Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Alice Voss** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau **Sigrun Roßmeisl & Frau Dr. Christine Fischer** für die Aufnahme und Bearbeitung von Massenspektren, sowie auch Frau **Petra Duncker** und Frau **Astrid Lehmann** für die Elementaranalysen.

Mein Dank gilt auch meinen Freunden, meiner Familie und meinen Kommilitonen, die mir im Verlauf des Studiums helfend zur Seite standen. Hierbei danke ich insbesondere Frau **Jennifer Kuziola**.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Cyclotriphosphazan mit dreiwertigem Phosphor synthetisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, sowie NMR- und Schwingungsspektroskopie analysiert.

Zusätzlich konnte die Kristallstruktur des offenkettigen Isomers und einer lithiierten Ausgangsverbindung aufgeklärt werden. Alle Edukte und Produkte des gewählten Synthesewegs wurden mithilfe verschiedener Analysemethoden charakterisiert und verifiziert. Zum Vergleich für die experimentelle Analytik dienten zuvor durch DFT-Methoden berechnete Strukturdaten. Desweiteren wurde der Zerfall eines PCl_2 -substituierten Aminodiphosphens in Benzen verfolgt und reaktionskinetisch näher untersucht.

Summary

In the course of this work, a cyclotriphosphazane containing trivalent phosphorus was synthesized for the first time and subsequently analyzed by single crystal X-ray diffraction, as well as NMR and vibrational spectroscopy.

Additionally, the crystal structure of the open-chain isomer and a lithium substituted precursor could be determined. All starting materials and products employed for this synthetic route were fully characterized and verified by various analytic methods. As a means of comparison, structural data was obtained through DFT computations. Furthermore, the decomposition of a PCl_2 substituted aminodiphosphene in benzene was monitored and examined more thoroughly, regarding its kinetic properties.

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung und Motivation.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Bisheriger Kenntnisstand.....	2
2.2 Das Cyclotetraphosphan $[\text{CIP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$	2
2.3 Das Cyclodiphosphadiazan $[\text{CIP}(\mu\text{-NMes}^*)]_2$	6
3 Ergebnisse und Diskussion.....	9
3.1 Darstellung und Charakterisierung von N–P-Verbindungen.....	9
3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Mes^*NPCl	10
3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{H})\text{Mes}^*$	14
3.1.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$	18
3.1.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{ Et}_2\text{O}$	24
3.1.5 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$	27
3.1.6 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl})_2\text{NMes}^*]$	32
3.2 Zerfall von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in Benzen.....	40
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	45
5 Experimenteller Teil.....	46
5.1 Arbeitstechnik.....	46
5.2. Analysemethoden.....	48
5.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	48
5.2.2 NMR-Spektroskopie.....	48
5.2.3 Schwingungsspektroskopie.....	49
5.2.4 Elementaranalyse.....	49
5.2.5 DSC und Schmelzpunktbestimmung.....	49
5.2.6 Massenspektrometrie.....	49
5.3 Synthesen und analytische Daten.....	50

5.3.1	Darstellung von Mes*NPCl.....	50
5.3.2	Darstellung von Mes*PPN(H)Mes*.....	51
5.3.3	Darstellung von [Li][Mes*PPNMes*] • 3.5 THF.....	52
5.3.4	Darstellung von [Li][Mes*PPNMes*] • x Et ₂ O.....	53
5.3.5	Darstellung von Mes*PPN(PCI ₂)Mes*.....	54
5.3.6	Darstellung von [Mes*P(μ -PCI ₂) ₂ NMes*].....	55
5.4	Verwendete Software.....	57
5.4.1	Details zu den Computerrechnungen.....	57
5.4.2	Graphische Darstellungen.....	57
6	Anhang.....	60
6.1	Strukturdaten.....	60
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	66
6.3	Schemataverzeichnis.....	68
6.4	Tabellenverzeichnis.....	69
6.5	Literaturverzeichnis.....	69

Verwendete Abkürzungen

arom.	aromatisch	kov.	kovalent
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen	m	<i>medium</i> (IR)
Bu	Butyl	<i>m</i>	<i>meta</i>
ber.	berechnet	<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
Cp	Cyclopentadienyl	Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
d	Dublett (NMR)	MO	Molekülorbital
δ	chemische Verschiebung (NMR)	MS	Massenspektrometrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NBO	<i>natural bond orbital</i> (dt. natürliches Bindungsorbital)
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	NLMO	<i>natural localized molecular orbital</i> (dt. natürliches lokalisiertes Molekülorbital)
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (dt. Kernspinresonanz)
DMB	2,3-Dimethyl-1,3-butadien	<i>o</i>	<i>ortho</i>
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (dt. dynamische Differenzkalorimetrie)	<i>p</i>	<i>para</i>
EI	Elektronenstoßionisation	Ph	Phenyl
ELF	<i>electron localization function</i> (dt. Elektronenlokalisierungsfunktion)	q	Quartett (NMR)
Et	Ethyl	R	organischer Rest
<i>et al.</i>	<i>et alii / et aliae</i> (dt. und andere)	rel.	relativ
exp.	experimentell	RT	Raumtemperatur
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (dt. höchstes besetztes Molekülorbital)	s	<i>strong</i> (IR)
IR	Infrarot	t	Triplett (NMR)
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)	<i>t</i>	tertiär
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante	Ter	2,6-Bis-(1,3,5-trimethylphenyl)phenyl

<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vdW	van der Waals
vs	<i>very strong</i> (IR)
w	<i>weak</i> (IR)

Maßeinheiten

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung
elektrische Ladung	e	Elementarladung	$1 e = 1.6021766208 \cdot 10^{-19} C$
Energie	kJ	Kilojoule	$1 kJ = 10^3 \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 Hz = 1 s^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 Å = 10^{-10} m$
Masse	g	Gramm	$1 g = 10^{-3} kg$
	mg	Milligramm	$1 mg = 10^{-6} kg$
Volumen	L	Liter	$1 L = 10^{-3} m^3$
	mL	Milliliter	$1 mL = 10^{-6} m^3$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 cm^{-1} = 10^2 m^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 h = 3.6 \cdot 10^3 s$
	min	Minute	$1 min = 60 s$

1 Zielsetzung und Motivation

Viergliedrige Stickstoff-Phosphor-Ringverbindungen mit variierender Zusammensetzung und sterisch anspruchsvollen Resten ($R = \text{Mes}^*$, Ter) wurden bereits intensiv untersucht und charakterisiert.^[1] So kann hierbei zwischen homoatomaren und heteroatomaren cyclischen Systemen unterschieden werden.

Cyclotetraphosphane des Typs $[\text{RP}]_4$ sind häufige Produkte bei der Arbeit mit Diphosphenen, da sie durch Dimerisierung in Form einer [2+2]-Cycloaddition gebildet werden können.^[2] Das Tetraphosphabicyclobutan $\text{R}[\text{P}_4]\text{R}$, welches sich aufgrund einer transannularen P–P-Bindung im Phosphor-Grundgerüst strukturell zwischen dem erwähnten Cyclotetraphosphan und weißem Phosphor befindet, wurde 1982 erstmals von Niecke, Rüger und Krebs synthetisiert.^[3]

Die Synthese von Cyclodiphosphadiazanen reicht bereits bis in das Jahr 1894 zurück, wobei dort noch von einer monomeren Struktur ausgegangen wurde.^[4] Eine Dimerisierung von Iminophosphanen des Typs $\text{R}-\text{N}=\text{P}-\text{X}$ findet bei Verwendung bestimmter Reste R (bspw. R = Dipp, Ter) und geeigneter Substituenten X (bspw. X = Cl) bereits unter milden Bedingungen statt.^[5,6]

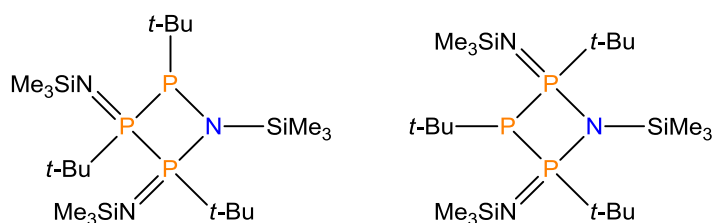
Cyclotriphosphazane, welche dem Namen entsprechend ein aus drei dreibindigen Phosphor-Atomen und einem Stickstoff-Atom konstituiertes Grundgerüst aufweisen, stellen den logischen Übergang zwischen den erwähnten viergliedrigen Ringsystemen dar. Verbindungen dieses Typs repräsentieren jedoch ein noch wenig erforschtes Feld.

Ziel dieser Arbeit war es nun, erstmals ein Cyclotriphosphazan mit dreibindigem Phosphor zu synthetisieren und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, Schwingungsspektroskopie und NMR-Spektroskopie vollständig zu charakterisieren.

2 Einleitung

2.1 Bisheriger Kenntnisstand

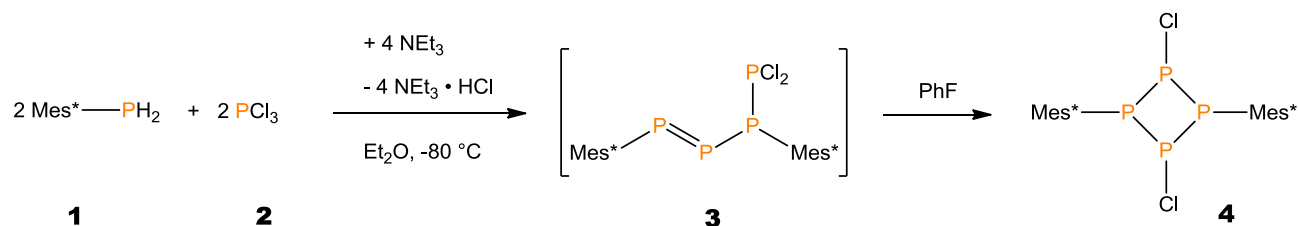
Cyclotriphosphazane verkörpern ein bislang weitestgehend unerforschtes Themengebiet. So existieren lediglich Publikationen zur Synthese und Charakterisierung eines *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-substituierten viergliedrigen Rings durch Niecke, Rüger und Krebs^[8], sowie zu NMR-Untersuchungen desselben Ringsystems.^[7] Jedoch ist hierbei zu beachten, dass sich diese Veröffentlichungen auf fünfwertigen Phosphor beschränken (siehe Schema 1). Die dreibindigen Ringsysteme stellen hier noch ein Novum dar. Darüber hinaus gibt es Veröffentlichungen, welche verschiedene tricyclische Systeme thematisieren. Diese sollen an dieser Stelle jedoch nicht weiter besprochen werden.



Schema 1. Literaturbekannte Cyclotriphosphazane, welche aus nur einem Ringsystem bestehen.

2.2 Das Cyclotetraphosphan $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$

Das mit dem sterisch anspruchsvollen Rest Mes^* substituierte Dichlorocyclotetraphosphan wurde erstmals im Jahr 2014 im Arbeitskreis Schulz synthetisiert und vollständig charakterisiert.^[9] Hierbei wurde das entsprechende Phosphan **1** mit Phosphortrichlorid **2**, in Anwesenheit eines tertiären Amins zur baseninduzierten HCl-Eliminierung, bei tiefen Temperaturen umgesetzt (siehe Schema 2).



Schema 2. Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$.^[9]

Zunächst wird intermediär ein Tetraphosphen **3** gebildet, welches in polaren Lösungsmitteln wie Fluorbenzen bei Raumtemperatur zum gewünschten Cyclus **4** isomerisiert. Bei der Kristallisation aus einer gesättigten PhF-Lösung werden farblose Kristalle erhalten, die, je nach Konzentration der Lösung, sowohl in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, als auch in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ in Form des Fluorbenzen-Solvats vorliegen können.

Diese verschiedenen Strukturen unterscheiden sich hauptsächlich im Faltwinkel des P_4 -Grundkörpers. Dieser beträgt bei der Raumgruppe $P2_1/c$ 120° , bei $P\bar{1}$ 139° und beim Solvat 143° .^[9] Der über DFT-Methoden berechnete Wert für die Gasphase beträgt 133° . Die Abweichung lässt sich durch Packungseffekte der Moleküle im Festkörper erklären.

Einer der Mes*-Reste weist eine Drehung bezogen auf die P–C-Achse auf, wie in Abbildung 1 dargestellt ist.

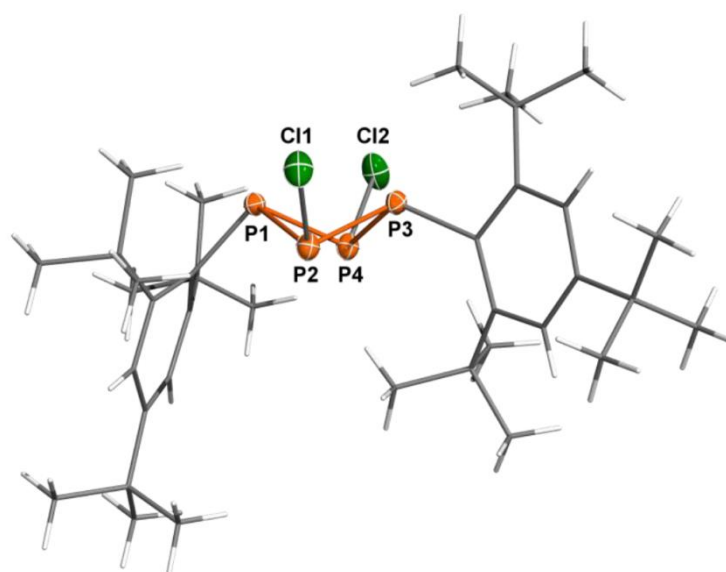


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**4**) mit der Raumgruppe $P2_1/c$ im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Die Mes*-Reste sind für bessere Übersichtlichkeit als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): P1–P2 2.273(1), P1–P4 2.260(1), P2–P3 2.191(1), P3–P4 2.203(1).^[22]

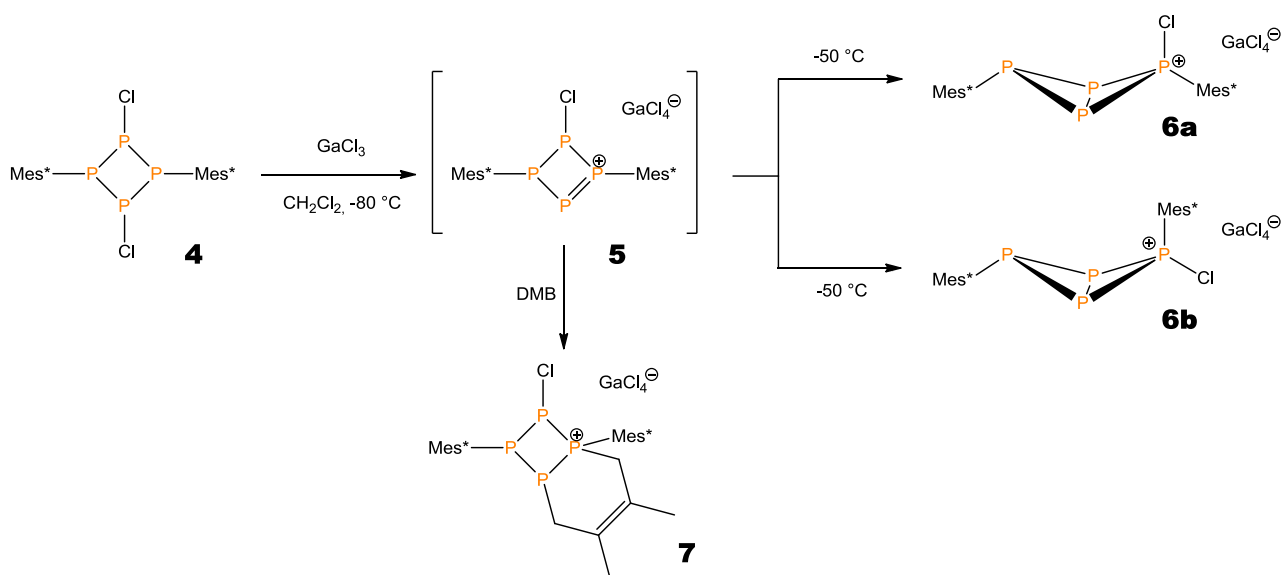
Diese Drehung resultiert aus repulsiven Kräften zwischen den *o*-*tert*-Butyl-Gruppen und den Chlor-Atomen. Vergleicht man die P–P-Bindungslängen in Verbindung **4** mit der Summe der kovalenten Radien in einer P–P-Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{PP}) = 2.22 \text{ \AA}$)^[10], so weichen diese jeweils paarweise davon ab. Die Bindungen P1–P2 und P1–P4 sind durchschnittlich etwa 3.2 % länger als die Bindungen P2–P3 und P3–P4.

Dies ist in der Drehung des Mes*-Restes am P3-Atom begründet, da hierdurch die beiden Chlor-Atome näher zu selbigem Atom gebeugt sind und durch Wechselwirkung zu einer Bindungsverkürzung führen.

^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein A_2X_2 -Spinsystem, welches aufgrund der magnetischen Inäquivalenz der Atome P1 und P3 jedoch nicht für die in Abbildung 1 gezeigte Struktur Gültigkeit hat.

Vielmehr resultiert dieses Spinsystem aus der Dynamik des Moleküls, da die Mes*-Reste bei Raumtemperatur einer freien Rotation bezogen auf die P–C-Achse unterliegen. Diese Bewegungen führen in NMR-Spektren zu einer Signalverbreiterung, was sich auch in dem Triplett, welches den Atomen P1 und P3 zugeordnet werden kann, experimentell wiederfinden lässt. Dieses Signal sollte aufgrund der elektronischen Abschirmung durch die Mes*-Reste in den Hochfeldbereich verschoben sein. In der Tat lässt sich das Triplett bei einer chemischen Verschiebung von -8.1 ppm finden.^[9] Aufgrund der wesentlich elektronegativeren Chlor-Substituenten und der damit geringen Abschirmung ist das Triplett-Signal von P2 und P4 im Tieffeldbereich bei 131.3 ppm zu finden.

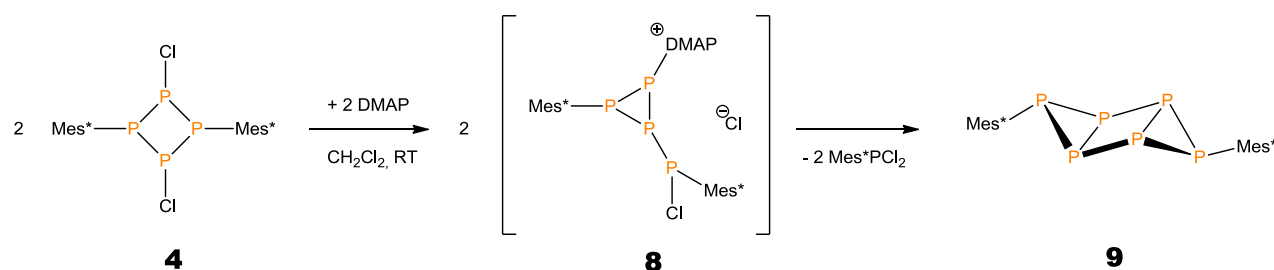
Die Reaktion des Cyclotetraphosphans **4** mit Lewis-Säuren wie GaCl_3 führt zu einem hochreaktiven Intermediat **5**, welches sich bei -50 °C zu einem kationischen Bicyclus **6a/6b** umlagert. Das Auftreten des Intermediats konnte mithilfe von *in situ*-NMR-Spektroskopie und dem Abfangen der Spezies mit Dimethylbutadien nachgewiesen werden (Schema 3).^[11]



Schema 3. Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit GaCl_3 und Reaktion des Intermediats mit DMB.

Während **5** im Ringsystem eine nahezu planare Struktur aufweist, nehmen das *exo-exo*-Konformer **6a** und das *endo-exo*-Konformer **6b** eine Faltstruktur an. Diese Reaktionsprodukte zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Stunden.^[11] Da zwischen Anion und Kation nur relativ große Abstände auftreten, ist allein eine elektrostatische Wechselwirkung entscheidend.

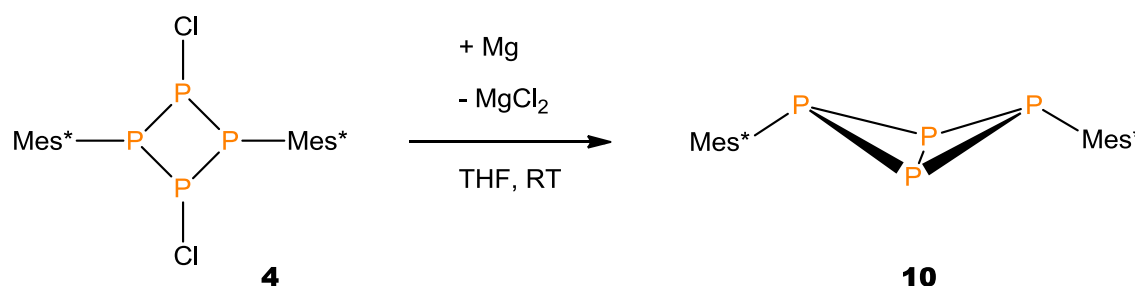
Setzt man **4** mit der Lewis-Base DMAP um, so bildet sich ein tricyclisches Hexaphosphan **9** aus (siehe Schema 4).^[12]



Schema 4. Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit DMAP und abschließende Abspaltung von Mes^*PCl_2 .

Dieses System liegt im Festkörper mit zwei transannularen P–P-Bindungen in einer Sesselkonformation vor. Durch DFT-Rechnungen konnte ermittelt werden, dass der große sterische Anspruch der Mes^* -Reste diese ungewöhnliche Bindungssituation stabilisiert.^[12] Dieser Effekt macht sich auch darin bemerkbar, dass die Verbindung selbst an Luft stabil ist. Interessanterweise reagiert das Cyclotetraphosphan **4** jedoch nicht mit anderen Lewis-Basen wie PPh_3 oder TMEDA.

Bei der Reduktion von **4** mithilfe von Magnesium entsteht letztendlich selektiv ein viergliedriger *exo-exo*-Bicyclus **10**, wie man Schema 5 entnehmen kann.^[13]

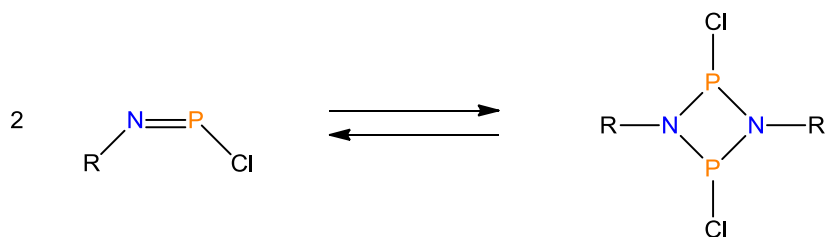


Schema 5. Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit Mg.

Auch hier bildet sich aufgrund der elektronischen Wechselwirkung zwischen den unsubstituierten P-Atomen eine transannulare Bindung aus.

2.3 Das Cyclodiphosphadiazan [CIP(μ -NMes*)]₂

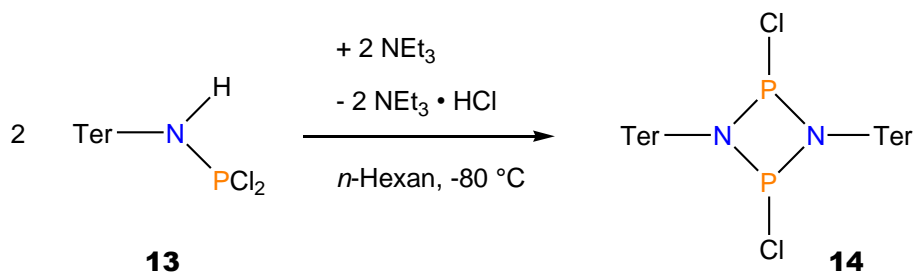
Wie bereits eingangs erwähnt, können bestimmte Iminophosphane zu cyclischen Diphosphadiazanen isomerisieren, wie in Schema 6 aufgezeigt wird.



Schema 6. Isomerisierungsgleichgewicht zwischen dem Iminophosphan-Monomer und dem entsprechenden Dimer.

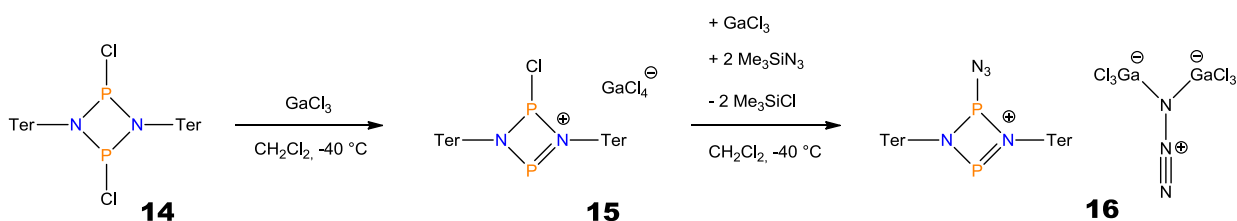
Für R = Mes* gilt jedoch, dass dieser Rest mit seinem vergleichsweise hohen Kegelöffnungswinkel für hohe Abstoßungskräfte zwischen den Ringsubstituenten sorgt, wodurch das Monomer in der festen Phase eine energetisch günstigere Struktur darstellt. Der Dimerisierungsprozess ist demnach für diese Verbindung ein endergoner Vorgang ($\Delta G_{298} = 110.6$ kJ/mol), wodurch der Ring bis dato nicht experimentell zugänglich war.^[6]

Das Monomer **12** stellt derzeit auch das einzige stabile Chloriminophosphan dar. Die Synthese erfolgt analog zu Schema 2 durch baseninduzierte HCl-Eliminierung, wobei hier vom entsprechenden Mes*-substituierten Amin **11** und nicht vom Phosphan ausgegangen wird (vgl. Schema 12, Seite 10). Aufgrund der Tatsache, dass das hier besprochene Cyclodiphosphadiazan noch nicht synthetisiert werden konnte, lassen sich auch keine Aussagen über dessen Reaktivität gegenüber Reduktion und Lewis-Säuren oder Lewis-Basen treffen. Es existieren jedoch Ringsysteme mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten, bspw. R = Ter. Dieses kann zum Beispiel ausgehend vom PCl₂-substituierten Terphenylamin durch HCl-Eliminierung synthetisiert werden (Schema 7).^[14]



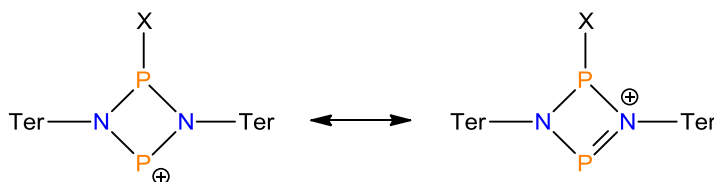
Schema 7. Synthese von [CIP(μ -NTer)]₂ durch baseninduzierte HCl-Eliminierung.

Verbindung **14** ist bei Raumtemperatur für mehrere Tage stabil in Dichlormethan. Die Reaktion mit GaCl_3 führt analog zu Schema 3 zum isolierbaren Tetrachloridogallat-Salz **15**, welches im Anschluss mit einem weiteren Äquivalent der Lewis-Säure und zwei Äquivalenten von Me_3SiN_3 zu einem cyclischen Phosphorazid reagieren kann (Schema 8).^[14]



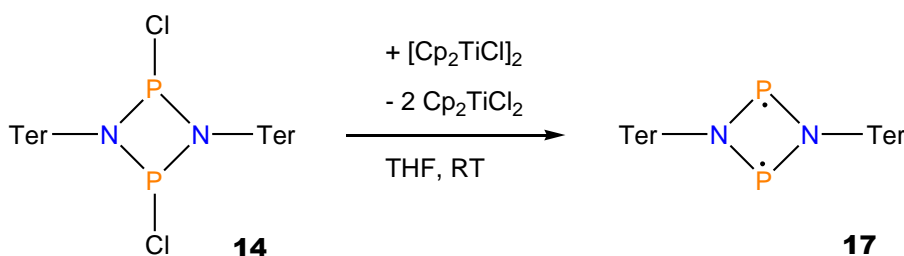
Schema 8. Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$ mit GaCl_3 und anschließende Reaktion mit GaCl_3 und Me_3SiN_3 .

Die Bindungen zwischen dem unsubstituierten P-Atom und den N-Atomen in **15** und **16** sind wesentlich kürzer als die Summe der kovalenten Radien der beiden Atome bei einer Einfachbindung. Dies deutet einen Doppelbindungscharakter an, was auch mit den mesomeren Grenzstrukturen der Cyclen (Schema 9) und der Lewis-Formel mit dem der Oktettregel entsprechenden größten Einfluss (in Schema 8 verwendet) in Einklang steht.



Schema 9. Mesomere Grenzstrukturen des Kations von **15/16** ($X = \text{Cl}, \text{N}_3$).

Eine Reduktion von **14** mithilfe von Metallen (Li, Mg) liefert Diazaphosphaallyl-Metall-Komplexe. Werden jedoch mildere Reagenzien wie $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ oder $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ verwendet, so bildet sich ein stabiles und isolierbares Biradikaloid aus (siehe Schema 10).^[15]



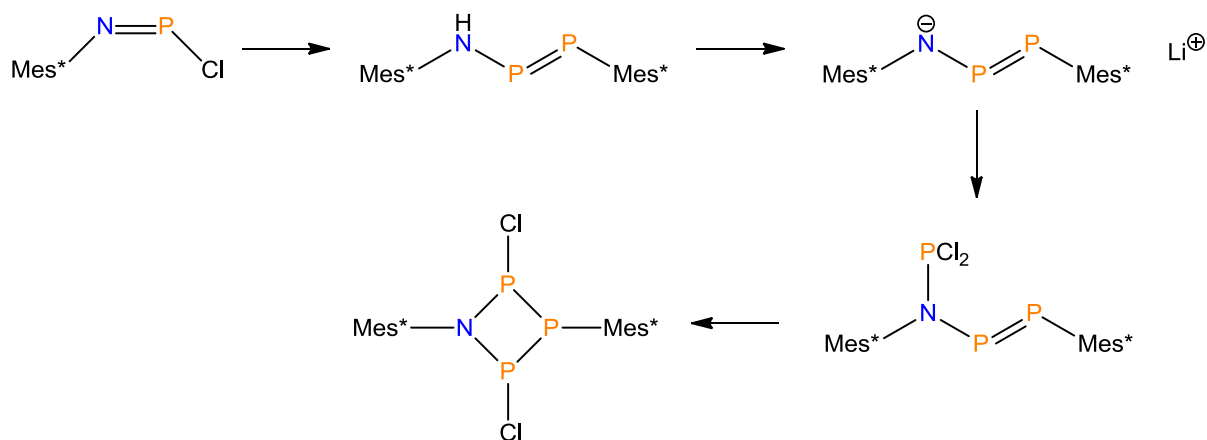
Schema 10. Reaktion von $[\text{ClP}(\text{N}^-\text{Ter})_2]$ mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ zum Biradikaloid.

Dieses System stellt einen der wenigen planaren viergliedrigen Ringe mit einer aromatischen 6π -Elektronen-Konfiguration dar und lässt sich als vielseitiges Reagenz einsetzen.^[16,17,18]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung und Charakterisierung von N-P-Verbindungen

Aufgrund der fehlenden bindungsbezogenen Spiegelsymmetrie im Molekül und der sterisch anspruchsvollen organischen Reste, konnte der angestrebte Vierring nicht analog zu den Cyclotetraphosphanen und den Cyclodiphosphadiazanen durch Dimerisierung gebildet werden. Stattdessen wurde ein Syntheseweg ausgehend vom Chloriminophosphan, also einem N-P-Baustein, gewählt (Schema 11). Dieses sollte zunächst zum entsprechenden Aminodiphosphen umgesetzt werden. Nachdem anfangs geplant war, die Lithiierung und die PCl_2 -Substitution direkt aufeinander in einem Ansatz folgen zu lassen, wurde aufgrund vieler Verunreinigungen und geringer Ausbeuten ein weiterer Zwischenschritt eingefügt. So fand zuerst die Umsetzung des Aminodiphosphens mit *n*-Buli statt. Das entstehende Lithium-Salz sollte anschließend mit PCl_3 zur Zielverbindung reagieren, welche letztlich in einem polaren Lösungsmittel zum Cyclus isomerisieren würde.

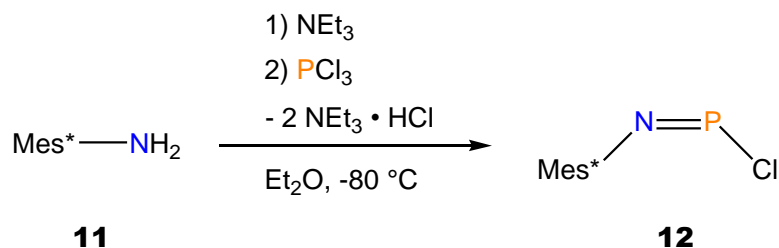


Schema 11. Syntheseweg für $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl})_2\text{NMes}^*]$.

Alle Verbindungen wurden mithilfe von NMR- und Schwingungsspektroskopie, Schmelzpunktbestimmung, Elementaranalyse und massenspektrometrischen Messungen umfassend analysiert. Teilweise wurden zusätzlich Einkristallröntgenstrukturanalysen vorgenommen.

3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Mes*NPCl

Die Darstellung des Chloriminophosphans erfolgte ausgehend von Mes*NH₂ nach einer Vorschrift von Niecke *et al.* durch Umsetzung mit PCl₃ und baseninduzierte HCl-Eliminierung (siehe Schema 12).^[23]



Schema 12. Darstellung von Mes*NPCl.

Der Reaktionsfortschritt ließ sich bedingt über Farbveränderungen verfolgen. Nach der Zugabe von PCl₃ in die NEt₃ enthaltende farblose Lösung trat eine dunkelrote Verfärbung auf. Mit fortschreitender Zeit nahm das Gemisch innerhalb einer Woche einen helleren, intensiven Rotton an. Bei der Synthese ist zu beachten, dass das entstehende NEt₃ • HCl als Nebenprodukt in hoher Menge entsteht, weshalb durch entsprechende Wahl des Rührfisches und angemessene Umdrehungszahlen des Rührwerks eine ausreichende Durchmischung für die Dauer der Reaktion garantiert werden muss. Nach erfolgter Reaktion sollte bei der Filtration das Lösungsmittel mehrmals rückkondensiert werden, um die Ausbeute nicht zu verringern. Nur durch mehrmaliges Waschen bis zur Entfärbung des Rückstands kann garantiert werden, dass nahezu kein Produkt zurückbleibt. Weiterhin wurde **11** mit einem großen Überschuss an NEt₃ und PCl₃ umgesetzt, da sonst keine vollständige Deprotonierung erfolgte und Reste des Edukts zusammen mit dem Produkt auskristallisierten.

Für **12** wurden mittels DFT-Rechnungen die Energien und spektroskopischen Parameter von der im Festkörper vorliegenden Struktur berechnet, welche von Niecke *et al.* 1988 bestimmt wurde.^[20]

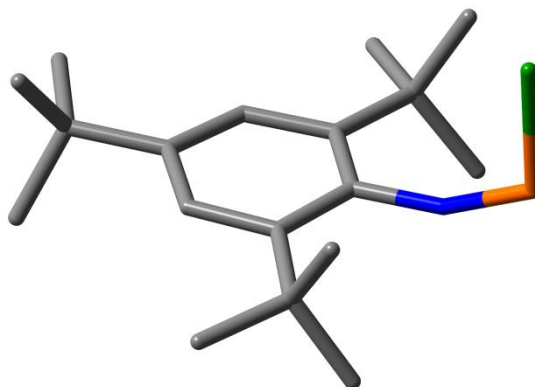


Abbildung 2. Wireframe-Struktur der berechneten Mes*NPCI-Struktur.

Eine Gegenüberstellung des experimentellen mit dem theoretischen Raman-Spektrum (Abbildung 3) zeigt eine generelle Übereinstimmung der Signale, wobei die Intensitätsverhältnisse jedoch nicht vergleichbar sind und die Basislinie im experimentellen Spektrum nicht eben verläuft.

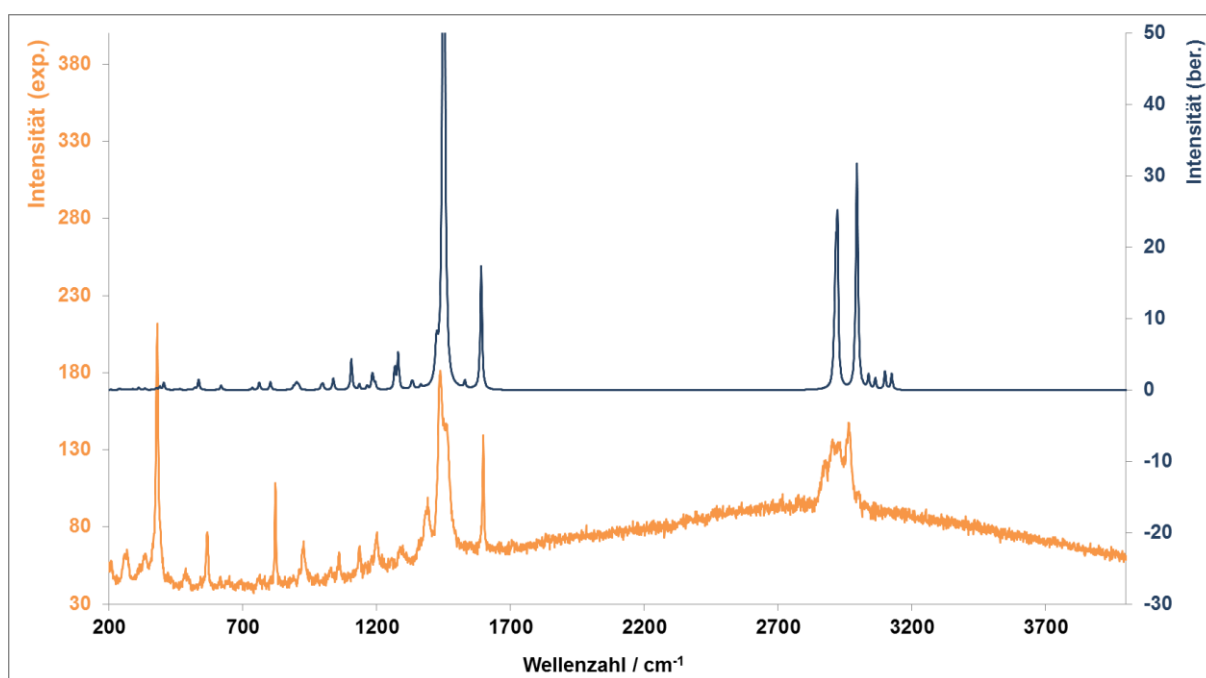


Abbildung 3. Raman-Spektrum von Mes*NPCI.

Besonders intensiv sind hierbei die aromatische Ringschwingung im Mes*-Ring bei 1599 cm^{-1} und die P–N-Streckschwingung bei 1438 cm^{-1} .

Auch das IR-Spektrum (Abbildung 4) stimmt grundlegend mit den Berechnungen überein. Abweichungen in den Banden resultieren unter anderem aus der Luftempfindlichkeit der Probe und der dadurch bedingten Zersetzung.

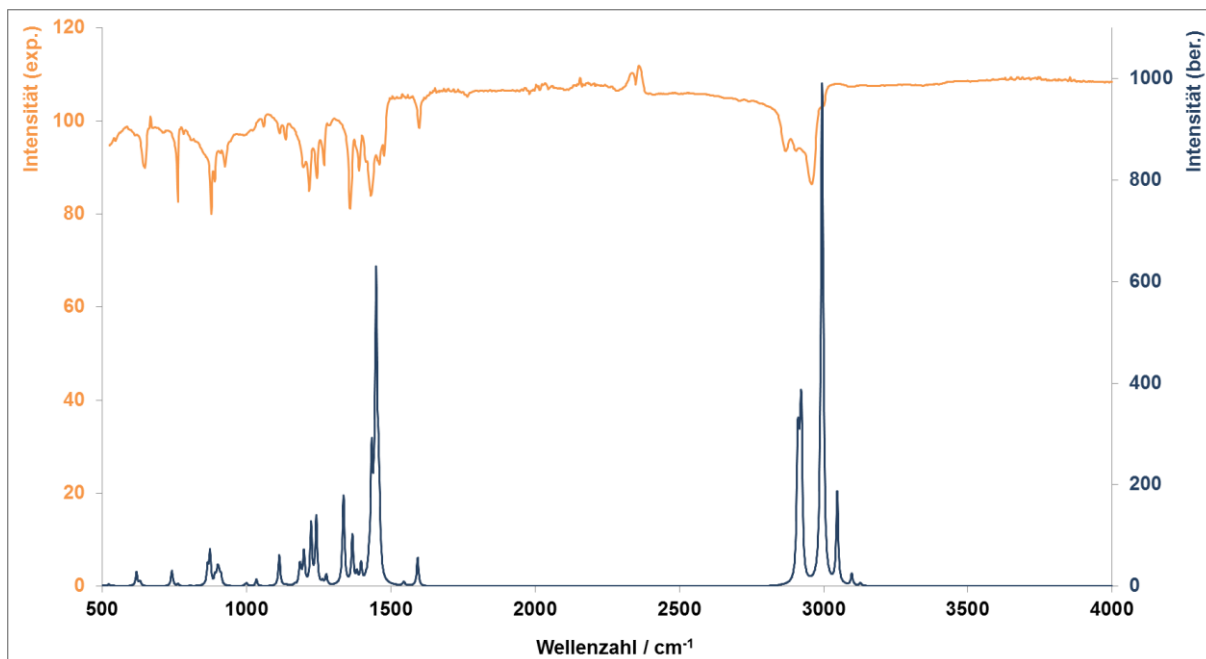


Abbildung 4. IR-Spektrum von Mes*NPCI.

Die P–N-Streckschwingung ist hier aufgrund der Überlagerung von anderen Schwingungen nicht so prägnant wie im Raman-Spektrum.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 5) zeigt erwartungsgemäß lediglich ein Singulett, welches zum Tieffeld verschoben bei 136.0 ppm zu finden ist. Im Vergleich zu anderen Mes*-substituierten Phosphor-Verbindungen wie beispielsweise Mes*P=PMes* ($\delta = 492.4$ ppm in C_6D_6)^[19] ist das Signal jedoch wesentlich stärker zum Hochfeld verschoben. Bei dem Diphosphen sorgen Anisotropieeffekte der homoatomaren Doppelbindung für eine hohe chemische Verschiebung.

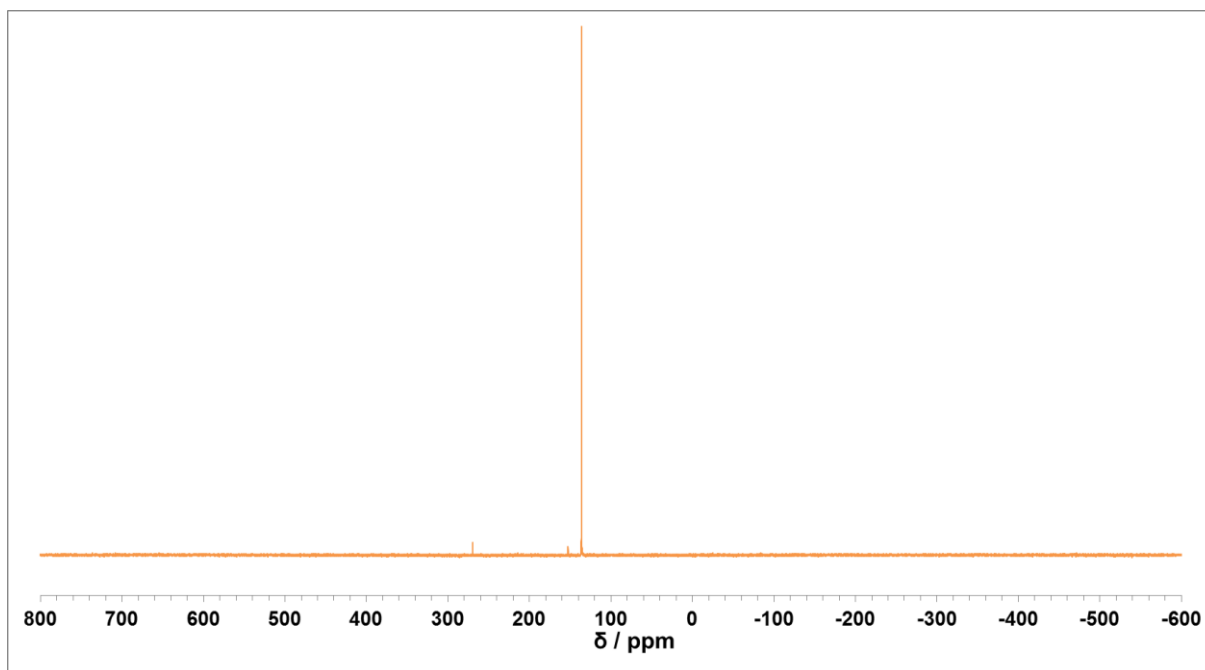
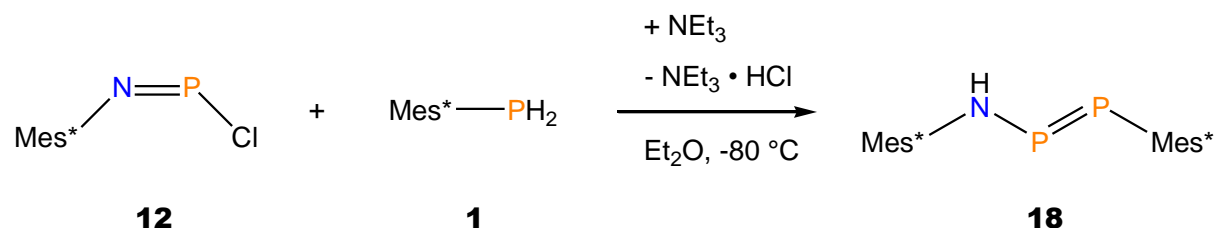


Abbildung 5. ^{31}P -NMR-Spektrum von Mes*NPCI in C_6D_6 .

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten den erwarteten Moleküllionen-Peak bei $m/z = 325$, was mit der molaren Masse von **12** ($M = 325.86 \text{ g/mol}$) übereinstimmt. Da die Kristallstruktur bereits bekannt war, wurden keine Einkristallanalysen durchgeführt.^[20]

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von Mes*PPN(H)Mes*

Das Aminodiphosphen wurde nun ausgehend von **12** durch Reaktion mit Mes*PH₂ (siehe Schema 13) erhalten. Der Vorteil gegenüber der literaturbekannten Synthese ist die Verkürzung um einen Reaktionsschritt (da **1** in der Vorschrift zunächst mit der Me₃Si-Gruppe substituiert wird) und eine signifikante Verkürzung der Reaktionszeit (in der Literaturvorschrift wird das Reaktionsgemisch 2 Tage gerührt).^[21]



Schema 13. Darstellung von Mes*PPN(H)Mes*.

Die anfangs tiefrote Farbe der Ether-Lösung von **12** und die blassgelbe Farbe der Lösung **1** veränderten sich nach Zusammengabe instantan zu einem orangeroten Ton. Bereits nach kurzer Zeit waren sichtbar gelbe Ablagerungen an der Kolbeninnenwand zu erkennen. Nach etwa 2 h wurde sämtliches Lösungsmittel im Vakuum entfernt, um überschüssiges Triethylamin vom Ansatz abzutrennen. Im Anschluss wurde das Produkt noch etwa eine halbe Stunde weiter im Vakuum getrocknet. Die Extraktion von **18** aus dem Gemisch erfolgte mittels *n*-Pentan, wobei auch hier analog zur Darstellung von Mes*NPCl der Rückstand mehrmals gewaschen wurde, bis dieser farblos war. Das orangerote Filtrat wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es zeigte sich, dass ein Austausch des Lösungsmittels eine geringe Erhöhung der Ausbeute zur Folge hatte. Hierzu wurde nach der Extraktion das *n*-Pentan wieder komplett im Vakuum entfernt und der Feststoff anschließend in Benzen gelöst. Nun wurde so weit eingengt, bis das Produkt auszufallen begann. Anschließend wurde der Feststoff durch Erhitzen wieder vollständig gelöst und der Ansatz in ein warmes Wasserbad gestellt, um eine langsame Kristallisation zu begünstigen. Es wurden folglich einheitlich strukturierte hellgelbe Nadeln von **18** erhalten. Da **12** im Vergleich zu den anderen hier genannten Verbindungen unabhängig vom Lösungsmittel relativ gut löslich ist, sind Verunreinigungen des Produkts in der Regel nicht vorhanden. Es empfiehlt sich jedoch mit einem leichten Überschuss von **12** im Vergleich zu **1** zu arbeiten, um eventuelle Nebenprodukte zu vermeiden.

Auch für diese Verbindung wurden mittels DFT-Methoden verschiedene Parameter für drei Isomere berechnet (Abbildung 6).

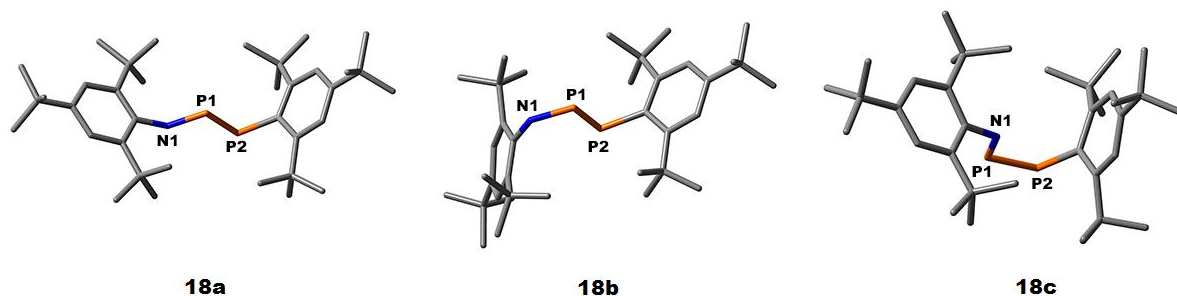


Abbildung 6. Wireframe-Struktur verschiedener Mes*PPN(H)Mes*-Isomere.

Das dargestellte Isomer **18a** besitzt hinsichtlich der Freien Enthalpie eine Energiebegünstigung in Höhe von 19.0 kJ/mol gegenüber Isomer **18b** und 25.9 kJ/mol gegenüber Struktur **18c** und ist somit mit hoher Wahrscheinlichkeit die in der festen Phase vorliegende Ausrichtung.

Die berechneten und experimentellen Schwingungsspektren (Abbildung 7 und Abbildung 8) zeigen gute Übereinstimmungen.

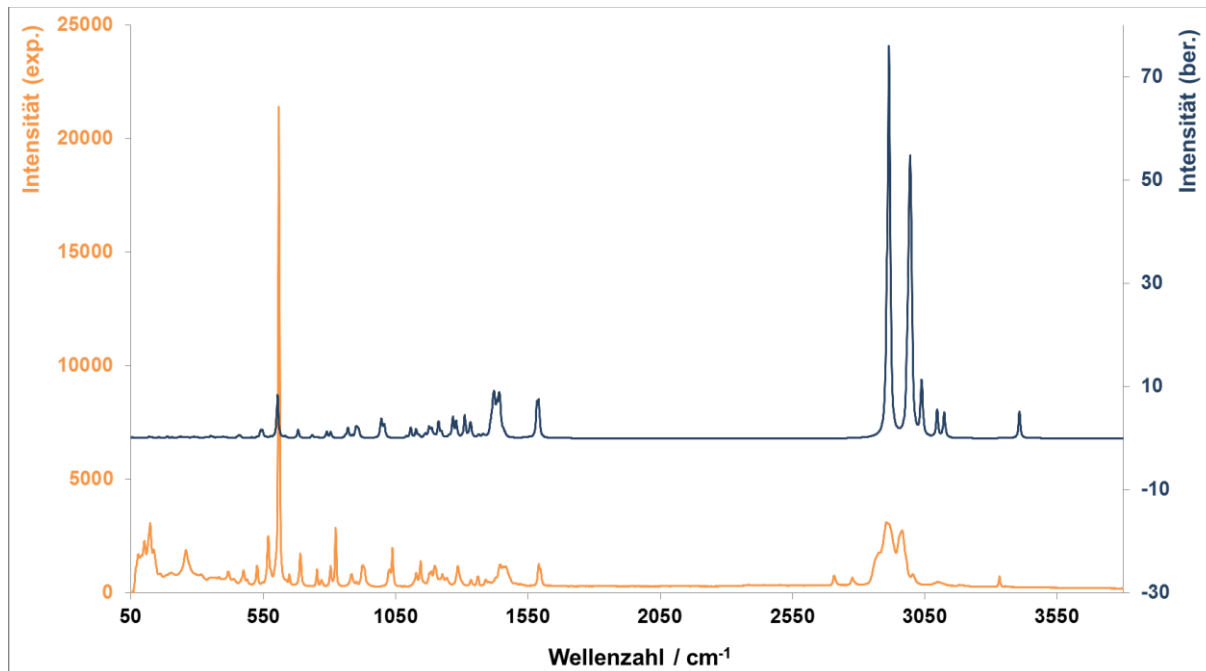


Abbildung 7. Raman-Spektrum von Mes*PPN(H)Mes*.

Die intensivste Raman-Schwingung ist hier bei 609 cm^{-1} zu finden und repräsentiert die symmetrische P–P-Streckschwingung.

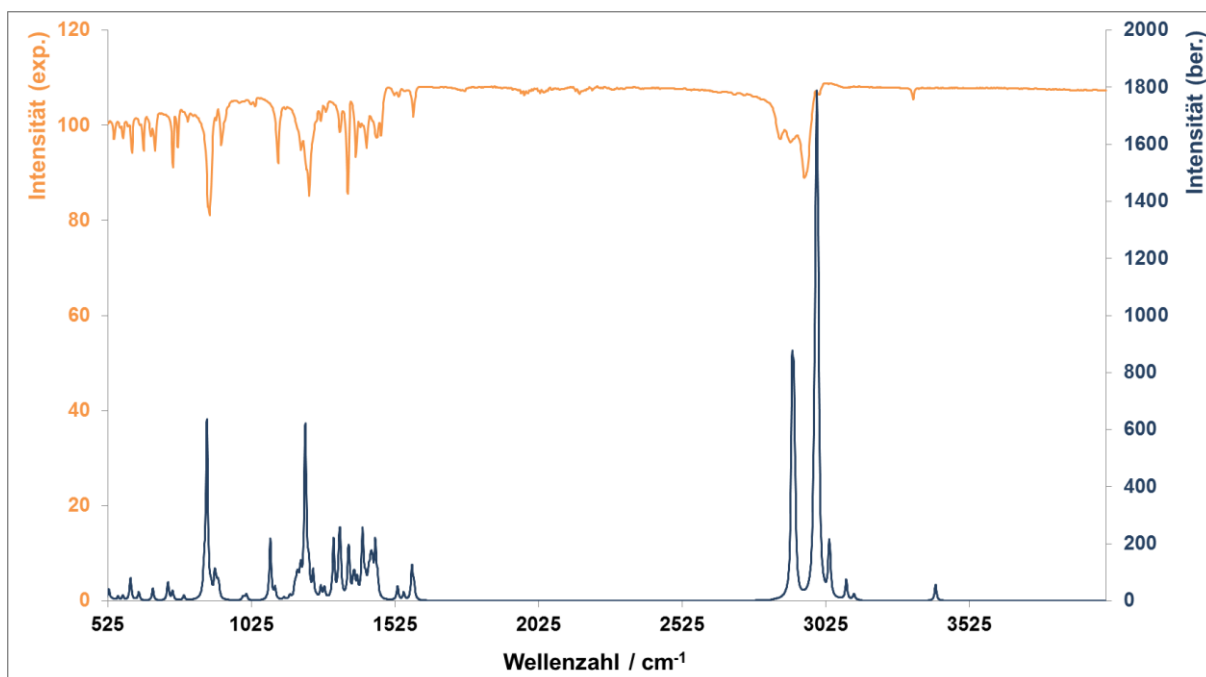


Abbildung 8. IR-Spektrum von Mes*PPN(H)Mes*.

Im IR-Spektrum lässt sich außerdem bei 1227 cm⁻¹ eine N–C-Streckschwingung mit zusätzlicher Deformation des Ringgerüsts, sowie bei 879 cm⁻¹ die symmetrische N–P-Streckschwingung vorfinden. Das ³¹P-NMR-Spektrum in Abbildung 9 enthält zwei Dubletts, die jeweils aus den zwei magnetisch und chemisch inäquivalenten P-Atomen resultieren.

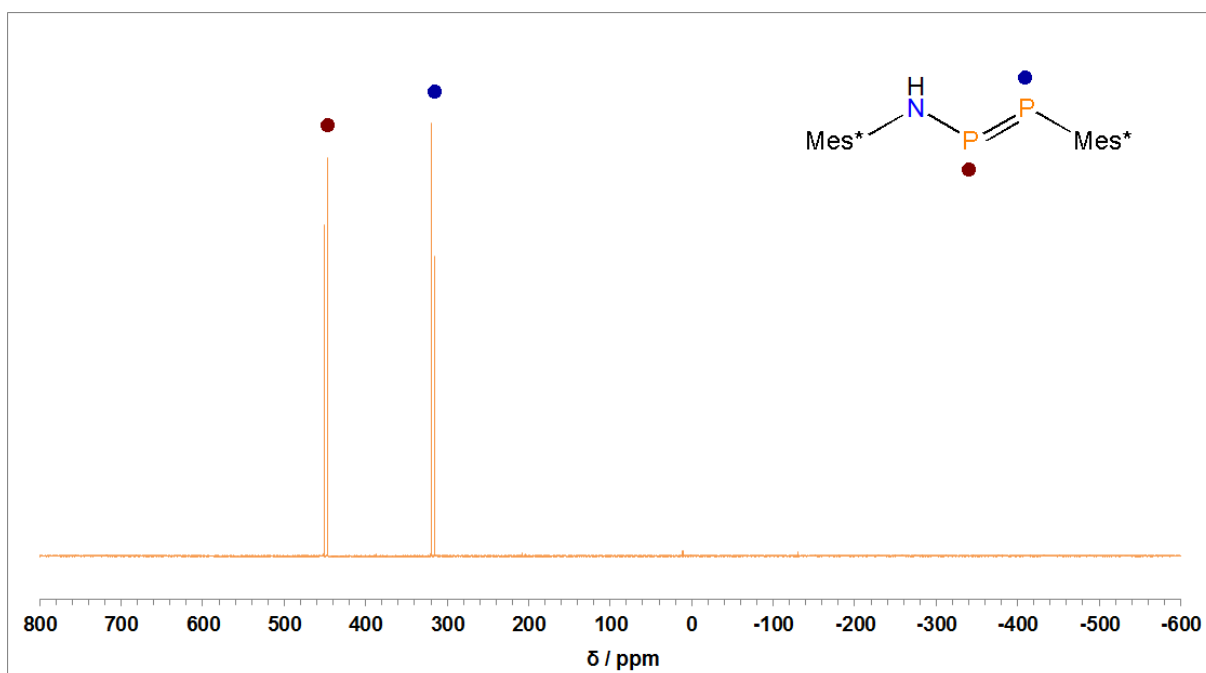


Abbildung 9. ³¹P-NMR-Spektrum von Mes*PPN(H)Mes* in CD₂Cl₂.

Somit lässt sich **18** als AX-Spinsystem charakterisieren. Eine Zuordnung der Signale mithilfe berechneter Daten ergibt, dass jenes vom P-Atom, welches unmittelbar mit dem N-Atom verbunden ist, etwas weiter zum Tieffeld verschoben ist. Dieser entschirmende Effekt tritt durch das elektroneivere N-Atom auf, welches Elektronendichte vom Phosphor abzieht. Die Kopplungskonstante der beiden Dubletts beträgt 531 Hz.

Eine NBO-Analyse zeigt, dass das Phosphor-Atom P1 eine Partialladung von +0.552 e aufweist, während N1 mit einem Wert von -0.981 e partiell negativ geladen ist. Das andere Atom P2 nimmt hingegen lediglich einen Wert von +0.084 e an und ist damit weniger stark positiv geladen als P1. Die relativ hohe positive Partialladung resultiert aus dem bereits erwähnten Elektronenzug des Stickstoff-Atoms.

Der Wiberg-Bindungsindex bestätigt mit einem Wert von 1.702 für die beiden Phosphor-Atome die erwartete π -Bindung. Auch eine NLMO-Darstellung zeigt bindende σ - und π -Anteile zwischen den beiden P-Atomen (Abbildung 10).

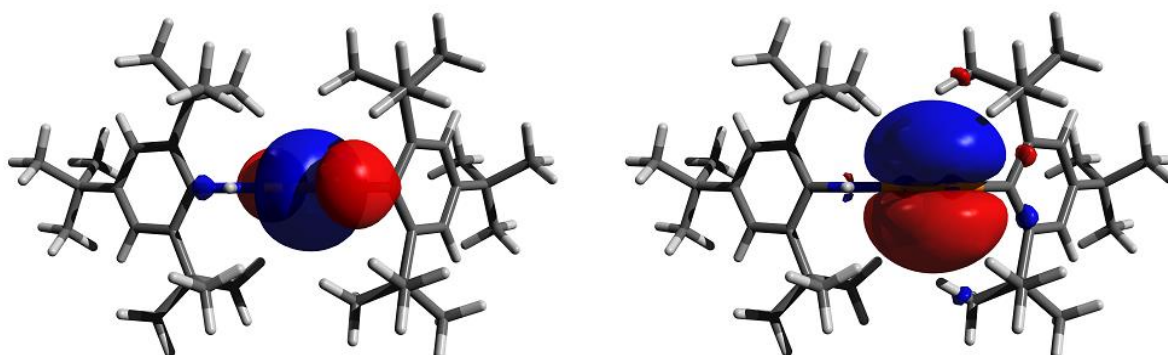
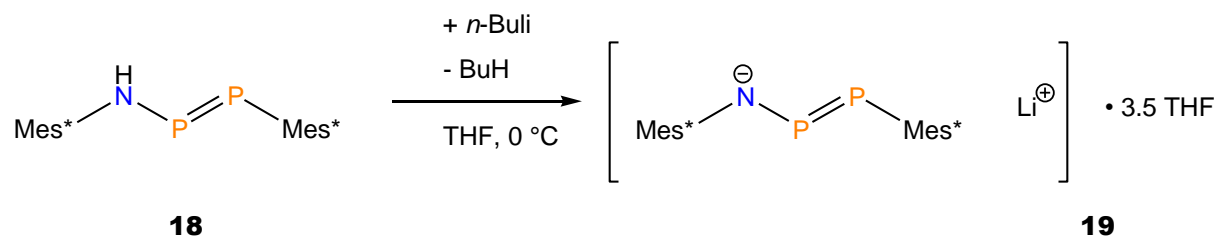


Abbildung 10. Bindende Molekülorbitale zwischen den P-Atomen, sowohl mit σ - (links), als auch π - Charakter (rechts).

Der Schmelzpunkt von **18** liegt bei 215 °C und übertrifft damit den des Edukts Mes*NPCl bei weitem. EI-MS-Messungen ergaben einen Peak bei $m/z = 567$, welcher als Molekülionen-Peak identifiziert werden konnte ($M = 567.81$ g/mol). Röntgenkristallographische Daten für **18** sind noch nicht literaturbekannt. Es konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine geeigneten Einkristalle isoliert werden.

3.1.3 Darstellung und Charakterisierung von [Li][Mes*PPNMes*] • 3.5 THF

Das Lithium-Salz von **18** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Niecke *et al.* Synthetisiert (Schema 14).^[21]



Schema 14. Darstellung von [Li][Mes*PPNMes*] • 3.5 THF.

In der entsprechenden Publikation wurde ebenso erwähnt, dass sich das Produkt in THF bei Raumtemperatur mit der Zeit zersetzen würde und Polymere gebildet werden.

Nachdem das in THF gelöste Edukt mithilfe eines Eisbads abgekühlt wurde, erfolgte die tropfenweise Zugabe von *n*-BuLi. Hierbei trat unmittelbar nach der ersten Zugabe eine anbleibende dunkelrote Färbung auf, welche sich jedoch im weiteren Reaktionsverlauf etwas aufhellte. Nach etwa 2 h wurde das Lösungsmittel bis zur einsetzenden Kristallisation im Vakuum abdestilliert. Durch leichtes Erwärmen konnten die Kristalle wieder gelöst werden, um die Lösung anschließend über Nacht ruhen zu lassen. Man erhielt dunkelgelbe Kristalle. Bei der Analyse mittels NMR-Spektroskopie wurde zunächst häufiger festgestellt, dass noch Spuren des Edukts enthalten waren. Auch ein Überschuss an *n*-BuLi konnte dem nicht entgegenwirken. So wurden außerdem die verwendeten Lösungsmittel mittels ¹H-NMR-Spektroskopie auf Wasser geprüft, was jedoch negativ ausfiel. Die Verunreinigungen konnten somit nicht näher erklärt werden. Es ist jedoch möglich, dass die Verbindung trotz sorgfältigen Arbeitens mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt kam. Wie bereits Niecke *et al.* beschrieben, ist **19** extrem hydrolyseempfindlich.^[21]

Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur im Festkörper enthält zwei durch das Lithium-Atom koordinierte THF-Moleküle (Abbildung 11). Die auf dieser Information beruhende, durch DFT-Rechnungen energetisch optimierte Struktur stimmt hiermit sehr gut überein (Abbildung 12).

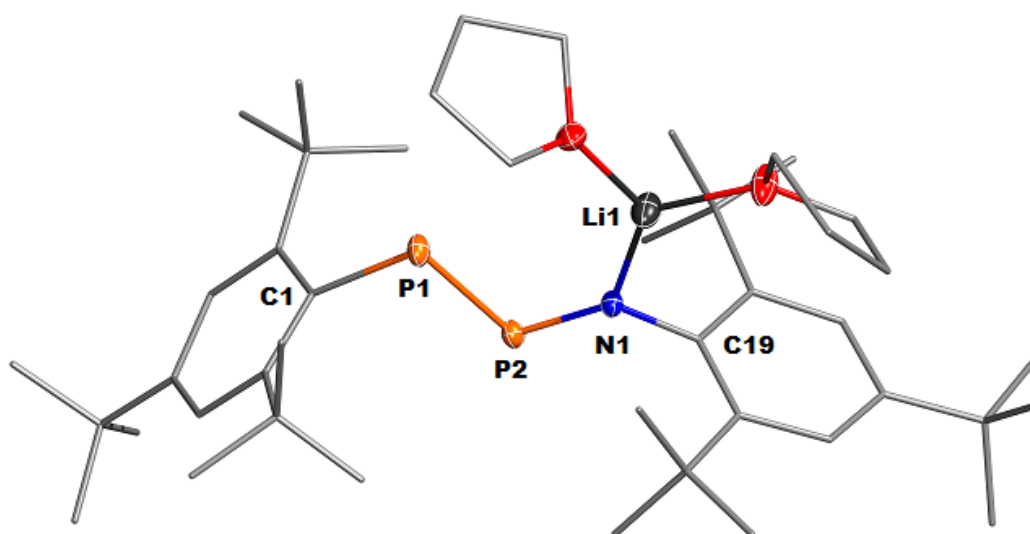


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Die Mes*-Reste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Wireframe dargestellt, H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.064(1), P2–N1 1.625(1), N1–Li1 1.982(3), P1–C1 1.867(2), N1–C19 1.411(2); N1–P2–P1 104.29(5), C1–P1–P2 98.04(5), C19–N1–P2 125.24(10); P1–P2–N1–C19 –176.83(12), P1–P2–N1–Li1 –0.46(17).

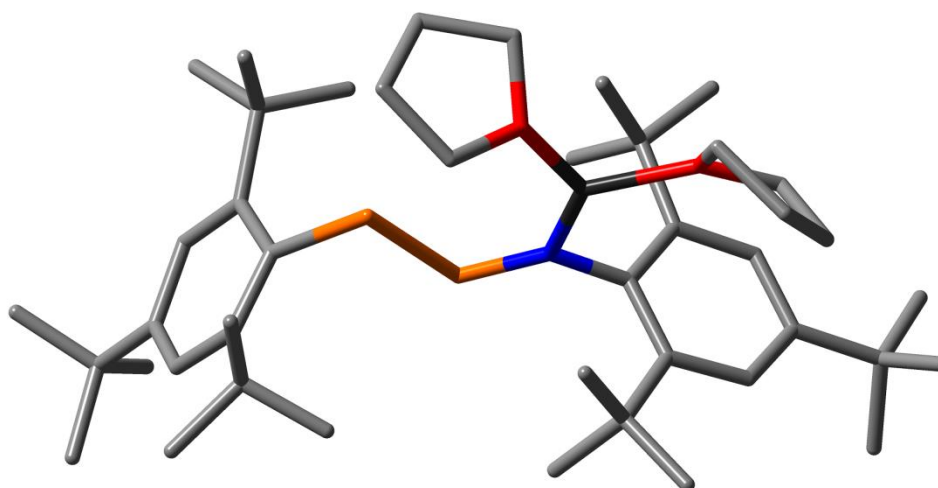


Abbildung 12. Durch DFT-Rechnungen ermittelte energetisch optimierte Struktur von **19**.

Da die Kristallstruktur noch nicht literaturbekannt ist, soll nun näher darauf eingegangen werden. Aufgrund von Fehlordnungen kristallisieren insgesamt pro Molekül des Li-Salzes zusätzlich 3.5 THF-Moleküle mit aus. Da jedoch nur zwei davon direkt an das Lithium koordiniert sind, wurden die restlichen THF-Fragmente in Abbildung 10 nicht weiter berücksichtigt. **19** kristallisiert aus THF in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von farblosen Blöcken. Die P–P-Bindungslänge liegt bei 2.064(1) Å und ist etwas länger als eine typische P–P-Doppelbindung^[10] ($\sum r_{\text{kov}}(\text{PP}) = 2.04 \text{ Å}$). Der Diederwinkel zwischen den beiden Phosphor-, dem Stickstoff- und dem daran gebundenen Kohlenstoff-Atom liegt bei $-176.83(12)^\circ$, was nahezu Planarität entspricht. Der analoge Winkel zwischen P1, P2, N1 und Li1 beträgt $-0.46(17)^\circ$, was gleichfalls bedeutet, dass das Li-Atom in derselben Ebene liegt. Die Mes*-Reste sind aufgrund der Pauli-Abstoßung gegenüber den THF-Molekülen und aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppen zueinander verdreht, sodass der Rest am P1 nicht in der beschriebenen Ebene vorzufinden ist. Vergleicht man die Summe der kovalenten Radien von Li und N ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Li-N}) = 2.04 \text{ Å}$)^[10] mit der experimentell bestimmten Bindungslänge, so ist diese mit einem Wert von 1.982(3) etwas kleiner als bei einer Einfachbindung. Mittels NBO-Analyse lässt sich wie erwartet eine Lewis-Formel mit zwei freien Elektronenpaaren am Stickstoff ermitteln (Abbildung 13).

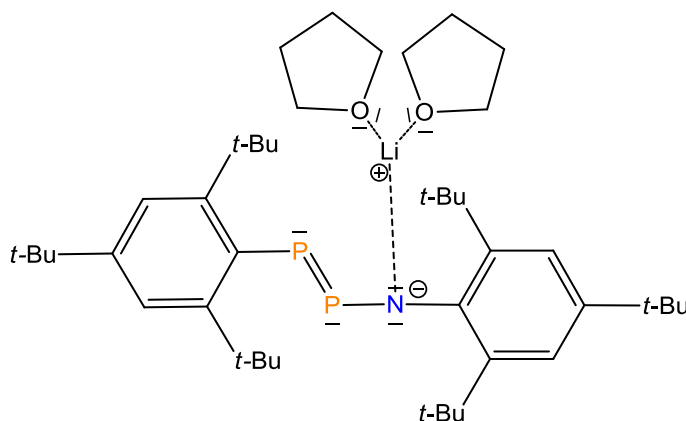


Abbildung 13. Lewis-Strukturformel von **19** aus NBO-Analysen.

Die Bindungssituation wurde weiterhin mittels der Elektronenlokalisationsfunktion (ELF) analysiert (siehe Abbildung 14).

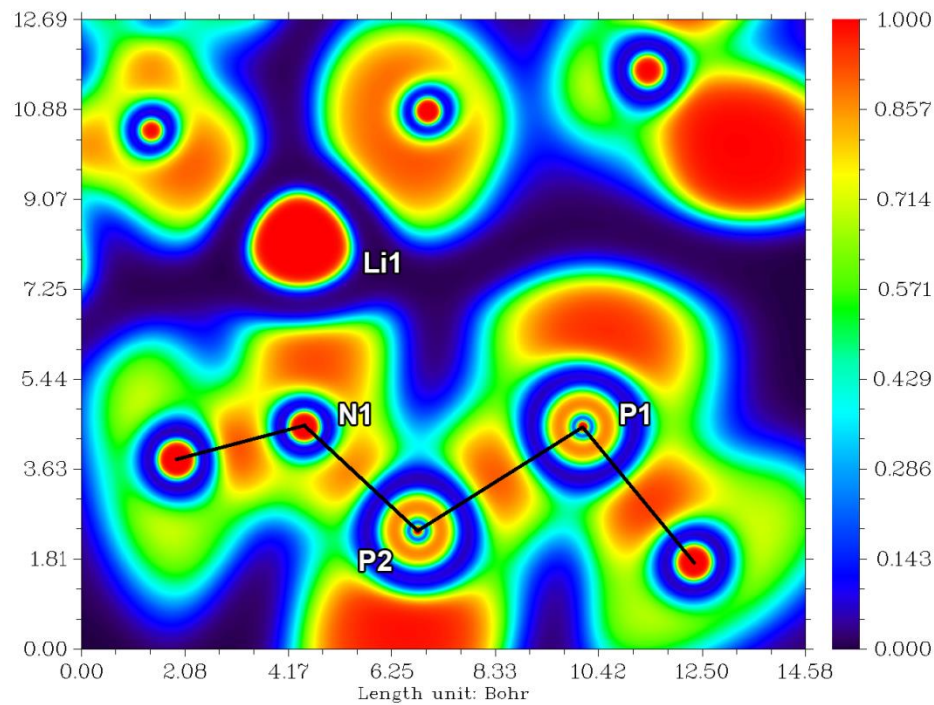


Abbildung 14. ELF-Diagramm von 19.

Man erkennt, dass zwischen Li1 und N1 lediglich eine elektrostatische Wechselwirkung vorliegt, da hier Bereiche existieren, an denen die Elektronen nahezu überhaupt nicht lokalisiert sind. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist hierbei in Richtung des Lithiums orientiert. An den Atomen P1 und P2 ist zusätzlich das jeweils freie Elektronenpaar deutlich erkennbar.

Die Partiaalladung am Stickstoff beträgt $-1.150 e$ und jene am Lithium $+0.889 e$. Der Wiberg-Bindungsindex zeigt eine nahezu identische Wechselwirkung zwischen Li und N (0.018), O1 (0.018) und O2 (0.016). In NLMO-Darstellungen wird hier auch ersichtlich, dass jeweils eines der beiden freien Elektronenpaare mit der freien Valenz des Lithiums interagiert (siehe Abbildung 15).

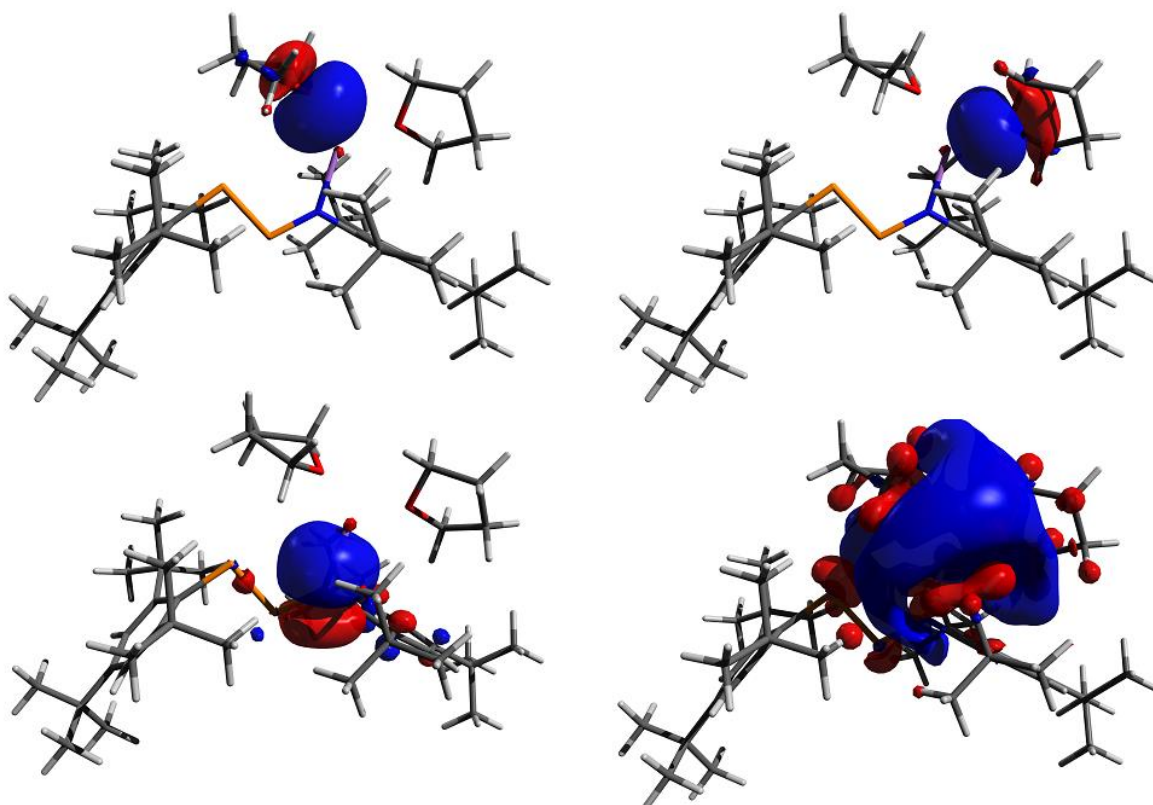


Abbildung 15. Freies Elektronenpaar am O1 (oben links), O2 (oben rechts), sowie am N (unten links). Zusätzlich ist die freie Valenz am Li dargestellt (unten rechts).

Das Phosphor-Atom unmittelbar neben dem Stickstoff-Atom ist mit einer Partialladung von $+0.605$ e erwartungsgemäß etwas positiver als bei **18**. Der Wiberg-Bindungsindex für die P–P-Bindung liegt mit 1.531 unter dem der protonierten Verbindung. Der Doppelbindungscharakter zwischen den Phosphor-Atomen wird durch die Mesomerie mit dem negativ geladenen Stickstoff-Atom etwas abgeschwächt.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieses Lithium-Salzes gegenüber Luft und Feuchtigkeit, konnte ein IR-Spektrum nicht vermessen werden. Es wurde jedoch ein Raman-Spektrum aufgenommen. Besonders tritt hier wieder die P–P-Streckschwingung bei 596 cm^{-1} hervor, welche mit einer Li–N-Streckschwingung und einer Deformationsschwingung am Stickstoff-Atom kombiniert ist (Abbildung 16).

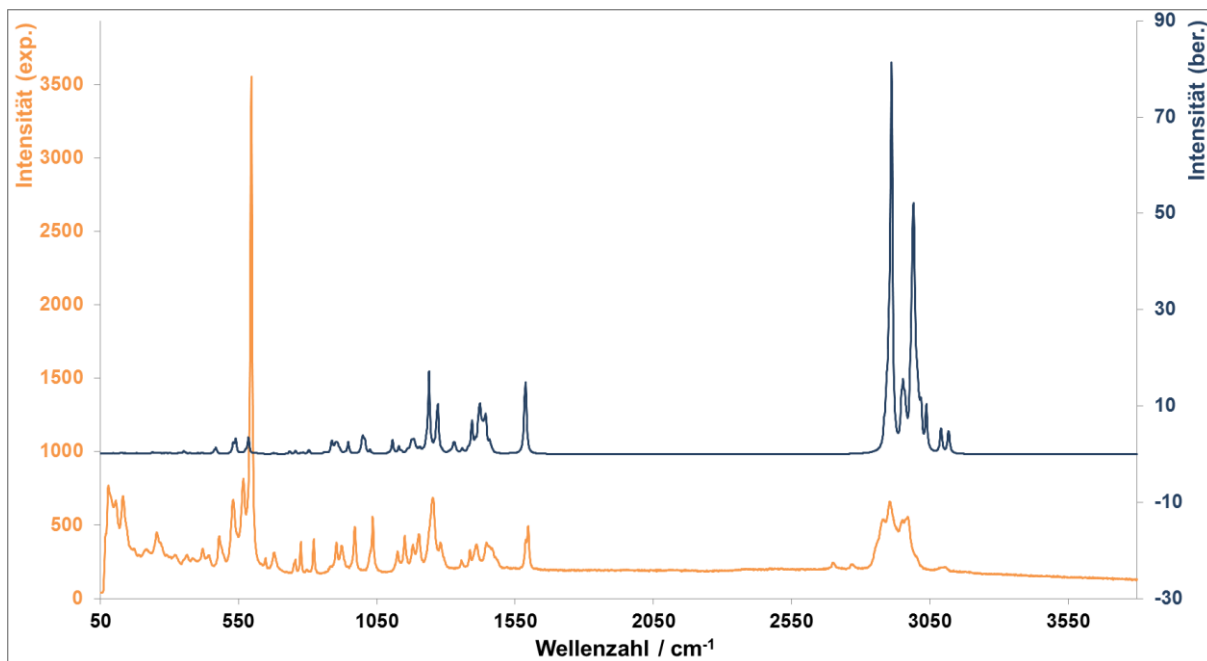


Abbildung 16. Raman-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind analog zu **18** wieder zwei Dubletts zu finden. Diese Signale des AX-Spinsystems sind jedoch weiter voneinander entfernt. Die Begründung liegt in der Verstärkung der ent- beziehungsweise abschirmenden Effekte im Vergleich zur protonierten Spezies.

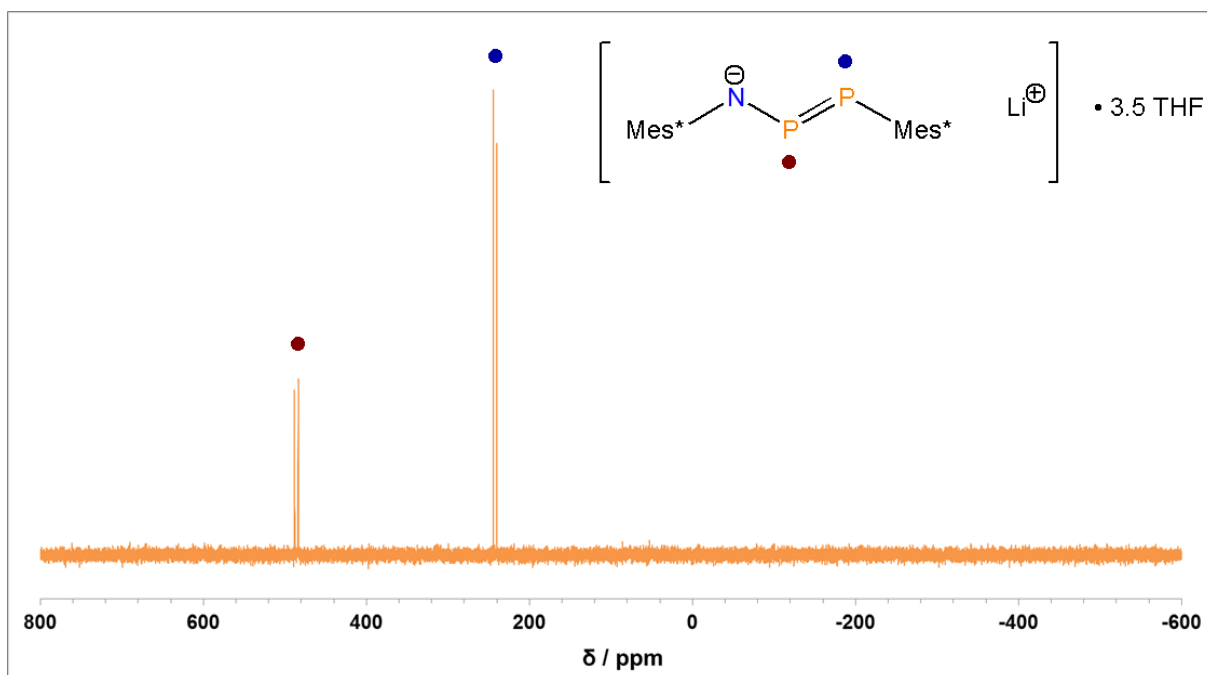


Abbildung 17. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$ in THF-d_8 .

Aufgrund der bereits erwähnten Empfindlichkeit des Lithium-Salzes konnte auch hier kein IR-Spektrum aufgenommen werden. Das Raman-Spektrum enthält aber ebenfalls die intensive symmetrische P–P-Streckschwingung bei 592 cm^{-1} , was nahezu identisch zur Wellenzahl der THF-Li-Verbindung ist.

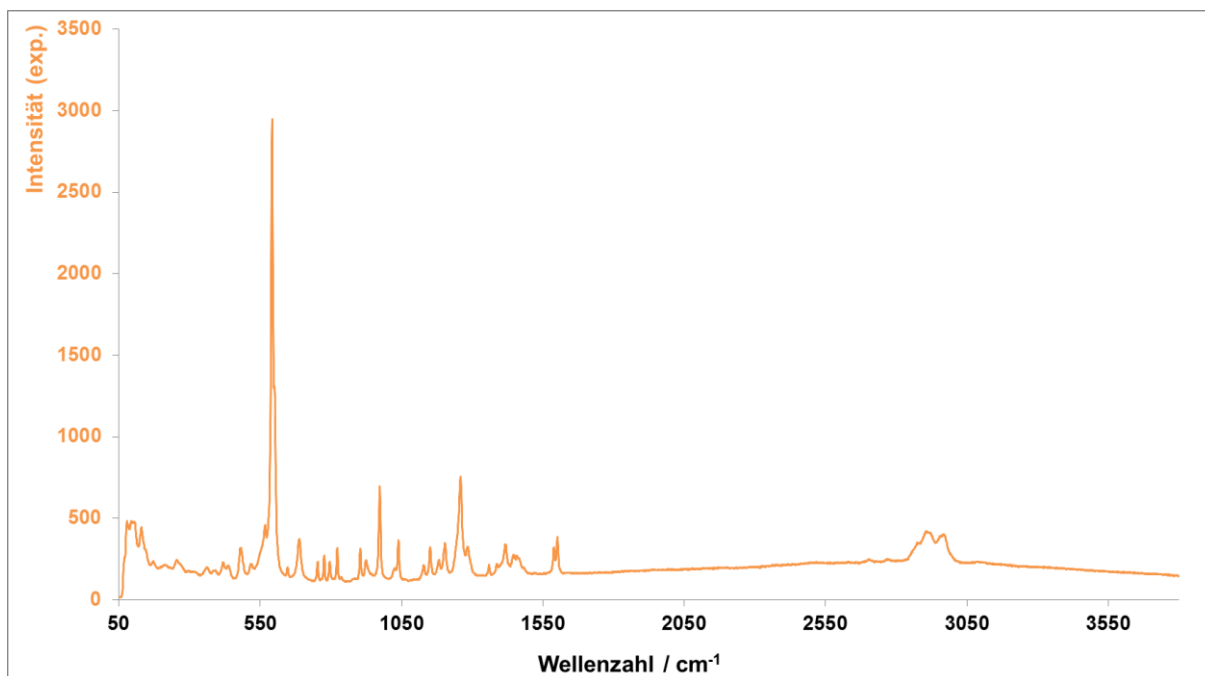


Abbildung 18. Raman-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{Et}_2\text{O}$.

Da aus eingangs genannten Gründen keine Einkristalle vermessen werden konnten, beruht die Aussage über die Anzahl der koordinierten Ether-Moleküle lediglich auf Beobachtungen im ^1H -NMR-Spektrum. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Annahme relativ unsicher ist, da die Signalintegrale auch vom Grad der Trocknung abhängig sind und Et_2O als Lösungsmittel der Reaktion immer in variierenden Restanteilen enthalten sein wird. Das rot markierte Quartett mit einem Integral von 3.68 und das blau markierte Triplet mit einem Flächenwert von 5.73 entsprechen nahezu der doppelten Zahl der signalauslösenden H-Kerne, also zwei Et_2O -Molekülen. Für Folgereaktionen wurde deshalb von einer zweifachen Et_2O -Koordinierung ausgegangen.

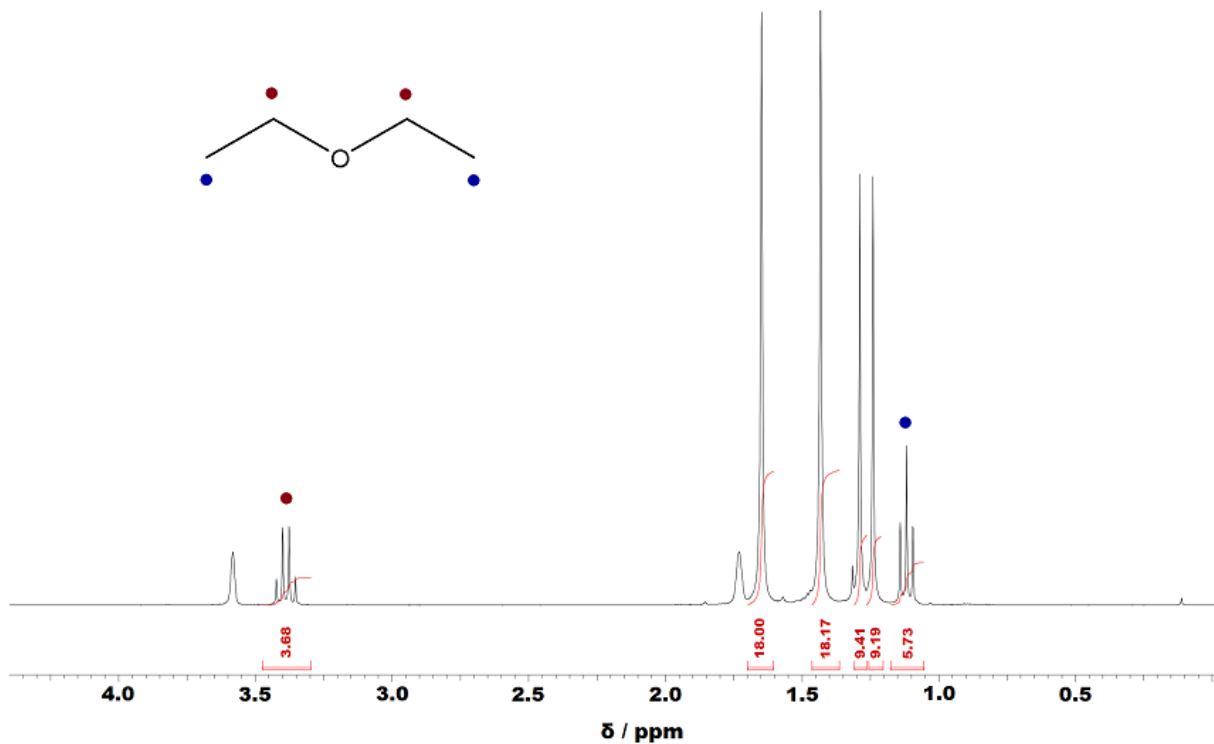


Abbildung 19. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{Et}_2\text{O}$ in THF-d_8 .

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum sind erwartungsgemäß dieselben Signale zu finden wie für **19**.

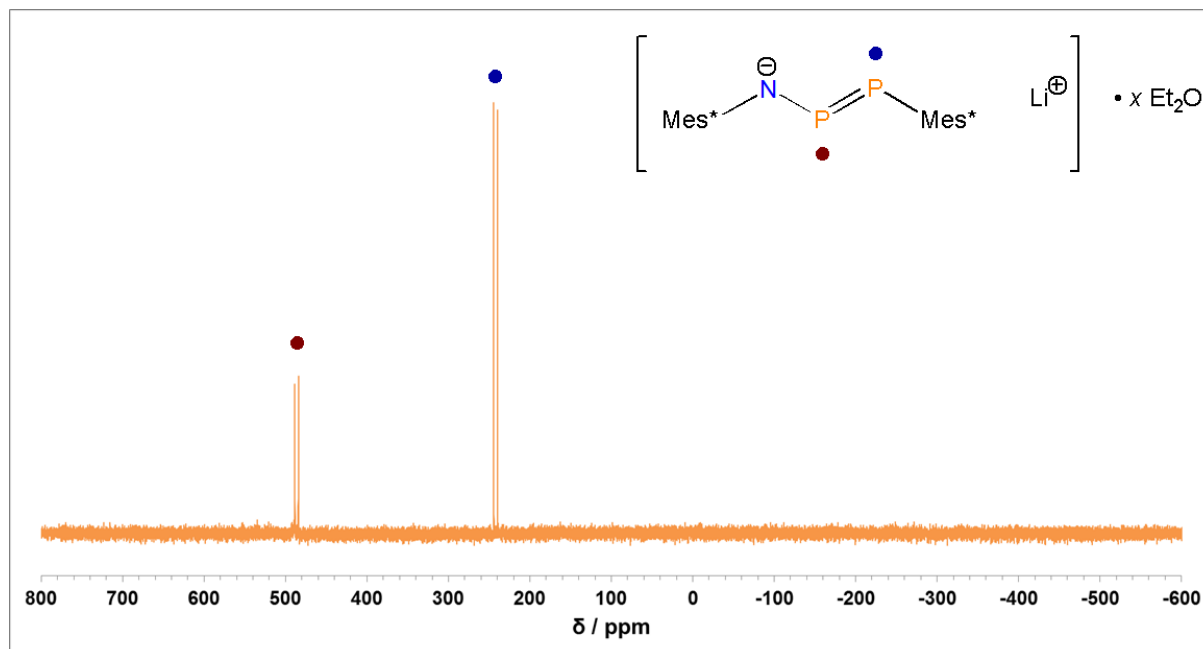
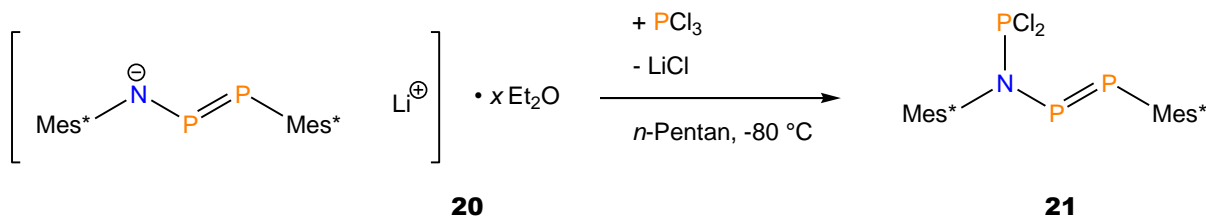


Abbildung 20. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{Et}_2\text{O}$ in THF-d_8 .

3.1.5 Darstellung und Charakterisierung von Mes*PPN(PCl₂)Mes*

Die in der Literatur bislang unbekannte PCl₂-substituierte Variation von **18** wurde anhand unveröffentlichter Ergebnisse von Alexander Hinz in modifizierter Form synthetisiert. Hierbei wurde **20** bei tiefen Temperaturen mit PCl₃ in *n*-Pentan umgesetzt.



Schema 16. Darstellung von Mes*PPN(PCl₂)Mes*.

Die gelbe Lösung von **20** verfärbte sich bei der Zugabe von PCl₃, welches für eine vollständige Reaktion stets im Überschuss verwendet werden sollte, sofort und nahm einen tiefroten Ton an. Nach etwa 2 h wurden dann das nicht umgesetzte PCl₃, sowie das Lösungsmittel, vollkommen im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde anschließend in *n*-Hexan gelöst und über Kieselgur filtriert. Dies war notwendig, da erste Versuche zeigten, dass nach der Filtration immer noch LiCl-Reste im Filtrat enthalten waren. Nach dem Einengen und der Aufbewahrung im Kühlschrank kristallisierte **21** in Form gelber Blöcke. Es zeigte sich, dass nach Abnahme des Überstands stets mit etwas *n*-Hexan nachgewaschen werden musste, da das Produkt sonst unter anderem mit Mes*NPCl verunreinigt war.

Für diese Verbindung wurden zwei verschiedene Isomere mittels DFT-Methoden berechnet. Diese unterscheiden sich in der Stelle der PCl₂-Substitution, wobei diese Gruppe einerseits mit dem Stickstoff- und andererseits mit dem Phosphor-Atom verbunden ist.

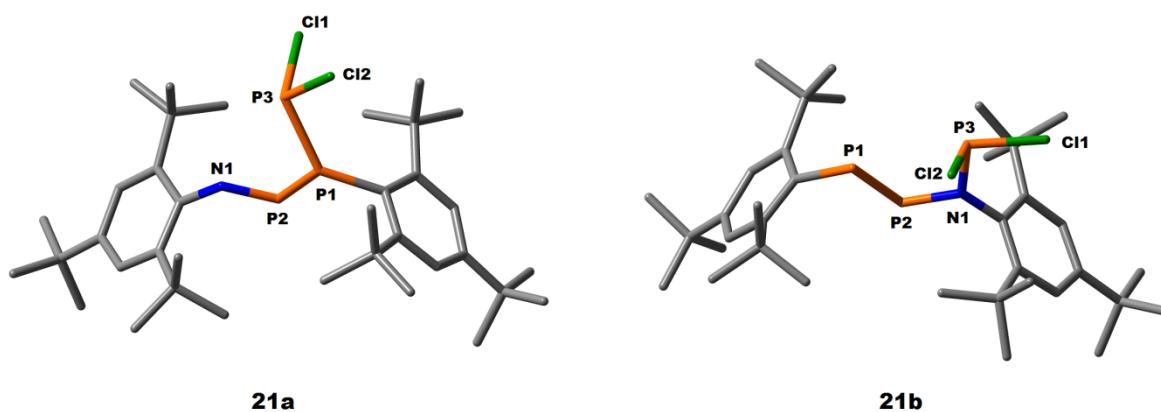


Abbildung 21. Konstitutionsisomere von Mes*PPN(PCl₂)Mes*.

Das Isomer **21b** ist bezogen auf die Freie Enthalpie eine um 47.9 kJ/mol günstigere Konformation als **21a** und stellt die energetisch optimierte Struktur von **21** dar, welche ausgehend von der Festkörperstruktur (vgl. Abbildung 22) berechnet wurde und als theoretischer Vergleich für nachfolgende Spektren dienen soll.

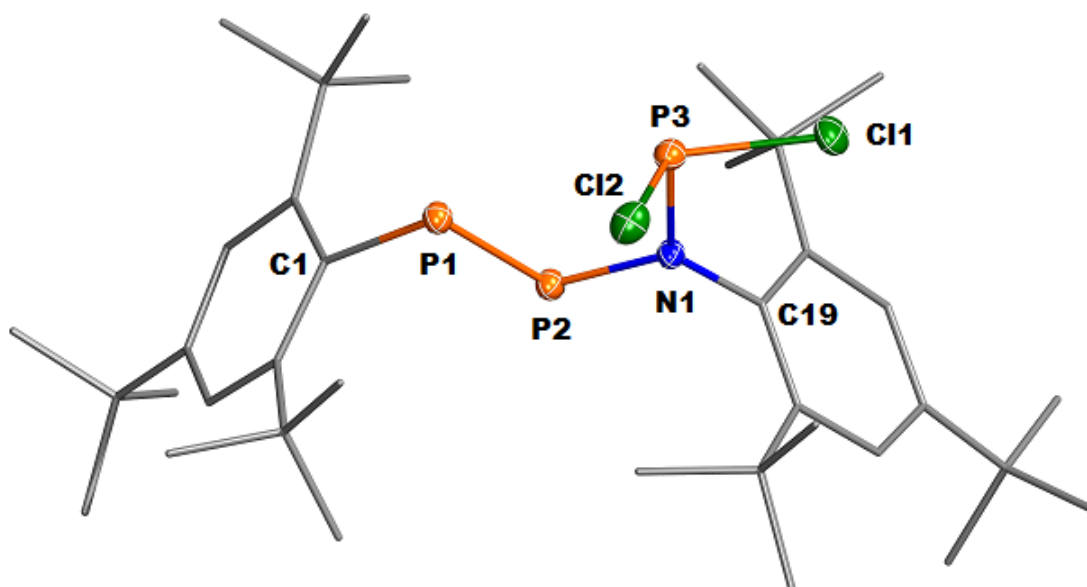


Abbildung 22. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Die Mes*-Reste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Wireframe dargestellt, H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–C1 1.853(2), P1–P2 2.035(1), P2–N1 1.751(1), N1–C19 1.466(2), N1–P3 1.687(1), P3–C11 2.064(1), P3–C12 2.106(1); C1–P1–P2 94.0(4), N1–P2–P1 104.29(4), P3–N1–P2 117.35(6), N1–P3–C11 100.37(4), N1–P3–C12 106.94(4); P1–P2–N1–C19 175.44(8), P1–P2–N1–P3 –17.92(7).

21 kristallisiert aus *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von gelben Blöcken. Der P1–P2-Abstand ist mit 2.035(1) Å etwas kürzer als der Abstand in **19** und entspricht nahezu exakt der theoretischen P–P-Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{PP}) = 2.04 \text{ Å}$).^[10] Die P2–N1-Bindung liegt mit 1.751(1) Å deutlich über dem Wert der vergleichbaren Bindung in **19** und ist auch länger als die N1–P3-Bindung (1.687(1) Å). Durch theoretische Berechnungen ergibt sich die Summe der kovalenten Radien einer N–P-Einfachbindung zu $\sum r_{\text{kov}}(\text{NP}) = 1.82 \text{ Å}$, woraus entnehmbar ist, dass alle erwähnten N–P-Bindungen mehr oder weniger verkürzt sind. Der Grund für die starke Verkürzung bei **19** ist die Mesomerie des zweiten freien Elektronenpaares am negativ geladenen Stickstoff. Die Bindung von P3 zu C12, das nahezu orthogonal zur Ebene der P- und N-Atome steht, ist weiterhin etwas länger als jene zu C11.

Durch eine NBO-Analyse lässt sich ermitteln, dass die Stabilisierungsenergien, welche durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an N1 mit dem antibindenden σ^* -Orbital zwischen P3 und C12 und dem antibindenden π^* -Orbital zwischen P1 und P2 ermöglicht werden, jeweils 76.45 kJ/mol bzw. 68.83 kJ/mol betragen. Dies führt zu der erwähnten Bindungsverlängerung von P3–C12 im Vergleich zu P3–C11 und zur Bindungsverkürzung von N1–P3 relativ zu P2–N1. In der NLMO-Darstellung des freien Elektronenpaares von N1 sind die genannten Wechselwirkungen mit den benachbarten Bindungsorbitalen deutlich erkennbar (Abbildung 23).

Der Diederwinkel zwischen P1, P2, N1 und C19 beträgt nahezu 180° und deutet damit auf Planarität hin.

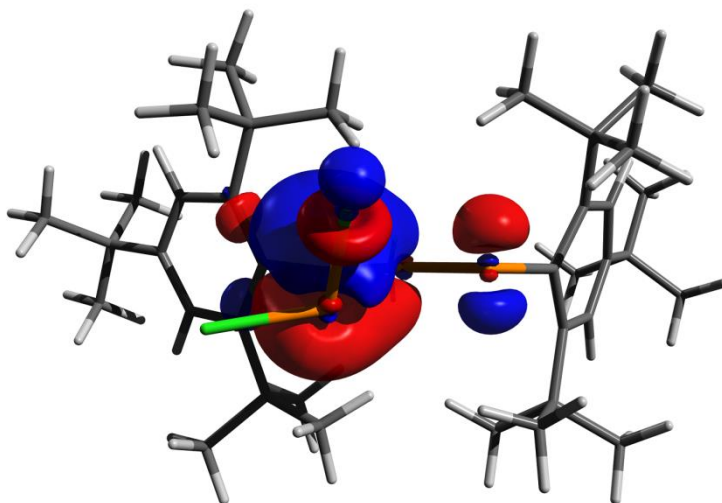


Abbildung 23. NLMO-Darstellung des freien Elektronenpaares an N1.

Schwingungsspektroskopische Messungen zeigen auch hier die intensive P–P-Streckschwingung bei 614 cm^{-1} (Abbildung 20), sowie eine starke Streckschwingung zwischen N1 und P2 bei 829 cm^{-1} (Abbildung 21), welche mit einer Ringdeformation am angrenzenden Mes*-Rest gekoppelt ist.

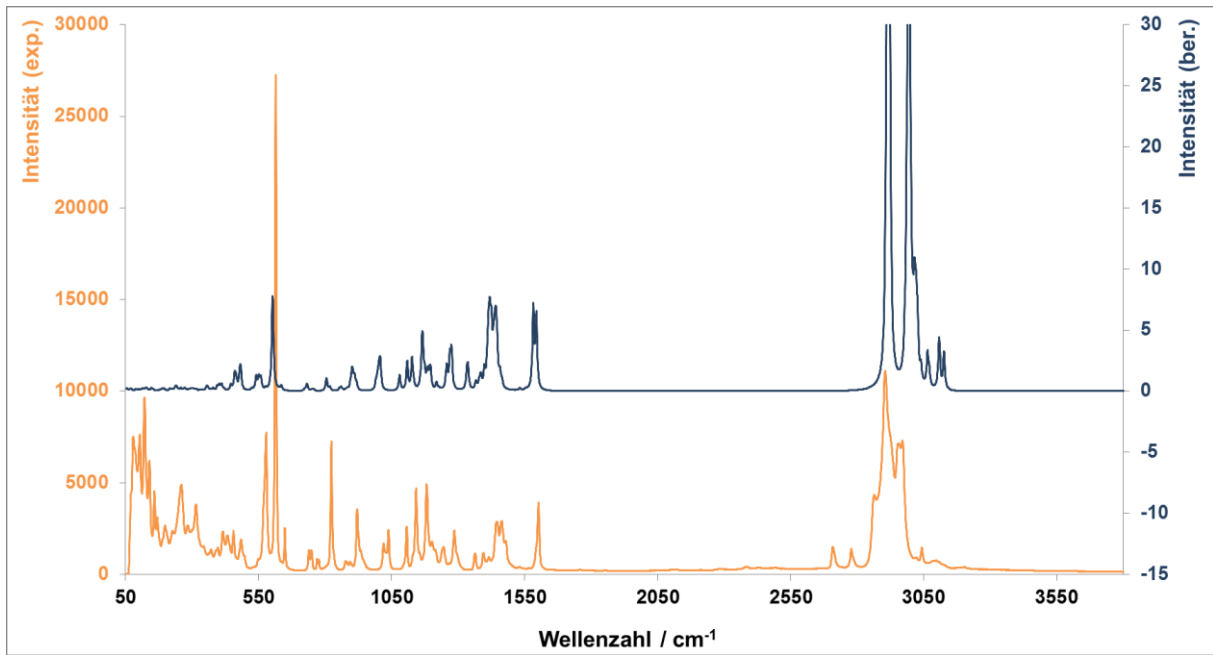


Abbildung 24. Raman-Spektrum von Mes*PPN(PCI₂)Mes*.

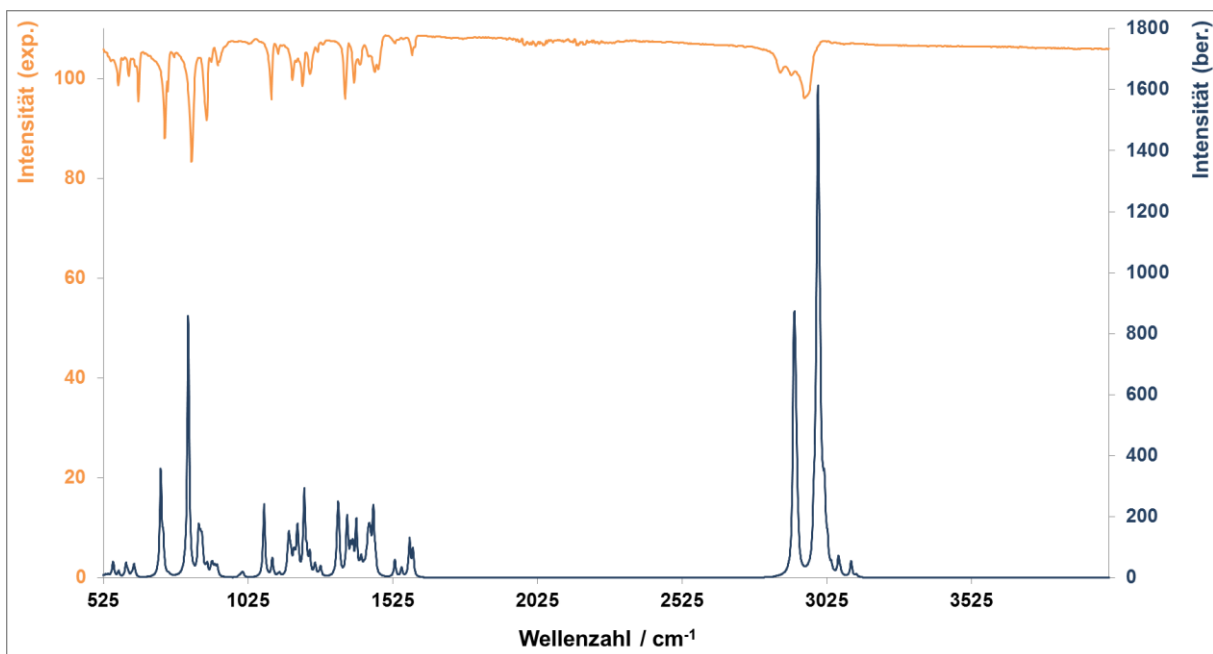


Abbildung 25. IR-Spektrum von Mes*PPN(PCI₂)Mes*.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein ABX-Spinsystem mit drei doppelten Dubletts (Abbildung 26).

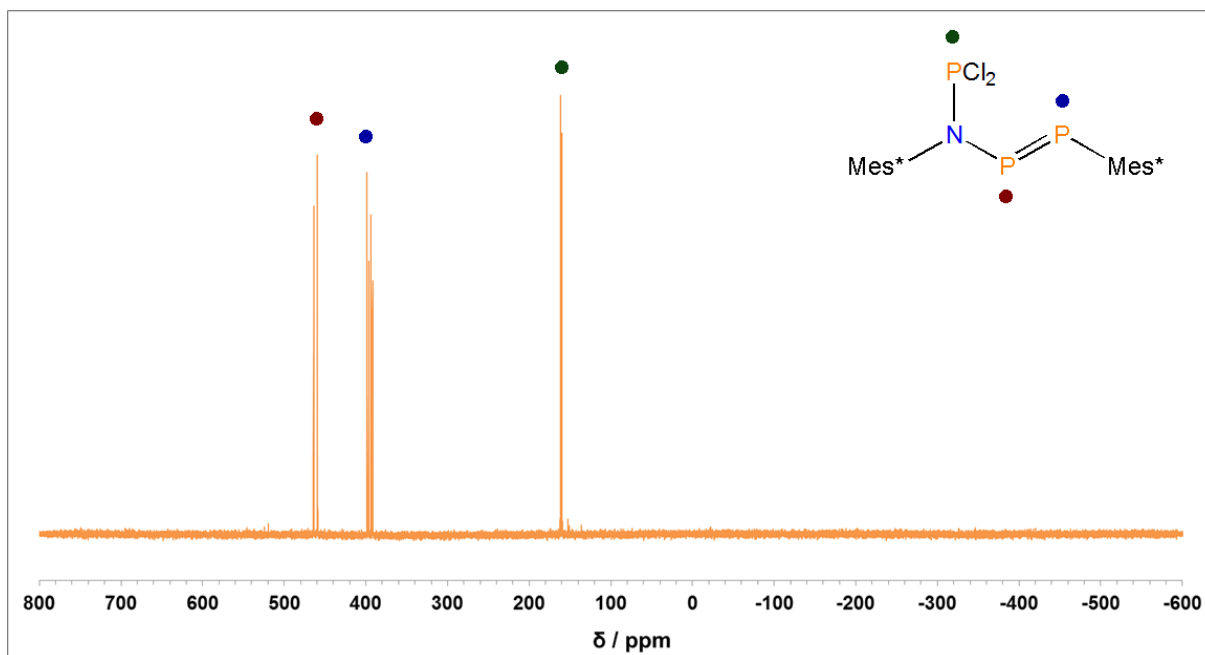


Abbildung 26. ^{31}P -NMR-Spektrum von Mes*PPN(PCl₂)Mes* in C₆D₆.

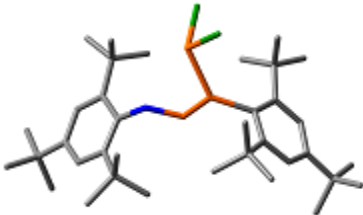
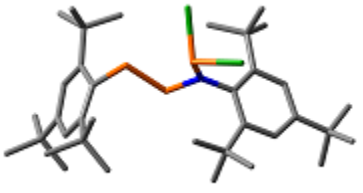
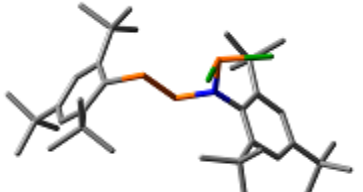
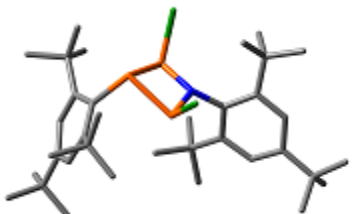
Die Signale der beiden Atome P1 und P2 (hier rot und blau markiert) sind durch den Anisotropieeffekt der homoatomaren Doppelbindung stark zum Tieffeld verschoben (vgl. hierzu auch S. 12, Mes*P=PMes*).

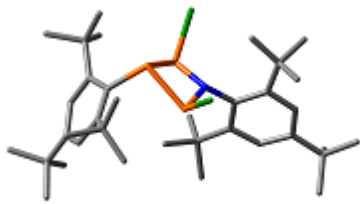
Mittels einer DSC-Messung wurde bei 117.1 °C (Peak-Temperatur) ein endothermer Vorgang registriert, was sich in Näherung mit dem über ein Schmelzpunktbestimmungsgerät ermittelten Schmelzpunkt bei 120.1 °C deckt.

3.1.6 Darstellung und Charakterisierung von [Mes*P(μ -PCl)₂NMes*]

Da das angestrebte Cyclotriphosphazan ein Isomer von **21** darstellt, können die DFT-Ergebnisse ebenjener Verbindung auch mit Berechnungen des Ringsystems verglichen werden. Eine Übersicht der verschiedenen offenkettigen und ringförmigen Isomere findet sich in Tabelle 1. Hierbei wird deutlich, dass das cyclische System offenbar energetisch begünstigt ist.

Tabelle 1: Vergleich der Isomere von **21** und **22** hinsichtlich ihrer Freien Enthalpien.

Isomer	Struktur	$\Delta G_{\text{rel}}^{298 \text{ K}} / \text{kJ/mol}$
21a		+69.4
21b		+19.5
21c		+21.5
22a		+2.0

Isomer	Struktur	$\Delta G_{\text{rel}}^{298 \text{ K}} / \text{kJ/mol}$
22b		0.0

Unter Verwendung polarer Lösungsmittel sollte die Isomerisierung in Analogie zur Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (siehe S. 2, Schema 2) initiiert werden. Hierbei wurden THF und CH_2Cl_2 getestet, um Aussagen über die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Umlagerung treffen zu können. Zusätzlich wurde eine Probe in CH_2Cl_2 mit etwas $\text{NET}_3 \cdot \text{HCl}$ versetzt, um den Einfluss katalytischer Protonen zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass in THF im Vergleich die wenigsten Nebenprodukte entstanden (Abbildung 27).

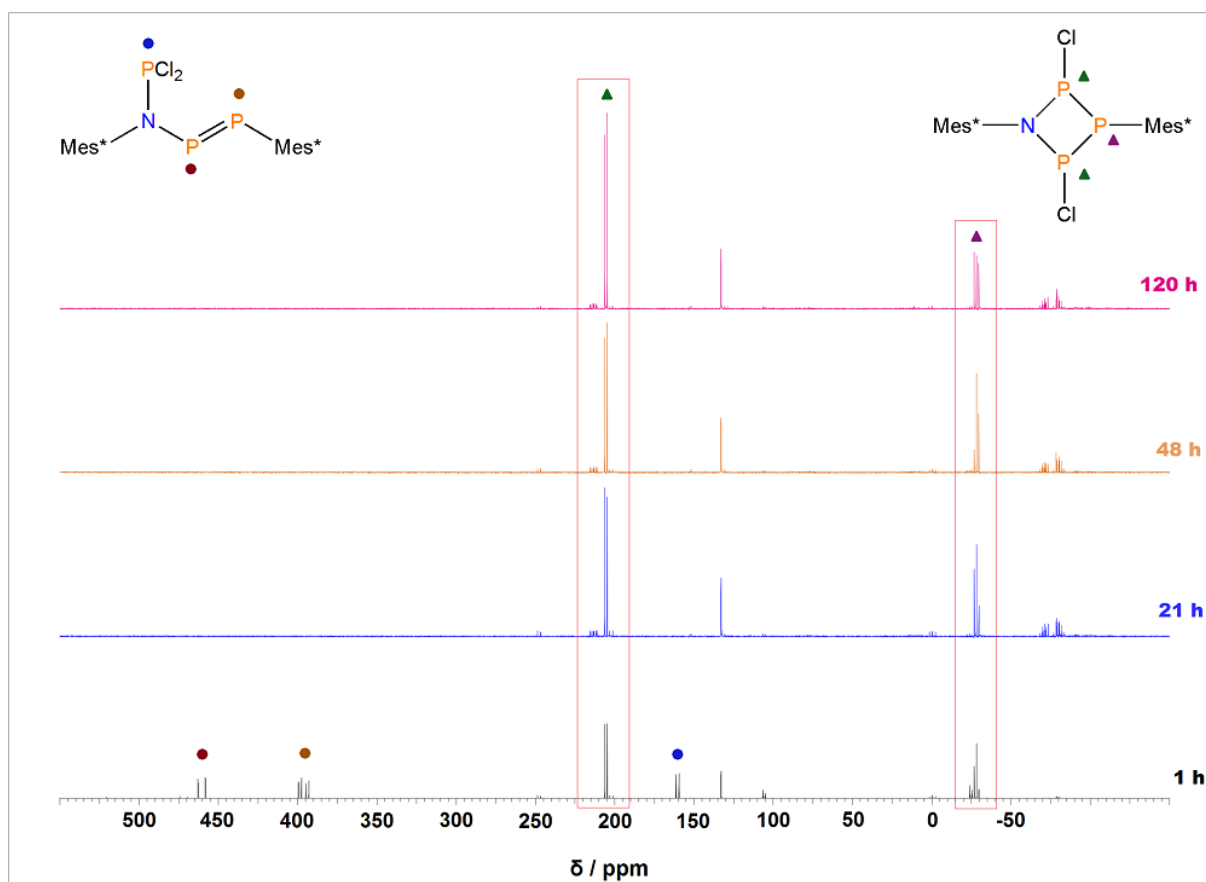


Abbildung 27. ^{31}P -NMR-Spektren zum Verlauf der Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in THF.

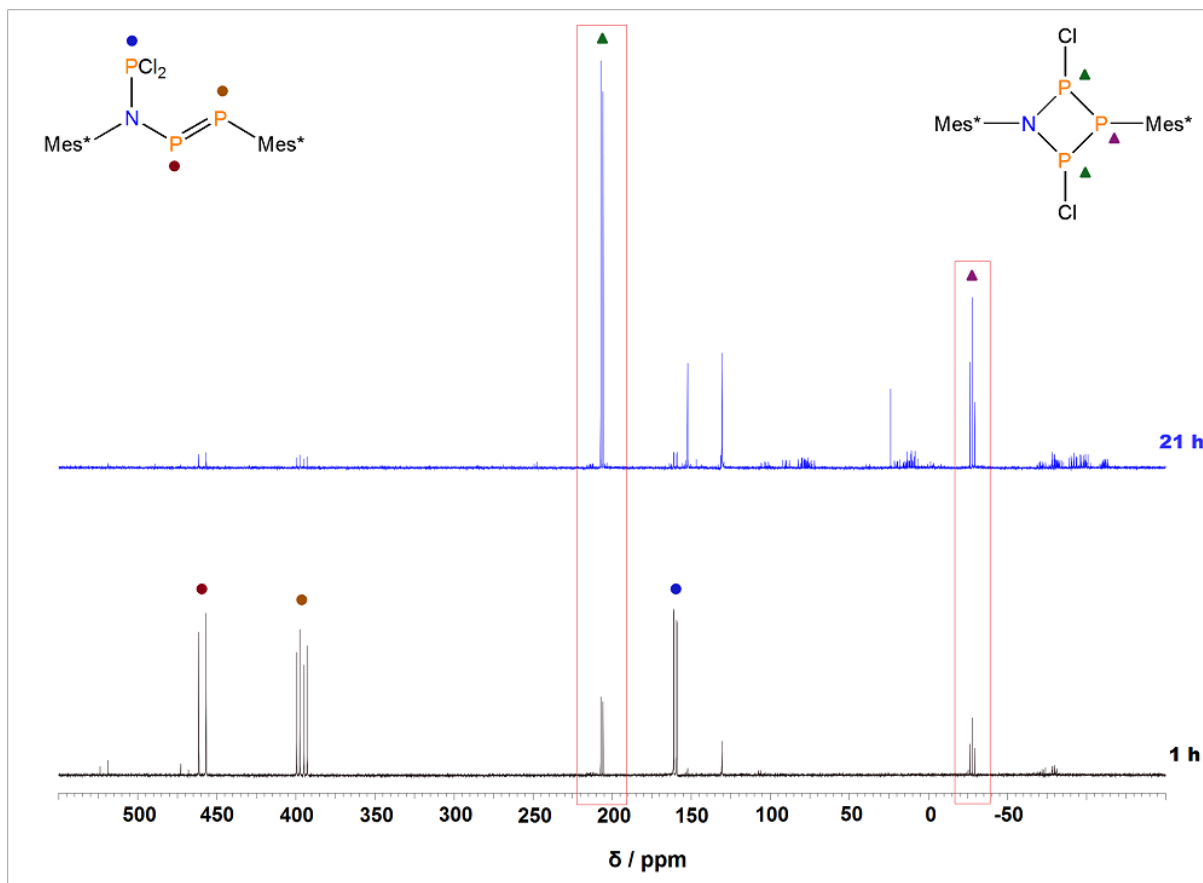


Abbildung 28. ^{31}P -NMR-Spektren zum Verlauf der Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in CH_2Cl_2 .

Der Reaktionsverlauf in Dichlormethan wurde nur zweimal mittels NMR-Spektroskopie untersucht, da das NMR-Röhrchen mit der Probe nach einem Tag scheinbar nicht mehr richtig verschlossen war und Lösungsmittel entwich (Abbildung 28). Dabei kristallisierte ein farbloser Feststoff aus. Aufgrund der zu geringen Kristallgröße konnte dieser jedoch nicht näher analysiert werden. Erstaunlicherweise bewirken die zusätzlichen Protonen keinen Zerfall von **21**, sondern sorgen sogar für eine geringere Konzentration an Nebenprodukten (vgl. Abbildung 28 nach 21 h und Abbildung 29 nach 22 h).

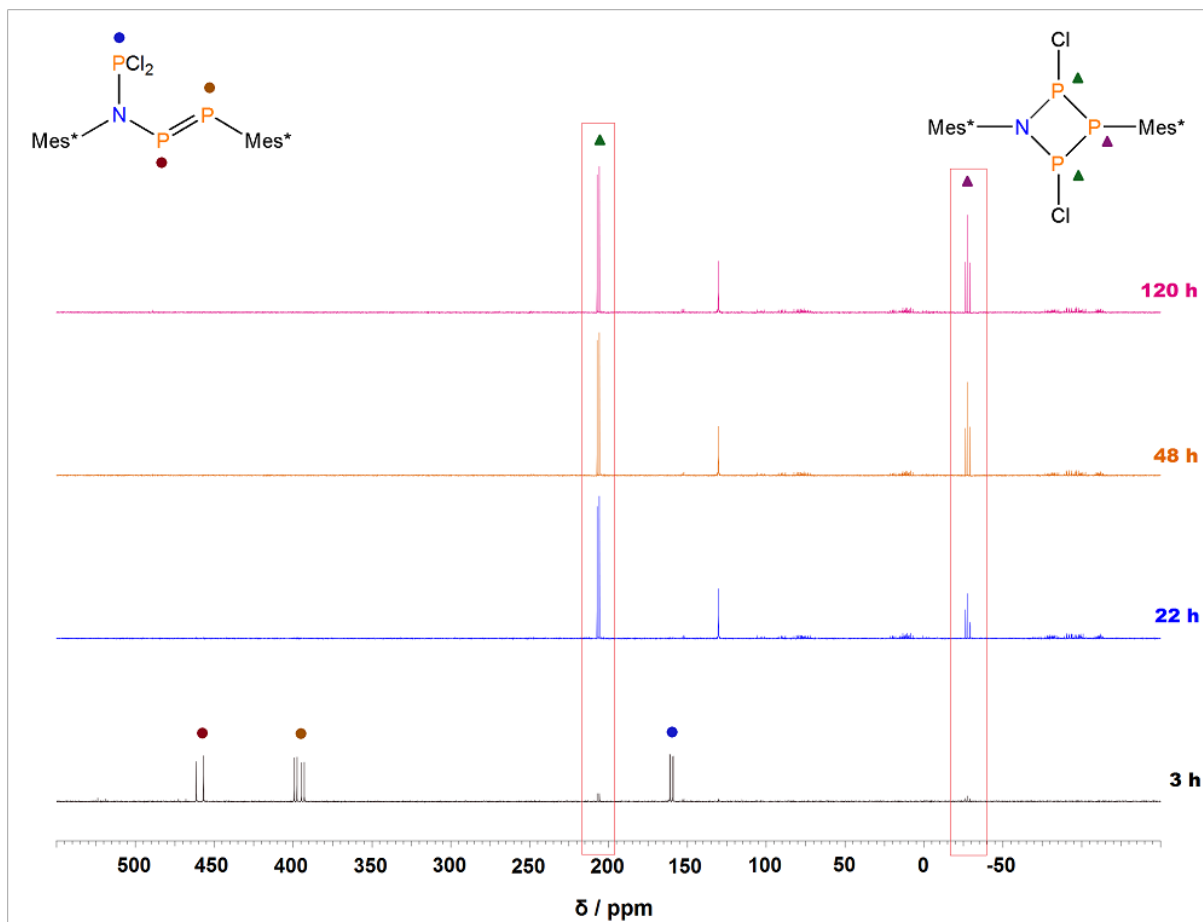
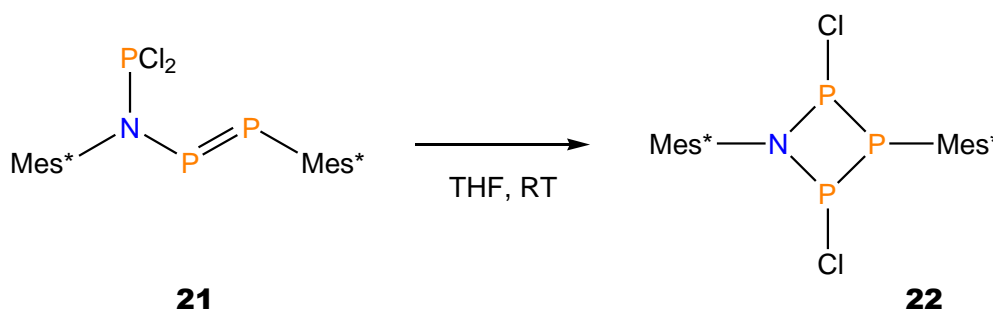


Abbildung 29. ^{31}P -NMR-Spektren zum Verlauf der Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in CH_2Cl_2 unter Zusatz katalytischer Mengen $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$.

Da aber wie erwähnt in THF noch weniger Nebenprodukte entstanden, wurde dieses letztendlich für die Isomerisierung gewählt.



Schema 17. Darstellung von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl}_2)_2\text{NMes}^*]$.

Wie man Abbildung 23 entnehmen kann, war die Reaktion nach etwa zwei Tagen vollständig abgelaufen und nachfolgend fand keine Änderung der Konzentrationen in der Lösung mehr statt. Aus diesem Grund wurde **21** in etwas THF gelöst und anschließend für mindestens zwei Tage ruhen gelassen.

Nach Ablauf der Zeit wurde das Lösungsmittel komplett im Vakuum entfernt und das Produkt getrocknet. Anschließend wurden sowohl Fluorbenzen, als auch *n*-Hexan für die Kristallisation von **22** getestet. Es zeigte sich allerdings, dass in Fluorbenzen selbst nach einer Woche und zwischenzeitlicher Aufbewahrung im Kühlschrank keine Kristallisation erfolgte. In *n*-Hexan bildeten sich jedoch bereits nach kurzer Zeit bei Aufbewahrung im Kühlschrank feine weiße Nadeln aus. Es erwies sich als aufwändig, diesen Feststoff zu isolieren, da bei Abnahme des Überstands durch eine Spritze stets mit etwas kaltem *n*-Hexan nachgewaschen werden musste, um ein wirklich farbloses Produkt zu erhalten. Dadurch löste sich jedoch auch immer wieder etwas vom Produkt, sodass die Kristallisation verhältnismäßig oft wiederholt werden musste, um verwertbare Ausbeuten zu erhalten. Die erwähnte Feinheit der Nadeln erschwerte zunächst die Isolierung von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen. Letztlich konnte jedoch ein geeigneter Kristall aufgesetzt werden, sodass nachfolgend die Struktur näher erläutert werden soll.

22 kristallisiert aus *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Nadeln mit 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Hierbei kristallisiert pro Molekül des Ringsystems noch ein Drittel eines *n*-Hexan-Moleküls mit aus. Dieses wurde in nachfolgender Darstellung jedoch vernachlässigt.

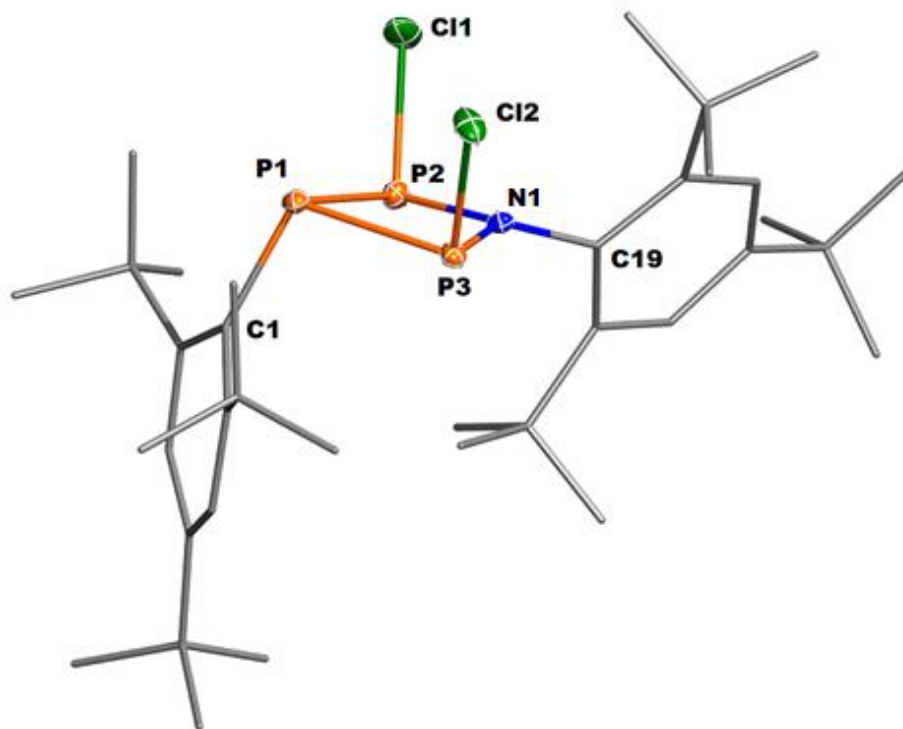


Abbildung 30. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Die Mes*-Reste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Wireframe dargestellt, H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–C1 1.875(2), P1–P2 2.252(1), P1–P3 2.260(1), P2–N1 1.715(2), P3–N1 1.720(2), N1–C19 1.471(2), P2–Cl1 2.106(1), P3–Cl2 2.131(1); P2–P1–P3 75.79(2), N1–P2–P1 87.87(5), P2–N1–P3 107.60(8), N1–P3–P1 87.48(5), Cl1–P2–P1 99.60(3), Cl2–P3–P1 92.44(3), C1–P1–P2 99.69(6), C1–P1–P3 102.78(6); P1–P2–N1–P3 9.81(7), P1–P2–N1–C19 170.42(11), P1–P3–N1–C19 –165.04(16).

Die Struktur im Festkörper ähnelt den cyclischen Strukturen aus Tabelle 1 stark, wobei leichte Abweichungen in den Winkeln der Mes*-Substituenten vorhanden sind. Der Vierring-Grundkörper ist nicht ganz planar, sodass das Stickstoff-Atom etwas in Richtung der Chlorsubstituenten aus der durch die drei Phosphor-Atome gebildeten Ebene geneigt ist. P1 ist trigonal pyramidal von P2, P3 und C1 umgeben. Cl2 ist aufgrund von Pauli-Abstoßung durch die im direkten Umfeld liegende *o-tert*-Butyl-Gruppe etwas stärker zum Mes*-Rest an P1 geneigt. Die P–P-Bindungen haben eine nahezu identische Länge und sind beide etwas länger als die Summe der kovalenten Radien bei einer Einfachbindung.^[10] Im Gegensatz dazu sind die N–P-Bindungen, welche ebenfalls übereinstimmen (jeweils 1.71 Å, Unterschiede erst in der dritten Nachkommastelle), wesentlich kürzer als die theoretische Bindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{NP}) = 1.82 \text{ \AA}$).^[10] Die beiden Mes*-Reste stehen nahezu orthogonal zueinander, wobei der C1-Ring wegen der repulsiven Kräfte zu den Chlor-Atomen von selbigen weggeneigt ist.

Der andere Rest kann sich nun lediglich so ausrichten, dass sich die *tert*-Butyl-Gruppen weder den Chlor-Atomen, noch dem C1-Substituent zu sehr annähern. So liegt dann C19 nahezu in einer Ebene mit N1, P2 und P1. **22** stellt ein AX₂-Spinsystem dar, welches im ³¹P-NMR-Spektrum durch ein leicht zum Hochfeld verschobenes Triplett und ein zum Tieffeld verschobenes Dublett gekennzeichnet ist. Die beiden gegenüberliegenden Phosphor-Atome sind durch die elektronenziehenden Einflüsse der Chlor-Substituenten, sowie des Stickstoff-Atoms stärker entschirmt als das übrige P-Atom (Abbildung 31).

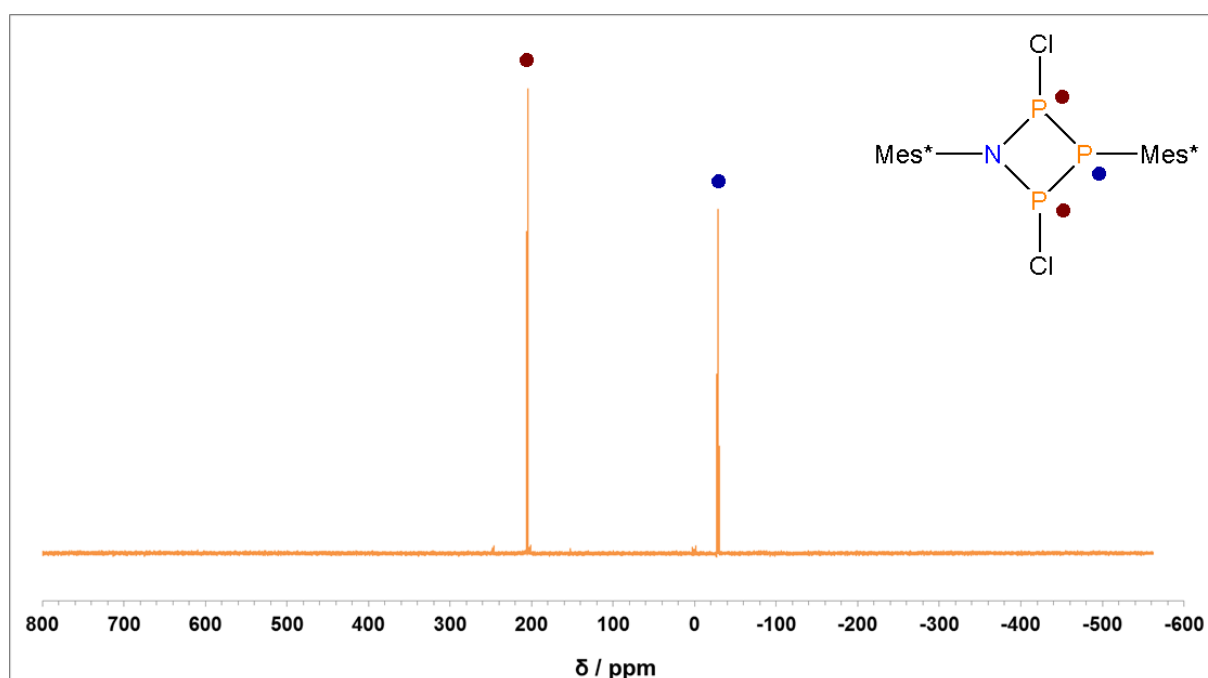


Abbildung 31. ³¹P-NMR-Spektrum von [Mes*P(μ-PCl)₂NMes*] in C₆D₆.

Im experimentellen Raman-Spektrum treten mehr Signale als berechnet auf, was höchstwahrscheinlich auf das einkristallisierte *n*-Hexan zurückzuführen ist, welches bei den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde (Abbildung 32). Im IR-Spektrum findet man bei 864 cm⁻¹ eine doppelte N–P-Streckschwingung (Abbildung 33).

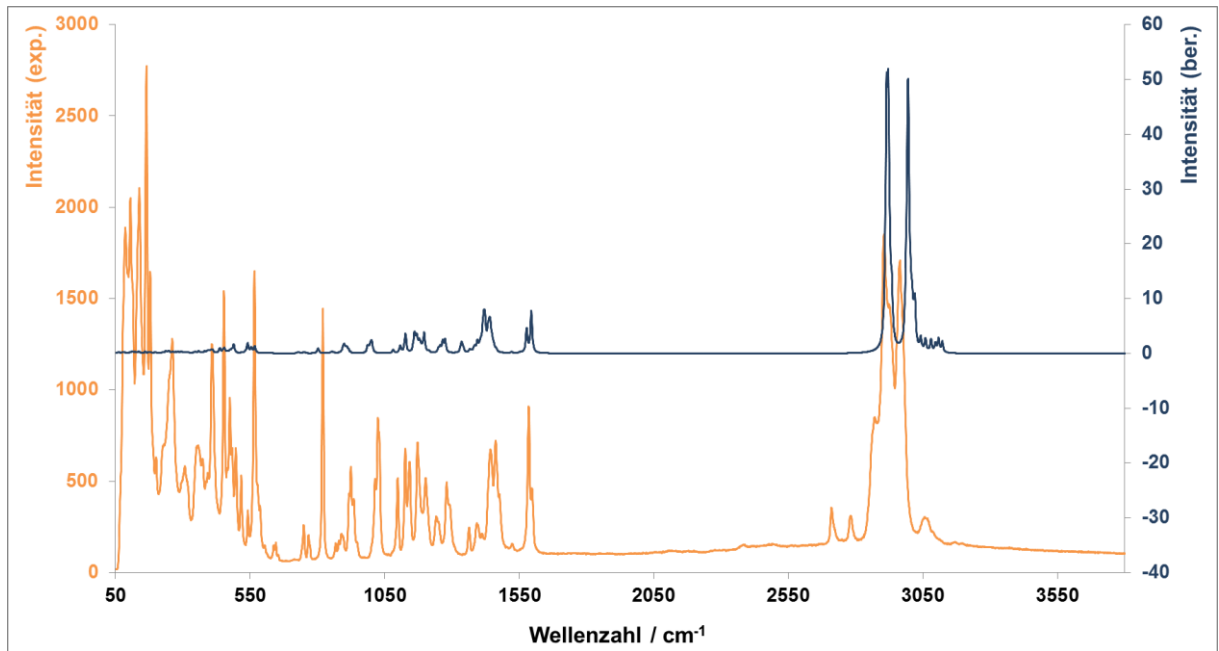


Abbildung 32. Raman-Spektrum von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl})_2\text{NMes}^*]$.

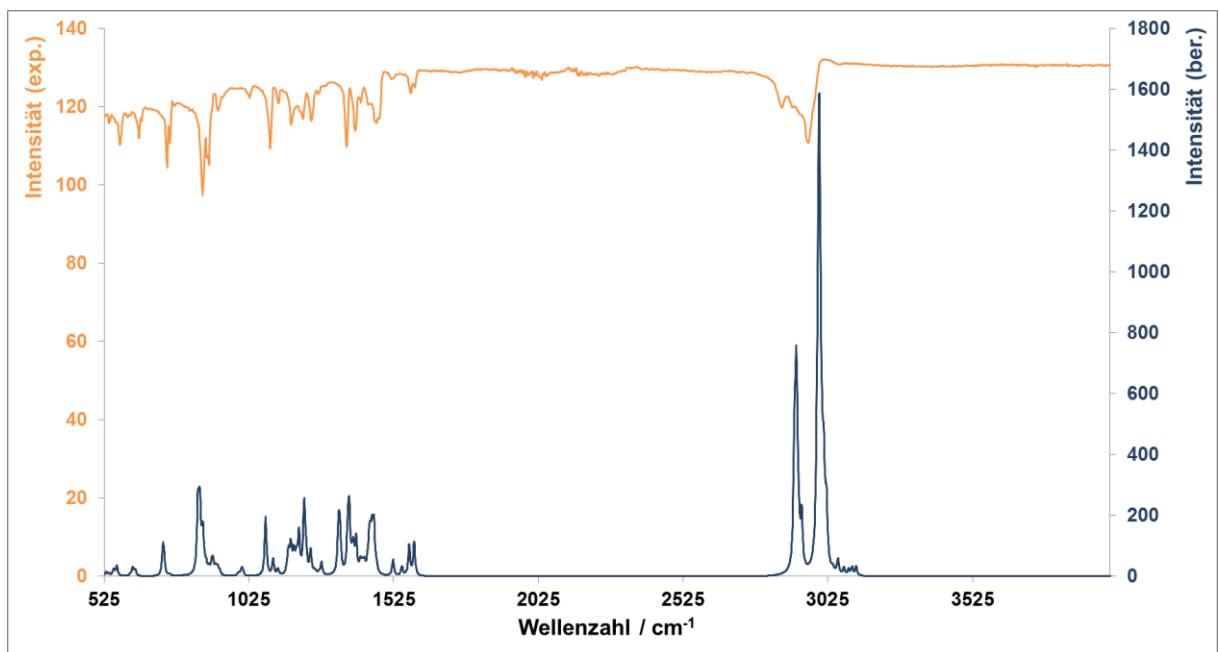
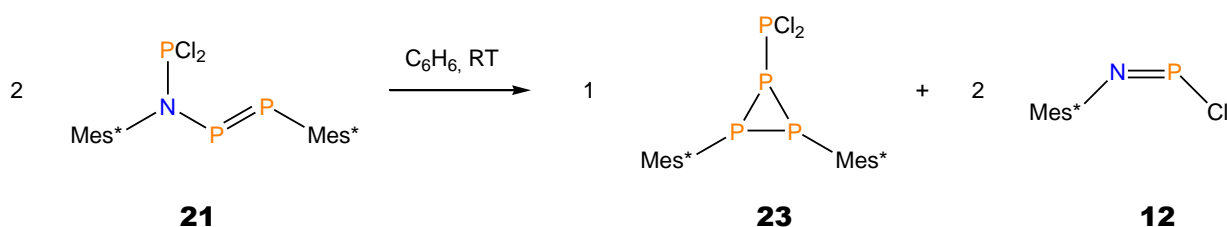


Abbildung 33. IR-Spektrum von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl})_2\text{NMes}^*]$.

Wird die Verbindung erhitzt, so beginnt sich der weiße Feststoff ab etwa 130 °C rötlich zu färben. Bei 134 °C tritt der Schmelzvorgang ein. Wahrscheinlich ist, dass der Vierring bei Zufuhr thermischer Energie zur offenkettigen Struktur isomerisiert und sich dann unter anderem zum intensiv rot gefärbten Mes^*NPCl zersetzt.

3.2 Zerfall von Mes*PPN(PCl₂)Mes* in Benzen

21 wurde unter anderem mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Hierbei wurde deuteriertes Benzen als Lösungsmittel verwendet. Bei der Auswertung des Spektrums wurde festgestellt, dass sich die Verbindung allmählich zersetzt. Die anfänglich orangefarbene Lösung nahm im Laufe der Zeit einen immer rötlicheren Ton an, bis nach ein paar Tagen eine dunkelrote Lösung vorlag. Dies war zunächst ungewöhnlich, da bei Benzen als unpolarem Lösungsmittel keinerlei Reaktion erwartet wurde. Der Zerfall wurde durch tägliche NMR-Messungen verfolgt, um Aussagen über die Reaktionskinetik treffen zu können. Anhand des Spektrums und der dabei entstehenden Signale wurde von folgender Reaktion ausgegangen:



Schema 18. Zerfall von Mes*PPN(PCl₂)Mes* in Benzen.

Die Annahme beruhte auf den beobachteten Signalen, welche dem entsprechenden Spinsystem von **23** zugeordnet werden könnten. Das Signal von **12** konnte jedoch sicher verifiziert werden. Zusätzlich spricht auch die zunehmende intensive Rotfärbung der Probe für die Bildung dieses Produkts. In Abbildung 34 sind die erwähnten Signale vergrößert dargestellt. Abbildung 35 dient als theoretischer Vergleich hierzu. Man erkennt, dass die Signale etwas variieren, aber im Großteil eine Übereinstimmung aufweisen.

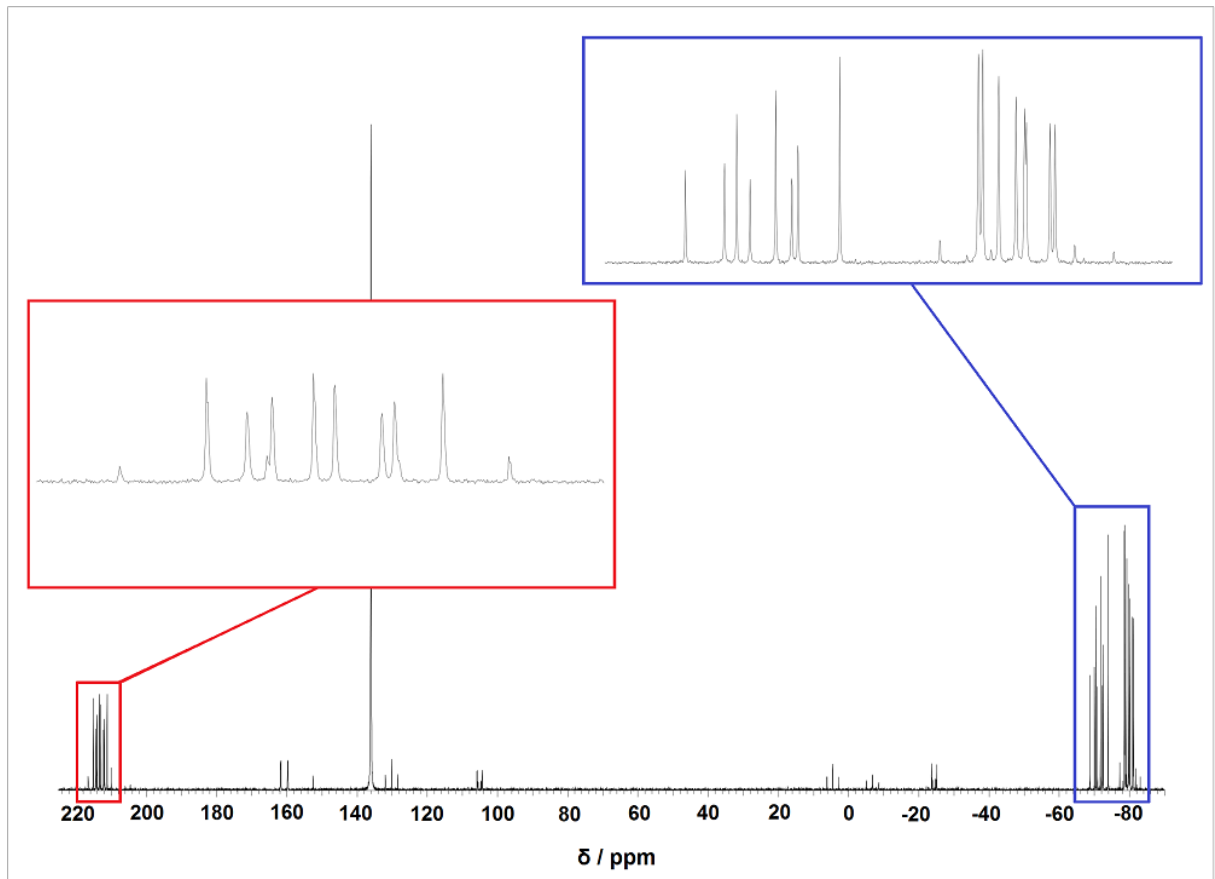


Abbildung 34. Signale der Zerfallsprodukte im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum.

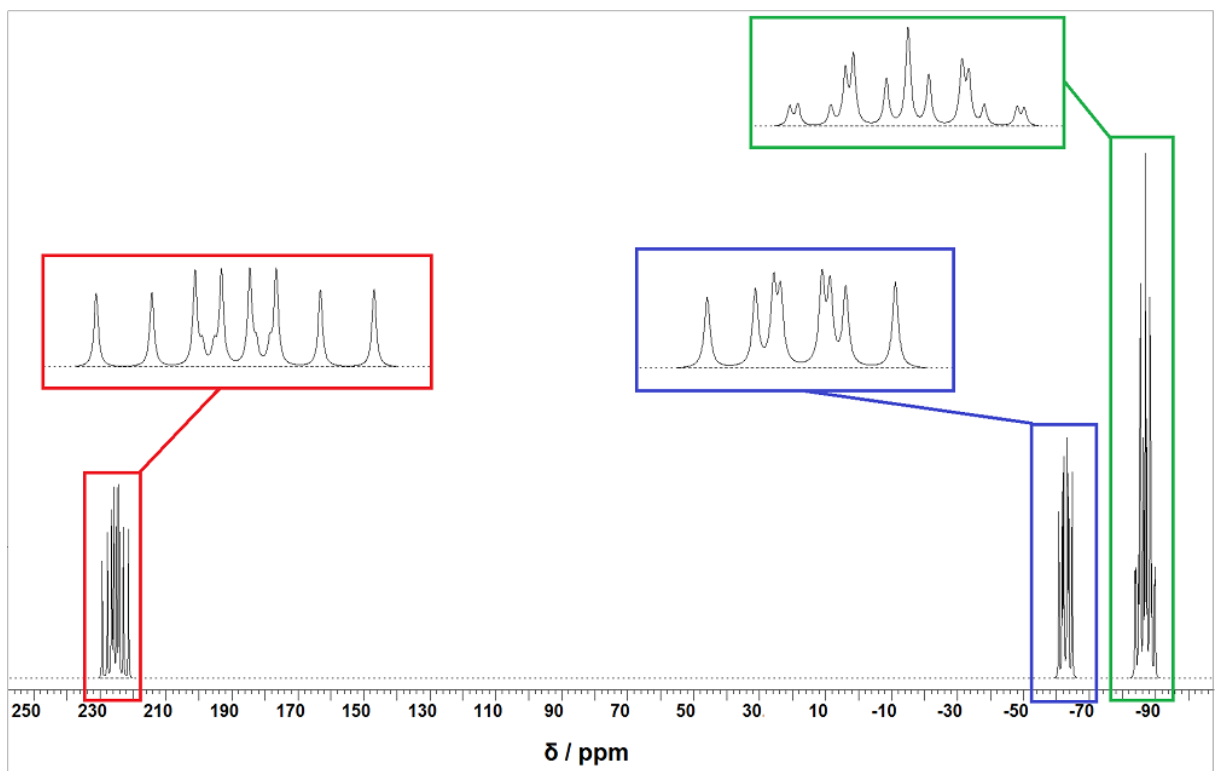


Abbildung 35. Berechnetes ^{31}P -NMR-Spektrum von **23**.

Für die nun folgenden Berechnungen wurde von einer eingesetzten Menge von 30 mg **21** und 0.5 mL Lösungsmittel ausgegangen. Dies entspricht einer Stoffmengenkonzentration von 0.09 mol/L. Weiterhin nimmt **23** um die Menge $0.5x$ und **12** um die Menge x zu, wenn **21** um x abnimmt. Der Reaktionsverlauf über mehrere Tage ist nachfolgend in Abbildung 36 dargestellt, wobei die Reaktion nach einer Woche weitestgehend vollständig erfolgt war. Die relevanten Signale sind zusätzlich hervorgehoben. Für das dreigliedrige Grundgerüst wurde lediglich eine Markierung gewählt.

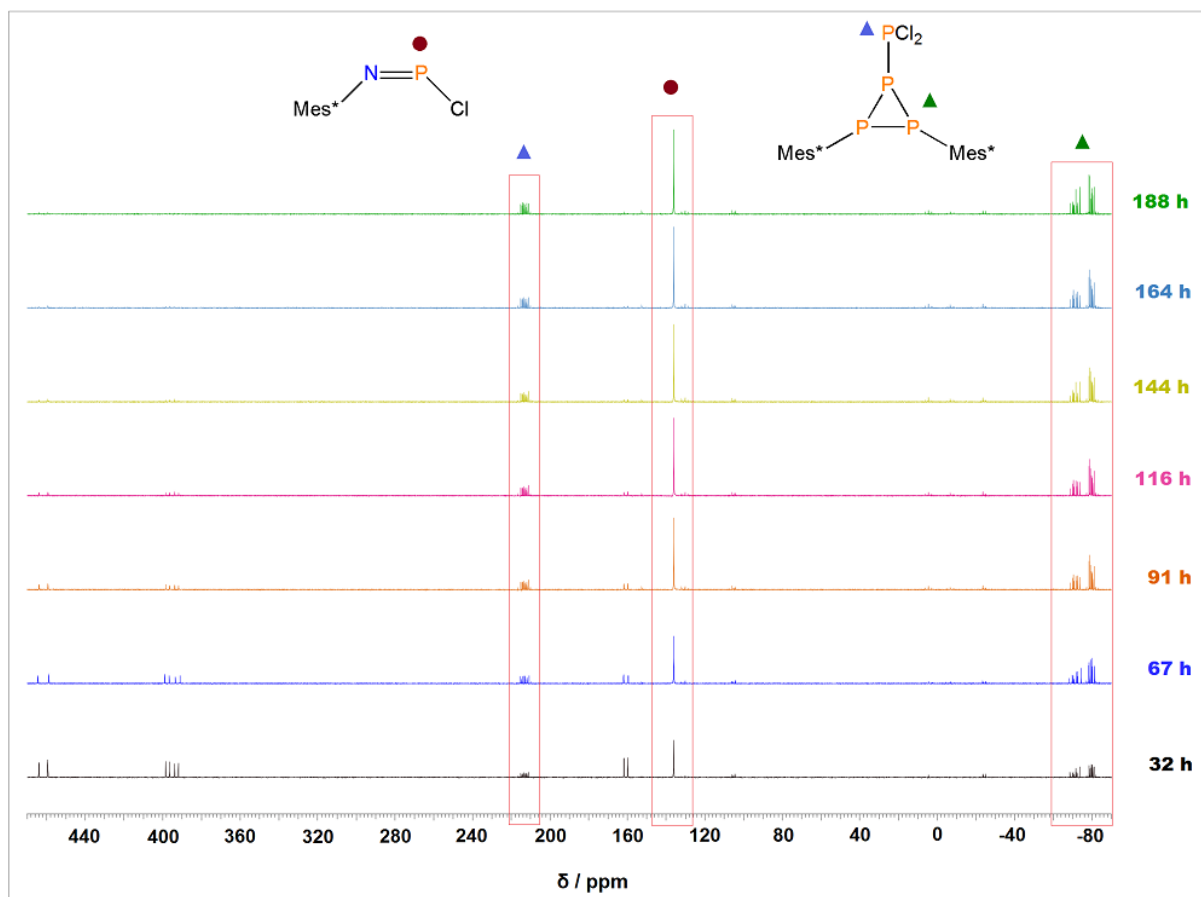


Abbildung 36. Zeitverlauf des Zerfalls von $[\text{Mes}^*\text{PPN}(\mu\text{-PCl}_2)\text{Mes}^*]$ in Benzen.

Es wurde vermutet, dass das Gleichgewicht dieses Zerfalls vollständig auf der Produktseite liegt und somit eine Rückreaktion vernachlässigt werden konnte. Typischerweise kann eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden. Hierfür gilt:

$$\frac{d[\mathbf{21}](t)}{dt} = -k_1 \cdot [\mathbf{21}](t) \quad (1)$$

Nach Separation der Variablen kann nun eine bestimmte Integration mit bekannten Grenzen erfolgen.

$$\frac{d[21](t)}{[21](t)} = -k_1 dt \quad (2)$$

$$\int_{[21]_0}^{[21](t)} \frac{d[21](t)}{[21](t)} = -k_1 \cdot \int_0^t dt \quad (3)$$

$$[21](t) = [21]_0 \cdot \exp\{-k_1 \cdot t\} \quad (4)$$

Aus Gleichung (4) ist ersichtlich, dass eine Auftragung von $\ln\left\{\frac{[21](t)}{[21]_0}\right\}$ gegen t einen linearen Zusammenhang darstellt und aus dem Geradenanstieg die Geschwindigkeitskonstante k_1 gewonnen werden kann. Für die Bestimmung der Konzentration von **21** zum Zeitpunkt t wurden zunächst für jedes aufgenommene NMR-Spektrum alle Signale der Verbindungen aus Schema 18 unter gleichen Bedingungen integriert, das heißt immer dem gleichen Signal wurde als Referenz ein Integralwert von 1 zugeteilt. Im Anschluss wurden alle Integrale, die von derselben Verbindung stammen, addiert und durch die Gesamtsumme aller Integrale dividiert. Zuletzt wurden die Werte dann durch die entsprechende Anzahl der Phosphor-Atome dividiert, um normierte Werte zu erhalten. Somit konnte zu jedem Zeitpunkt ein Konzentrationsäquivalent berechnet werden. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderungen ist nachfolgend in Abbildung 37 dargestellt.

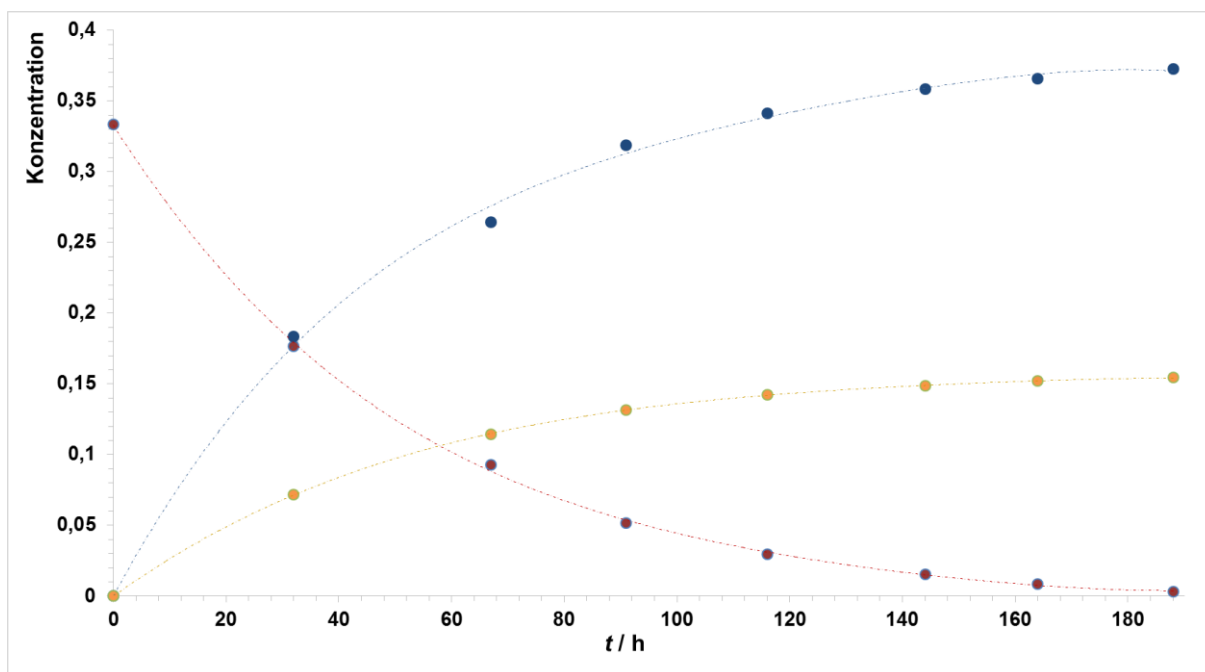


Abbildung 37. Konzentrationsverlauf für Mes*PPN(PCI₂)Mes* (rot), Mes*NPCI (blau) und das vermutete dreigliedrige Ringsystem (orange). Für eine bessere Verfolgung wurden interpolierte Linien zwischen den Datenpunkten eingefügt.

Wählt man nun für **21** die bereits erwähnte logarithmische Auftragung, so erhält man folgenden Verlauf.

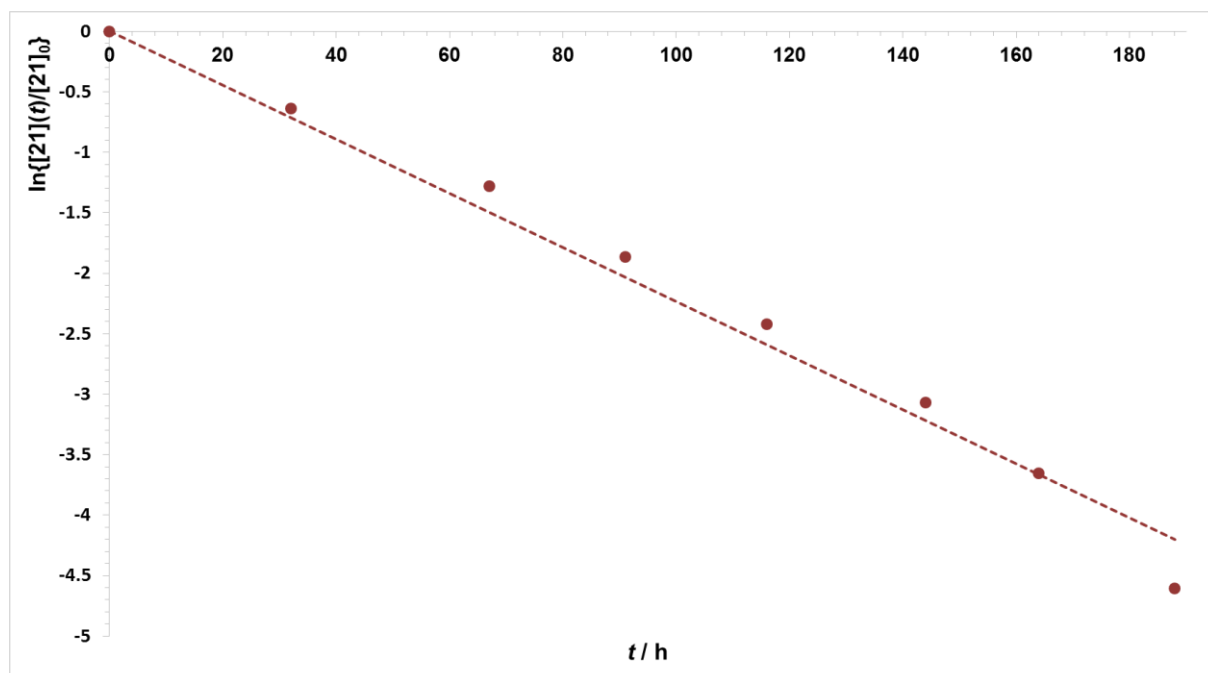


Abbildung 38. Logarithmische Auftragung für den Konzentrationsverlauf von Mes*PPN(PCI₂)Mes*.

Die eingezeichnete Regressionsgerade verbindet nicht ideal alle Punkte miteinander, weist aber dennoch ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0.98$ auf. Die Reaktionskonstante ergibt sich aus dem Anstieg zu $k_1 = 0.0224(6) \text{ h}^{-1}$. Es ist jedoch zu beachten, dass hierbei mehrere Näherungen getroffen wurden und die Ergebnisse abhängig von der Signalintegration sind. Somit sollte dieses Resultat lediglich als grobe Orientierung dienen.

Bis zum Abschluss dieser Arbeit war es nicht möglich, **23** als Kristall zu isolieren. Hierbei wurde nach Ablauf des Zerfalls das Benzen komplett im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in *n*-Hexan gelöst. Ebenso wurden Versuche mit Fluorbenzen durchgeführt. Jedoch war es selbst unter Kühlung nicht möglich, ein Produkt auszukristallisieren. Theoretisch dürften jedoch trotz eines Produktgemisches keine Probleme auftreten, da das zusätzlich entstehende Mes*NPCI bisher in allen verwendeten Lösungsmitteln eine hohe Löslichkeit aufwies und somit eine selektive Kristallisation möglich sein sollte.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das angestrebte Cyclotriphosphazan **22** konnte erfolgreich synthetisiert und durch verschiedene Methoden analysiert und charakterisiert werden. Im Verlauf dieser Synthese konnten für alle eingesetzten Edukte NMR- und Schwingungsspektren aufgenommen werden. Sowohl für das durch THF koordinierte Lithiumsalz **19**, als auch für das PCl_2 -substituierte Aminodiphosphen **21** konnten erstmals Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalytik gewonnen werden. Letztere Verbindung ist darüberhinaus nicht literaturbekannt und wurde bisher lediglich intern im Arbeitskreis synthetisiert. Hierbei konnte die Ausbeute durch Veränderung der Reaktionsbedingungen und Aufteilung der Synthese in zwei Stufen erhöht werden. Weiterhin wurde die Isomerisierung zum Cyclotriphosphazan **22** in Dichlormethan und Tetrahydrofuran untersucht und ein möglicher Einfluss katalytisch wirkender Protonen beobachtet. Dabei wurde festgestellt, dass das Edukt möglichst wenige Verunreinigungen aufweisen sollte, da sonst eine Vielzahl von Nebenprodukten die selektive Synthese unmöglich macht.

Ebenso konnte die Zersetzung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in Benzen über ^{31}P -NMR-Messungen verfolgt und durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante auch quantitativ analysiert werden. Hierbei wurde ein bisher ebenfalls in der Literatur unbekannter dreigliedriger Phosphor-Ring in NMR-Spektren identifiziert. Diese Vermutung wurde durch theoretische Spektren aus DFT-Rechnungen bekräftigt.

Da nun eine Syntheseroute für das Cyclotriphosphazan vorliegt, können mit dieser Verbindung Folgereaktionen durchgeführt werden, welche aus Zeitmangel nicht mehr Teil dieser Arbeit werden konnten. Hierbei ist zunächst eine Reduktion, bspw. mit Magnesium, von Interesse, um zu untersuchen, ob sich ein Biradikaloid oder Bicyclus ausbildet. Erste Versuche zeigten jedoch die Ausbildung eines Tetraphosphabicyclobutans und damit eine komplexere Reaktionsabfolge. Weiterhin kann das Cyclotriphosphazan sowohl mit Lewis-Säuren (wie GaCl_3), als auch mit Lewis-Basen (bspw. DMAP) umgesetzt werden.

Schließlich kann der Einfluss der sterisch anspruchsvollen Reste geprüft werden, indem der Vierring beispielsweise mit dem Ter-Rest synthetisiert wird. Das Verhalten bei einer Reduktion könnte hierdurch stark verändert werden. Hierbei kann jedoch nicht analog der gleiche Syntheseweg verwendet werden, da die Größe des sterischen Rests durch unterschiedlich starke Abschirmung Einfluss auf die Reaktivität der Verbindungen nimmt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik

Sämtliche Experimente wurden unter Luftausschluss in einer trockenen Argon-Atmosphäre mithilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden dazu jeweils dreimal im Hochvakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon begast. Das Umfüllen von Feststoffen erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Die verwendeten Lösungsmittel und flüssigen Edukte wurden ebenfalls unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mithilfe von verschiedenen Einwegspritzen hinzugegeben. Dafür wurden die Spritzen vor Kontakt mit Flüssigkeiten jeweils dreimal mit Argon gespült.

Die Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel bezogen und gegebenenfalls weiter aufgereinigt und getrocknet. Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde zunächst unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure gerührt und weiterhin mit Säure gewaschen, bis diese Phase farblos blieb. Anschließend wurde das Gemisch mit Wasser, wässriger K_2CO_3 -Lösung (5 %) und erneut mit Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte erst über P_4O_{10} und anschließend über CaH_2 . Im Anschluss wurde das Lösungsmittel frisch destilliert und entgast. Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether (Et_2O) wurden über Na, mit Benzophenon als Indikator, getrocknet und daraufhin frisch destilliert. Benzen, Toluol, *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden ebenfalls über Na/Benzophenon mit einem Zusatz von Tetraglyme ($\text{Me}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{-OMe}$) getrocknet und frisch destilliert. Fluorbenzen wurde über CaH_2 refluxiert und anschließend abdestilliert.

Alle Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel bezogen oder nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Nachfolgend sind hierzu nähere Details zu finden.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien mit ihrer Herkunft und Methode der Aufreinigung.

Verbindung	Herkunft	Reinigung
PCl ₃	Merck (zur Synthese)	Trocknen über P ₄ O ₁₀ , Destillation, Entgasen
NEt ₃	Sigma Aldrich (99 %)	Trocknen über Na, Destillation
<i>n</i> -BuLi	Acros (2.5 mol/L in <i>n</i> -Hexan)	-
Mes*NH ₂	synthetisiert ^[23]	-
Mes*PH ₂	synthetisiert ^[12]	-

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die hierfür geeigneten Kristalle wurden mithilfe von Fomblin YR-1800-Öl (AlfaAesar) aufgenommen und für die Messung auf 123(2) K abgekühlt. Die Messungen erfolgten auf einem *Bruker Kappa Apex II* -Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXTL*)^[25] gelöst und anschließend durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (*SHELXL*)^[26]. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert.

Fehlgeordnete Moleküle oder Gruppen wurden in mehrere Lagen gesplittet und die Besetzung der einzelnen Lagen frei verfeinert. Detaillierte kristallographische Daten und ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel der Datensätze sind in Anhang 6.1 ab Seite 60 aufgelistet.

5.2.2 NMR-Spektroskopie

^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf *Bruker*-Geräten der Modellreihen *AVANCE 250* (250 MHz), *AVANCE 300* (300 MHz) oder *AVANCE 500* (500 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend der Verschiebung zu tiefem Feld relativ zum Standard. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte intern anhand des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C : CD_2Cl_2 , $\delta_{\text{Ref}} = 54.00$ ppm; C_6D_6 , $\delta_{\text{Ref}} = 128.39$ ppm; THF-d_8 , $\delta_{\text{Ref}} = 25.37, 67.57$ ppm) oder anhand protischer Spezies im deuterierten Lösungsmittel (^1H : CHDCl_2 , $\delta_{\text{Ref}} = 5.32$ ppm; C_6HD_5 , $\delta_{\text{Ref}} = 7.16$ ppm; THF-d_8 , $\delta_{\text{Ref}} = 1.73, 3.58$) beziehungsweise extern (^{31}P : 85 %ige H_3PO_4 , $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm). Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, sofern nicht anders vermerkt. Das Vorzeichen für $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten ist negativ^[27], die Vorzeichen aller anderen $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten ($n = 2, 3, 4$) wurden, sofern möglich, durch theoretische Rechenmethoden oder Spektrensimulation bestimmt. Andernfalls sind lediglich die absoluten Beträge angegeben. Deuterierte Lösungsmittel wurden analog zu den angegebenen Vorschriften (S. 46) getrocknet.

5.2.3 Schwingungsspektroskopie

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

Zur Aufnahme von Raman-Spektren wurde ein *LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON* Raman-Spektrometer verwendet, das mit einem *Olympus BX41*-Mikroskop mit variablen Objektiven (*Olympus MPlan* 10x/0.25, 50x/0.75, 100x/0.90 und *LMPlanFL N* 50x/0.50) ausgestattet ist. Zur Anregung wurde ein IR-Laser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, luftgekühlter HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 75 mW, luftgekühlter frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 25 mW, luftgekühlter Ar-Laser) verwendet, wobei Messungen ebenfalls bei Raumtemperatur erfolgten.

5.2.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mithilfe eines C/H/N/S-Analysators des Typs *vario Micro cube* von *Elementar*, beziehungsweise eines C/H/N/S-Analysators des Typs *TruSpec Micro* von *LECO* durchgeführt.

5.2.5 DSC und Schmelzpunktbestimmung

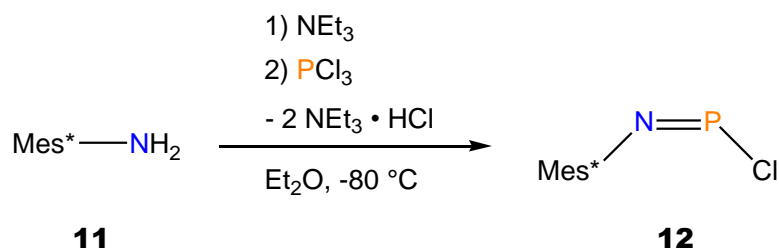
DSC-Messungen erfolgten mithilfe eines Kalorimeters des Typs *DSC823e* von *Mettler Toledo*. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem *EZ-Melt* der Firma *Stanford Research Systems* bei einer Heizrate von 20 °C/min bestimmt. Es wird der Beginn des Schmelzvorgangs angegeben.

5.2.6 Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Sektorfeld-Massenspektrometer des Typs *Thermo Electron MAT 95-XP* der Firma *Thermo Fisher Scientific* verwendet.

5.3 Synthesen und analytische Daten

5.3.1 Darstellung von Mes*NPCl (12)

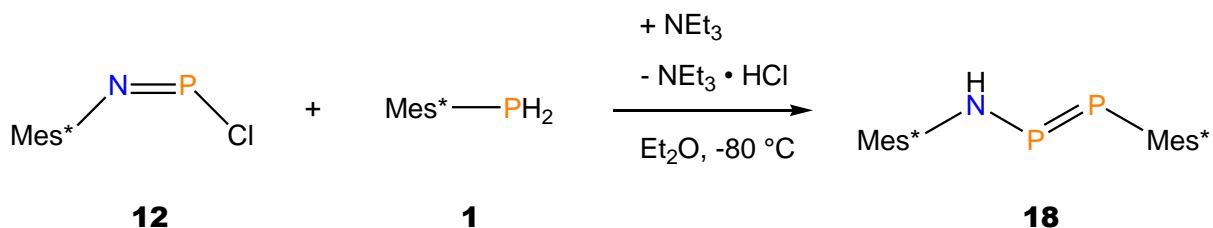


Unter Rühren wird Mes* NH_2 (7.424 g, 28.3 mmol) in 100 mL Et_2O gelöst und anschließend auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Daraufhin wird zügig NEt_3 (19.6 mL, 141.5 mmol) hinzuge tropft. Nun wird PCl_3 (9.9 mL, 113.2 mmol) hinzugegeben, wobei eine sichtbare Rauchentwicklung auftritt. Schließlich wird das Kältebad wieder entfernt und das rote Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmasse wird nun eine Woche durchgehend gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit insgesamt 50 mL Pentan gewaschen und das Filtrat wird anschließend im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach Aufbewahrung im Kühlschrank wird das Lösungsmittel mit einer Spritze entfernt und die orangefarbenen Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.700 g (83.5 %).

Schmelzpunkt: $77\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 66.35 (66.98), H 8.97 (10.10), N 4.30 (4.50). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 136.0$ (s). ^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta = 1.28$ (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.45 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 7.48 (d, $^5J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 31.4$ (d, $^5J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 2.2$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 (d, $J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 1.1$ Hz, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 (d, $J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 1.1$ Hz, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.3 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 1.7$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.5 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3.9$ Hz, *m*-C), 139.2 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 40$ Hz, *ipso*-C), 140.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 10$ Hz, *o*-C), 147.8 (d, $^5J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 5.5$ Hz, *p*-C). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2958$ (s), 2904 (m), 2868 (m), 1599 (m), 1477 (s), 1460 (s), 1431 (s), 1390 (s), 1360 (vs), 1286 (m), 1269 (s), 1244 (s), 1217 (s), 1198 (s), 1136 (m), 1115 (m), 1059 (m), 1022 (m), 974 (m), 926 (s), 910 (m), 889 (s), 877 (vs), 823 (m), 810 (m), 781 (m), 762 (vs), 714 (m), 673 (m), 648 (s), 615 (m), 546 (m). **Raman** (633 nm, 30 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3001$ (1), 2966 (2), 2929 (2), 2905 (2), 2875 (1), 1600 (4), 1464 (4), 1453 (4), 1437 (6), 1392 (2), 1385 (2), 1292 (1), 1198(1), 1136 (1), 1061 (1), 1028 (1), 925 (1), 912 (1), 822 (4), 780 (1), 762 (1), 650 (1), 641 (1), 614 (1), 568 (2), 495 (1), 484 (1), 434 (1),

380 (10), 336 (2), 267 (1), 259 (1), 206 (1), 145 (2), 102 (3), 77 (6). **MS** (EI, 70 eV, m/z): 325 $[M]^+$, 310 $[M - CH_3]^+$, 290 $[M - Cl]^+$, 259 $[M - PCl]^+$, 246 $[M - NPCl]^+$, 57 $[t-Bu]^+$.

5.3.2 Darstellung von Mes*PPN(H)Mes* (18)

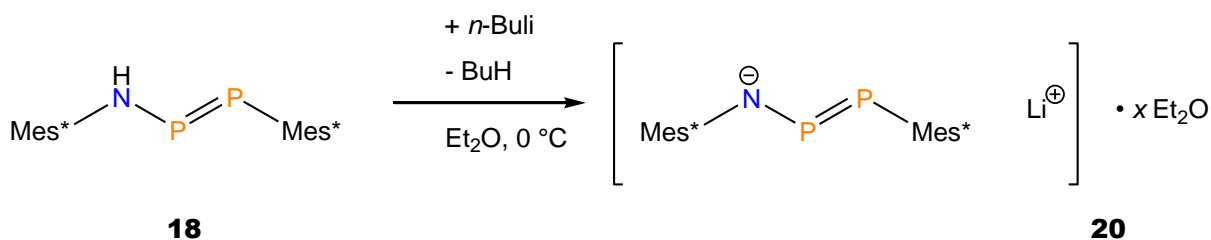


Zunächst werden Mes*NPCl (5.000 g, 15.3 mmol) in 50 mL Et₂O, sowie Mes*PH₂ (4.037 g, 14.5 mmol) in 30 mL Et₂O gelöst. Bei etwa -80 °C wird anschließend die blassgelbe Lösung des Mes*PH₂ unter ständigem Rühren zur tiefroten Lösung von Mes*NPCl zugetropft, wobei sich die Farbe des Gemisches zu einem intensiven Orange ändert. Nach erfolgter Zugabe wird ebenfalls bei -80 °C NEt₃ (4.2 mL, 30.3 mmol) hinzugegeben. Im Anschluss wird das Kältebad entfernt, sodass die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Die zurückbleibenden Kristalle werden danach noch etwa 20 min getrocknet. Das Produkt wird nun mit *n*-Pentan wiederholt extrahiert, bis der Rückstand nach dem Filtrieren nahezu farblos ist. Anschließend wird das *n*-Pentan vollständig im Vakuum entfernt und so viel Benzen dazugegeben, dass beim Erhitzen eine klare Lösung erhalten wird. Nach Aufbewahrung über Nacht bei Raumtemperatur wird das überschüssige Lösungsmittel mit einer Spritze abgenommen und das nadelförmig kristallisierte Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.924 g (84.1 %).

Schmelzpunkt: 215 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 76.15 (75.95), H 10.47 (10.42), N 2.47 (2.54). ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 318.0 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -531 Hz, 1 P, Mes*P), 448.6 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -531 Hz, 1 P, Mes*N(H)P). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.34 (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.37 (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.52 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 1.61 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 6.53 (d, ²J(¹H, ³¹P) = 6.8 Hz, 1 H, N(H)), 7.42 (s, 2 H, *m*-H, NMes*), 7.47 (s, 2 H, *m*-H, PMes*). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 31.7 (s, *p*-C(CH₃)₃, PMes*), 31.8 (s, *p*-C(CH₃)₃, NMes*), 33.4 (d, ⁵J(¹³C, ³¹P) = 2.8 Hz, *o*-C(CH₃)₃, NMes*), 34.9 (d, ⁴J(¹³C, ³¹P) = 5.0 Hz, *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 35.3 (s, *p*-C(CH₃)₃, PMes*), 35.4 (s, *p*-C(CH₃)₃, NMes*), 37.4 (s, *o*-C(CH₃)₃, NMes*), 39.3 (s, *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 122.5 (s, *m*-C, PMes*), 123.7 (s, *m*-C, NMes*), 128.9 (s, *ipso*-C, PMes*), 148.6 (s, *p*-C, NMes*),

PMes*), 121.8 (s, *m*-C, NMes*), 136.8 (s, *p*-C, NMes*), 137.6 (s, *o*-C, NMes*), 145.5 (s, *p*-C, PMes*), 155.4 (s, *o*-C, PMes*), 157.5 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 6.0$ Hz, *ipso*-C, NMes*), *ipso*-C (PMes*) nicht beobachtet. **Raman** (633 nm, 10 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3106$ (1), 2970 (1), 2951 (1), 2905 (2), 2879 (1), 2767 (1), 2701 (1), 1598 (1), 1589 (1), 1465 (1), 1447 (1), 1411 (1), 1387 (1), 1356 (1), 1281 (1), 1252 (2), 1202 (1), 1180 (1), 1151 (1), 1125 (1), 1035 (1), 971 (1), 923 (1), 904 (1), 822 (1), 775 (1), 756 (1), 679 (1), 648 (1), 596 (10), 568 (2), 531 (2), 481 (1), 421 (1), 363 (1), 254 (1), 133 (2), 106 (2), 79 (2). **MS** (EI, 70 eV, m/z): 510 $[\text{Mes}^*\text{PPNMes}^* - \textit{iso-Bu}]^+$, 290 $[\text{Mes}^*\text{NP}]^+$, 276 $[\text{Mes}^*\text{PH}]^+$, 260 $[\text{Mes}^*\text{NH}]^+$, 246 $[\text{Mes}^*]^+$.

5.3.4 Darstellung von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{Et}_2\text{O}$ (20)

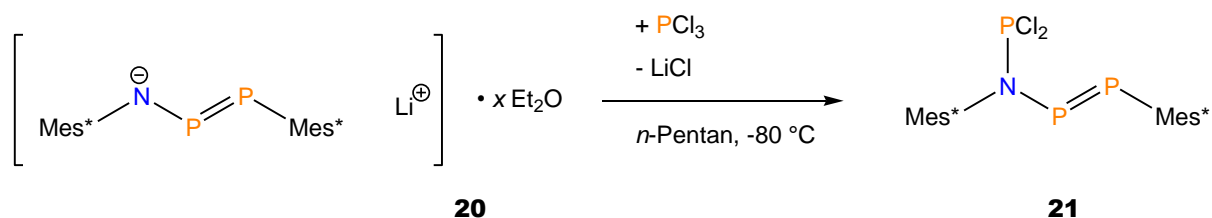


Zunächst wird Mes*PPN(H)Mes* (4.000 g, 7.0 mmol) in 100 mL Et₂O gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, woraufhin langsam *n*-Buli (3.6 mL, 9.0 mmol) unter Rühren hinzugegeben wird. Unmittelbar nach der ersten Zugabe tritt eine dauerhafte tiefrote Färbung der Lösung ein. Nun wird die Lösung noch etwa 2 h lang im Eisbad weiter gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel komplett im Vakuum entfernt und der dunkelgelbe Rückstand getrocknet. Ausbeute: 4.488 g (77.7 %).

Schmelzpunkt: 305 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 72.99 (69.35), H 11.14 (9.07), N 1.93 (1.95). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-*d*₈, 121.5 MHz): $\delta = 239.9$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -551$ Hz, 1 P, Mes*P), 486.3 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -546$ Hz, 1 P, Mes*NP). ^1H -NMR (THF-*d*₈, 300.1 MHz): $\delta = 1.12$ (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$ Hz, CH₃, Et₂O), 1.24 (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.29 (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.43 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 1.65 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 3.39 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$ Hz, CH₂, Et₂O), 7.13 (s, 2 H, *m*-H), 7.27 (s, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-*d*₈, 62.9 MHz): $\delta = 15.8$ (s, (H₃C-CH₂)₂O), 32.2 (s, *p*-C(CH₃)₃), 32.6 (s, *p*-C(CH₃)₃), 33.3 (d, $^5J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 4.1$ Hz, *o*-C(CH₃)₃, NMes*), 35.0 (s, *p*-C), 35.3 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.3$ Hz, *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 35.3 (s, *p*-C), 37.4 (s, *o*-C(CH₃)₃, NMes*), 39.7 (s, *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 66.5 (s, (H₃C-CH₂)₂O), 120.5 (s, *m*-C, PMes*), 121.8 (s, *m*-C, NMes*), 136.7 (s, *p*-C,

NMes*), 137.4 (s, *o*-C, NMes*), 145.5 (s, *p*-C, PMes*), 155.4 (s, *o*-C, PMes*), 157.5 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 6.0$ Hz, *ipso*-C, NMes*), *ipso*-C (PMes*) nicht beobachtet. **Raman** (633 nm, 30 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2968$ (1), 2922 (1), 2905 (1), 2874 (1), 1602 (1), 1589 (1), 1458 (1), 1444 (1), 1419 (1), 1389 (1), 1359 (1), 1283 (1), 1259 (3), 1204 (1), 1182 (1), 1151 (1), 1129 (1), 1039 (1), 1025 (1), 973 (2), 924 (1), 905 (1), 838 (1), 823 (1), 796 (1), 776 (1), 754 (1), 689 (1), 647 (1), 600 (4), 592 (10), 568 (2), 519 (1), 482 (1), 436 (1), 418 (1), 393 (1), 363 (1), 256 (1), 172 (1), 144 (1), 130 (1), 105 (2), 101 (2), 95 (2), 93 (2), 83 (2), 78 (2). **MS** (EI, 70 eV, m/z): 510 $[\text{Mes}^*\text{PPNMes}^* - \text{iso-Bu}]^+$, 454 $[\text{Mes}^*\text{PPNMes}^* - 2 \text{ iso-Bu}]^+$, 307 $[\text{Mes}^*\text{PP}]^+$, 246 $[\text{Mes}^*]^+$, 57 $[\text{tert-Bu}]^+$.

5.3.5 Darstellung von Mes*PPN(PCl₂)Mes* (21)



$[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{Et}_2\text{O}$ (0.700 g, 1.0 mmol) wird in etwa 20 mL *n*-Pentan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf etwa -80 °C gekühlt und PCl_3 (0.3 mL, 3.4 mmol) zügig hinzugegeben. Der Dewar wird nach erfolgter Zugabe wieder entfernt. Die Suspension des dunkelgelben Edukts beginnt sich mit zunehmendem Reaktionsfortschritt in eine tiefrote Lösung zu ändern. Nach etwa 2 h wird das Lösungsmittel und überschüssiges PCl_3 vollkommen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan versetzt und das entstandene LiCl über Kieselgur abfiltriert. Die nun klare Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und anschließend über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Abnahme des Überstands wird das Produkt vorsichtig mit etwas *n*-Hexan gewaschen. Man erhält orangefarbene blockförmige Kristalle. Ausbeute: 0.397 g (59.4 %).

Schmelzpunkt: 120 °C (*EZ Melt*), 117 °C (DSC). **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 64.66 (64.58), H 8.74 (8.53), N 2.09 (2.23). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 160.8$ (dd, $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 245$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -10$ Hz, 1 P, PCl_2), 395.2 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -562$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 239$ Hz, 1 P, Mes*PPN), 461.6 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -562$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -10$ Hz, 1 P, Mes*PPN). ^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta = 1.23$ (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.27 (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.60 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 1.62 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 7.57 (s, 2 H, *m*-H), 7.58 (s, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 31.7$ (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, NMes*), 31.7 (s,

$^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.2 \text{ Hz}$, *m*-H, PMes*). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C_6D_6 , 62.9 MHz): $\delta = 31.6$ (s, *p*-C(CH₃)₃, NMes*), 31.7 (s, *p*-C(CH₃)₃, PMes*), 34.3 (s, *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 36.1 (s, *o*-C(CH₃)₃, NMes*), 38.1 (s, *p*-C(CH₃)₃, PMes*), 39.1 (s, *p*-C(CH₃)₃, NMes*), 39.8 (s, *o*-C(CH₃)₃, NMes*), 39.8 (s, *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 123.0 (s, *m*-C, PMes*), 125.1 (s, *m*-C, NMes*), 148.8 (s, *p*-C, PMes*), 149.5 (s, *p*-C, NMes*), 150.3 (s, *o*-C, NMes*), 157.4 (s, *o*-C, PMes*), *ipso*-C (PMes*) und *ipso*-C (NMes*) nicht beobachtet. **IR** (32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2956$ (s), 2904 (m), 2866 (m), 1597 (w), 1583 (w), 1466 (m), 1412 (m), 1392 (m), 1362 (s), 1240 (m), 1211 (m), 1171 (m), 1126 (m), 1099 (s), 1026 (w), 918 (m), 887 (s), 864 (vs), 752 (s), 742 (s), 644 (m), 579 (s). **Raman** (633 nm, 30 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3057$ (1), 2965 (6), 2925 (5), 2905 (7), 2870 (3), 2783 (1), 2711 (1), 1598 (2), 1586 (3), 1526 (1), 1477 (1), 1463 (3), 1444 (2), 1413 (1), 1392 (1), 1364 (1), 1292 (1), 1282 (2), 1250 (1), 1243 (1), 1202 (2), 1173 (3), 1143 (2), 1128 (2), 1099 (2), 1029 (3), 1025 (3), 1016 (2), 936 (1), 925 (2), 918 (2), 896 (1), 890 (1), 880 (1), 869 (1), 821 (5), 768 (1), 750 (1), 647 (1), 639 (1), 605 (1), 588 (1), 567 (6), 543 (1), 518 (2), 498 (2), 484 (2), 475 (3), 454 (6), 409 (4), 394 (2), 374 (2), 358 (2), 309 (2), 261 (5), 226 (2), 202 (2), 179 (6), 166 (10), 140 (8), 106 (7), 87 (7). **MS** (EI, 70 eV, *m/z*): 325 [Mes*NPCl]⁺, 290 [Mes*NP]⁺, 246 [Mes*]⁺, 57 [tert-Bu]⁺.

5.4 Verwendete Software

5.4.1 Details zu den Computerrechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem G09-Programmpaket^[28] und dem Programm NBO 6.0^[29] unter GNU/Linux ausgeführt. Es wurde das im Gaussian-Programmpaket implementierte Hybrid-DFT-Funktional *PBE1PBE*^[30] verwendet, welches sowohl Hartree-Fock-Austauschenergie, als auch DFT-Austausch- und Korrelationsenergie in einer 1:3-Wichtung berücksichtigt.

Als Basissatz diente der *Split-Valence*-Basissatz 6-31G(d,p), welcher zusätzliche Polarisationsfunktionen an allen Atomen enthält.^[31] Sämtliche Strukturen wurden vollständig optimiert und durch eine Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen wurden mittels des von Radom *et al.* für die Methode und den Basissatz bestimmten Skalierungsfaktors 0.9512 skaliert.^[32] Partiaalladungen an den einzelnen Atomen wurden anhand einer natürlichen Populationsanalyse mithilfe des NBO-Programms bestimmt. Bindungsindices nach Wiberg^[33] und NLMO-Bindungsordnungen wurden ebenfalls mithilfe des NBO-Programms erhalten. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Simulation von NMR-Spektren wurden mit der GIAO-Methode^[34] berechnet. Hierbei wurden die berechneten absoluten Verschiebungen ($\sigma_{\text{ber.}}$) auf die extrapolierte absolute Verschiebung von 85 %-iger Phosphorsäure in der Gasphase ($\sigma_{\text{ref,1}} = 328.35 \text{ ppm}$)^[35] bezogen, wobei PH_3 als sekundärer Standard herangezogen wurde ($\sigma_{\text{ref,2}} = 594.45 \text{ ppm}$).^[36]

$$\delta_{\text{ber.}} = (\sigma_{\text{ref,1}} - \sigma_{\text{ref,2}}) - (\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{ber. PH}_3})$$

$$\delta_{\text{ber.}} = \sigma_{\text{ber. PH}_3} - \sigma_{\text{ber.}} - 266.1 \text{ ppm}$$

Die berechnete absolute Verschiebung von PH_3 beträgt auf dem PBE0/6-31G(d,p)-Niveau 604.92 ppm. Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Die berechneten Eigenschaften können sich zum Teil erheblich von denen in kondensierter Phase bzw. Lösung unterscheiden.

5.4.2 Graphische Darstellungen

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit den Programmen *ORTEP-III (v1.0.3)*^[37] und *Diamond 3.2*^[38] für Windows erstellt. Für die Darstellung von Orbitalen wurde die Software *Avogadro 1.1.1*^[39] für Windows verwendet. Dreidimensional gerenderte Grafiken wurden mit *POV-Ray 3.7*^[40] erzeugt. Das Hinzufügen von Text und eventuelle Nachbearbeitungen der Abbildungen wurden mit dem Programm *Paint 6.1* für Windows vorgenommen. Die Darstellung von NMR-, IR- und Raman-Spektren erfolgte mit *Microsoft Excel 2010* und *ACD/Spectrus Processor 2015*^[41] für Windows.

6 Anhang

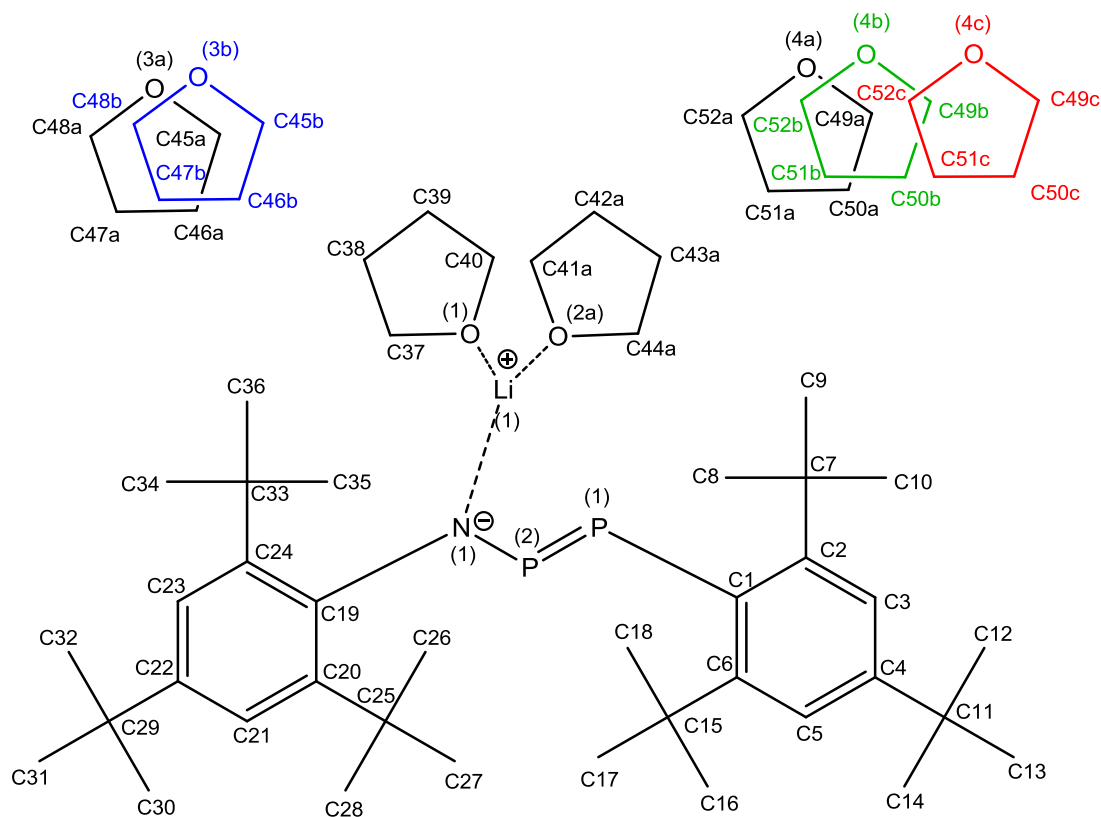
6.1 Strukturdaten

Tabelle A1: Kristallographische Daten von **19** und **21**.

Verbindung	19	21
Chem. Formel	C ₃₆ H ₅₈ NP ₂ Li • 3.5 (C ₄ H ₈ O)	C ₃₆ H ₅₈ Cl ₂ NP ₃
Formelgewicht [g/mol]	826.07	668.64
Farbe	farblos	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.9619(3)	10.1318(5)
<i>b</i> [Å]	15.8599(6)	13.3899(7)
<i>c</i> [Å]	19.6395(8)	14.7612(8)
α [°]	102.383(2)	85.468(3)
β [°]	103.069(2)	72.173(3)
γ [°]	105.152(2)	81.721(3)
<i>V</i> [Å ³]	2511.09(17)	1885.24(17)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.093	1.178
μ [mm ⁻¹]	0.126	0.324
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	136003	63722
Unabhängige Reflexe	14640	13760
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9107	9582
<i>R</i> _{int}	0.1520	0.0727
<i>F</i> (000)	908	720
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0539	0.0436
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1196	0.1075
GooF	1.029	1.049
Parameter	744	479

Tabelle A2: Kristallographische Daten von **22**.

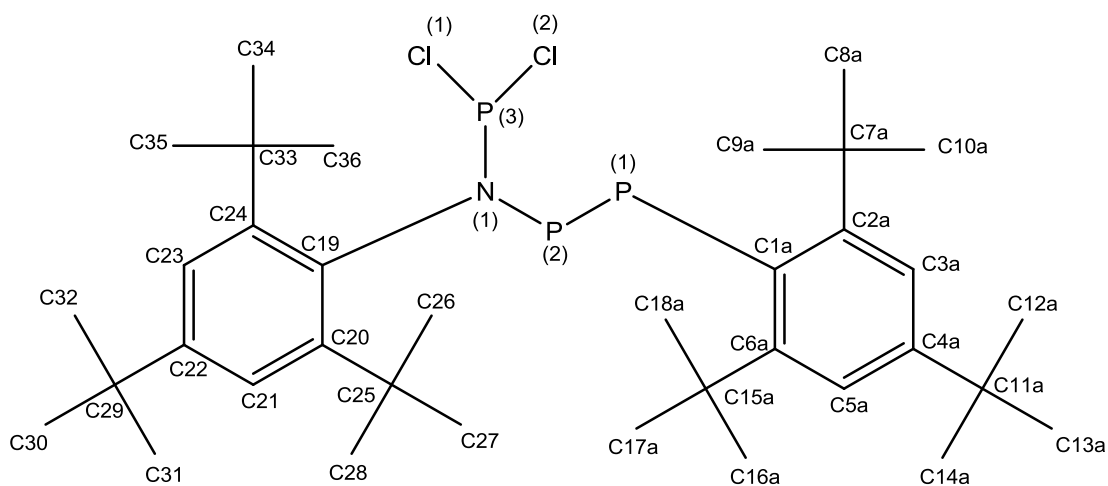
Verbindung	22
Chem. Formel	$C_{36}H_{58}Cl_2NP_3 \cdot 0.33 (C_6H_{14})$
Formelgewicht [g/mol]	697.36
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	10.5906(6)
b [Å]	17.0143(10)
c [Å]	34.662(2)
α [°]	76.536(2)
β [°]	86.298(2)
γ [°]	79.041(2)
V [Å ³]	5962.0(6)
Z	6
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.165
μ [mm ⁻¹]	0.310
T [K]	123(2)
Gemessene Reflexe	287104
Unabhängige Reflexe	34730
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	24157
R_{int}	0.0956
$F(000)$	2260
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0560
$wR_2(F^2)$	0.1040
GooF	1.059
Parameter	1305



Schema A1. Nummerierungsschema von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$ (**19**).

Tabelle A3. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **19**.

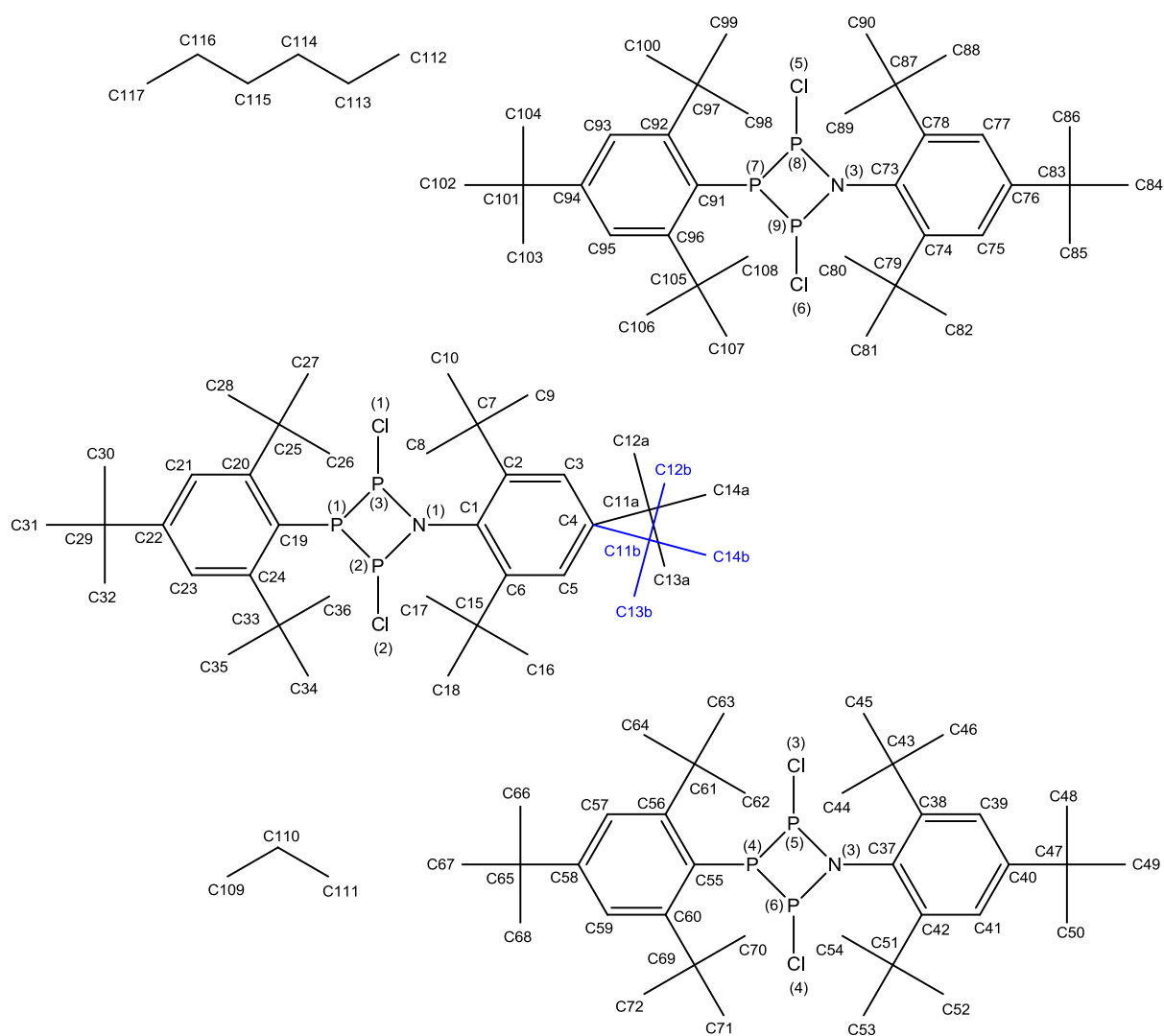
P1–C1	1.867(2)	N1–C19–Li1	46.39(9)
P1–P2	2.064(1)	O2a–Li1–O1	99.5(5)
P2–N1	1.625(1)	O2a–Li1–N1	129.7(5)
N1–C19	1.411(2)	O1–Li1–N1	130.10(16)
N1–Li1	1.982(3)	C1–P1–P2	98.04(5)
Li1–O2a	1.858(8)	P2–N1–Li1	132.10(11)
Li1–O1	1.936(3)	P1–P2–N1–Li1	–0.46(17)
N1–P2–P1	104.29(5)	P2–N1–C19–Li1	177.24(19)
C19–N1–P2	125.24(10)	P1–P2–N1–C19	–176.83(12)
C19–N1–Li1	102.59(12)		



Schema A2. Nummerierungsschema von Mes*PPN(PCI₂)Mes* (**21**).

Tabelle A4. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **21**.

P1–C1a	1.853(2)	C11–P3–Cl2	98.62(2)
P1–P2	2.035(1)	P1–P2–N1–C19	175.44(8)
P2–N1	1.751(1)	P1–P2–N1–P3	–17.92(7)
N1–C19	1.466(2)	C19–N1–P3–Cl1	–6.01(12)
N1–P3	1.687(1)	P2–N1–P3–Cl1	–170.03(6)
P3–Cl1	2.064(1)	C19–N1–P3–Cl2	–108.43(11)
P3–Cl2	2.106(1)	P2–N1–P3–Cl2	87.55(7)
C1a–P1–P2	94.0(4)		
N1–P2–P1	104.29(4)		
C19–N1–P3	128.95(8)		
C19–N1–P2	112.04(8)		
P3–N1–P2	117.35(6)		
N1–P3–Cl1	100.37(4)		
N1–P3–Cl2	106.94(4)		



Schema A3. Nummerierungsschema von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl}_2)\text{NMe}_3] \cdot 0.3 \text{ n-Hexan}$ (**22**).

Tabelle A5. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **22**.

P7–C91	1.875(2)	N3–C73	1.471(2)
P7–P8	2.252(1)	N3–P9–P7	87.48(5)
P7–P9	2.260(1)	Cl6–P9–P7	92.44(3)
P8–N3	1.715(2)	C73–N3–P8	114.56(11)
P8–Cl5	2.106(1)	C73–N3–P9	133.79(12)
P9–N3	1.720(2)	P8–N3–P9	107.60(8)
P9–Cl6	2.131(1)	Cl5–P8–N3–C73	–90.21(12)

N3-P9-C16	109.08(5)	P7-P8-N3-C73	170.42(11)
C91-P7-P8	99.69(6)	C15-P8-N3-P9	109.18(7)
C91-P7-P9	102.78(6)	P7-P8-N3-P9	9.81(7)
P8-P7-P9	75.79(2)	C16-P9-N3-C73	103.25(16)
N3-P8-C15	104.17(6)	P7-P9-N3-C73	-165.04(16)
C15-P8-P7	99.60(3)	C16-P9-N3-P8	-101.48(7)

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

6.2 Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1.</i> ORTEP-Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit der Raumgruppe $P2_1/c$ im Kristall.....	3
<i>Abbildung 2.</i> Wireframe-Struktur der berechneten Mes^*NPCl -Struktur.....	11
<i>Abbildung 3.</i> Raman-Spektrum von Mes^*NPCl	11
<i>Abbildung 4.</i> IR-Spektrum von Mes^*NPCl	12
<i>Abbildung 5.</i> ^{31}P -NMR-Spektrum von Mes^*NPCl in C_6D_6	13
<i>Abbildung 6.</i> Wireframe-Struktur verschiedener $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{H})\text{Mes}^*$ -Isomere.....	15
<i>Abbildung 7.</i> Raman-Spektrum von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{H})\text{Mes}^*$	15
<i>Abbildung 8.</i> IR-Spektrum von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{H})\text{Mes}^*$	16
<i>Abbildung 9.</i> ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{H})\text{Mes}^*$ in CD_2Cl_2	16
<i>Abbildung 10.</i> Bindende Molekülorbitale zwischen den P-Atomen, sowohl mit σ - (links), als auch π -Charakter (rechts).....	17
<i>Abbildung 11.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 19 im Kristall	19
<i>Abbildung 12.</i> Durch DFT-Rechnungen ermittelte energetisch optimierte Struktur von 19	19
<i>Abbildung 13.</i> Lewis-Strukturformel von 19 aus NBO-Analysen.....	20
<i>Abbildung 14.</i> ELF-Diagramm von 19	21
<i>Abbildung 15.</i> Freies Elektronenpaar am O1 (oben links), O2 (oben rechts), sowie am N (unten links). Zusätzlich ist die freie Valenz am Li dargestellt (unten rechts).....	22
<i>Abbildung 16.</i> Raman-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$	23
<i>Abbildung 17.</i> ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$ in THF-d_8	23
<i>Abbildung 18.</i> Raman-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{ Et}_2\text{O}$	25
<i>Abbildung 19.</i> ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{ Et}_2\text{O}$ in THF-d_8	26

<i>Abbildung 20.</i> ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{Et}_2\text{O}$ in THF- d_8	26
<i>Abbildung 21.</i> Konstitutionsisomere von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$	27
<i>Abbildung 22.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 21 im Kristall.....	28
<i>Abbildung 23.</i> NLMO-Darstellung des freien Elektronenpaares an N1.....	29
<i>Abbildung 24.</i> Raman-Spektrum von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$	30
<i>Abbildung 25.</i> IR-Spektrum von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$	30
<i>Abbildung 26.</i> ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in C_6D_6	31
<i>Abbildung 27.</i> ^{31}P -NMR-Spektren zum Verlauf der Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in THF.....	33
<i>Abbildung 28.</i> ^{31}P -NMR-Spektren zum Verlauf der Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in CH_2Cl_2	34
<i>Abbildung 29.</i> ^{31}P -NMR-Spektren zum Verlauf der Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in CH_2Cl_2 unter Zusatz katalytischer Mengen $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$	35
<i>Abbildung 30.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 22 im Kristall.	37
<i>Abbildung 31.</i> ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl}_2)_2\text{NMes}^*]$ in C_6D_6	38
<i>Abbildung 32.</i> Raman-Spektrum von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl}_2)_2\text{NMes}^*]$	39
<i>Abbildung 33.</i> IR-Spektrum von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl}_2)_2\text{NMes}^*]$	39
<i>Abbildung 34.</i> Signale der Zerfallsprodukte im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum.....	41
<i>Abbildung 35.</i> Berechnetes ^{31}P -NMR-Spektrum von 23	41
<i>Abbildung 36.</i> Zeitverlauf des Zerfalls von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in Benzen.....	42
<i>Abbildung 37.</i> Konzentrationsverlauf für $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ (rot), Mes^*NPCl (blau) und das vermutete dreigliedrige Ringsystem (orange).....	43
<i>Abbildung 38.</i> Logarithmische Auftragung für den Konzentrationsverlauf von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$	44

6.3 Schemataverzeichnis

<i>Schema 1.</i> Literaturbekannte Cyclotriphosphazane, welche aus nur einem Ringsystem bestehen.....	2
<i>Schema 2.</i> Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$	2
<i>Schema 3.</i> Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit GaCl_3 und Reaktion des Intermediats mit DMB.....	4
<i>Schema 4.</i> Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit DMAP und abschließende Abspaltung von Mes^*PCl_2	5
<i>Schema 5.</i> Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit Mg.....	5
<i>Schema 6.</i> Isomerisierungsgleichgewicht zwischen dem Iminophosphan-Monomer und dem entsprechenden Dimer.....	6
<i>Schema 7.</i> Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ durch baseninduzierte HCl-Eliminierung.....	7
<i>Schema 8.</i> Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit GaCl_3 und anschließende Reaktion mit GaCl_3 und Me_3SiN_3	7
<i>Schema 9.</i> Mesomere Grenzstrukturen des Kations von 15/16 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$).....	7
<i>Schema 10.</i> Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ zum Biradikaloid.....	7
<i>Schema 11.</i> Syntheseweg für $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl})_2\text{NMes}^*]$	9
<i>Schema 12.</i> Darstellung von Mes^*NPCl	10
<i>Schema 13.</i> Darstellung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{H})\text{Mes}^*$	14
<i>Schema 14.</i> Darstellung von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot 3.5 \text{ THF}$	18
<i>Schema 15.</i> Darstellung von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{PPNMes}^*] \cdot x \text{ Et}_2\text{O}$	24
<i>Schema 16.</i> Darstellung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$	27
<i>Schema 17.</i> Darstellung von $[\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-PCl})_2\text{NMes}^*]$	35
<i>Schema 18.</i> Zerfall von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{PCl}_2)\text{Mes}^*$ in Benzen.....	40

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Isomere von **21** und **22** hinsichtlich ihrer Freien Enthalpien.....32

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien mit ihrer Herkunft und Methode der Aufreinigung.....47

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [2] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [3] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544–545.
- [4] A. Michaelis, G. Schroeter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1894**, *27*, 490–497.
- [5] N. Burford, S. T. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. Lumsden, C. L. B. Macdonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylischen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013.
- [6] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 35–43.
- [7] D. Gudat, M. Link, G. Schröder, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 59–65.
- [8] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570–571.
- [9] J. Bresien, C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 12607–12615.
- [10] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [11] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 6926–6930.
- [12] J. Bresien, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18543–18546.
- [13] J. Bresien, K. Faust, C. Hering-Junghans, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1998–2007.
- [14] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- [15] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 8974–8978.

- [16] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6328–6331.
- [17] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14659–14673.
- [18] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1363–1366.
- [19] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6167.
- [20] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781–1782.
- [21] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* **1991**, 10, 10–11.
- [22] J. Bresien, A. Schulz, A. Villinger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, 191, 601–604.
- [23] N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. Losier, T. M. Parks, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Ed.: H. H. Karsch), Thieme Stuttgart, New York, **1996**, pp. 21–28.
- [24] P. D. Bartlett, M. Roha, R. M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2349–2353.
- [25] G. M. Sheldrick: *SHELXTL: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2014**.
- [26] G. M. Sheldrick: *SHELXL: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [27] E. G. Finer, R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1970**, 6, 61–118.
- [28] *Gaussian 09, Revision C.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts,

- R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [29] a) *NBO 6.0*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005** und Referenzen darin.
- [30] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; c) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6169.
- [31] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–222; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214; e) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; g) R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216; h) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021; i) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229; j) V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [32] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.
- [33] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [34] a) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409; b) R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034; c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807; d) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260; e) J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.

- [35] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.
- [36] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2137-2144.
- [37] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [38] *Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>
- [39] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchinson, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
- [40] *Persistence of Vision™ Raytracer, Version 3.6*, Persistence of Vision Pty. Ltd. **2004**, <http://www.povray.org/download/>
- [41] *ACD/Spectrus Processor, Version 2015*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Kanada, **2015**, www.acdlabs.com