

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zu $[P(\mu\text{-NTer})]_2$

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Chojetzki, Lukas, geb. am 21.10.1992 in Northeim

Rostock, 23.9.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis September 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Ronald Wustrack

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,

.....

Lukas Chojetzki

Danksagung

Zu allererst und ganz besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Ronald Wustrack bedanken, der mich in die Arbeitsweisen und die Thematiken meiner Masterarbeit eingeführt hat und für Fragen immer ein offenes Ohr hatte. Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. Axel Schulz, der mir dieses Thema und einen Platz im Arbeitskreis überhaupt erst zur Verfügung gestellt hat. Auch möchte ich meinen Laborkollegen Anne, Benny und Philip aus Labor 140 für die nette Atmosphäre und die kleinen Gefälligkeiten, aber auch für den täglichen gemeinsamen Gang zur Mensa, danken. Danken möchte ich auch allen übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die bei kleinen Problemen und Fragen immer hilfreiche Antworten parat hatten und mich so herzlich in den Arbeitskreis aufgenommen haben. Ein besonderer Dank geht hier an Dr. Alexander Villinger, der mir bei der Strukturaufklärung behilflich war. Ganz besonderer Dank gebührt natürlich auch meinen ganzen Kommilitonen. Durch euch wird jeder Ausflug und jedes Fest angenehm unterhaltsam. Besonders hervorheben möchte ich hier meine Freundin Carina, die mir die nötige Motivation zum Schreiben der Arbeit gab und auch sonst immer für mich da ist. Zu guter Letzt gebührt der größte Dank jedoch meinen Eltern, die mir das Studium überhaupt erst ermöglichten und mich auch bei allen anderen wichtigen Dingen im Leben unterstützen.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese des kinetisch stabilisierten Biradikaloids $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ und neuer Derivate desselben. Die so erhaltenen neuen Stoffe wurden durch analytische Methoden wie Kernspin-Resonanz-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Verwendet für die Derivatisierung wurden hierbei hauptsächlich organische Diene und Diyne, mit welchen sowohl eine [2+2]- als auch eine [2+4]-Cycloaddition an das Biradikaloid möglich ist.

Summary

This thesis is about the synthesis of the kinetic stabilized biradicaloid $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ and its derivatives. The so obtained new products were investigated by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray structure analysis. For the derivatization organic dienes and diynes were used in most cases, which are able to react in a [2+2]- as well as in a [2+4]-cycloaddition with the biradicaloid.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten	VII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
3 Ergebnisse und Diskussion.....	8
3.1 Das Biradikaloid und dessen Vorstufen	8
3.2 Aktivierung der Doppelbindung von Dimethylbutadien	12
3.3 Aktivierung der Doppelbindungen von 1,4-Cyclohexadien.....	15
3.4 Aktivierung der Dreifachbindungen von Diphenyldiacetylen.....	18
3.5 Versuchte Aktivierung von Stickstoff	21
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	22
5 Anhang	23
5.1 Arbeitstechnik	23
5.2 Analysemethoden	25
5.3 Darstellung der Verbindungen	26
5.3.1 Darstellung von 2,4,6-trimethylphenyl-magnesiumbromid (MesMgBr)	26
5.3.2 Darstellung von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)iodobenzen	27
5.3.3 Darstellung von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)azidobenzen.....	28
5.3.4 Darstellung von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin.....	29
5.3.5 Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino(dichloro)phosphan	30
5.3.6 Darstellung von 1,3-dichloro-2,4-bis[2,4-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo- 1,3diphospha-2,4-diazan.....	31
5.3.7 Darstellung von 1,3-dichloro-2,4-bis[2,4-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo- 1,3diphospha-2,4-diazan.....	32
5.3.8 Darstellung von [(TerNP) ₂ (C ₆ H ₁₀)]	33
5.3.9 Darstellung von [(TerNP) ₂ (C ₁₆ H ₁₀)]	34
5.3.10 Darstellung von [(TerNP) ₂ (C ₁₆ H ₁₀)]	35
5.3.11 Darstellung von [(TerNP) ₂ (C ₆ H ₈)]	36
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	37
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	38
5 Abbildungsverzeichnis	40
6 Literaturverzeichnis.....	41

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ber.	berechnet	<i>o</i>	<i>ortho</i>
theo.	theoretisch	<i>p</i>	<i>para</i>
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	ppm	<i>parts per million</i>
gef.	gefunden	q	Quartett (NMR)
IR	Infrarot	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<i>J</i>	Kopplungskonstante	Tab.	Tabelle
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	thf	Tetrahydrofuran
MHz	Megahertz	DBU	Diazabicycloundecen

Vom SI-System abweichende Einheiten

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

1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Einarbeitung in die Schlenktechnik und die Handhabung extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Substanzen unter Schutzatmosphäre. In diesem Rahmen sollte zunächst das P_2N_2 -Biradikaloid und davon ausgehend neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden und somit an die vorhergehenden Arbeiten von Alexander Hinz und Rene Kuzora angeknüpft werden. Ein besonderes Augenmerk sollte auf die Reaktionen mit konjugierten Dienen und Diinen geworfen werden. Hierbei galt es zum Beispiel herauszufinden, ob diese eine [2+2]- oder eine [2+4]-Cycloaddition mit dem Biradikaloid eingehen.

2 Einleitung

Biradikale sind extrem reaktive Substanzen, die durch das Vorhandensein von zwei unabhängig voneinander vorliegenden Radikalzentren gekennzeichnet sind. Da die Radikalzentren bei einem idealen Biradikal nicht in Wechselwirkung stehen (Definition nach IUPAC)^[1] und in entarteten zueinander orthogonalen Molekülorbitalen vorliegen, ergibt sich nach der Hund'schen Regel ein Triplettgrundzustand für diese Moleküle. Die Existenz solcher Biradikale wurde schon 1915 von Schlenk und Brauns als Intermediate bei Reaktionen untersucht.^[2] Durch ihre extreme Kurzlebigkeit können auch heute Biradikale häufig nur als Zwischenprodukte beobachtet werden.^{[3][4]}

Liegt das Biradikal in einem *open-shell*-Triplettzustand vor, ist es extrem reaktiv und kann mittels EPR-Spektroskopie detektiert werden. Treten Wechselwirkungen zwischen den Radikalzentren auf, stabilisiert sich das Molekül und ein Singulettzustand wird energetisch günstiger und liegt teilweise sogar niedriger als der Triplettzustand. Möglichkeiten zur Stabilisierung von Biradikalen ergeben sich durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Resten, die eine Bindungsausbildung sowie Dimerisierung verhindern können. Auch die Substitution der Kohlenstoffatome durch schwerere Hauptgruppenelemente verleiht Stabilität. Modifikationen wie diese führen meist zu einem geringeren Biradikalcharakter. Verliert ein Molekül bzw. besitzt von vornherein nur einen geringen Biradikalcharakter wird es nicht mehr als Biradikal, sondern passender als Biradikaloid bezeichnet werden.^{[5][6]} Auch anhand der Besetzungszahlen der HOMO und LUMOs lässt sich abschätzen wie stark der Biradikalcharakter eines Moleküls ist. Hierbei spricht eine kleine HOMO-LUMO-Lücke meist für einen höheren Biradikalcharakter.

In den letzten 20 Jahren wurden Biradikaloide in zunehmendem Maße auch isoliert und charakterisiert. Niecke *et al.* gelang die Synthese eines Phosphor-Kohlenstoffheterocyclus, dessen Radikalzentren am Kohlenstoff lokalisiert waren.^[7] Hierfür gaben sie ein Dichlorphosphaalken und *n*-BuLi als Base in einem äquimolaren Verhältnis bei -100 °C zusammen in einen Kolben und tauten dieses Gemisch langsam auf Raumtemperatur auf, um zum Biradikaloid zu gelangen (Abb. 1).

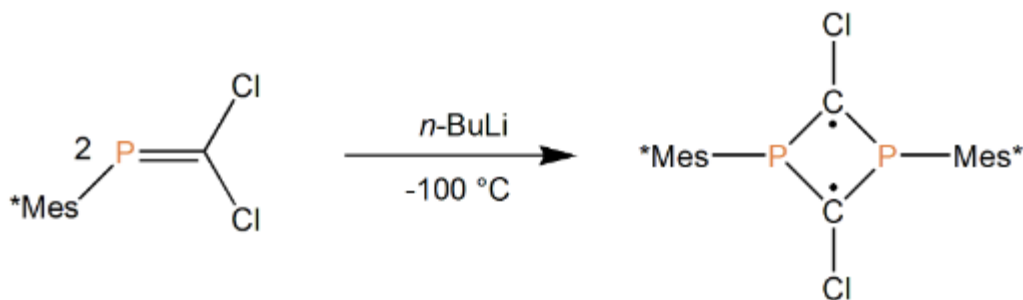


Abb. 1 Synthese des C_2P_2 -Biradikaloids nach Niecke *et al.*^[7]

Dieses Biradikaloid und auch die folgenden Beispiele können als isolobal substituierte Derivate des 1,3-Cyclobutandiyls aufgefasst werden. Diese sind die am intensivsten untersuchte Gruppe an Singulett-Biradikaloiden. Die Gruppen um Niecke und später auch Bertrand leisteten Pionierarbeit, was die Synthese und vor allem die Charakterisierung angeht. Dazu gehörten Untersuchungen bezüglich der Reaktivität und der Derivatisierung des P_2C_2 -Biradikaloids bzw. P_2B_2 -Biradikaloids (Abb. 2).^{[7][8]}

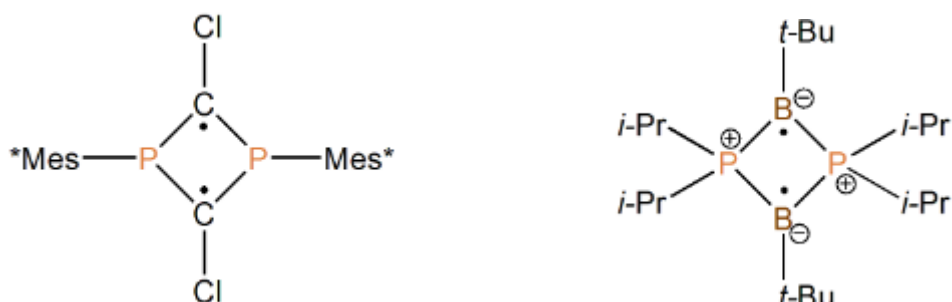


Abb. 2 Ausgewählte Cyclobutandiyle von Niecke *et al.* 1995 (l.) und von Bertrand *et al.* 2002(r.).^{[7][8]}

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich seit längerem speziell mit der Synthese und der Reaktivität von *cyclo*-Diphosphadiazanen. Hierbei wurden z.B. Reaktionen wie nukleophile Substitutionen mit Halogenen oder Pseudohalogen, Oxidationen mit Sauerstoff, Schwefel und Selen und Reaktionen mit Lewis-Säuren wie $GaCl_3$ und $AlCl_3$ durchgeführt (Abb. 3).

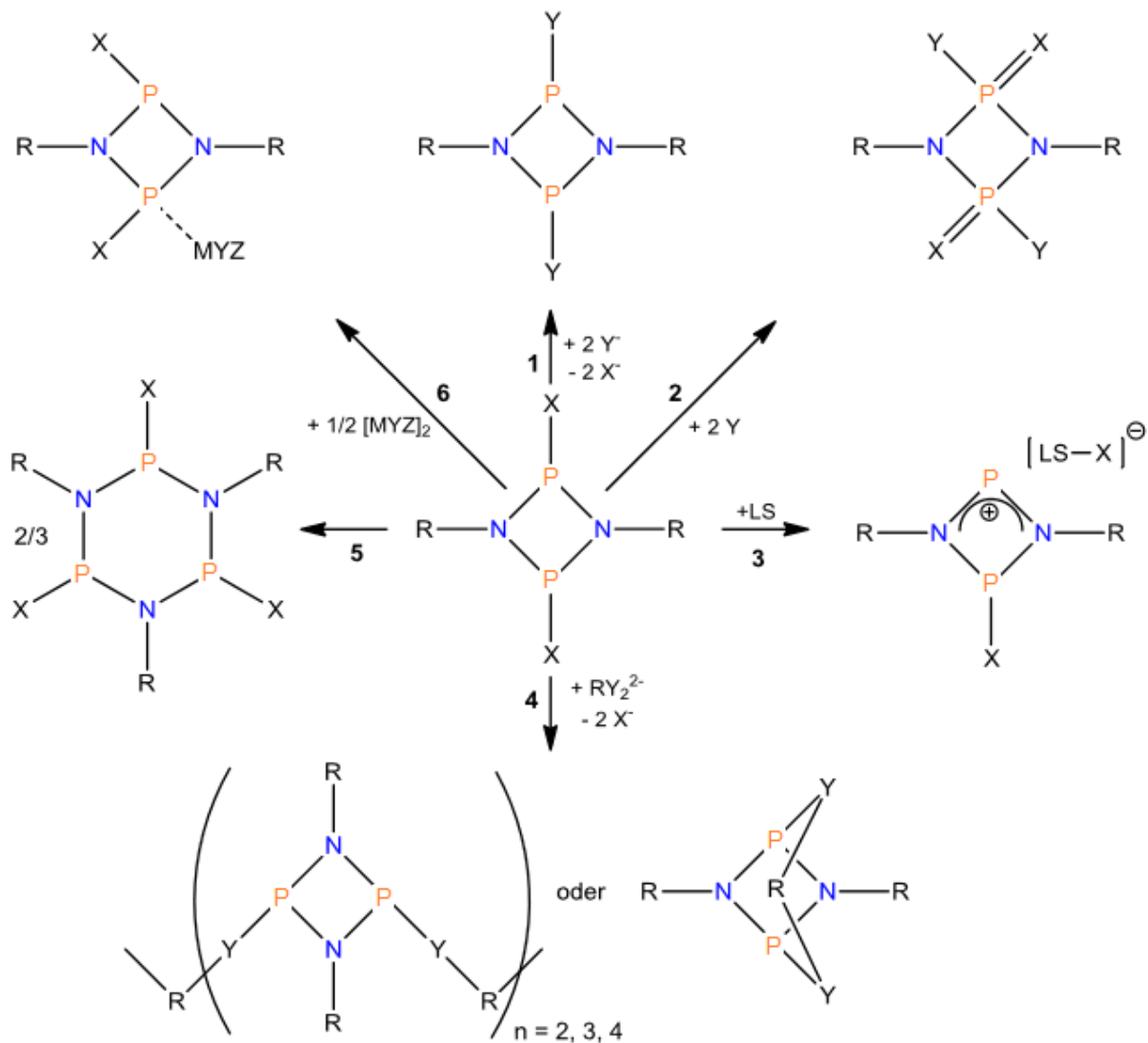


Abb. 3 Übersicht über die Chemie der *cyclo*-Diphosphadiazane (R=organischer Rest):**1.** Nukleophile Substitutionen (z.B. X = Halogen; Y = Halogen, Pseudohalogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aminogruppe), **2.** Oxidationen (z.B. X = Halogen oder org. Rest; Y=1/2 O₂, 1/8 S₈, 1/x Se_x), **3.** Reaktion mit Lewis-Säuren (z.B. X = Cl; LS = AlCl₃, GaCl₃), **4.** Intra- und intermolekulare Überbrückung des P₂N₂-Ringssystems (z.B. X = Halogen; RY₂ = difunktionale Amino-, Alkoxy-, Sulfidgruppe), **5.** Oligomerisation (z.B. Ringerweiterung durch Lewis-Säuren; X = Halogen oder org. Rest), **6.** Koordination von Übergangsmetallen (Vielfalt an möglichen Komplexen hier nicht darstellbar, Beispiel hier: X = org. Rest; M=Rh, Ir; Y = Cl; Z = COD).(modifiziert)^[12]

Das erste *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan wurde bereits 1894 von Schroeter und Michaelis synthetisiert.^[9] Sie erhielten die Verbindung durch die Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit einem Überschuss an PCl₃ (Abb. 4). Da sie nicht von der Bildung eines Heterocyclus ausgingen, postulierten sie die monomere Einheit C₆H₅N=P-Cl als Produkt, obwohl Molmassebestimmungen auf die Bildung des Dimers hinwiesen.

In den letzten Jahrzehnten wurden viele Untersuchungen hinsichtlich der cyclo-Diphosphadiazane durchgeführt. Diese beschäftigten sich zum Beispiel mit der *cis/trans*-Isomerie.^[25]

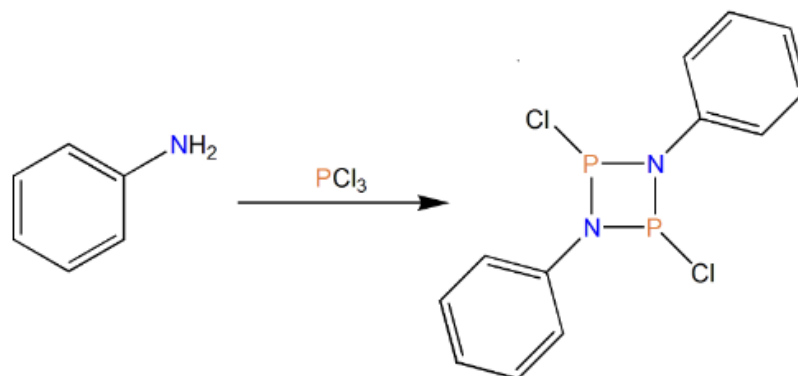


Abb. 4 Synthese des ersten Diphosphadiazans von Michaelis und Schroeter 1894.^[9]

Es lag nun nahe, die in unserem Arbeitskreis synthetisierten *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Reduktionsmitteln zu untersuchen. So konnte René Kuzora zunächst den P_2N_2 -Vierling mit Hypersilylsubstituenten mittels $[Cp_2Ti(btmsa)]$ reduzieren und das dabei intermediär entstehende Biradikaloid $[P(\mu-NHyp)]_2$ durch Abfangreaktionen nachweisen. Da der Terphenylrest einen größeren Kegelwinkel hat als der Hypersilylrest, wurde als nächstes der P_2N_2 -Vierling mit Terphenylsubstituenten mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt. Es gelang die Synthese, Isolierung und Charakterisierung eines stabilen P_2N_2 -Biradikaloids. Mit der Synthese des $[P(\mu-NTer)]_2$ gelang es erstmals, ein Biradikaloid zu isolieren, dessen Ringsystem ausschließlich aus Elementen der 5. Hauptgruppe besteht.^[10] Untersuchungen in der Variation des Substituenten am Stickstoff zeigten, dass je nach Größe und Art der sterischen organischen Gruppen an Stelle des isolierten Biradikaloids ein Dimerisierungsprodukt erhalten wird, welches in zwei verschiedenen Isomeren auftritt. Man unterscheidet zwischen dem α - Käfig und dem β - Käfig. (Abb. 5).^[11]

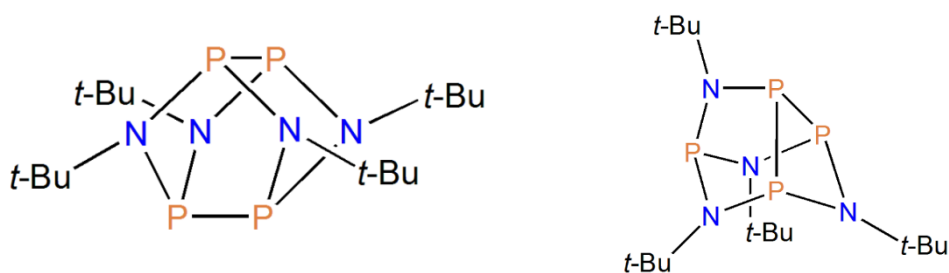


Abb. 5 Isomere des $P_4(Nt-Bu)_4$ -Käfigs (α -Isomer links; β -Isomer rechts).^[11]

Später gelang es Anne Rölke, auch das hypersilylsubstituierte Biradikaloid $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$ durch Reduktion von $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit aktiviertem Magnesium zu isolieren und charakterisieren.^[26] Diese kinetisch stabilisierten Biradikaloide lassen sich in relativ guten Ausbeuten erhalten und sich unter entsprechenden inerten Bedingungen gut handhaben. Sie eignen sich daher gut für Untersuchungen, welche in der Regel bei Intermediaten einer Reaktion nicht möglich wären.

Alexander Hinz hat zahlreiche Versuche hinsichtlich der Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen mit unterschiedlichen Pnictogen-Biradikaloiden durchgeführt, welche bis auf einige Ausnahmen meist zu einem [2+2]-Cycloadditionsprodukt führten.^[22] Einige dieser Reaktionen sind in (Abb. 6) aufgeführt.

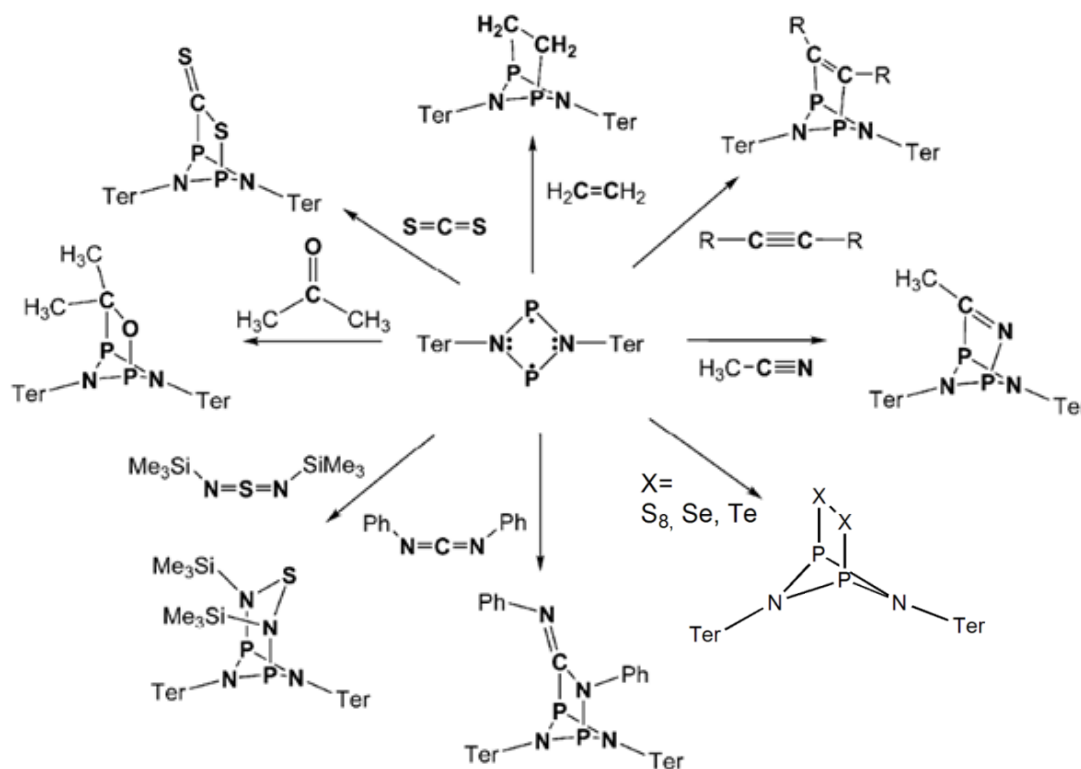


Abb. 6 Bereits durchgeführte Reaktionen zur Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen durch $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$.(modifiziert)^[22]

Auch die Reaktionen mit den schwereren Chalkogenen zeigten die Bildung eines Bicyclus durch Addition einer E_2 -Einheit ($E=S, Se, Te$) (Abb. 6). Eine Ausnahme hierbei stellt die Reaktion mit Sauerstoff dar. Dabei bildete sich kein Bicyclus sondern es erfolgte eine

Addition von zwei Sauerstoffatomen an ein Phosphoratom, was zu einem Molekül mit zwei unterschiedlich valenten Phosphoratomen führte.^[12]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Das Biradikaloid und dessen Vorstufen

Ausgangsstoff für die Synthese des späteren Biradikaloids ist das *cyclo*-Diphosphadiazan $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$, welches über zwei Stufen aus Terphenylamin und PCl_3 hergestellt wird. Um das Terphenylamin zu erhalten, wird ausgehend vom Mesitylbromid mit Magnesiumspänen eine Grignard-Verbindung hergestellt, welche dann mit einem 1,3-Dichlorbenzen/*n*-BuLi-Gemisch und anschließend mit Iod zu Terphenyliodid reagiert. Dieses wird mittels Tosylazid in Terphenylazid überführt und daraufhin mit LiAlH_4 zum Terphenylamin reduziert. Wird ein primäres Amin nun mit PCl_3 und einer geeigneten Base umgesetzt, bildet sich je nach verwendetem organischem Rest das Dichloraminophosphan oder direkt der P_2N_2 -Vierring. Dieser Vierring mit Terphenylsubstituenten kann durch die Wahl eines geeigneten Reduktionsmittels, wie Magnesium, einfach in das Biradikaloid überführt werden.

Die gesamte, über mehrere Stufen gehende, Synthese des Biradikaloids wurde modifiziert nach der Vorschrift von Fabian Reiß, Axel Schulz, Alexander Villinger und Nico Weding durchgeführt.^[13]

Die einzelnen Schritte wurden teilweise modifiziert und führten so z.B. zu verkürzten Reaktions- und Aufarbeitungszeiten. Außerdem gab es mittlerweile in der Arbeitsgruppe Änderungen dieser Vorschriften, die mündlich übermittelt wurden. Deshalb soll im Folgenden noch einmal auf die einzelnen Syntheseschritte und die dabei auftretenden Probleme eingegangen werden.

Zuerst wurde das Terphenyliodid hergestellt (Abb. 7). Bei der Zugabe der Mesityl-Grignard-Lösung konnte an Synthesezeit gespart werden, wenn diese direkt aus dem Reaktionskolben über eine Teflonkanüle portionsweise zu dem 1,3-Dichlorbenzen gegeben wird. Ein Zeitraum von etwa 30 Minuten hat sich hier als sinnvoll herausgestellt.

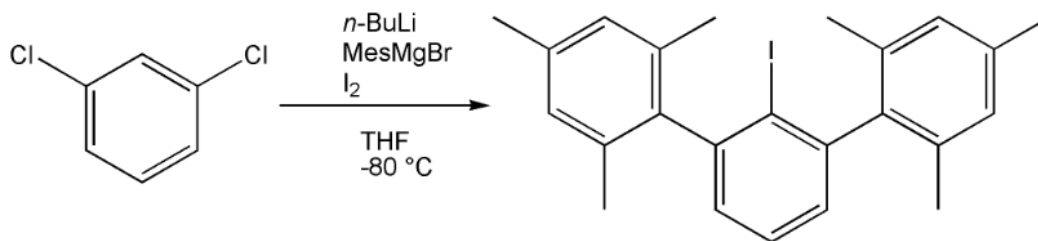


Abb. 7 Synthese des Terphenyliodids.

Nach erfolgter Iodierung und Entfernen des Lösungsmittels konnte durch Waschen des Rohproduktes mit kaltem Ethanol vor der Vakuumdestillation ein Großteil der Verunreinigungen entfernt werden. So konnte die Aufarbeitungszeit deutlich verringert werden (Abb. 7).

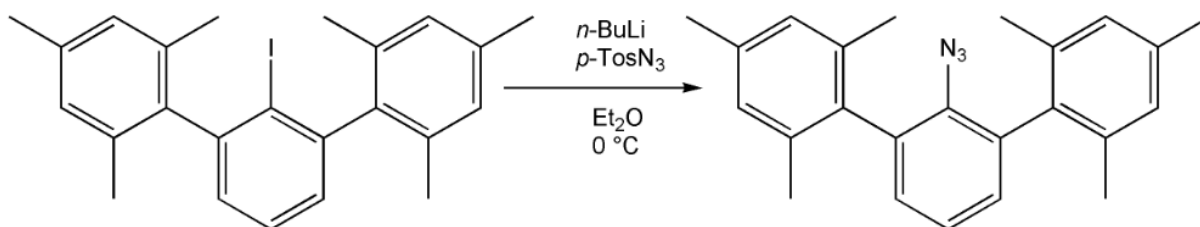


Abb. 8 Synthese des Terphenylazids.

Anschließend wurde aus dem Iodid das Azid und daraus das Amin hergestellt (Abb. 8/9). Hierbei wurden keine Modifikationen an den bekannten Synthesewegen vorgenommen.

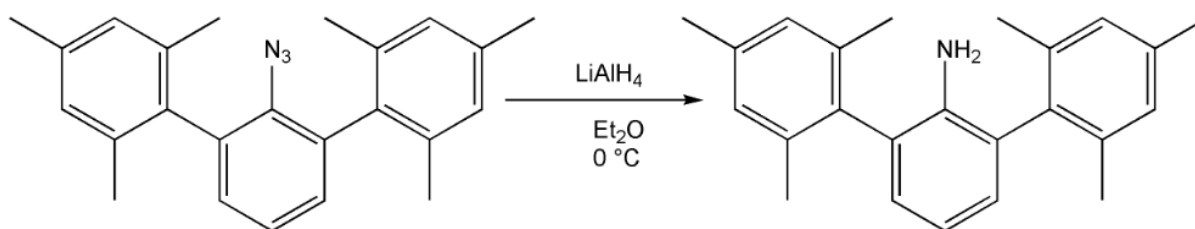


Abb. 9 Synthese des Terphenylamins.

Wie geschrieben, wird das Terphenylamin nun in Gegenwart einer Base mit PCl_3 zum TerNHPCl_2 umgesetzt. Anfänglich wurde $n\text{-BuLi}$ als Base verwendet, was jedoch durch die fehlende Selektivität der Reaktion zu einem sehr unsauberen Produktgemisch geführt hat. Das

unsaubere Aminodichlorphosphan konnte auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nur geringfügig und unter großen Ausbeuteverlusten gereinigt werden.

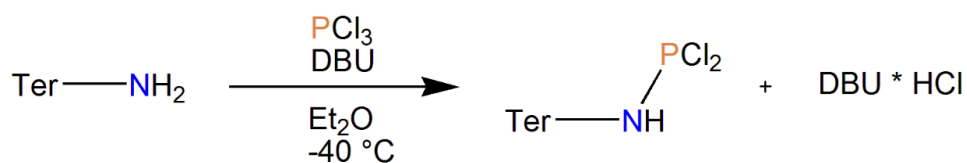


Abb. 10 Synthese des Dichloroaminiphosphans.

Es wurde daher eine mildere Base für die Reaktion verwendet. DBU ist eine aus der Literatur bekannte Alternative für die Bildung des Aminophosphans aus Terphenylamin und PCl_3 (Abb. 10).^[13] Die Änderung der Base führte zu einem deutlich saubereren Produkt in sehr guten Ausbeuten.

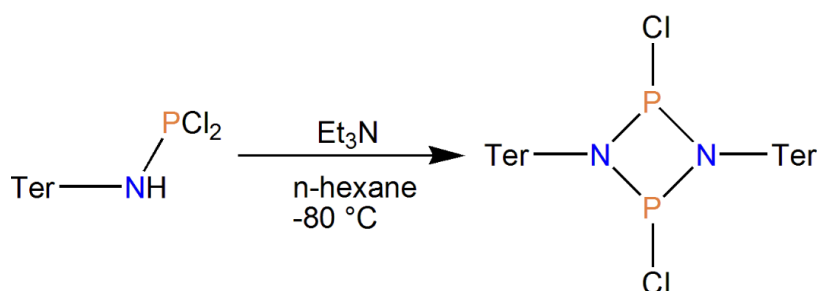


Abb. 11 Dimerisierung zum Diphosphadiazan.

Im nächsten Schritt wird durch Dimerisierung aus dem Aminophosphan unter Verwendung von Triethylamin als Base das Diphosphadiazan hergestellt (Abb. 11). Da als Nebenprodukt $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ entsteht, von welchem das Diphosphadiazan abgetrennt werden muss, wurde letzteres mit *n*-Hexan extrahiert. Hierbei kam es anfangs zu großen Ausbeuteverlusten, da das Dimer mit zwei Terphenylresten deutlich schlechter in *n*-Hexan löslich ist als das Monomer mit nur einem Terphenylrest. Da bekannt war, dass sich das Diphosphadiazan jedoch sehr gut in aromatischen Lösungsmitteln aufnehmen lässt, wurde ein Lösungsmittelwechsel zu Benzen für die Extraktion vorgenommen. Dieser war jedoch nicht erfolgreich, da sich beim Lösen eine gelartige Flüssigkeit bildete, welche nicht mehr filtrierbar war. Für die Extraktion wurde daher wieder *n*-Hexan verwendet, wobei der Extraktionsvorgang fünf- bis sechsmal wiederholt wurde um den Ausbeuteverlust zu minimieren. Durch Umkristallisieren aus möglichst wenig Dichlormethan konnte dann das $[\text{ClP}(\mu\text{-N-Ter})_2]_2$ sauber erhalten werden.

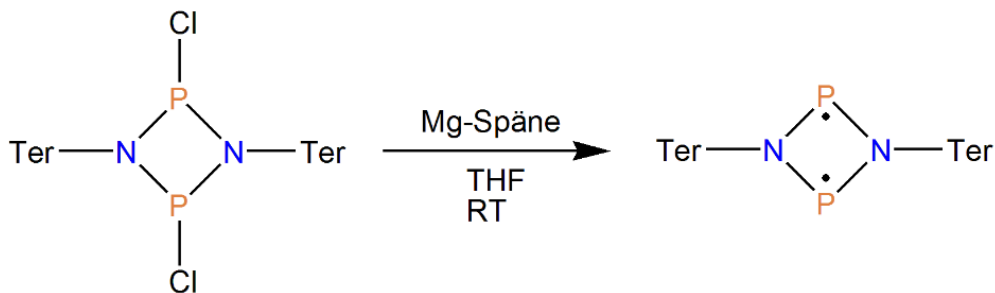


Abb. 12 Reduktion zum Biradikaloid.

Für die Reduktion zum Biradikaloid wurden unter Argon gelagerte Magnesiumspäne verwendet (Abb. 12). Eine mechanische Aktivierung, wie Rene Kuzora in seiner Dissertation beschrieb, war nicht notwendig.^[12] Es wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2]$ und ein Überschuss an Magnesium in der Glovebox in einen Schlenkkolben gefüllt und dann THF als Lösungsmittel dazugegeben. Nach 30-60 Minuten begann sich die Suspension orange zu färben. Die Farbe intensivierte sich langsam (24 Stunden). Durch Extrahieren mit Benzen und Filtrieren der Suspension konnte nach dem Einengen der Lösung das Biradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2]$ bei 5 °C als oranger Feststoff erhalten werden. Mehrere Kristallisationsversuche und auch Lösungsmittelwechsel erwiesen sich als ungeeignet, da anscheinend die geringen Verunreinigungen, die durch das Lösungsmittel und auch das häufige Öffnen und Filtrieren eingetragen wurden, ausreichten, um die Kristallisation zu behindern und so nur zur Verunreinigung des Stoffes führten.

3.2 Aktivierung der Doppelbindung von Dimethylbutadien

Da bereits viele Derivate hinsichtlich der Aktivierung von Doppelbindungen mit dem Biradikaloid $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ bekannt sind, galt es diese noch durch weitere Verbindungsklassen zu vervollständigen. Die Doppelbindungssysteme aus den bisher bekannten Arbeiten von René Kuzora und Alexander Hinz reagierten hauptsächlich in einer [2+2]-Cycloaddition mit dem Biradikaloid.^{[12][18]} Eine Ausnahme bildet hier das Schwefeldiimid, welches in einer [2+4]-Cycloaddition mit dem Biradikaloid reagiert.^[12] Es stellte sich daher die Frage, wie das Biradikaloid mit einem konjugierten Doppelbindungssystem reagiert bzw. ob sich ein [2+2]- oder [2+4]-Cycloadditionsprodukt bildet (Abb. 13).

Das Biradikaloid wurde bei Raumtemperatur in Benzen gelöst und Dimethylbutadien über eine Mikroliterspritze zugegeben. Die einfache stöchiometrische Umsetzung bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen zeigte anfangs keine sichtbare Veränderung der Lösung. Erst nach mehreren Tagen war eine Aufhellung der vorher orangen Lösung zu sehen.

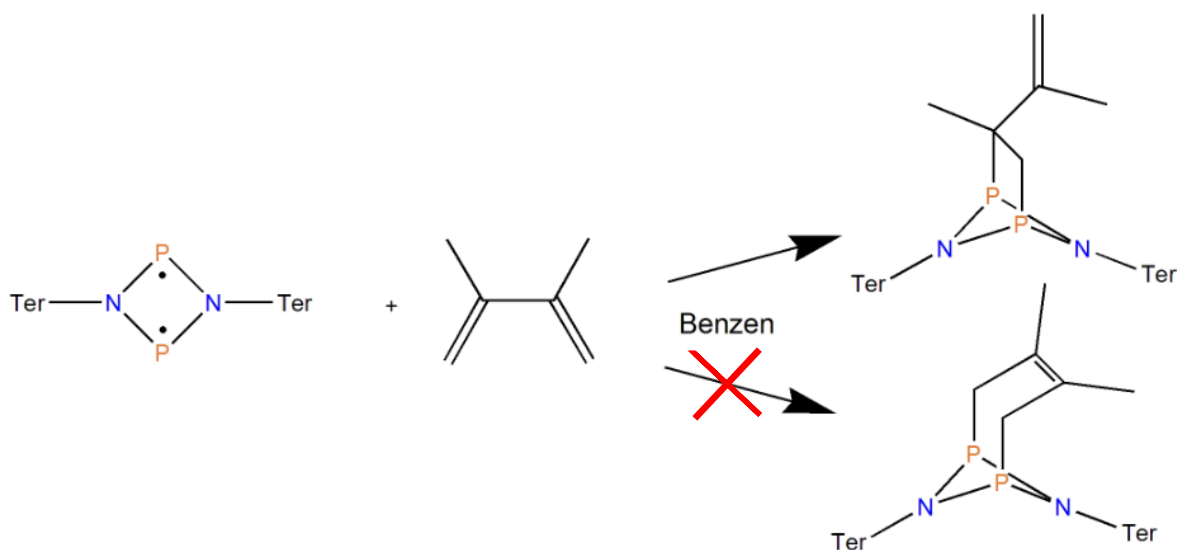


Abb. 13 Mögliche Reaktionen des Biradikaloids mit Dimethylbutadien.

Die Reaktionsverfolgung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie (Abb. 14) zeigte ein auftretendes doppeltes Duplett bei 233.6 bzw. 230.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PP}} = 7.26$ Hz. Der Bereich dieser Werte für die chemische Verschiebung ist typisch für [2+2]-Cycloadditionen an das Biradikaloid. Des Weiteren sprechen diese eindeutig für eine asymmetrische Addition. Wenn eine symmetrische [2+4]-Cycloaddition erfolgt wäre, würde durch die chemisch äquivalenten Phosphoratome ein Singulett im Spektrum auftreten.

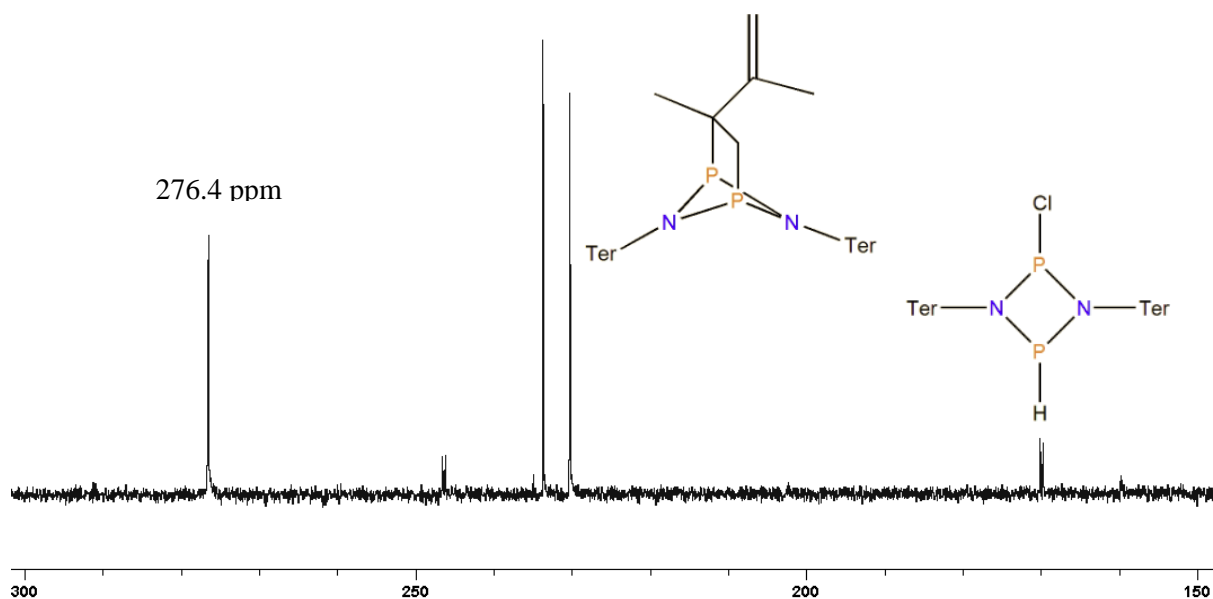


Abb. 14 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach drei Wochen.

Im Laufe der Reaktionsverfolgung war eine langsame Abnahme für das Signal des Biradikaloids bei 276 ppm und eine Zunahme der Signale des Produktes zu erkennen. Trotzdem war auch nach langer Reaktionszeit (2-3 Wochen) keine vollständige Umsetzung des Biradikaloids zu beobachten. Die kleinen erkennbaren Signale bei 170 bzw. 247 ppm sind ebenfalls doppelte Dupletts, die einer Verunreinigung zugeordnet werden konnten. Hierbei handelt es sich um ein HCl-Additionsprodukt, welches gelegentlich in kleinen Mengen anfällt. Die Intensität dieser Signale nahm jedoch nicht im Laufe der Reaktion zu, sodass diese schon vor Beginn der Reaktion vorhanden gewesen oder direkt bei Zugabe des Lösungsmittels entstanden sein müssen. Unklar ist ob HCl in geringen Mengen aus der Schlenkanlage, dem Lösungsmittel oder durch eventuell nicht vollständig abgetrenntes und somit mitgeschlepptes $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ kommt. Diese Verunreinigung tritt auch teilweise bei der Synthese des Biradikaloids auf, lässt sich jedoch in der Regel durch Kristallisieren des Produktes entfernen. Diese Beobachtung hatte auch Alexander Hinz in seinen Arbeiten gemacht.

Versuche, das Produkt zu kristallisieren waren bisher nicht erfolgreich. Obwohl diese schon von 30 mg auf etwa 100 mg erhöht wurde, könnte das Kristallisationsproblem einer zu kleinen gewählten Ansatzmenge geschuldet sein. Ein weiteres Problem könnte die unvollständige Umsetzung darstellen, sodass sich die beiden nebeneinander vorliegenden Stoffe beim Kristallisationsprozess behindern. Es müssten also noch weitere Versuche mit größerem Ansatz und eventuell verändertem Lösungsmittel durchgeführt werden, um

Kristalle für die weitere Analytik zu erhalten. Vergleiche der ^{31}P -NMR-Verschiebungen mit berechneten Werten (DFT-Rechnungen) zeigten eine gute Übereinstimmung.

3.3 Aktivierung der Doppelbindungen von 1,4-Cyclohexadien

Da 1,4-Cyclohexadien bereits bekannt dafür ist, von Radikalen und Biradikalen dehydriert zu werden.^{[14][15]} und somit auch als Radikalfänger eingesetzt werden kann, stellte sich hier die Frage, ob dieses auch für stark kinetisch stabilisierte Biradikaloide wie das $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ gilt (Abb. 15). Hierfür wurde das Biradikaloid unter inerten Bedingungen direkt in Cyclohexadien gelöst, um zusätzliche Einwirkungen zu vermeiden. Nichtlösliche Bestandteile wurden über eine Schlenkfritte abfiltriert. Bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur war ein Aufhellen der Lösung zu erkennen.

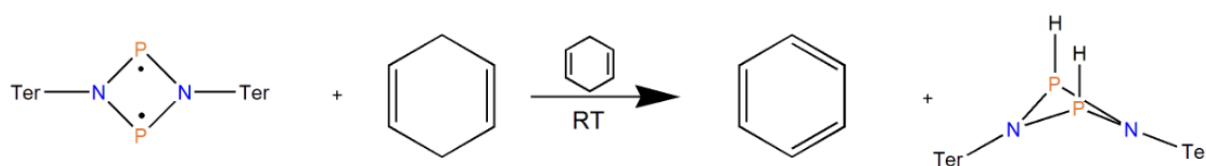


Abb. 15 Mögliche Reaktion des Biradikaloids mit 1,4-Cyclohexadien (tritt nicht ein).

Auch die Reaktionsverfolgung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte eine vollständige Umsetzung schon nach wenigen Minuten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte ein Singulett bei 236.1 ppm. Somit konnte klar gezeigt werden, dass die hydrierte Verbindung $[\text{HP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$, welche ein Singulett bei 194 ppm aufweist, nicht entstanden ist.^[16] Das Biradikaloid dehydrierte folglich nicht das 1,4-Cyclohexadien sondern aktivierte dessen Doppelbindung in Form einer [2+2]-Cycloaddition.(Abb. 16)

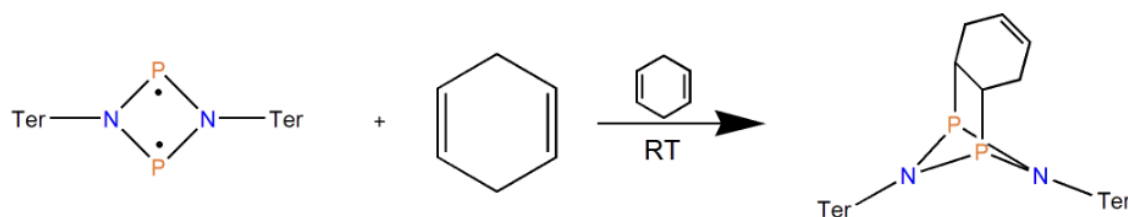


Abb. 16 Reaktion des Biradikaloids mit Cyclohexadien in einer [2+2]-Cycloaddition.

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte das Ergebnis der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Es zeigte sich, dass das Produkt als Solvat mit 1.5 Äquivalenten Cyclohexadien pro Molekül in einer triklinen Zelle auskristallisiert. Die Kristalle, die bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und vorherigem Einengen der Reaktionslösung erhalten wurden, schienen jedoch nicht bei Raumtemperatur stabil zu sein und verloren daher schnell an Kristallinität, was zu entsprechend ungenauen

Daten führte. Die Tieftemperaturmessung der Kristalle ergab einen deutlich besseren Datensatz. So konnte gezeigt werden, dass die Bindung der überbrückenden Kohlenstoffatome mit $C49-C54 = 1.530(6) \text{ \AA}$ im typischen Bereich für eine C–C-Einfachbindung liegt ($\sum r_{\text{kov}}(\text{C–C}) = 1.50 \text{ \AA}$). Auch die Bindungen zwischen Phosphor und Kohlenstoff sind mit $P1-C49 = 1.890(4) \text{ \AA}$ und $P2-C54 = 1.910(4) \text{ \AA}$ im Bereich einer Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ \AA}$). Die P–N-Bindungen liegen im Bereich von $1.727(3)$ - $1.788(3) \text{ \AA}$ und somit ebenfalls im Rahmen der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.820 \text{ \AA}$) (Abb. 17).^[17]

Des Weiteren ist erkennbar, dass der P_2N_2 -Ring eine gewinkelte und nicht mehr planare Form aufweist.

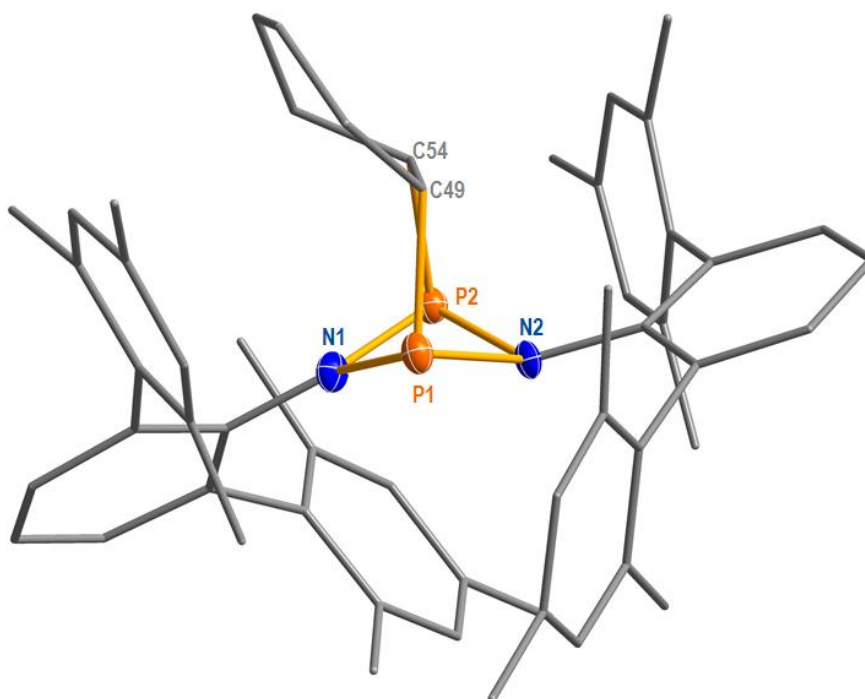


Abb. 17 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur nach der Addition von 1,4-Cyclohexadien an das Biradikaloid. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome sind nicht dargestellt)

DFT-Rechnungen für die Reaktionen zum hydrierten Biradikaloid bzw. zum [2+2] Additionsprodukt ergaben einen energetischen Unterschied von $16.691 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu Gunsten des $[\text{HP}(\mu\text{-Nter})_2]$. Obwohl die theoretische Berechnung die hydrierte Form als energetisch günstiger beschreibt, wurde nur das Additionsprodukt erhalten. Zu beachten ist, dass die Berechnungen nur für einzelne Moleküle in der Gasphase gelten. Effekte wie die freiwerdende Gitterenergie beim Kristallisieren wurden somit nicht berücksichtigt. Da die

Differenz von etwa $17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ recht gering ist, kann die Bildung des Additionsproduktes durch kinetische Effekte erklärt werden. Auch nach längerer Zeit, in Cyclohexadien gelöst, verändert bzw. zersetzt sich das Produkt nicht und scheint auch unter inerten Standardbedingungen stabil zu sein.

3.4 Aktivierung der Dreifachbindungen von Diphenyldiacetylen

Anknüpfend an die Aktivierung von Doppelbindungen, wurden auch Versuche hinsichtlich Dreifachbindungen durchgeführt. Gewählt wurde hierbei ein konjugiertes Diin. Auf Grund des nicht allzu großen sterischen Anspruchs schien das 1,4-Diphenylbutandiin dafür geeignet. Auch hier bestand wieder die Möglichkeit einer einfachen [2+2]-Cycloaddition an eine der beiden Dreifachbindungen oder aber einer [2+4]-Cycloaddition. Rein formal wäre auch eine Addition von zwei $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ an das Diin denkbar, welche aus sterischen Gründen jedoch eher unwahrscheinlich erschien. Die beiden Stoffe, $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ und Diphenyldiacetylen, wurden als Feststoff in einem Schlenkkolben zusammengegeben und dann in Benzen gelöst. Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels war eine Entfärbung der Reaktionslösung zu erkennen (Abb. 18).

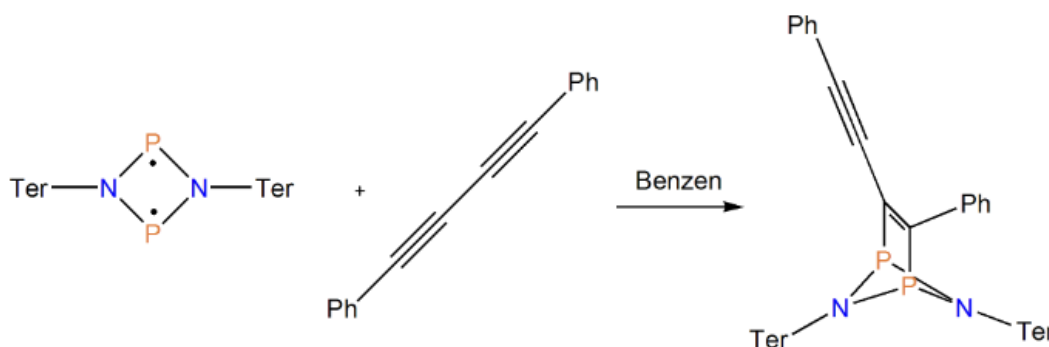


Abb. 18 Reaktion des Biradikaloids mit Diphenyldiacetylen in einer [2+2]-Cycloaddition.

Laut ^{31}P -NMR-Spektrum verlief die Reaktion vollständig und innerhalb weniger Minuten ab. Das Signal des Biradikaloids bei 276 ppm war verschwunden und dafür traten zwei neue Signale auf. Interessant war, dass das Spektrum nach vier Tagen nicht nur ein, sondern zwei Produkte aufwies. Beide zeichnen sich durch je zwei Dupletts aus (Abb. 19).

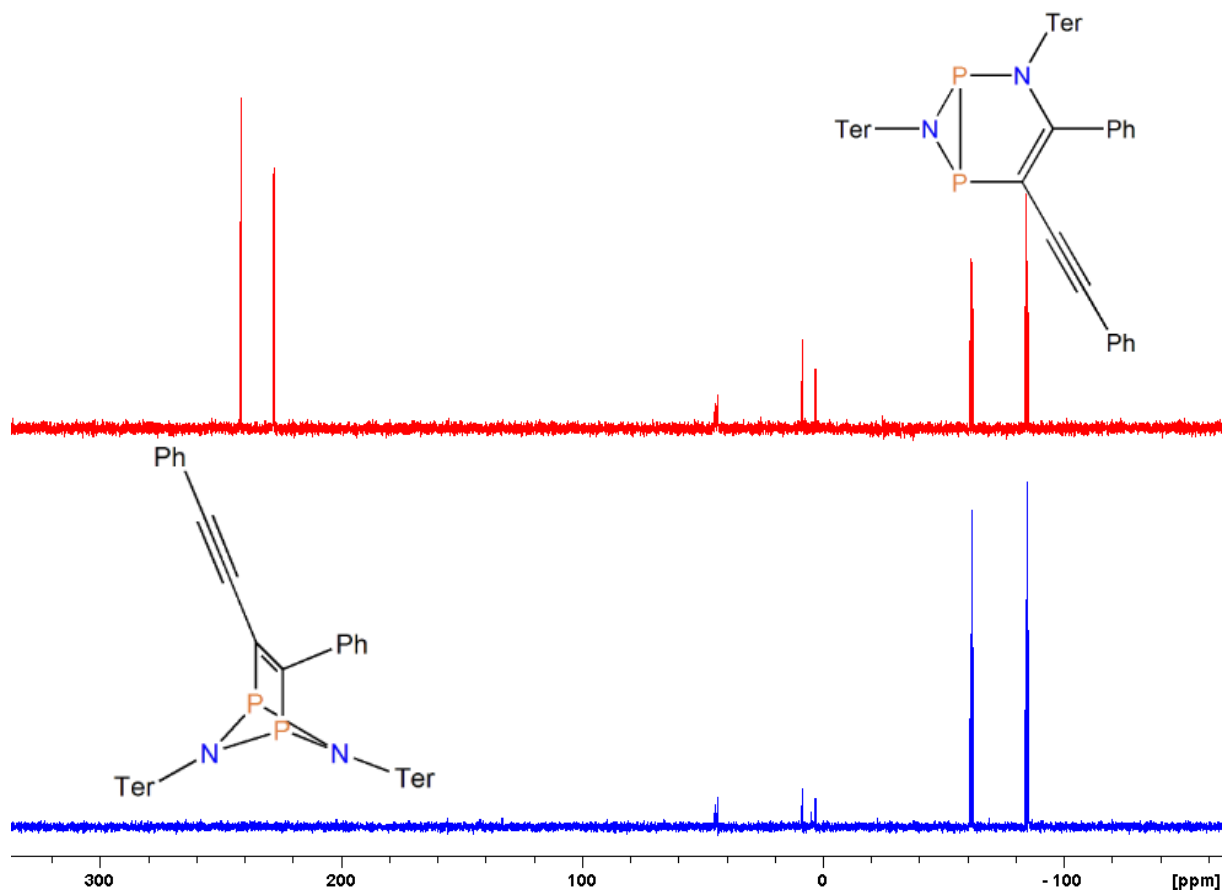


Abb. 19 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach vier Tagen (rot) und nach zwei Wochen (blau).

Weitere Spektren, die in Abständen von mehreren Tagen gemessen wurden, zeigten eine Intensitätsabnahme des [2+2]-Cycloadditionsproduktes und eine Zunahme beim Umlagerungsprodukt, sodass von einer langsamen Umlagerung ausgegangen werden kann. Die Umlagerung war nach etwa zwei Wochen vollständig (Abb. 20).

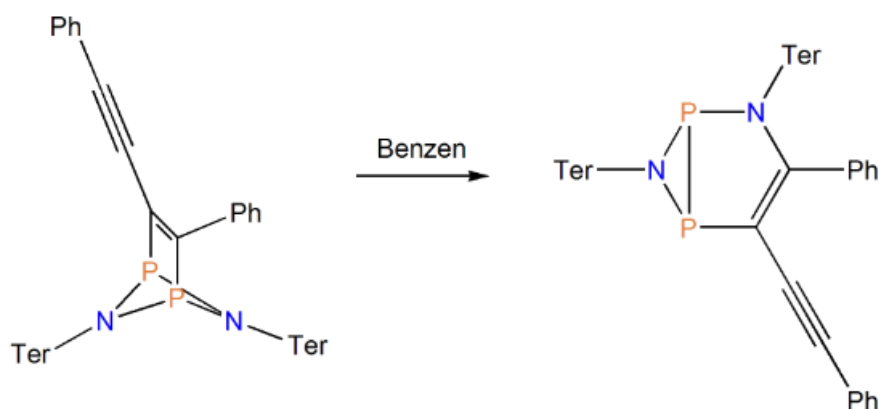


Abb. 20 Umlagerung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts zum P_2N -Heterocyclus.

Die Signale des Additionsproduktes liegen bei 241.5 und 227.8 ppm und weisen jeweils eine ^2J -Kopplung von 10.13 Hz auf. Die Signale des Umlagerungsproduktes treten deutlich weiter hochfeldverschoben bei -61.8 und -84.7 ppm auf und besitzen eine ^1J -Kopplung von 109.27 Hz. Auch Alexander Hinz berichtete im Rahmen seiner Dissertation von solch einer Umlagerung bei der Verwendung von Schwefel-substituierten Alkinen in Kombination mit dem Biradikaloid.^[18]

Kristalle, welche für weitere Analytik benötigt werden, waren bisher sowohl durch einfaches Einengen der Lösung als auch durch Wechsel des Lösungsmittels noch nicht erhältlich.

Die Reaktion schien jedoch nach der Auswertung der bisherigen Analytik analog zu den Reaktionen mit einfachen Alkinen abzulaufen.^[18] Der Vergleich der experimentell erhaltenen ^{31}P -NMR-Verschiebungen, mit den über DFT-Rechnungen ermittelten Werten, zeigte wie auch beim Alken ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

3.5 Versuchte Aktivierung von Stickstoff

Des Weiteren wurde versucht, die Dreifachbindung von elementarem Stickstoff unter hohem Druck und geringfügig erhöhten Temperaturen zu aktivieren. Da bereits bekannt ist, dass das Biradikaloid effektiv Dreifachbindungen aktivieren kann sollte dieses auch in Hinsicht auf die extrem stabile Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs getestet werden. Sollte dieses möglich sein, wäre es eine sehr interessante alternative Methode zu den gängigen Aktivierungsmethoden. Ein Beispiel wäre die Verwendung von eisenhaltigen Katalysatoren bei hohen Drücken und Temperaturen, wie sie im Haber-Bosch-Verfahren Anwendung finden.

Für den Versuch wurde ein Autoklav mit einem Volumen von etwa 5 mL verwendet. In diesem Autoklaven wurde in einem ausgeheizten NMR-Röhrchen eine kleine Menge Biradikaloid platziert und der Autoklav anschließend an einer Stahlschlenkanlage mit etwa 70 bar Stickstoff befüllt. Problematisch bei der Durchführung war jedoch, dass der verwendete Stickstoff trotz einer Reinheit von 99.999% noch ausreichend Verunreinigungen wie O₂ oder H₂O enthält, dass das Biradikaloid mit diesen bevorzugt abreagiert. Bedingt durch die extrem hohe Molaremasse des Biradikaloids, von fast einem Kilogramm pro Mol, müssten größere Mengen eingesetzt werden oder die Reinheit des Stickstoffs erhöht werden, um die Verunreinigungen vernachlässigen zu können.

Allgemein hat sich gezeigt, dass größere Ansätze für Reaktionen besser geeignet sind als kleine. Zum einen lassen sich die Produkte dann besser kristallisieren, zum anderen haben eventuell vorhandene Verunreinigungen eine geringere Gewichtung, da diese nur mit einem kleineren Anteil des Biradikaloids abreagieren. So wurden mit Ansätzen oberhalb von 120 mg verwendetem Biradikaloid deutlich bessere Ergebnisse erzielt als mit kleinen Testansätzen, in welchen ca. 30 mg verwendet wurden. Diese eigneten sich durch die Möglichkeit, ³¹P-NMR-Spektren aufnehmen zu können jedoch, um NMR-Daten zu erhalten und so die Signale der Reaktionsprodukte mit bereits vorhandenen Daten vergleichen zu können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob bzw. wie das kinetisch stabilisierte Biradikaloid $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit konjugierten Alkinen und Alkenen reagiert und ob es sich hinsichtlich eines bekannten Radikalfängers wie Cyclohexadien wie ein „normales“ Radikal verhält.

Bei den Reaktionen mit dem Alkin und Alken konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass es in beiden Fällen zu einer [2+2]-Cycloaddition an das Biradikaloid kommt. Eine [2+4]-Cycloaddition, welche nach den Beschaffenheiten der Moleküle ebenfalls möglich gewesen wäre, konnte ausgeschlossen werden. Unterstützt werden konnten diese Befunde durch DFT-Berechnungen.

Im Fall des verwendeten Dialkins kam es nach der Addition noch zu einer Umlagerung zu einem [3,5]-Bicyclus. Diese Art von Umlagerung war bereits aus vorhergehenden Arbeiten von Alexander Hinz bekannt, der in diesem Zusammenhang schwefelsubstituierte Alkine verwendete.^[18]

Bei der Reaktion des Biradikaloids mit 1,4-Cyclohexadien konnte gezeigt werden, dass es zu keiner Dehydrierung, sondern ebenfalls zu einer [2+2]-Cycloaddition kommt.

Die Arbeitsweise betreffend hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist, größere Mengen des Biradikaloids einzusetzen, da so die Kristallisation der Produkte verbessert wird und auch Verunreinigungen weniger ins Gewicht fallen.

In Zukunft sollten folglich die Reaktionen, bei denen noch keine umfangreiche Analytik möglich war, in größeren Ansätzen wiederholt werden. Des Weiteren sollten weitere Stoffklassen hinsichtlich ihrer Reaktivität zum Biradikaloid untersucht werden, um dieses sehr umfangreiche Themengebiet stetig zu vervollständigen. Besonders interessant wäre hier die Aktivierung stabilerer Mehrfachbindungen, wie die des molekularen Stickstoffs.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

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

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und, wenn nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 1)^[23]. Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[24] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzen (C_6H_6), Diethylether und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 1: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
1,3-Dichlorbenzen	ABCR, Merck	keine
Bromesitylen	ABCR	keine
Mg-Spähne	Aldrich	keine
Dimethylbutadien	Aldrich	NaBH ₄
Diphenyldiacetylen	chemPUR	evakuiert
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich	keine
Tosylazid	synthetisiert	keine
Phosphortrichlorid	Altbestand	getrocknet/entgast
Triethylamin	Altbestand	getrocknet/entgast
Diazabicycloundecen	Altbestand	Na/destilliert
Magnesiumsulfat	Grüssing	keine
1,4-Cyclohexadien	Aldrich	MgSO ₄
Stickstoff (5.0 300bar)	Linde	keine
Natriumsulfit	VWR	keine
Ethanol	Altbestand	Na/destilliert
Iod	Altbestand	keine
Natriumhydroxid	VWR	Keine
Lithiumaluminiumhydrid	ABCR	keine

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)^[19] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)^[20] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[21] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

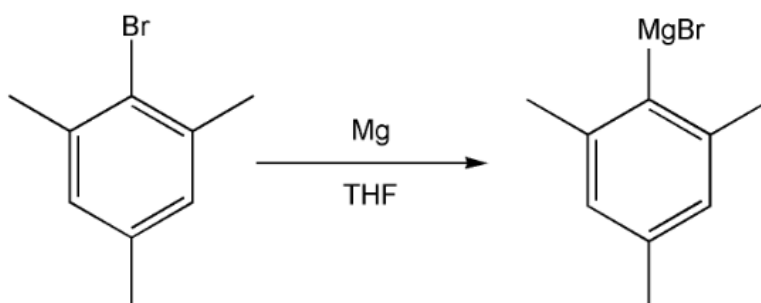
¹³C-, ³¹P-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹³C-NMR: d₆-C₆D₆: 128.4 ppm, CD₂Cl₂: 54.0 ppm; ¹H-NMR: C₆D₆: 7.16 ppm, d₆-DMSO: 2.5 ppm.

DFT-Berechnungen

Alle theoretischen Daten wurden am Venus-Rechencluster mit Gaussian unter der Verwendung des Datensatzes (# pbe1pbe/6-31g(d,p) berechnet.

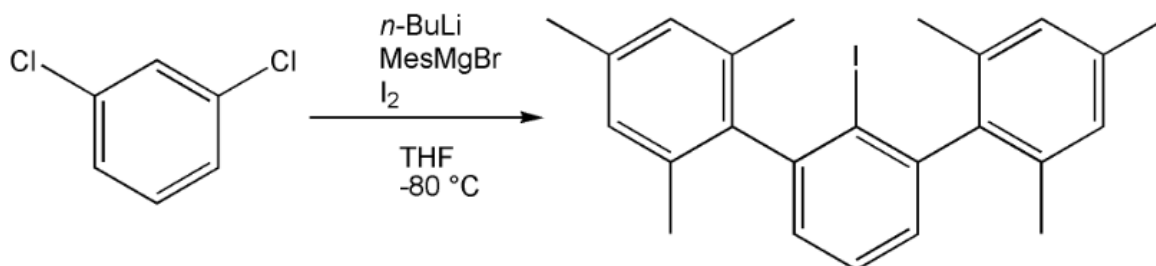
5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von 2,4,6-trimethylphenyl-magnesiumbromid (MesMgBr)



39.8 g Mesitylbromid (0.2 mol) wird mit 70 mL THF in einen Tropftrichter gegeben. 5.35 g Mg-Späne (0.22 mol) werden in einem 500 mL Dreihalskolben abgewogen. 130 mL THF werden zu den Spänen gegeben und die Mesitylbromid-Lösung unter Rühren über 30 Minuten zu der Suspension getropft. Die bräunliche Suspension wird für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht.

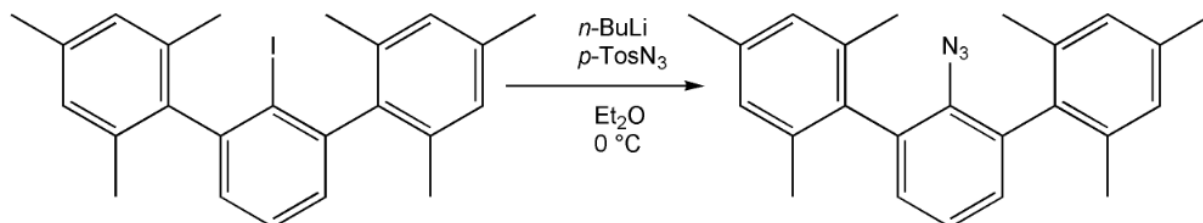
5.3.2 Darstellung von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)iodobenzen



11.76 g 1,3-Dichlorbenzen (0.08 mol) werden in einem 1 L Dreihalskolben in 250 mL THF gelöst. Anschließend werden 33.1 mL $n\text{-BuLi}$ (2.5M, 0.083 mol) über eine Einwegspritze bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über 30 Minuten zu getropft. Die farblose Suspension wird für weitere 90 Minuten bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend wird die bräunliche Suspension aus dem vorherigen Schritt über eine Teflonkanüle bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Stunde zugegeben. Die entstandene Lösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Zu der bräunlichen Lösung wird dann portionsweise bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 30.46 g Iod (0.12 mol) als Feststoff hinzugegeben. Die rotbraune Suspension wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 350 mL einer wässrigen Lösung von 15.76 g NaSO_3 (0.125 mol) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase werden dreimal mit je 100 mL Diethylether ausgeschüttelt und die organischen Phasen vereinigt. Die organische Phase wird für eine Stunde über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer so weit wie möglich eingengt. Der erhaltene gelbbraune Feststoff wird mit 100 mL Ethanol gewaschen und über eine G4 Fritte abgesaugt. Der fast farblose Feststoff wird an der Schlenkanlage für zwei Stunden und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar destilliert. Hierfür wird das Vakuum über ein Knie und einen Stickstoff gekühlten Kolben angelegt. Anschließend wird der Feststoff nochmal in 40 mL Ethanol unter Rückfluss erhitzt und erneut mittels einer G4 Fritte filtriert. Das restliche Ethanol wird an der Schlenkanlage im Vakuum entfernt.

$^1\text{H NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 2.33 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 6.95 (s, 4H, $m\text{-CH-Mes}$), 7.06 (d, 2H, $m\text{-CH}$), 7.48 (t, 1H, $p\text{-CH}$).

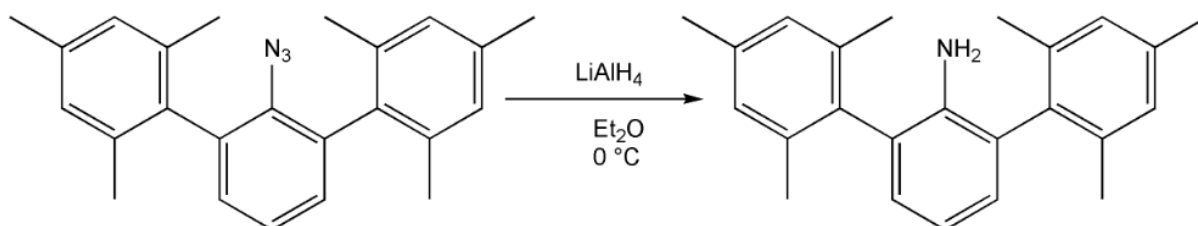
5.3.3 Darstellung von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)azidobenzen



17,67 g 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)azidobenzen (0.04 mol) werden in 330 mL Diethylether aufgeschlämmt und 16 mL *n*-BuLi (2.5M, 0.04 mol) bei 0 °C über eine Stunde zugetropft. Anschließend werden 9.9 g *p*-Toluolsulfonylazid (0.04 mol) über 15 Minuten bei gleicher Temperatur zugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zu der gelblichen Lösung werden 150 mL einer wässrigen 0.05 M NaOH hinzugefügt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase abermals mit 150 mL der NaOH gewaschen. Die wässrigen Phasen werden vereint und dreimal mit jeweils 70 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden für mehrere Stunden über NaSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird die Lösung am Rotationsverdampfer so weit wie möglich eingeeengt. Der feste Rückstand wird zum Entfernen von Lösungsmittelresten für eine weitere Stunde im Vakuum getrocknet. Der gelbliche Feststoff wird aus wenig Diethylether umkristallisiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Nach dem Trocknen verbleiben 10 g (28.15 mmol) eines leicht gelblichen Feststoffes.

¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 2.03 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.31 (s, 6H, *p*-CH₃), 6.94 (s, 4H, *m*-CH-Mes), 7.04 (d, 2H, *m*-CH), 7.27 (m, 1H, *p*-CH).

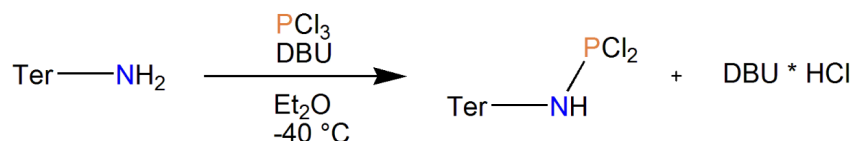
5.3.4 Darstellung von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin



6.45 g (18.16 mmol) von 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)azidobenzene werden in 180 mL Diethylether gelöst und die Lösung tropfenweise über eine Teflonkanüle zu einer Suspension von 3.85 g LiAlH₄ (101.44 mmol) in 500 mL Diethylether bei -60 °C gegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird auf 0 °C abgekühlt und 150 mL einer wässrigen NaOH Lösung (0.05 M) werden zugetropft. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird dreimal mit jeweils 100 mL der NaOH Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung soweit es geht am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der erhaltene leicht gelbliche Feststoff wird mit möglichst wenig *n*-Hexan umkristallisiert. (5 °C) Aus der Mutterlauge kann eine weitere Fraktion erhalten werden. Es wurden 4.5 g (13.67 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.

¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 2.02 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.30 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.13 (s, 2H, NH), 6.80-6.91 (m, 3H, *p*/*m*-CH), 6.95 (s, 4H, *m*-CH-Mes).

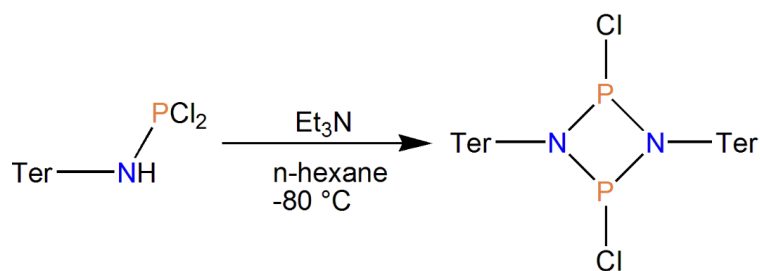
5.3.5 Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino(dichloro)phosphan



3.23 g 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (9.81 mmol) werden in 100 ml Diethylether gelöst und 2 g PCl_3 (14.56 mmol) bei -40°C über 5 Minuten zugetropft. Zu der farblosen Lösung werden anschließend bei gleicher Temperatur 1.49 g DBU (9.79 mmol) über 10 Minuten zugetropft. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel und restliche eventuelle flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff mit 50 mL *n*-Hexan mehrfach durch Rückkondensieren und Filtrieren durch eine Schlenkfritte extrahiert. Wenn noch Hydrochlorid nachfällt ist, wird dieses im Wärmebad gealtert und erneut über eine Schlenkfritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum mit einem warmen Wasserbad entfernt.

^1H NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.02$ (s, 12H, *o*- CH_3), 2.33 (s, 6H, *p*- CH_3), 5.22 (s, 1H, NH), 6.98 (s, 4H, *m*-Mes), 7.04 (d, 2H, *m*-CH), 7.19 (m, 1H, *p*-CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = 159.4$ (s).

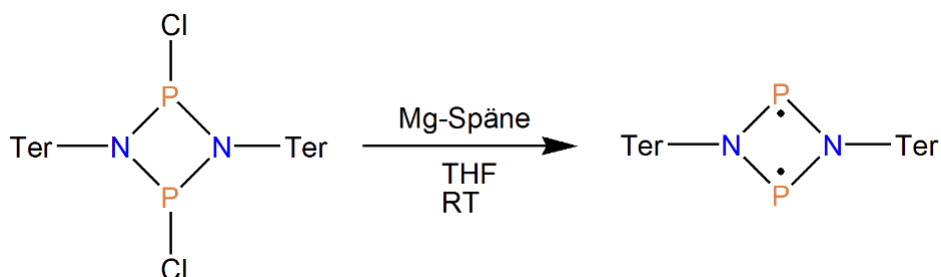
5.3.6 Darstellung von 1,3-dichloro-2,4-bis[2,4-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3diphospha-2,4-diazan



1.61 g [2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino(dichloro)phosphan (3.62 mmol) werden in 50 mL *n*-Hexan gelöst. Zu der farblosen Lösung werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 0.566 g Triethylamin (6.32 mmol) in 10 mL *n*-Hexan getropft. Die resultierende farblose Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand mit 50 mL *n*-Hexan mehrfach durch Rückkondensieren und Filtrieren über eine G4-Schlenkfritte extrahiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff aus möglichst wenig Dichlormethan bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

^1H NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.83$ (d, 12H, $^7\text{J}(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 1.7\text{ Hz}$, *trans*, *o*- CH_3), 1.89 (s, 12H, *cis*, *o*- CH_3), 2.34 (s, 6H, *cis*, *p*- CH_3), 2.45 (s, 6H, *trans*, *p*- CH_3), 6.72 – 6.85 (m, 6H, *cis/trans*), 7.00 (m, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6\text{ Hz}$, *cis*, *p*-CH), 7.06 (t, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.76\text{ Hz}$, *trans*, *p*-CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = 226.8$ (s, *cis*), $\delta = 263.49$ (s, *trans*).

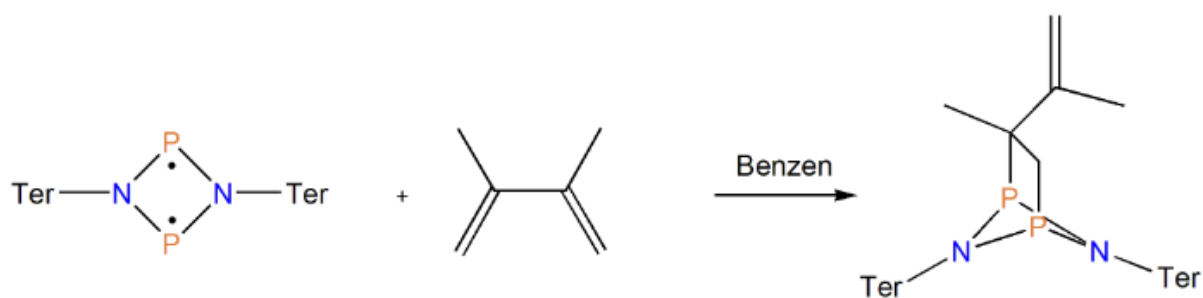
5.3.7 Darstellung von 1,3-dichloro-2,4-bis[2,4-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3diphospha-2,4-diazan



0.786 g 1,3-dichloro-2,4-bis[2,4-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3diphospha-2,4-diazan (0.96 mmol) und 0,243 g Magnesium (10 mmol) werden in der Glovebox zusammen in einen Schlenkkolben gegeben. Anschließend werden 15 mL THF zugegeben. Die anfangs farblose Suspension wird bei Raumtemperatur einen Tag gerührt. Im Laufe der Reaktion wird diese zu einer kräftig orangen Suspension. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der orange Rückstand mit 10 mL Benzen extrahiert und die Suspension über eine G4-Fritte filtriert. Die orange Lösung wird bei 50 °C eingengt, bis die Kristallisation einsetzt und über Nacht bei 5 °C im Kühlschrank gelagert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und kann für weitere Fraktionen verwendet werden. Man erhält je nach Anzahl der Fraktionen etwa 0.5 g (0.67 mmol) eines orangen Feststoffes.

^1H NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta=2.03$ (s, 12H, *o*- CH_3), 2.28 (s, 6H, *p*- CH_3), 6.73 (s, 4H, *m*-Mes), 6.89 (m, 2H, *m*-CH), 7.16 (m, 1H, *p*-CH).. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = 276.4$ (s).

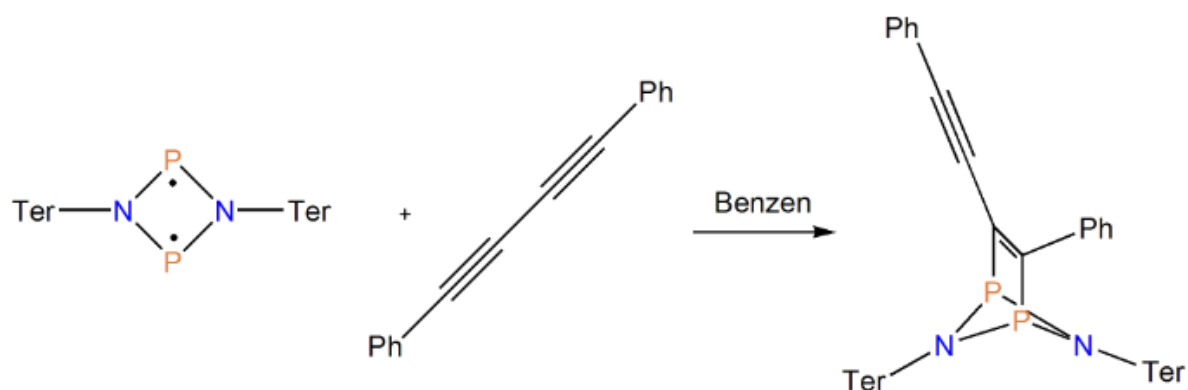
5.3.8 Darstellung von $[(\text{TerNP})_2(\text{C}_6\text{H}_{10})]$



95 mg $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (0.13 mmol) werden in 4 mL Benzen gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 10.42 mg Dimethylbutadien (0.13 mmol) mit einer Mikroliterspritze getropft. Die Färbung der Lösung bleibt auch nach mehreren Tagen noch erhalten. Eine Reaktionsverfolgung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt eine langsame und unvollständige Umsetzung über 3 Wochen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = 233.6$ (d, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 7.26$ Hz), 230.2 (d, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 7.26$ Hz).

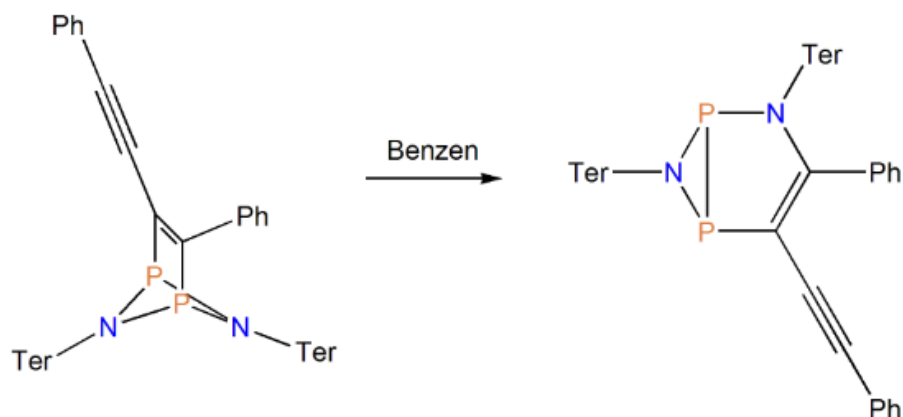
5.3.9 Darstellung von $[(\text{TerNP})_2(\text{C}_{16}\text{H}_{10})]$



88.7 mg $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (0.12 mmol) und 24.7 mg Diphenylacetylen (0.12 mmol) werden zusammen in einen Schlenkkolben gegeben und in 2 mL Benzen gelöst. Die anfänglich orange Lösung wird über mehrere Stunden kräftig gelb. Verfolgung der Reaktion über ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung eines [2+2]-Cycloadditionproduktes und eines Umlagerungsproduktes (siehe 5.3.10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = 241.5$ (d, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 10.13$ Hz), 227.8 (d, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 10.13$ Hz).

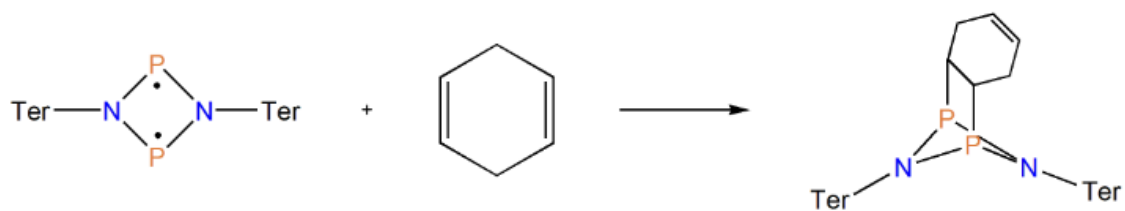
5.3.10 Darstellung von $[(\text{TerNP})_2(\text{C}_{16}\text{H}_{10})]$



Das Produkt aus (5.3.9) wird in Benzen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es wird eine Reaktionsverfolgung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie vorgenommen. Diese zeigt eine quantitative Umsetzung nach etwa 2 Wochen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = -61.8$ (d, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 109.27$ Hz), -84.7 (d, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 109.27$ Hz).

5.3.11 Darstellung von $[(\text{TerNP})_2(\text{C}_6\text{H}_8)]$



160 mg $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ (0.21 mmol) werden in 1 mL 1,4-Cyclohexadien bei 50 °C gelöst. Da sich der Feststoff nicht vollständig löst, werden weitere 0.5 mL Benzen dazugegeben. Der restliche immer noch unlösliche Rückstand wird über eine G4-Fritte abfiltriert. Die klare orange Lösung verfärbt sich innerhalb weniger Minuten zu blass gelb. Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt eine vollständige Umsetzung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz) $\delta = 236.1$ (s).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 2: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindung **5.3.11**.

3	
Chem. Formel	C ₅₄ H ₅₈ N ₂ P ₂ ·(C ₆ H ₈)
M [g mol ⁻¹]	917.15
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.0166(10)
<i>b</i> [Å]	12.0610(7)
<i>c</i> [Å]	18.8757(12)
α [°]	91.975(3)
β [°]	97.797(3)
γ [°]	107.840(4)
<i>V</i> [Å ³]	2571.7(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.184
μ [mm ⁻¹]	0.13
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123
Gesammelte Reflexe	7674
Unabhängige Reflexe	7674
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5309
<i>R</i> _{int.}	0.088
<i>F</i> (000)	984
<i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.070
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.161
GooF	1.035
Parameter	636

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 1. Nummerierungsschema von 5.3.11.

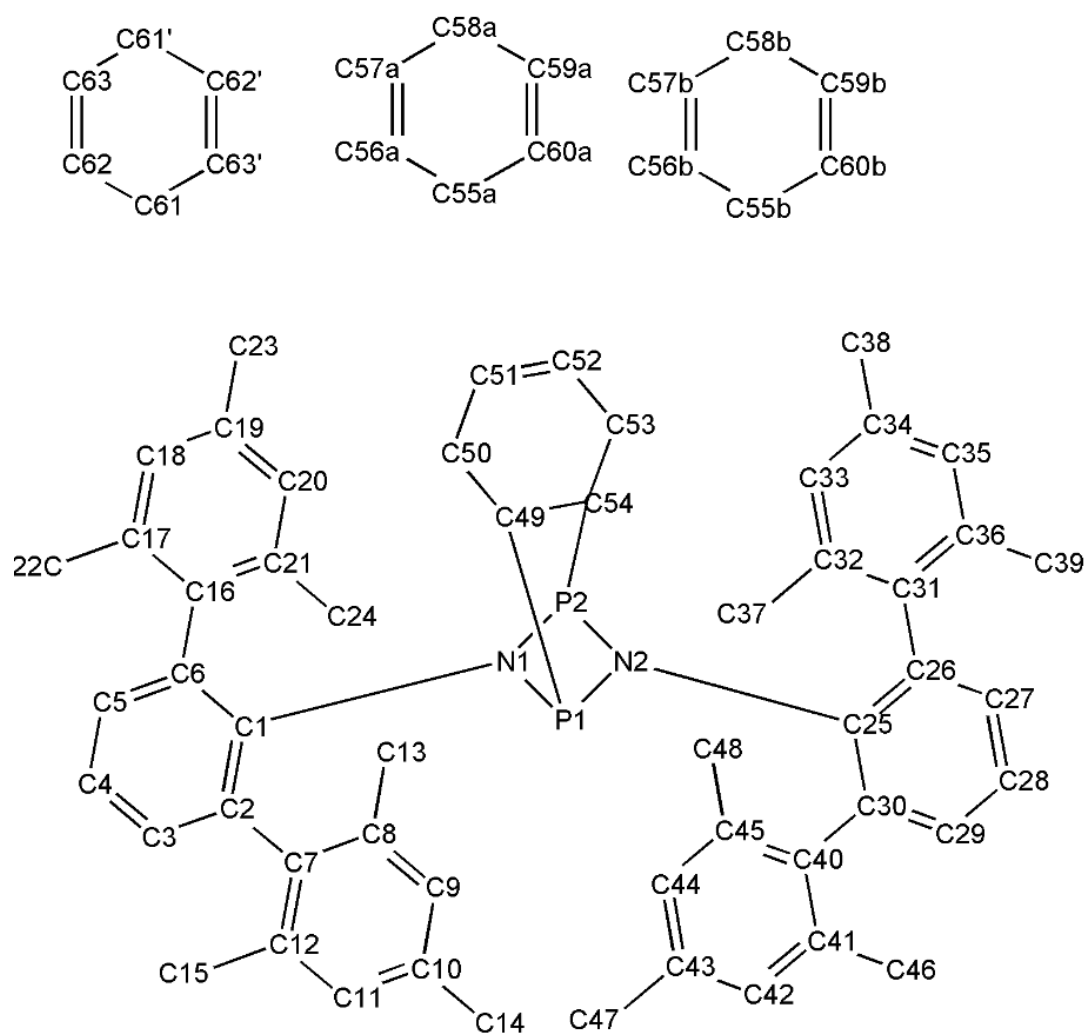


Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **5.3.11**.

P1–N1	1.727(3)	C49–C50	1.529(5)	C57a–C58a	1.405(2)
P1–N2	1.788(3)	C49–C54	1.530(6)	C58a–C59a	1.388(1)
P1–C49	1.890(4)	C50–C51	1.475(6)	C59a–C60a	1.337(2)
P1–P2	2.5288(2)	C51–C52	1.330(7)	C55b–C56b	1.433(2)
P2–N1	1.738(3)	C52–C53	1.511(6)	C55b–C60b	1.453(2)
P2–N2	1.762(3)	C53–C54	1.517(5)	C56b–C57b	1.342(2)
P2–C54	1.910(4)	C55a–C56a	1.428(2)	C57b–C58b	1.405(2)
N1–C1	1.410(5)	C55a–C60a	1.453(2)	C58b–C59b	1.389(1)
N2–C25	1.410(5)	C56a–C57a	1.346(2)	C59b–C60b	1.337(2)
C61–C62	1.479(6)	N1–P1–P2	43.30(11)	C1–N1–P1	133.9(3)
C61–C63'	1.462(6)	N2–P1–P2	44.17(9)	C1–N1–P2	132.2(3)
C62–C63	1.322(6)	C49–P1–P2	74.44(12)	P1–N1–P2	93.73(15)
C63–C61'	1.462(6)	N1–P2–N2	80.80(14)	C25–N2–P2	128.8(3)
C61'–C62'	1.479(6)	N1–P2–C54	91.28(16)	C25–N2–P1	122.5(2)
C62'–C63'	1.322(6)	N2–P2–C54	94.24(15)	P2–N2–P1	90.82(13)
N1–P1–N2	80.36(14)	N1–P2–P1	42.97(10)		
N1–P1–C49	96.01(16)	N2–P2–P1	45.00(10)		
N2–P1–C49	89.02(15)	C54–P2–P1	74.48(12)		

Symmetry code: (') -x, -y+2, -z+1

5 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Synthese des C ₂ P ₂ -Biradikaloids nach Niecke <i>et al.</i> ^[7]	3
Abb. 2 Ausgewählte Cyclobutandiyle von Niecke <i>et al.</i> 1995 (l.) und von Bertrand <i>et al.</i> 2002(r.) ^{[7][8]}	3
Abb. 3 Übersicht über die Chemie der <i>cyclo</i> -Diphosphadiazane.....	4
Abb. 4 Synthese des ersten Diphosphadiazans von Michaelis und Schroeter 1894. ^[9]	5
Abb. 5 Isomere des P ₄ (N <i>t</i> -Bu) ₄ -Käfigs (α-Isomer links; β-Isomer rechts). ^[11]	5
Abb. 6 Bereits durchgeführte Reaktionen zur Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen durch [P(μ-N <i>T</i> er)] ₂ .(modifiziert) ^[22]	6
Abb. 7 Synthese des Terphenyliodids.	9
Abb. 8 Synthese des Terphenylazids.	9
Abb. 9 Synthese des Terphenylamins.	9
Abb. 10 Synthese des Dichloroaminiphosphans.	10
Abb. 11 Dimerisierung zum Diphosphadiazan.....	10
Abb. 12 Reduktion zum Biradikaloid.	11
Abb. 13 Mögliche Reaktionen des Biradikaloids mit Dimethylbutadien.....	12
Abb. 14 ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 3 Wochen.	13
Abb. 15 Mögliche Reaktion des Biradikaloids mit 1,4-Cyclohexadien (tritt nicht ein).	15
Abb. 16 Reaktion des Biradikaloids mit Cyclohexadien in einer [2+2]-Cycloaddition.	15
Abb. 17 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur nach der Addition von 1,4-Cyclohexadien an das Biradikaloid. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome sind nicht dargestellt)	16
Abb. 18 Reaktion des Biradikaloids mit Diphenyldiacetylen in einer [2+2]-Cycloaddition.	18
Abb. 19 ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 4 Tagen (rot) und nach 2 Wochen (blau).....	19
Abb. 20 Umlagerung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts zum P ₂ N-Heterocyclus.	19

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **2006**.
- [2] W. Schlenk, M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 661–669.
- [3] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [4] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [5] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [6] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521–524.
- [7] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [8] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [9] A. Michaelis, G. Schoeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [10] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [11] D. Dubois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc.* **1984**, *4*, 488–489.
- [12] R. Kuzora, *Dissertation*, Universität Rostock **2013**.
- [13] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [14] T. P. Lockhart, C. P. Mallon, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5976–5978.
- [15] A. Hawari, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 1215–1219.
- [16] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.

- [17] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [18] A. Hinz, *Dissertation*, Universität Rostock **2015**.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [21] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.
- [22] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [23] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804.
- [24] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [25] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [26] A. Hinz, R. Kuzora, A.-K. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 3611–3619.