

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Chemie des Cycloazatriphosphans



## Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Bachelor of Science (B.Sc.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Liesa Eickhoff, geb. am 14. Februar 1995 in Hamburg

Rostock, 31. August 2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2017 bis August 2017 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, 31. August 2017

.....

Liesa Eickhoff



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei **Professor Dr. Axel Schulz** für die Bereitstellung des interessanten Themas und des Arbeitsplatzes, für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Möglichkeit der Teilnahme an der AGICHEM bedanken.

Mein außerordentlicher Dank gilt Dr. **Jonas Bresien** für die umfassende Betreuung, die Beantwortung zahlreicher Fragen sowie die Einführung in die DFT-Berechnungen und insbesondere für die große Hilfe bei der Vorbereitung auf die AGICHEM. Zudem danke ich ihm, M.Sc. **Max Thomas** und **Edgar Zander** für die lehrreichen und spaßigen Tage in Göttingen.

Diese Arbeit wäre ohne die Durchführung zahlreicher analytischer Untersuchungen nicht möglich gewesen. Daher danke ich Dr. **Dirk Michalik**, **Brigitte Goronzi** und **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme der NMR-Spektren, M.Sc. **Sören Arlt** für die Messung der Elementaranalysen, der analytischen Abteilung des LIKAT für die Durchführung der Massenspektrometrie sowie **Isabel Schicht** und Dr. **Alexander Villinger** für die Durchführung und Lösung der Kristallstrukturmessungen. Außerdem gilt mein Dank **Kerstin Bohn** für die ständige Erleichterung des Laborbetriebs.

Dem gesamten Arbeitskreis und dabei besonders M.Sc. **René Labbow**, M.Sc. **Kevin Bläsing**, M.Sc. **Max Thomas**, B.Sc. **Moritz Scharnhölz** und M.Sc. **Julia Rothe** möchte ich für die freundliche Aufnahme und die Antworten auf zahlreiche fachliche und praktische Fragen danken.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker danke ich für die finanzielle Förderung meines Bachelorstudiums.

Mein persönlicher Dank gilt meinen Freunden, ohne euch würde das Studium und vor allem alles darum herum nur halb so viel Spaß machen! Ganz besonderer Dank geht außerdem an meine Eltern, Großeltern und Geschwister. Vielen Dank, dass ihr immer an mich glaubt, mich stets unterstützt und dass es jedes Mal wie Urlaub ist, nach Hause zu kommen.

Zuletzt möchte ich dir, Edgar, danken, dafür dass du jeden einzelnen Tag bereicherst und mich in den letzten Wochen auch nach Stunden im Labor noch ertragen hast.

**Vielen herzlichen Dank!**



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Folgechemie des Cycloazatriphosphans Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* präsentiert. Nach der erfolgreichen Optimierung der Synthese, durch Nutzung eines Gemisches aus Acetonitril und Dichlormethan zur Cyclisierung des Ringsystems, konnte die Reaktivität gegenüber LEWIS-Säuren und -basen, nucleophiler Substitution und Reduktion untersucht werden.

Reaktionsprodukte der Umsetzung mit DMAP, AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> und Cp<sub>2</sub>Ti(BTMSA) konnten isoliert und zum Teil bereits vollständig charakterisiert werden. Bei der Reduktion wurde ein Bicyclo[1.1.1]pentaphosphan synthetisiert, eine bisher unbekannte Verbindungsklasse.

Die Isolierung des Hauptproduktes der Reaktion mit GaCl<sub>3</sub> war nicht möglich. Das durch Chloridabstaktion entstehende Kation wurde jedoch mittels Tieftemperatur-NMR-Aufnahmen beobachtet und durch DFT-Rechnungen identifiziert.

## Summary

In this study the reactivity of the cycloazatriphosphane Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* is presented. After the successful optimization of the synthesis, using a mixture of acetonitrile and dichloromethane for the cyclization of the ring system, it was possible to investigate the follow-up chemistry with respect to LEWIS acids and bases as well as nucleophilic substitution and reduction.

The products of the reaction with dmap, AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> and Cp<sub>2</sub>Ti(BTMSA) were isolated and some of them already fully characterized. By reduction it was possible to synthesize a bicyclo[1.1.1]pentaphosphane, a hitherto unknown compound class.

The isolation of the main product of the reaction with GaCl<sub>3</sub> has not yet been successful. Nevertheless the cation formed by the abstraction of a chloride ion was observed in low-temperature NMR studies and identified *via* DFT calculations.

# Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung.....	1
2	Einleitung.....	3
2.1	Cycloazatriphosphan Mes*N( $\mu$ -PCl) <sub>2</sub> PMes* – Bisheriger Kenntnisstand .....	4
2.2	Reaktivität der Cyclodiphosphadiazane [CIP( $\mu$ -NR)] <sub>2</sub> .....	6
2.3	Reaktivität des Cyclotetraphosphans [CIP( $\mu$ -PMes*)] <sub>2</sub> .....	8
3	Ergebnisse und Diskussion .....	11
3.1	Synthese von Mes*N( $\mu$ -PCl) <sub>2</sub> PMes* .....	11
3.1.1	Darstellung und Charakterisierung von Mes*NPCl.....	11
3.1.2	Darstellung und Charakterisierung von Mes*N(H)PPMes* .....	14
3.1.3	Darstellung und Charakterisierung von [Li][Mes*NPPMes*] .....	17
3.1.4	Darstellung und Charakterisierung von Mes*N(PCl <sub>2</sub> )PPMes* .....	19
3.1.5	Darstellung, Charakterisierung und Stabilität von Mes*N( $\mu$ -PCl) <sub>2</sub> PMes* .....	21
3.2	Reaktivität gegenüber DMAP .....	29
3.2.1	Reaktivität von Mes*N(PCl <sub>2</sub> )PPMes* und Mes*N( $\mu$ -PCl) <sub>2</sub> PMes* gegenüber DMAP .....	29
3.2.2	Reaktivität von Mes*NPCl gegenüber DMAP .....	33
3.3	Reaktivität gegenüber GaCl <sub>3</sub> .....	38
3.4	Nucleophile Substitution .....	44
3.5	Reduktion .....	52
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	57
5	Anhang.....	59
5.1	Arbeitstechnik .....	59
5.2	Analysemethoden .....	60
5.2.1	Einkristallstrukturanalyse.....	60

5.2.2	NMR-Spektroskopie .....	60
5.2.3	IR-Spektroskopie .....	61
5.2.4	Raman-Spektroskopie.....	61
5.2.5	Elementaranalyse.....	61
5.2.6	Schmelzpunkte .....	61
5.2.7	Massenspektrometrie .....	61
5.3	Verwendete Programme .....	62
5.4	Darstellung der Verbindungen.....	63
5.4.1	Darstellung von Mes*NPCl ( <b>5</b> ).....	63
5.4.2	Darstellung von Mes*N(H)PPMes* ( <b>6</b> ) .....	64
5.4.3	Darstellung von [Li][Mes*NPPMes*] ( <b>7</b> ).....	65
5.4.4	Darstellung von Mes*N(PCl <sub>2</sub> )PPMes* ( <b>8</b> ).....	66
5.4.5	Darstellung von Mes*N( $\mu$ -PCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPMes* ( <b>9</b> ) .....	67
5.4.6	Reaktion von Mes*N(PCl <sub>2</sub> )PPMes* mit DMAP.....	68
5.4.7	Reaktion von Mes*N( $\mu$ -PCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPMes* mit DMAP .....	69
5.4.8	Darstellung von <b>22</b> .....	69
5.4.9	Darstellung von [ <b>23</b> ][GaCl <sub>4</sub> ] .....	70
5.4.10	Darstellung von Mes*N( $\mu$ -P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPMes* ( <b>26</b> ) .....	71
5.4.11	Darstellung von <b>29</b> .....	72
5.5	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen .....	73
5.6	Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen.....	77
6	Verweise.....	87
6.1	Abbildungsverzeichnis.....	87
6.2	Schemataverzeichnis.....	89
6.3	Tabellenverzeichnis .....	90
6.4	Literaturverzeichnis .....	91

# Abkürzungsverzeichnis

<b>arom.</b>	aromatisch	<b>LM</b>	Lösungsmittel
<b>ATR</b>	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)
<b>ber.</b>	berechnet	<b>m</b>	<i>meta</i> (NMR)
<b>br</b>	breit (NMR)	<b>m/z</b>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
<b>BTMSA</b>	Bis(trimethylsilyl)acetylen	<b>Me</b>	Methyl
<b>Bu</b>	Butyl	<b>Mes</b>	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
<b>calc</b>	berechnet	<b>Mes*</b>	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl (Supermesityl)
<b>CI</b>	Chemische Ionisation (MS)	<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>chem.</b>	chemisch	<b>n-BuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>d</b>	Dublett (NMR)	<b>Nu</b>	Nucleophil
<b>dd</b>	doppeltes Dublett (NMR)	<b>o</b>	<i>ortho</i>
<b>dt</b>	doppeltes Triplet (NMR)	<b>OTf</b>	Triflat (Trifluormethansulfonat)
<b>δ</b>	Chemische Verschiebung (NMR)	<b>p</b>	<i>para</i>
<b>DFT</b>	<i>Density Functional Theory</i> (Dichtefunktionaltheorie)	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>DMAP</b>	4-(Dimethylamino)-pyridin	<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
<b>DMB</b>	Dimethylbutadien	<b>q</b>	Quartett (NMR)
<b>Dmp</b>	2,6-Dimethylphenyl	<b>ref</b>	Referenz
<b>DSC</b>	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	<b>RM</b>	Reduktionsmittel
<b>dt</b>	doppeltes Triplet (NMR)	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>EA</b>	Elementaranalyse	<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>Et</b>	Ethyl	<b>Schmp.</b>	Schmelzpunkt
<b>gef.</b>	gefunden	<b>t</b>	Triplet (NMR)
<b>Hyp</b>	Tris(trimethylsilyl)silyl (Hypersilyl)	<b>t</b>	teriär
<b>HV</b>	Hochvakuum	<b>Ter</b>	2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl (Terphenyl)
<b>IR</b>	Infrarot	<b>tert</b>	teriär
<b>J</b>	Kopplungskonstante	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>kov</b>	kovalent	<b>xs</b>	Überschuss

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta \text{ °C}^{-1} = T \text{ K}^{-1} + 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tage	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$



# 1 Zielsetzung

Ringsysteme der Gruppe-15-Elemente sind ein sehr präzentes Forschungsthema in der Hauptgruppenchemie und wurden in den letzten Jahren im Arbeitskreis SCHULZ und in anderen Arbeitsgruppen intensiv untersucht.<sup>[1-4]</sup> Im besonderen Fokus stehen dabei Verbindungen der Form  $[\text{XPn}(\mu\text{-ER})]_2$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}$ ;  $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), die durch ihre große Variabilität ein weites Feld für Folgechemie eröffnen. Zusätzlich zu den symmetrischen Molekülen wurden auch Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Pnictogenen an den Halogen-substituierten Positionen synthetisiert.<sup>[5-7]</sup> Aufgrund ihrer Reaktivität erlauben diese Moleküle beispielsweise die Synthese von reaktiven Kationen oder Raumtemperatur-stabiler Biradikaloide, mit denen wiederum die Aktivierung kleiner Moleküle wie Alkenen oder Wasserstoff möglich ist.<sup>[8-12]</sup>

Im letzten Jahr wurde eine neue Untergruppe der oben beschriebenen Ringsysteme synthetisiert, das Cycloazatriphosphan  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ .<sup>[13]</sup> Die Besonderheit dieses Systems ist, dass zwei unterschiedliche Pnictogene mit dem sterisch anspruchsvollen Rest verknüpft sind. Bisher wurden hauptsächlich die Halogen-substituierten Pnictogene variiert.

Ziel dieser Bachelorarbeit war zunächst die Verbesserung der Syntheseroute des Cycloazatriphosphans, um ausreichende Mengen für die anschließende Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindung zur Verfügung zu haben. Dabei sollte insbesondere auf die Reaktionen mit LEWIS-Säuren und -basen sowie die Reduktion eingegangen werden. Neue Verbindungen sollten, sofern möglich, mittels NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse, Schmelzpunkt, Massenspektrometrie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Zur Auswertung der Reaktionen sollten zusätzlich DFT-Rechnungen herangezogen werden.



## 2 Einleitung

Der Grundstein der Chemie dieser Bachelorarbeit wurde bereits 1894 von MICHAELIS und SCHRÖTER gelegt.<sup>[14]</sup> Durch die Reaktion von salzsaurem Anilin mit  $\text{PCl}_3$  erhielten sie das erste Cyclodiphosphadiazan  $[\text{CIP}(\mu\text{-NPh})]_2$ . Sie gingen jedoch vom Monomer der Verbindung, dem Chlor(phenylimino)phosphan, als Reaktionsprodukt aus. Lediglich in einer Fußnote wurde aufgrund der doppelten molaren Masse die mögliche Dimerisierung und somit Bildung eines viergliedrigen Rings erwähnt.

Die Stabilität von Cyclodiphosphadiazanen wird stark durch den sterischen Anspruch der Substituenten bestimmt.

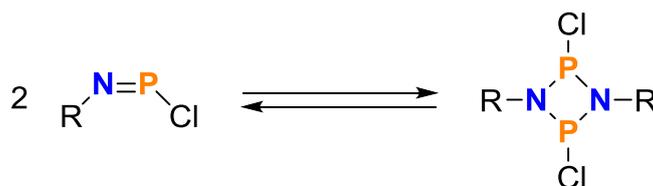
**Tabelle 1:** Maximaler Kegelwinkel  $\theta$  ausgewählter, sterisch anspruchsvoller Substituenten für die E–N- und E–P-Bindungslängen.<sup>[15,16]</sup>

Substituent	$\theta / ^\circ$	
	E–N <sup>b)</sup>	E–P <sup>b)</sup>
Mes <sup>a)</sup>	199	178
	220	196
Hyp	213	190
Ter	232	221
Mes*	251	224

<sup>a)</sup> Mes wird stellvertretend für Dmp aufgeführt. Der Einfluss der Substitution am *para*-Kohlenstoff auf den Kegelwinkel kann näherungsweise vernachlässigt werden. Es werden Kegelwinkel für zwei energetisch ähnliche Isomere angegeben, die durch Rotation der Me-Gruppen entstehen.

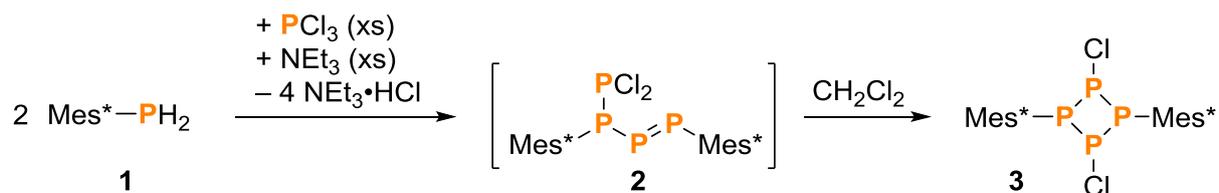
<sup>b)</sup> E = C für Mes, Ter, Mes\* ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C–P}) = 1.86 \text{ \AA}$ ),  
E = Si für Hyp ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Si–P}) = 2.27 \text{ \AA}$ ).<sup>[17]</sup>

Abhängig vom Kegelwinkel des Restes (Tabelle 1) liegt die N–P-Verbindung als Monomer, Dimer, Oligomer oder in einem Gleichgewicht zwischen diesen Formen vor (Schema 1).<sup>[3]</sup> So ist beispielsweise von Mes\*NPCl bisher nur das Monomer bekannt, mit den weniger sterisch anspruchsvollen Ter- oder Hyp-Resten liegt die Verbindung als Dimer, d. h. Cyclodiphosphadiazan, vor.<sup>[18–20]</sup>



**Schema 1.** Monomer-Dimer-Gleichgewicht von Iminophosphanen, abhängig vom Substituenten R.

Deutlich jünger sind die Untersuchungen zu Cyclotetraphosphanen. Bis zum Jahr 2009 konnten nur Verbindungen mit vier organischen Substituenten isoliert werden.<sup>[21–23]</sup> 2009 gelang es LORBACH *et al.* das cyclische Tetraphosphan [IP( $\mu$ -PSi(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zu isolieren.<sup>[24]</sup> Die Chlor-substituierte Verbindung [CIP( $\mu$ -PMes\*)<sub>2</sub>] (**3**) wurde erstmals 2014 von SCHULZ *et al.* synthetisiert.<sup>[7]</sup> Die Synthese kann analog zu den N–P-Systemen durchgeführt werden, läuft im Gegensatz dazu aber über ein offenkettiges Isomer ab, welches in polaren Lösungsmitteln zum Ring isomerisiert (Schema 2).



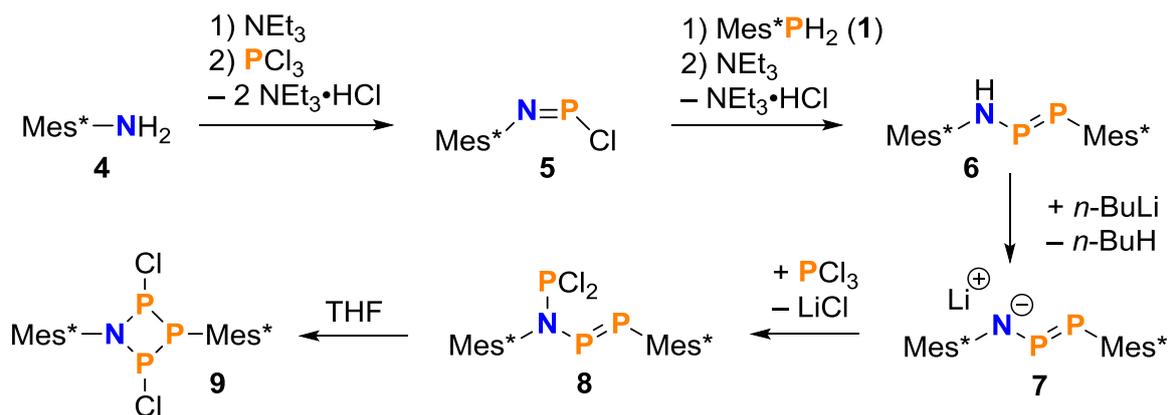
**Schema 2.** Synthese von [CIP( $\mu$ -PMes\*)]<sub>2</sub>.<sup>[9]</sup>

Wird statt Mes\* Ter als Substituent verwendet, wird nicht der viergliedrige Ring als Hauptprodukt gebildet, sondern eine Spezies der Form TerP<sub>3</sub>(Cl)P(Cl)Ter mit einem Phosphor-Dreiring.<sup>[24]</sup>

Im letzten Jahr wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von SUHRBIER im Arbeitskreis SCHULZ das unsymmetrische Molekül Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* (**9**), ein Cycloazatriphosphan, synthetisiert, welches als Brücke zwischen den Diphosphadiazanen und den Tetraphosphanen betrachtet werden kann.<sup>[13]</sup> Dieses Strukturmotiv war zuvor nur als Teil polycyclischer Moleküle oder mit pentavalentem Phosphor bekannt.<sup>[25–27]</sup>

## 2.1 Cycloazatriphosphan Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* – Bisheriger Kenntnisstand

Die Schwierigkeit der Synthese dieser Verbindung ist die Asymmetrie des Moleküls. Es ist nicht möglich, die Verbindung durch Cycloaddition der Monomere Mes\*NPCl und Mes\*PPCl zu gewinnen, da Letzteres zu dem symmetrischen Dimer reagieren würde. Das Problem wird umgangen, indem das Molekül schrittweise durch einzelnes Einführen der Phosphoratome aufgebaut wird (Schema 3).<sup>[13]</sup>

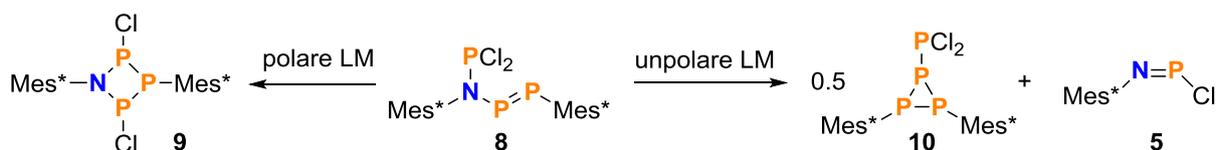


**Scheme 3.** Syntheseroute von  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  zu  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl}_2)_2\text{PMes}^*$ .<sup>[13]</sup>

Als Ausgangstoff dient  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ , welches durch baseninduzierte HCl-Eliminierung bei Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  und  $\text{NEt}_3$  zu  $\text{Mes}^*\text{NPCl}$  reagiert. Dieses ist, wie zuvor bereits erwähnt, als Monomer stabil und zeigt keinerlei Anzeichen der Dimerisierung. Die Einführung des zweiten Phosphoratoms erfolgt auf ähnliche Weise. Erneut wird die Bindung bei Zugabe von **1** und  $\text{NEt}_3$  zu **5** durch baseninduzierte HCl-Eliminierung gebildet. Durch anschließende Deprotonierung am Stickstoff mit  $n\text{-BuLi}$  und Umsetzung des isolierten Lithiumsalzes **7** mit  $\text{PCl}_3$  wird das offenkettige Isomer **8** der Zielverbindung erhalten. Dieses cyclisiert wie die entsprechende Tetraphosphan-Verbindung **2** in polaren Lösungsmitteln. Dabei betragen die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte in der Regel zwischen 60 % und 84 %. Die einzige Ausnahme bildet die Cyclisierung mit einer deutlich geringeren Ausbeute von 29 %.

Das cyclische Isomer ist nach DFT-Berechnungen energetisch begünstigt. Als Lösungsmittel für die Cyclisierung wurden bisher THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getestet, wobei die Isomerisierung in beiden Lösungsmitteln etwa gleich schnell ablief, in THF aber ein geringerer Anteil an Nebenprodukten entstand.

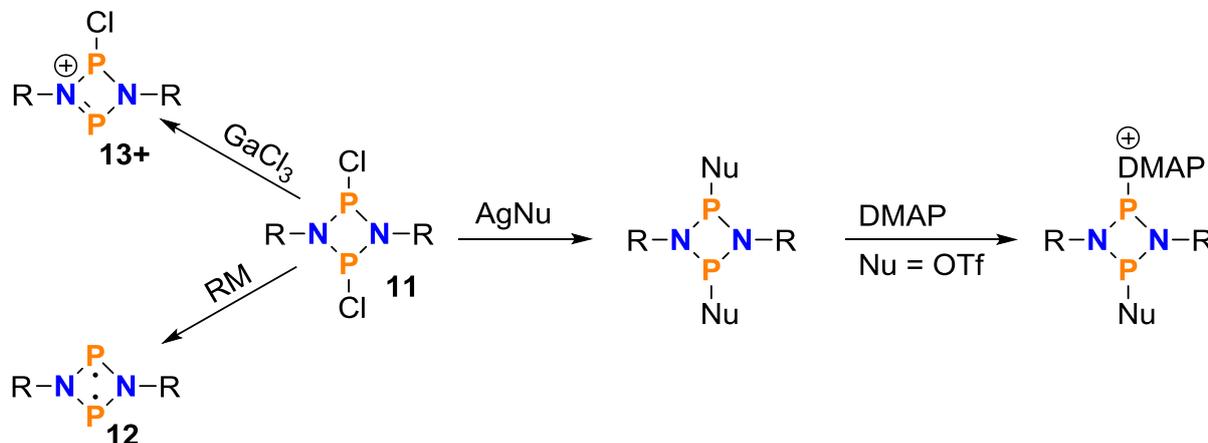
In unpolaren Lösungsmitteln wird keine Bildung des Produktes beobachtet. Über einen längeren Zeitraum zersetzt sich **8**. Unter Eliminierung von **5** bildet sich **10**, ein Tetraphosphan mit einem Phosphor-Dreiring, aus (Schema 4).



**Scheme 4.** Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{P}(\text{P})\text{Mes}^*$  in Abhängigkeit des Lösungsmittels.<sup>[13]</sup>

## 2.2 Reaktivität der Cyclodiphosphadiazane [CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub>

Die Reaktivität von Cyclodiphosphadiazanen (**11**) hängt stark vom sterischen Anspruch des Substituenten ab. Vereinfacht lassen sich die wichtigsten Reaktionen wie in Schema 5 dargestellt zusammenfassen.



**Schema 5.** Vereinfachtes Reaktionsschema von [CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub>. Reaktivität abhängig von R (R = Ter, Hyp, DMP; Nu = OTf, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).<sup>[10,19,28]</sup>

Mit  $\text{GaCl}_3$  ergibt sich bei **11Ter** und **11Hyp** bei der Zugabe bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  eine tiefrote Reaktionslösung. Diese ist auf das durch Chloridabstraktion entstehende Kation **13Ter**<sup>+</sup> bzw. **13Hyp**<sup>+</sup> des Ringsystems zurückzuführen.<sup>[19,20]</sup>

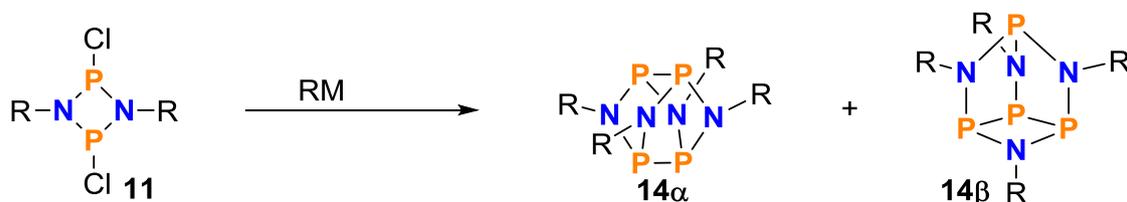
Bei der Zugabe von Silbersalzen unterschiedlicher Nucleophile (Nu = OTf für R = Hyp, Dmp; Nu = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> für R = Dmp) kommt es zum Austausch des Chlorids gegen das jeweilige Nucleophil. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von  $\text{AgCl}$ . Bei Zugabe eines Äquivalents des Nucleophils findet der Austausch eines einzelnen Chloratoms pro Molekül statt, wodurch ein unsymmetrisch substituiertes Molekül mit einem Chlor- und einem Triflatsubstituenten entsteht. Bei der Zugabe zweier Äquivalente werden beide Chloratome ausgetauscht.<sup>[20,28,29]</sup>

Der Triflatsubstituent (für R = Dmp) kann durch die Zugabe von LEWIS-basischem DMAP oder  $\text{PMe}_3$  abgespalten und durch die LEWIS-Base ersetzt werden. Bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten der LEWIS-Base entsteht ein zweifach positiv geladenes Kation.<sup>[28]</sup> Die Reaktivität der chloresubstituierten Verbindung gegenüber LEWIS-Basen ist bisher nicht literaturbekannt.

Besonders sorgfältig untersucht wurde die Reduktion von Diphosphadiazanen. Hier wird der Einfluss der Substituenten sehr deutlich. Zusätzlich hat die Variation des Reduktionsmittels häufig eine veränderte Reaktivität zur Folge.

Mit einem Überschuss an Lithium können Allyl-ähnliche Anionen der Form  $[\text{RNPNR}]^-$  aus **11Ter** und **11Hyp** erhalten werden. Für beide Ausgangsstoffe kann mit Titanocen(III)-chlorid  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  das Biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$  (**12**) gewonnen werden. **12Ter** wird dabei in deutlich besseren Ausbeuten erhalten und ist stabiler als **12Hyp**. Wird  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$  als Reduktionsmittel genutzt, wird **12Hyp** direkt von dem Alkin überbrückt, bei **11Ter** wird dies nicht beobachtet und das Biradikal erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Ter-Rest die Radikalzentren so stark abschirmt, dass das BTMSA nicht nahe genug kommt, um zu reagieren.<sup>[10]</sup> **12Ter** kann außerdem in sehr guten Ausbeuten durch die Reduktion von **11Ter** mit aktiviertem Magnesium erhalten werden.<sup>[11]</sup>

Bei **11Dmp** führt sowohl die Reduktion mit Magnesium als auch mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$  zur Bildung von Käfigverbindungen (**14**). Diese können in zwei verschiedenen isomeren Formen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) vorliegen (Schema 6). Die Summenformel von **14**,  $[\text{RNP}]_4$ , lässt vermuten, dass zunächst das Biradikal gebildet wird, welches im Anschluss dimerisiert. Die Bildung von **14** wurde zuvor bereits beim *t*-Bu-substituierten Diphosphadiazan beobachtet. Hier beträgt das Verhältnis zwischen den Isomeren ca. 50:50, bei Dmp liegt das  $\beta$ -Isomer in deutlichem Überschuss (95 %) vor.<sup>[11,30]</sup>



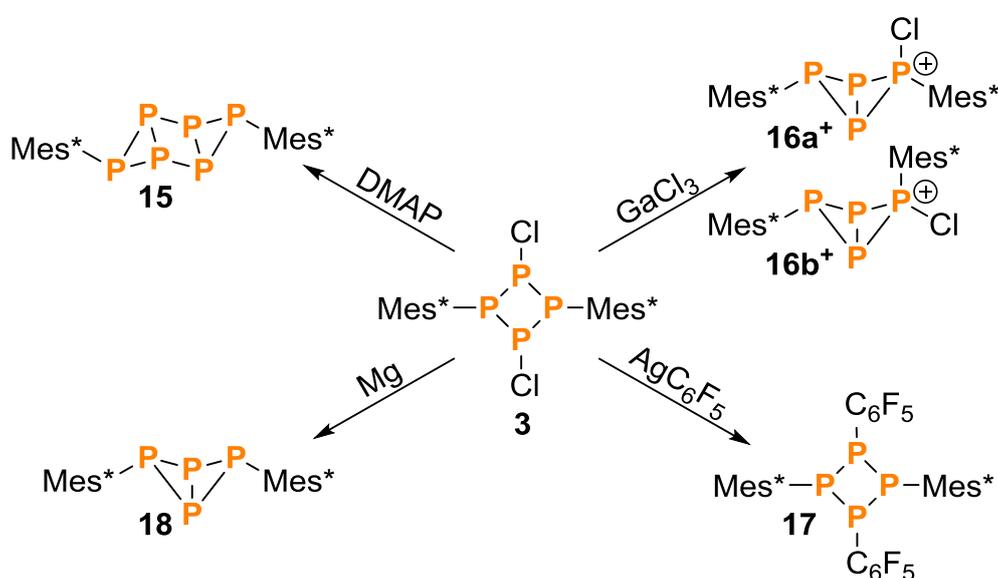
**Schema 6.** Reduktion von  $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$  unter Bildung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Käfigstruktur ( $\text{R} = t\text{-Bu, Dmp}$ ).<sup>[11,30]</sup>

Dmp und *t*-Bu scheinen demnach nicht geeignet, um das Biradikaloid zu stabilisieren.

Mit **12Ter** können verschiedenste kleine Moleküle mit Doppelbindungen wie Alkene, Alkine oder Ketone unter Überbrückung des Biradikaloids reagieren. Wasserstoff reagiert mit dem Biradikalzentrum unter Dissoziation der H–H-Bindung. Die Reaktion ist reversibel, bei höheren Temperaturen wird der Wasserstoff wieder freigesetzt. Dies macht die Biradikaloiden zu interessanten Zielverbindungen für eine reiche Folgechemie, insbesondere zur Aktivierung kleiner Moleküle.<sup>[11,12]</sup>

## 2.3 Reaktivität des Cyclotetraphosphans $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$

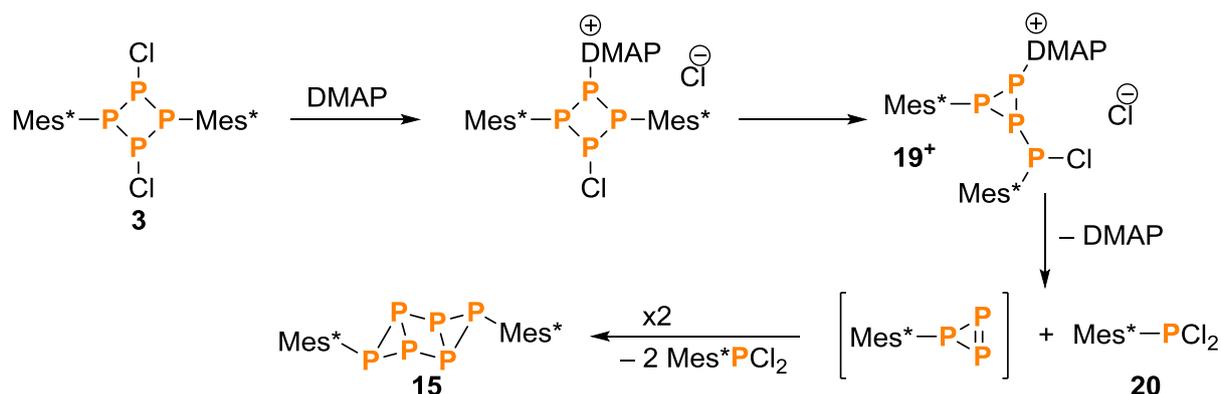
Unter den Cyclotetraphosphanen wurde bisher nur die Reaktivität der  $\text{Mes}^*$ -Verbindung untersucht (Schema 7). Dabei sind einige Parallelen zur Reaktivität der Diphosphadiazane erkennbar, beispielsweise bei der nucleophilen Substitution. Andere Reaktionen, wie die Umsetzung mit DMAP, zeigen einen komplett abweichenden Reaktionsverlauf. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben dem veränderten Ringsystem auch der  $\text{Mes}^*$ -Substituent für die abweichende Reaktivität verantwortlich ist, da die N–P-Verbindung mit diesem Rest nur monomer vorliegt.



**Schema 7.** Reaktivität von  $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ .<sup>[9,31,32]</sup>

Bei der Umsetzung von **3** mit DMAP wird unter Abspaltung von  $\text{Mes}^*\text{PCl}_2$  (**20**) ein tricyclisches Hexaphosphan (**15**), ein Phosphor-Sechsring mit zwei transannularen Bindungen, erhalten. Durch NMR-Aufnahmen konnte ein Zwischenprodukt (**19**<sup>+</sup>) mit einem vorgebildeten Phosphor-Dreiring identifiziert werden, wodurch es möglich wurde, eine Reaktionsfolge zu postulieren (Schema 8).

Analog zu den Cyclodiphosphadiazanen wird zunächst ein Chloridsubstituent gegen DMAP ausgetauscht. Durch eine 1,2-Chlorumlagerung des verbleibenden Chloratoms bildet sich das im NMR-Spektrum beobachtete Zwischenprodukt **19**<sup>+</sup>. Dieses kann durch Eliminierung von **20** und der LEWIS-Base formal ein Triphosphiren bilden, welches durch [2+2]-Cycloaddition zum beobachteten Reaktionsprodukt **15** reagiert.<sup>[32]</sup>



**Schema 8.** Formaler Reaktionspfad der Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$  mit DMAP.<sup>[32]</sup>

Die Reaktion mit  $\text{GaCl}_3$  bildet das *exo-exo*- und *endo-exo*-Isomer von Chlor-substituiertem Tetraphosphabicyclobutan ( $\mathbf{16}^+$ ).<sup>[9]</sup> In der Reaktionslösung wird dabei zunächst wie bei den Cyclodiphosphadiazanen ein Chloridion abstrahiert (vgl.  $\mathbf{13}^+$ ). Das Molekül stabilisiert sich anschließend durch eine 1,2-Chlorumlagerung unter Ausbildung der transannularen P–P-Bindung. Das Intermediat kann durch NMR-Verschiebungen nachgewiesen werden und außerdem mithilfe von DMB durch [2+4]-Cycloaddition der Doppelbindung abgefangen werden.

Die Reaktion von Cyclotetraphosphanen mit Nucleophilen ist bisher nicht literaturbekannt. Unveröffentlichte Ergebnisse von BRESIEN zeigen jedoch, dass das System mit  $\text{AgC}_6\text{F}_5$  analog zum Diphosphadiazan reagiert, d. h. die Chloratome werden gegen  $\text{C}_6\text{F}_5$  ausgetauscht. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 3.4 näher ausgeführt.

Die Reduktion von **3** mit Magnesiumspänen führt selektiv zur Bildung des *exo-exo*-Isomers von Tetraphosphabicyclobutan (**18**). Statt eines Biradikaloids wird hier eine transannulare Bindung ausgebildet.<sup>[31]</sup> Tetraphosphabicyclobutane sind auch über eine Vielzahl anderer Reaktionen, beispielsweise aus weißem Phosphor oder P1- bzw. P2-Bausteinen, zugänglich.<sup>[31,33,34]</sup> Der Vorteil der Reduktion von **3** liegt jedoch darin, dass selektiv das *exo-exo*-Isomer gebildet wird. Bei den übrigen Reaktionen wird stets zusätzlich das *endo-exo*-Isomer erhalten.

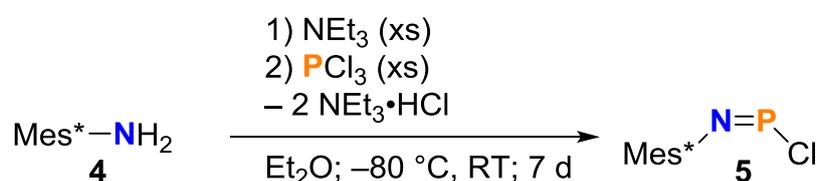


## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Synthese von Mes\* $N(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$

#### 3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Mes\*NPCl

Ausgehend von **4** wird mittels  $\text{PCl}_3$  nach einer Vorschrift von BURFORD *et al.* das erste Phosphoratom der Zielverbindung eingeführt (Schema 9).<sup>[35]</sup> Die Eliminierung von HCl wird durch Zugabe von  $\text{NEt}_3$  induziert.



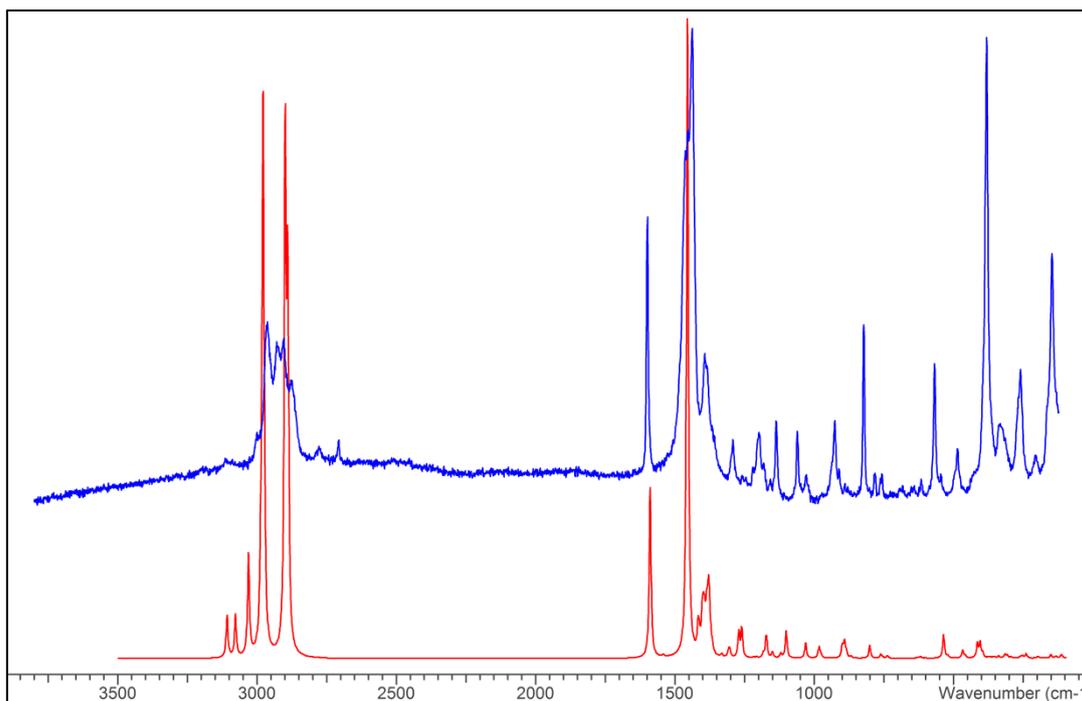
**Schema 9.** Darstellung von Mes\*NPCl.

**4** wird vollständig in Ether gelöst und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wird unter Rühren zügig  $\text{NEt}_3$  und anschließend  $\text{PCl}_3$  zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Lösung für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Die langsame Färbung des Reaktionsgemisches zu einem tiefen Rot zeigt dabei die Bildung des Produktes an.

Um das zur Vermeidung von Mehrfachsubstitution im deutlichen Überschuss zugegebene  $\text{PCl}_3$  abzutrennen, werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand anschließend eine Stunde im HV getrocknet. Zur Isolierung des Produktes ist die mehrfache Extraktion des Rückstandes mit *n*-Pentan nötig.

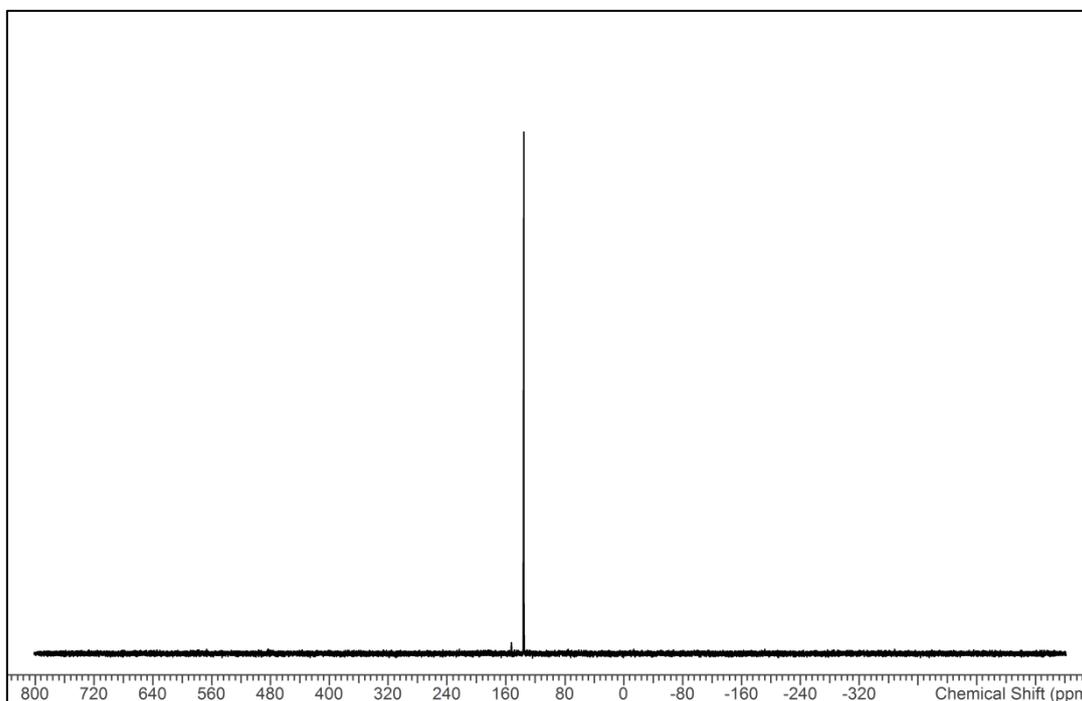
Aufgrund der in **5** vorhandenen Doppelbindung ist sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Konfiguration des Moleküls möglich. In der von NIECKE *et al.* bestimmten Kristallstruktur liegt das *trans*-Isomer vor.<sup>[18]</sup> Durch DFT-Berechnungen kann bestätigt werden, dass dies die im Vergleich zum *cis*-Isomer energetisch günstigere Konfiguration des Moleküls ist.

Das Ramanspektrum zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Spektrum (Abbildung 1). Im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  sind Banden der C–H-Schwingungen des Mes\*-Restes zu erkennen. Aufgrund der Berechnung kann die sowohl im theoretischen als auch im praktischen Spektrum sehr intensive Bande bei ca.  $1440\text{ cm}^{-1}$  der N–P-Streckschwingung zugeordnet werden.



**Abbildung 1.** Ramanspektrum von Mes\*NPCl berechnet (rot) und experimentell (blau).

Das <sup>31</sup>P-Spektrum von **5** zeigt, wie zu erwarten, ein Singulett mit einer Verschiebung von 136.1 ppm in Benzen (Abbildung 2) bzw. 130.4 ppm in Dichlormethan.



**Abbildung 2.** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Spektrum von Mes\*NPCl in deuteriertem Benzen.

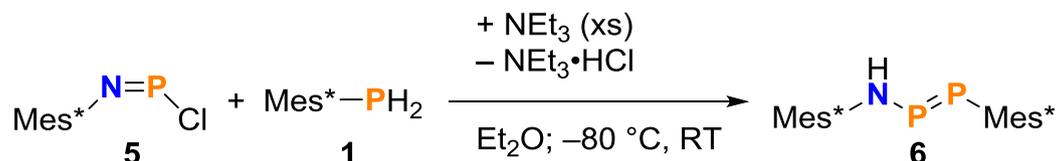
In den Spektren der zweiten und dritten Fraktion sind zusätzlich Resonanzen bei 152.3 ppm und 269.1 ppm erkennbar (beides in Dichlormethan). Erstere ist auf die Bildung von Mes\*PCl<sub>2</sub> (**20**) zurückzuführen. Die Verschiebung stimmt in ausreichender Genauigkeit mit

der von FREEMAN *et al.* in THF bestimmten Verschiebung von 152.5 ppm überein.<sup>[36]</sup> Für das zweite Signal wurde zunächst angenommen, dass es sich um das Dichlorid der Zielverbindung Mes\*N(H)PCl<sub>2</sub> handle. Das Phosphoratom ist hier aufgrund des zusätzlichen elektronenziehenden Chlorsubstituenten stärker entschirmt und sollte somit eine größere Tieffeldverschiebung aufweisen als die monochlorierte Spezies. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde eine stark verunreinigte Fraktion (Verhältnis Produkt zu Verunreinigung ca. 1.00:0.40) erneut mit NEt<sub>3</sub> versetzt, um das überschüssige Äquivalent HCl aus dem Dichlorid zu eliminieren. Entgegen der Erwartungen nahm das Signalverhältnis jedoch nicht deutlich zu, sondern verringerte sich leicht auf 1.00:0.45. Die Vermutung war damit widerlegt. Stattdessen handelt es sich bei dem Nebenprodukt um die am Phosphor zweifach substituierte Spezies Mes\*N(H)PNMes\*. Von HITCHCOCK *et al.* wurde für diese Verbindung eine Verschiebung von 268.4 ppm in Benzen bestimmt.<sup>[37]</sup> Die Abnahme des Signalverhältnisses ist damit zu erklären, dass durch die Zugabe der Base das Mes\*NPCl mit dem noch in geringen Mengen in der Lösung vorhandenen **4** abreagieren kann.

In Lösung wurde eine starke Temperaturabhängigkeit der Farbe von **5** beobachtet. Die bei Raumtemperatur vorherrschende tiefrote Färbung nimmt bei Erwärmen noch zu. Wird die Lösung auf -196 °C abgekühlt, kann eine Farbänderung über Orange zu einem klaren Gelb beobachtet werden. Ob es sich dabei lediglich um Thermochromie oder möglicherweise um eine Gleichgewichtsreaktion zum bisher nicht beobachteten Cyclodiphosphadiazan [CIP( $\mu$ -NMes\*)]<sub>2</sub> handelt, konnte in Rahmen dieser Bachelorarbeit aufgrund der zeitlichen Beschränkung nicht genauer untersucht werden.

### 3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von Mes\*N(H)PPMes\*

Die Darstellung des Aminodiphosphens ausgehend vom Chloriminophosphan und dem Phosphan durch baseninduzierte Eliminierung von HCl wurde von SUHRBIER erarbeitet (Schema 10).<sup>[13]</sup> Abweichend wurde zur Aufarbeitung des Produktes eine SOXHLET-Apparatur verwendet.

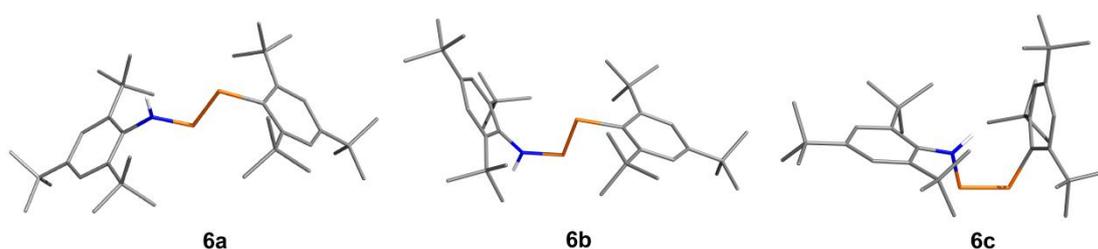


**Schema 10.** Synthese von Mes\*N(H)PPMes\*.

Bei der Reaktion wird **5** in leichtem Überschuss eingesetzt, da sich die Abtrennung von nicht umgesetztem **1** als schwierig erwiesen hat. Die orange Lösung wird nach der Zugabe des NEt<sub>3</sub> auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Anschließend werden im HV alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand 20 min getrocknet. Um das gelbe Produkt vom farblosen NEt<sub>3</sub>•HCl zu trennen, wird der Rückstand wiederholt mit *n*-Pentan extrahiert. Dies geschieht über ca. 25 h mithilfe eines SOXHLET-Extraktors und ersetzt das zuvor angewandte wiederholte Zurückkondensieren des Lösungsmittels.

Durch Kristallisation aus Benzen werden gelbe, nadelförmige Kristalle gewonnen. Die orange Farbe der Reaktionslösung ist auf den eingesetzten Überschuss des intensiv roten **5** zurückzuführen.

Durch Kristallisation aus Benzen konnten noch keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden. Dies wurde im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht erneut versucht. Mithilfe von DFT-Berechnungen lassen sich drei Isomere mit lokalen Energieminima bestimmen, zwei *trans*-Isomere und ein *cis*-Isomer (Abbildung 3).



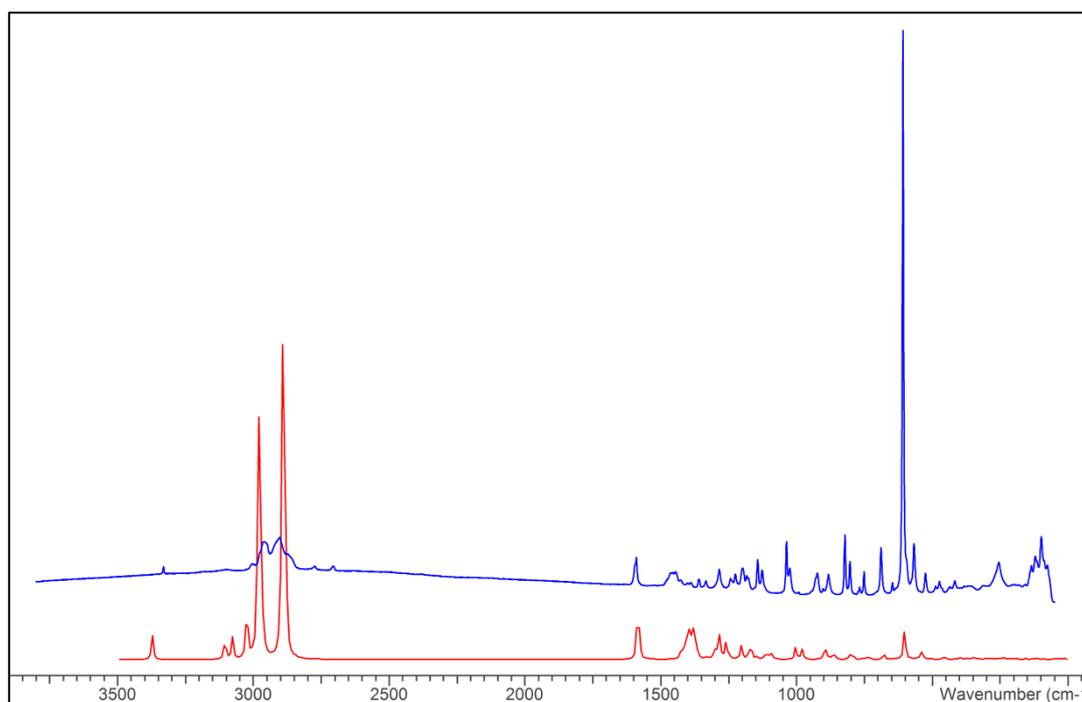
**Abbildung 3.** Mit DFT-Berechnungen bestimmte Isomerstrukturen von Mes\*N(H)PPMes\*.

Neben den relativen Freien Enthalpien wurden außerdem die NMR-Verschiebungen berechnet, um aus dem experimentellen Spektrum auf die Struktur in Lösung rückschließen zu können (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Berechnete Freie Enthalpie und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Isomere von Mes\*N(H)PPMes\*.

	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>
$\Delta G_{\text{rel}}^{298\text{ K}} / \text{kJ mol}^{-1}$	0.0	19.4	29.5
$\delta_{\text{A}} / \text{ppm}$	304.8	326.7	204.4
$\delta_{\text{X}} / \text{ppm}$	461.1	465.4	380.4
$J_{\text{AX}} / \text{Hz}$	-379	-406	-351

Aufgrund der relativen Freien Enthalpien kann zunächst davon ausgegangen werden, dass **6a** vorliegt. In den simulierten Ramanspektren der Isomere sind kaum Unterschiede festzustellen. Daher wird nur das Spektrum von **6a** zum Vergleich mit dem experimentellen Ramanspektrum herangezogen (Abbildung 4).

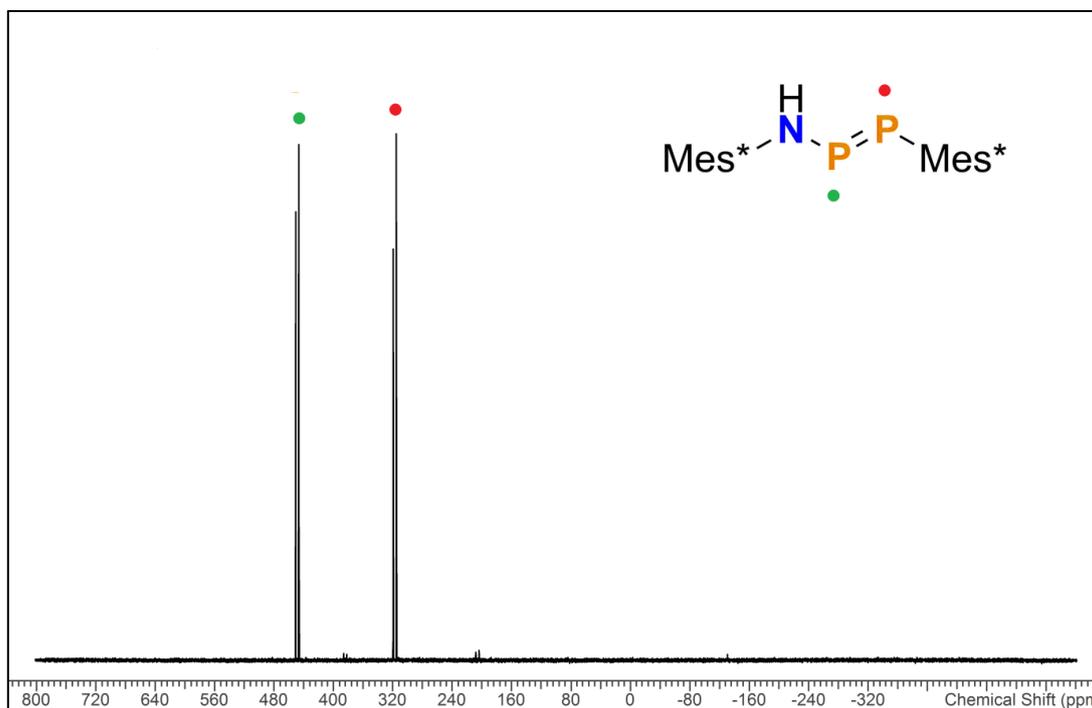


**Abbildung 4.** Ramanspektrum von Mes\*N(H)PPMes\* berechnet (rot) und experimentell (blau).

Beide Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung. Die sehr intensive Bande bei  $604\text{ cm}^{-1}$  wird durch die P–P-Streckschwingung verursacht.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **6** waren nach der Extraktion neben den Produktsignalen zwei weitere Signale ( $\delta = 10.75\text{ ppm}$ ;  $11.27\text{ ppm}$ ) zu erkennen. Diese sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die SOXHLET-Hülse trotz längerer Aufbewahrung unter Vakuum nicht

vollständig trocken war oder ihr Stoffe anhafteten, mit denen es zu Nebenreaktionen kam. Durch Umkristallisation konnten die Verunreinigungen entfernt werden. Das Spektrum des reinen Produktes zeigt aufgrund der chemisch nicht äquivalenten P-Atome ein AX-Spinsystem (Abbildung 5). Die Kopplungskonstante der Dubletts beträgt 531 Hz. Das Signal des P-Atoms neben dem Stickstoff ist aufgrund der Abschirmung durch den elektronenziehenden Effekt des Stickstoffs stärker tieffeldverschoben. Die Verschiebungen von 454.1 ppm und 320.5 ppm sowie die Kopplungskonstante stimmen gut mit den berechneten Daten beider *trans*-Isomere (Tabelle 2) überein. Aufgrund der großen Differenz der Freien Enthalpien kann jedoch davon ausgegangen werden, dass **6a** vorliegt.

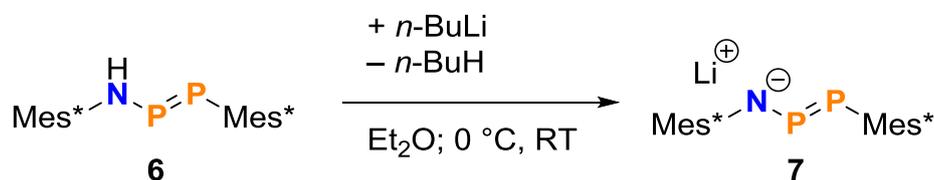


**Abbildung 5.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Mes\*N(H)PPMes\*.

In einigen Fraktionen sind zusätzliche Resonanzen eines AX-Spinsystems bei 387.6 ppm und 208.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 525 Hz vorhanden. Diese Werte entsprechen nahezu den berechneten Werten des *cis*-Isomers **6c** (Tabelle 2). Allerdings ließ sich noch keine Regelmäßigkeit im Auftreten der Signale erkennen, weshalb keine Rückschlüsse darüber gezogen werden konnten, wann bzw. warum sich dieses energetisch nicht begünstigte Isomer bildet.

### 3.1.3 Darstellung und Charakterisierung von [Li][Mes\*NPPMes\*]

Eine von SUHRBIER nach NIECKE *et al.* modifizierte Vorschrift wird zur Synthese des Lithiumsalzes verwendet (Schema 11).<sup>[13,38]</sup>

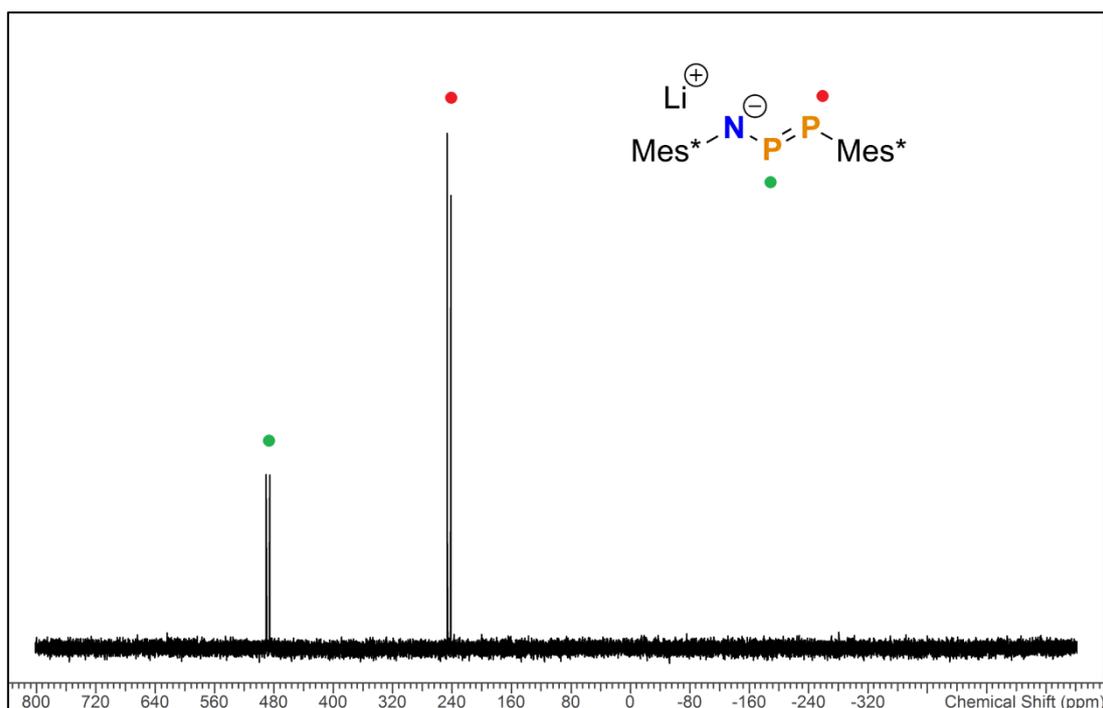


**Schema 11.** Synthese von [Li][Mes\*NPPMes\*].

Es ist zu beachten, dass aufgrund der geringen Löslichkeit von **6** in Et<sub>2</sub>O eine große Menge an Lösungsmittel nötig ist. Nach Zugabe der *n*-BuLi-Lösung ist ein sofortiges Ausfallen des Produktes in Form von sehr feinen gelben Nadeln zu beobachten. Der Feststoff wird durch Filtration isoliert und im HV ca. 30 min getrocknet. Das Filtrat wird zur Kristallisation eingengt, um eine zweite Fraktion des Produktes zu erhalten.

Durch das Trocknen im HV wird das Lösungsmittel nicht vollständig entfernt, es verbleibt zu unterschiedlichen Anteilen im Kristall. Bei einer Trocknungszeit von 30 min ist ca. ein Äquivalent Et<sub>2</sub>O pro Molekül **7** koordiniert. Der genaue Anteil kann durch Integration aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ermittelt werden.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 6) ähnelt erwartungsgemäß dem von **6** (Abbildung 5).



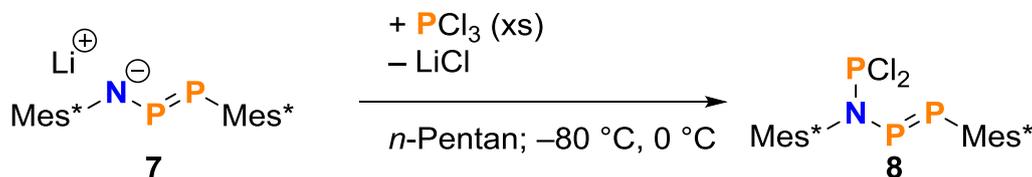
**Abbildung 6.** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von [Li][Mes\*NPPMes\*].

In den <sup>31</sup>P-Spektren verschiedener Fraktionen und Ansätze von **7** sind im Gegensatz zur protonierten Spezies **6** keinerlei Anzeichen für das Vorkommen anderer Isomere zu erkennen. Für das Anion kann eine mesomere Form mit einer N–P-Doppelbindung und der negativen Ladung am zweiten Phosphoratom diskutiert werden. Dadurch ist in Lösung die Umwandlung energetisch ungünstiger Isomere in das begünstigte sehr einfach möglich.

Aufgrund der sehr hohen Hydrolyseempfindlichkeit von **7** und da die Verbindung bereits bekannt ist, wurde auf weitere Analytik verzichtet.

### 3.1.4 Darstellung und Charakterisierung von Mes\*N(PCl<sub>2</sub>)PPMes\*

Die Einführung des dritten Phosphoratoms erfolgt nach der Vorschrift von SUHRBIER über die Zugabe von PCl<sub>3</sub> zum Lithiumsalz bei –80 °C unter Eliminierung von LiCl (Schema 12).<sup>[13]</sup>

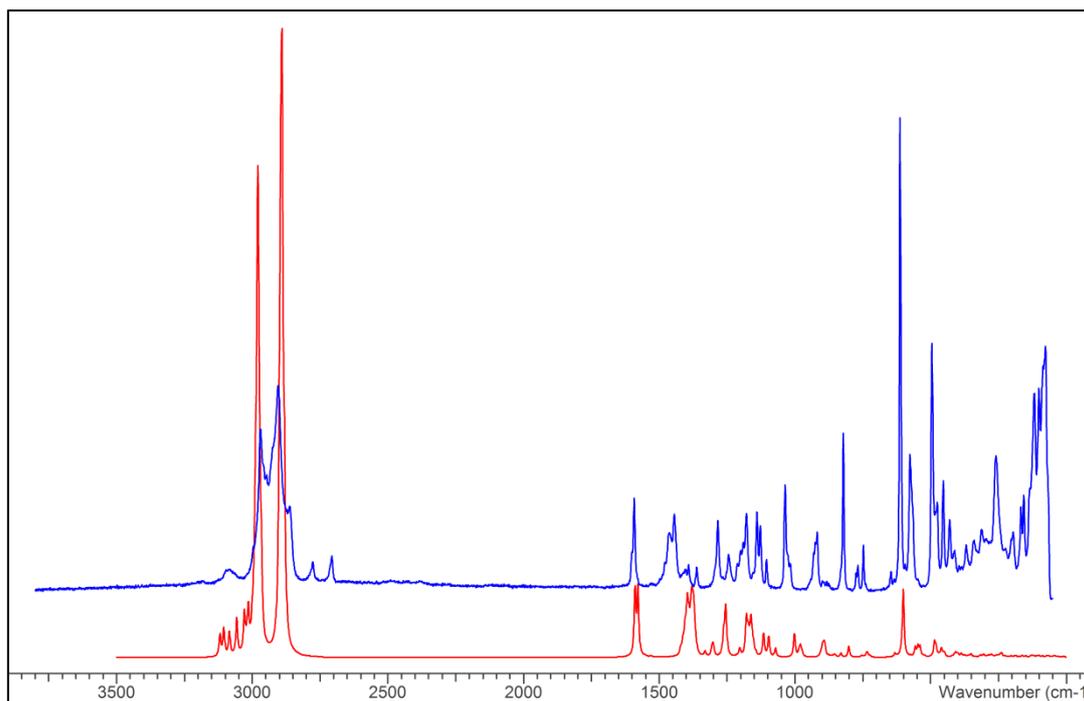


**Schema 12.** Darstellung von Mes\*N(PCl<sub>2</sub>)PPMes\*.

Durch die Zugabe von PCl<sub>3</sub> zur gelben Suspension von **7** nimmt diese eine bräunliche Färbung an. Nach langsamem Erwärmen auf 0 °C und 2 h Reaktionszeit ist die Lösung tief rot gefärbt. Dies ist bereits ein Hinweis auf die Zersetzung des Produktes und die einhergehende Entstehung von Mes\*NPCl (**5**). Um dies zu verlangsamen, sollte eine Erwärmung des Reaktionsgemisches vermieden werden. Nach dem Trocknen der Suspension, um überschüssiges PCl<sub>3</sub> zu entfernen, wird das Produkt erneut in *n*-Pentan gelöst und das unlösliche LiCl mithilfe einer G4-Fritte abgetrennt. Hier empfiehlt es sich, das Filtrat während der Filtration ebenfalls auf 0 °C zu kühlen.

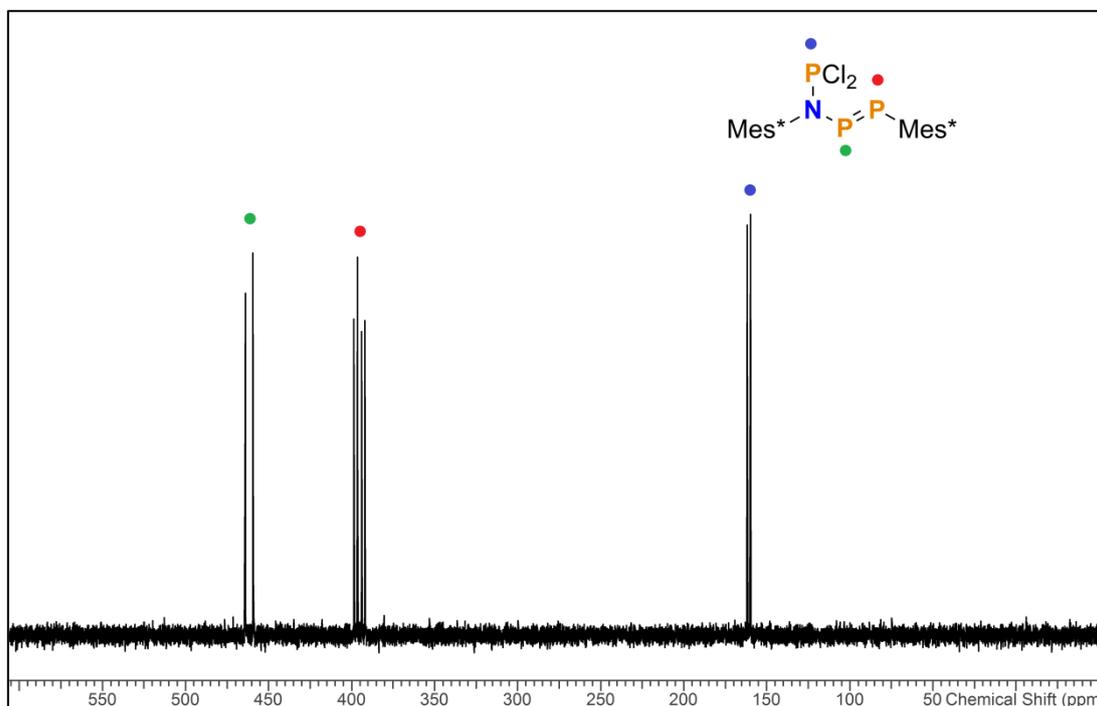
Die aus *n*-Hexan erhaltenen, roten Kristalle werden bei –20 °C isoliert und anschließend vorsichtig bei –80 °C mit *n*-Hexan gewaschen. Die Farbe der Kristalle hellt dabei deutlich auf. Durch die tiefe Temperatur wird ein Auflösen der hellorangenen Kristalle weitestgehend verhindert.

Das berechnete und das experimentelle Ramanspektrum zeigen bis auf geringe Verschiebungen in den Wellenzahlen ein sehr ähnliches Bild (Abbildung 7). Die P–P-Streckschwingung verursacht die Bande bei 613 cm<sup>–1</sup>.



**Abbildung 7.** Ramanspektrum von Mes<sup>\*</sup>N(μ-PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMes<sup>\*</sup> berechnet (rot) und experimentell (blau).

Die drei Phosphoratome im Molekül bilden ein ABX-Spinsystem, das im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 8) drei doppelte Dubletts erzeugt, wobei die <sup>2</sup>J-Kopplung mit 10 Hz deutlich geringer ist als die <sup>1</sup>J- und die <sup>3</sup>J-Kopplung. Das Signal der PCl<sub>2</sub>-Gruppe ist weniger stark tieffeldverschoben, da hier der anisotrope Einfluss der Doppelbindung fehlt.



**Abbildung 8.** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Mes<sup>\*</sup>N(μ-PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMes<sup>\*</sup>.

Um den Syntheseweg zu verkürzen, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch versucht, **8** ohne die Isolierung des Lithiumsalzes darzustellen. **7** wurde wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben hergestellt. Statt das ausfallende Produkt abzufiltrieren wurde die Lösung lediglich im HV getrocknet und direkt für die Synthese von **8** eingesetzt. Die Isolierung des Produktes stellte sich jedoch als sehr problematisch heraus, da die Verunreinigungen der Kristalle nur durch Waschen mit sehr viel *n*-Hexan entfernt werden konnten, wobei sich das Produkt trotz der niedrigen Temperaturen bereits stark auflöste.

### 3.1.5 Darstellung, Charakterisierung und Stabilität von Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\*

Die Isomerisierung des offenkettigen **8** zum Cycloazatriphosphan **9** soll in Anlehnung an die Synthese des Cyclotetraphosphans (Schema 2) in polaren Lösungsmitteln erfolgen.<sup>[7]</sup> SUHRBIER erreichte in THF Ausbeuten von 29 %. Außerdem wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Solvenz getestet, führte aber zu einem größeren Anteil an Nebenprodukten.<sup>[13]</sup>

Um die Ausbeute zu erhöhen, sollten weitere Lösungsmittel für die Isomerisierung getestet werden. Als Maß für die Polarität wurde die Dielektrizitätskonstante gewählt (Tabelle 3).

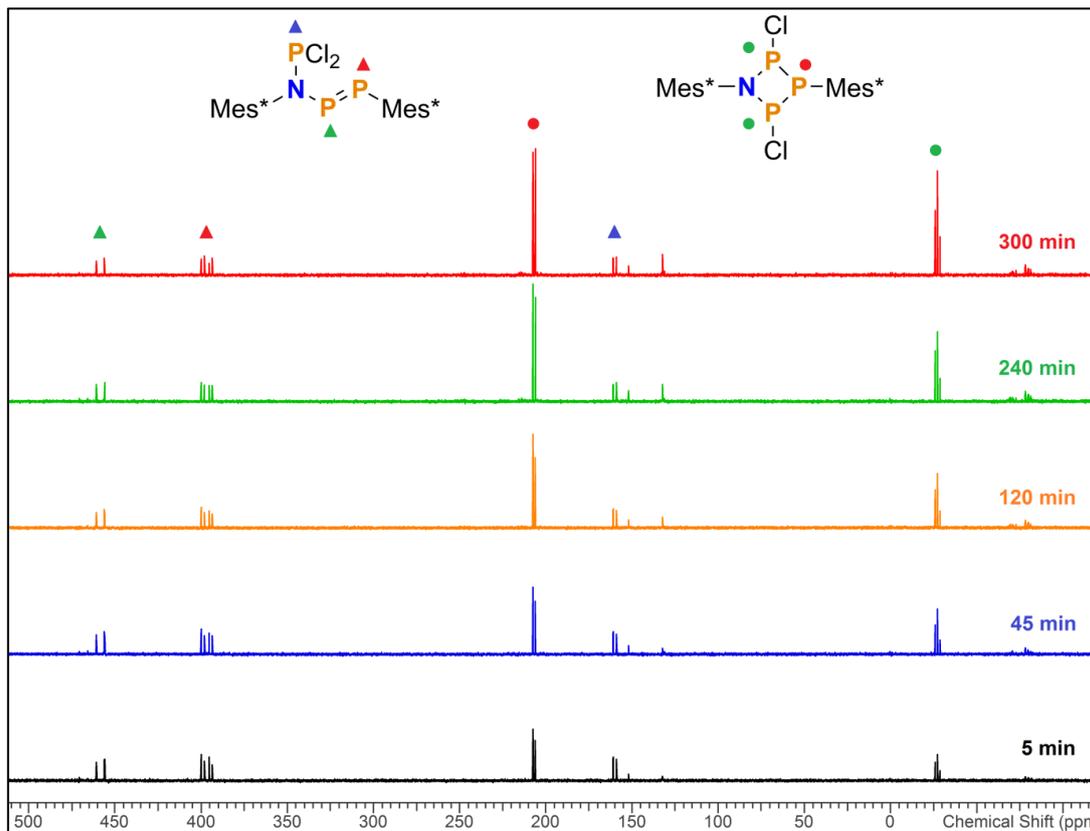
**Tabelle 3:** Dielektrizitätskonstanten ausgewählter Lösungsmittel bei Raumtemperatur.<sup>[39]</sup>

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante $\epsilon$
<i>n</i> -Pentan	1.8371
<i>n</i> -Hexan	1.8865
Benzen	2.2825
Fluorbenzen	5.465
THF	7.52
Dichlormethan	8.93
Acetonitril	36.64

Aufgrund der besonders hohen Polarität sollte zunächst Acetonitril (MeCN) getestet werden. Als weitere Möglichkeit wurde außerdem Fluorbenzen (PhF) in Betracht gezogen. Um erste Erkenntnisse über den Ablauf der Reaktion, d.h. Anteil der Nebenprodukte und Geschwindigkeit, zu erlangen, wurde mit beiden Lösungsmitteln ein NMR-Versuch angesetzt und regelmäßig <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-Spektren gemessen. In PhF war nach 3 h noch kein Signal für das Produkt zu erkennen, weshalb der Versuch abgebrochen wurde.

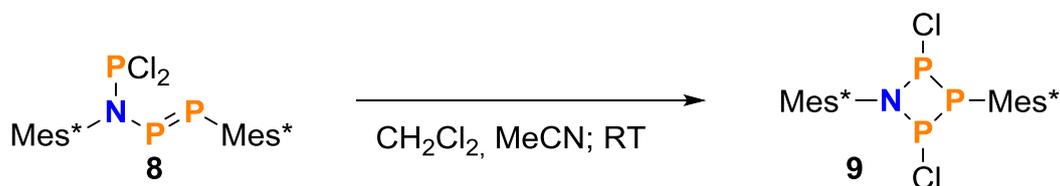
Bei der Verwendung von MeCN ergab sich das Problem der sehr geringen Löslichkeit des offenkettigen Isomers. Um dies zu umgehen, wurde **8** zunächst in etwas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und anschließend etwa die doppelte Menge MeCN zugegeben. Dadurch fiel ein Teil des Eduktes

als geballter Niederschlag wieder aus. Es wurde angenommen, dass dieser sich mit Fortschreiten der Reaktion nachlöst.



**Abbildung 9.** Zeitabhängiges <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Isomerisierung von Mes<sup>\*</sup>N(PCl<sub>2</sub>)PPMes<sup>\*</sup> zu Mes<sup>\*</sup>N(μ-PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMes<sup>\*</sup>.

Für das Gemisch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeCN konnte bereits einige Minuten nach Ansetzen des Versuchs im NMR-Spektrum der viergliedrige Ring detektiert werden (Abbildung 9). Die Signalintegrale für das Reaktionsprodukt nehmen im Verlauf der Reaktion deutlich zu, während die Konzentration des offenkettigen Isomers konstant zu bleiben scheint. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das zuvor ausgefallene Edukt nachlöst. Nach 24 h waren anstelle des Niederschlages große, farblose Nadeln von **9** im NMR-Rohr auskristallisiert.

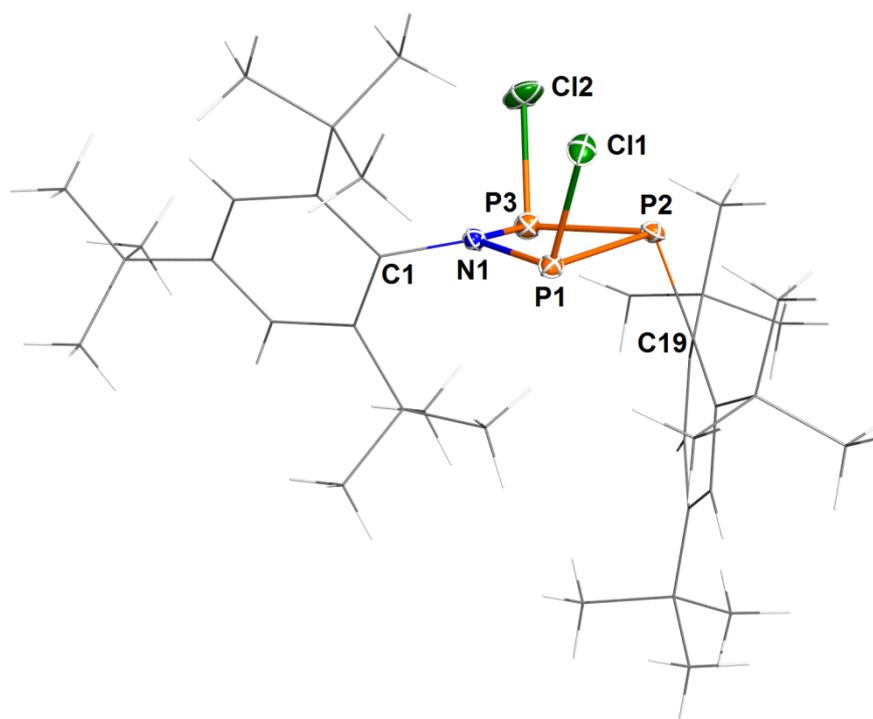


**Schema 13.** Isomerisierung von Mes<sup>\*</sup>N(PCl<sub>2</sub>)PPMes<sup>\*</sup> zu Mes<sup>\*</sup>N(μ-PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMes<sup>\*</sup>.

Die Isomerisierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeCN (Schema 13) erwies sich auch im Gramm-Maßstab als erfolgreich und stellt mit 72 % Ausbeute eine deutliche Verbesserung zur bekannten Synthese dar.

Eine bessere Reinheit des Reaktionsproduktes wurde durch Waschen der Kristalle bei  $-80\text{ °C}$  mit etwas *n*-Hexan erreicht.

Aus dem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ -Gemisch kristallisiert **9** in einer triklinen Elementarzelle der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit sechs Formeleinheiten pro Zelle. Zudem kristallisiert pro Molekül etwa ein halbes Äquivalent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit aus. Die Kristallstruktur von **9** ist in Abbildung 10 dargestellt.



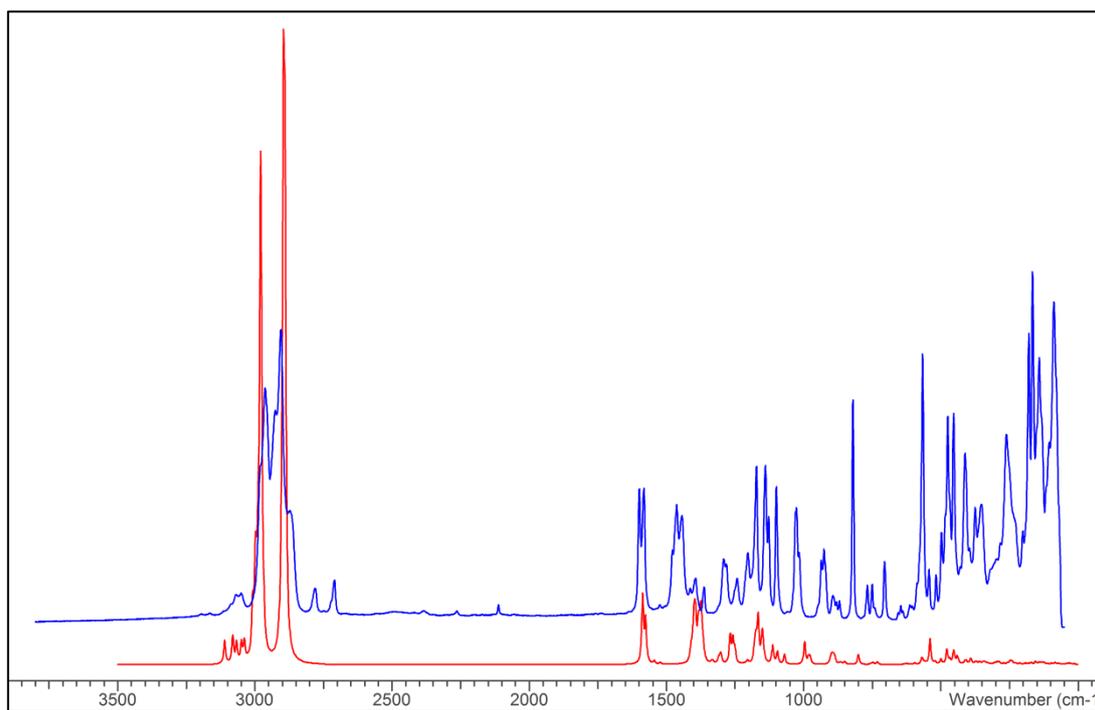
**Abbildung 10.** Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$  im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel ( $^\circ$ ) und Diederwinkel ( $^\circ$ ): N1–C1 1.472(2), N1–P1 1.716(1), N1–P3 1.717(1), P1–C11 2.0173(7), P1–P2 2.2531(6), P2–C19 1.871(2), P2–P3 2.2590(6), P3–Cl2 2.1383(6), P1–N1–P3 107.79(8), N1–P1–P2 87.62(5), P1–P2–P3 75.88(2), N1–P3–P2 87.41(5), C1–N1–P1 115.0(1), C19–P2–P1 100.19(6), Cl1–P1–P2 99.01(3), Cl2–P3–P2 91.74(2), P3–N1–P1–P2  $-9.99(6)$ , P1–N1–P3–P2 9.97(6).

Hinsichtlich der Bindungslängen wird hier nur das  $\text{NP}_3$ -Ringsystem betrachtet. Die P–P-Bindungen sind etwas länger, die N–P-Bindungen etwas kürzer, als die Summe ihrer Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22\text{ Å}$ ;  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82\text{ Å}$ ).<sup>[17]</sup> Die Bindungen zu den Substituenten (N–C, P–C, P–Cl) entsprechen den Summen der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–C}) = 1.46\text{ Å}$ ;  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86\text{ Å}$ ;  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10\text{ Å}$ ). Alle Phosphoratome sind trigonal pyramidal von ihren Substituenten umgeben. Die beiden Chloratome liegen dabei oberhalb des Ringsystems, der  $\text{Mes}^*$ -Rest ist stark nach unten abgewinkelt, um den Chloratomen auszuweichen. Der  $\text{NP}_3$ -Ring ist nahezu planar. Das Stickstoffatom ist leicht in Richtung der Chloratome aus der Ebene der drei Phosphoratome ausgelenkt. Im Gegensatz zum Phosphor ist es eher trigonal

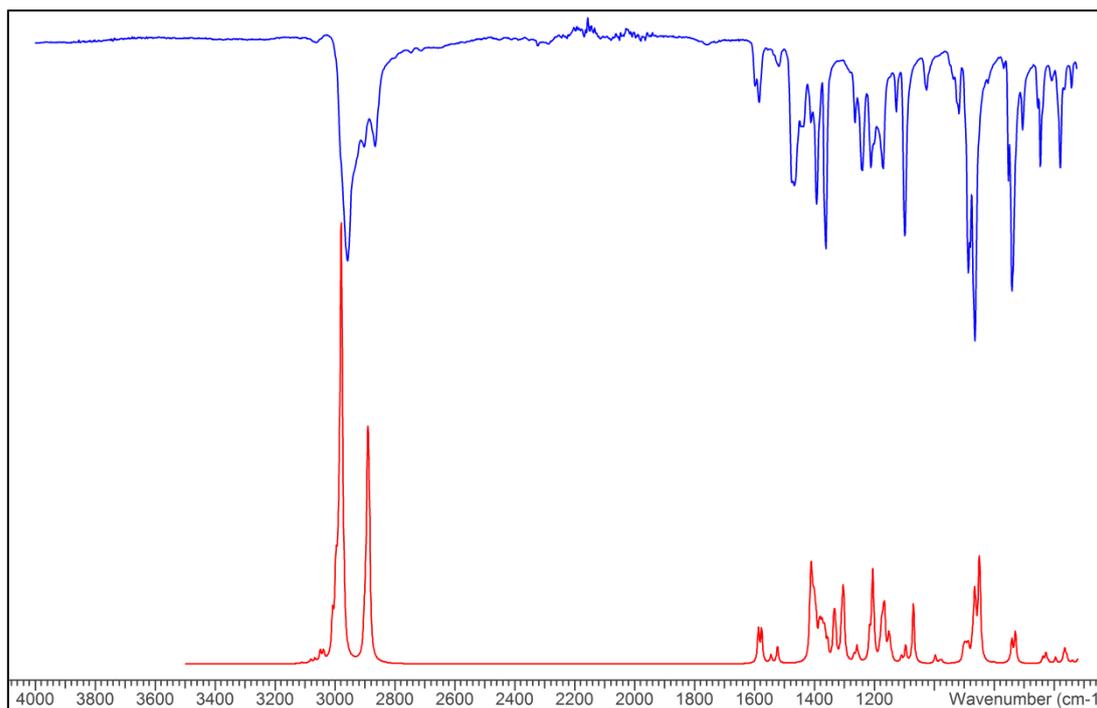
planar von seinen Substituenten umgeben. Das *ipso*-Kohlenstoffatom (C19) des Mes\*-Restes liegt somit in etwa in der Ringebene. Durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen ist der Mesitylring am Stickstoff um etwa 60° zum NP<sub>3</sub>-Ring verdreht. Außerdem sind die beiden Chloratome etwas vom Stickstoff weggeneigt, um repulsive Wechselwirkungen mit den Methylgruppen des Restes zu vermeiden.

Zusätzlich wurde **9** aus Toluol kristallisiert. Die Kristalle besitzen die gleiche Raumgruppe, allerdings liegen nur zwei Formeleinheiten in der Zelle vor. Pro Zelle kristallisieren sechs Moleküle Toluol mit ein. Da die beobachtete Struktur nur gering von der oben diskutierten abweicht, wird hier nicht näher darauf eingegangen (genaue Angaben im Anhang, s. Tabelle 10). Diese Abweichungen sind auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen.

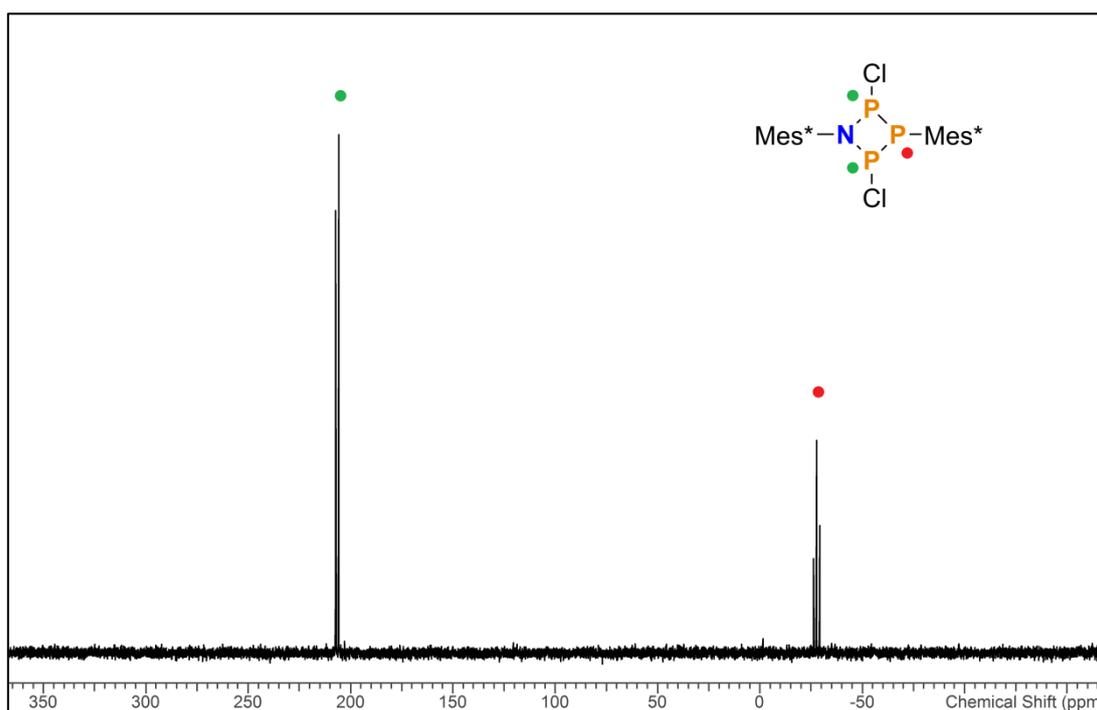
Im Ramanspektrum (Abbildung 11) werden die meisten intensiven Banden durch Schwingungen der Mes\*-Reste verursacht. Eine Ausnahme bildet die gleichphasige Streckschwingung der P–N–P-Einheit bei 567 cm<sup>-1</sup>. Die intensivsten Banden im IR-Spektrum (Abbildung 12) bei 864 cm<sup>-1</sup> und 741 cm<sup>-1</sup> gehen auf eine weitere gleichphasige und eine gegenphasige Streckschwingung derselben Einheit zurück.



**Abbildung 11.** Ramanspektrum von Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* berechnet (rot) und experimentell (blau).



**Abbildung 12.** IR-Spektrum von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$  berechnet (rot) und experimentell (blau).



**Abbildung 13.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ .

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 13) sind zwei Signale vorhanden. Es handelt sich um ein  $\text{AX}_2$ -Spinsystem. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls in Lösung sind die überbrückenden Phosphoratome sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent. Die Tieffeldverschiebung des Dubletts beruht auf der hohen Elektronegativität der Chlor- und Stickstoffsubstituenten. Das Signal des Phosphoratoms mit dem  $\text{Mes}^*$ -Rest ist hochfeldverschoben, da hier keine

elektronenziehenden Substituenten vorhanden sind und im Vergleich zu den Vorstufen kein Anisotropieeffekt einer Doppelbindung zum Tragen kommt.

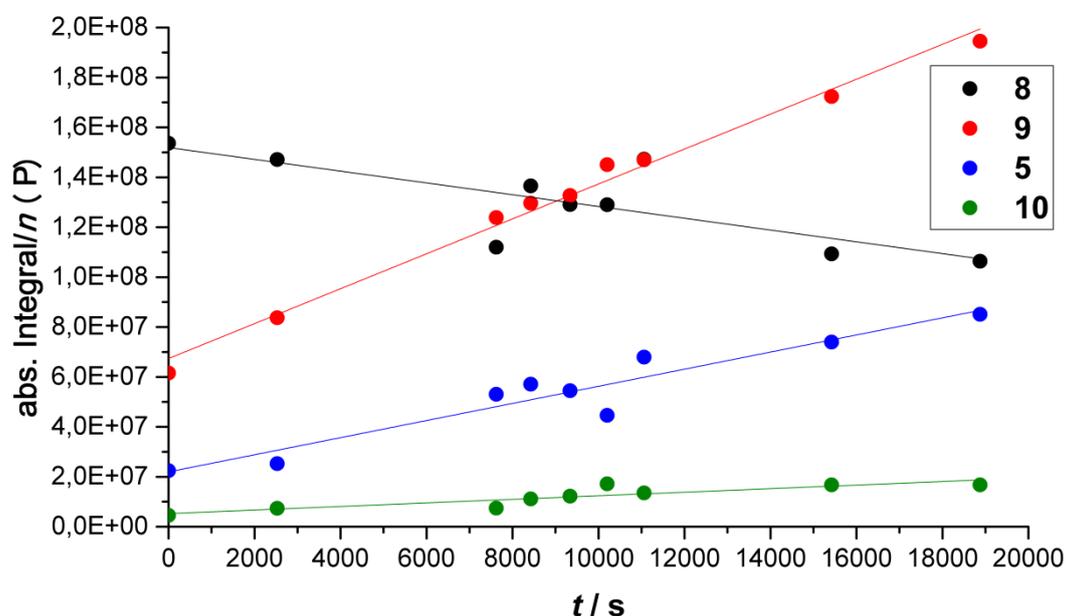
**9** schmilzt bei 154 °C, nimmt jedoch bereits ab 140 °C einen zunächst orangen, mit steigender Temperatur zunehmend tieferen Rotton an. Dies lässt vermuten, dass bei hohen Temperaturen Zersetzung einsetzt, wodurch mit großer Wahrscheinlichkeit das intensiv rote Mes\*NPCl (**5**) entsteht.

Für die Isomerisierung sollten kinetische Untersuchungen durchgeführt werden. Da aus den Daten des bereits durchgeführten NMR-Versuchs (Abbildung 9) die Konzentrationen nicht genau bestimmt werden konnten, wurde ein erneuter Ansatz durchgeführt. Zusätzlich zum offenkettigen Isomer wurde hier eine äquimolare Menge PPh<sub>3</sub> als interner Standard eingewogen, um die Konzentrationen der vorhandenen Komponenten über die relativen Integrale bestimmen zu können. Aufgrund der Beobachtungen im ersten NMR-Versuch wurde angenommen, dass die Reaktion über mehrere Stunden stattfindet, weshalb ein halbstündiges Messintervall gewählt wurde, um genügend Messpunkte für die Auswertung zu erhalten. Um zu vermeiden, dass die Reaktion bereits vor den Messungen einsetzt, wurden die Lösungsmittel bei -30 °C zugegeben und das NMR-Rohr gekühlt zum Spektrometer transportiert. Wie im ersten NMR-Versuch fiel bei Zugabe von MeCN ein Feststoff im NMR-Rohr aus. Entgegen der Erwartungen war allerdings bereits im ersten Spektrum kein Hinweis auf das offenkettige Isomer zu erkennen. Der Versuch wurde nach zwei weiteren Aufnahmen ohne signifikante Änderungen abgebrochen. Der Vergleich der Integrale von internem Standard und Produktsignalen im ersten Spektrum zeigt, dass es zu einer vollständigen Umsetzung gekommen ist. In den darauffolgenden Spektren nimmt die Konzentration des Produktes jedoch ab, ohne dass Signale für Zersetzungsprodukte erkennbar sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Produkt langsam auskristallisiert. Nach dem Abbruch des Versuchs waren im NMR-Rohr farblose Kristalle vorhanden.

Da im Vergleich zum ersten NMR-Versuch lediglich der interne Standard zugefügt wurde, muss die deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit damit zusammenhängen. Denkbar ist, dass das PPh<sub>3</sub> die Isomerisierung aufgrund seines LEWIS-basischen Charakters katalysiert. Um genauere Aussagen dazu treffen zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig.

Zu einer kurzen kinetischen Betrachtung werden im Folgenden die im ersten NMR-Versuch gewonnenen Daten herangezogen. Die absoluten Integrale wurden auf die Zahl der im jeweiligen Molekül vorhandenen Phosphoratome normiert. Neben offenkettigem **8** und cyclischem

Isomer **9** werden in den Spektren (Abbildung 9) außerdem Signale für die schon von SUHRBIER beobachteten Zersetzungsprodukte **5** und **10** (Schema 4) detektiert. Für diese vier Spezies wurde das normierte absolute Integral gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 14).



**Abbildung 14.** Reaktionsverlauf der Isomerisierung.

Im betrachteten Abschnitt von 5 h können die Konzentrationsverläufe linear angenähert werden. Dies deutet auf eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung hin. Aufgrund der Überlagerung der Reaktionen mit dem Löslichkeitsgleichgewicht von **8** bleibt dessen Konzentration annähernd konstant, solange sich noch Feststoff im Ansatz befindet. Bei längeren Reaktionszeiten sollte sich jedoch eine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen. Aus den oben aufgetragenen Daten konnten keine Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden, da die genauen Konzentrationen der Komponenten nicht bekannt waren. Eine Annäherung unter Einbezug der Einwaage des offenkettigen Isomers war nicht möglich, da ein Teil des Stoffes als Feststoff vorlag.

Der Anteil des cyclischen Isomers an den gesamten Reaktionsprodukten betrug über den gesamten betrachteten Reaktionszeitraum etwa 70 %. Unter der Annahme, dass dies bei längeren Reaktionszeiten anhält, gelang mit Ausbeuten von bis zu 72 % die nahezu vollständige Isolierung des Produktes.

Als weitere Verbesserung der Syntheseroute wurde versucht, das offenkettige Isomer **8** ohne Isolierung zu **9** umzusetzen. Der Vorteil dieser Verkürzung läge darin, dass die komplizierte und zeitaufwändige Isolierung von **8** wegfiel. Da das Produkt jedoch nur in sehr feinen

Nadeln anfiel und zudem in geringerer Reinheit, ist zu empfehlen **8** vor der Isomerisierung zu kristallisieren.

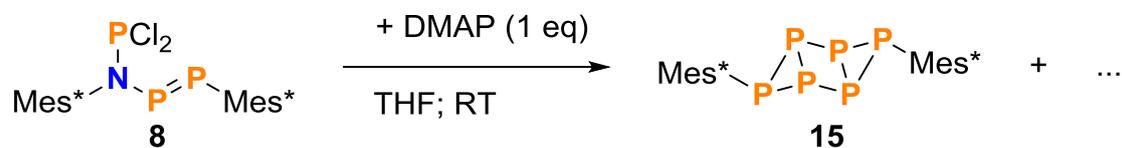
Um die Folgechemie einer Verbindung untersuchen zu können, ist es zunächst von großer Relevanz, deren Stabilität in den zu verwendenden Lösungsmitteln zu kennen. Um dies zu untersuchen, wurden Langzeit-NMR-Versuche von **9** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und THF-d<sub>8</sub> durchgeführt und über zwei Wochen regelmäßig ausgewertet. Dabei wurde angenommen, dass die Stabilität in nicht deuterierten Lösungsmitteln der in den deuterierten NMR-Lösungsmitteln entspricht. In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> war über zwei Wochen keine signifikante Zersetzung zu beobachten. Dieses polare Lösungsmittel ist demnach auch für Langzeitversuche geeignet. In Benzen trat bereits nach 3 Tagen eine merkliche Zersetzung ein, für einige Stunden war **9** allerdings auch hier stabil, sodass dieses unpolare Lösungsmittel für Reaktionen, wenn auch nicht Langzeitreaktionen, geeignet ist. THF ist besonders für Reduktionsversuche von Bedeutung. Auch hier war nach drei Tagen eine Zersetzung erkennbar, diese fiel jedoch geringer aus als beim Benzen. Der Einsatz von THF für (Reduktions-)Reaktionen ist demnach möglich.

## 3.2 Reaktivität gegenüber DMAP

### 3.2.1 Reaktivität von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$ und $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ gegenüber DMAP

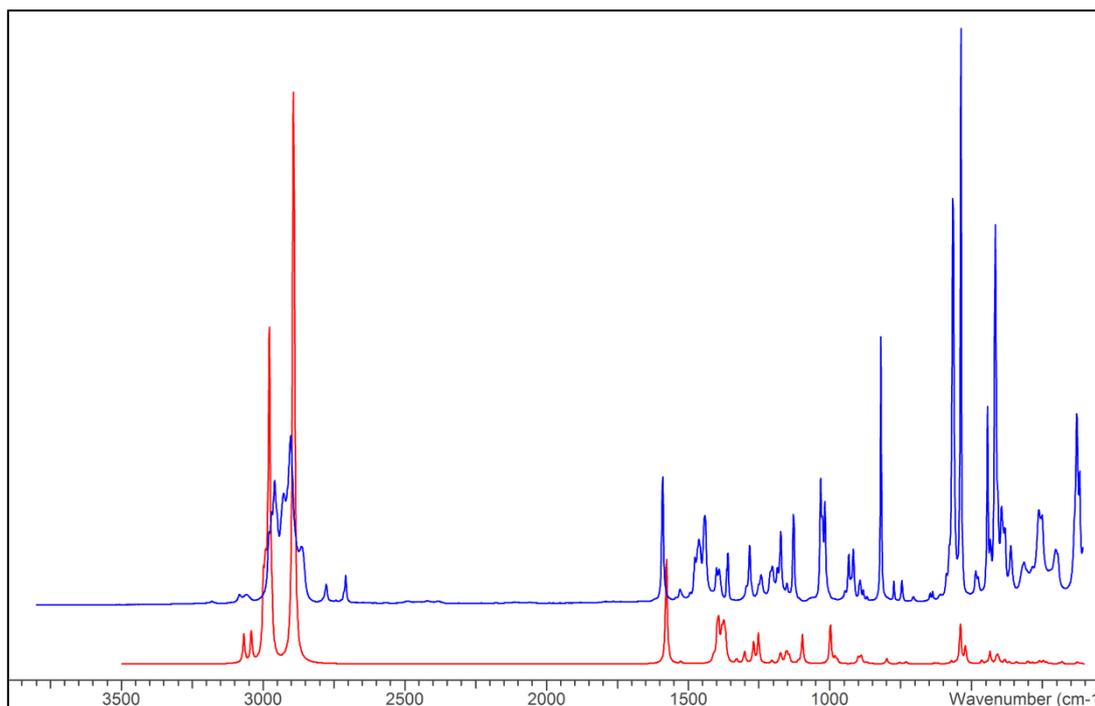
Um die Reaktivität des viergliedrigen Rings gegenüber LEWIS-Basen zu untersuchen, sollte **9** mit DMAP versetzt werden. Als Reaktionsprodukt wurde erwartet, dass es möglicherweise zur Stabilisierung des durch Chloridabstraktion entstehenden Kations kommen würde.

Zunächst wurde jedoch die Reaktivität des offenkettigen Isomers **8** gegenüber DMAP untersucht (Schema 14). Dies geschah bereits, während die Synthese von **9** optimiert wurde. **8** wurde zusammen mit einem Äquivalent DMAP eingewogen und die Feststoffe bei RT in THF gelöst. Bereits nach etwa 30 min begann ein farbloser Feststoff an der Oberfläche der Flüssigkeit aufzufallen. Dieser löste sich in der Wärme nicht wieder. Nach Abfiltrieren des Niederschlags fiel erneut farbloser Feststoff aus. Schließlich gelang es, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Kristalle zu erhalten. Diese konnten über die Elementarzelle ( $a = 12.66 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.87 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100.8^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; vgl. mit Angaben von SCHULZ *et al.*<sup>[32]</sup>) als  $\text{Mes}^*\text{P}_6\text{Mes}^*$  (**15**) identifiziert werden.



**Schema 14.** Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$  mit DMAP. Die Identität der weiteren Reaktionsprodukte wurde für diese Reaktion nicht untersucht.

Zudem zeigte das Ramanspektrum (Abbildung 15) eine starke Übereinstimmung: In der Literatur sind besonders intensive, charakteristische Banden im Fingerprintbereich des Ramanspektrums von **15** bei  $819 \text{ cm}^{-1}$ ,  $564 \text{ cm}^{-1}$ ,  $537 \text{ cm}^{-1}$ ,  $442 \text{ cm}^{-1}$  und  $414 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.<sup>[32]</sup> Diese sind im Spektrum des Reaktionsproduktes ebenfalls zu finden, wenn auch um ein bis zwei Wellenzahlen zu höheren Energien verschoben. Die Schwingungen bei  $538 \text{ cm}^{-1}$ ,  $444 \text{ cm}^{-1}$  und  $417 \text{ cm}^{-1}$  können durch Vergleich mit dem berechneten Spektrum auf Schwingungen des  $\text{P}_6$ -Systems zurückgeführt werden.

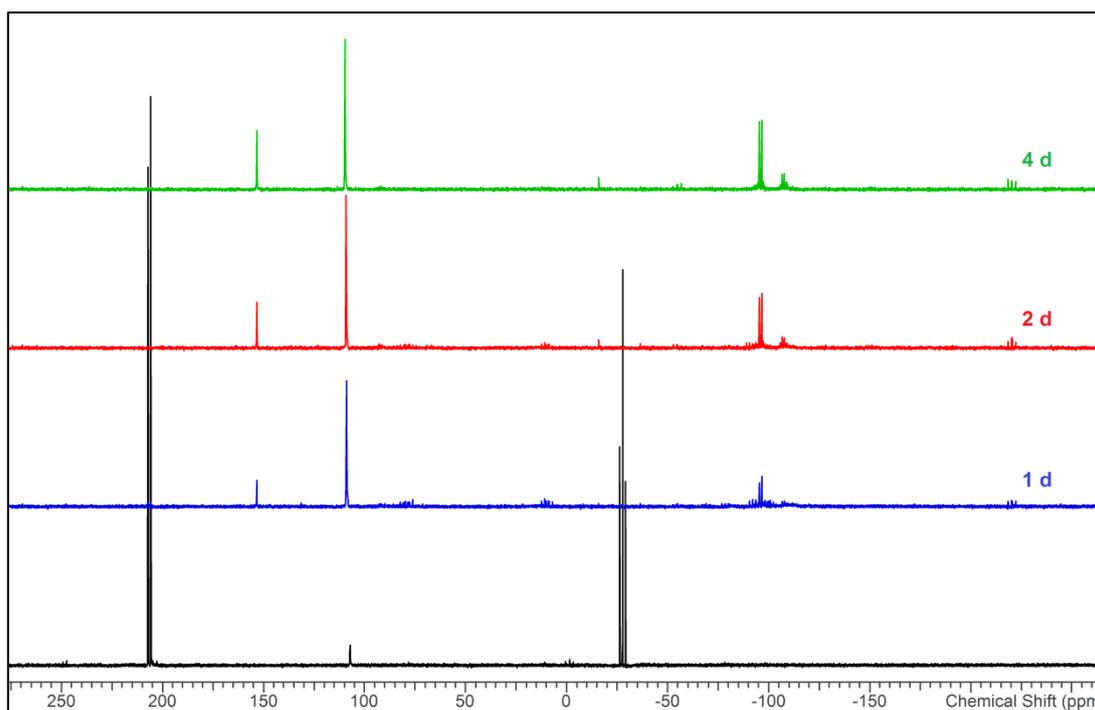


**Abbildung 15.** Ramanspektrum von Mes\*P<sub>6</sub>Mes\* berechnet (rot) und experimentell (blau).

Verschiebungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung stimmen mit den Literaturangaben zu NMR-Verschiebungen von **15** überein, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem isolierten Produkt wirklich um diese Verbindung handelt.

Es wurde angenommen, dass das offenkettige Isomer zunächst zur Ringverbindung isomerisiert und anschließend die weitere Reaktion mit DMAP stattfindet. Daher wurden keine weiteren Untersuchungen zu dieser Reaktion durchgeführt, sondern ein NMR-Versuch mit dem cyclischen Isomer angesetzt (Abbildung 16). Dabei wurde ein ähnlicher Reaktionsverlauf erwartet wie mit dem offenkettigen Isomer. Um den Einfluss der DMAP-Konzentration auf das Reaktionsergebnis zu untersuchen, wurden zwei Äquivalente der LEWIS-Base eingesetzt. Außerdem wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel gewählt, da das vermutete Reaktionsprodukt **15** darin die beste Löslichkeit zeigt.

Den NMR-Spektren kann entnommen werden, dass die Reaktion nach etwa vier Tagen vollständig abgelaufen ist. In darauffolgenden Spektren sind keine Änderungen erkennbar, daher wurden diese in Abbildung 16 nicht mit aufgeführt.



**Abbildung 16.** Zeitabhängiges  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$  mit DMAP.

Die Signale in den Spektren konnten wie folgt zugeordnet werden: Im Ausgangsspektrum, direkt nach Ansetzen des Versuches waren lediglich die Signale von **9** zu finden. Bereits nach einem Tag waren diese jedoch vollständig verschwunden. Dafür konnten Resonanzen mit einer Verschiebung von 153.4 ppm detektiert werden. Dabei handelt es sich um  $\text{Mes}^*\text{PCl}_2$  (**20**). Für das Singulett bei ca. 108.9 ppm (nach 1 d) bzw. 109.7 ppm (nach 4 d) wurde vermutet, dass es sich um **5** oder ein dazu ähnliches Reaktionsprodukt handelt, denn die Verschiebung stimmt nicht mit der von reinem **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  überein. Um dies zu klären, wurde ein weiterer Versuch zur Reaktivität von **5** gegenüber DMAP durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel dargestellt.

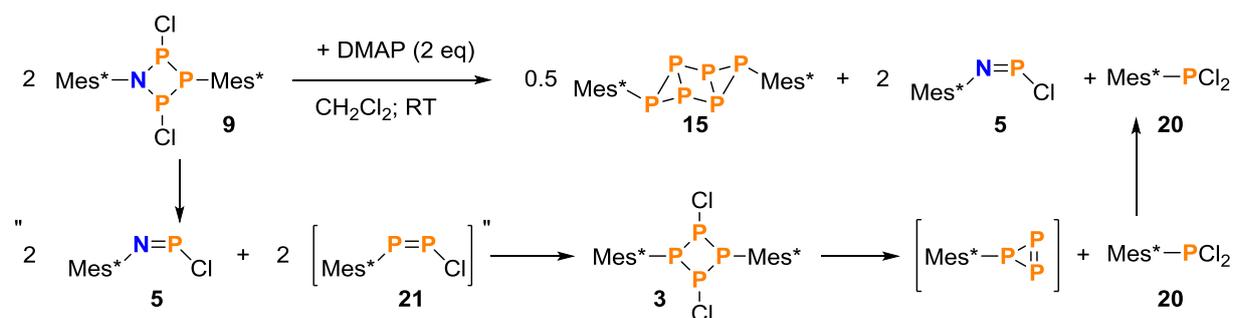
Die Multipletts bei  $-96.1$  ppm und  $-107.7$  ppm können dem Reaktionsprodukt **15** zugeordnet werden.<sup>[32]</sup> Das doppelte Dublett bei  $-220.4$  ppm kann durch Literaturangaben den Brückenkopfatomen im *exo-endo*-Isomer des Tetraphosphabicyclobutans **18** zugeordnet werden.<sup>[31]</sup> Die Signale für das *exo*- und das *endo*-Phosphoratom bei  $-91.2$  ppm und  $-53.7$  ppm sind nur bei starker Vergrößerung zu erkennen.

Während das Signal der  $\text{Mes}^*\text{NPCl}$ -Spezies nahezu die gleiche Intensität zu behalten scheint, nehmen die übrigen bisher diskutierten Signale an Intensität zu.

In den Spektren nach einem bzw. zwei Tagen sind zusätzlich Multipletts bei 9.7 ppm und 78.9 ppm erkennbar. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um das bereits bei der Reaktion von **3** mit DMAP beobachtete Zwischenprodukt **19**<sup>+</sup> (Kapitel 2.3). Sowohl die

Verschiebungen als auch die Signalförmungen stimmen überein. Im darauffolgenden Spektrum sind diese Signale auch bei starker Vergrößerung nicht mehr erkennbar, da das Zwischenprodukt zu **15** abreagiert ist.

Die Hauptreaktionsprodukte wurden somit als Mes\*PCl<sub>2</sub>, Mes\*NPCl und Mes\*P<sub>6</sub>Mes\* identifiziert. Für den Reaktionsweg ist die in Schema 15 abgebildete formale Reaktionssequenz denkbar.

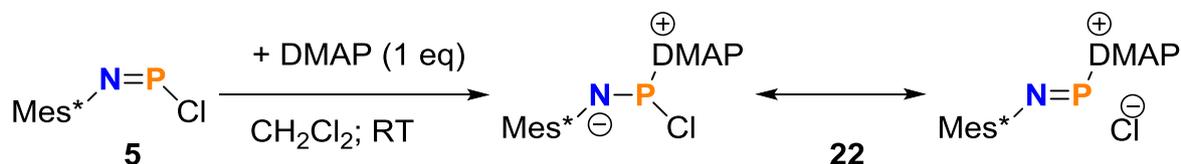


**Schema 15.** Formaler Reaktionspfad der Reaktion von Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* mit DMAP.

Unter dem Einfluss von DMAP kommt es zunächst zur formalen Cycloreversion von **9** zu Mes\*NPCl und Mes\*PPCl. Zwei Äquivalente von Letzterem können zum Cyclotetraphosphan reagieren. Allerdings sind im NMR-Spektrum keinerlei Hinweise auf diese Verbindung zu finden. Möglicherweise liegt das durch DMAP stabilisierte Kation des viergliedrigen Rings vor. Der weitere Verlauf der Reaktion entspricht der Reaktion des Cyclotetraphosphans mit DMAP (Schema 8).

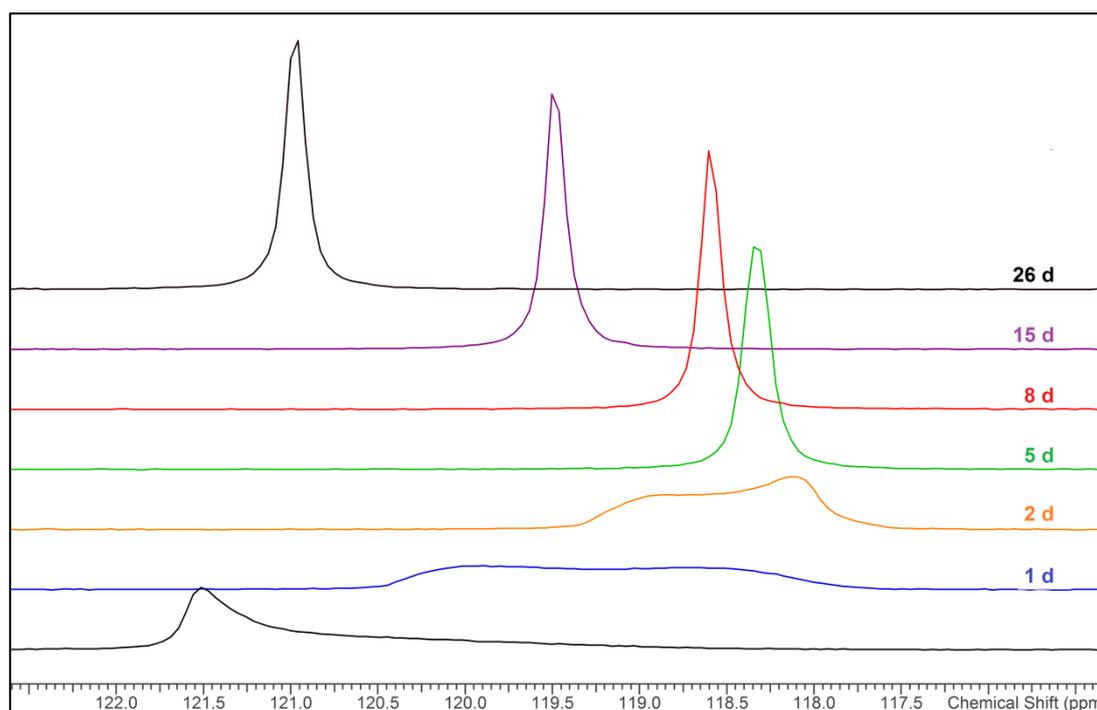
### 3.2.2 Reaktivität von Mes\*NPCl gegenüber DMAP

Um zu überprüfen, ob die Verschiebung bei ca. 109 ppm aus den NMR-Spektren der Reaktion von **9** mit DMAP wirklich auf Mes\*NPCl zurückgeht, wurde ein weiterer NMR-Versuch zur Untersuchung der Reaktivität von **5** gegenüber DMAP durchgeführt. Besonders wahrscheinlich schien die Bildung eines Addukts (**22**) aus beiden Verbindungen (Schema 16).



**Schema 16.** Vermutete Reaktion zwischen Mes\*NPCl und DMAP.

Um zu überprüfen, ob das DMAP dabei schnell ausgetauscht wird, wurde lediglich ein halbes Äquivalent DMAP eingesetzt. Bei einem schnellen Austausch sollte ein verbreitertes Signal auftreten. Findet kein oder ein sehr langsamer Austausch statt, ist je ein Signal für das reine Mes\*NPCl und das Addukt **22** zu erwarten.



**Abbildung 17.** Zeitabhängiges  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Mes\*NPCl mit DMAP.

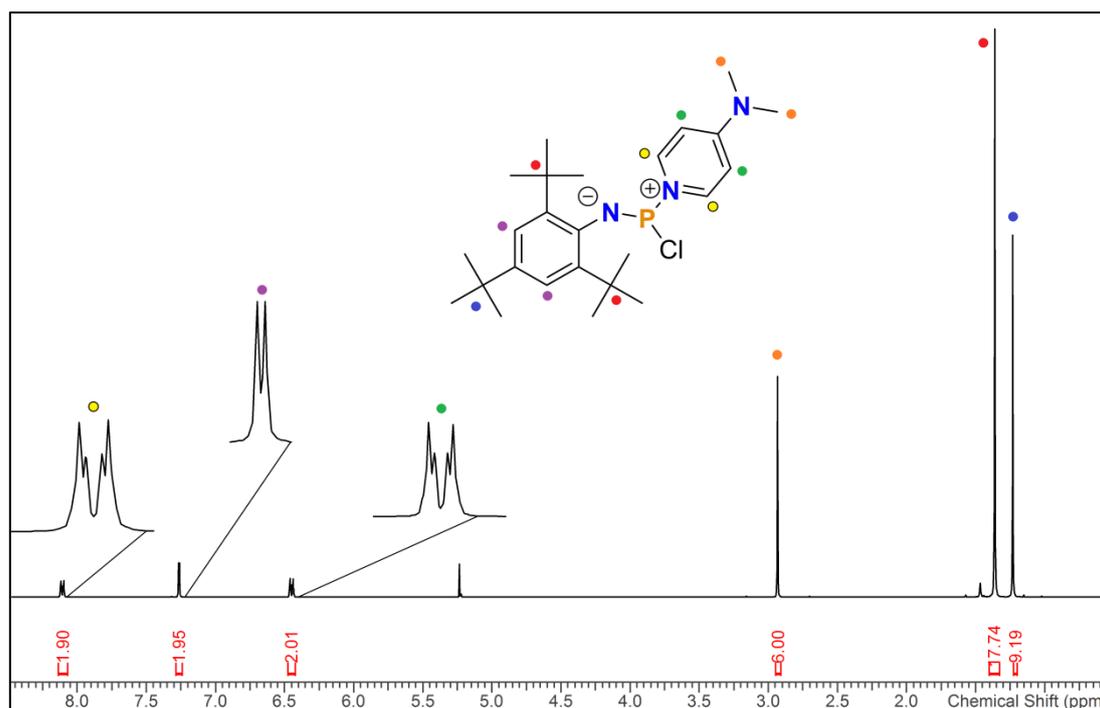
Das Ergebnis entspricht keinem der erwarteten Bilder (Abbildung 17). Während der ersten Tage ist eine Verschiebung des Signals zum höheren Feld zu beobachten. Das Signal ist deutlich verbreitert und zeigt nach einem bzw. zwei Tagen zwei Maxima. Möglicherweise ist dies durch die Überlagerung eines schnellen und eines langsamen Gleichgewichts zu erklären.

Nach fünf Tagen hat sich das Signal zu einem scharfen Singulett entwickelt. Dieses verschiebt sich im Laufe der Zeit wieder zum tieferen Feld. Eine Erklärung dafür konnte bisher noch nicht gefunden werden. Fehler bei der Kalibrierung können ausgeschlossen werden, da die Verschiebung der in geringen Teilen vorliegenden, am Phosphor zweifach substituierten Verbindung stets bei 269.1 ppm erscheint. Auch Temperaturschwankungen während der Messung sollten nicht zu diesen starken Abweichungen führen, da die Messtemperatur stets in einem Fenster von 25.16 °C und 26.26 °C lag. Verwunderlich ist außerdem, dass die Verschiebung des Signals 10 ppm höher ist als im Reaktionsspektrum von **9** mit DMAP. Dies kann jedoch darauf beruhen, dass es sich hier um die reine Lösung von Mes\*NPCl und DMAP handelt und bei der Reaktion von **9** zahlreiche weitere Substanzen in der Lösung vorliegen.

Der Ansatz mit **5** wurde in größerem Maßstab und mit einem Äquivalent DMAP wiederholt, um das Reaktionsprodukt isolieren und eindeutig charakterisieren zu können. Dabei ist deutlich sichtbar, dass eine Reaktion stattfindet, da die Reaktionslösung lediglich eine orange Färbung aufweist, im Gegensatz zur tiefroten Farbe von reinem **5**. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in gelblich bis orangen Blöcken. Da jedoch auch nach mehreren Versuchen lediglich Rotationszwillinge isoliert werden konnten, war eine Bestimmung der Kristallstruktur nicht möglich. Eine Variation des Lösungsmittels brachte ebenfalls keine Abhilfe, da das Produkt in allen getesteten Lösungsmitteln (PhF, THF, Dichlorbenzen, MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) auch nach Erwärmen nicht vollständig löslich war und nur unstrukturierte Niederschläge bildete.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes können alle Signale den Protonen der Verbindung **22** zugeordnet werden (Abbildung 18).

Die Verschiebungen der Mes\*-Protonen stimmen dabei allerdings fast mit denen von reinem Mes\*NPCl überein, sodass aus dem Spektrum lediglich die Information genommen werden kann, dass Mes\*NPCl und DMAP im Reaktionsprodukt in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen. Über die Verknüpfung beider Komponenten kann keine Aussage gemacht werden.



**Abbildung 18.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes von  $\text{Mes}^*\text{NPCl}$  und DMAP.

**Tabelle 4:** Berechnete Strukturen, relative Freie Enthalpien,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen und ausgewählte Bindungslängen von **22**.

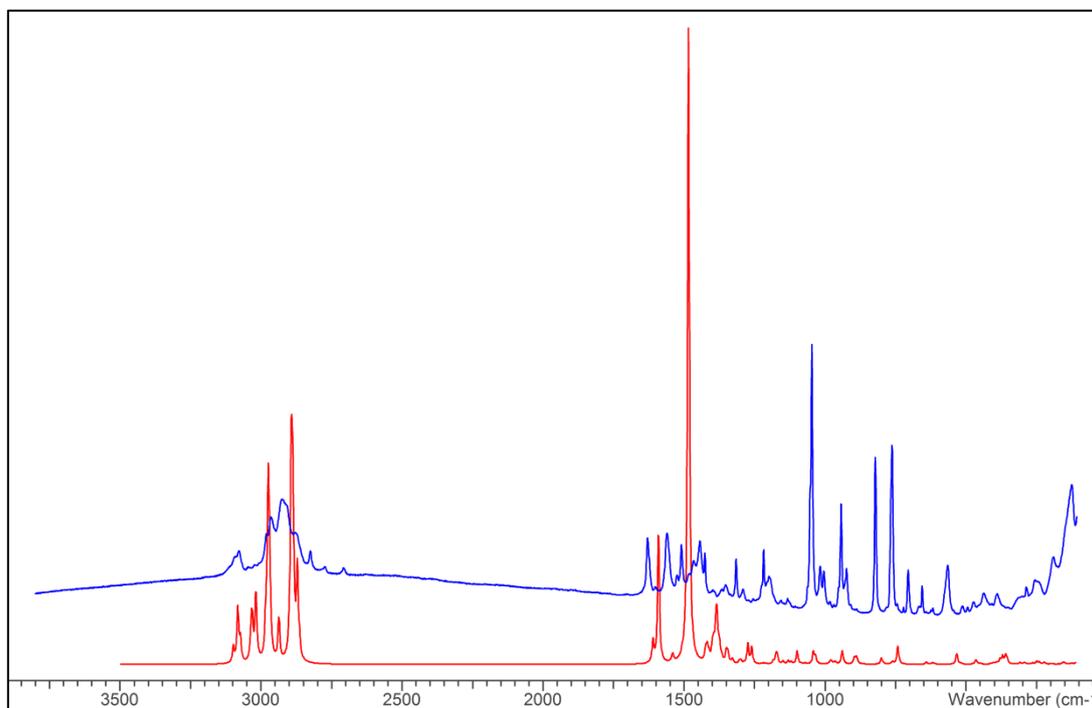
	<b>22a</b>	<b>22b</b>
Struktur		
$\Delta G_{\text{rel}}^{298\text{ K}} / \text{kJ mol}^{-1}$	0.0	15.4
$\delta / \text{ppm}$	80.6	134.6
$r(\text{P}-\text{N}_{\text{DMAP}}) / \text{\AA}$	2.3452	2.9462
$r(\text{P}-\text{N}) / \text{\AA}$	1.5259	1.5216
$r(\text{P}-\text{Cl}) / \text{\AA}$	2.2337	2.1845

Ausgehend von der Kristallstruktur von **5** wurden zwei Isomere des möglichen Adduktes berechnet (Tabelle 4). Beide berechneten Isomere ähneln sich strukturell sehr stark. Unterschiede gibt es lediglich in der Position des DMAPs. Während der Phosphor in **22a** in etwa trigonal pyramidal von seinen drei Substituenten umgeben ist, liegt das DMAP im zweiten Isomer in derselben Ebene wie die NPCl-Einheit. Hier ist der Phosphor demnach planar von den Substituenten umgeben.

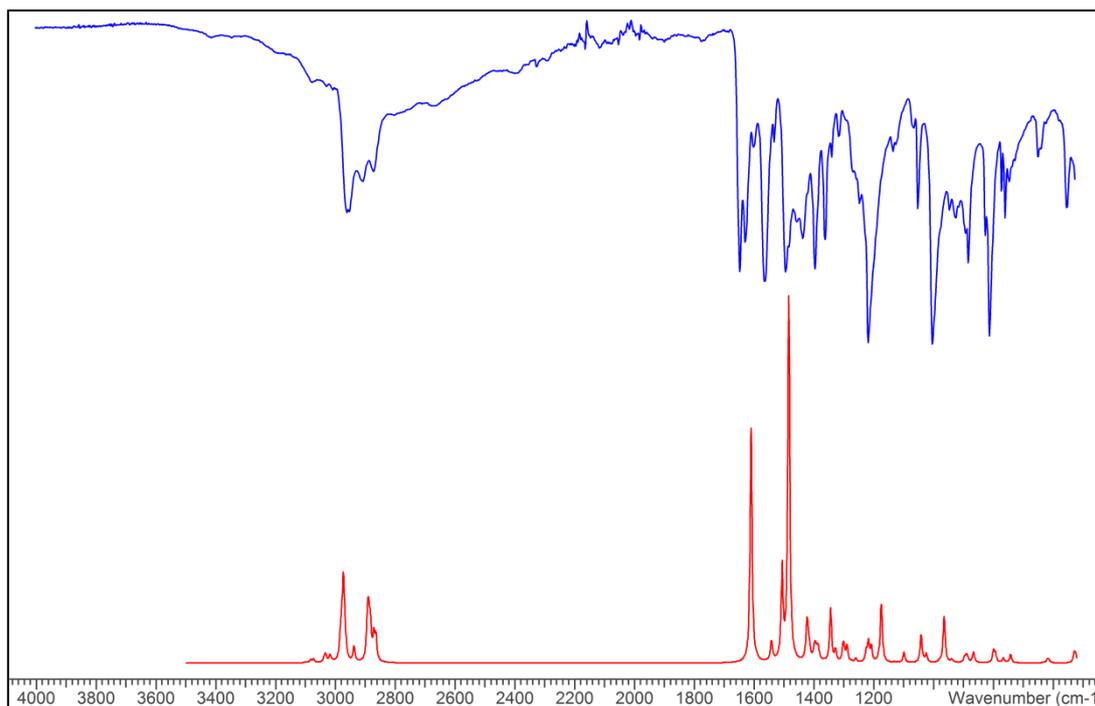
Der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Stickstoff im DMAP ist in beiden Isomeren deutlich höher als die Summe der Kovalenzradien.<sup>[17]</sup> Die P–Cl-Bindung ist lediglich leicht verlängert. Der Bindungslänge zwischen Phosphor und Stickstoff liegt in beiden Fällen zwischen den Kovalenzradien für eine Doppel- und Dreifachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{P}) = 1.48 \text{ \AA}$ ). Zu erwarten wäre eher ein Wert für eine Einfach- oder Doppelbindung (Schema 16).

In Anbetracht der Freien Enthalpie sollte **22a** vorliegen. Allerdings muss besonders bei dieser Verbindung darauf hingewiesen werden, dass die Strukturoptimierung für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wird und somit nicht der Struktur im Festkörper entsprechen muss. Insbesondere die Chloridabstraktion sollte im Feststoff und in Lösung stärker begünstigt sein als in der Gasphase. Aus den berechneten NMR-Verschiebungen kann kein Rückschluss auf die in Lösung vorliegende Struktur gezogen werden, da beide Werte etwa gleich stark von der gemessenen Verschiebung abweichen.

Die Raman- und IR-Spektren beider berechneter Isomere ähneln sich jeweils sehr stark, weshalb zur besseren Übersicht lediglich die Schwingungsspektren von **22a** abgebildet werden (Abbildung 19 (Raman), Abbildung 20 (IR)).



**Abbildung 19.** Ramanspektrum des Reaktionsproduktes von Mes\*NPCl und DMAP berechnet (rot) und experimentell (blau).



**Abbildung 20.** IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von Mes\*NPCl und DMAP berechnet (rot) und experimentell (blau).

Sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum sind die Übereinstimmungen zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum eher gering. Dies spricht dafür, dass die berechnete Struktur nicht der im Festkörper entspricht. Im Ramanspektrum ist besonders auffällig, dass die berechnete, sehr intensive Bande bei  $1484\text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum nicht beobachtet wird. Diese ist auf die N–P-Doppelbindung in der berechneten Struktur von **22** zurückzuführen. Im Spektrum von reinem Mes\*NPCl (vgl. Abbildung 1) ist diese Bande auch im experimentellen Spektrum sehr intensiv. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass in **22** keine N–P-Doppelbindung mehr vorliegt.

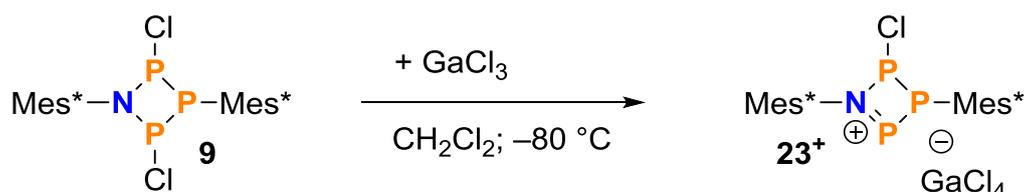
Bei der Messung des IR-Spektrums konnte an den Stellen der Probe, die Luft ausgesetzt waren, bereits nach kurzer Zeit eine starke Entfärbung der Kristalle beobachtet werden, was für eine sehr ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit des Produktes spricht.

Das aufgenommene CI-Massenspektrum konnte nicht zur Auswertung herangezogen werden. Bis auf den Basispeak mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 123, der auf  $[\text{DMAP}+\text{H}]^+$  zurückgeht, konnte kein Signal zugeordnet werden und keine Peaks bei zu erwartenden  $m/z$ -Verhältnissen beobachtet werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass das Produkt bereits vor der Messung durch Hydrolyse zersetzt war.

Der Schmelzpunkt des Reaktionsprodukts liegt bei  $113\text{ °C}$  und damit etwa  $30\text{ °C}$  über dem Schmelzpunkt von **5**.

### 3.3 Reaktivität gegenüber GaCl<sub>3</sub>

Das Vorgehen bei der Reaktion von **9** mit GaCl<sub>3</sub> entspricht dem für die Reaktion des Cyclo-tetraphosphans (Schema 17).<sup>[9]</sup> Beide Reaktanden wurden getrennt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die GaCl<sub>3</sub>-Lösung bei –80 °C zur Lösung von **9** zugetropft. Dabei war eine sofortige starke Rotfärbung der zuvor farblosen Lösung zu beobachten. Aufgrund dieser Färbung konnte vermutet werden, dass, wie schon beim Cyclodiphosphadiazan und beim Cyclotetraphosphan beobachtet, durch Chloridabstraktion das Kation **23**<sup>+</sup> entsteht.



**Schema 17.** Reaktion von Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* mit GaCl<sub>3</sub>.

Die Reaktionslösung wurde bei maximal –50 °C eingengt und zur Kristallisation langsam auf –80 °C abgekühlt. Bisher konnte das Reaktionsprodukt oder Folgeprodukte nicht isoliert werden. Auch die Variation des Lösungsmittels zu Toluol brachte keinen Erfolg.

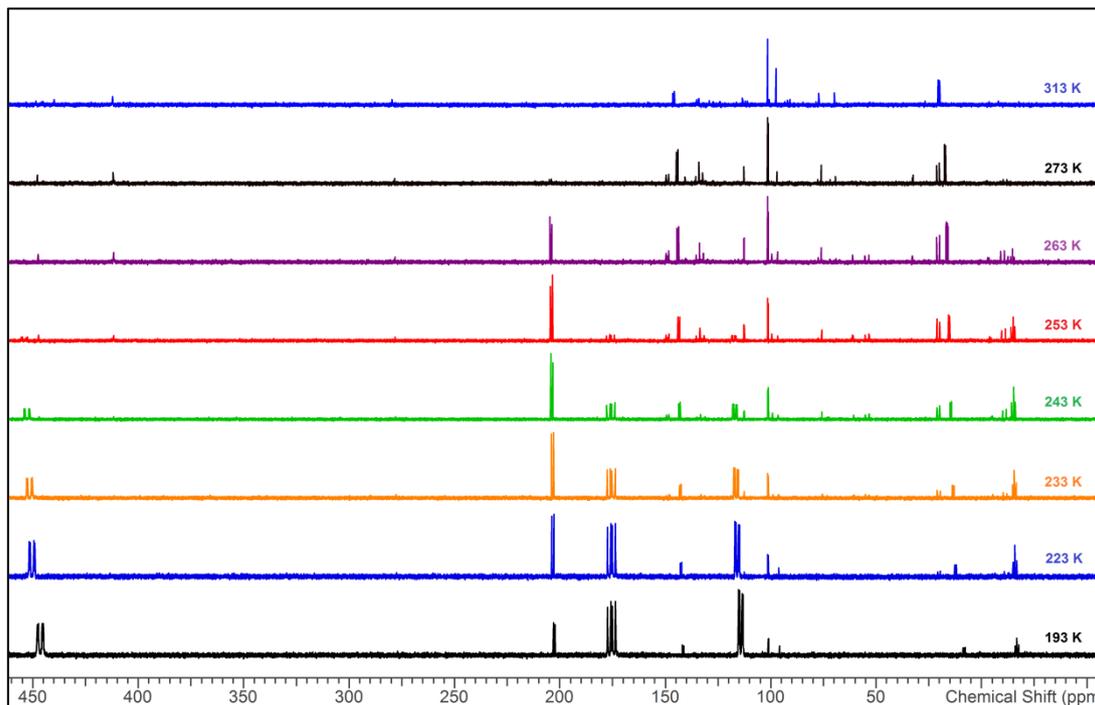
Sobald die Reaktionslösung zu stark erwärmt wurde, fand ein Farbwechsel von Rot zu Tiefviolett statt. Es wurde ebenfalls ohne Erfolg versucht dieses Produkt bei –40 °C zu kristallisieren. Um zu bestimmen, bei welcher Temperatur die Umwandlung stattfindet, wurden temperaturabhängige <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von –80 °C bis 40 °C im Abstand von 10 K aufgenommen (Abbildung 21). Um den Einfluss der GaCl<sub>3</sub>-Konzentration zu überprüfen, wurden der NMR-Versuch sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten GaCl<sub>3</sub> durchgeführt. Da jedoch keine signifikanten Unterschiede auftraten, werden im Folgenden lediglich die Ergebnisse des Versuchs mit einem Äquivalent diskutiert.

Bis zu einer Temperatur von –40 °C sind keine Anzeichen für eine Zersetzung zu erkennen. Die Hauptspezies in der Reaktionslösung bei diesen Temperaturen verursacht drei doppelte Dubletts mit Verschiebungen von 114.1 ppm, 175.4 ppm und 446.42 ppm. Das Kopplungsmuster sowie das Intensitätsverhältnis von 1:1:1 spricht für ein Molekül mit drei Phosphoratomen wie beispielsweise **23**<sup>+</sup>. Dies sollte durch DFT-Rechnungen überprüft werden.

Wird die Lösung auf über –40 °C erwärmt, nimmt die Intensität dieser Signale ab. Ab einer Temperatur von –10 °C ist die Spezies vollständig zersetzt.

Drei weitere doppelte Dubletts mit stärkerer Hochfeldverschiebung (18.9 ppm, 101.5 ppm, 145.2 ppm) sind im Spektrum bei –80 °C bereits zu erkennen, jedoch in sehr geringer Intensität. Diese nimmt bis 0 °C zu, bei weiter steigender Temperatur dann wieder ab.

Zusätzlich zu diesen drei Signalen sind ab  $-40\text{ °C}$  vermehrt weitere Zersetzungsprodukte erkennbar.



**Abbildung 21.** Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$  mit einem Äquivalent  $\text{GaCl}_3$ . Nur Spektren mit wesentlichen Änderungen sind abgebildet.

Aufgrund der Vermutung, dass es sich beim Hauptprodukt bei niedrigen Temperaturen um  $\mathbf{23}^+$  handeln könnte, wurden zwei Isomere des cyclischen Kations berechnet (Tabelle 5). Sie unterscheiden sich lediglich in der Orientierung des zweiten  $\text{Mes}^*$ -Restes.

**Tabelle 5:** Berechnete Strukturen, Freie Enthalpien und ausgewählte Bindungslängen von  $\mathbf{23}^+$ .

	$\mathbf{23a}^+$	$\mathbf{23b}^+$
Struktur		
$\Delta G_{\text{rel}}^{298\text{ K}} / \text{kJ mol}^{-1}$	0.0	0.7
$r(\text{P1-N}) / \text{Å}$	1.6810	1.6907
$r(\text{P3-N}) / \text{Å}$	1.7589	1.7554
$r(\text{P1-P2}) / \text{Å}$	2.1515	2.1273
$r(\text{P2-P3}) / \text{Å}$	2.2700	2.2787

Die Struktur von  $\mathbf{23}^+$  ähnelt der der neutralen Verbindung **9**. Der  $\text{Mes}^*$ -Rest am Phosphor ist jedoch etwas weniger stark nach unten abgeknickt und dafür etwas stärker zum verbliebenen

Chloratom orientiert. Im zweiten Isomer **23b**<sup>+</sup> hingegen liegt der Substituent am Phosphoratom leicht auf der dem Chlor entgegengesetzten Seite. Außerdem steht der aromatische Ring fast senkrecht zur Ebene, die die drei Phosphoratome bilden. Dies gilt wie in der neutralen Verbindung auch für den am Stickstoff befindlichen Mes\*-Rest.

Bezüglich der berechneten Bindungslängen im Ring fällt erwartungsgemäß auf, dass die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem unsubstituierten Phosphoratom deutlich verkürzt ist und zwischen den Referenzwerten für eine Einfach- und Doppelbindung liegt.<sup>[17]</sup> Dies gilt ebenso für die Bindung dieses Phosphoratoms zum Mes\*-substituierten Phosphoratom ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.02 \text{ \AA}$ ). Die positive Ladung ist demnach zwischen den drei Atomen delokalisiert.

Aufgrund der geringen Differenz der Freien Enthalpien der beiden Isomere kann davon ausgegangen werden, dass beide Isomere zu einem gewissen Anteil vorhanden sind. Für beide Isomere wurden theoretische NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten bestimmt (Tabelle 6). Bei einem schnellen Gleichgewicht zwischen den Isomeren in Lösung kann es jedoch sinnvoll sein, die BOLTZMANN-gewichteten Mittelwerte der Ergebnisse zu betrachten. Mithilfe der BOLTZMANN-Statistik (Gleichung 1) können aus der Energiedifferenz  $\Delta E$  die genauen Anteile der Isomere in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  berechnet werden.

$$\frac{P_j}{P_i} = e^{-\Delta E/kT} \quad (1)$$

Bei der berechneten Differenz von  $0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  und einer Temperatur von  $193 \text{ K}$  bei der Aufnahme der NMR-Spektren ergibt sich ein Anteil von  $60.7 \%$  an **23a**<sup>+</sup> und  $39.3 \%$  an **23b**<sup>+</sup>.

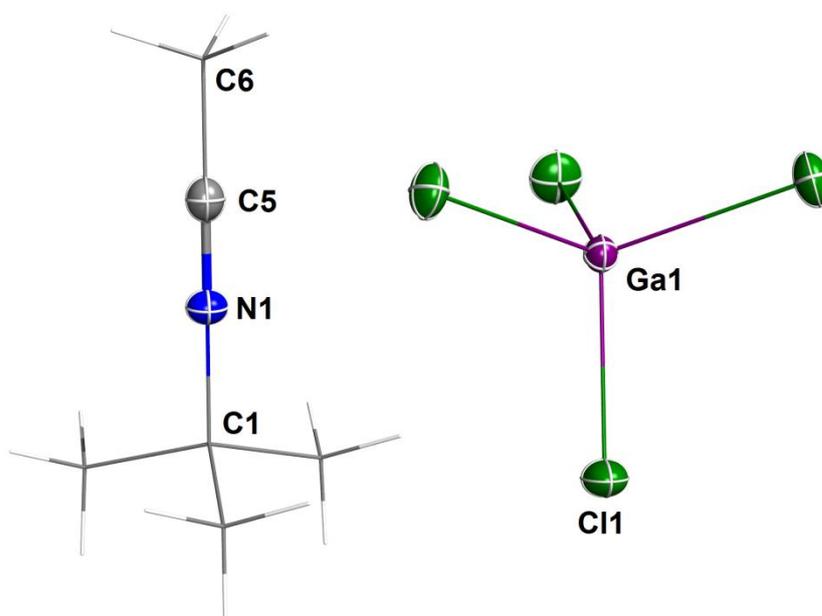
**Tabelle 6:** Berechnete und experimentelle <sup>31</sup>P-NMR-Daten für **23**<sup>+</sup>.

	$\delta_A$ <sup>c)</sup>	$\delta_M$ <sup>c)</sup>	$\delta_X$ <sup>c)</sup>	$J_{AM}$	$J_{AX}$	$J_{MX}$
<b>23a</b> <sup>+</sup>	110.0	139.5	426.0	-205.0	79.0	-355.0
<b>23b</b> <sup>+</sup>	107.9	149.8	492.4	-235.0	112.0	-346.0
<b>23</b> <sup>+</sup> (BOLTZMANN-gewichtetes Mittel)	109.2	143.6	452.1	-216.8	92.0	-351.5
<b>experimentell</b>	114.1	175.4	446.4	-317.4	106.8	-470.0

<sup>c)</sup> Zuordnung der Indizes zu den Phosphoratomen (vgl. Tabelle 5): A: P3; M: P2 ; X: P1.

Die gemittelten berechneten NMR-Daten stimmen gut mit den experimentell bei tiefen Temperaturen beobachteten Daten überein (Tabelle 6), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass bei der Reaktion von **9** mit GaCl<sub>3</sub> bei tiefen Temperaturen das Kation **23**<sup>+</sup> vorliegt. Es gelang jedoch weder, dieses bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  zu isolieren, noch bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  das bisher unidentifizierte Hauptzersetzungsprodukt zu kristallisieren. Stattdessen wurden Kristalle von zwei Nebenprodukten erhalten. In mehreren Ansätzen wurden geringe Mengen an farblosen,

fast rechteckigen Kristallplättchen von  $[\text{CH}_3\text{CN}t\text{-Bu}][\text{GaCl}_4]$  ( $[\mathbf{24}][\text{GaCl}_4]$ ) erhalten (Abbildung 22). ( $[\mathbf{24}][\text{GaCl}_4]$ ) kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/m$ .

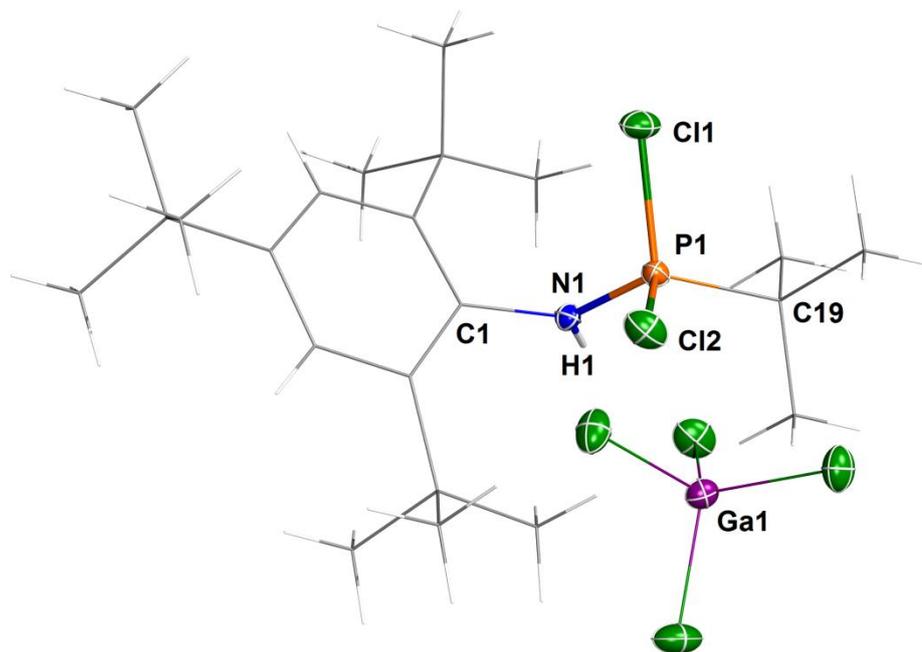


**Abbildung 22.** Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{CH}_3\text{CN}t\text{-Bu}][\text{GaCl}_4]$  im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): N1–C1 1.479(3), N1–C5 1.129(3), C5–N1–C1 178.2(2), N1–C5–C6 180.0(3), C1–N1–C5–C6 180.0.

Die Anwesenheit von MeCN spricht dafür, dass die Kristalle von **9** nicht vollständig getrocknet waren. In der kristallisierten Verbindung stabilisiert MeCN durch seinen LEWIS-basischen Charakter ein *t*-Bu-Kation. Dieses muss von einem Mes\*-Rest abgespalten worden sein. Die N–C-Bindung im MeCN liegt erwartungsgemäß im Bereich einer Dreifachbindung, die Bindung vom Stickstoff zur *t*-Bu-Gruppe ist minimal länger als die Referenzwerte für eine Einfachbindung.<sup>[17]</sup> Das Kation ist linear aufgebaut, die Atome C1, N1, C5, C6 und ein weiterer Kohlenstoff in der *t*-Bu-Gruppe liegen auf der kristallographischen Spiegelebene. Die Methyl- und *t*-Bu-Gruppe sowie das  $\text{GaCl}_4$ -Anion zeigen keine Besonderheiten in ihrem Aufbau. Soweit es beobachtet werden konnte, ist  $[\mathbf{24}][\text{GaCl}_4]$  wenigstens für kurze Zeit auch bei Raumtemperatur stabil. Die Ausbeuten reichten allerdings nicht für weitere Analytik.

Erstaunlich ist, dass ein weiteres Nebenprodukt mit einer vom Mes\*-Rest abgespaltenen *t*-Bu-Gruppe isoliert werden konnte,  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{PCl}_2$  mit einer zusätzlichen *t*-Bu-Gruppe am Phosphor und  $\text{GaCl}_4$  als Gegenion (Abbildung 23).  $[\mathbf{25}][\text{GaCl}_4]$  kristallisiert in der Raum-

gruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der monoklinen Elementarzelle. Zusätzlich kristallisieren vier Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Zelle mit ein.



**Abbildung 23.** Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{Cl})_2(\text{t-Bu})][\text{GaCl}_4]$  im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): N1–C1 1.464(3), N1–P1 1.604(2), N1–H1 0.77(3), P1–C19 1.815(3), P1–Cl1 1.9798(9), C1–N1–P1 121.9(2), C1–N1–H1 119(3), P1–N1–H1 119(3), N1–P1–C19 112.1(1), N1–P1–Cl1 111.40(9), C19–P1–Cl1 109.8(1), C1–N1–P1–C19  $-179.4(2)$ , C1–N1–P1–Cl2 57.2(2).

Die N–P-Bindung im Molekül ist deutlich verkürzt, was für eine starke Polarisation der Bindung spricht.<sup>[17]</sup> Das Stickstoffatom ist nahezu planar von seinen drei Substituenten umgeben. Das Phosphoratom ist nahezu perfekt tetraedrisch substituiert, was für die Lokalisation der positiven Ladung an diesem Atom spricht. Für eindeutige Aussagen über die Bindungssituation zwischen dem Stickstoff- und Phosphoratom müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

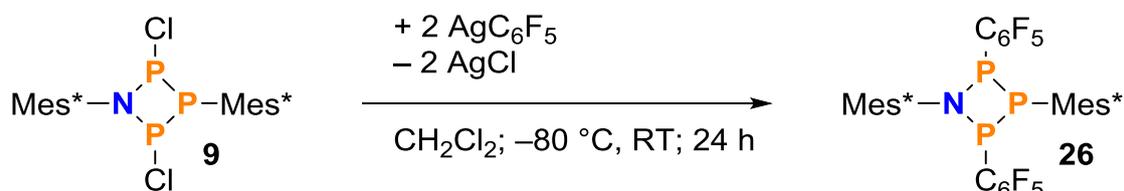
$[\text{25}][\text{GaCl}_4]$  wurde in ausreichender Menge isoliert, um ein NMR-Spektrum der Verbindung aufnehmen zu können. Die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung beträgt 97.1 ppm. Signale mit dieser Verschiebung sind auch in den temperaturabhängig aufgenommenen Spektren zu erkennen. Bei  $-80\text{ °C}$  beträgt die Verschiebung allerdings nur 95.9 ppm. Sie erhöht sich, wie das Integral des Signals, mit zunehmender Temperatur.

Das Auftreten von mindestens zwei Nebenprodukten mit *t*-Bu-Gruppen zeigt, dass der Mes\*-Rest gegenüber LEWIS-Säuren nicht sehr stabil ist. Die GaCl<sub>3</sub>-assistierte Abspaltung der *t*-Bu-Gruppen kann als Rückreaktion der FRIEDEL-KRAFTS-Alkylierung gesehen werden.

Das Auftreten dieser Kationen in GaCl<sub>3</sub>-Ansätzen ist jedoch nicht unbekannt. Auch bei der Reaktion von **3** mit GaCl<sub>3</sub> konnte ein ähnliches Produkt, [Mes\*P(H)(Cl)*t*-Bu][GaCl<sub>4</sub>], isoliert werden.<sup>[9]</sup>

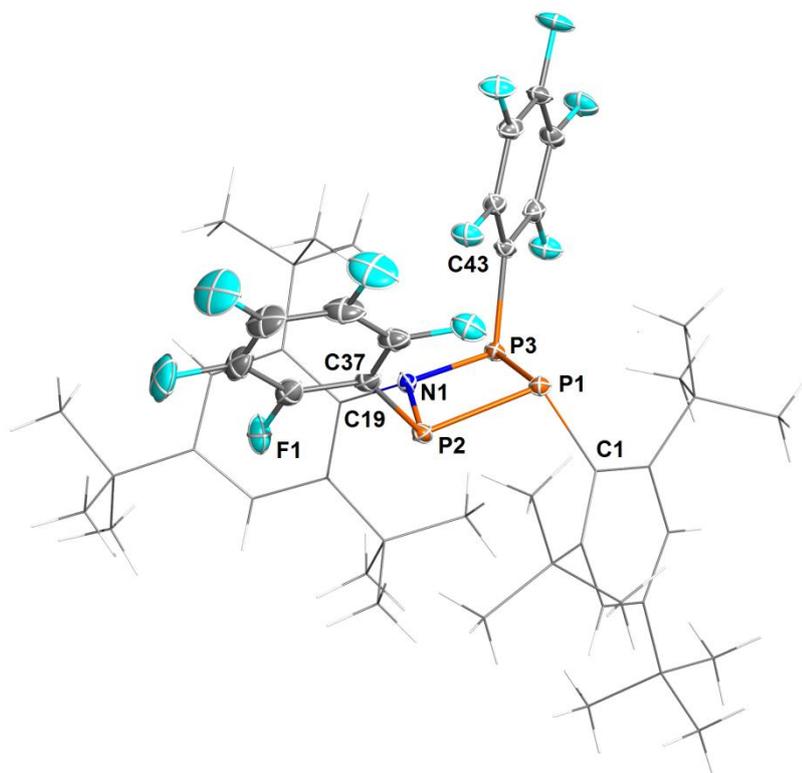
### 3.4 Nucleophile Substitution

Um die Chlorsubstituenten an **9** auszutauschen, empfiehlt sich die Bildung von AgCl als Triebkraft. Daher wurde **9**, analog zu einer bisher unveröffentlichten Vorschrift von BRESIEN, zusammen mit zwei Äquivalenten AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> bei -80 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 18).



**Schema 18.** Reaktion von Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* mit AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

Innerhalb von 24 h wurde die Lösung zunehmend gelb und trübte sich durch ausfallendes AgCl. Nach Abtrennen des AgCl konnten aus dem Filtrat gelbe, blockförmige Kristalle mit einer triklinen Elementarzelle und der Raumgruppe  $P\bar{1}$  erhalten werden (Abbildung 24).



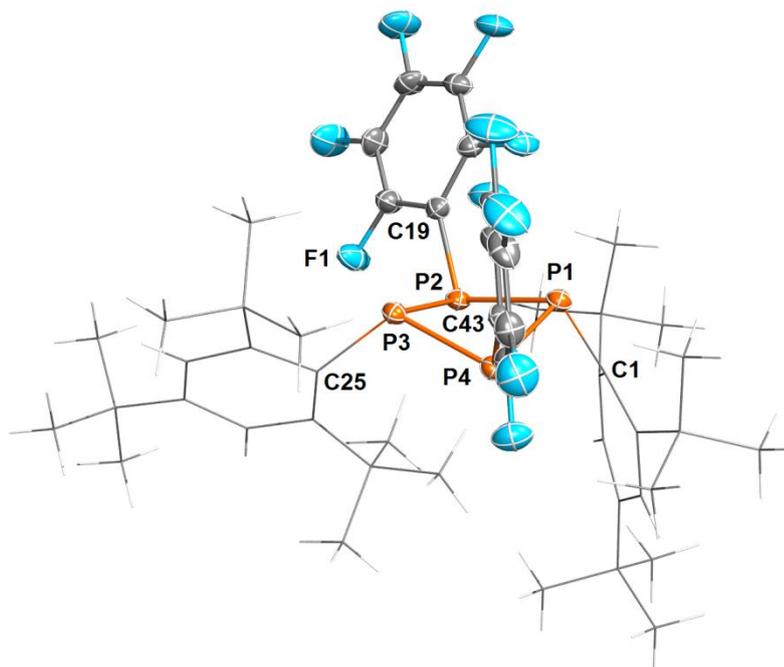
**Abbildung 24.** Darstellung der Molekülstruktur von Mes\*N( $\mu$ -P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)PMes\* im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–C1 1.870(2), P1–P2 2.2461(6), P1–P3 2.2532(6), P2–N1 1.744(1), P2–C37 1.884(2), P3–N1 1.742(1), P3–C43 1.888(2), N1–C19 1.467(2), P2–P1–P3 76.09(2), N1–P2–P1 88.29(5), N1–P3–P1 88.12(5), P3–N1–P2 105.39(7), C1–P1–P2 100.56(5), C19–N1–P2 116.1(1), C37–P2–P1 105.36(6), C43–P3–P1 96.91(5), P1–P3–N1–P2 -12.49(6), P1–P2–N1–P3 12.53(6).

Die Struktur von **26** ähnelt sehr stark der Struktur des Chlor-substituierten viergliedrigen Rings **9**. Die P–P-Bindungslängen überschreiten, die N–P-Bindungslängen unterschreiten die Summe der Kovalenzradien leicht.<sup>[17]</sup> Der NP<sub>3</sub>-Ring ist auch hier nahe der Planarität. Die Diederwinkel zwischen den Bindungen im Ring sind jedoch etwas größer als in **9**. Die Mes\*-Reste sind in gleicher Weise orientiert wie in **9**. Der *ipso*-Kohlenstoff des Substituenten am Stickstoff liegt nahezu mit in der Ebene der drei Phosphoratome, während der Mes\*-Rest am Phosphor stark unter den viergliedrigen Ring abgeknickt ist.

Unterschiede ergeben sich durch den größeren sterischen Anspruch der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten im Vergleich zum Chlor. Ein C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Rest ist exakt entlang der Diagonalen zwischen den überbrückenden Phosphoratomen ausgerichtet und gleichzeitig analog zum Chlor in **9** leicht vom Stickstoff weg gerichtet. Damit erreicht er eine minimale Wechselwirkung mit den Mes\*-Resten. Für den zweiten Substituenten ist nicht genügend Platz, um eine ähnliche Orientierung einzunehmen. Er ist entlang der P<sub>2</sub>–P<sub>1</sub>-Bindung ausgerichtet und im Gegensatz zum Chlor in **9** zum Stickstoff hin gerichtet statt zum Phosphor. Damit weicht er den *ortho-t*-Bu-Gruppen des am Phosphor befindlichen Mes\*-Restes aus.

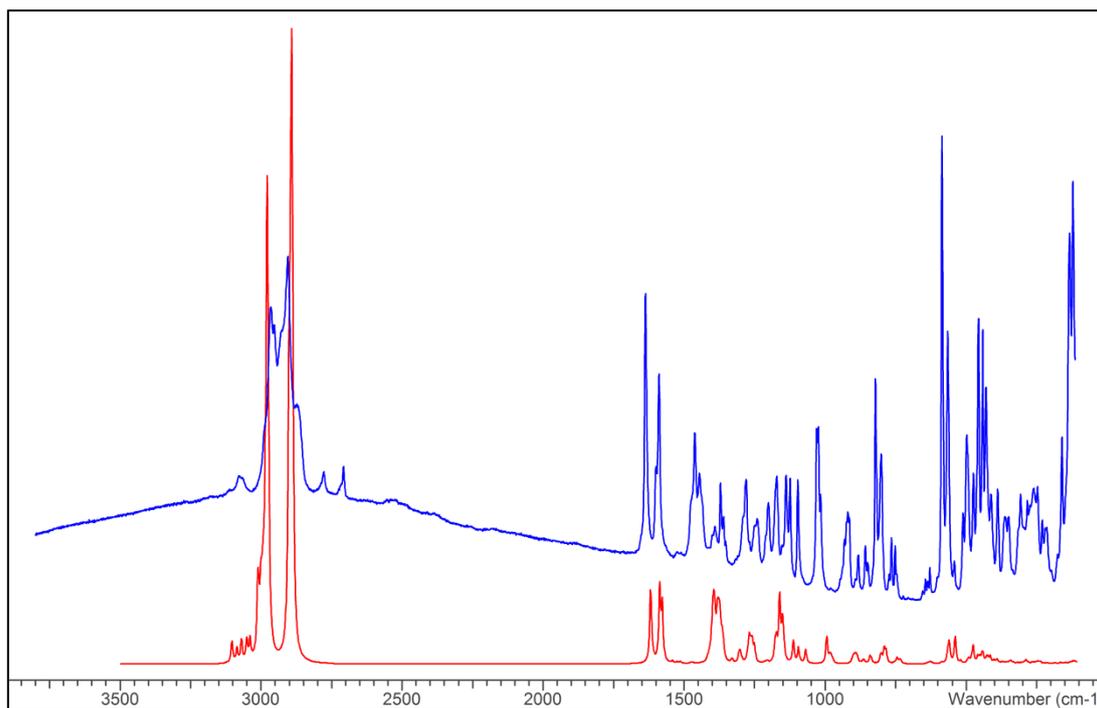
Zum Vergleich soll hier zusätzlich die bisher unveröffentlichte Struktur von **17** (Abbildung 25), synthetisiert von BRESIEN, diskutiert werden. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Zusätzlich kristallisiert ein Äquivalent PhF mit aus.

Die P–P-Bindungen liegen wie in der NP<sub>3</sub>-Verbindung leicht über der Summe der Kovalenzradien, mit Ausnahme der P<sub>2</sub>–P<sub>3</sub>-Bindung.<sup>[17]</sup> Allerdings kann der P<sub>4</sub>-Ring nicht als planar bezeichnet werden. Er nimmt eine Butterfly-ähnliche Konformation ein, in der alle Phosphoratome trigonal pyramidal von ihren Substituenten umgeben sind. Dabei sind beide Mes\*-Reste unter den P<sub>4</sub>-Ring abgewinkelt, wobei einer der aromatischen Ringe ungefähr senkrecht zum P<sub>4</sub>-Ring verdreht ist. Die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten sind leicht zu dieser Seite orientiert. Die beiden planaren aromatischen Ringe sind in etwa winkelhalbierend entlang des P<sub>2</sub>–P<sub>4</sub>–P<sub>1</sub>- bzw. P<sub>4</sub>–P<sub>2</sub>–P<sub>1</sub>-Winkels ausgerichtet. In **26** war dies nur für einen der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten möglich, was vermutlich damit zu begründen ist, dass der P<sub>4</sub>-Ring stärker gewinkelt ist als der nahezu planare NP<sub>3</sub>-Ring, was den Substituenten in **17** eine stärkere Abwinklung nach außen ermöglicht. Hinzu kommt, dass das Ringsystem in **17** durch die im Vergleich zur N–P-Bindung längere P–P-Bindung ohnehin etwas größer ist, wodurch sich der Abstand der Substituenten erhöht.

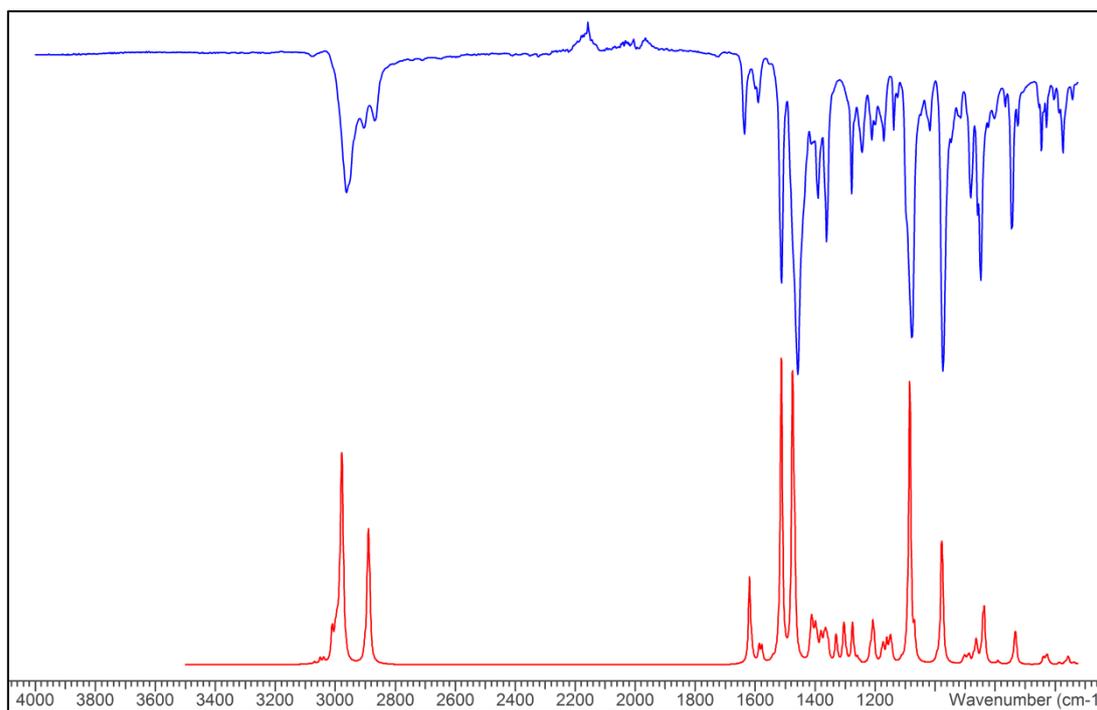


**Abbildung 25.** Darstellung der Molekülstruktur von  $[P(C_6F_5)(\mu\text{-PMes}^*)]_2$  im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–C1 1.888(2), P1–P2 2.2471(8), P1–P4 2.2611(9), P2–C19 1.853(2), P2–P3 2.1949(9), P3–C25 1.853(2), P3–P4 2.2367(8), P4–C43 .858(2), C1–P1–P2 97.24(7), P2–P1–P4 84.37(3), P3–P2–P1 88.99(3), P2–P3–P4 86.17(3), P3–P4–P1 87.61(3), C19–P2–P3 101.77(8), C25–P3–P2 107.42(7), C43–P4–P3 98.65(7), P1–P2–P3–P4 –26.94(3), P2–P3–P4–P1 26.78(3).

Die Banden im theoretisch berechneten Ramanspektrum (Abbildung 26) sind im Vergleich zum experimentellen Spektrum etwas verschoben, zeigen aber eine gute Übereinstimmung. Im IR-Spektrum (Abbildung 27) ist die Übereinstimmung ebenfalls sehr gut. Die Banden im IR-Spektrum bei  $1078\text{ cm}^{-1}$  und  $1512\text{ cm}^{-1}$  gehen auf Schwingungen des aromatischen Gerüsts in den  $C_6F_5$ -Substituenten zurück. Eine N–P-Schwingung verursacht die Bande bei  $849\text{ cm}^{-1}$ .

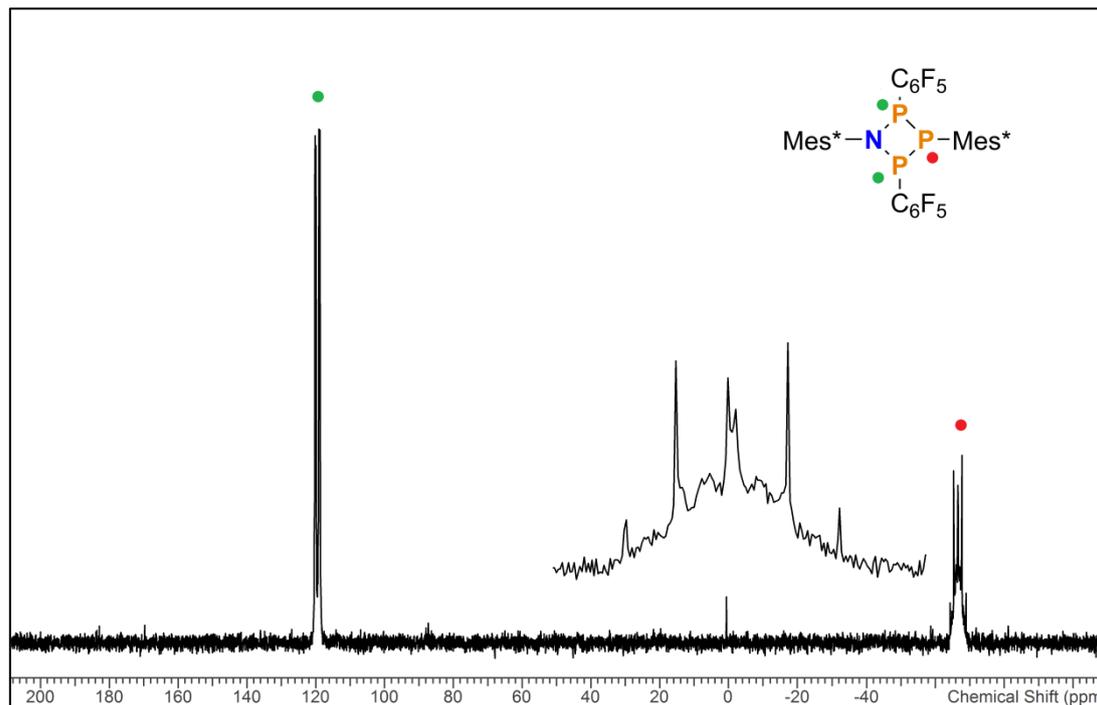


**Abbildung 26.** Ramanspektrum von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2\text{PMes}^*$  berechnet (rot) und experimentell (blau).



**Abbildung 27.** IR-Spektrum von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2\text{PMes}^*$  berechnet (rot) und experimentell (blau).

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **26** kann neben der Kopplung des  $\text{AX}_2$ -Spinsystems des  $\text{NP}_3$ -Rings die Kopplung zum Fluor der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten beobachtet werden (Abbildung 28).



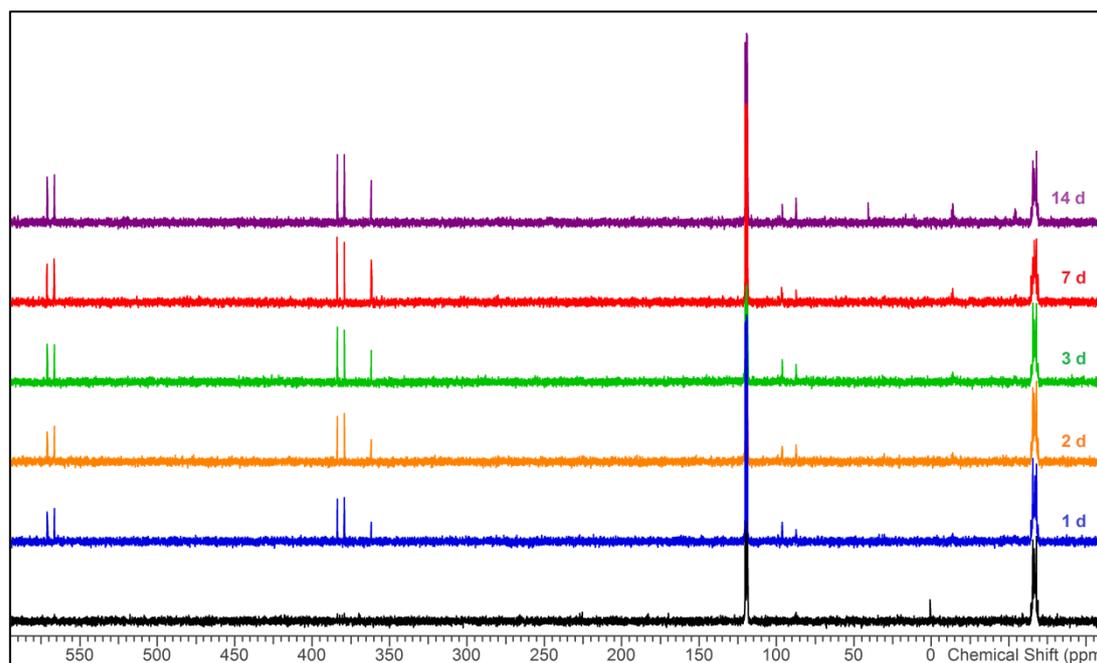
**Abbildung 28.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5))_2\text{PMes}^*$ .

Das Signal der überbrückenden Phosphoratome bei 119.35 ppm ist dadurch statt zum Dublett zu einem Multiplett aufgespalten. Für das  $\text{Mes}^*$ -substituierte Phosphoratom kann ein Multiplett mit einer Verschiebung von  $-66.77$  ppm beobachtet werden. Allerdings ist die Grundlinie des Signals zusätzlich deutlich angehoben.

Der Stickstoff im Ringsystem hat einen großen Einfluss auf die Verschiebung der überbrückenden Phosphoratome. Die Resonanz dieser Atome in der von BRESIEN synthetisierten Tetraphosphan-Verbindung **17** ist mit  $-15.00$  ppm deutlich weiter hochfeldverschoben. Der Einfluss auf das  $\text{Mes}^*$ -substituierte Phosphoratom ist jedoch sehr gering. Dieses ist mit  $-41.15$  ppm sogar etwas stärker tieffeldverschoben.

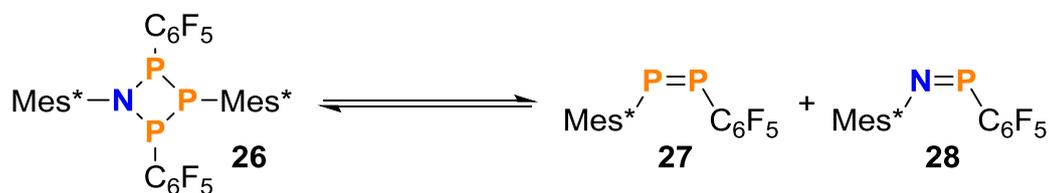
Bei der NMR-Probe von **26** wurde nach einem Tag eine deutliche Farbänderung zu hellgrün beobachtet. Um Zersetzungsprodukte zu detektieren wurde die Probe erneut vermessen. In der Lösung, die zur Kristallisation einer zweiten Fraktion im Kühlschrank aufbewahrt wurde, war keine Grünfärbung erkennbar. Ob dies auf die Dunkelheit oder die geringeren Temperaturen zurückzuführen ist, muss noch geklärt werden. Da sich die Grünfärbung der NMR-Probe in den folgenden Tagen bis zu einem tiefen Dunkelgrün intensiviert, wurden die Messungen

über zwei Wochen fortgesetzt (Abbildung 29). Danach wurde starke Zersetzung, vermutlich durch eindringende Feuchtigkeit, beobachtet.



**Abbildung 29.** Zeitabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Zersetzung von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5))_2\text{PMes}^*$ .

Die Spektren zeigen ein Dublett bei 381.2 ppm und ein doppeltes Triplet bei 568.7 ppm. Hinzu kommt ein Singulett mit einer Verschiebung von 361.7 ppm. Bei genauerer Betrachtung ist dieses zu einem Triplet aufgespalten. Diese Verschiebung stimmt mit der in der Literatur angegebenen Verschiebung von 361.6 ppm für  $\text{Mes}^*\text{NP}(\text{C}_6\text{F}_5)$  (**28**) überein.<sup>[29]</sup> Die Aufspaltung des Signals wird durch die *ortho*-Fluoratome im  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten hervorgerufen. **28** zeigt eine sehr intensive Blaufärbung, was in Kombination mit dem gelben Edukt die grüne Farbe der Reaktionslösung erklärt. Aufgrund der Identifizierung eines der Zersetzungsprodukte konnte vermutet werden, dass es sich bei der Reaktion um die Cycloreversion des Ringsystems handelt (Schema 19).



**Schema 19.** Gleichgewicht von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5))_2\text{PMes}^*$  in Lösung.

Die anderen Signale sollten demnach durch **27** verursacht werden. Für diese Verbindung liegen keine analytischen Daten vor. Die starke Tieffeldverschiebung ist jedoch nur durch den Anisotropieeffekt einer Doppelbindung zu erklären. Zusätzlich weist die zusätzliche Aufspal-

tung des einen Dubletts darauf hin, dass sich an diesem Phosphoratom ein C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituent befindet. Um diese Vermutungen zu untermauern, wurden die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen von **27** berechnet (Tabelle 7). Dazu wurden zwei unterschiedliche Basissätze verwendet.

**Tabelle 7:** Berechnete und experimentelle <sup>31</sup>P-NMR-Daten mit unterschiedlichen Basisätzen für Mes\*PP(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

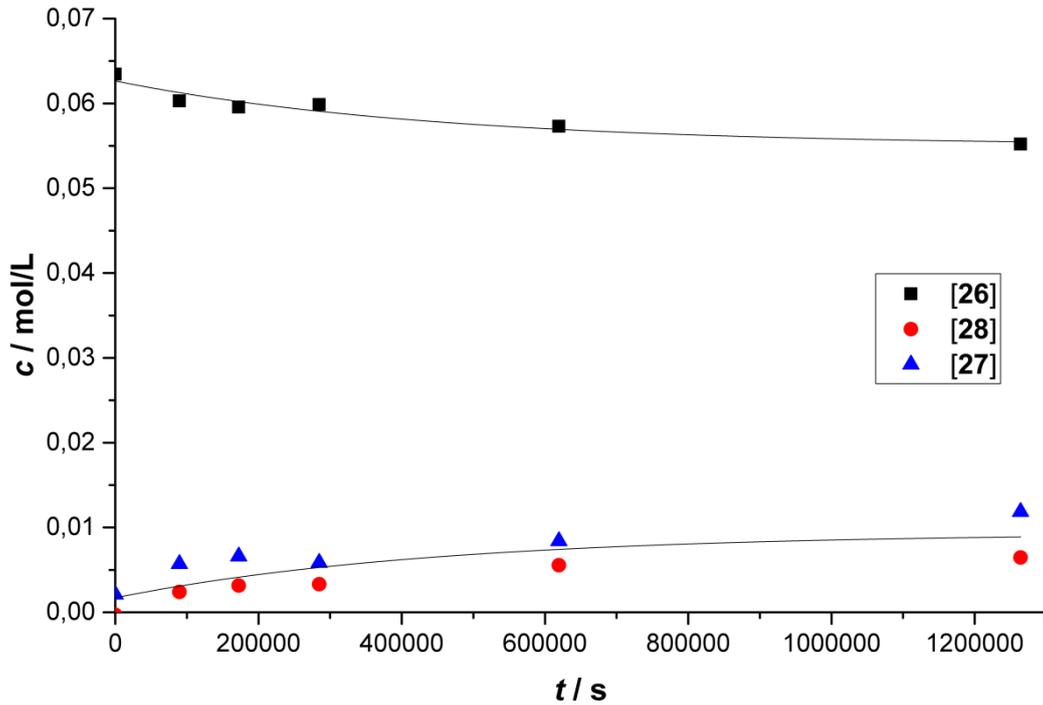
Basissatz	$\delta_A(^{31}\text{P}) / \text{ppm}$	$\delta_X(^{31}\text{P}) / \text{ppm}$	$J_{AX} / \text{Hz}$
<b>dev2svp</b>	417.3	608.9	-389.8
<b>6-31G(d,p)</b>	402.9	604.0	-465.5
<b>experimentell</b>	381.2	568.7	-556.6

Die berechneten Werte stimmen in guter Genauigkeit mit den experimentell beobachteten Daten überein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem zweiten Reaktionsprodukt wirklich um **27** handelt.

Es ist jedoch erstaunlich, dass in den NMR-Spektren keinerlei Anzeichen für die Bildung von **17**, d.h. die Dimerisierung von **27**, beobachtet werden konnten. Die Rückreaktion scheint demnach sehr selektiv zum Azatriphosphan abzulaufen. Dies steht im Kontrast mit der Beobachtung, dass bei der Reaktion mit DMAP der Stickstoff eliminiert wird und sich reine Phosphor-Systeme ausbilden.

Um Information über die Kinetik der Zersetzung zu erhalten, wurden die aus der Anfangskonzentration von **26** und den absoluten Integralen bestimmten Konzentrationen gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 30).

Aufgrund des Abflachens der Kurven liegt nahe, dass es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Beim Betrachten der Reaktionsgleichung (Schema 19) ist zu vermuten, dass es sich um eine Hinreaktion erster und eine Rückreaktion zweiter Ordnung handelt. Ohne Kenntnis des genauen Reaktionsmechanismus ist dies jedoch nur eine Vermutung. Für genauere kinetische Untersuchungen muss der Ansatz mit einem internen Standard zur genaueren Konzentrationsbestimmung wiederholt werden. Außerdem ist es sinnvoll, die Spektren in geringerem Abstand aufzunehmen, um mehr Datenpunkte zu erhalten.



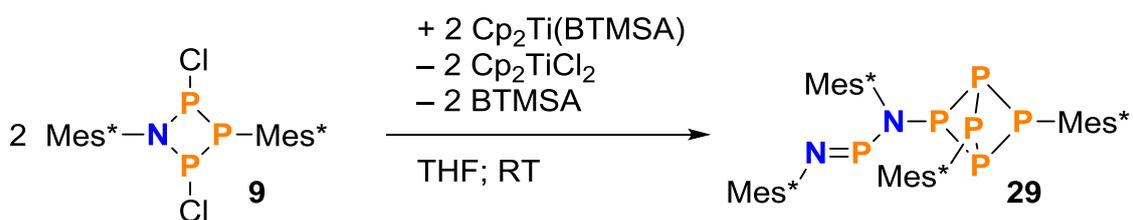
**Abbildung 30.** Konzentrationsverlauf bei der Zersetzung von Mes\*N( $\mu$ -P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)PMes\* in Lösung.

Die gelben Kristalle von **26** zersetzen sich ab einer Temperatur von ca. 80 °C. Sie behalten dabei ihre Form, werden aber zunehmend schwarz. Die Messung einer DSC war bisher aufgrund eines Gerätedefekts nicht möglich.

### 3.5 Reduktion

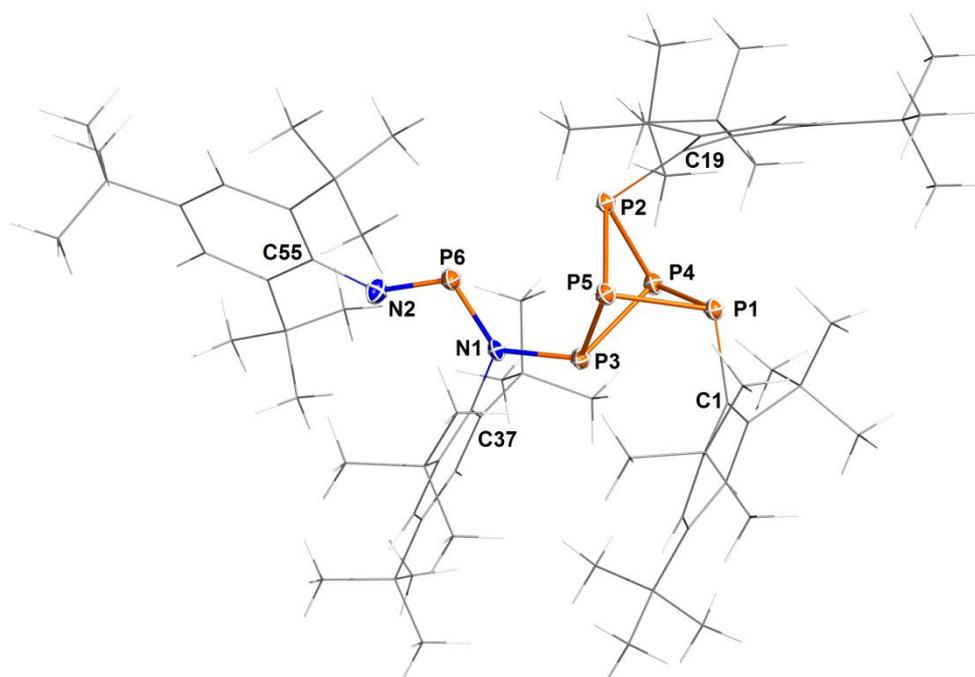
Der erste Ansatz zur Reduktion wurde mit Magnesium durchgeführt. Dazu wurde **9** in THF gelöst und auf Magnesiumspäne gegeben, die zuvor kurz mit einem Glasrührfisch mechanisch aktiviert wurden. Nach eineinhalb Stunden nahm die zuvor farblose Lösung einen Orangeton an, der sich innerhalb der nächsten drei Stunden zu einem Rotbraun intensivierte. In einem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum war nach 5 h Reaktionszeit jedoch neben dem Edukt keine weitere Spezies erkennbar. Nach 24 h war das Edukt vollständig abreagiert, allerdings kein definiertes Hauptprodukt zu erkennen, sondern eine Mischung aus Produkten, von denen eines anhand der Verschiebungen als *exo-exo*-Isomer des Tetraphosphabicyclobutans **18** identifiziert werden konnte. Vermutlich ist Magnesium ein zu starkes Reduktionsmittel für **9**, sodass das gebildete Biradikal oder andere Reduktionsprodukte direkt weiter zersetzt werden.

Um das möglicherweise *in situ* entstehende Biradikal zu stabilisieren, sollte als nächstes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$  als Reduktionsmittel getestet werden (Schema 20). Die Dreifachbindung im BTMSA kann das Biradikal überbrücken, was dessen Stabilität deutlich erhöht. Nach Lösen der Reaktanden in THF kann ein Farbverlauf von grünlich über gelb zu braun beobachtet werden. Nach 15 h ist **9** vollständig abreagiert. Das entstehende rote  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  wird durch Extraktion der Reduktionsprodukte mit Hexan abgetrennt. Aus dem Lösungsmittelgemisch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  konnten orange, für Einkristall-Röntgenstrukturanalytik geeignete Nadeln auskristallisiert werden. Bei dem Produkt handelt es sich nicht um das überbrückte Biradikal, sondern um eine neuartige Verbindungsklasse, ein Bicyclo[1.1.1]pentaphosphan (**29**), das strukturell dem Propellan gleicht (Abbildung 31).



**Schema 20.** Reduktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ .

**29** kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .



**Abbildung 31.** Darstellung der Molekülstruktur von **29** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–C1 1.876(4), P1–P4 2.245(1), P1–P5 2.274(1), P2–C19 1.880(3), P2–P4 2.250(1), P2–P5 2.276(1), P3–N1 1.759(3), P3–P5 2.225(1), P3–P4 2.270(1), P6–N2 1.544(3), P6–N1 1.702(3), N1–C37 1.459(4), P4–P1–P5 77.66(4), P1–P4–P3 81.23(4), P3–P5–P1 81.58(4), N1–P3–P4 116.2(1), N2–P6–N1 110.6(2), P4–P3–N1–P6 –61.2(2), P5–P3–N1–P6 26.1(2), P4–P1–P5–P3 46.41(4), P4–P1–P5–P2 –43.25(4).

Die P–P-Bindungen sind alle leicht verlängert. Die Bindungswinkel zwischen den Phosphoratomen sind mit ca.  $78^\circ$  an den äußeren Phosphoratomen (P1, P2, P3) und  $81\text{--}87^\circ$  an den mittleren Phosphoratomen (P4, P5) sehr spitz, was eine große Spannung in dem System vermuten lässt. Die Substituenten an den drei äußeren Phosphoratomen sind nicht von dem Propellan-System weg orientiert, sondern in der in Abbildung 31 gezeigten Blickrichtung im Uhrzeigersinn um das System herum abgewinkelt. Dadurch sind alle Phosphoratome in dem System trigonal pyramidal umgeben, wenn auch zum Teil in sehr spitzen Winkeln. Die direkt an den Phosphor gebundenen Atome der Substituenten liegen dabei alle nahezu in der Ebene, die die drei äußeren Phosphoratome aufspannen.

Die N2–P2-Bindungslänge ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien und zeigt eindeutig, dass hier eine Doppelbindung vorliegt.<sup>[17]</sup> Die Doppelbindung ist *trans*-substituiert. Das Stickstoffatom zwischen den Phosphoratomen ist nahezu trigonal planar von seinen Substituenten umgeben.

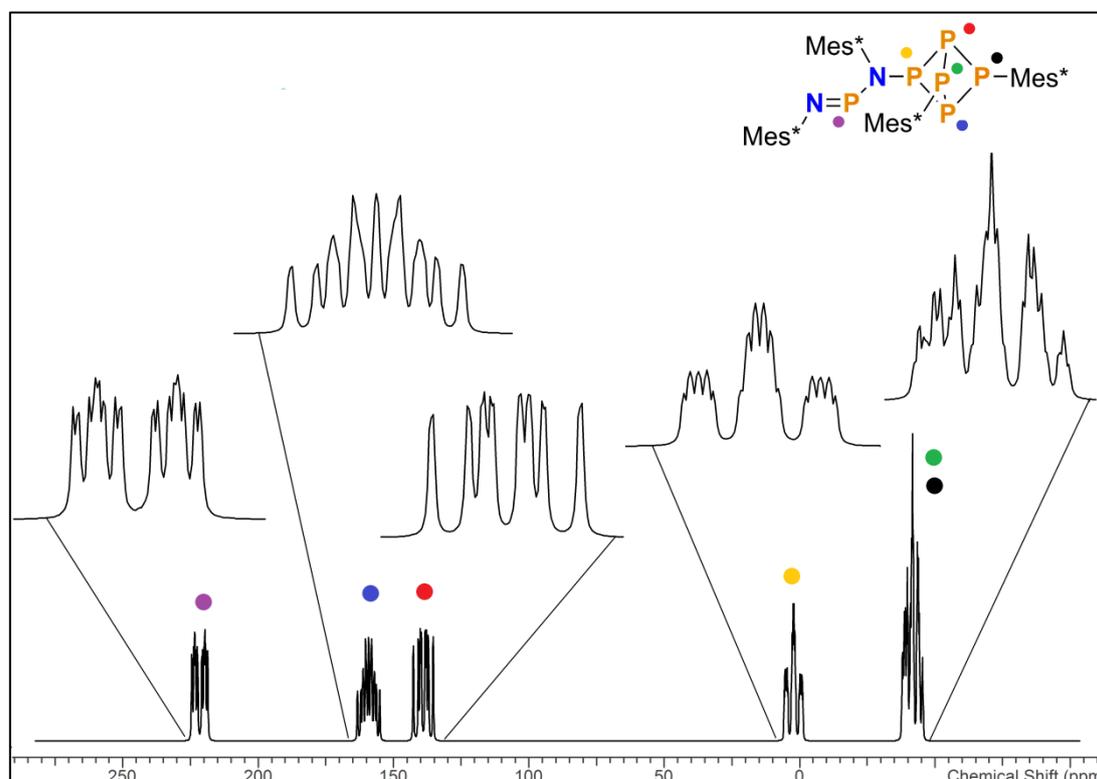
Neben den orangenen Nadeln des beschriebenen Produktes kristallisierte ein weiteres Produkt in Form farbloser, spindelförmiger Plättchen aus. Dieses wurde auf Grundlage des Ramanspektrums als Mes\*P<sub>6</sub>Mes\* (**15**) identifiziert. Der Anteil dieser Kristalle war jedoch nur sehr gering.

Weitere Analytik des Reduktionsproduktes konnte aufgrund der zeitlichen Begrenzung der Bachelorarbeit nicht mehr durchgeführt werden. Allerdings wurden die <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindung auf Grundlage der aus der Festkörperstruktur optimierten Struktur berechnet (Tabelle 8) und das berechnete Spektrum dargestellt (Abbildung 32).

**Tabelle 8:** Berechnete <sup>31</sup>P-NMR-Daten für **29**.

$\chi^d$	$\delta$ / ppm	J / Hz				
		P <sub>A</sub>	P <sub>B</sub>	P <sub>C</sub>	P <sub>D</sub>	P <sub>E</sub>
P <sub>A</sub>	-41.7					
P <sub>B</sub>	-41.5	-14.34				
P <sub>C</sub>	2.2	-12.04	-18.61			
P <sub>D</sub>	138.9	-89.27	-147.51	-124.55		
P <sub>E</sub>	159.1	-92.01	-107.89	-144.15	-8.75	
P <sub>F</sub>	221.5	182.43	-11.53	-37.55	0.88	59.93

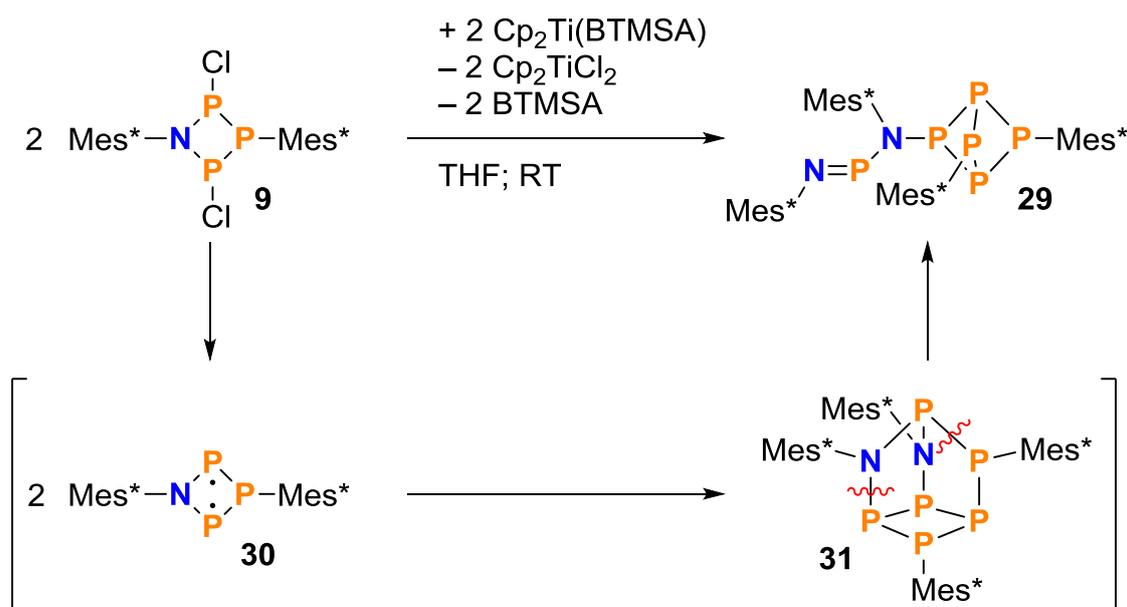
<sup>d)</sup> Zuordnung der Indizes zu den Phosphoratomen in **29** (vgl. Abbildung 31): A: P<sub>2</sub>; B: P<sub>1</sub>; C: P<sub>3</sub>; D: P<sub>4</sub>; E: P<sub>5</sub>; F: P<sub>6</sub>.



**Abbildung 32.** Berechnetes <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **29**.

Da alle sechs Phosphoratome chemisch nicht äquivalent sind, ergibt sich ein äußerst kompliziertes Aufspaltungsmuster der einzelnen Signale. Während die Resonanzen der meisten Atome räumlich gut getrennt sind, haben die beiden Mes\*-substituierten Phosphoratome aufgrund ihrer sehr ähnlichen chemischen Umgebung annähernd dieselbe Verschiebung. Die ebenfalls sehr ähnlich umgebenen Atome P4 und P5 weisen erstaunlicherweise deutlich unterschiedliche Aufspaltungsmuster auf. Das Phosphoratom P6 ist am stärksten tieffeldverschoben, da es mit zwei Stickstoffatomen zum einen die am stärksten elektronenziehenden Substituenten hat und zusätzlich durch den Anisotropieeffekt der Doppelbindung tieffeldverschoben wird.

Die Bildung eines reinen Phosphorkäfigs schien zunächst ungewöhnlich. Unter Einbezug der bereits bei den Cyclodiphosphadiazanen beobachteten Käfigverbindung als Zwischenprodukt lässt sich ein plausibler Reaktionspfad postulieren (Schema 21).



**Schema 21.** Formaler Reaktionspfad der Reduktion von Mes\*N(μ-PCl)<sub>2</sub>PMes\* mit Cp<sub>2</sub>Ti(BTMSA).

Durch das Titanocen wird **9** zunächst zum Biradikal **30** reduziert und dimerisiert im Anschluss direkt zur β-Käfigstruktur **31** (vgl. Schema 6). Bei den Diphosphadiazanen wurde die Käfigstruktur **14** nur mit kleinen Resten beobachtet. Dies deutet bereits darauf hin, dass sie mit Mes\* als Substituent nicht besonders stabil sein kann. Wie in Schema 21 dargestellt, kommt es zu einem Bruch von zwei Bindungen, durch deren Neuorganisation die N–P-Doppelbindung und das Phosphorkäfiggerüst in **29** entstehen.

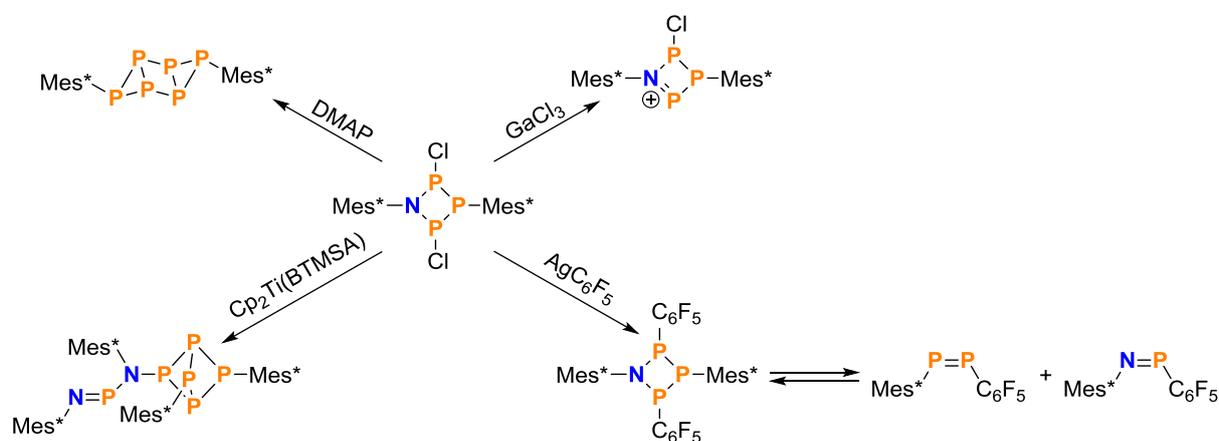


## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war zum einen die Optimierung der Synthese des Cycloazatriphosphans **9**, zum anderen die Untersuchung von dessen Reaktivität.

Mit der Isomerisierung von **8** in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und MeCN wurde die Ausbeute der Cyclisierung zu **9** um über 40 % auf 72 % erhöht. Damit war die Synthese von **9** in ausreichenden Mengen zur Untersuchung der Folgechemie möglich. Eine kinetische Betrachtung der Isomerisierung war nicht möglich, da sie in Anwesenheit des internen Standards deutlich schneller ablief als ohne den Standard.

Die beobachtete Reaktivität von **9** ist in Schema 22 dargestellt.



**Schema 22.** Zusammenfassung der Reaktivität von  $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ .

Isolierte Reaktionsprodukte konnten entweder durch Einkristallstrukturanalyse oder den Vergleich mit Literaturdaten charakterisiert werden. Die bisher nicht isolierten Produkte konnten durch DFT-Berechnungen identifiziert werden. Dabei ist insbesondere auf das in der Reaktion mit  $\text{GaCl}_3$  entstehende Kation **23**<sup>+</sup> zu verweisen. Eine Möglichkeit das cyclische Kation, zusätzlich zu den Berechnungen, nachzuweisen, wäre eine [2+4]-Cycloaddition mit DMB. Statt des Hauptproduktes konnten in diesen Ansätzen zwei Nebenprodukte (**[24]** $[\text{GaCl}_4]$ , **[25]** $[\text{GaCl}_4]$ ) isoliert werden, die die Labilität des  $\text{Mes}^*$ -Restes gegenüber LEWIS-Säuren zeigen.

Durch die Reduktion von **9** mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$  wurde ein Produkt einer neuen Verbindungs-kategorie, ein Bicyclo[1.1.1]pentaphosphan, erhalten. Die vollständige Analytik dieser Verbindung steht noch aus. Außerdem sollte die Reaktion mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  wiederholt werden, da das BTMSA keinen erkennbaren Einfluss auf das Reaktionsprodukt zeigte.

Für das C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituierte Cycloazatriphosphan **26** wurde in Lösung die reversible Cycloreversion beobachtet. Aus Zeitgründen war eine kinetische Betrachtung der Gleichgewichtsreaktion nicht mehr möglich.

Bei Umsetzung von **9** mit DMAP entsteht unter Abspaltung von **5** *in situ* das Cyclotetraphosphan **3**, welches, wie für diese Verbindung bereits bekannt, zu Mes\*P<sub>6</sub>Mes\* abreagiert. Allerdings wurde für die Reaktion von **5** mit DMAP ein ungewöhnlicher Verlauf der NMR-Verschiebung beobachtet, der bisher noch nicht erklärt werden konnte.

Neben der Aufklärung der noch offenen Fragen bezüglich der Reaktivität des Mes\*-substituierten Cycloazatriphosphans ist es von Interesse, die Verbindung mit anderen anspruchsvollen Resten zu synthetisieren. Aufgrund der unterschiedlichen sterischen Abschirmung kann dadurch möglicherweise eine sehr unterschiedliche Reaktivität, insbesondere die Stabilisierung des Biradikaloids, erreicht werden.

## 5 Anhang

### 5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der SCHLENK-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftfön im HV ausgeheizt, jeweils mit trockenem Argon begast und im HV abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen Hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen oder Teflonkanülen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal, die Teflonkanülen für ca. 10 s mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet.<sup>[40]</sup> Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde analog zu einer Literaturvorschrift gereinigt,<sup>[41]</sup> zunächst über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , dann über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und gelagert und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) und Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. MeCN und PhF wurden über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch destilliert. PhF wurde zusätzlich frisch entgast.

Deuteriertes Benzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und THF (THF- $d_8$ ) wurden über Na getrocknet und frisch destilliert; das THF wurde über Molsieben (4 Å) im Kühlschrank gelagert. Deuteriertes Dichlormethan ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) wurde über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet und frisch destilliert. Deuteriertes Acetonitril ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) wurde über  $\text{CaH}_2$  getrocknet, abdestilliert und über Molsieben (4 Å) gelagert.

Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
$\text{AgC}_6\text{F}_5$	Altbestand	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$	synthetisiert <sup>[42]</sup>	
1,3-Dichlorbenzen	<i>abcr</i>	
DMAP	<i>Aldrich</i>	
$\text{GaCl}_3$	<i>Sigma Aldrich</i> (99.999 %)	sublimiert
Mes* $\text{NH}_2$	synthetisiert <sup>[35]</sup>	
Mes* $\text{PH}_2$	synthetisiert <sup>[32]</sup>	

Substanz	Herkunft	Reinigung
Mg-Späne	<i>abcr</i> (for Grignards 99.8 %)	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	<i>Acros</i>	
NEt <sub>3</sub>	<i>Sigma Aldrich</i> (99 %)	getrocknet über Na, destilliert
PCl <sub>3</sub>	<i>Merck</i> (zur Synthese)	getrocknet über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , destilliert, entgast
PPh <sub>3</sub>	Altbestand	sublimiert

## 5.2 Analysemethoden

### 5.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in *Fomblin YR-1800* Perfluorether (*Alfa Aesar*) bei Raumtemperatur selektiert. Die Proben wurden während der Messung auf 123(2) bzw. 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem *Bruker D8 Quest* Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXTL*)<sup>[43]</sup> gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL*)<sup>[44]</sup> verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*)<sup>[45]</sup>. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 in Verbindung [25][GaCl<sub>4</sub>] wurden rechnerisch eingefügt.

### 5.2.2 NMR-Spektroskopie

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-, und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker AVANCE 250* Spektrometer, auf einem *Bruker AVANCE 300* Spektrometer oder auf einem *Bruker AVANCE 500* Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (<sup>13</sup>C: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\delta_{\text{ref}} = 54.0 \text{ ppm}$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>  $\delta_{\text{ref}} = 128.4 \text{ ppm}$ , THF-d<sub>8</sub>  $\delta_{\text{ref},1} = 25.4 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{ref},2} = 67.6 \text{ ppm}$ ) oder protischen Verunreinigungen (<sup>1</sup>H: CHDCl<sub>2</sub>  $\delta_{\text{ref}} = 5.32 \text{ ppm}$ , C<sub>6</sub>HD<sub>5</sub>  $\delta_{\text{ref}} = 7.16 \text{ ppm}$ , THF-d<sub>7</sub>  $\delta_{\text{ref},1} = 1.73 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{ref},2} = 3.58 \text{ ppm}$ , CHD<sub>2</sub>CN  $\delta_{\text{ref}} = 1.95 \text{ ppm}$ ) oder extern (<sup>31</sup>P: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  $\delta_{\text{ref}} = 0 \text{ ppm}$ ) kalibriert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-entkoppelt aufgenommen. Die Vorzeichen der <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P)-Kopplungskonstanten wurden, sofern möglich, mithilfe von theoretischen Berechnungen ermittelt (Kapitel 5.3). Andernfalls ist der Betrag angegeben.

### **5.2.3 IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem *Nicolet 380* FT-IR-Spektrometer mit einer *Smart Orbit* ATR-Einheit bei Raumtemperatur aufgenommen.

### **5.2.4 Raman-Spektroskopie**

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein *LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON*, ausgestattet mit einem *Olympus BX40* Mikroskop (Fokus 1  $\mu\text{m}$ ) mit variablen Objektiven, verwendet. Zur Anregung wurde ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) genutzt. Die Aufnahmen fanden bei Raumtemperatur statt.

### **5.2.5 Elementaranalyse**

Verwendet wurde ein C/H/N/S-Analysator *vario Micro cube* von *Elementar*.

### **5.2.6 Schmelzpunkte**

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (*EZ-Melt, Stanford Research Systems*). Die Heizrate betrug 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (Klärpunkte werden angegeben).

### **5.2.7 Massenspektrometrie**

Massenspektren wurden auf einem *Thermo Electron MAT 95-XP* Sektorfeld-Massenspektrometer aufgenommen.

### 5.3 Verwendete Programme

Alle Berechnungen wurden mit dem *Gaussian09* Programmpaket<sup>[46]</sup> unter *GNU/Linux* ausgeführt. Dafür wurde das Hybrid-DFT-Funktional *PBE0*<sup>[47-49]</sup> sowie der Basissatz *dev2svp*<sup>[50]</sup> genutzt. Für die Berechnungen der NMR-Daten der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituierten Verbindungen wurde abweichend Basissatz *6-31G(d,p)*<sup>[51-60]</sup> verwendet, da dies zu besseren Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten führte.

Die Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als Minima bestätigt. Für die Schwingungsspektren wurden Korrekturfaktoren zur Skalierung der x-Achse angewandt. Bei *dev2svp*-Berechnungen beträgt der Faktor 0.9462. Er wurde durch Anpassung bekannter Banden in berechneten Spektren an experimentelle Spektren ermittelt. Der Faktor von 0.9512 für die Berechnungen mit dem Basissatz *6-31G(d,p)* wurde von MORAN *et al.* bestimmt.<sup>[61]</sup>

NMR-Daten (chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten) wurden mit der *GIAO*-Methode berechnet.<sup>[62-66]</sup> Die dabei erhaltenen absoluten Verschiebungen wurden auf die extrapolierte absolute Verschiebung von 85 %-iger Phosphorsäure in der Gasphase ( $\sigma_{\text{ref},1} = 328.35 \text{ ppm}$ )<sup>[67]</sup> bezogen und PH<sub>3</sub> ( $\sigma_{\text{ref},2} = 594.45 \text{ ppm}$ )<sup>[68]</sup> als zweiter Standard herangezogen (Gleichung 2).

$$\begin{aligned}\delta_{\text{calc},X} &= (\sigma_{\text{ref},1} - \sigma_{\text{ref},2}) - (\sigma_{\text{calc},X} - \sigma_{\text{calc},\text{PH}_3}) \\ &= \sigma_{\text{calc},\text{PH}_3} - \sigma_{\text{calc},X} - 266.1 \text{ ppm}\end{aligned}\quad (2)$$

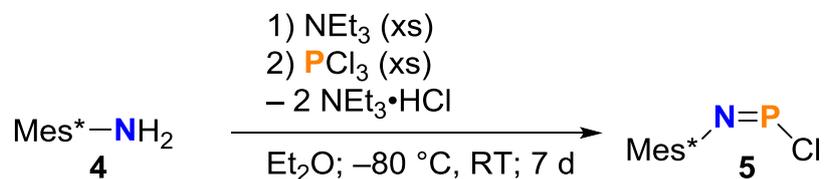
Die berechnete absolute Verschiebung von PH<sub>3</sub> hängt vom zur Rechnung genutzten Basissatz ab (*dev2svp*:  $\sigma_{\text{calc},\text{PH}_3} = 629.14 \text{ ppm}$ ; *6-31G(d,p)*:  $\sigma_{\text{calc},\text{PH}_3} = 604.92 \text{ ppm}$ ).

Alle berechneten Ergebnisse gelten für isolierte Moleküle in der Gasphase. In realen flüssigen oder festen Systemen sind daher maßgebliche Abweichungen möglich.

Die Visualisierung berechneter NMR-Spektren erfolgte mit *gNMR*.<sup>[69]</sup> Dargestellt wurden NMR- und Schwingungsspektren mit dem *ACD/Spectrus Processor*.<sup>[70]</sup> Kristallstrukturen und optimierte Strukturen wurden mit *Diamond 3.2*<sup>[71]</sup> erstellt und die dreidimensionalen Graphiken mit *POV-Ray 3.7*<sup>[72]</sup> gerendert. Für die Auswertung und Darstellung kinetischer Daten wurde *OriginPro*<sup>[73]</sup> verwendet.

## 5.4 Darstellung der Verbindungen

### 5.4.1 Darstellung von Mes\*NPCl (5)



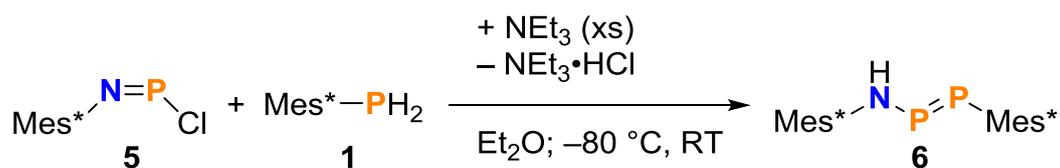
Mes\*NH<sub>2</sub> (10.051 g, 38.44 mmol) wird in 130 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und anschließend auf -80 °C gekühlt. Unter Rühren wird zunächst NEt<sub>3</sub> (26 mL, 186 mmol) zugegeben. Anschließend wird zügig PCl<sub>3</sub> (13 mL, 149 mmol) zugetropft. Durch Entfernen des Kältebads wird die Lösung langsam auf RT erwärmt und anschließend eine Woche gerührt. Über die Zeit nimmt die Lösung eine tiefrote Farbe an. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand eine Stunde in einem warmen Wasserbad unter HV getrocknet, um noch vorhandenes PCl<sub>3</sub> zu entfernen. Der Feststoff wird wiederholt mit *n*-Pentan extrahiert, bis der Rückstand farblos bleibt. Nach Einengen des Filtrats wird dieses zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt. Die Mutterlauge wird zügig mit einer Spritze abgenommen, da sich die Kristalle beim Erwärmen der Lösung schnell wieder lösen, und zur Gewinnung einer zweiten Fraktion weiter eingengt. Die erhaltenen tiefroten Kristalle werden im HV getrocknet. Ausbeute: 9.203 g (73 %).

**Schmp.:** 81 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 66.35 (66.45), H 8.97 (7.89), N 4.30 (4.30).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz): δ = 136.1 (s). **<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.1 MHz): δ = 1.28 (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.45 (s, 18 H, *m*-*tert*-Bu), 7.48 (d, <sup>5</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>31</sup>P) = 1.9 Hz, 2 H, *m*-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz): δ = 31.4 (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 2.3 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 0.9 Hz, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.4 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 0.9 Hz, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.3 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 1.8 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 3.7 Hz, *m*-C), 139.2 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 41 Hz, *ipso*-C), 140.1 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 11 Hz, *o*-C), 147.8 (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P) = 5.5 Hz, *p*-C). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3001 (2), 2997 (1), 2989 (2), 2963 (4), 2929 (3), 2917 (3), 2904 (3), 2894 (3), 2883 (3), 2878 (3), 2874 (3), 2866 (2), 2708 (1), 2706 (1), 1599 (6), 1463 (7), 1454 (8), 1437 (10), 1410 (2), 1392 (3), 1386 (3), 1367 (2), 1364 (2), 1360 (1), 1292 (1), 1199 (2), 1136 (2), 1061 (2), 1028 (1), 926 (2), 822 (4), 782 (1), 757 (1), 616 (1), 568 (3), 485 (1), 381 (10), 335 (2), 331 (2), 322 (2), 267 (2), 259 (3), 204 (1), 146 (5).

## 5.4.2 Darstellung von Mes\*N(H)PPMes\* (6)

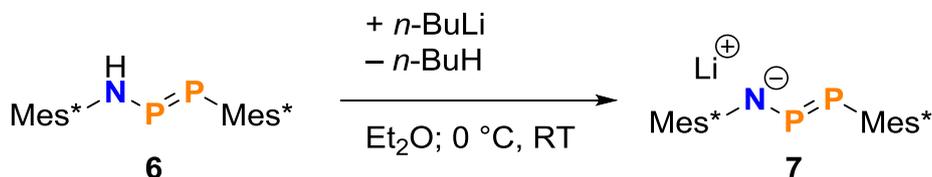


Zunächst wird Mes\*NPCl (8.119 g, 24.92 mmol) in 150 mL Et<sub>2</sub>O und Mes\*PH<sub>2</sub> (6.667 g, 23.95 mmol) in 70 mL Et<sub>2</sub>O gelöst. Die Lösung des Phosphans wird bei -80 °C unter Rühren zum Mes\*NPCl getropft und anschließend NEt<sub>3</sub> (6.7 mL, 48 mmol) bei gleichbleibenden Bedingungen zugegeben. Nach dem Entfernen des Kältebades wird die gelb-orange Lösung 2 h gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im HV vollständig entfernt und die Kristalle für ca. 15 min im HV getrocknet. Der gelb-orange Feststoff wird in eine zuvor über Nacht evakuierte SOXHLET-Hülse gefüllt und für 25 h mit 250 mL *n*-Pentan extrahiert. Es muss darauf geachtet werden, dass die Hülse lang genug ist, da sonst NEt<sub>3</sub>•HCl-haltige Suspension herausspritzen kann und das Produkt verunreinigt. Bei Beendigung der Extraktion sollte das *n*-Pentan im SOXHLET-Aufsatz nahezu farblos bleiben. Das Lösungsmittel wird erneut im HV entfernt, der Rückstand in Benzen gelöst und das Produkt nach Einengen der Lösung über Nacht bei Raumtemperatur kristallisiert. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und die gelben Nadeln im HV getrocknet. Möglicherweise ist Umkristallisation aufgrund von Verunreinigungen aus der SOXHLET-Hülse nötig. Ausbeute: 10.263 g (76 %).

**Schmp.:** 224 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 76.15 (76.65), H 10.47 (8.55), N 2.47 (2.57). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121.5 MHz): δ = 317.4 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = -531 Hz, 1 P, PMes\*), 448.7 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = -531 Hz, 1 P, N(H)PP). **<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.1 MHz): δ = 1.31 (s, 9 H, *p*-tert-Bu), 1.35 (s, 9 H, *p*-tert-Bu), 1.49 (s, 18 H, *o*-tert-Bu), 1.59 (s, 18 H, *o*-tert-Bu), 6.50 (d, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P) = 6.8 Hz, 1 H, NH), 7.40 (s, 2 H, *m*-H, NMes\*), 7.45 (s, 2 H, *m*-H, PMes\*). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.5 MHz): δ = 31.4 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PMes\*), 31.5 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NMes\*), 33.2 (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 2.8 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NMes\*), 34.63 (dd, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 6.6 Hz, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 2.1 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PMes\*), 35.1 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PMes\*), 35.2 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NMes\*), 37.2 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NMes\*), 39.0 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PMes\*), 122.2 (s, *m*-C, PMes\*), 123.4 (s, *m*-C, NMes\*), 128.7 (s, *ipso*-C, PMes\*), 148.6 (s, *p*-C, NMes\*), 149.5 (s, *p*-C, PMes\*), 157.0 (s, *o*-C, NMes\*), 157.1 (s, *o*-C, PMes\*), *ipso*-C (NMes\*) nicht beobachtet. **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3331 (1), 2963 (1), 2903 (1), 2775 (1), 2705 (1), 1590 (1), 1445 (1), 1284 (1), 1243 (1), 1225 (1), 1199 (1), 1143 (1), 1127 (1), 1037 (1), 1024

(1), 923 (1), 882 (1), 822 (1), 804 (1), 751 (1), 689 (1), 608 (10), 567 (1), 525 (1), 255 (1), 135 (1), 121 (1), 99 (1), 76 (1).

### 5.4.3 Darstellung von [Li][Mes\*NPPMes\*] (7)

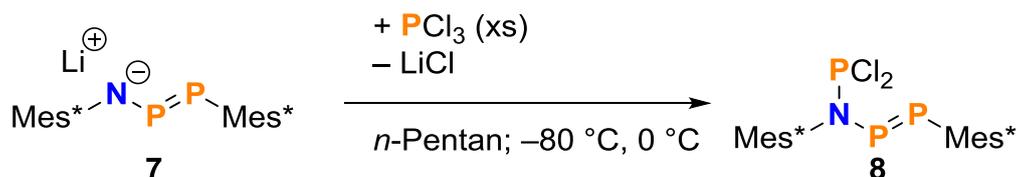


Für die Lithiierung wird Mes\*N(H)PPMes\* (4.153 g, 7.71 mmol) in 250 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und anschließend auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wird *n*-BuLi (2.5 M, 3.8 mL, 9.5 mmol) langsam zugetropft. Sofort fällt das Produkt in Form sehr feiner gelber Nadeln aus. Nach einer Stunde wird die Lösung auf RT erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Das feste Produkt wird abfiltriert und im HV getrocknet. Das Filtrat wird fast vollständig eingeeengt, einige Stunden im Kühlschrank zur vollständigen Kristallisation stehen gelassen und der geringe Überstand dann mit der Spritze abgenommen. Die zweite Fraktion wird ebenfalls im HV getrocknet. Das Produkt enthält ca. ein Molekül Et<sub>2</sub>O pro Formeleinheit des Lithiumsalzes. Der genaue Anteil kann aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt werden. Ausbeute: 4.584 g (90 %).

Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Salzes wurde auf ausgedehnte Analytik verzichtet.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 121.5 MHz): δ = 244.3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = -551 Hz, 1 P, PMes\*), 488.1 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = -551 Hz, 1 P, NPP). <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300.1 MHz): δ = 1.11 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6.99 Hz, CH<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O), 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, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6.99 Hz, CH<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O), 7.13 (s, 2 H, *m*-H), 7.27 (s, 2 H, *m*-H).

#### 5.4.4 Darstellung von Mes\*N(PCl<sub>2</sub>)PPMes\* (8)



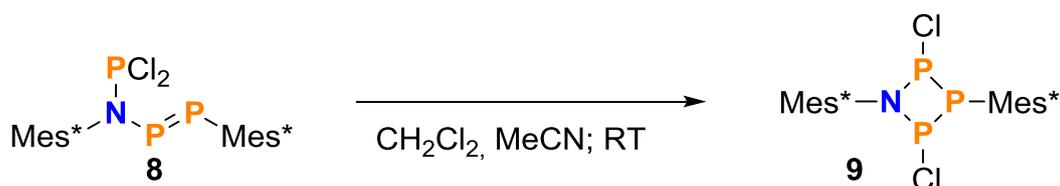
Das Lithiumsalz (2.940 g, 4.44 mmol) wird in 100 mL *n*-Pentan suspendiert und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird  $\text{PCl}_3$  (1.1 mL, 12.6 mmol) zügig zugegeben. Die gelbe Lösung nimmt dadurch eine braune Farbe an. Das Kältebad wird entfernt, die Lösung jedoch nur bis  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und anschließend im Eisbad weiter gerührt. Nach 2 h Reaktionszeit ist die Lösung rot. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand ca. 15 min ohne warmes Wasserbad getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in *n*-Hexan gelöst und das  $\text{LiCl}$  abfiltriert (G4). Es empfiehlt sich dabei, den Kolben mit dem Filtrat in ein Eisbad zu hängen, um ein unnötiges Erwärmen und damit Zersetzung des Produkts zu vermeiden.

Im Anschluss wird erneut das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff in *n*-Pentan gelöst und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Die gesättigte Lösung wird zunächst in den Kühlschrank gestellt und nach einigen Stunden über Nacht ins Gefrierfach gelegt. Zur Abnahme des Überstandes mit einer Spritze sollte der Ansatz auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt werden. Die erhaltenen roten Kristalle werden auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und vorsichtig mit kleinen Mengen *n*-Hexan gewaschen, bis sie orange sind. Die Waschflüssigkeit wird mit einer Spritze abgenommen und ggf. mit der Mutterlauge vereinigt. Die Kristalle werden im HV getrocknet. Ausbeute: 1.678 g (57 %).

**Schmp.:**  $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **EA** ber. (gef.) in %: C 64.66 (64.98), H 8.74 (7.88), N 2.09 (1.69).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 160.8$  (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 244\text{ Hz}$ ,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -10\text{ Hz}$ , 1 P,  $\text{PCl}_2$ ), 395.2 (dd,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -562\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 244\text{ Hz}$ , 1 P,  $\text{PMes}^*$ ), 461.7 (dd,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -562\text{ Hz}$ ,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -10\text{ Hz}$ , 1 P,  $\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PP}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 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), 7.58 (s, 2 H, *m*-H), 7.59 (s, 2 H, *m*-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 31.6$  (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{NMes}^*$ ), 31.7 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PMes}^*$ ), 35.1 (d,  $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3.7\text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PMes}^*$ ), 35.2 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PMes}^*$ ), 35.3 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{NMes}^*$ ), 35.6 (d,  $^5J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3.2\text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{NMes}^*$ ), 38.9 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PMes}^*$ ), 39.2 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{NMes}^*$ ), 123.1 (s, *m*-C,  $\text{PMes}^*$ ), 126.2 (s, *m*-C,  $\text{NMes}^*$ ), 149.5 (s, *p*-C,  $\text{NMes}^*$ ), 150.6 (s, *p*-C,  $\text{PMes}^*$ ), 157.5 (s, *o*-C,  $\text{NMes}^*$ ), 157.6 (s, *o*-C,  $\text{PMes}^*$ ), *ipso*-C ( $\text{NMes}^*$ ), *ipso*-C ( $\text{PMes}^*$ )

nicht beobachtet. **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2997$  (1), 2970 (3), 2947 (2), 2905 (4), 2862 (2), 2777 (1), 2707 (1), 1601 (1), 1592 (2), 1478 (1), 1465 (1), 1444 (2), 1403 (1), 1392 (1), 1362 (1), 1283 (1), 1245 (1), 1212 (1), 1199 (1), 1191 (1), 1178 (2), 1140 (2), 1127 (1), 1105 (1), 1036 (2), 1017 (1), 930 (1), 924 (1), 918 (1), 822 (3), 774 (1), 767 (1), 748 (1), 646 (1), 613 (10), 576 (3), 495 (5), 482 (2), 475 (2), 453 (2), 430 (2), 412 (1), 395 (1), 369 (1), 339 (1), 259 (3), 195 (1), 167 (2), 156 (2), 135 (2), 117 (4), 102 (4).

#### 5.4.5 Darstellung von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl}_2)\text{PMes}^*$ (**9**)

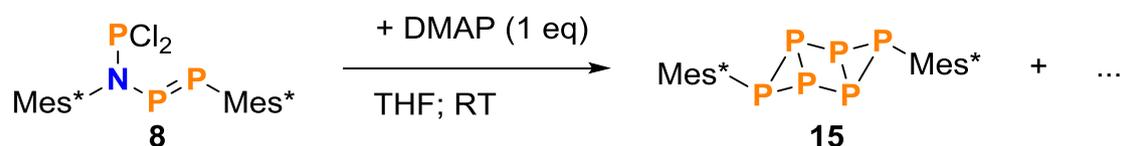


Zur Isomerisierung wird  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$  (1.390 g, 2.07 mmol) in 8 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und anschließend 16 mL MeCN zugegeben. Dabei fällt das Edukt wieder aus. Die Reaktionslösung wird über Nacht ruhig stehen gelassen. Der Überstand wird mit einer Spritze entfernt und die Kristalle im HV getrocknet. Ausbeute: 1.002 g (72 %).

**Schmp.:** 154 °C, Zersetzung ab 140 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 64.66 (61.65), H 8.74 (7.57), N 2.09 (2.05).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 121.5 MHz):  $\delta = -27.7$  (t,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -172$  Hz, 1 P,  $\text{PMes}^*$ ), 206.5 (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -172$  Hz, 2 P,  $\mu\text{-PCl}$ ).  $^1\text{H}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.1 MHz):  $\delta = 0.94$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 27 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.14 (d,  $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.6$  Hz, 1 H, *m*-H,  $\text{PMes}^*$ ), 7.27 (m, 1 H, *m*-H), 7.27 (m, 1 H, *m*-H), 7.28 (m, 1 H, *m*-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.5 MHz):  $\delta = 31.2$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.2 – 34.2 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.8 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 122.6 (s, *m*-C), 125.0 (s, *m*-C), 127.8 (s, *m*-C), 148.5 (s, *o/p*-C), 149.2 (s, *o/p*-C), 149.6 (s, *o/p*-C). **IR** (32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2958$  (s), 2902 (m), 2866 (m), 1597 (w), 1583 (w), 1518 (w), 1468 (m), 1444 (m), 1439 (m), 1412 (m), 1392 (m), 1362 (s), 1263 (m), 1240 (m), 1211 (m), 1201 (m), 1171 (m), 1126 (w), 1099 (s), 1026 (w), 935 (w), 918 (w), 887 (s), 879 (s), 864 (vs), 820 (w), 752 (m), 741 (s), 706 (m), 654 (w), 646 (m), 607 (w), 580 (m), 565 (w), 542 (w). **Raman** (633 nm, 10 s, 20 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3050$  (1), 2963 (7), 2926 (6), 2905 (8), 2873 (3), 2780 (1), 2711 (1), 2113 (1), 1599 (4), 1582 (4), 1478 (2), 1464 (3), 1443 (3), 1413 (1), 1393 (1), 1362 (1), 1292 (2), 1282 (2), 1243 (1), 1203 (2), 1171 (5), 1139 (5), 1127 (3), 1099 (4), 1026 (3), 1017 (2), 936

(2), 925 (2), 893 (1), 870 (1), 820 (6), 767 (1), 750 (1), 705 (2), 646 (1), 586 (1), 567 (8), 543 (2), 517 (1), 498 (3), 474 (6), 454 (6), 429 (2), 412 (5), 395 (2), 375 (3), 353 (3), 284 (2), 261 (5), 201 (3), 179 (8), 166 (10), 142 (8).

#### 5.4.6 Reaktion von Mes\*N(PCl<sub>2</sub>)PPMes\* mit DMAP

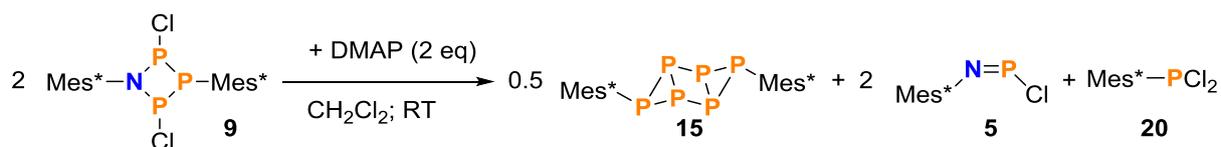


Mes\*N(PCl<sub>2</sub>)PPMes\* (300 mg, 0.45 mmol) und DMAP (57 mg, 0.47 mmol) werden zusammen in 5 mL THF gelöst. Nach einer halben Stunde beginnt sich ein farbloser Feststoff aus der orangen Lösung an der Kolbenwand abzusetzen. Die Reaktionslösung wird mindestens vier Tage bei RT stehen gelassen, das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt und der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Durch Einengen der Lösung und Kristallisation bei RT werden farblose Kristalle von Mes\*P<sub>6</sub>Mes\* erhalten. Ausbeute: nicht bestimmt.

Da das Reaktionsprodukt bereits literaturbekannt ist, wurde lediglich eine Ramanmessung durchgeführt.

**Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2978$  (1), 2970 (2), 2960 (2), 2928 (2), 2902 (3), 2865 (1), 2778 (1), 2709 (1), 1590 (2), 1529 (1), 1476 (1), 1463 (1), 1441 (2), 1400 (1), 1392 (1), 1364 (1), 1359 (1), 1283 (1), 1243 (1), 1203 (1), 1185 (1), 1173 (1), 1152 (1), 1129 (2), 1032 (2), 1026 (2), 1018 (2), 933 (1), 917 (1), 894 (1), 820 (5), 774 (1), 746 (1), 588 (1), 579 (1), 566 (7), 538 (10), 485 (1), 477 (1), 444 (3), 434 (1), 417 (7), 395 (2), 383 (1), 362 (1), 316 (1), 263 (2), 252 (2), 203 (1), 129 (3), 119 (2).

### 5.4.7 Reaktion von Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* mit DMAP

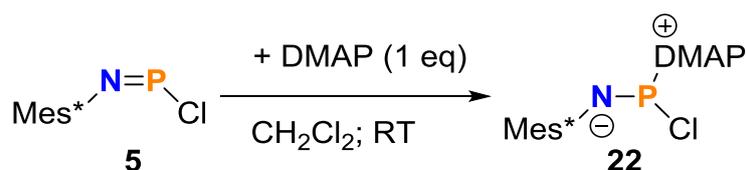


Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* (31 mg, 0.046 mmol) und DMAP (11 mg, 0.90 mmol) werden gemeinsam in ein NMR-Rohr eingewogen und in 0.5 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Reaktion ist nach vier Tagen vollständig abgelaufen. In dieser Zeit färbt sich die zu Beginn farblose Lösung zunehmend orange.

Die Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert. Es liegen lediglich auswertbare <sup>31</sup>P-NMR-Daten aus der Reaktionslösung vor.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121.5 MHz):  $\delta = -110.6 - -103.9$  (m, Mes\*P<sub>6</sub>Mes\*),  $-100.1 - -92.0$  (m, Mes\*P<sub>6</sub>Mes\*), 108.9 (s, Mes\*NP(Cl)DMAP), 153.4 (s, Mes\*PCl<sub>2</sub>).

### 5.4.8 Darstellung von 22



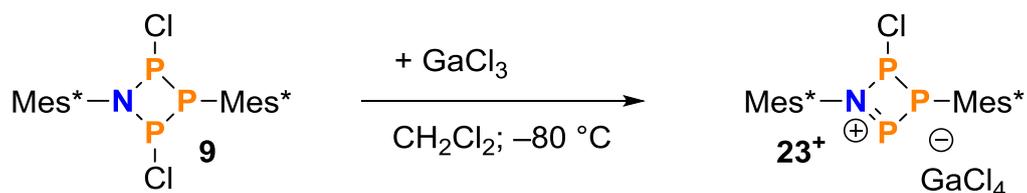
Mes\*NPCl (423 mg, 1.30 mmol) und DMAP (157 mg, 1.29 mmol) werden gemeinsam in 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach 5 min wird die orange Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und die Kristalle im HV getrocknet. Ausbeute: 336 mg (58 %).

**Schmp.:** 113 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 67.02 (66.50), H 8.77 (7.66), N 9.38 (9.32).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121.5 MHz):  $\delta = 115.7$  (br). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.1 MHz):  $\delta = 1.33$  (s, 9 H, *p*-*tert*-Bu), 1.46 (s, 18 H, *o*-*tert*-Bu), 3.03 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.52 – 6.57 (m, 2 H, *m*-H, DMAP), 7.36 (d, <sup>5</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P) = 1.9 Hz, 2 H, *m*-H, Mes\*), 8.18 – 8.23 (m, 2 H, *o*-H, DMAP). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 31.1$  (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 2.2 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.4 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.3 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 1.7 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.7 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 107.1 (s, *m*-C, DMAP), 122.5 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 2.8 Hz, *m*-C, Mes\*), 138.4 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 40.7 Hz, *ipso*-C, Mes\*), 140.5 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 12.1 Hz, *o*-C, Mes\*), 146.6 (br, *p*-C, Mes\*), 147.0 (br, *o*-C, DMAP), 155.8 (br, *p*-C, DMAP). **IR** (32 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2958$  (m), 2949 (m), 2906 (m), 2870 (m), 1645 (s), 1626 (s), 1599 (m), 1560 (s), 1529 (m), 1491 (s), 1454 (s), 1435 (s), 1392 (s), 1358 (s), 1336 (m), 1313 (m), 1267 (m), 1255 (m), 1244 (m),

1215 (vs), 1132 (m), 1063 (m), 1049 (s), 1001 (vs), 943 (m), 924 (s), 889 (s), 881 (s), 823 (s), 810 (vs), 769 (m), 758 (s), 744 (m), 646 (m), 636 (m), 552 (m). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3093$  (2), 3079 (2), 2981 (2), 2965 (3), 2926 (3), 2909 (3), 2826 (2), 2774 (1), 2707 (1), 1629 (2), 1560 (2), 1524 (1), 1509 (2), 1466 (2), 1444 (2), 1427 (2), 1316 (2), 1290 (1), 1217 (2), 1199 (1), 1047 (7), 1018 (2), 1004 (1), 944 (3), 924 (1), 821 (4), 763 (5), 705 (1), 657 (1), 565 (2), 436 (1), 391 (1), 249 (1), 190 (2), 126 (4), 78 (10), 69 (6).

#### 5.4.9 Darstellung von [23][GaCl<sub>4</sub>]

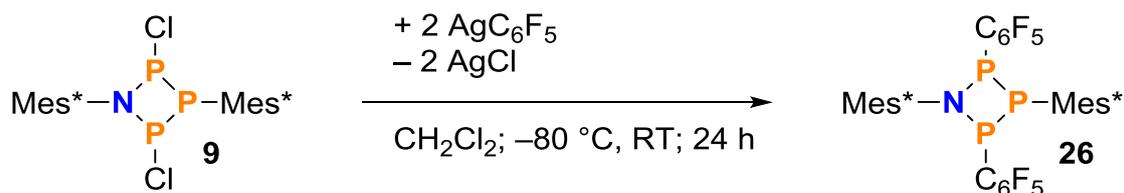


Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* (248 mg, 0.371 mmol) wird in 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und GaCl<sub>3</sub> (69 mg 0.392 mmol) in 1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die GaCl<sub>3</sub>-Lösung wird bei –80 °C unter Rühren zügig zur ersten Lösung zugegeben. Dabei tritt eine sofortige starke Rotfärbung auf. Die Lösung wird für 1.5 h bei maximal –50 °C gerührt, anschließend bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei –80 °C aufbewahrt.

Bisher war keine Isolierung des Produktes möglich. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten stammen aus Tieftemperatur-NMR-Aufnahmen einer Reaktionslösung.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121.5 MHz, 193 K):  $\delta = 114.2$  (dd,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -317$  Hz;  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 106$  Hz, 1 P, PCl), 175.4 (dd,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -467$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -317$  Hz, 1 P, PMes\*), 446.4 (dd,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -467$  Hz,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 106$  Hz, 1 P, P<sup>+</sup>).

#### 5.4.10 Darstellung von Mes\*N( $\mu$ -P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)PMes\* (26)

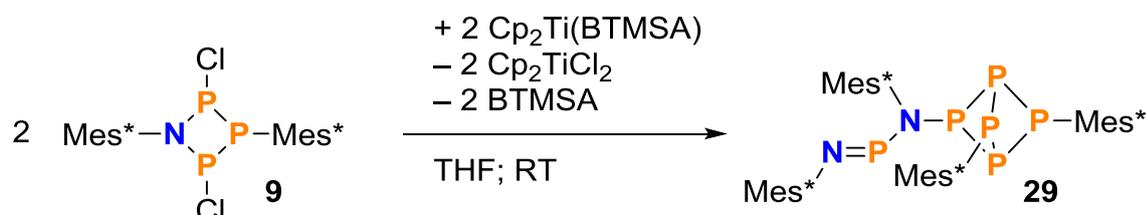


Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* (304 mg, 0.455 mmol) und AgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (285 mg, 0.905 mmol) werden zusammen bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Das Kältebad wird anschließend entfernt und die Lösung 24 h bei RT gerührt. Der Kolben wird dabei mit Alufolie umwickelt, um Lichteinfall zu vermeiden. Die Lösung wird bis zur Trockene eingengt, der Rückstand erneut mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über eine G4-Fritte filtriert um das entstandene AgCl abzutrennen. Das klare, gelbe Filtrat wird etwas eingengt und zusätzlich so viel MeCN zugegeben, dass sich die Lösung beim Eintropfen an der Eintropfstelle leicht trübt. Über Nacht bilden sich bei RT gelbe Kristallblöcke. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und die Kristalle im HV getrocknet. Ausbeute: 204 mg (48 %).

**Schmp.:**  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung). **EA** ber. (gef.) in %: C 61.87 (61.16), H 6.27 (5.94), N 1.50 (1.62). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 121.5 MHz):  $\delta = -70.0 - -64.1$  (m, 1 P, PMes\*), 117.5 – 121.4 (m, 2 P,  $\mu$ -P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)). **<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.1 MHz):  $\delta = 0.68$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 18 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 6.87 (d, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H,<sup>31</sup>P) = 2.6 Hz, 1 H, *m*-H, PMes\*), 7.27 (m, 1 H, *m*-H), 7.28 (m, 1 H, *m*-H), 7.29 (m, 1 H, *m*-H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 31.3$  (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 – 34.5 (m, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 121.9 (s, *m*-C, Mes\*), 125.1 (s, *m*-C, Mes\*), 128.3 (s, *m*-C, Mes\*), 147.9 (s, C<sub>arom.</sub>), 148.6 (s, C<sub>arom.</sub>), 149.1 (s, C<sub>arom.</sub>), 150.6 – 150.9 (m, C<sub>arom.</sub>), 156.6 – 156.9 (m, C<sub>arom.</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 282.4 MHz):  $\delta = -162.7$  (br, 2 F),  $-161.5$  (br, 2 F),  $-150.4$  (t, *J* = 21 Hz, 2 F),  $-129.4$  (br, 2 F),  $-117.3$  (br, 2 F). **IR** (32 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2962$  (m), 2904 (w), 2868 (w), 1635 (m), 1601 (w), 1589 (w), 1512 (s), 1458 (vs), 1412 (m), 1390 (m), 1362 (s), 1279 (m), 1244 (m), 1211 (m), 1201 (w), 1171 (m), 1138 (m), 1078 (s), 1047 (w), 1018 (m), 974 (vs), 947 (m), 916 (w), 881 (m), 858 (m), 849 (s), 823 (w), 802 (w), 766 (w), 744 (m), 725 (w), 654 (w), 646 (m), 629 (w), 586 (w), 573 (m). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3078$  (3), 2965 (6), 2953 (6), 2927 (6), 2905 (7), 2878 (4), 2873 (4), 2870 (4), 2867 (4), 2778 (3), 2708 (3), 1637 (7), 1600 (3), 1589 (5), 1463 (4), 1446 (3), 1371 (3), 1360 (2), 1280 (3), 1241 (2), 1202 (2), 1171 (3), 1138 (3), 1124 (3), 1097 (3), 1029 (4), 1024 (4), 1017 (2), 919 (2), 883 (1), 857 (1), 822 (5), 802 (3), 765 (1), 752 (1), 586 (10), 565 (6), 543 (1), 511 (2), 498 (4), 474 (3), 457 (6), 440 (6), 430 (5), 412 (2), 388 (2), 363 (2), 350 (2),

307 (2), 260 (2), 247 (2), 230 (2), 214 (2), 160 (4), 134 (8), 121 (9). **MS** (CI pos,  $m/z$ ): 932 [M +H]<sup>+</sup>, 876 [M +H, *-iso*-Buten]<sup>+</sup>, 475 [Mes\*PP(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) +H]<sup>+</sup>, 457 [Mes\*NP(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>, 261 [Mes\*NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### 5.4.11 Darstellung von 29



Mes\*N( $\mu$ -PCl)<sub>2</sub>PMes\* (252 mg, 0.374 mmol) und Cp<sub>2</sub>Ti(BTMSA) (133 mg, 0.376 mmol) werden zusammen bei RT in 5 mL THF gelöst. Die Farbe der Lösung ändert sich von grün zu gelb-bräunlich. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel im HV abgezogen und der Feststoff mit 3 mL *n*-Hexan und einmaligem Zurückkondensieren extrahiert. Bei dem roten Rückstand handelt es sich um Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Das braune Filtrat wird erneut getrocknet und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Diese Lösung wird wieder leicht eingeengt und anschließend so viel MeCN zugegeben, dass beim Eintropfen an der Eintropfstelle eine Trübung entsteht. Durch langsames Abkühlen mit Wasserbad im Kühlschrank werden röntgenfähige Kristalle erhalten. Ausbeute: nicht bestimmt.

Aufgrund der geringen Menge an Produkt und zeitlicher Einschränkung war keine Isolierung des Produktes möglich, sodass nur die Kristallstruktur vorliegt.

## 5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

**Tabelle 10:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **9•0.575(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)** und **9•3(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)**.

	<b>9•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>9•C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>
Chem. Formel	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>2</sub> NP <sub>3</sub> •0.575(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>2</sub> NP <sub>3</sub> •3(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	717.63	945.04
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.5403(6)	11.9493(5)
<i>b</i> [Å]	17.107(1)	13.7181(6)
<i>c</i> [Å]	34.625(2)	18.5992(9)
$\alpha$ [°]	76.292(2)	108.211(2)
$\beta$ [°]	86.441(2)	94.127(2)
$\gamma$ [°]	78.729(2)	106.350(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5947.7(6)	2735.9(2)
<i>Z</i>	6	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.202	1.147
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.388	0.242
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe	283684	13851
Unabhängige Reflexe	34681	13851
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	24879	10717
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0782	0.0580
<i>F</i> (000)	2305	1020
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0489	0.0523
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1008	0.1000
GooF	1.036	1.049
Parameter	1354	589

**Tabelle 11:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen [24][GaCl<sub>4</sub>] und [25][GaCl<sub>4</sub>]•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	[24][GaCl <sub>4</sub> ]	[25][GaCl <sub>4</sub> ]•CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Chem. Formel	[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NP] [GaCl <sub>4</sub> ]	[C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> NP] [GaCl <sub>4</sub> ]•CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	309.69	715.86
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	6.2886(2)	16.0225(8)
<i>b</i> [Å]	7.2063(2)	11.2599(5)
<i>c</i> [Å]	14.1421(4)	18.6925(9)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	101.201(1)	97.382(2)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	628.68(3)	3344.4(3)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.636	1.422
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.993	1.524
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe	20450	106721
Unabhängige Reflexe	2309	9803
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	1798	6427
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0612	0.1175
<i>F</i> (000)	308	1472
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0352	0.0446
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0476	0.1147
GooF	1.097	1.045
Parameter	69	355

**Tabelle 12:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **26** und **17•PhF**.

	<b>26</b>	<b>17•PhF</b>
Chem. Formel	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> F <sub>10</sub> NP <sub>3</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> P <sub>4</sub> F <sub>10</sub> •C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	931.86	1044.92
Farbe	gelb	gelb
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	14.3400(8)	12.05338(4)
<i>b</i> [Å]	17.5014(9)	26.4839(8)
<i>c</i> [Å]	19.4609(9)	16.5203(5)
$\alpha$ [°]	84.018(2)	90
$\beta$ [°]	79.207(2)	98.021(2)
$\gamma$ [°]	86.813(2)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4768.3(4)	5222.2(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.298	1.329
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.197	0.220
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	274725	75106
Unabhängige Reflexe	27808	15204
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	20044	7912
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0942	0.0976
<i>F</i> (000)	1952	2184
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0502	0.0552
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1158	0.1259
GooF	1.059	1.018
Parameter	1187	697

**Tabelle 13:** Daten zu der Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **29**.

<b>29</b>	
Chem. Formel	C <sub>72</sub> H <sub>116</sub> N <sub>2</sub> P <sub>6</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1195.48
Farbe	orange
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.2980(6)
<i>b</i> [Å]	11.4972(8)
<i>c</i> [Å]	30.013(2)
$\alpha$ [°]	90.254(2)
$\beta$ [°]	94.051(2)
$\gamma$ [°]	94.775(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3532.1(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.124
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.192
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)
Gesammelte Reflexe	26372
Unabhängige Reflexe	26372
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	19237
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.1140
<i>F</i> (000)	1304
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0739
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1381
GooF	1.040
Parameter	824

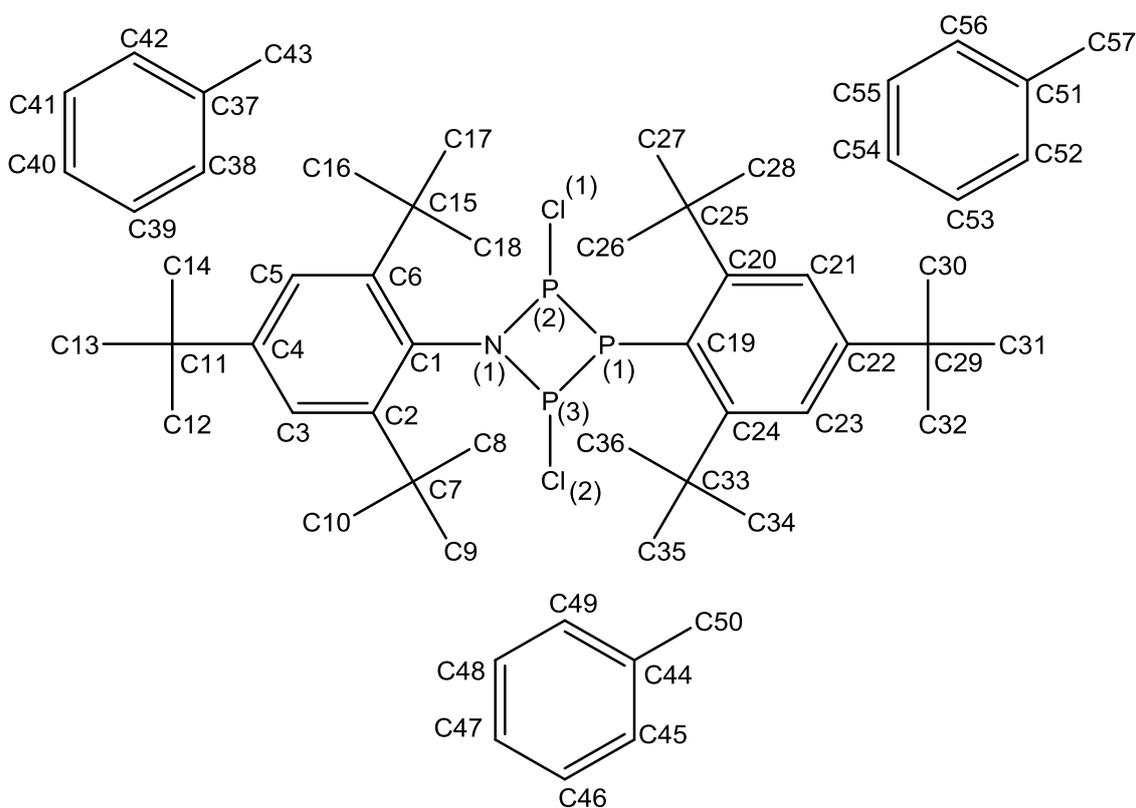


---

P1-N1-P3	107.79(8)	N1-P1-CI1	104.64(5)
N1-P1-P2	87.62(5)	CI1-P1-P2	99.01(3)
C19-P2-P1	100.19(6)	C19-P2-P3	103.77(6)
P1-P2-P3	75.88(2)	N1-P3-CI2	108.91(5)
N1-P3-P2	87.41(5)	CI2-P3-P2	91.74(2)
C1-N1-P1-CI1	91.4(1)	P3-N1-P1-CI1	-108.69(7)
C1-N1-P1-P2	-169.9(1)	P3-N1-P1-P2	-9.99(6)
C1-N1-P3-CI2	-104.2(1)	P1-N1-P3-CI2	100.92(7)
C1-N1-P3-P2	164.8(2)	P1-N1-P3-P2	9.97(6)

---

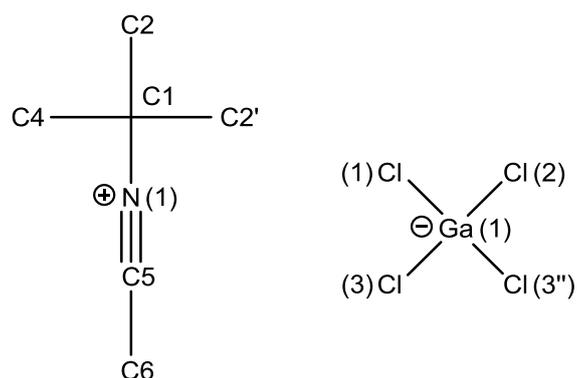
**Schema A2.** Nummerierungsschema von  $9 \cdot C_7H_8$ .



**Tabelle A2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von  $9 \cdot C_7H_8$ .

Cl1–P2	2.1135(6)	Cl2–P3	2.1198(6)
P1–Cl9	1.869(2)	P1–P2	2.2485(6)
P1–P3	2.2584(6)	P2–N1	1.712(1)
P3–N1	1.719(1)	N1–C1	1.473(2)
C19–P1–P2	98.75(5)	C19–P1–P3	103.65(5)
P2–P1–P3	75.82(2)	N1–P2–Cl1	105.52(5)
N1–P2–P1	87.67(5)	Cl1–P2–P1	99.82(2)
N1–P3–Cl2	108.21(5)	N1–P3–P1	87.17(5)
Cl2–P3–P1	92.38(2)	C1–N1–P2	114.4(1)
C1–N1–P3	133.4(1)	P2–N1–P3	107.62(8)
Cl1–P2–N1–C1	–89.6(1)	P1–P2–N1–C1	170.9(1)
Cl1–P2–N1–P3	111.02(6)	P1–P2–N1–P3	11.47(6)
Cl2–P3–N1–C1	103.2(1)	P1–P3–N1–C1	–165.3(1)
Cl2–P3–N1–P2	–103.00(6)	P1–P3–N1–P2	–11.42(6)

**Schema A3.** Nummerierungsschema von [24][GaCl<sub>4</sub>].

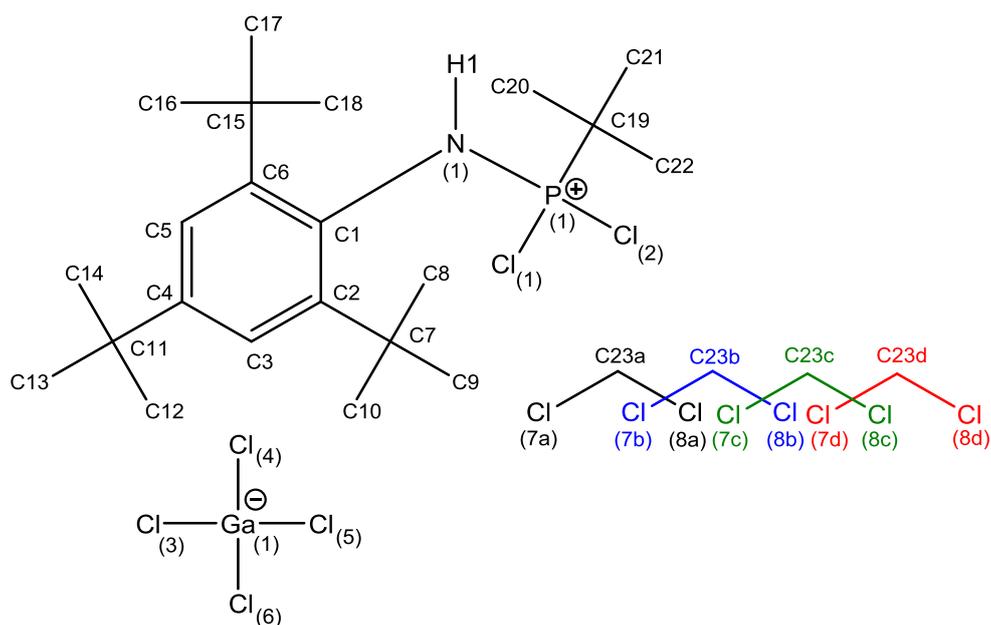


**Tabelle A3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [24][GaCl<sub>4</sub>].

N1–C1	1.479(3)	N1–C5	1.129(3)
C5–C6	1.446(3)	C5–N1–C1	178.2(2)
N1–C5–C6	180.0(3)	N1–C1–C2 <sup>i</sup>	106.2(1)
N1–C1–C2	106.2(1)	C2 <sup>i</sup> –C1–C2	112.7(2)
N1–C1–C4	106.7(2)	C2 <sup>i</sup> –C1–C4	112.2(1)
C2–C1–C4	112.2(1)	Cl3–Ga1–Cl2	108.56(2)
Cl3 <sup>ii</sup> –Ga1–Cl2	108.56(2)	Cl3–Ga1–Cl1	108.84(2)
Cl3 <sup>ii</sup> –Ga1–Cl1	108.84(2)	Cl2–Ga1–Cl1	108.20(3)
C1–N1–C5–C6	180.0		

Symmetriecode: (i)  $x, -y + 3/2, z$ ; (ii)  $x, -y + 1/2, z$

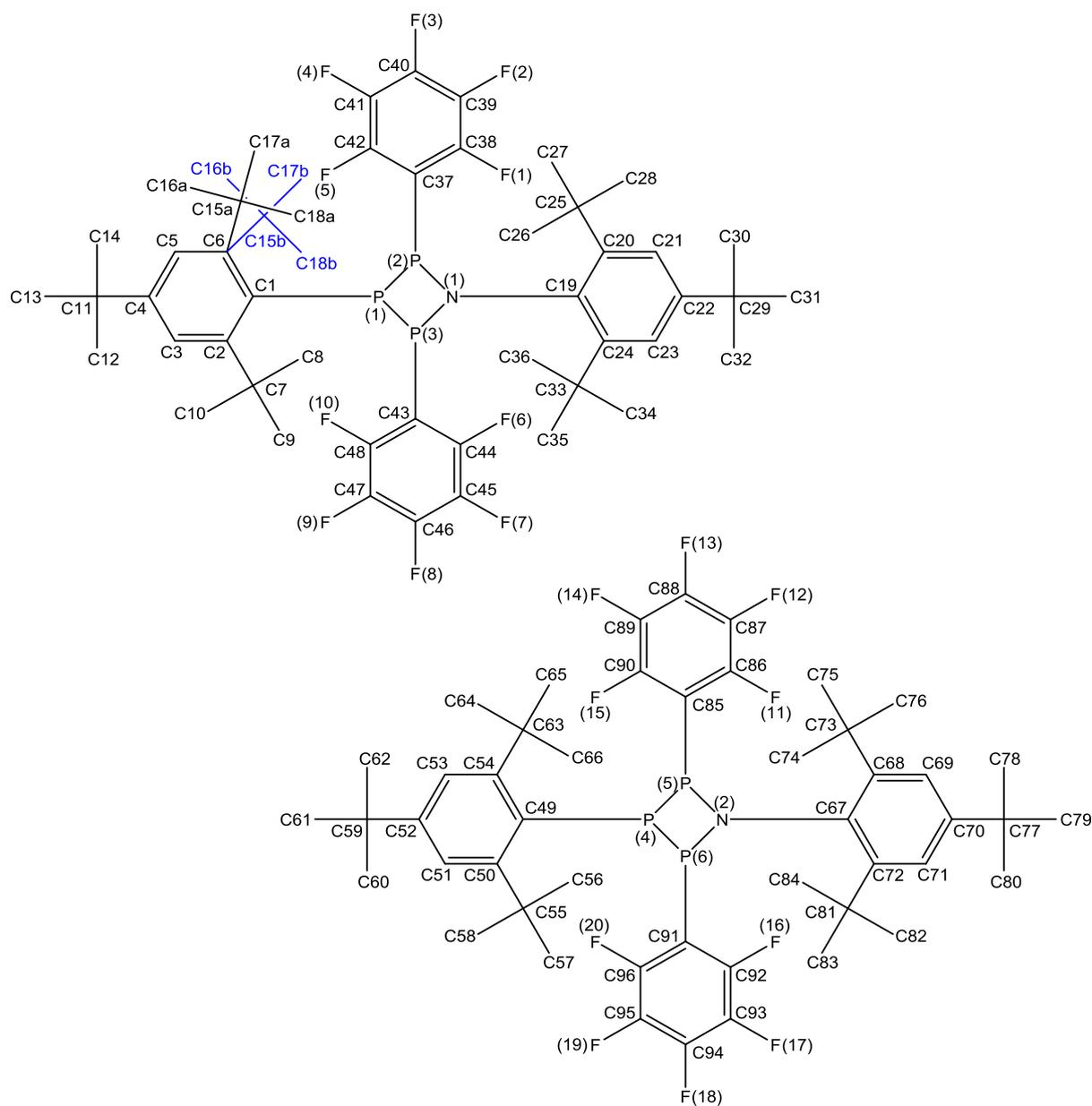
**Schema A4.** Nummerierungsschema von [25][GaCl<sub>4</sub>].



**Tabelle A4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [25][GaCl<sub>4</sub>].

N1–C1	1.464(3)	N1–P1	1.604(2)
N1–H1	0.77(3)	P1–C19	1.815(3)
P1–Cl1	1.9798(9)	P1–Cl2	1.9739(9)
C1–N1–P1	121.9(2)	C1–N1–H1	119(3)
P1–N1–H1	119(3)	N1–P1–C19	112.1(1)
N1–P1–Cl2	111.20(9)	Cl9–P1–Cl2	109.8(1)
N1–P1–Cl1	111.40(9)	C19–P1–Cl1	109.8(1)
Cl2–P1–Cl1	102.06(4)	C1–N1–P1–C19	–179.4(2)
C1–N1–P1–Cl2	57.2(2)	C1–N1–P1–Cl1	–55.9(2)

**Schema A5.** Nummerierungsschema von **26**.



**Tabelle A5:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **26**.

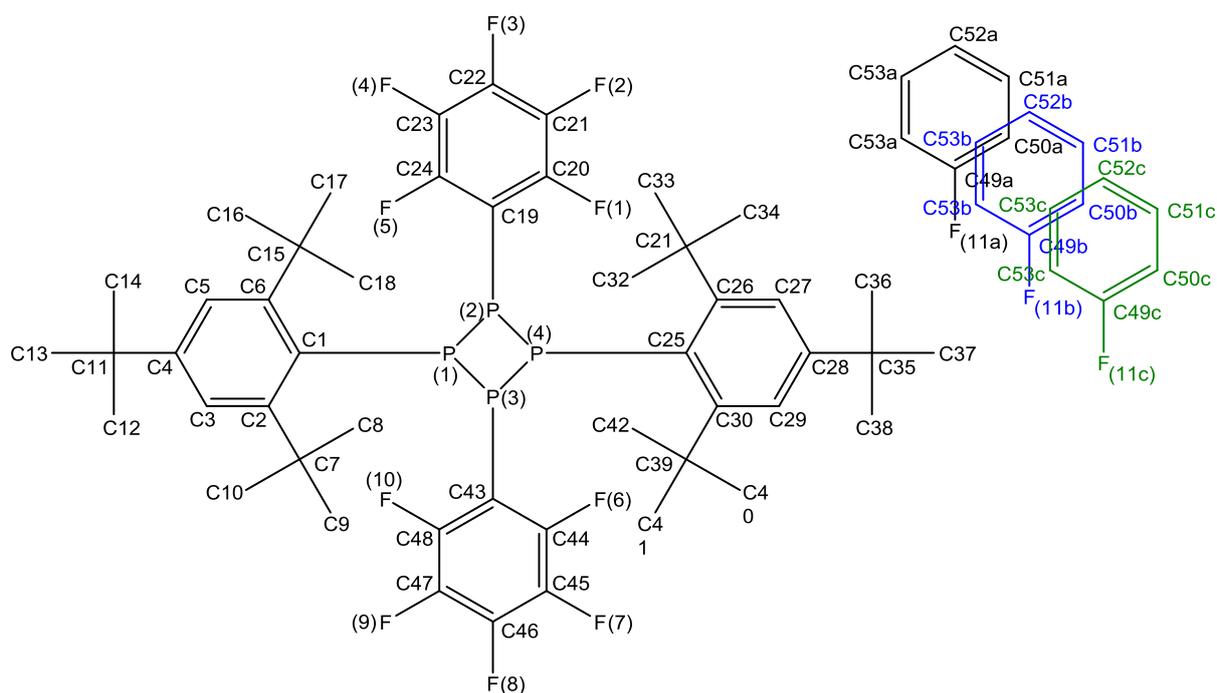
P1–C1	1.870(2)	P1–P2	2.2461(6)
P1–P3	2.2532(6)	P2–N1	1.744(1)
P2–C37	1.884(2)	P3–N1	1.742(1)
P3–C43	1.888(2)	N1–C19	1.467(2)
C1–P1–P2	100.56(5)	C1–P1–P3	100.57(5)
P2–P1–P3	76.09(2)	N1–P2–P1	88.29(5)
C37–P2–P1	105.36(6)	N1–P3–C43	110.78(7)
N1–P3–P1	88.12(5)	C43–P3–P1	96.91(5)

---

C19-N1-P3	131.3(1)	P3-N1-P2	105.39(7)
N1-P2-C37	104.77(7)	C19-N1-P2	116.1(1)
C43-P3-N1-C19	102.6(2)	P1-P3-N1-C19	-160.7(1)
C43-P3-N1-P2	-109.17(8)	P1-P3-N1-P2	-12.49(6)
C37-P2-N1-C19	-88.2(1)	P1-P2-N1-C19	166.4(1)
C37-P2-N1-P3	117.97(8)	P1-P2-N1-P3	12.53(6)

---

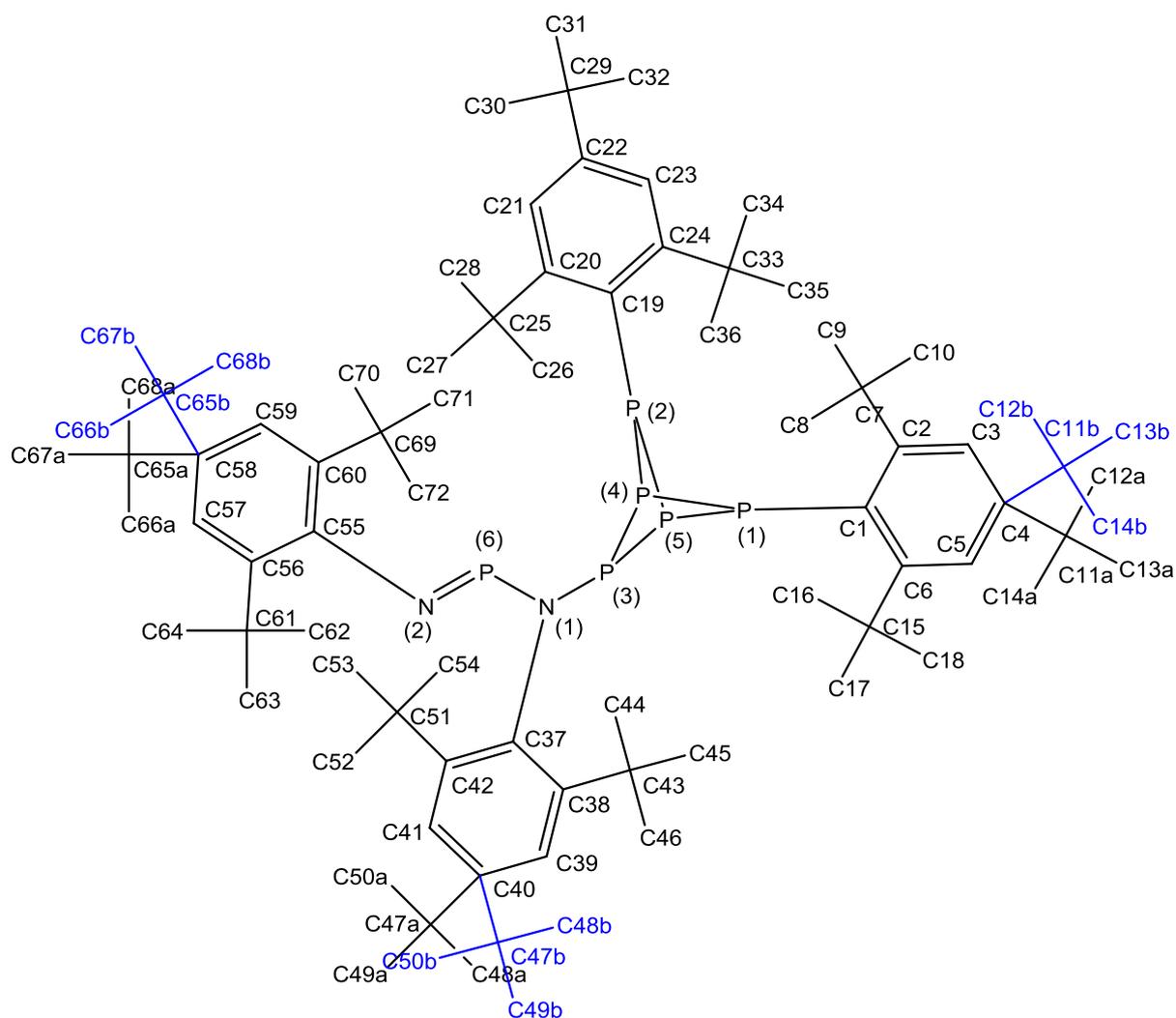
**Schema A6.** Nummerierungsschema von **17**.



**Tabelle A6:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **17**.

P1–C1	1.888(2)	P1–P2	2.2471(8)
P1–P4	2.2611(9)	P2–C19	1.853(2)
P2–P3	2.1949(9)	P3–C25	1.853(2)
P3–P4	2.2367(8)	P4–C43	1.858(2)
C1–P1–P2	97.24(7)	C1–P1–P4	99.84(7)
P2–P1–P4	84.37(3)	C19–P2–P3	101.77(8)
C19–P2–P1	108.68(7)	P3–P2–P1	88.99(3)
C25–P3–P2	107.42(7)	C25–P3–P4	116.94(7)
P2–P3–P4	86.17(3)	C43–P4–P3	98.65(7)
C43–P4–P1	103.96(7)	P3–P4–P1	87.61(3)
P1–P2–P3–P4	-26.94(3)	P2–P3–P4–P1	26.78(3)

**Schema A7.** Nummerierungsschema von **29**.



**Tabelle A7:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **29**.

P1–C1	1.876(4)	P1–P4	2.245(1)
P1–P5	2.274(1)	P2–C19	1.880(3)
P2–P4	2.250(1)	P2–P5	2.276(1)
P3–N1	1.759(3)	P3–P5	2.225(1)
P3–P4	2.270(1)	P6–N2	1.544(3)
P6–N1	1.702(3)	N1–C37	1.459(4)
N2–C55	1.412(4)	C1–P1–P4	100.4(1)
C1–P1–P5	108.3(1)	P4–P1–P5	77.66(4)
C19–P2–P4	101.0(1)	C19–P2–P5	105.3(1)
P4–P2–P5	77.50(4)	N1–P3–P5	112.2(1)
N1–P3–P4	116.2(1)	P5–P3–P4	78.14(4)

---

P1-P4-P2	84.80(4)	P1-P4-P3	81.23(4)
P2-P4-P3	88.27(5)	P3-P5-P1	81.58(4)
P3-P5-P2	88.72(5)	P1-P5-P2	83.52(4)
N2-P6-N1	110.6(2)	C37-N1-P6	126.0(2)
C37-N1-P3	112.4(2)	P6-N1-P3	121.4(2)
C55-N2-P6	142.7(3)	N2-P6-N1-C37	7.0(3)
N2-P6-N1-P3	-167.9(2)	P5-P3-N1-C37	-149.4(2)
P4-P3-N1-P6	-61.2(2)	N1-P6-N2-C55	178.1(4)
P4-P3-N1-C37	123.3(2)	P5-P3-N1-P6	26.1(2)
P4-P1-P5-P3	46.41(4)	P4-P1-P5-P2	-43.25(4)

---

## 6 Verweise

### 6.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1.</b> Ramanspektrum von Mes*NPCI berechnet (rot) und experimentell (blau). .....	12
<b>Abbildung 2.</b> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von Mes*NPCI in deuteriertem Benzen. ....	12
<b>Abbildung 3.</b> Mit DFT-Berechnungen bestimmte Isomerstrukturen von Mes*N(H)PPMes* .....	14
<b>Abbildung 4.</b> Ramanspektrum von Mes*N(H)PPMes* berechnet (rot) und experimentell (blau). .....	15
<b>Abbildung 5.</b> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Mes*N(H)PPMes* .....	16
<b>Abbildung 6.</b> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{NPPMes}^*]$ .....	18
<b>Abbildung 7.</b> Ramanspektrum von Mes*N( $\text{PCl}_2$ )PPMes* berechnet (rot) und experimentell (blau). ..	20
<b>Abbildung 8.</b> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Mes*N( $\text{PCl}_2$ )PPMes* .....	20
<b>Abbildung 9.</b> Zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Isomerisierung von Mes*N( $\text{PCl}_2$ )PPMes* zu Mes*N( $\mu\text{-PCl}_2$ ) $\text{PPMes}^*$ .....	22
<b>Abbildung 10.</b> Darstellung der Molekülstruktur von Mes*N( $\mu\text{-PCl}_2$ ) $\text{PPMes}^*$ im Kristall. ....	23
<b>Abbildung 11.</b> Ramanspektrum von Mes*N( $\mu\text{-PCl}_2$ ) $\text{PPMes}^*$ berechnet (rot) und experimentell (blau). 24	
<b>Abbildung 12.</b> IR-Spektrum von Mes*N( $\mu\text{-PCl}_2$ ) $\text{PPMes}^*$ berechnet (rot) und experimentell (blau). ....	25
<b>Abbildung 13.</b> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Mes*N( $\mu\text{-PCl}_2$ ) $\text{PPMes}^*$ .....	25
<b>Abbildung 14.</b> Reaktionsverlauf der Isomerisierung. ....	27
<b>Abbildung 15.</b> Ramanspektrum von Mes*P <sub>6</sub> Mes* berechnet (rot) und experimentell (blau). ....	30
<b>Abbildung 16.</b> Zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Mes*N( $\mu\text{-PCl}_2$ ) $\text{PPMes}^*$ mit DMAP .....	31
<b>Abbildung 17.</b> Zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Mes*NPCI mit DMAP. ....	33
<b>Abbildung 18.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes von Mes*NPCI und DMAP. ....	35
<b>Abbildung 19.</b> Ramanspektrum des Reaktionsproduktes von Mes*NPCI und DMAP berechnet (rot) und experimentell (blau). ....	36

<b>Abbildung 20.</b> IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von Mes*NPCI und DMAP berechnet (rot) und experimentell (blau). .....	37
<b>Abbildung 21.</b> Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von Mes*N( $\mu$ -P(Cl) $_2$ PMes* mit einem Äquivalent GaCl $_3$ . .....	39
<b>Abbildung 22.</b> Darstellung der Molekülstruktur von [CH $_3$ CN <i>t</i> -Bu][GaCl $_4$ ] im Kristall. ....	41
<b>Abbildung 23.</b> Darstellung der Molekülstruktur von [Mes*N(H)P(Cl) $_2$ ( <i>t</i> -Bu)][GaCl $_4$ ] im Kristall. ....	42
<b>Abbildung 24.</b> Darstellung der Molekülstruktur von Mes*N( $\mu$ -P(C $_6$ F $_5$ ) $_2$ PMes* im Kristall. ....	44
<b>Abbildung 25.</b> Darstellung der Molekülstruktur von [P(C $_6$ F $_5$ )( $\mu$ -PMes*)] $_2$ im Kristall. ....	46
<b>Abbildung 26.</b> Ramanspektrum von Mes*N( $\mu$ -P(C $_6$ F $_5$ ) $_2$ PMes* berechnet (rot) und experimentell (blau). .....	47
<b>Abbildung 27.</b> IR-Spektrum von Mes*N( $\mu$ -P(C $_6$ F $_5$ ) $_2$ PMes* berechnet (rot) und experimentell (blau). 47	
<b>Abbildung 28.</b> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Mes*N( $\mu$ -P(C $_6$ F $_5$ ) $_2$ PMes* .....	48
<b>Abbildung 29.</b> Zeitabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Zersetzung von Mes*N( $\mu$ -P(C $_6$ F $_5$ ) $_2$ PMes*. .....	49
<b>Abbildung 30.</b> Konzentrationsverlauf bei der Zersetzung von Mes*N( $\mu$ -P(C $_6$ F $_5$ ) $_2$ PMes* in Lösung. . 51	
<b>Abbildung 31.</b> Darstellung der Molekülstruktur von <b>29</b> im Kristall. ....	53
<b>Abbildung 32.</b> Berechnetes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von <b>29</b> . .....	54

## 6.2 Schemataverzeichnis

<b>Schema 1.</b> Monomer-Dimer-Gleichgewicht von Iminophosphanen. ....	3
<b>Schema 2.</b> Synthese von $[\text{CIP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ . ....	4
<b>Schema 3.</b> Syntheseroute von $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ zu $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ . ....	5
<b>Schema 4.</b> Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$ in Abhängigkeit des Lösungsmittels. ....	5
<b>Schema 5.</b> Vereinfachtes Reaktionsschema von $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ . ....	6
<b>Schema 6.</b> Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ unter Bildung der $\alpha$ - und $\beta$ -Käfigstruktur. ....	7
<b>Schema 7.</b> Reaktivität von $[\text{CIP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ . ....	8
<b>Schema 8.</b> Formaler Reaktionspfad der Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ mit DMAP. ....	9
<b>Schema 9.</b> Darstellung von $\text{Mes}^*\text{NPCl}$ . ....	11
<b>Schema 10.</b> Synthese von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{PPMes}^*$ . ....	14
<b>Schema 11.</b> Synthese von $[\text{Li}][\text{Mes}^*\text{NPPMes}^*]$ . ....	17
<b>Schema 12.</b> Darstellung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$ . ....	19
<b>Schema 13.</b> Isomerisierung von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$ zu $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ . ....	22
<b>Schema 14.</b> Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\text{PCl}_2)\text{PPMes}^*$ mit DMAP. ....	29
<b>Schema 15.</b> Formaler Reaktionspfad der Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ mit DMAP. ....	32
<b>Schema 16.</b> Vermutete Reaktion zwischen $\text{Mes}^*\text{NPCl}$ und DMAP. ....	33
<b>Schema 17.</b> Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ mit $\text{GaCl}_3$ . ....	38
<b>Schema 18.</b> Reaktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ mit $\text{AgC}_6\text{F}_5$ . ....	44
<b>Schema 19.</b> Gleichgewicht von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5))_2\text{PMes}^*$ in Lösung. ....	49
<b>Schema 20.</b> Reduktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ . ....	52
<b>Schema 21.</b> Formaler Reaktionspfad der Reduktion von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ . ....	55
<b>Schema 22.</b> Zusammenfassung der Reaktivität von $\text{Mes}^*\text{N}(\mu\text{-PCl})_2\text{PMes}^*$ . ....	57

## 6.3 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Kegelwinkel $\theta$ ausgewählter, sterisch anspruchsvoller Substituenten für die E–N- und E–P-Bindungslängen. <sup>[15,16]</sup> .....	3
<b>Tabelle 2:</b> Berechnete Freie Enthalpie und <sup>31</sup> P-NMR-Daten der Isomere von Mes*N(H)PPMes* .....	15
<b>Tabelle 3:</b> Dielektrizitätskonstanten ausgewählter Lösungsmittel bei Raumtemperatur. <sup>[39]</sup> .....	21
<b>Tabelle 4:</b> Berechnete Strukturen, relative Freie Enthalpien, <sup>31</sup> P-NMR-Verschiebungen und ausgewählte Bindungslängen von <b>22</b> . .....	35
<b>Tabelle 5:</b> Berechnete Strukturen, Freie Enthalpien und ausgewählte Bindungslängen von <b>23</b> <sup>+</sup> .....	39
<b>Tabelle 6:</b> Berechnete und experimentelle <sup>31</sup> P-NMR-Daten für <b>23</b> <sup>+</sup> .....	40
<b>Tabelle 7:</b> Berechnete <sup>31</sup> P-NMR-Daten mit unterschiedlichen Basisätzen für Mes*PP(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ). .....	50
<b>Tabelle 8:</b> Berechnete <sup>31</sup> P-NMR-Daten für <b>29</b> . .....	54
<b>Tabelle 9:</b> Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung. ....	59
<b>Tabelle 10:</b> Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen <b>9</b> •0.575(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) und <b>9</b> •3(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ). .....	73
<b>Tabelle 11:</b> Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen [ <b>24</b> ][GaCl <sub>4</sub> ] und [ <b>25</b> ][GaCl <sub>4</sub> ]•CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . .....	74
<b>Tabelle 12:</b> Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen <b>26</b> und <b>17</b> •PhF. ....	75
<b>Tabelle 13:</b> Daten zu der Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung <b>29</b> . .....	76

## 6.4 Literaturverzeichnis

- [1] I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *91*, 21–36.
- [2] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [3] 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, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013.
- [4] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 35–43.
- [5] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [6] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3692–3699.
- [7] J. Bresien, C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 12607–12615.
- [8] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568.
- [9] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6926–6930.
- [10] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [11] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [12] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.
- [13] T. Suhrbier, Synthese Und Charakterisierung von Chlorierten Triphosphazanen Bachelorarbeit, University of Rostock, **2016**.
- [14] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [15] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *1970*, 2183–2192.
- [16] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [17] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [18] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782.
- [19] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- [20] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalt. Trans.* **2009**, 9304.
- [21] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 154–155.
- [22] R. C. Smith, E. Urnéžius, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5296–5299.

- [23] K. Karaghiosoff, H.-W. Lerner, A. Wörner, N. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57 b*, 1027–1035.
- [24] A. Lorbach, A. Nadj, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sängler, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, et al., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1005–1017.
- [25] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570–571.
- [26] D. Gudat, M. Link, G. Schröder, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 59–65.
- [27] R. Blachnik, K. Hackmann, B. W. Tattershall, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1415–1427.
- [28] R. J. Davidson, J. J. Weigand, N. Burford, T. S. Cameron, A. Decken, U. Werner-Zwanziger, *Chem. Commun.* **2007**, 4671.
- [29] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2011**, *5*, 5784–5792.
- [30] H. Bladt, S. G. Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, S. Gonzalez Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, et al., *Chem. Commun.* **2009**, 6637–6639.
- [31] J. Bresien, K. Faust, C. Hering-Junghans, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1998–2007.
- [32] J. Bresien, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 18543–18546.
- [33] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544–545.
- [34] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1056–1057.
- [35] N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. Losier, T. M. Parks, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Vol 3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart [U.a.], **1996**.
- [36] S. Freeman, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 1399.
- [37] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc.* **1986**, 573, 1634–1636.
- [38] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* **1991**, *10*, 10–11.
- [39] W. M. Haynes, Ed. , *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Rota, **2013**.
- [40] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [41] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [42] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-2014: Program for the Solution of Crystal Structures*,

- University Of Göttingen, Göttingen, Germany, **2014**.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013: Program for the Solution of Crystal Structures*, University Of Göttingen, Göttingen, Germany, **2013**.
- [45] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University Of Göttingen, Göttingen, Germany, **2004**.
- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, et al., *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [49] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [50] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [51] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, **2008**, *724*, DOI 10.1063/1.1674902.
- [52] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [53] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [54] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214.
- [55] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168.
- [56] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [57] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.
- [58] J. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.
- [59] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.
- [60] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, **2001**, *22*, 976–984.
- [61] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.
- [62] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [63] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [64] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [65] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [66] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [67] C. J. Jameson, A. De Dios, A. Keith Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.

- [68] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2137–2144.
- [69] P. H. M. Budzelaar, *gNMR for Windows*, IvorySoft, **2006**.
- [70] *ACD/Spectrus Processor, Version 2015*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Canada, **2015**.
- [71] *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Bonn, Germany, **2014**.
- [72] *Persistence of Vision Raytracer, Version 3.7*, Persistence Of Vision Pty. Ltd., **2004**.
- [73] *OriginPro*, OriginLab, Northhampton, **2016**.

