

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Reaktivität von Bbp-stabilisierten Pnictogen-Verbindungen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Lilian Sophie Szych, geb. am 06.11.1995 in Hannover

Rostock, 08.08.2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2018 bis August 2018 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, 08.08.2018

.....

Lilian Szych

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei **Professor Dr. Axel Schulz** für die Bereitstellung des interessanten Themas, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die eingeräumten wissenschaftlichen Freiheiten, sowie für die Möglichkeit der Teilnahme an Konferenzen in Schweden und Japan bedanken.

Bei **Dr. Ronald Wustrack** möchte ich mich für die umfassende Betreuung und für seine hilfreichen Ratschläge und Anregungen bedanken. Seine Hinweise und die Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für eine Einführung in quantenchemische Rechnungen, die Durchführung zahlreicher Rechnungen und für viele fachliche Ratschläge möchte ich mich bei **Dr. Jonas Bresien** bedanken.

Ohne chemische Analytik wäre die Anfertigung einer solchen Arbeit und das Arbeiten im Labor in dieser Form generell nicht möglich. Daher danke ich **Isabel Schicht** und **Dr. Alexander Villinger** für die Durchführung der Kristallstrukturmessungen. **Brigitte Goronzi**, **Heike Borgwaldt** und **Dr. Dirk Michalik** danke ich für zahlreiche angefertigte NMR Spektren.

Regina Brosin und **Kerstin Bohn** möchte ich für die wichtigen Arbeiten im Hintergrund, für die netten Gespräche und das ein oder andere Stück Kuchen danken.

Dem ganzen Arbeitskreis, insbesondere dem Labor 140, gilt mein Dank für das überaus angenehme und kollegiale Arbeitsklima und die Unterstützung bei Fragestellungen aller Art. Ich freue mich schon darauf, meine Promotionsarbeit in diesem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes gebührt mein Dank für die finanzielle und ideelle Förderung meines Studiums: Ohne zahlreiche Akademien und Sprachkurse hätte die vorlesungsfreie Zeit meines Studiums nie so viel Spaß gemacht, und ich hätte viele gute Freunde nicht kennen gelernt!

Mein persönlicher Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Großeltern, die mich und meine Liebe zur Chemie immer in vielfacher Form gefördert und unterstützt haben.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Synthese- und Reaktionsverhalten neuer Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NBbp})]_2$ ($E = \text{P, As}$), stabilisiert durch den Bbp-Substituenten (2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl, vorgestellt. Die Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NBbp})]_2$ auf dem etablierten Syntheseweg liefert das entsprechende Biradikal. Die Reduktion von doppelt substituierten, acyclischen Verbindungen des Typs $\text{Bbp-N}(\text{ECI}_2)_2$ ($E = \text{P, As}$) führt ebenfalls zu den entsprechenden Biradikalen. Diese Syntheseroute stellt einen neuen Zugangsweg zu dieser Verbindungsklasse dar. Darüber hinaus ist das Arsen-Biradikal $[\text{As}(\mu\text{-NBbp})]_2$ das erst zweite bekannte Beispiel eines viergliedrigen NAs-Biradikals.

Die Synthese analoger, viergliedriger Phosphorringsysteme liefert das *exo-exo*-Tetraphosphabicyclobutan BbpP_4Bbp , welches eine schmetterlingsartige Konformation ohne Biradikalcharakter aufweist.

Summary

In this study, the synthesis and reaction behaviour of new biradicals of the type $[E(\mu\text{-NBbp})]_2$ ($E = \text{P, As}$) stabilized by the Bbp substituent (2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) is presented. Reducing $[\text{ClP}(\mu\text{-NBbp})]_2$ via the “common route”, it is possible to synthesize the desired biradical. Reduction of the doubly substituted acyclic compounds $\text{Bbp-N}(\text{ECI}_2)_2$ ($E = \text{P, As}$) also led to the corresponding biradicals, which represents a hitherto unknown route to this class of compounds. Moreover, the arsenic biradical $[\text{As}(\mu\text{-NBbp})]_2$ represents only the second known example of a four-membered NAs biradical.

The synthesis of analogous four membered phosphorus ring systems gives the *exo-exo*-tetraphosphabicyclobutane BbpP_4Bbp which has a butterfly conformation and no biradical character.

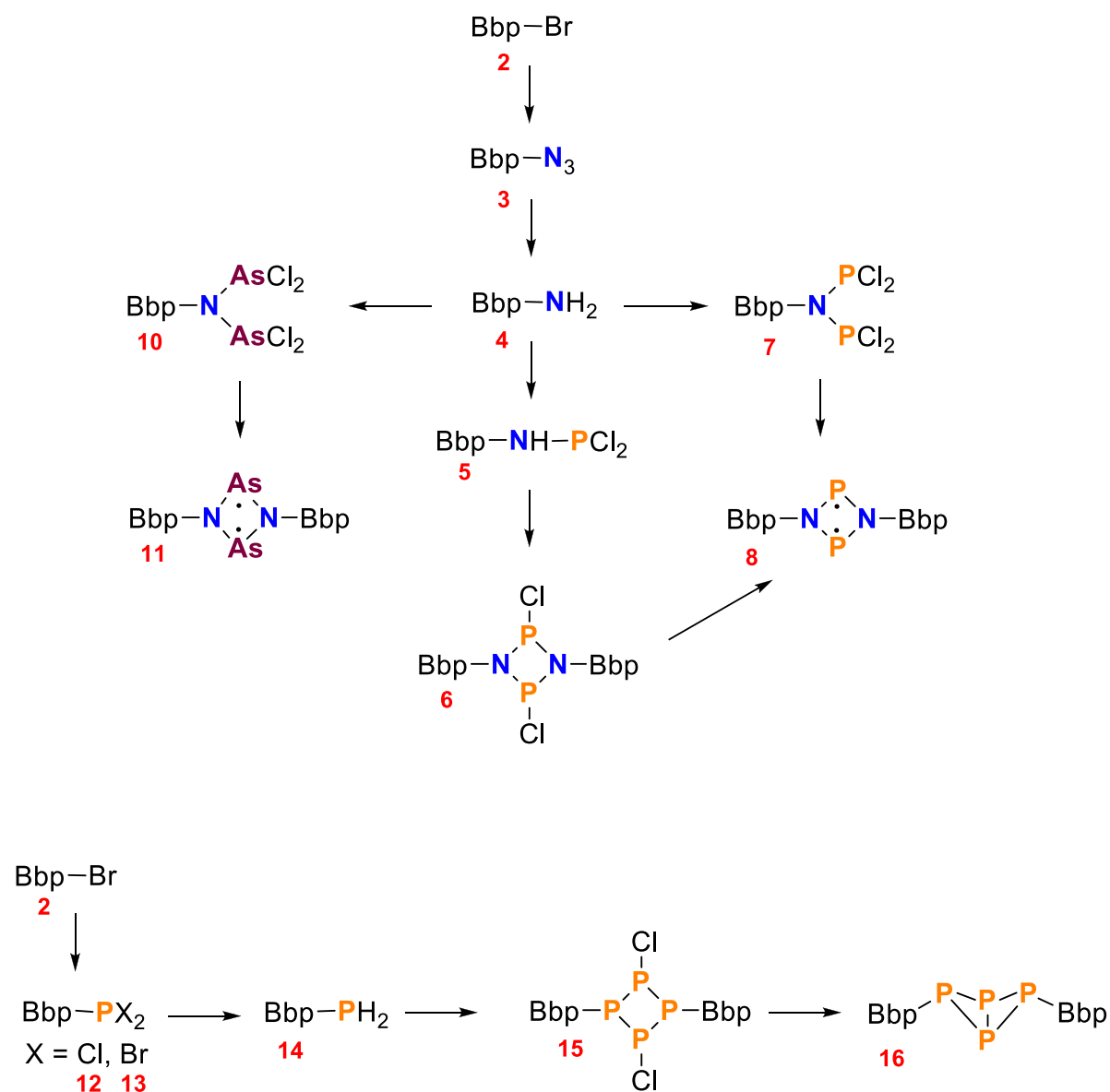
Inhalt

Verzeichnis der wichtigsten synthetisierten Verbindungen.....	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XI
Vom SI-System abweichende Einheiten.....	XII
1. Zielsetzung.....	1
2. Einleitung.....	2
2.1 Biradikale	2
2.2 Quantenmechanische Beschreibung von Biradikalen	4
2.3 Strukturbeispiele, Synthese und Reaktivität von Biradikalen	5
2.4 Sterisch anspruchsvolle Reste	7
2.5 Synthese des Bbp-Substituenten	9
3. Ergebnisse und Diskussion.....	10
3.1 Synthese des phosphorhaltigen Biradikals $[P(\mu\text{-NBbp})]_2$ (8Bbp)	10
3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–NH–PCl ₂ (5Bbp).....	10
3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $[ClP(\mu\text{-NBbp})]_2$ (6Bbp).....	15
3.1.3 Reduktion von $[ClP(\mu\text{-NBbp})]_2$ (6Bbp).....	18
3.1.4 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–N(PCl ₂) ₂ (7Bbp).....	20
3.1.5 Reaktivität von Bbp–N(PCl ₂) ₂ (7Bbp)	24
3.1.6 Darstellung und Charakterisierung von $[P(\mu\text{-NBbp})]_2$ (8Bbp)	32
3.1.7 Reaktivität von 8Bbp gegenüber Mehrfachbindungen	40
3.2 Synthese des arsenhaltigen Biradikals $[As(\mu\text{-NBbp})]_2$ (11Bbp)	42
3.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–N(AsCl ₂) ₂ (10Bbp).....	42
3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[As(\mu\text{-NBbp})]_2$ (11Bbp)	45
3.3 Darstellung weiterer schwerer Homologer	48
3.4 Synthese von BbpP ₄ Bbp (16Bbp).....	49
3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–PCl ₂ (12Bbp)	49
3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–PH ₂ (14Bbp).....	54
3.4.3 Darstellung und Charakterisierung von $[ClP(\mu\text{-PBbp})]_2$ (15Bbp).....	56
3.4.4 Darstellung und Charakterisierung von BbpP ₄ Bbp (16Bbp).....	58
3.4.5 Synthese analoger Arsen-Verbindungen.....	61
3.5 Synthese zweifach Bbp-substituierter Phosphor-Spezies	64
3.5.1 Versuchte Darstellung von Bbp ₂ PCl.....	64
3.5.2 Versuchte Darstellung von Bbp ₂ PH.....	70

4.	Strukturelle Vergleiche und Berechnungen.....	72
4.1	Struktureller Vergleich der acyclischen Verbindungen 7Bbp und 10Bbp	72
4.2	Struktureller Vergleich der Vierringe	74
4.3	Struktureller Vergleich der Biradikale 8Bbp und 11Bbp	75
4.4	Vergleich des Biradikalcharakters	83
4.5	Vergleich der synthetisierten Phosphor-Ringsysteme 15Bbp und 16Bbp	85
4.6	Schmetterlingsförmige vs. planare Isomere	86
4.7	Berechnung der ^{31}P -NMR-Verschiebungen.....	87
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	89
6.	Anhang.....	91
6.1	Arbeitstechnik	91
6.2	Analysemethoden	92
6.3	Verwendete Programme	94
6.4	Darstellung der Verbindungen	95
6.4.1	Darstellung von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (1Bbp).....	95
6.4.2	Darstellung von Bbp-Br (2Bbp)	96
6.4.3	Darstellung von Bbp-N ₃ (3Bbp)	97
6.4.4	Darstellung von Bbp-NH ₂ (4Bbp)	98
6.4.5	Darstellung von Bbp-NH-PCl ₂ (5Bbp)	99
6.4.6	Darstellung von [ClP(μ -NBbp)] ₂ (6Bbp).....	100
6.4.7	Darstellung von [P(μ -NBbp)] ₂ aus [ClP(μ -NBbp)] ₂ (8Bbp aus 6Bbp)	101
6.4.8	Darstellung von Bbp-N(PCl ₂) ₂ (7Bbp)	102
6.4.9	Darstellung von [P(μ -NBbp)] ₂ aus Bbp-N(PCl ₂) ₂ (8Bbp aus 7Bbp)	103
6.4.10	Darstellung von Bbp-N(AsCl ₂) ₂ (10Bbp).....	104
6.4.11	Darstellung von [As(μ -NBbp)] ₂ aus Bbp-N(AsCl ₂) ₂ (11Bbp aus 10Bbp)	105
6.4.12	Darstellung von Bbp-PCl ₂ (12Bbp)	106
6.4.13	Darstellung von Bbp-PH ₂ (14Bbp).....	107
6.4.14	Darstellung von [ClP(μ -PBbp)] ₂ (15Bbp)	108
6.4.15	Darstellung von BbpP ₄ Bbp (16Bbp)	109
6.4.16	Darstellungsversuche weiterer Verbindungen	110
6.4.17	Reaktivität weiterer Verbindungen	116
6.5	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	119
7	Literaturverzeichnis	126

Verzeichnis der wichtigsten synthetisierten Verbindungen

Hinweis: Es erfolgte in der nachfolgenden Arbeit nur die Nummerierung der tatsächlich synthetisierten Verbindungen nach Syntheszeitpunkt (daher nicht immer fortlaufend, Nummerierung erfolgte, wenn Nachweis eindeutig durch NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse o.ä. erbracht wurde). Nachfolgend sind die wichtigsten Verbindungen und Syntheserouten zur Übersicht schematisch dargestellt.



Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Äq	Äquivalent(e)	m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> , Multiplett (NMR)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	MHz	Megahertz
Bbp	2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl	Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl (Supermesityl)
ber.	berechnet	NBS	N-Bromsuccinimid
BnK	Benzylkalium	NEt₃	Triethylamin
<i>n</i>BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<i>t</i>BuLi	<i>t</i> -Butyllithium	<i>o</i>	<i>ortho</i>
calc.	berechnet	<i>p</i>	<i>para</i>
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	ppm	<i>parts per million</i>
d	Dublett (NMR)	q	Quartett (NMR)
dd	doppeltes Dublett (NMR)	RT	Raumtemperatur
dt	doppeltes Triplet (NMR)	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Schmp.	Schmelzpunkt
DME	1,2-Dimethoxyethan	Tab.	Tabelle
EA	Elementaranalyse	Ter	2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl (Terphenyl)
Et₂O	Diethylether	theo.	theoretisch
FLP	<i>Frustrated Lewis Pair</i>	THF	Tetrahydrofuran
gef.	gefunden	TMS	Trimethylsilyl
Hyp	Tris(trimethylsilyl)silyl (Hypersilyl)	w	<i>weak</i> (IR)
IR	Infrarot	xs	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	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1. Zielsetzung

Gruppe-15-Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NR})]_2$ (E = Pnictogen, R = sterisch anspruchsvoller Rest) sind im Arbeitskreis SCHULZ seit Jahren ein zentrales Forschungsthema.^[1-3] Interessante Eigenschaften und Reaktivitäten, wie beispielsweise die Aktivierung von kleinen Molekülen mit Mehrfachbindungen oder von Wasserstoff, machen diese Systeme zu einem spannenden Feld der aktuellen anorganischen Molekülchemie.^[4,5]

Die Variation der in den Systemen eingesetzten Pnictogene sowie der verwendeten sterisch anspruchsvollen Reste bietet eine Möglichkeit, Eigenschaften und Reaktivität der synthetisierten Systeme zu beeinflussen. Der Vergleich verschieden stabilisierter Systeme und ihrer Eigenschaften ermöglicht es, den Einfluss von Veränderungen innerhalb der Systeme auf Bindungsparameter und Reaktivität abzuschätzen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NR})]_2$, stabilisiert durch den sterisch anspruchsvollen Bbp-Substituenten^[6], synthetisiert werden. Die Verwendung des phenyl- und silylhaltigen, sterisch anspruchsvollen Bbp-Substituenten liegt in der Tatsache begründet, dass dieser Vorteile der bereits zur Stabilisierung von Biradikalen etablierten Terphenyl- und Hypersilyl-Substituenten vereint.^[1,3,7]

Eine Isolierung von analogen viergliedrigen, phosphorhaltigen Ringsystemen sollte einen strukturellen Vergleich mit den stickstoffhaltigen Ringsystemen und mit analogen Verbindungen mit anderen sterisch anspruchsvollen Resten ermöglichen.^[8,9]

Im Zuge dieser Arbeit neu synthetisierte Verbindungen sollten möglichst vollständig analytisch charakterisiert werden (NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse, Schmelzpunkt, Massenspektrometrie und Einkristallstrukturanalyse). Quantenchemische Berechnungen zu den Bindungssituationen in den isolierten Biradikalen sollten zum genaueren Verständnis der Bindungssituation in den Molekülen beitragen.

2. Einleitung

2.1 Biradikale

Die IUPAC definiert Biradikale als Moleküle mit gerader Anzahl an Elektronen, in denen zwei (möglicherweise delokalisierte) Radikalzentren nahezu unabhängig voneinander vorliegen. Spezies, in denen die Radikalzentren signifikant interagieren, werden oft als Diradikal(oid)e bezeichnet.^[10,11]

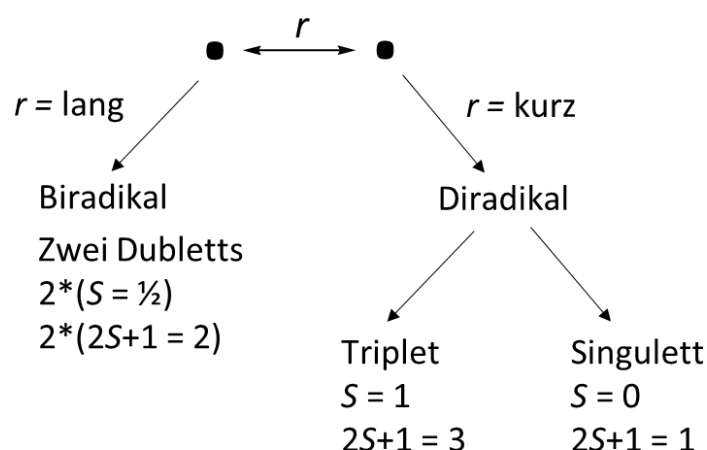


Abbildung 1: Differenzierung zwischen Biradikalen und Diradikalen und die zugehörigen Multiplizitäten nach ABE; r bezeichnet die Distanz zwischen den Radikalzentren.^[11]

Der Multiplizitätsgrundzustand eines idealen Biradikals sind zwei Dubletts, die Elektronenaustausch-Wechselwirkung zwischen den Radikalzentren ist für diese Systeme zu vernachlässigen. Der Grundzustand eines Diradikals ist der Triplettzustand: Bei energetisch entarteten Orbitalen erfolgt die Besetzung zunächst einfach, um die Elektron-Elektron-Abstoßung zu minimieren. Wechselwirkungen zwischen den Radikalzentren können den Singulett-Zustand stabilisieren und diesen zum energetisch günstigsten Zustand machen (Abbildung 1). Relevant für die Multiplizität des Grundzustands ist die relative Energie der beiden Spinzustände. Die Singulett-Triplett-Energielücke ΔE_{ST} kann aus der Elektronenaustausch-Wechselwirkung J berechnet werden. Resultieren für J negative Werte, so ist der Singulett-Zustand der Grundzustand, resultieren positive Werte, so ist der Grundzustand ein Triplett.

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J$$

Formel 1: Berechnung der Elektronenaustausch-Wechselwirkung J .^[11]

Handelt es sich bei den betrachteten um energetisch entartete Orbitale, so ist ersichtlich, dass die Reihenfolge der energetischen Stabilität der sechs möglichen elektronischen Zustände $T_{1,2}/T_{1,2'} > S_{1,2}/S_{1,2'} > S_{1,1}/S_{2,2}$ sein muss. Der Zustand $S_{1,1}$ ($/S_{2,2}$) ist dabei aufgrund der Elektron-Elektron-Abstoßung energetisch klar ungünstiger als der Zustand $S_{1,2}$ ($/S_{1,2'}$) und sein Beitrag daher zu vernachlässigen. In Diradikaliiden sind die beiden nicht bindenden Molekülorbitale nur nahezu entartet. Unterscheiden sich die Zustände durch eine Energiedifferenz, so muss auch ein Beitrag der elektronischen Konfiguration $S_{1,1}/S_{2,2}$ in Erwägung gezogen werden.

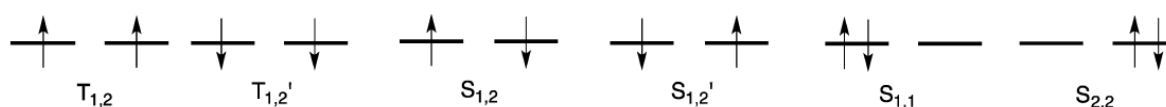


Abbildung 2: Mögliche elektronische Zustände in Triplet(T)- und Singulett(S)-Biradikalen.^[11]

Ist die energetische Stabilisierung des relevanten Zustands größer als die Elektron-Elektron-Abstoßung, so ist der Grundzustand eines Diradikaloids ein Singulett-Zustand. Die energetische Lücke zwischen den beiden mit insgesamt zwei Elektronen besetzten Orbitalen wird durch *through space*- und *through bond*-Wechselwirkungen bestimmt. Der Diradikal-Charakter von Diradikaliiden kann über die Besetzungszahl des niedrigst liegenden unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) abgeschätzt werden, entnommen aus *complete-active-space multiconfiguration self-consistent-field* (CASSCF)-Rechnungen.

Eine Stabilisierung von Diradikaloiden kann durch Vergrößerung der HOMO-LUMO-Lücke erreicht werden, was niedrigere LUMO-Besetzungszahlen und damit eine Abnahme des Diradikalcharakters zur Folge hat. Nimmt die LUMO-Besetzungszahl null an, können solche Spezies nicht mehr als Diradikal- oder Diradikaloid angesehen werden, sondern werden als geschlossenschalige Spezies bezeichnet.^[11] Im Allgemeinen ist aufgrund der hohen Reaktivität von Diradikalen die experimentelle Bestimmung der Singulett-Triplett-Lücke nicht trivial.

Die Unterscheidung zwischen Biradikal, Diradikal(oid) und geschlossenschaliger Spezies ist nicht immer eindeutig möglich und die Definitionen und Abgrenzungen eher diffus. Aus diesem Grunde wird in der folgenden Arbeit für diese Systeme der Term „Biradikal“ verwendet.

2.2 Quantenmechanische Beschreibung von Biradikalen

Die quantenmechanische Beschreibung des elektronischen Zustands in Biradikalen kann wie bereits erläutert über einen Singulett-Zustand $^1\psi$ oder einen Triplett-Zustand $^3\psi$ erfolgen. Die akkurate Berechnung der elektronischen Situation in Triplett-Biradikalen ist über Methoden mit einem Offene-Schalen-Hartree-Fock-Ansatz (*Unrestricted Hartree Fock* UHF) oder einem Offene-Schalen-Dichtefunktionaltheorie-Ansatz (*Unrestricted density functional theory* UDFT) möglich, da die energetische Lage von $T_{1,2}$ in Abwesenheit eines magnetischen Feldes der von $T_{1,2}^*$ gleicht.^[11] Singulett-Biradikale können nicht durch *single-reference*-HF- oder *post*-HF-Methoden beschrieben werden, weil die möglichen elektronischen Konfigurationen des Singulett-Biradikals $S_{1,2}$, $S_{1,2}^*$, $S_{1,1}$, und $S_{2,2}$ beinhalten. Folglich sind zur genauen Berechnung der elektronischen Gesamtkonfiguration von Singulett-Biradikalen *Multireference* (MR)-Ansätze notwendig.^[11] Diese erlauben die qualitativ korrekte Berechnung von Singulett-Biradikalen. Der Singulett-Zustand kann als Linearkombination von Determinanten berechnet werden, die Beteiligung beider Zustände wird mittels Koeffizienten (beispielsweise c_1 und c_2) gewichtet.

Es gibt verschiedene Optionen, den Biradikalcharakter eines Systems rechnerisch abzuschätzen. Eine Möglichkeit ist dabei die Berechnung nach MILIORDOS *et al.*, in welcher die zuvor angesprochenen Koeffizienten c_1 und c_2 zur Berechnung genutzt werden:

$$\beta = \frac{2 c_2^2}{(c_1^2 + c_2^2)}$$

Formel 2: Berechnung des Biradikalcharakters β nach MILIORDOS *et al.*^[12]

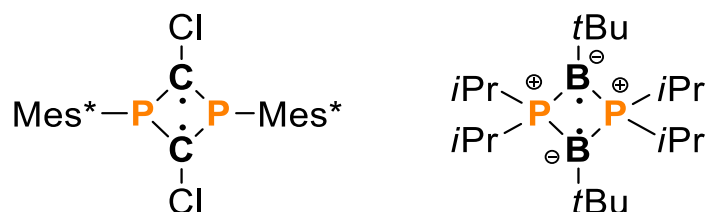
Vorteil dieser Berechnung ist, dass der Biradikalcharakter β Werte zwischen null und eins annehmen kann und damit die direkte prozentuale Angabe des Biradikalcharakters ermöglicht. Nimmt einer der beiden Koeffizienten c_1 oder c_2 den Wert eins an, so handelt es sich um eine geschlossenschalige Spezies. Sind beide nicht-bindenden Molekülorbitale vollständig energetisch entartet und tragen im gleichen Maße zu der Gesamtfunktion bei (wenn gilt $c_1 = c_2 = 0.5$), so handelt es sich bei der betrachteten Spezies um ein „reines Biradikal“. In dem Falle gilt für den Biradikalcharakter $\beta = 1$.

Eine weitere Methode zur Abschätzung des Biradikalcharakters eines Systems ist, wie bereits angesprochen, die Berechnung der Besetzung des LUMO, des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals, dieser Wert liegt ebenfalls zwischen null und eins.

2.3 Strukturbeispiele, Synthese und Reaktivität von Biradikalen

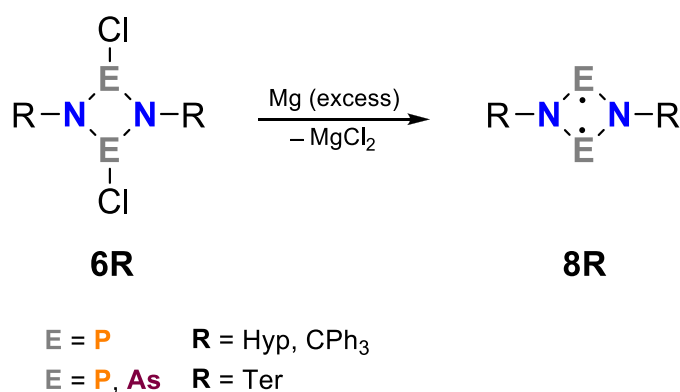
In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl stabiler Biradikale synthetisiert und ihr Reaktionsverhalten untersucht, wie in Review-Artikeln zusammengefasst wird.^[11,13]

Von besonderem Interesse sind dabei Cyclobutandiyl-Derivate mit Hauptgruppenelementen. NIECKE *et al.* und BERTRAND *et al.* synthetisierten $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ und $[\text{tBuB}(\mu\text{-iPr}_2)]_2$ als erste Beispiele für solche Verbindungen (Schema 1).^[14,15]



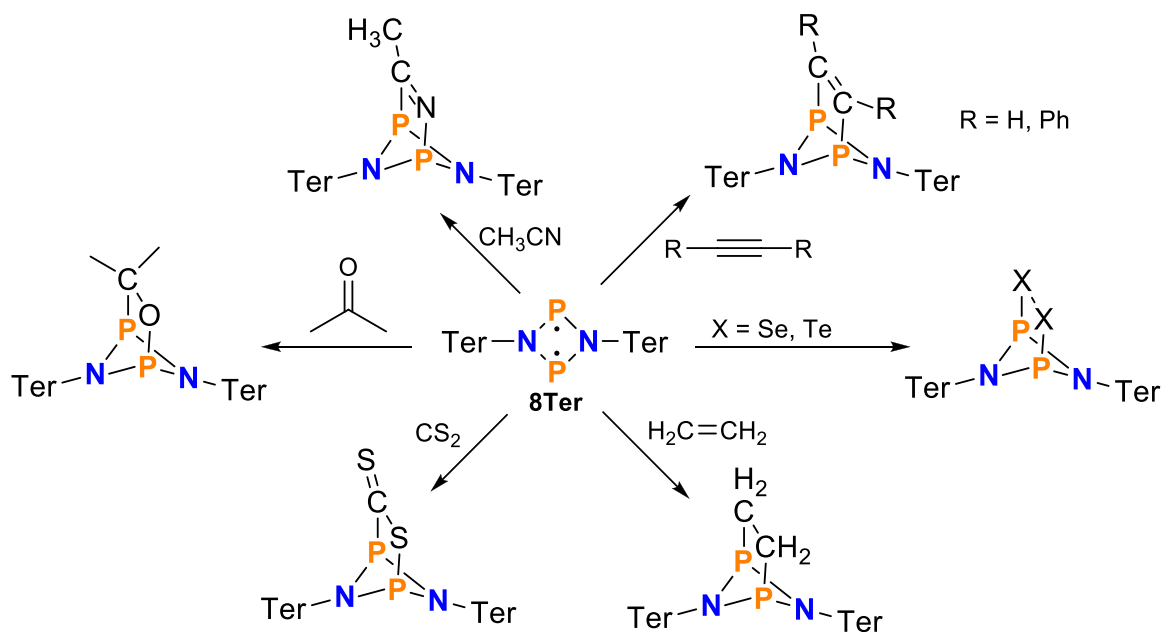
Schema 1: Erste Cyclobutandiyle von NIECKE *et al.* und BERTRAND *et al.*.^[14,15]

Die von SCHULZ *et al.* synthetisierten Biradikale des Typs $[\text{E}(\mu\text{-NR})]_2$ (E = Pnictogen) werden herkömmlicherweise durch Reduktion der entsprechenden chlorierten Ringsysteme des Typs $[\text{ClE}(\mu\text{-NR})]_2$ hergestellt (Schema 2). Als Reduktionsmittel dienen beispielsweise aktivierte Magnesiumspäne. R ist ein sterisch anspruchsvoller Substituent, welcher der kinetischen Stabilisierung der reaktiven Biradikal-Einheit dient. Zur Stabilisierung von Biradikalen des Typs $[\text{E}(\mu\text{-NR})]_2$ haben sich in vergangenen Untersuchungen unter anderem der Terphenyl- (Ter) und der Hypersilylrest (Hyp) als geeignet herausgestellt.^[1,3]



Schema 2: Bekannte Synthesewege viergliedriger, stabilisierter Biradikale des Typs $[\text{E}(\mu\text{-NR})]_2$.^[1,3,16]

Biradikale des Typs $[\text{E}(\mu\text{-NR})]_2$ zeigen ein interessantes und vielfältiges Reaktionsverhalten, beispielsweise die Aktivierung von kleinen Molekülen mit Mehrfachbindungen, wie in Schema 3 am Beispiel von **8Ter** dargestellt ist.^[4,17,18]

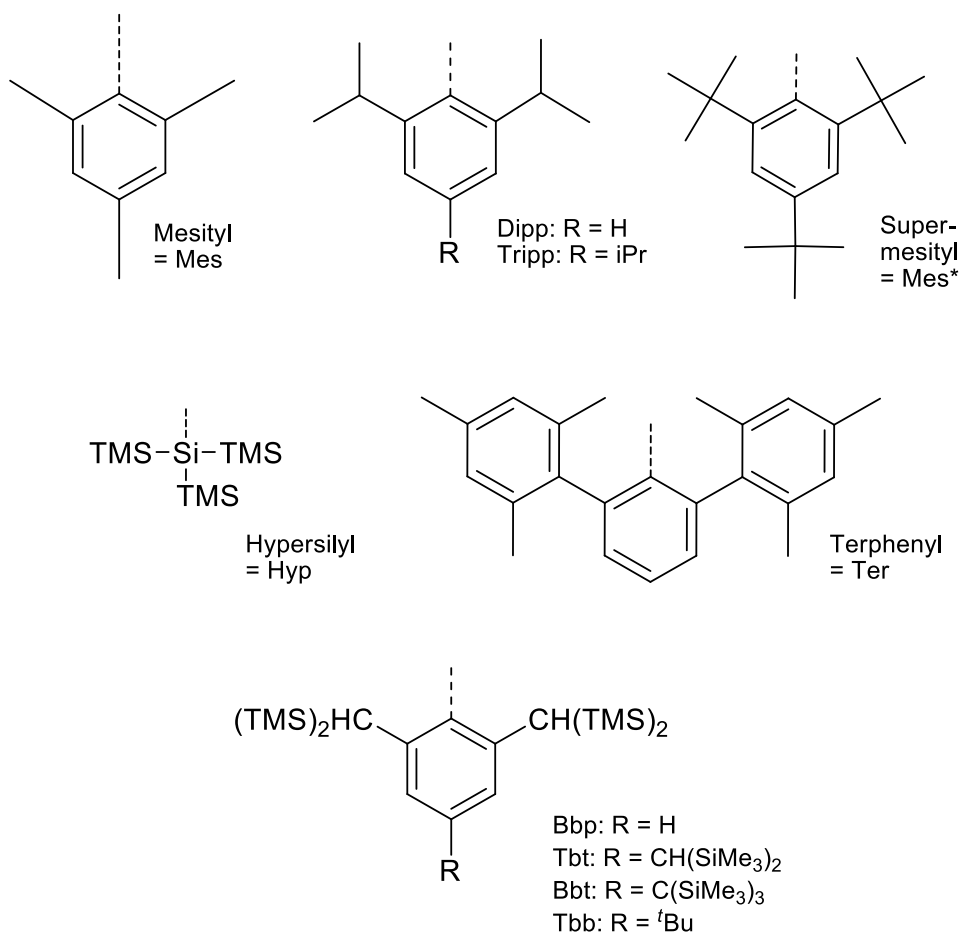


Schema 3: Reaktivität des Ter-stabilisierten Biradikals **8Ter** gegenüber Mehrfachbindungssystemen.^[4]

Die Umsetzung von **8Ter** mit Mehrfachbindungssystemen führt, bis auf wenige Ausnahmen, zur Bildung der entsprechenden [2+2]-Cycloadditionsprodukte.^[4,19] Weiterhin ist bspw. die reversible Addition von Wasserstoff an **8Ter** möglich.^[5] Kürzlich durch CHOJETZKI präsentierte Ergebnisse zeigen diese Reversibilität der Additionsreaktion auch für andere Mehrfachbindungssysteme.^[20]

2.4 Sterisch anspruchsvolle Reste

Biradikale sind aufgrund ihrer Bindungssituation sehr reaktive Spezies. Die Stabilisierung von Biradikalen kann beispielsweise kinetisch mit sterisch anspruchsvollen Substituenten erfolgen. Zur Stabilisierung der von SCHULZ *et al.* untersuchten Biradikale haben sich, wie bereits erwähnt, der Ter-Substituent und der Hyp-Substituent (Schema 4) als geeignet erwiesen.^[1,3]



Schema 4: Sterisch anspruchsvolle Reste.

Der Vergleich des sterischen Anspruchs von Substituenten ist über den sogenannten Kegelwinkel des jeweiligen Rests möglich (ähnlich dem Tolman-Winkel^{[21][22]}). Diese Größe bezieht den variablen Bindungsabstand zwischen dem sterisch anspruchsvollen Rest und der geschützten molekularen Einheit ein. Für den Kegelwinkel θ gilt:

$$\theta = 2(\alpha + \varepsilon)$$

Formel 3: Gleichung zur Berechnung des Kegelwinkels θ , für Details siehe Abbildung 3.^[23]

In Abbildung 3 findet sich eine Veranschaulichung, dabei ist E der Mittelpunkt des Atoms E und die Punkte A/A' sind die am weitesten entfernten Punkte auf der VAN-DER-WAALS Oberfläche von Wasserstoffatomen in der Peripherie der sterisch anspruchsvollen Substituenten.^[23] Allgemein kann als Trend angegeben werden: Je größer der Kegelwinkel eines sterisch anspruchsvollen Rests ist, desto besser ist der sich aus dem sterischen Anspruch ergebenden Schutz.

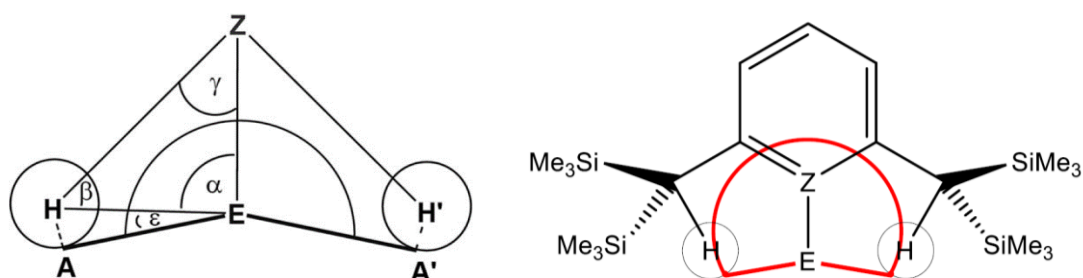


Abbildung 3: Kegelwinkel θ , veranschaulicht am Beispiel des Bbp-Substituenten.^[7,23]

Tabelle 1: Z = Haftatom am sterisch anspruchsvollen Rest; für Ter und Bbp Z = C; für Hyp Z = Si. Werte für Z–E-Bindungslängen ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{C–N})$: 1.46 Å ; ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{Si–N})$: 1.87 Å; ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{C–P})$: 1.86 Å; ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{Si–P})$: 2.27 Å.^[24]

Rest	θ für E = N [°]	θ für E = P [°]
Ter ^[23]	232	221
Hyp ^[23]	213	190
Bbp ^[7]	230	220

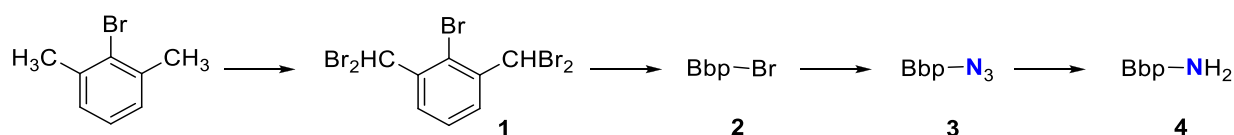
Ein weiterer Faktor, durch den sich sterisch anspruchsvolle Reste unterscheiden, ist der durch die Reste resultierende Ladungstransfer von Ladungsdichte auf die angeheftete Einheit E. Dieser kann einen Einfluss auf die elektronische Situation und damit auf die Stabilität und Reaktivität der Verbindung haben. Das Ter-substituierte Biradikal **8Ter** weist im Ringsystem eine Ladungsdichte von $-0,41 e$ auf, während das Hyp-substituierte Biradikal **8Hyp** eine Ladungsdichte von $-1,22 e$ aufweist. Berechnungen zufolge ist der Ladungstransfer des in der nachfolgenden Arbeit verwendeten Bbp-Restes^[6] mit denen der Mes*-, Dipp- und Tripp-Reste vergleichbar, und ähnelt somit eher dem des Ter-Restes als dem des Hyp-Restes. Diese Berechnungen werden in der nachfolgenden Arbeit durch die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Bbp-stabilisierten Spezies bestätigt. Diese sind in der Regel sehr ähnlich wie die ^{31}P -NMR-

Verschiebungen der Ter-stabilisierten Spezies, was auf eine ähnliche elektronische Situation hindeutet.

Während der „Charakter“ des sterischen Anspruchs des Ter-Substituenten eher flächig und dadurch unflexibel ist, so sind die TMS-Gruppen des Hyp-Substituenten sehr flexibel. Der Bbp-Substituent^[6] vereint die Vorteile beider sterisch anspruchsvoller Substituenten und stellt daher einen vielversprechenden Kandidaten für die Stabilisierung von Biradikalen dar.

2.5 Synthese des Bbp-Substituenten

Die Synthese des Bbp-Substituenten (Abbildung 3) erfolgt ausgehend von 2-Brom-*m*-xylol, welches kommerziell erhältlich ist. Eine selektive Zweifachbromierung beider Seitenketten mittels radikalischer Substitution liefert 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen.^[25,26] Die Synthese von Bbp-Br (**2Bbp**) erfolgt in einer Grignard-Reaktion durch die Substitution der Seitenketten-Bromatome des Edukts mit TMS-Gruppen.^[6] In einer weiteren Substitutionsreaktion wird das Bbp-Br in Bbp-N₃ umgewandelt, welches durch Reduktion der Azidgruppe Bbp-NH₂ als Edukt für die Vierringsynthese liefert.^[7]



Schema 5: Synthese und Stickstoff-Funktionalisierung des Bbp-Substituenten ausgehend von 2-Brom-*m*-xylol.^[7]

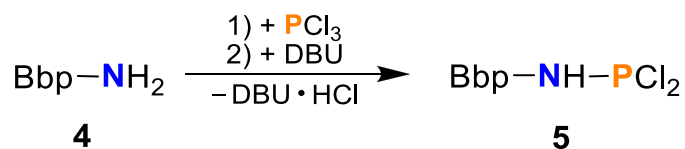
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese des phosphorhaltigen Biradikals $[P(\mu\text{-NBbp})]_2$ (**8Bbp**)

Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NR})]_2$ ($E = \text{Pnictogen}$) werden herkömmlicherweise durch Reduktion der entsprechenden chlorierten Ringsysteme des Typs $[ClE(\mu\text{-NR})]_2$ hergestellt (Schema 2).^[1,3] Zur Synthese dieses chlorierten Ringsystems ist zunächst die Synthese des entsprechenden Präkursors des Typs $R\text{-NH-PCl}_2$ notwendig.

3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Bbp-NH-PCl_2 (**5Bbp**)

Die Synthese von **5Bbp** erfolgt analog zur Synthese der Ter-haltigen Spezies (Schema 6).^[27]



Schema 6: Synthese von **5Bbp**.

Ausgehend von **4Bbp** wird **5Bbp** auf dem etablierten Syntheseweg durch eine baseninduzierte Eliminierung von HCl synthetisiert. Die Zugabe der Base erfolgt leicht substöchiometrisch, um einen Überschuss in der Lösung zu vermeiden. Zudem ist bei der Zugabe der Base wichtig, dass diese tropfenweise erfolgt, da sich beim Zutropfen direkt „Klumpchen“ in der Lösung bilden. Die langsame Zugabe soll die optimale Durchmischung der Lösung sichern.

5Bbp weist im ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 155.5 ppm auf, die analoge Ter-Spezies weist eine chemische Verschiebung von 159.4 ppm auf (CD_2Cl_2).^[27] Das ^1H -NMR-Spektrum von **5Bbp** (Abbildung 4) zeigt die für den Bbp-Substituenten typischen Signale mit den erwarteten chemischen Verschiebungen und Intensitäten. Das an den Stickstoff gebundene Proton H1 (Abbildung 6) weist eine Verschiebung von 4.71 ppm auf und ist damit im Vergleich zur chemischen Verschiebung der stickstoffgebundenen Protonen von **4Bbp** (3.29 ppm) signifikant tieffeldverschoben.^[7] Diese Tieffeldverschiebung kann mit der veränderten elektronischen Situation durch das an das Stickstoffatom gebundene, chloresubstituierte Phosphoratom erklärt werden. Dieses hat einen elektronenziehenden Effekt, welcher entschirmend auf das Wasserstoffatom am Stickstoff wirkt und so eine Tieffeldverschiebung des Signals zur Folge hat.

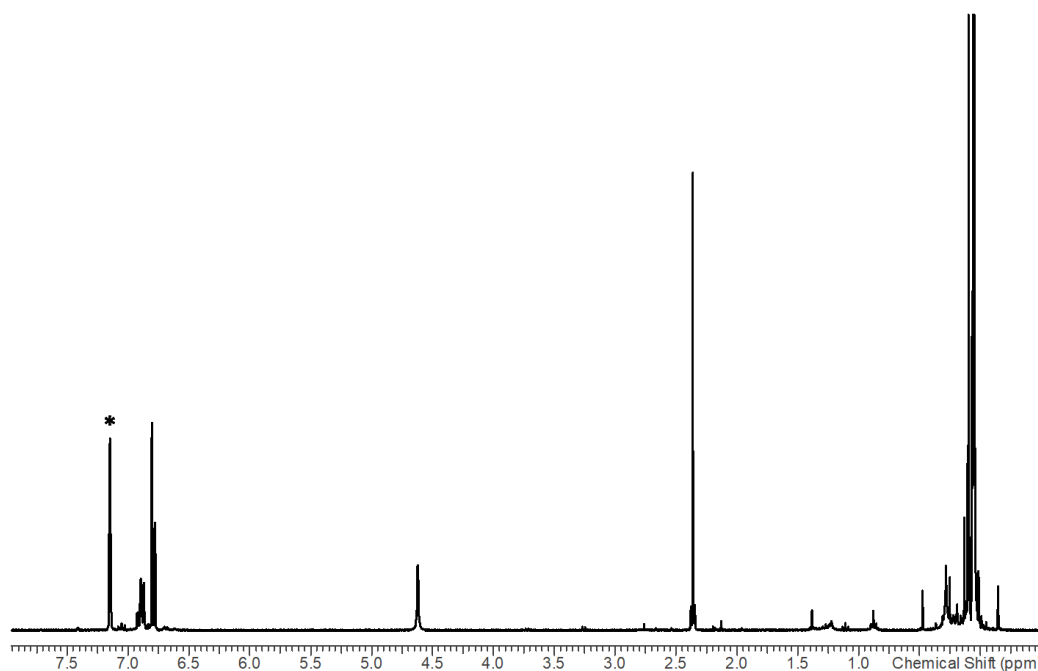


Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum von **5Bbp** (C_6D_6 (*)). Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 0.3 ppm (TMS-Gruppen) ist nach oben hin abgeschnitten um die restlichen Signale in aussagekräftiger Größe darzustellen.

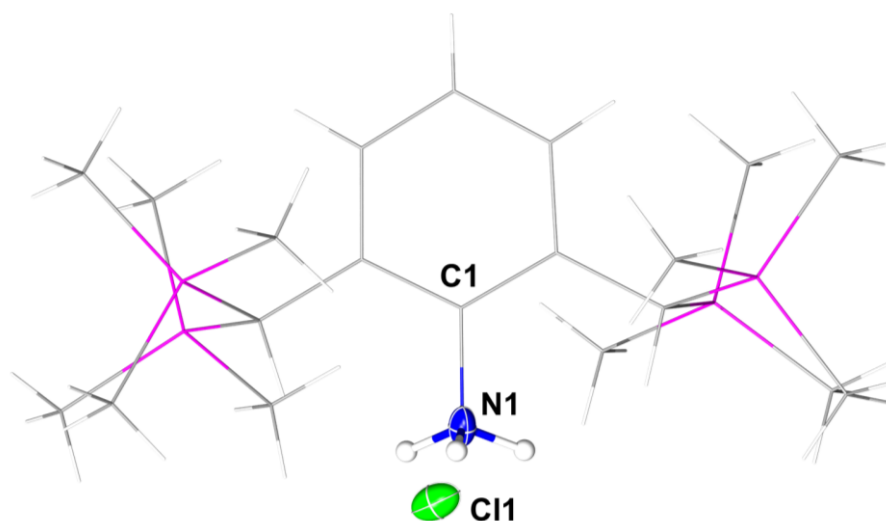


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1–N1 1.489(7), N1 $\cdots$ Cl1 3.1101(45).

Bei Kristallisationsversuchen von **5Bbp** in Hexan fällt teilweise nicht das gewünschte Produkt **5Bbp** aus, sondern das Bbp-stabilisierte Ammoniumchlorid **9Bbp** (Abbildung 5). Der Grund dafür könnte sein, dass **4Bbp** ebenfalls eine Base ist und daher als „Protonenfänger“ agieren kann. Das ist unpraktisch, da **9Bbp** aufgrund seines ionischen Charakters aus fast allen Lösungsmitteln sehr gut und daher bevorzugt auskristallisiert. Während der Synthese ist daher

besonders darauf zu achten, dass keine Protonen in das System gelangen (bspw. durch Wasserreste, verunreinigte Fritten etc.). Lange Lagerzeiten, insbesondere in Lösung, sind für **5Bbp** nach Möglichkeit zu vermeiden.

Kristalle von **5Bbp** können aus einer konzentrierten Lösung in Hexan isoliert werden. Die Bindungslängen und -winkel im Einkristall entsprechen den erwarteten Werten für Verbindungen dieses Typs (Abbildung 6). Die P1–Cl1-Bindung ist signifikant länger als die P1–Cl2-Bindung. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die beiden Chlorsubstituenten in jeweils einem unterschiedlichen Winkel zur P–N-Bindung stehen. Kleine Torsionswinkel, wie zwischen der C1N1P1-Ebene und Cl1, begünstigen offenbar einen Transfer negativer Ladung vom freien Elektronenpaar des N1-Atoms in das antibindende σ^* -Orbital der P1–Cl1-Bindung. Dieses Phänomen ist als negative Hyperkonjugation bekannt und sorgt für eine Verlängerung der P1–Cl1-Bindung in Folge der erhöhten Elektronendichte im antibindenden Orbital. Ein kleinerer NPCl-Torsionswinkel scheint negative Hyperkonjugation stärker zu begünstigen als ein größerer, was in unterschiedlichen P–Cl-Bindungslängen auch nachfolgender Verbindungen zum Ausdruck kommt (Kapitel 3.1.4).

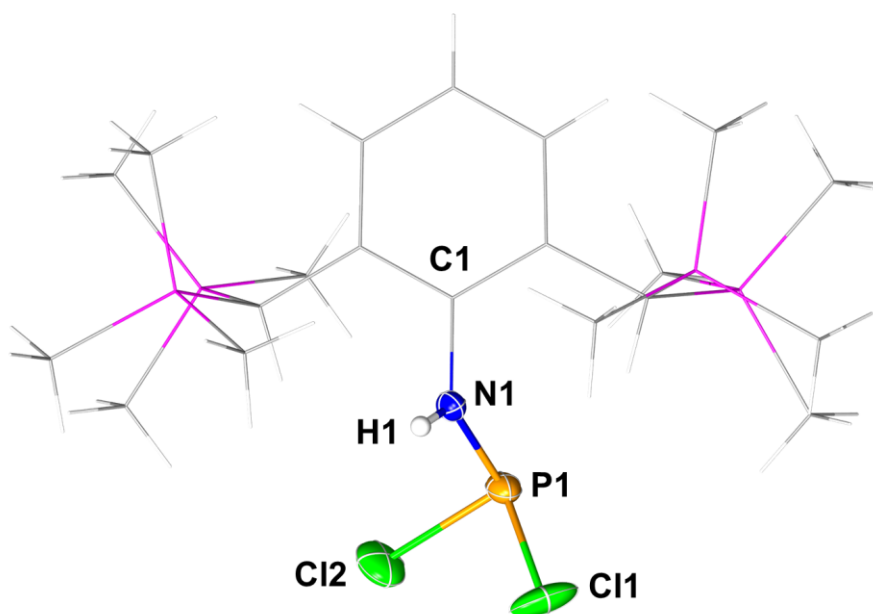


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°): C1–N1 1.428(5), N1–P1 1.646(3), P1–Cl1 2.092(12), P1–Cl2 2.042(15), C1–N1–P1 121.8(3), N1–P1–Cl1 97.3(5), N1–P1–Cl2 103.5(4), C1–N1–P1–Cl1 –111.4(5), C1–N1–P1–Cl2 149.9(7).

In den Schwingungsspektren von **5Bbp** werden die meisten intensiven Banden durch die Schwingung des Bbp-Substituenten verursacht (Abbildung 7). Zudem ist die zu erwartende NH-Streckschwingung bei 3360 cm^{-1} (ber. 3375 cm^{-1}) zu beobachten.

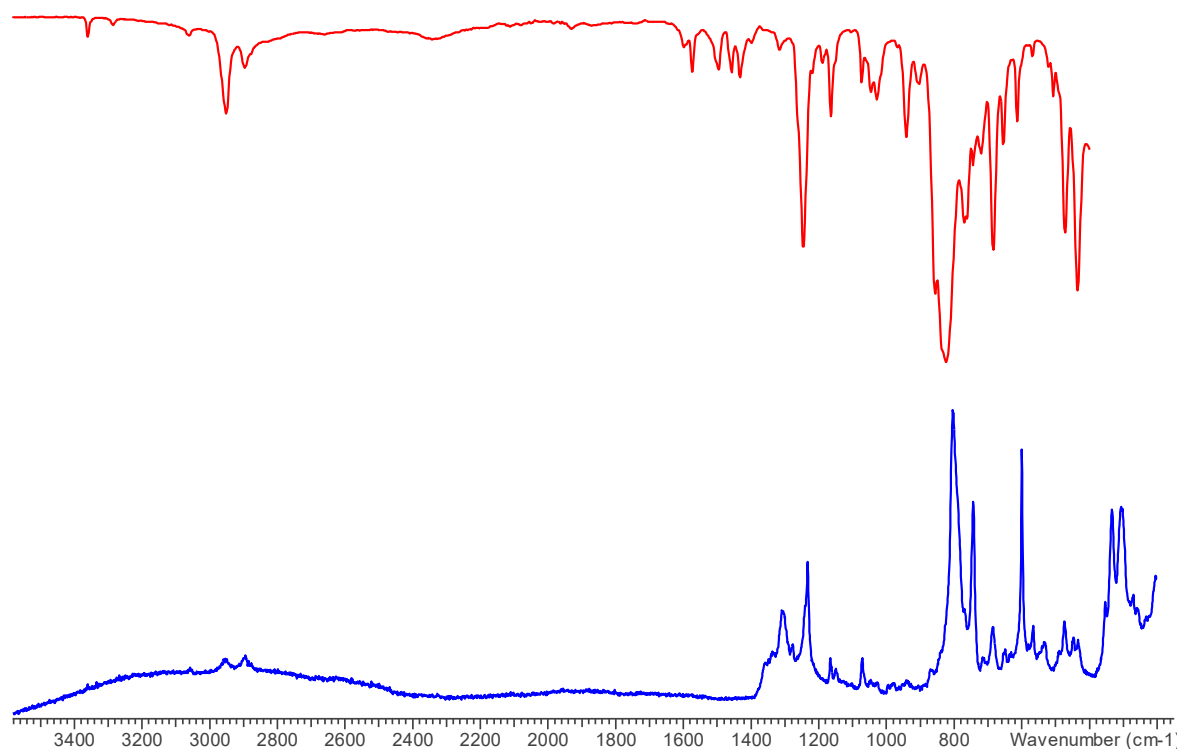
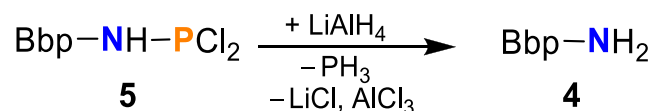


Abbildung 7: Experimentelles Raman-Spektrum (blau) und IR-Spektrum (rot) von **5Bbp**.

Elementaranalyse und massenspektrometrische Analyse des Produkts bestätigten die Reinheit des isolierten Produkts **5Bbp**.

3.1.1.1 Reduktion von Bbp-NH-PCl₂ (5Bbp)

Durch Reduktion von **5Bbp** mit LiAlH₄ in Et₂O (und C₆D₆) im NMR-Rohr-Maßstab sollte die Verbindung Bbp-NH-PH₂ hergestellt werden.



Schema 7: Reaktion von **5Bbp** mit LiAlH₄.

Dazu wurde bei tiefen Temperaturen (ca. -40 °C) eine Lösung von **5Bbp** in Et₂O in ein NMR-Röhrchen (mit Young-Hahn) mit einer Spatelspitze LiAlH₄ gegeben und die resultierende Suspension langsam auf RT erwärmt. Bei der Reduktion von **5Bbp** mit LiAlH₄ entsteht als einzige Phosphorspezies eine Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von -245 ppm und einer Kopplungskonstante von -186.5 Hz im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 8). Dieses Quartett kann vermutlich der Verbindung PH₃ zugeordnet werden, gefundene Literaturwerte für die Aufspaltung, chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante von PH₃ unterstützen diese These.^[28] Fehlende andere Phosphorsignale indizieren, dass bei der Reaktion nicht die gewünschte Bbp-Spezies Bbp-NH-PH₂ entsteht, sondern das bereits bekannte **4Bbp** (Schema 7). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Ansatz nicht weiterverfolgt.

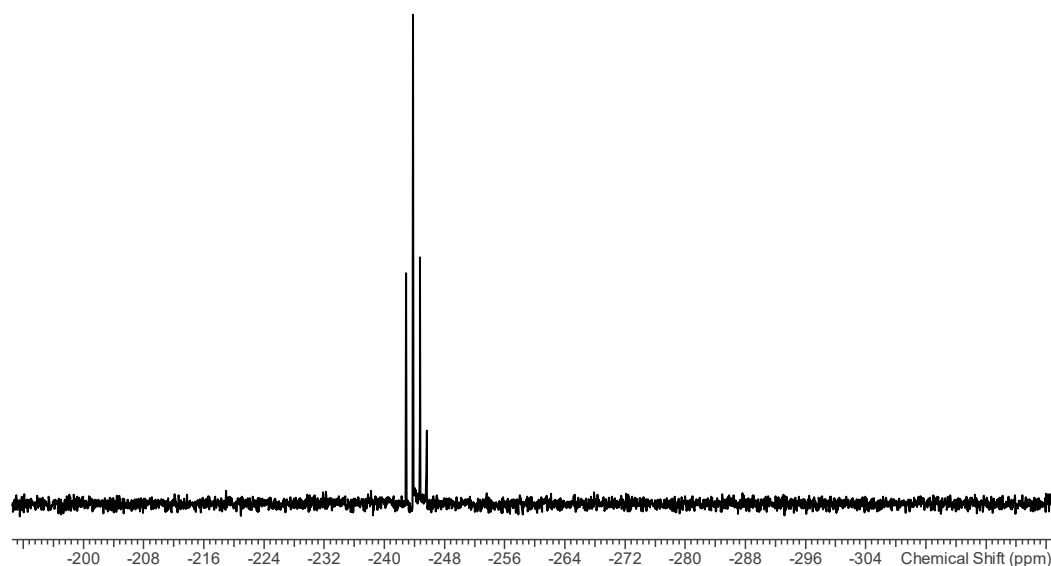
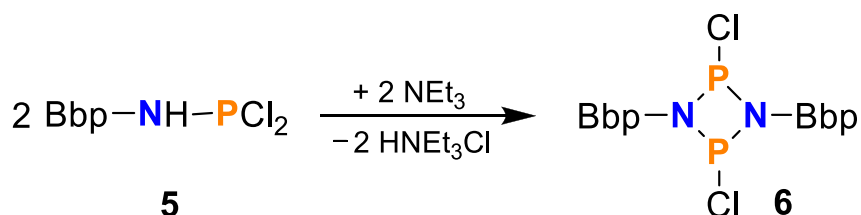


Abbildung 8: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Et₂O/C₆D₆).

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NBbp})]_2$ (**6Bbp**)

Wie eingangs erwähnt, sollte nun aus dem Aminodichlorphosphan **5Bbp** der chlorierte Viererling **6Bbp** hergestellt werden. Dazu wird **5Bbp** mit NEt_3 als Base umgesetzt, wobei die Synthese analog zu der der Ter-haltigen Spezies (Schema 8) abläuft.^[29] Triebkraft der Reaktion ist die Eliminierung von HNEt_3Cl als Feststoff.



Schema 8: Synthese von **6Bbp** ausgehend von **5Bbp**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion (Abbildung 10, unten) zeigt nach der Filtration mit Hexan zwei große Signale: Das am weitesten hochfeldverschobene Signal bei 230 ppm kann *cis*-**6Bbp** zugeordnet werden, das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 292 ppm kann *trans*-**6Bbp** zugeordnet werden. Die kleineren Signale mit chemischen Verschiebungen von 80 ppm, 117 ppm und 256 ppm können Nebenprodukten der Reaktion zugeordnet werden, welche jedoch nicht weiter identifiziert wurden. Nach der Kristallisation zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des isolierten Produktes nur noch *cis/trans*-**6Bbp** und das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 256 ppm. Dieses schwer abzutrennende Nebenprodukt macht eine Analytik des Produkts, abgesehen von ^{31}P -NMR-Spektren und Einkristallröntgenstrukturanalyse, schwierig.

Kristallisation des Produkts **6Bbp** zur Aufreinigung ist möglich und notwendig, da das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung verschiedene Nebenprodukte aufweist, deren Art und Konzentration teils ansatzabhängig ist. Die Aufreinigung von **6Bbp** ist jedoch ein (zeit-)aufwendiges Unterfangen, welches zudem die Ausbeute der Reaktion verschlechtert. So liegt die Ausbeute der Reaktion nach Kristallisation, je nach Ansatz, bei 30-50 %.

Die molekulare Struktur von **6Bbp** im Einkristall (Abbildung 9) zeigt eine P–Cl-Bindung mit einer Bindungslänge von rund 2.10 Å, was der Summe der Kovalenzradien einer P–Cl-Bindung entspricht und vergleichbar mit ähnlichen Vierringsystemen ist: So beträgt beispielsweise in **6Ter** der P–Cl-Bindungsabstand 2.12 Å.^[1] Die P–N-Bindungslänge im Viererling liegt mit rund 1.72 Å zwischen der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden

Einfach- und der einer entsprechenden Doppelbindung. ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P}-\text{N})$: 1.82 Å; $\sum r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{N})$: 1.62 Å).^[24] Die Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten stehen in *trans*-**6Bbp** im Winkel von ca. 58.1° zu dem viergliedrigen Pnictogen-Ringsystem. Eine detaillierte Besprechung der Bindungsparameter und der Vergleich mit ähnlichen Strukturen findet sich unter Kapitel 4.

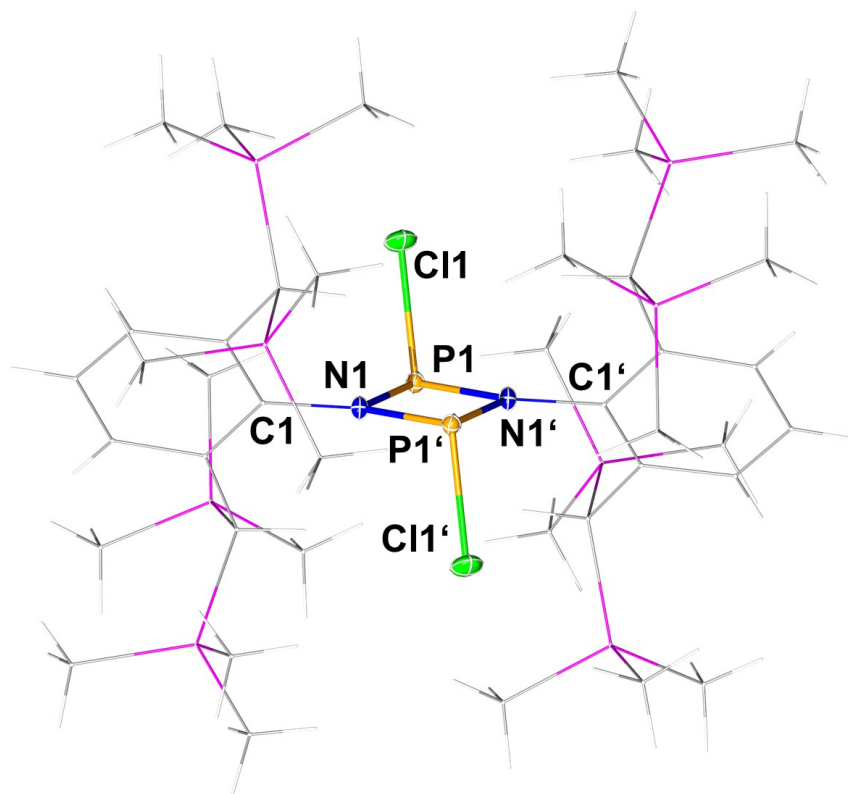


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): C1–N1 1.447(19), N1–P1 1.6994(12), N1–P1' 1.71198(13), P1···P1' 2.5756(9), P1–Cl1 2.1058(7), C1–N1–P1 135.82(10), N1–P1–N1' 82.25(7), N1–P1–Cl1 100.75(5), P1–N1–P1'–N1' 0.000(1), P1–N1–C1–C2 130.11(14), P1–N1–P1'–Cl1 102.702(56).

3.1.2.1 Optimierungsversuche der Synthese von 6Bbp

Die Synthese von **6Bbp** auf dem klassischen Weg liefert, wie bereits diskutiert, das gewünschte Produkt, jedoch in verunreinigter Form. Daher wurde versucht, die Synthese von **6Bbp** zu optimieren. Als Stellschrauben bieten sich das Lösungsmittel und die verwendete Base an.

Als alternative Base wurde die Verwendung von *n*BuLi getestet, die Zugabe erfolgte äquimolar zu **5Bbp** und bei tiefen Temperaturen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Einstellung eines Produktgleichgewichts (Abbildung 10, mittig) zeigt zwar *cis*-**6Bbp** und *trans*-**6Bbp** als Produkte der Reaktion, allerdings sowohl quantitativ als auch qualitativ deutlich mehr Nebenprodukte als bei der „klassischen“ Synthese.

Die Synthese unter Verwendung von Hexan als unpolarem Lösungsmittel sollte den Vorteil bieten, dass das gebildete HNEt_3Cl schneller und vollständiger ausfällt als aus dem vergleichsweise polaren Lösungsmittel Et_2O . Das ^{31}P -NMR-Spektrum nach Einstellung eines Produktgleichgewichts (Abbildung 10, oben) zeigte zwar *cis*-**6Bbp** und *trans*-**6Bbp** als Produkte der Reaktion, allerdings ebenfalls sowohl quantitativ als auch qualitativ deutlich mehr Nebenprodukte.

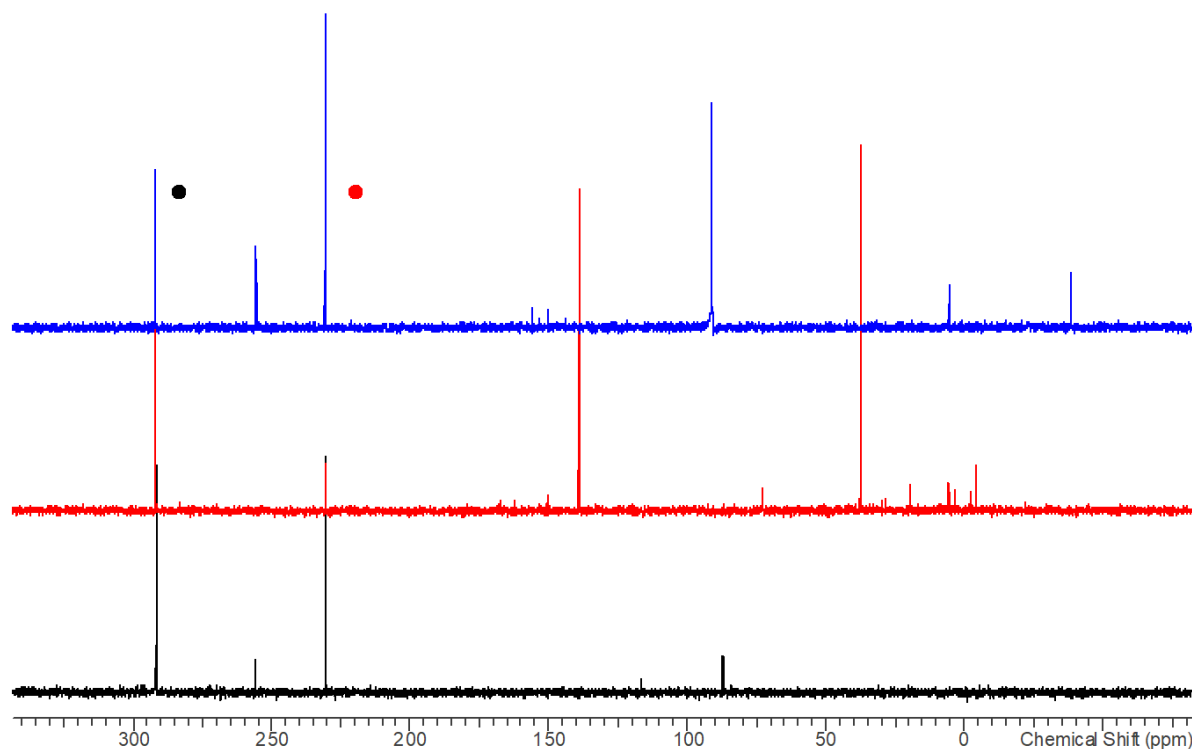
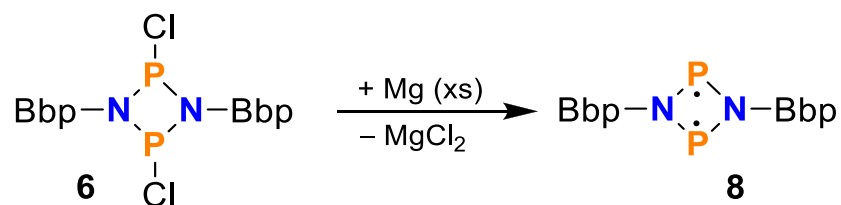


Abbildung 10: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Ansätze mit Et_2O (schwarz), *n*BuLi (rot) und Hexan (blau). Signal von *cis*-**6Bbp**: rot markiert, Signal von *trans*-**6Bbp**: schwarz markiert.

3.1.3 Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NBbp})]_2$ (**6Bbp**)

Durch Reduktion des chlorierten Vierrings mit aktivierten Magnesiumspänen in THF kann im Falle von **6Ter** das entsprechende Biradikal erhalten werden.^[1] Die Reduktion von **6Hyp** ist jedoch nur in 1,2-Dimethoxyethan (DME) erfolgreich.^[3] Daher erfolgt die Reduktion von **6Bbp** mit aktiviertem Magnesium in DME (Schema 9). Das Magnesium wird zuvor durch etwa einwöchiges Rühren in einem Kolben mit Glasrührfisch mechanisch aktiviert. Beim Abfüllen des Magnesiums sollte besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, dass dieses nicht mit dem Schliff Fett in Berührung kommt, da das Fett im Verdacht steht, die Reaktivität des Magnesiums einzuschränken.



Schema 9: Reduktion von **6Bbp** zu **8Bbp**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach einem Tag zwei Singulets mit einer chemischen Verschiebung von 3 ppm und 280 ppm, sowie einen Rest *cis*-**6Bbp**. Nach einem weiteren Tag Rühren ist kein Edukt mehr im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten (Abbildung 11). Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 280 ppm stellte sich in nachfolgenden Versuchen als zugehörig zum Bbp-stabilisierten Biradikal **8Bbp** heraus. Bei dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 3 ppm handelt es sich vermutlich um ein Zersetzungsprodukt von **8Bbp**. Diese These wird durch die Tatsache unterstützt, dass sich mit zunehmender Lagerzeit das Verhältnis der beiden Signale zugunsten des Signals mit einer chemischen Verschiebung von 3 ppm verlagert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels DME und anschließender Filtration aus Hexan resultierte eine gelbe Lösung, welche eingengt und zur Kristallisation des Produkts in den Gefrierschrank gestellt wurde. Nach wenigen Tagen resultierten kleine, gelbe Kristalle. Diese zersetzen sich jedoch leider beim Versuch, sie bei RT zu vermessen, da die Tieftemperatureinheit des Messgeräts zum relevanten Zeitpunkt kaputt war. Aus diesem Grunde kann für die Reaktion auch keine Ausbeute an **8Bbp** angegeben werden.

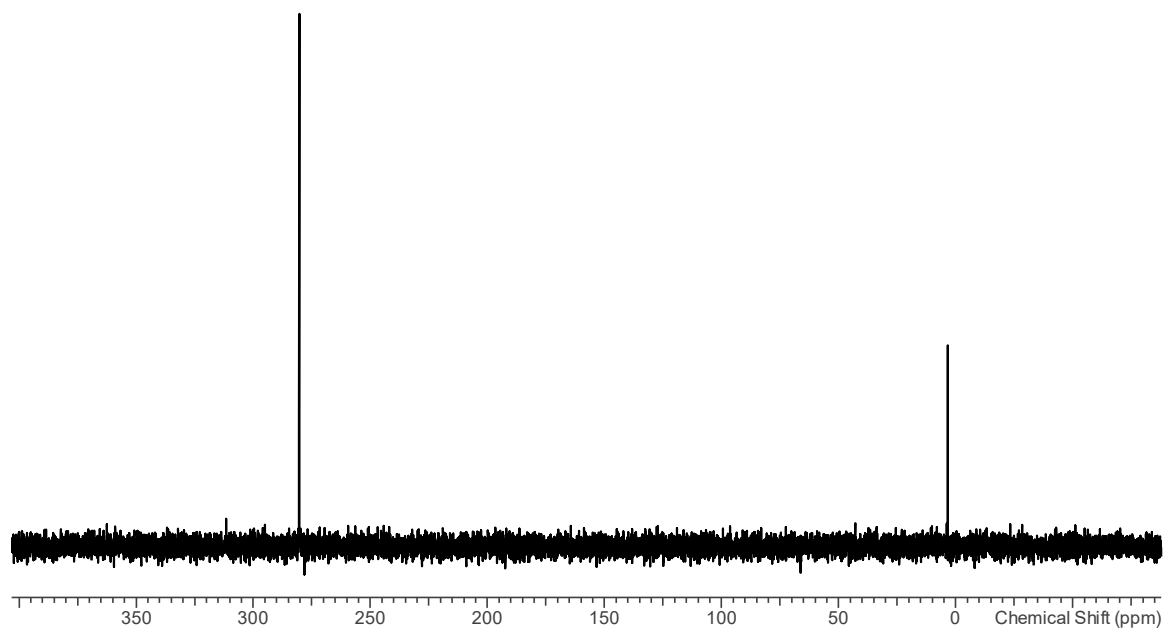
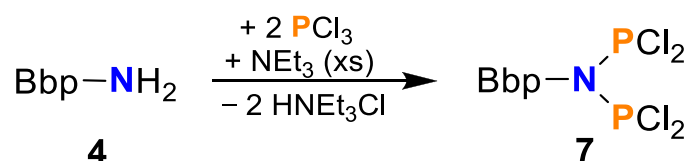


Abbildung 11: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von *cis/trans*-6Bbp mit Magnesiumspänen nach zwei Tagen (DME, C_6D_6 extern).

3.1.4 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–N(PCl₂)₂ (7Bbp)

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der zweistufigen Synthese von **6Bbp** ausgehend von **4Bbp** über **5Bbp** wurde versucht, **6Bbp** in einer Einstufen-Synthese aus **4Bbp** unter Verwendung eines Überschusses NEt₃ und PCl₃ herzustellen. Das Produkt dieser Synthese ist nicht wie erhofft **6Bbp**, sondern es findet selektiv die Bildung der doppelt substituierten Spezies **7Bbp** statt (Schema 10).



Schema 10: Synthese von **7Bbp** aus **4Bbp**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **7Bbp** in C₆D₆ zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 178.8 ppm, welche ähnlich der Verschiebung von **7Ter** (183.3 ppm) ist.^[29] Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten keinerlei Spuren von **6Bbp** oder weiteren Phosphor-Spezies beobachtet werden. Die Reinheit der isolierten Verbindung konnte durch ein ¹H-NMR-Spektrum bestätigt werden.

Einkristalle können durch Einengen aus einer Lösung in Hexan bei RT gewonnen werden. **7Bbp** kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle aus (Abbildung 12). Dabei ist die P1–Cl1-Bindung im Einkristall etwas kürzer als die P1–Cl2-Bindung, was, wie bereits in **5Bbp**, auf negative Hyperkonjugation zurückgeführt werden kann. Das Phänomen kann analog am P2-Atom und den zugehörigen Chlorsubstituenten beobachtet werden. **7Bbp** ist der bereits bekannten Struktur **7Ter** in Bezug auf Bindungsparameter sehr ähnlich.^[27] Eine ausführliche Diskussion der Bindungsparameter findet sich unter Kapitel 4.1.

Die Elementaranalyse und die massenspektrometrische Untersuchung betätigten das Vorliegen von **7Bbp**.

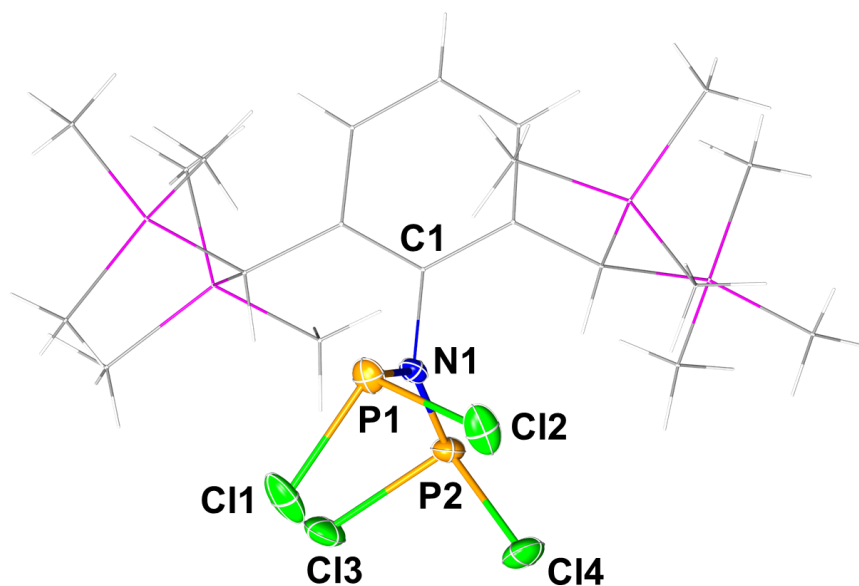


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): C1–N1 1.4787(19), N1–P1 1.7052(13), P1–Cl1 2.0478(6), P1–Cl2 2.0664(7), N1–P2 1.7003(13), P2–Cl3 2.0776(6), P2–Cl4 2.0564(6), C1–N1–P1 111.37(9), C1–N1–P2 110.84(9), N1–P1–Cl1 103.91(5), N1–P1–Cl2 104.30(5), N1–P2–Cl3 104.80(5), N1–P2–Cl4 102.84(5).

In den Schwingungsspektren von **7Bbp** werden die meisten intensiven Banden durch die Schwingung des Bbp-Substituenten verursacht (Abbildung 13). Die Valenzschwingungen der CH-Bindungen sind im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 2850 cm^{-1} zu finden. Die Banden bei 457 cm^{-1} (ber. 441 cm^{-1}) und bei 485 cm^{-1} (ber. 468 cm^{-1}) können PCl-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Schwingung bei 501 cm^{-1} ist eine Kombination aus PCl-Valenzschwingung und symmetrischer NP-Deformationsschwingung (ber. 492 cm^{-1}).

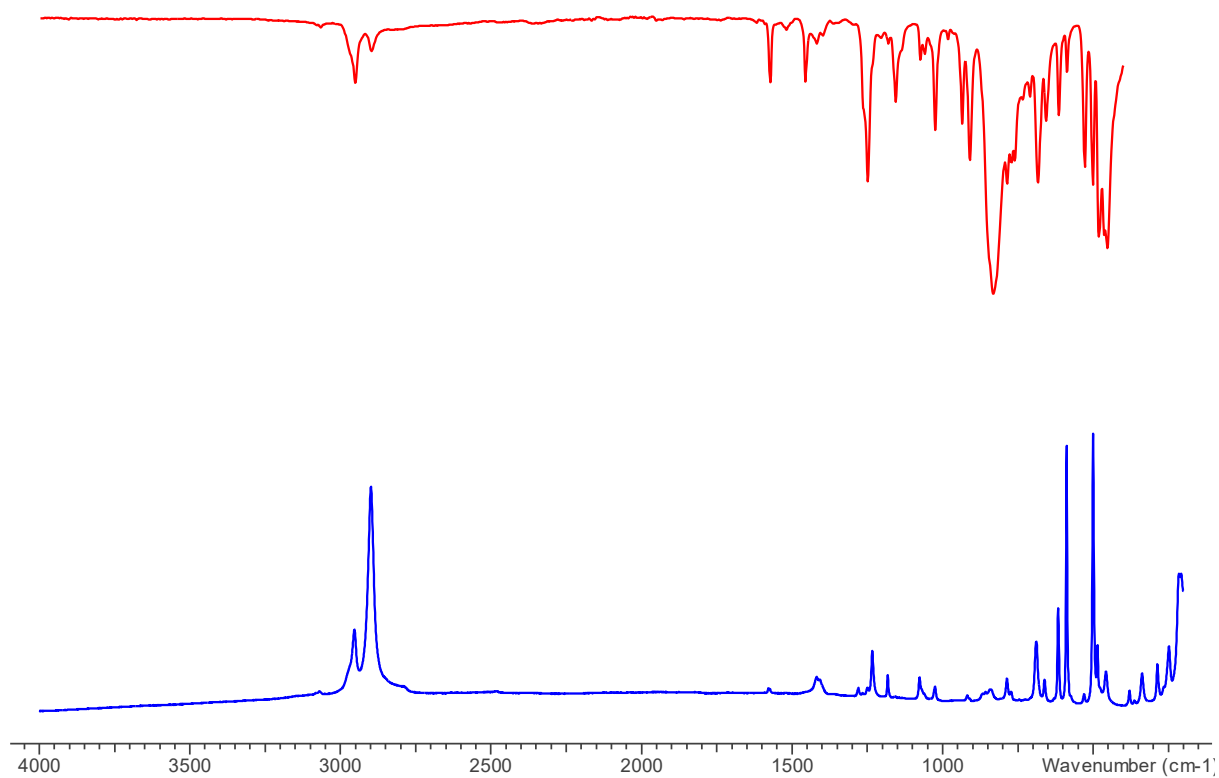


Abbildung 13: Experimentelles Raman-Spektrum (blau) und IR-Spektrum (rot) von **7Bbp**.

a) Syntheseversuch von **6Bbp** in einer Einstufen-Synthese

Weil der Einsatz eines Überschusses an PCl_3 bei dem Versuch, **6Bbp** in einer Einstufen-Synthese herzustellen, zur Bildung von **7Bbp** führte (Kapitel 3.1.4), wurde versucht, die analoge Synthese mit einer stöchiometrischen Menge PCl_3 und einem Überschuss an NEt_3 durchzuführen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 14) zeigt zwei Signale: Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 178.8 ppm kann **7Bbp** zugeordnet werden. Das viel kleinere Signal mit einer chemischen Verschiebung von 256 ppm kann dem bereits bei der Synthese von **6Bbp** auftretenden, nicht identifizierten Nebenprodukt zugeordnet werden (Kapitel 3.1.2). Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind keine Spuren von *cis*-**6Bbp** oder *trans*-**6Bbp** zu beobachten. Verbliebendes Edukt **4Bbp** kann im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, muss aber aufgrund der Produktverteilung und der Stöchiometrie der Reaktion in der Lösung zu finden sein.

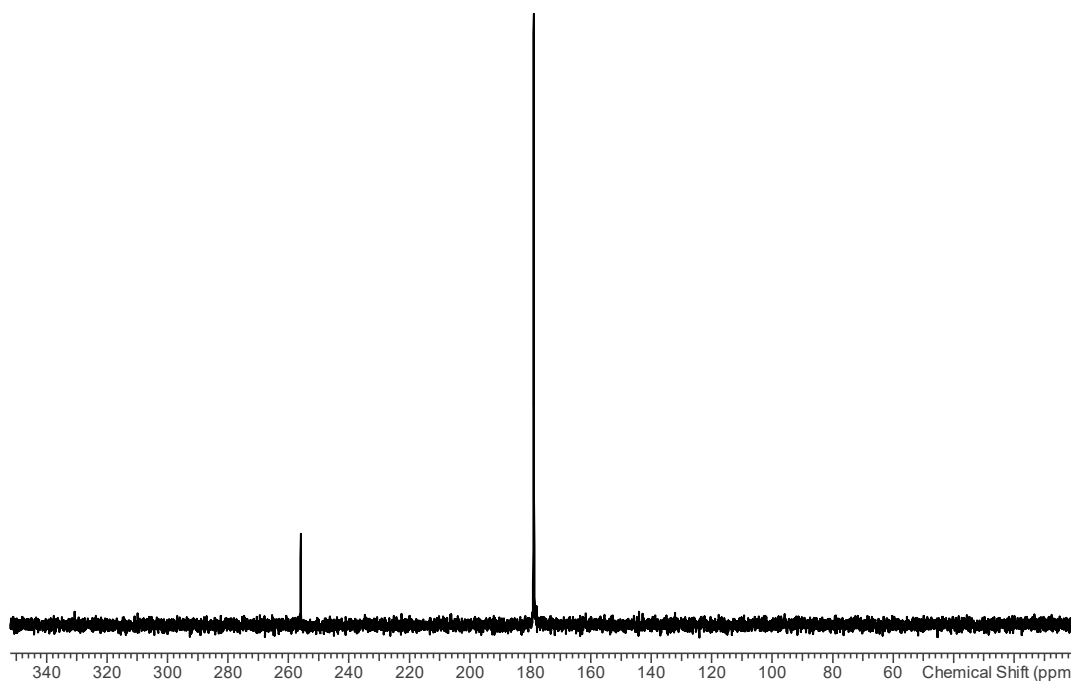


Abbildung 14: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$).

Dieser Ansatz zeigt, dass die gewünschte Einstufen-Synthese von **6Bbp** ausgehend von **4Bbp** nicht zu realisieren ist. Die Bildung von **7Bbp** scheint, sobald ein Überschuss Base in der Reaktionslösung vorhanden ist, begünstigt zu sein, sodass eine Bildung des gewünschten Produkts **6Bbp** nicht stattfindet. Diese Ergebnisse unterstreichen die Relevanz der genauen Einhaltung des stöchiometrischen Einsatzes der Base DBU bei der Synthese von **5Bbp**.

3.1.5 Reaktivität von Bbp–N(PCl₂)₂ (7Bbp)

3.1.5.1 Reaktion von 7Bbp mit Sauerstoff und Wasser

Um die Luftstabilität von **7Bbp** zu testen, wurde eine feinkristalline Probe über Nacht im Abzug auf einem Uhrglas stehen gelassen und am darauffolgenden Tag ein ³¹P-NMR-Spektrum der Probe angefertigt. Dieses zeigt nur das Edukt-Signal mit einer chemischen Verschiebung von 178.8 ppm und keinerlei andere phosphorhaltige Spezies. Da die Bildung von nicht phosphorhaltigen Oxidationsprodukten unwahrscheinlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass Verbindung **7Bbp** an Luft für einige Stunden stabil ist.

Die Reaktion von **7Bbp** in THF-d₈ mit einigen Tropfen destillierten Wassers im NMR-Röhrchen führt selektiv zur Bildung eines bisher nicht identifizierten Produktes mit einer chemischen Verschiebung von 1.2 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 15).

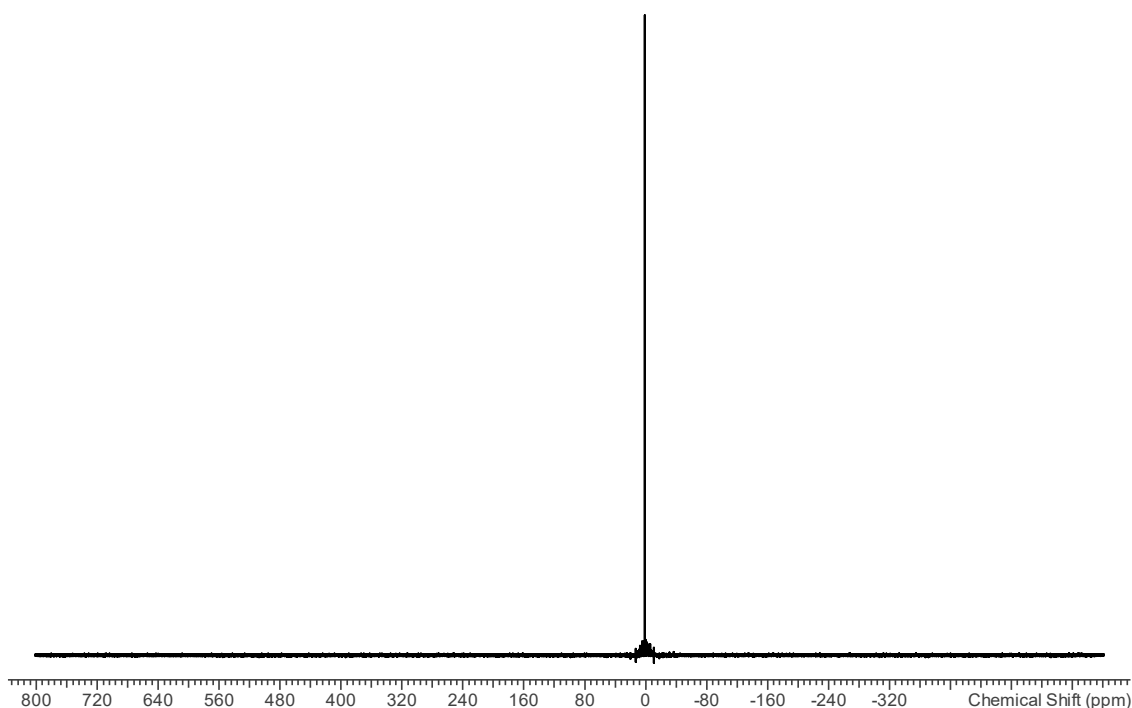


Abbildung 15: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **7Bbp** mit Wasser in THF-d₈.

3.1.5.2 Reaktivität von **7Bbp** gegenüber *n*BuLi

Als nächstes sollte die Reaktivität von **7Bbp** gegenüber *n*BuLi getestet werden. Dazu wurde **7Bbp** bei tiefen Temperaturen mit zwei Äq *n*BuLi versetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 16) zeigt neben kleineren Singulets mit chemischen Verschiebungen zwischen 0 und 300 ppm zwei große Dubletts im Verhältnis 1:1 mit chemischen Verschiebungen von -2.4 ppm und -38.7 ppm und einer Kopplungskonstante von je -229 Hz. Zudem findet sich ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 292 ppm, welches *trans*-**6Bbp** zugeordnet werden kann, und ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 178.8 ppm, wobei es sich um unverbrauchtes Edukt handelt. Die Kristallisation eines Produkts gelang nicht. Aus Zeitgründen wurde die Untersuchung dieser Reaktion nicht weiterverfolgt. Die Reaktivität von **7Bbp** gegenüber *n*BuLi bleibt jedoch, angesichts der beobachteten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, ein spannendes Thema. Interessant wäre der Einsatz verschiedener Stöchiometrien, um eine ggf. auftretenden Änderung der Produktverteilung zu beobachten.

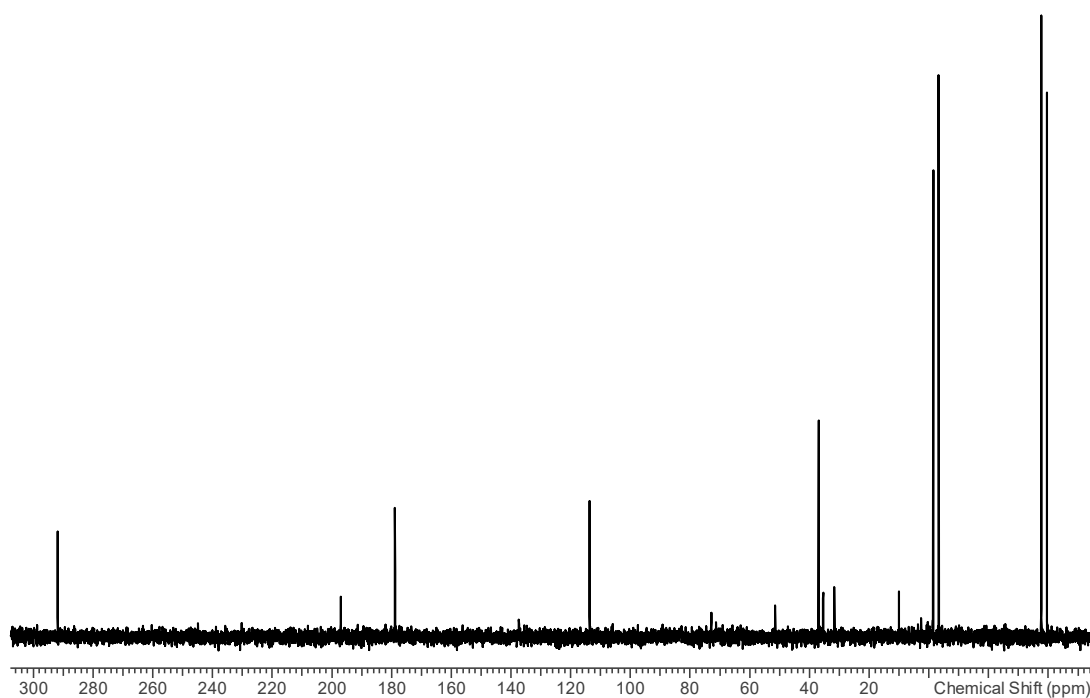
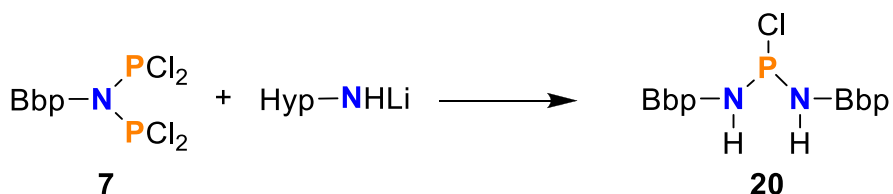


Abbildung 16: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **7Bbp** mit *n*BuLi (THF/ C_6D_6).

3.1.5.3 Umsetzung von **7Bbp** mit Hyp–NHLi

Die Reaktion von **7Bbp** mit einem lithiierten, sterisch anspruchsvollen Amin könnte die Synthese eines PN-Vierrings mit zwei verschiedenen Substituenten an den Stickstoffatomen ermöglichen. Eine derartige Verbindung wäre ein interessanter Präkursor für weitere Synthesen. Als lithiiertes Amin für die nachfolgende Synthese wurde Hyp–NHLi gewählt: Neben der Verfügbarkeit des Edukts hatte dies vor allem den Grund, dass die Lithiierung des Hyp–NH₂ eine etablierte und einfache Synthese ist, sie erfolgte nach einer Synthesevorschrift von WESTERHAUSEN *et al.* durch die Umsetzung von Hyp–NH₂ mit *n*BuLi.^[30] Das so synthetisierte Hyp–NHLi wurde bei tiefen Temperaturen mit einer Lösung von **7Bbp** versetzt.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine Vielzahl an Signalen (Abbildung 17). Die Singulets mit chemischen Verschiebungen von 231 ppm und 292 ppm können *cis/trans*-**6Bbp** zugeordnet werden. Die verbleibenden Signale im ³¹P-NMR-Spektrum konnten zunächst nicht zugeordnet werden. Nach einigen Wochen konnte aus dem Ansatz kristallines **20Bbp** isoliert werden, leider reichte die Qualität der Messdaten nicht aus, um Aussagen bezüglich genauer Bindungslängen und -winkel im Einkristall zu ermöglichen.



Schema 11: Reaktion von **7Bbp** mit Hyp–NHLi zu **20Bbp**.

Die Isolierung eines asymmetrischen Vierrings war nicht erfolgreich. Es entstand statt der gewünschten Verbindung eine Produktmischung, aus der durch Kristallisation **20Bbp** isoliert werden konnte. Die Bildung dieses Produkts ist vermutlich Folge einer HCl-Eliminierung und anschließender Weiterreaktion.

Für die Anfertigung eines NMR-Spektrums der isolierten Kristalle war zu wenig Produkt vorhanden, sodass eine Zuordnung des Produkts zu einer chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum nicht direkt möglich ist. Die vergleichbare Verbindung **20Dipp** weist eine chemische Verschiebung von 139 ppm auf^[31], was eine Zuordnung des großen Singulets mit einer chemischen Verschiebung von 143.6 ppm zu **20Bbp** wahrscheinlich macht. Aus der Lösung konnten keine weiteren Produkte isoliert werden. Angesichts der dem ³¹P-NMR-

Spektrum zufolge nicht selektiven Reaktion wurden an dieser Stelle keine Verbesserungsversuche der Synthese unternommen.

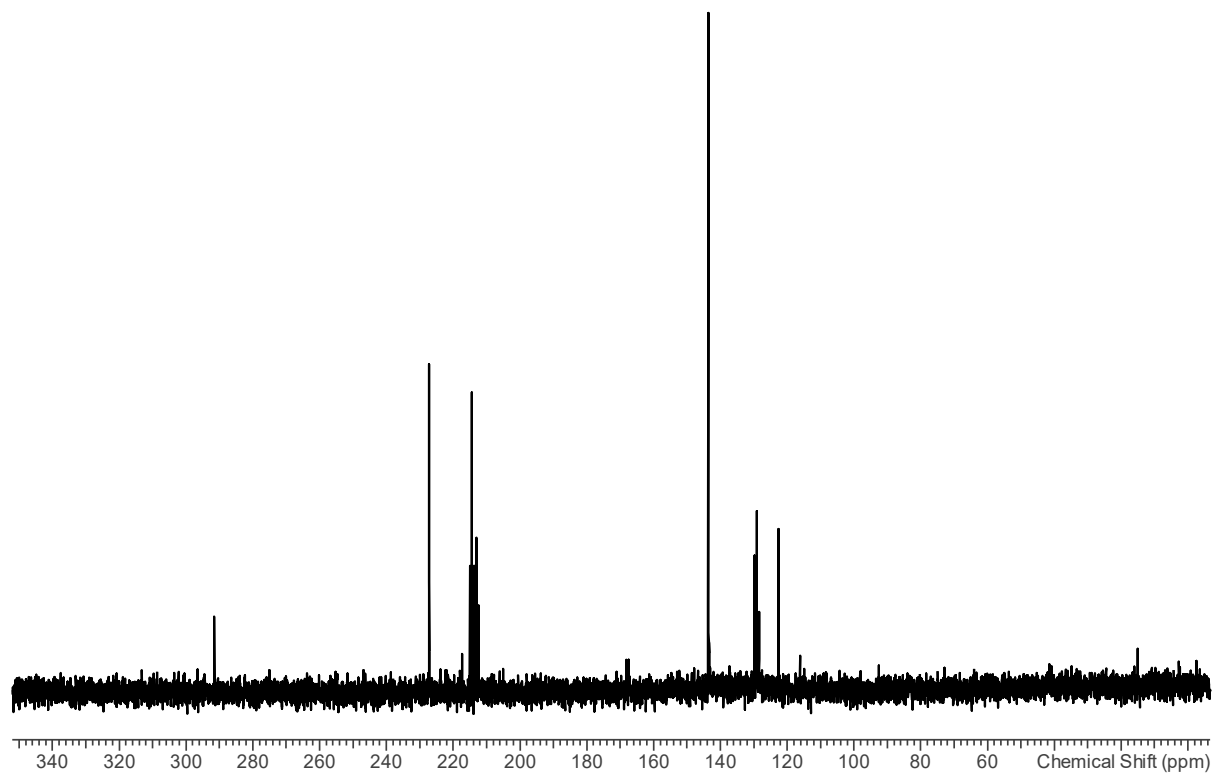
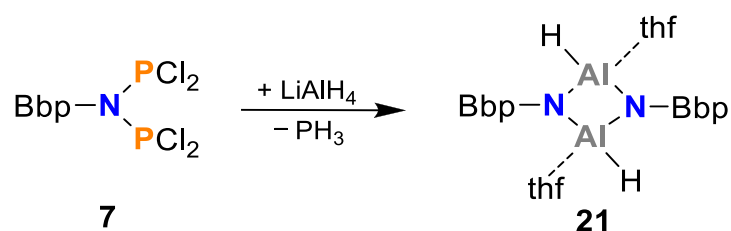


Abbildung 17: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **7Bbp** mit Hyp–NHLi nach der Filtration (Hexan/ C_6D_6).

3.1.5.4 Reaktivität von **7Bbp** gegenüber LiAlH_4

Durch Umsetzung von **7Bbp** mit LiAlH_4 sollte getestet werden, ob es möglich ist auf diesem Wege die Verbindung $\text{Bbp-N}(\text{PH}_2)_2$ herzustellen. Dazu wurde **7Bbp** bei tiefen Temperaturen mit LiAlH_4 versetzt. Als Produkt der Reaktion konnte überraschenderweise das viergliedrige, aluminiumhaltige Ringsystem **21Bbp** isoliert werden (Schema 12).



Schema 12: Reaktion von **7Bbp** mit LiAlH_4 zu **21Bbp**·THF.

Das ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 18) zeigt ein Quartett mit einer chemischen Verschiebung von -244.4 ppm und ein Triplett mit einer chemischen Verschiebung von -37.8 ppm. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von -244.4 ppm weist eine Kopplungskonstante von -187 Hz auf. Dieses Quartett kann vermutlich der Verbindung PH_3 zugeordnet werden, welche bei der Reaktion von LiAlH_4 mit **7Bbp** entstanden ist. Gefundene Literaturwerte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante von PH_3 unterstützen diese These.^[28]

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von isolierten Kristallen aus Hexan (-40°C) zeigt, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um *trans*-**21Bbp**·THF handelt, einen zweifach THF-koodinierten AlN-Vierring (Abbildung 20). Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von -37.8 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum kann einem Nebenprodukt zugeordnet werden, eine genauere Identifikation war nicht möglich.

Die molekulare Struktur von *trans*-**21Bbp**·THF im Einkristall zeigt, dass die Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle kristallisiert. Die Al–N-Bindungslängen im Vierring liegen mit rund 1.83 Å zwischen der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfach- und Doppelbindung. ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{As-N})$: 1.97 Å, $\sum r_{\text{kov.}}(\text{As=N})$: 1.73 Å).^[24] Der transannulare Aluminium-Abstand ist mit rund 2.56 Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{Al-Al})$: 2.52 Å).^[24] Die Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten stehen in **21Bbp**·THF in

einem sehr ähnlichen Winkel zu dem viergliedrigen Ringsystem wie die Phenyl-Ringe in **6Bbp**: Der Winkel der Phenyl-Ringe zum Ringsystem beträgt ca. 60.4° (in **6Bbp**: 58.1°)

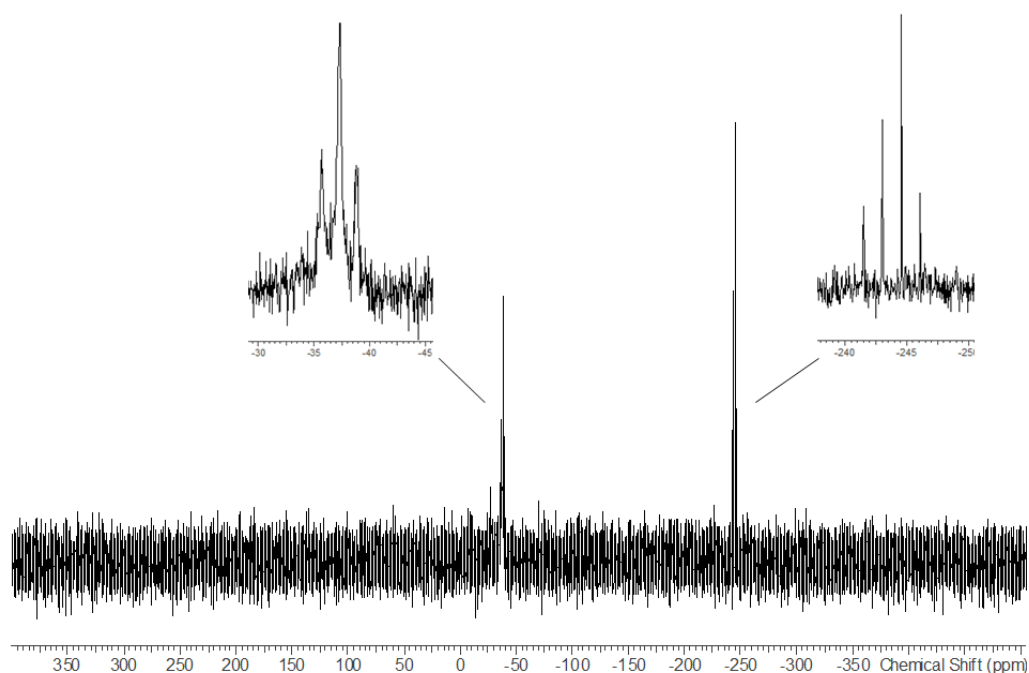


Abbildung 18: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **7Bbp** mit LiAlH_4 ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$).

Das Raman-Spektrum des Produkts (Abbildung 19) zeigt neben den charakteristischen Schwingungen für den Bbp-Substituenten auch eine Bande bei 1846 cm^{-1} . Diese Bande kann vermutlich der AlH -Streckschwingung zugeordnet werden. Die Streckschwingung der PH -Bindung in **12Bbp** (Kapitel 3.4.2) weist eine Bande bei 2300 cm^{-1} auf.

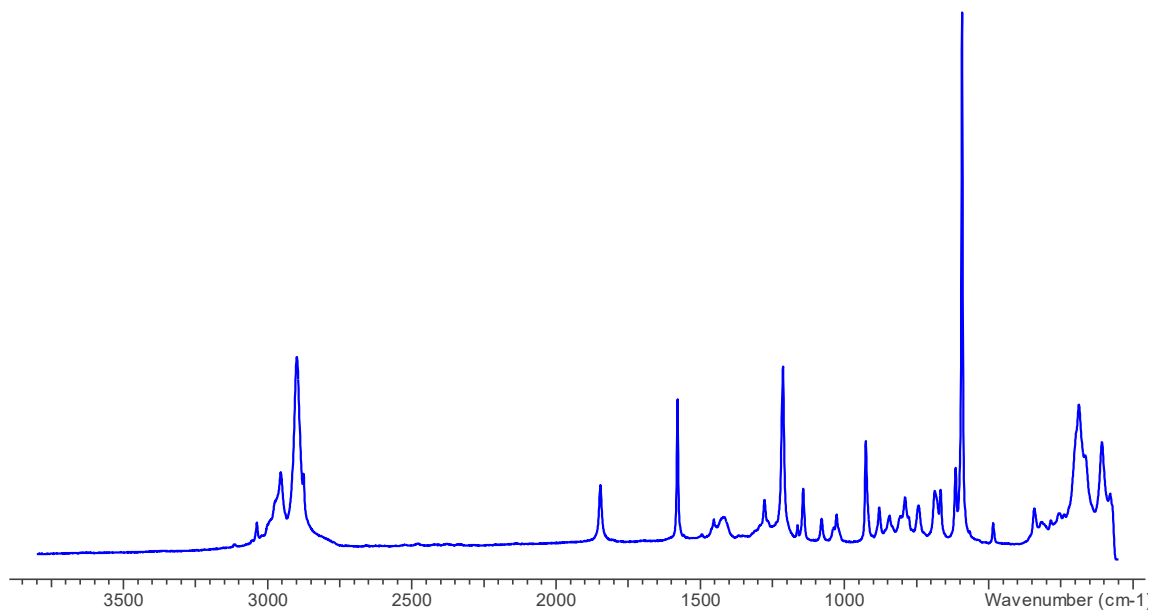


Abbildung 19: Experimentelles Raman-Spektrum von **21Bbp**.

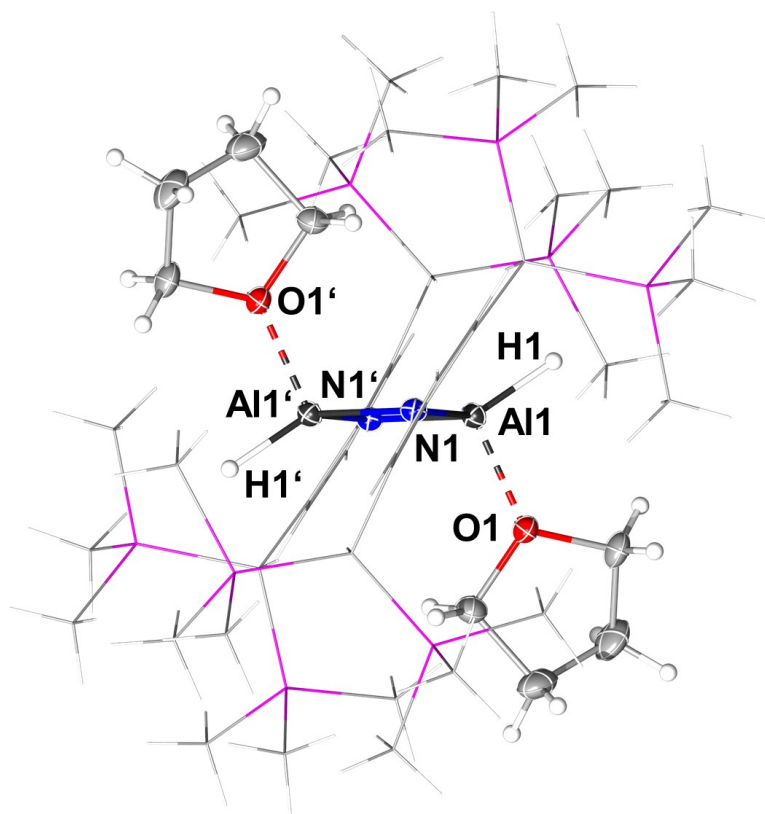


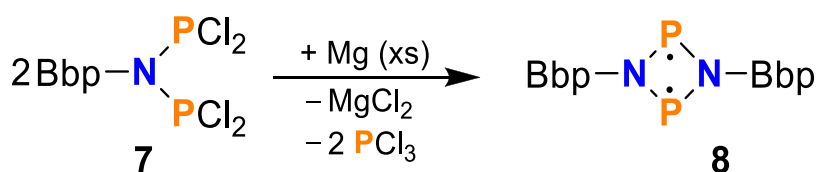
Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Al–H frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): C1–N1 1.4105(16), Al1–N1 1.8265(12), Al1'–N1 1.8490(12), Al1–O1 1.9049(11), Al1–H1 1.511(19), C1–N1–Al1 142.15(9), Al1–N1–Al1' 88.35(5), N1–Al1–H1 126.2(7).

Die massenspektrometrische Analyse der Verbindung zeigt einen breiten Molekülpeak um Werte mit einem Masse/Ladungsverhältnis (m/z -Verhältnis) von 868, sowie ein kleines Signal mit einem m/z -Verhältnis von 1014. Für das THF-kordinierte Produkt wäre eine molare Masse von 1015.97 g/mol zu erwarten, für das nicht lösungsmittelkordinierte Produkt eine molare Masse von 871 g/mol. Damit sprechen die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse für das Vorliegen von **21Bbp**.

3.1.6 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{P}(\mu\text{-NBbp})]_2$ (**8Bbp**)

Interessant erschien nun die Fragestellung, was passiert, wenn die Verbindung **7Bbp** analog zur Reduktion der PN-Vierringe **6R** mit Magnesium reduziert wird. Dazu wurde eine Lösung aus **6Bbp** in THF auf Magnesiumspäne gegeben.

Tatsächlich führt die Reduktion von **7Bbp** mit Magnesiumspänen in THF zur Bildung von **8Bbp** (Schema 13). Somit stellt diese Reaktion eine neue Syntheseroute für ein Biradikal des Typs **8R** dar, ausgehend von einem acyclischen Präkursor. In Anbetracht der Syntheseschwierigkeiten von **6Bbp** ist dieser neue Zugangsweg eine gute Option zur Darstellung von **8Bbp**.



Schema 13: Synthese von **8Bbp** durch Reduktion von **7Bbp** mit Magnesiumspänen.

Der Fortschritt der Reaktion ist gut durch eine sichtbare Farbänderung der Lösung zu verfolgen (Abbildung 21): Bei der Zugabe zum Magnesium färbt sich die Lösung schnell leicht gelb, die Färbung intensiviert sich im Verlauf der Reaktion zügig über orange und hellrot zu einem sehr dunklen rotbraun.



Abbildung 21: Farbverlauf der Reaktionslösung, ausgehend von einer farblosen Lösung. Kolben eins (v.l.n.r.) nach ca. 5 min, Kolben fünf nach 18 h Reaktionszeit.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats (C_6D_6 extern) (Abbildung 22) zeigt drei Singulets mit chemischen Verschiebungen von 3 ppm, 231 ppm und 280 ppm. Bei dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 231 ppm handelt es sich um *cis*-**6Bbp**. Bei dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 280 ppm (welches schon bei der Reduktion von **6Bbp** in DME zu finden war) handelt es sich um das Bbp-stabilisierte Biradikal **8Bbp**. Die Verschie-

bung des Ter-stabilisierten Biradikals liegt mit ca. 276 ppm (C₆D₆) in der gleichen Größenordnung.^[1] Bei dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 3 ppm handelt es sich vermutlich um das gleiche Zersetzungsprodukt von **8Bbp**, welches bereits aus der Reduktion von **6Bbp** mit Magnesium bekannt ist. Diese These wird dadurch unterstützt, dass dieses Signal im Verhältnis zu dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 280 ppm mit zunehmender Lagerzeit größer wird.

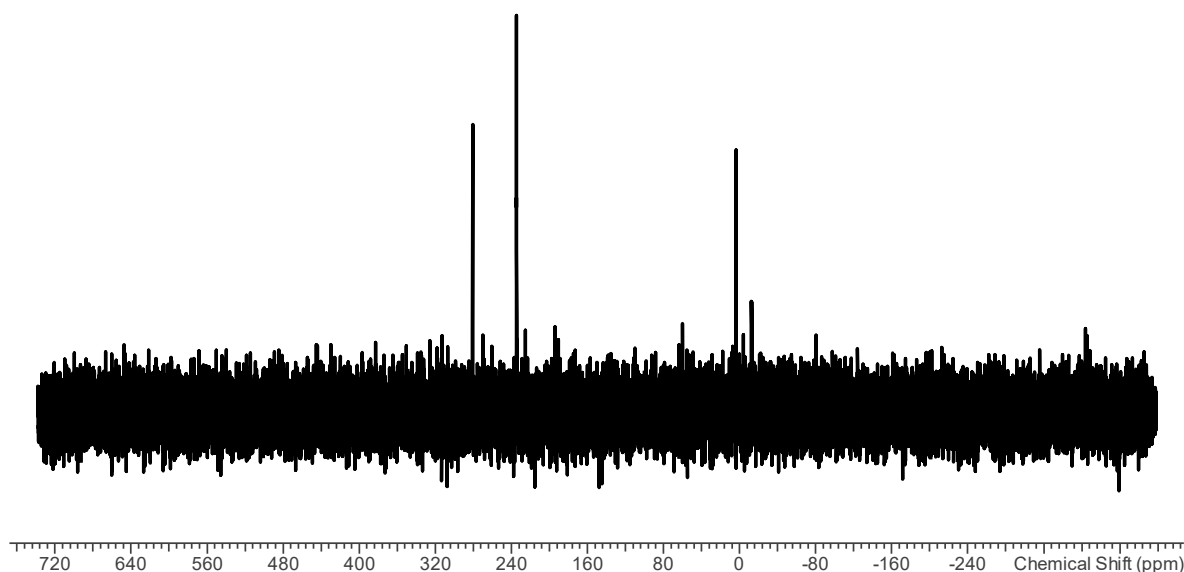


Abbildung 22: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Filtration (Hexan, C₆D₆ extern).

8Bbp kristallisiert in einer triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle aus (Abbildung 23). Die P–N-Bindungslänge der molekularen Struktur im Einkristall im PN-Vierring liegt mit rund 1.71 Å zwischen der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfach- und einer Doppelbindung. ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P–N})$: 1.82 Å; $\sum r_{\text{kov.}}(\text{P=N})$: 1.62 Å).^[24] Die Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten stehen, anders als in *trans*-**6Bbp** und **8Ter**, fast orthogonal zu dem viergliedrigen Pnictogen-Ringsystem. Eine detaillierte Betrachtung der Bindungsparameter von **8Bbp** und ein ausführlicher Vergleich mit ähnlichen Spezies findet sich unter Kapitel 4.

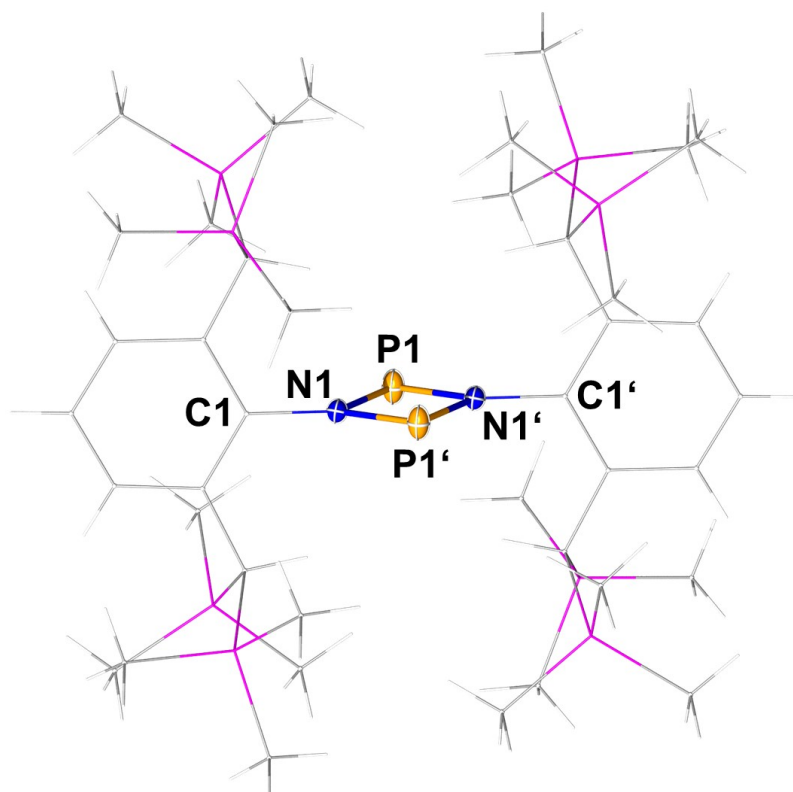


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): C1–N1 1.444(2), N1–P1 1.7002(15), N1–P1' 1.7055(15), P1···P1': 2.5849(10), C1–N1–P1 133.40(12), P1–N1–P1' 98.75(8), P1–N1–C1–C2 85.8(2), N1–P1–N1'–P1' 0.0.

Ein ^1H -NMR-Spektrum der Substanz würde lediglich die Bbp-Substituenten zeigen, sowie Aussagen über mögliche Verunreinigungen ermöglichen. Aufgrund knapper Probensubstanz steht diese Analytik noch aus, wie auch das IR-Spektrum, die Elementaranalyse und die massenspektrometrische Analyse der Substanz. Auch die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums steht ebenfalls noch aus, dieses Spektrum wird wertvolle Informationen beinhalten und einen Vergleich mit anderen Biradikalen ermöglichen.

Über den Reaktionsmechanismus der Reduktion zum Biradikal kann bisher nur spekuliert werden. Um die Bildung des Biradikals während der Reaktion besser zu verfolgen, wurden von der Reaktionslösung in einem zweiten Ansatz während der ersten acht Stunden regelmäßig ^{31}P -NMR-Spektren angefertigt, um die Bildung des Produkts und der entstehenden Nebenprodukte nachzuvollziehen.

Die Zeitverfolgung (Abbildung 24) zeigt, dass bereits nach einer Reaktionszeit von 1.5 h eine signifikante Menge **8Bbp** in Lösung vorliegt, aber auch noch viel Edukt **7Bbp**. Nach 2.5 h hat der Anteil an **7Bbp** in der Lösung deutlich abgenommen, während der Anteil an **8Bbp** deut-

lich zugenommen hat. Die Menge an entstandenen Nebenprodukten ist in diesem Zeitraum ungefähr konstant und signifikant hoch. Nach 6.5 h Reaktionszeit weist die Reaktionslösung kein Eduktsignal mehr auf, das größte Signal in der Lösung kann **8Bbp** zugeordnet werden. Zudem ist zu diesem Zeitpunkt in der Lösung relativ viel des Nebenprodukts mit einer chemischen Verschiebung von 256 ppm (bekannt aus der Synthese von **6Bbp**, Kapitel 3.1.2) enthalten. Weil sich nach einer Reaktionszeit von 6.5 h das Verhältnis des Produkts **8Bbp** zu den Nebenprodukten deutlich verschlechtert, wurde die Reaktion abgebrochen und das Produkt aufgearbeitet. Die Verwendung von durch Rühren mechanisch aktiviertem Magnesium scheint zur Bildung von mehr Nebenprodukten zu führen.

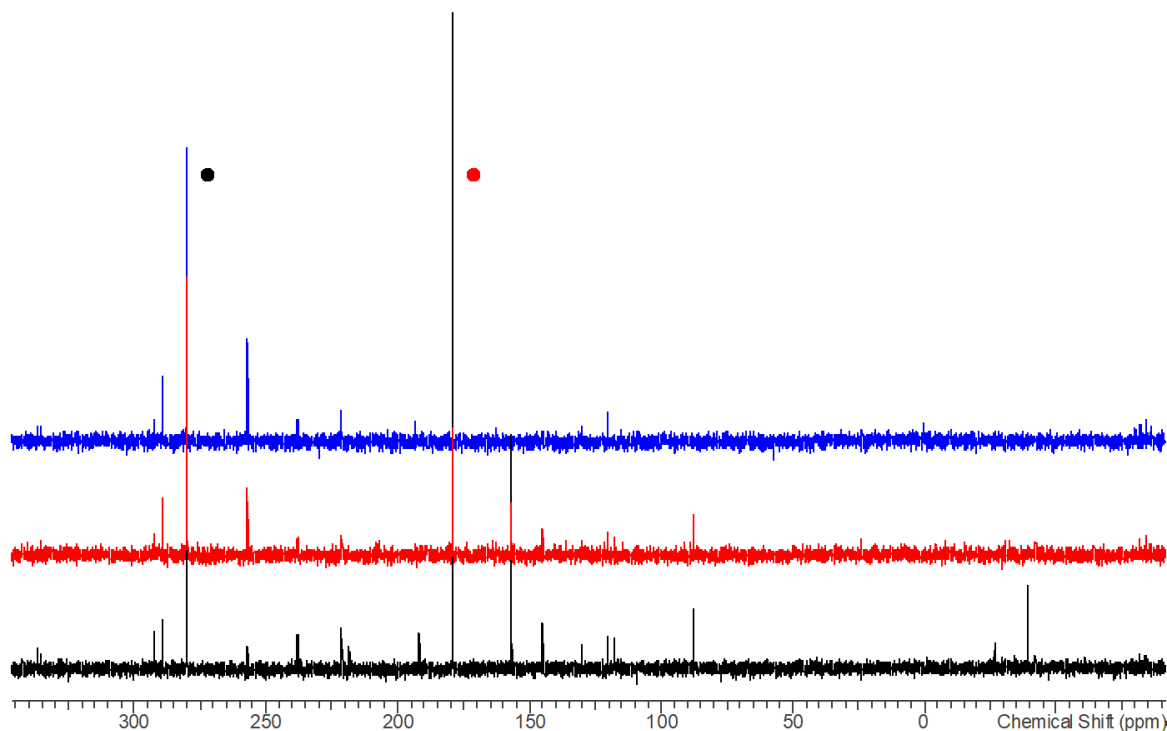


Abbildung 24: Zeitverlauf der Reduktion: ^{31}P -NMR-Spektrum nach 1.5 h (schwarz), nach 2.5 h (rot) und nach 6.5 h (blau). Eduktsignal (**7Bbp**): rot markiert, Biradikalsignal (**8Bbp**) schwarz markiert (THF, C_6D_6 extern).

Optimierungsversuche der Synthese von **8Bbp**

Reduktion von **7Bbp** in DME

Aufgrund der Nebenprodukte bei der Reduktion von **7Bbp** in THF sollte untersucht werden, ob durch Änderung des Lösungsmittels die Reaktion selektiver abläuft. Da sich bei der Reduktion von **6Hyp** DME als Lösungsmittel bewährt hatte, wurde die Reduktion von **7Bbp** in DME durchgeführt.

Etwa 15 min nach der Zugabe der Eduktlösung zu den Magnesiumspänen nahm die Reaktionslösung langsam einen trüb-gelben Farbton an, die Farbe intensivierte sich im Reaktionsverlauf (ähnlich wie bei der Reduktion in THF). Um die Reaktion zu verfolgen, wurden regelmäßig ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung angefertigt (Abbildung 25). Eine Stunde nach Zugabe zu den Magnesiumspänen zeigt das Spektrum hauptsächlich noch das Eduktsignal, sowie Spuren von *cis*-**6Bbp** und *trans*-**6Bbp**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum am nächsten Morgen zeigt das gewünschte Produkt **8Bbp**, sowie *cis*-**6Bbp** und *trans*-**6Bbp** im Verhältnis 1:0.2:0.3. Zudem ist eine kleine Menge Nebenprodukt mit einer chemischen Verschiebung von 256 ppm zu beobachten. Edukt ist zu diesem Zeitpunkt der Reaktion dem Spektrum zufolge nicht mehr in der Lösung enthalten. Jedoch bestand die Hoffnung, dass die verbliebene Menge an **6Bbp** weiter reduziert würde, daher wurde die Lösung einen weiteren Tag bei RT gerührt. Nach diesem weiteren Tag zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kaum weitere Veränderungen, aber die beginnende Bildung eines Nebenprodukts mit einer chemischen Verschiebung von 294 ppm. Daher wurde die Reduktion an dieser Stelle abgebrochen.

Die Reduktion von **7Bbp** in DME scheint insgesamt in Bezug auf die Bildung von Nebenprodukten selektiver zu sein als die Reduktion in THF. Jedoch ist auch die Reduktion in DME keine optimal selektive Lösung. Eine Veränderung des gewählten Reduktionsmittels könnte ebenfalls zielführend sein.

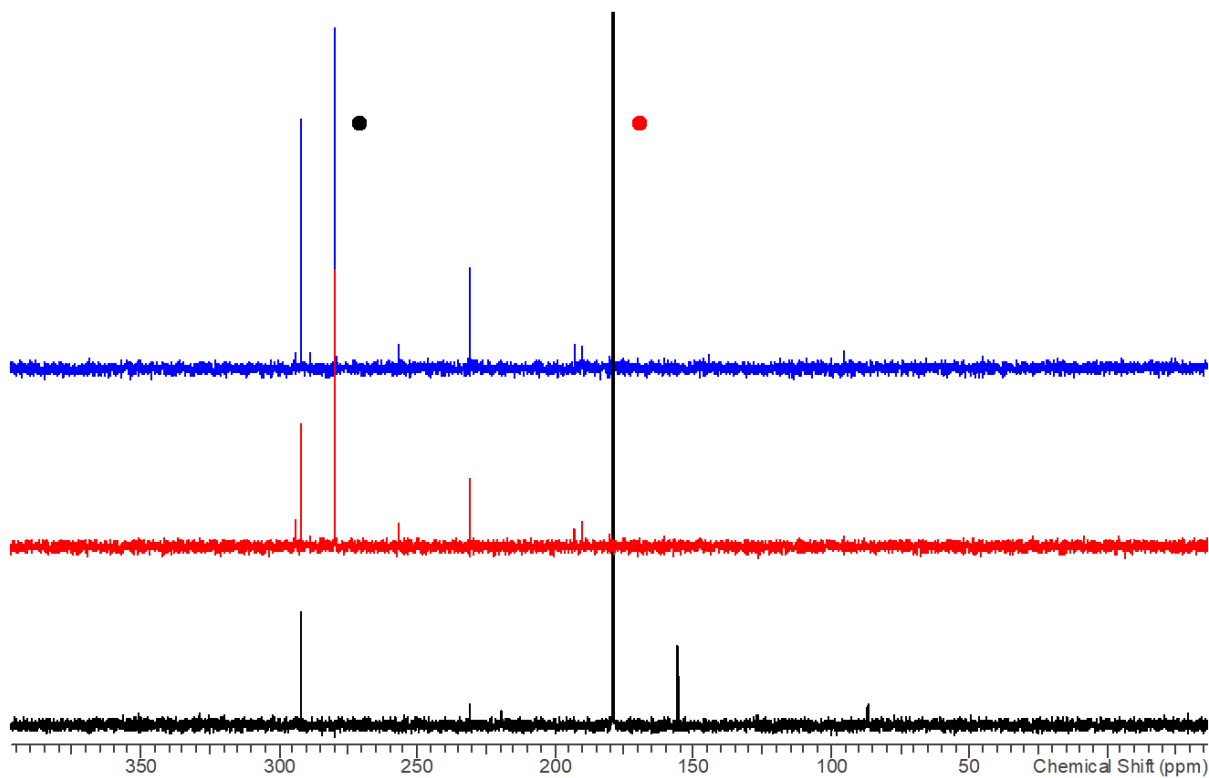


Abbildung 25: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung nach 1 h (schwarz), nach einem Tag (rot) und nach zwei Tagen (blau). Eduktsignal (**7Bbp**): rot markiert, Biradikalsignal (**8Bbp**) schwarz markiert (DME, C_6D_6 extern).

Reduktion von **7Bbp** mit KC_8

Die Reduktion von **7Bbp** mit Magnesiumspänen in THF und DME führte zwar jeweils zum gewünschten Produkt **8Bbp**, jedoch fand bei den Synthesen auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte statt. Daher wurde untersucht, ob die Nutzung eines anderen Reduktionsmittels zu einer selektiveren Bildung von **8Bbp** führt. Als alternatives Reduktionsmittel zu Magnesiumspänen wurde zunächst Kaliumgraphit (KC_8) getestet. Dazu wurden eine Spatelspitze des Edukts **7Bbp** und eine Spatelspitze KC_8 in einem NMR-Rohr zusammengegeben und THF (C_6D_6) als Lösungsmittel zugefügt. Nach Zugabe des Lösungsmittels erfolgte eine Zeitverfolgung der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die Spektren zeigen, dass nach anfänglicher Bildung einer sehr kleinen Menge an *trans*-**6Bbp** keine weitere Reaktion von **7Bbp** mit KC_8 stattfand. Nach dem erfolglosen NMR-Rohr-Versuch mit THF als Lösungsmittel wurde die Reaktion in Benzol durchgeführt, weil nach Erfahrungsberichten anderer Arbeitskreismitglieder die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel beim Einsatz von KC_8 erfolgreicher ist als die von THF. Um die schlechte Durchmischung der Suspension im NMR-Rohr als Fehlerquelle auszuschließen, wurde der Versuch in einem Kolben unter Rühren und im größeren Maßstab durchgeführt. Leider war dieser Ansatz nicht erfolgreicher: Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten zeigen lediglich das Eduktsignal. Auch Rückflusskochen der Lösung führt nicht zur Reaktion von **7Bbp** mit KC_8 . Aufgrund dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Reduktionsversuche unter der Verwendung von KC_8 gemacht.

Reduktion von **7Bbp** mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$

Die Reduktion von **6Hyp** mit dem verhältnismäßig milden Reduktionsmittel $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ führt intermediär zur Bildung von **8Hyp**, welches zu dem btmsa-überbrückten Produkt weiterreagiert. Reduktion von **6Ter** mit einem vergleichbaren Reduktionsmittel $[\{\text{Cp}_2\text{TiCl}\}_2]$ hat die Bildung von **8Ter** zur Folge.^[1] Die Reduktion von **7Bbp** mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ sollte die Synthese von btmsa-überbrückten **8Bbp** ermöglichen. Es wurde je eine Spatelspitze des Edukts **7Bbp** und eine Spatelspitze $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ in einem NMR-Rohr zusammengegeben und es wurde THF (C_6D_6) zugegeben. Nach Zugabe des Lösungsmittels erfolgte die Zeitverfolgung der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Direkt nach der Zugabe des Lösungsmittels wurde kleine Mengen an *trans*-**6Bbp** gebildet, ebenfalls fand die Bildung zweier Verbindungen mit chemischen Verschiebungen von -27 ppm und -40 ppm statt. Bei allen beobach-

teten Signalen handelt es sich um Singulett und nicht um Dubletts, wie für die btmsa-überbrückte Spezies erwartet. Auch die chemischen Verschiebungen weichen stark von den für die Hyp-Spezies bekannten Werten ab.^[1] Nach den geschilderten anfänglichen Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum blieben die Produkt-zu-Edukt-Verhältnisse über längere Zeit konstant (Abbildung 26). Aufgrund der Tatsache, dass dieser Vorversuch nicht das gewünschte Produkt lieferte, sondern Nebenreaktionen indizierte, wurde von einem Upscaling abgesehen.

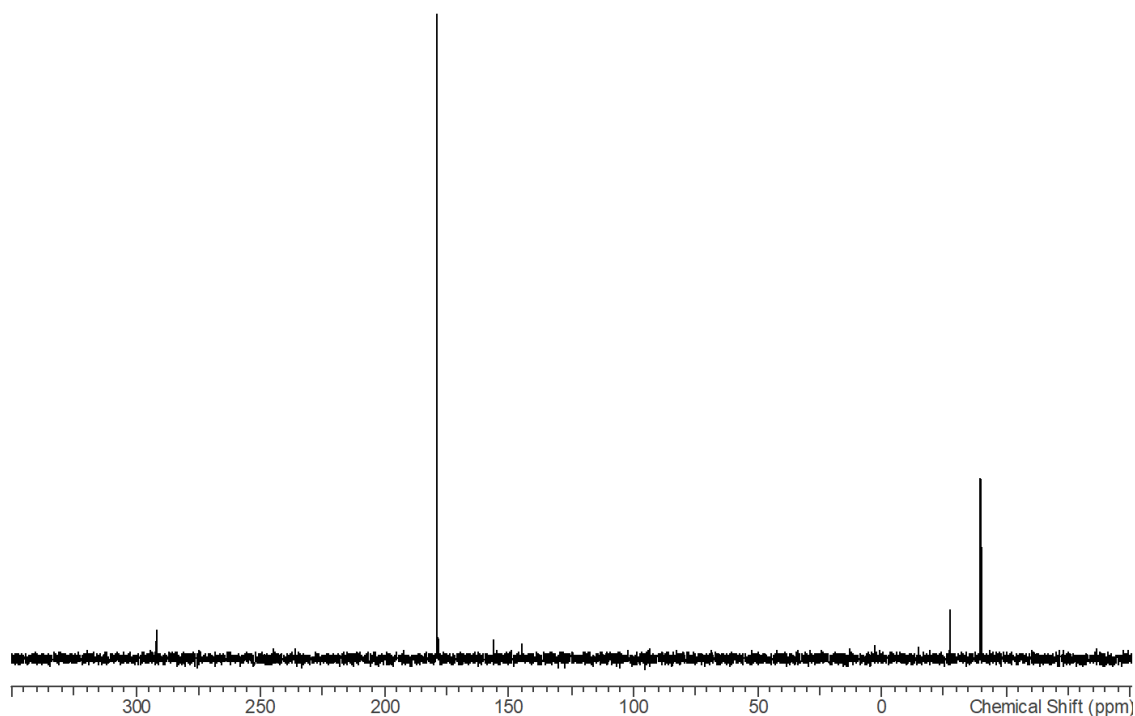
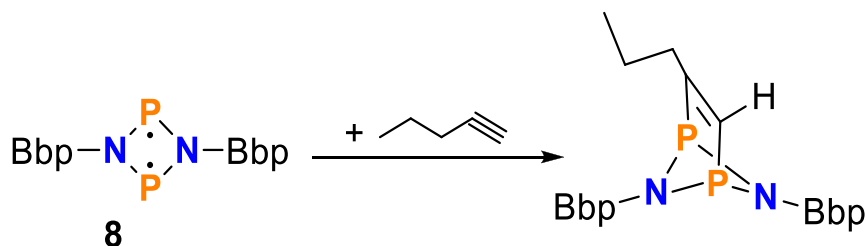


Abbildung 26: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **7Bbp** mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ nach einem Tag (THF, C_6D_6 extern).

3.1.7 Reaktivität von **8Bbp** gegenüber Mehrfachbindungen

Um die Reaktivität des Biradikals **8Bbp** gegenüber Mehrfachbindungssystemen exemplarisch zu testen, wurde eine Reaktionslösung von **8Bbp** (aus der Reduktion von **6Bbp** in DME) in einem NMR-Rohr mit wenigen Tropfen 1-Pentin versetzt (Schema 14). Biradikale reagieren, wie eingangs beschrieben (Kapitel 2.3) mit Mehrfachbindungssystemen unter Bildung überbrückter [2+2]-Cycloadditionsprodukte.^[4,19]



Schema 14: Reaktion von **8Bbp** mit 1-Pentin.

Das ³¹P-NMR-Spektrum ca. 1 h nach Zugabe des 1-Pentins zeigt neben dem Signal von **8Bbp** mit einer chemischen Verschiebung von 280 ppm auch das bereits beobachtete, mutmaßliche Zersetzungsprodukt mit einer chemischen Verschiebung von 3 ppm (Abbildung 27). Außerdem finden sich zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 223 ppm bzw. 234 ppm, mit einer Kopplungskonstante von je –17 Hz. Diese beiden Dubletts können sehr wahrscheinlich dem gewünschten, überbrückten Produkt aus der Reaktion von **8Bbp** mit Pentin zugeordnet werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum nach einem Tag Reaktionszeit zeigt keinerlei Signal von **8Bbp** mehr (aufgrund vergleichsweise hohen Untergrunds nachfolgend nicht abgebildet).

Die chemischen Verschiebungen des analogen Ter-stabilisierten Additionsprodukts liegen mit 226.5 ppm bzw. 221.8 ppm und einer Kopplungskonstante von –10.8 Hz in einem ähnlichen Bereich.^[20]

Dieser NMR-Rohr-Versuch hat exemplarisch bewiesen, dass **8Bbp**, wie auch **8Ter** und **8Hyp**, mit Mehrfachbindungssystemen unter Bildung des erwarteten [2+2]-Cycloadditionsprodukts reagiert. Dieses Ergebnis eröffnet ein weites Feld an Syntheseoptionen: Die Reaktivität von **8Bbp** gegenüber Mehrfachbindungssystemen kann systematisch untersucht und ins Verhältnis zur Reaktivität der bereits bekannten Verbindungen gesetzt werden.

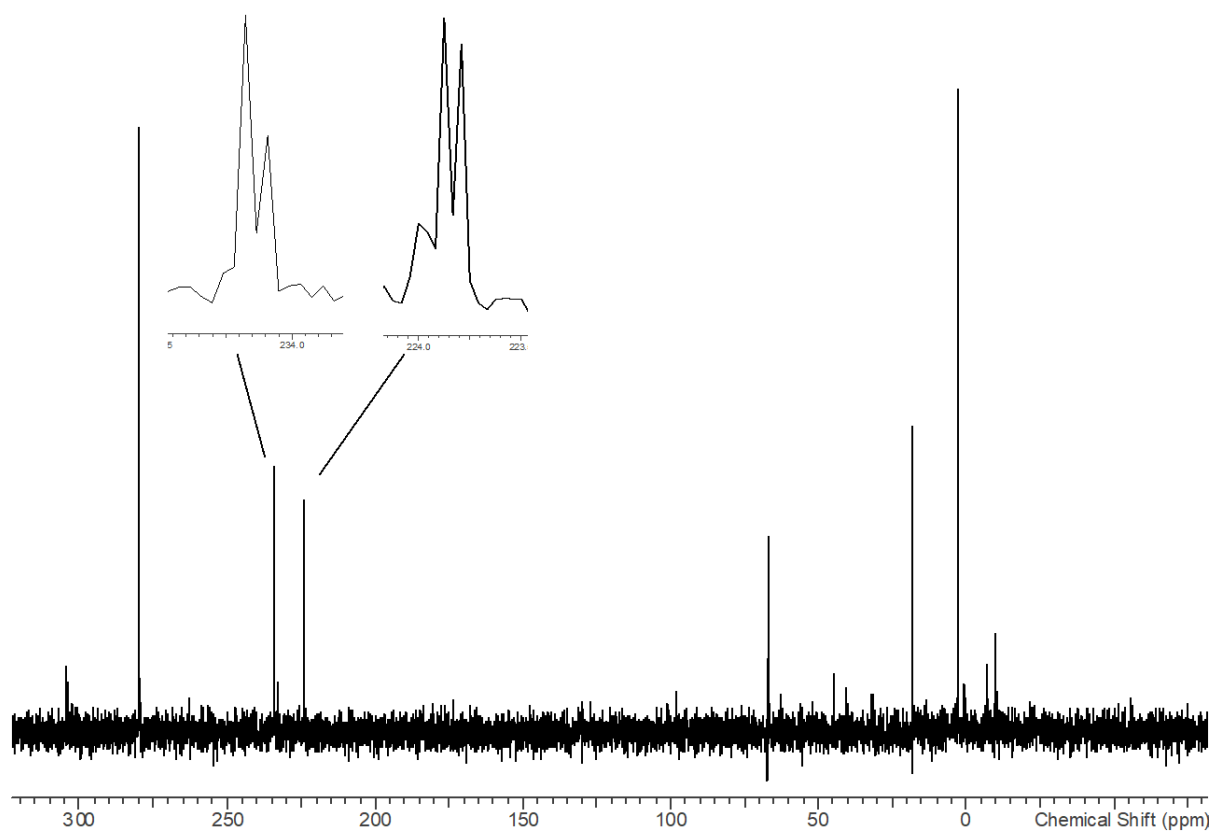


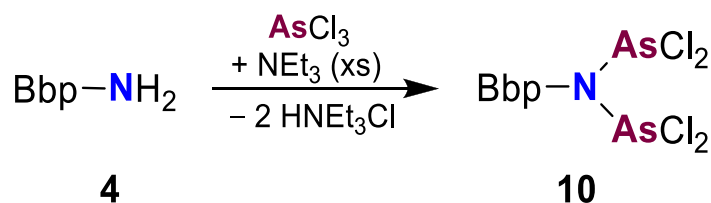
Abbildung 27: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **8Bbp** mit 1-Pentin. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis ist auf die geringen eingesetzten Konzentrationen zurückzuführen (DME/ C_6D_6).

3.2 Synthese des arsenhaltigen Biradikals [As(μ -NBbp)]₂ (11Bbp)

Die Reduktion von **6Bbp** und **7Bbp** in THF und DME führt zur Bildung des [PN]₂-Biradikals **8Bbp**. Der zu **6Bbp** analoge arsenhaltige Vierring [ClAs(μ -NBbp)]₂ ist bisher aufgrund der problematischen Präkursor-Synthese synthetisch nicht zugänglich.^[32] Da die PN-Verbindung **7Bbp** synthetisch exzellent zugänglich ist, wurde eine analoge Synthese der entsprechenden acyclischen, arsenhaltigen Verbindung **10Bbp** als Präkursor für die nachfolgende Biradikal-synthese etabliert und ein Reduktionsversuch erfolgreich durchgeführt.

3.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Bbp–N(AsCl₂)₂ (10Bbp)

Die Synthese von **10Bbp** erfolgt analog zur Synthese von **7Bbp** (Schema 15).



Schema 15: Synthese von **10Bbp**.

Das ¹H-NMR-Spektrum von isoliertem **10Bbp** in C₆D₆ (Abbildung 28) indiziert die Anwesenheit des Bbp-Substituenten, die Signale weisen die erwarteten Intensitäten auf. Die Seitenkettenprotonen der Bbp-Substituenten von **10Bbp** sind mit einer chemischen Verschiebung von 2.61 ppm im Vergleich zu denen des Edukts **4Bbp** (1.37 ppm) signifikant tieffeldverschoben. Daher kann das ¹H-NMR-Spektrum genutzt werden, um neben der Reinheit des Produkts den vollständigen Umsatz des Edukts zu verifizieren.

Einkristalle von **10Bbp** konnten aus Hexan durch Einengen aus einer Lösung in Hexan bei RT gewonnen werden. **10Bbp** kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Dabei ist die As1–Cl1-Bindung etwas länger als die As1–Cl2-Bindung, analoge Bindungslängen können am As2-Atom beobachtet werden. Das kann, wie schon in **5Bbp** und **7Bbp**, auf den Einfluss der negativen Hyperkonjugation in Abhängigkeit vom Torsionswinkel zurückgeführt werden. Eine ausführliche Diskussion dieses Phänomens findet sich auch für **10Bbp** unter Kapitel 4.1.

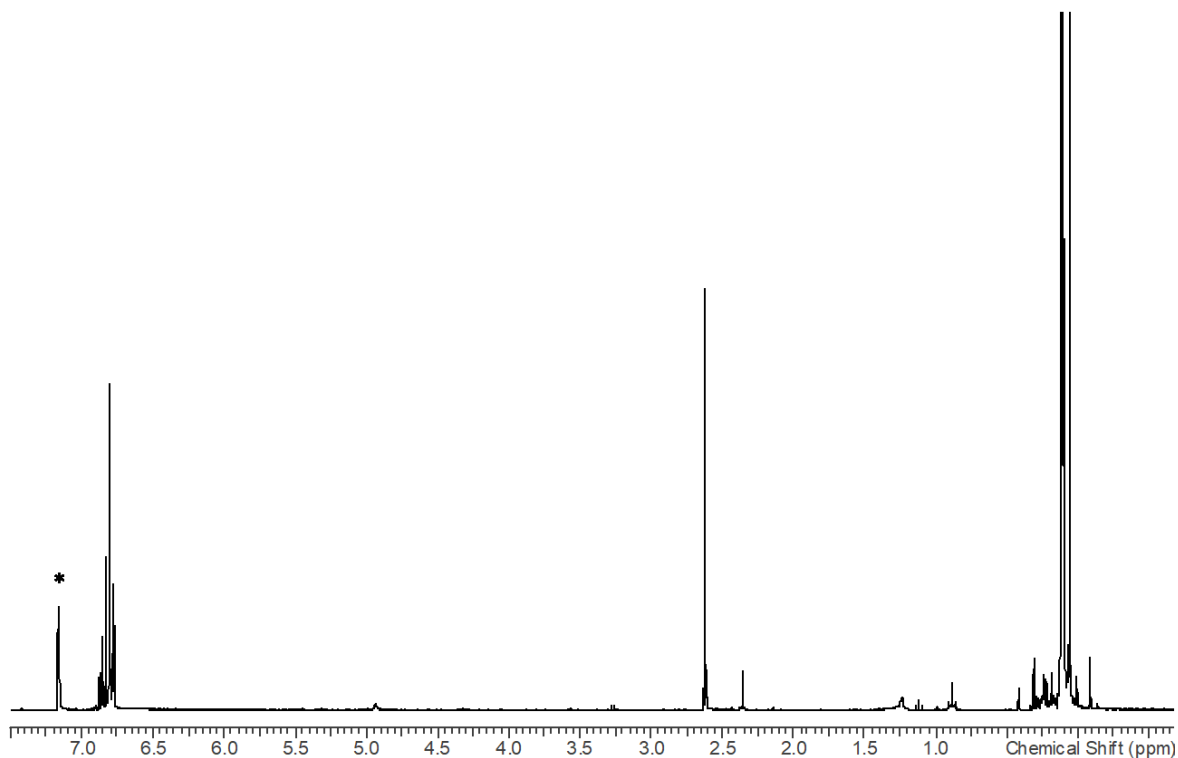


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum von **10Bbp** (C_6D_6 (*)). Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 0.3 ppm (TMS-Gruppen) ist nach oben hin abgeschnitten um andere Signale sichtbar darzustellen.

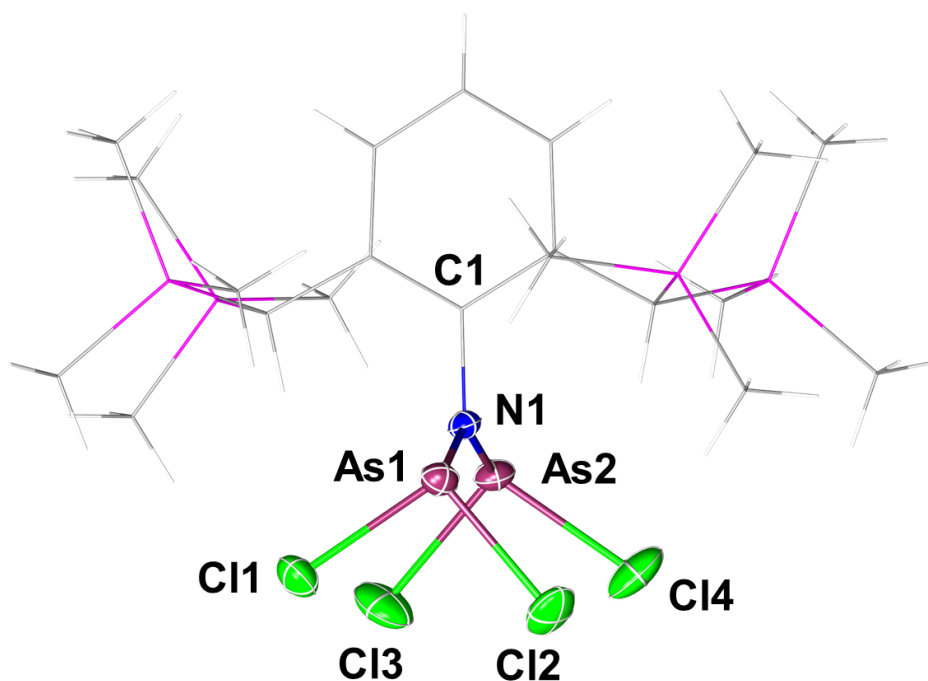


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): C1–N1 1.467(5), N1–As1 1.830(3), As1–Cl1 2.1932(13), As1–Cl2 2.1751(13), N1–As2 1.838(3), As2–Cl3 2.1724(14), As2–Cl4 2.1886(14), C1–N1–As1 113.6(2), C1–N1–As2 108.7(2), N1–As1–Cl1 103.27(11), N1–As1–Cl2 101.67(11), N1–As2–Cl3 102.95(11), N1–As2–Cl4 103.71(11).

In den Schwingungsspektren von **10Bbp** (Abbildung 30) können die meisten intensiven Banden den Schwingungen des Bbp-Substituenten zugeordnet werden. Die Schwingung bei 391 cm^{-1} (ber. 391 cm^{-1}) ist eine Kombination aus AsCl-Valenzschwingung und symmetrischer NP-Deformationsschwingung.

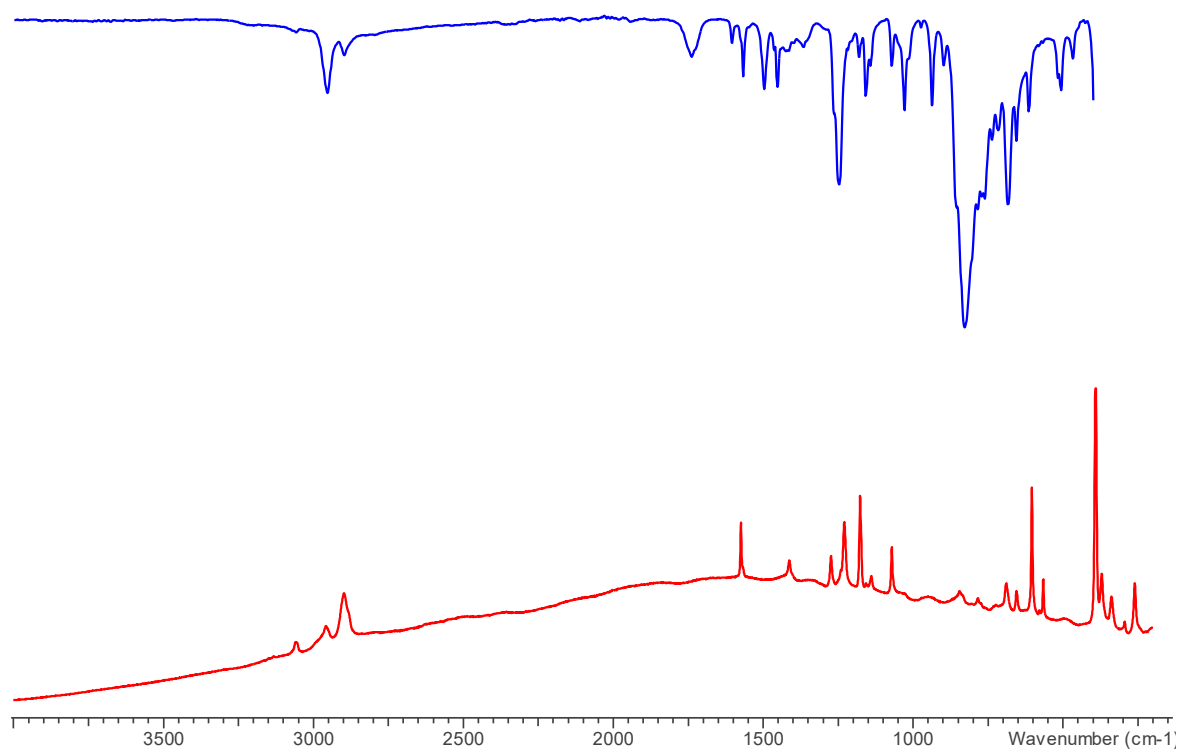
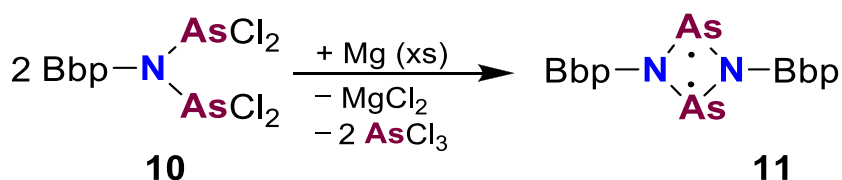


Abbildung 30: Experimentelles Raman-Spektrum (blau) und IR-Spektrum (rot) von **10Bbp**.

Die massenspektrometrische Analyse bestätigt das Vorliegen von **10Bbp**. Die Elementaranalyse von **10Bbp** zeigt gute Übereinstimmungen von theoretisch berechneten und praktisch gemessenen Werten.

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{As}(\mu\text{-NBbp})]_2$ (**11Bbp**)

Die Reduktion von **10Bbp** zu **11Bbp** wird, analog zur Synthese von **8Bbp**, mit einem Überschuss Magnesiumspänen in THF durchgeführt (Schema 16). Die Reduktion des acyclischen Präkursors **10Bbp** zum Biradikal **11Bbp** verläuft erfolgreich, ganz wie bei den phosphorhaltigen Analoga **7Bbp/8Bbp**.



Schema 16: Synthese von **11Bbp**.

Da in **11Bbp** keine Phosphoratome oder sonstige geeignete Atome enthalten sind, kann der Reduktionsverlauf leider nicht NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Auch eine Charakterisierung möglicher Nebenprodukte stellt sich schwierig dar, weil **11Bbp** selektiv aus der Reaktionslösung in Form gelb-grüner Kristalle anfällt und die Kristallisation keiner anderen Spezies beobachtet wurde. Daher kann über den Verlauf und die Selektivität der Reduktion von **10Bbp** zu **11Bbp** keine weitere Aussage getroffen werden. Zudem gestaltet sich die Angabe einer Ausbeute schwierig, weil durch die fraktionierte Kristallisation kleiner Produktmengen eine Wägung dieser schwer und fehlerbehaftet gewesen wäre.

Ein ^1H -NMR-Spektrum von **11Bbp** würde lediglich die Bbp-Substituenten zeigen, sowie Aussagen über mögliche Verunreinigungen ermöglichen. Aufgrund knapper Probesubstanz steht diese Analytik noch aus, wie auch das IR-Spektrum, die Elementaranalyse und die massenspektrometrische Analyse der Substanz.

11Bbp kristallisiert, wie **8Bbp**, in einer triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle aus. Die As–N-Bindungslängen der molekularen Struktur im Einkristall im AsN-Vierring liegen mit rund 1.83 Å zwischen der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfach- und einer Doppelbindung. ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{As}-\text{N})$: 1.92 Å; $\sum r_{\text{kov.}}(\text{As}=\text{N})$: 1.74 Å).^[24] Die Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten stehen, wie in **8Bbp**, nahezu orthogonal zu dem viergliedrigen Pnictogen-Ringsystem. Eine detaillierte Betrachtung der Bindungsparameter von **11Bbp** und ein ausführlicher Vergleich mit ähnlichen Spezies findet sich unter Kapitel 4.

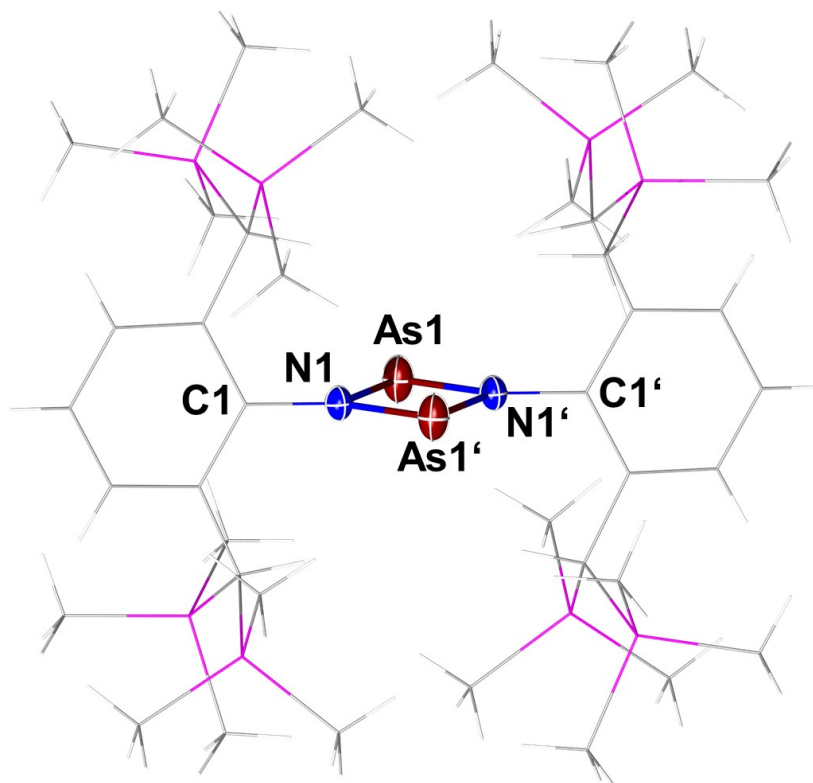


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 213(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) und Diederwinkel (°): C1–N1 1.4335(14), N1–As1 1.8335(10), N1–As1' 1.8343(10), As1···As1' 2.8147(3), C1–N1–As1 126.79(8), N1–As1–N1' 79.75(5), As1–N1–C1–C2 89.42(13), N1–As1–N1'–As1' 0.0.

Das UV/Vis-Spektrum von **11Bbp** in Benzol (Abbildung 32) zeigt ein Absorptionsmaximum bei 448.5 nm, welches in guter Übereinstimmung mit der beobachteten gelb-grünlichen Farbe steht. Das UV/Vis-Spektrum der vergleichbaren Verbindung **11Ter** in Toluol zeigt ein Absorptionsmaximum bei 560.4 nm.^[2] Der Ursache für die deutlich unterschiedlichen Absorptionsmaxima kann vermutlich neben den leicht veränderten Parametern im viergliedrigen Pnictogen-Ringsystem mit dem Einfluss der sterisch anspruchsvollen Reste auf die detaillierte sterische und elektronische Situation in **11Bbp** und **11Ter** begründet werden (Kapitel 4.3).

Das simulierte und das experimentelle Raman Spektrum von **11Bbp** (Abbildung 33) zeigen gute Übereinstimmungen. Im Raman Spektrum können die meisten intensiven Banden den Schwingungen des Bbp-Substituenten zugeordnet werden. Die Bande bei 936 cm⁻¹ (ber. 927 cm⁻¹) kann der symmetrischen NAs-Ringschwingung zugeordnet werden.

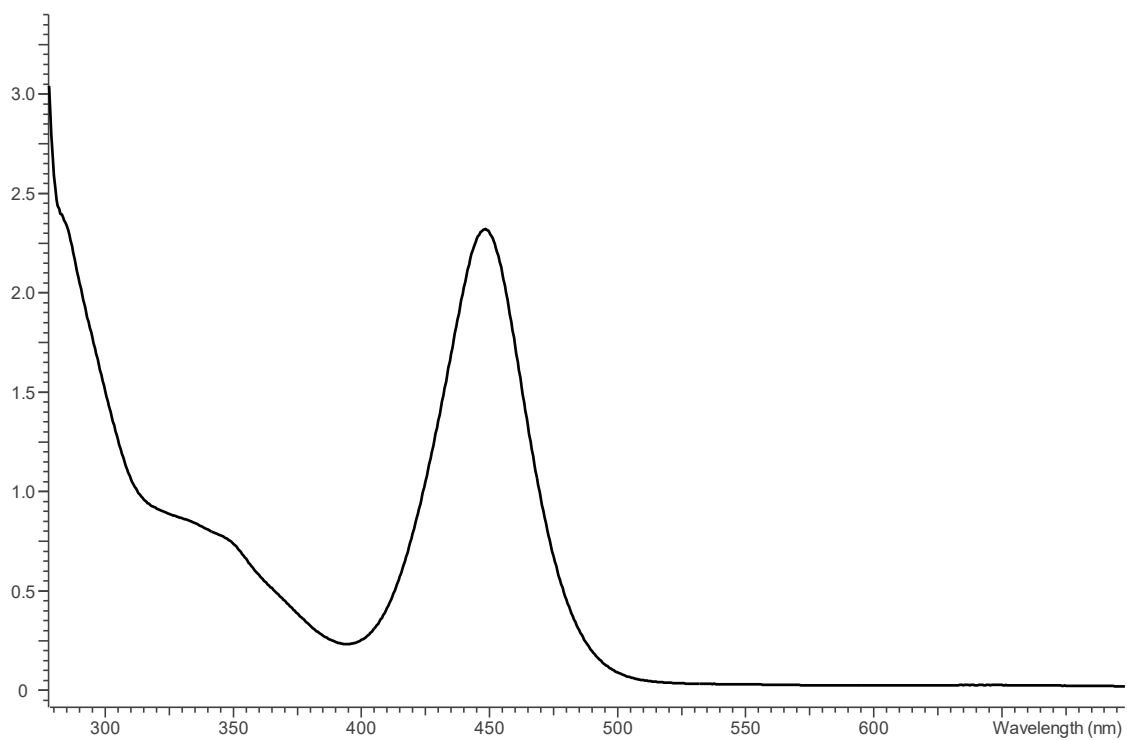


Abbildung 32: UV/Vis-Spektrum von **11Bbp** in C_6H_6 mit Absorptionsmaximum bei 448.5 nm.

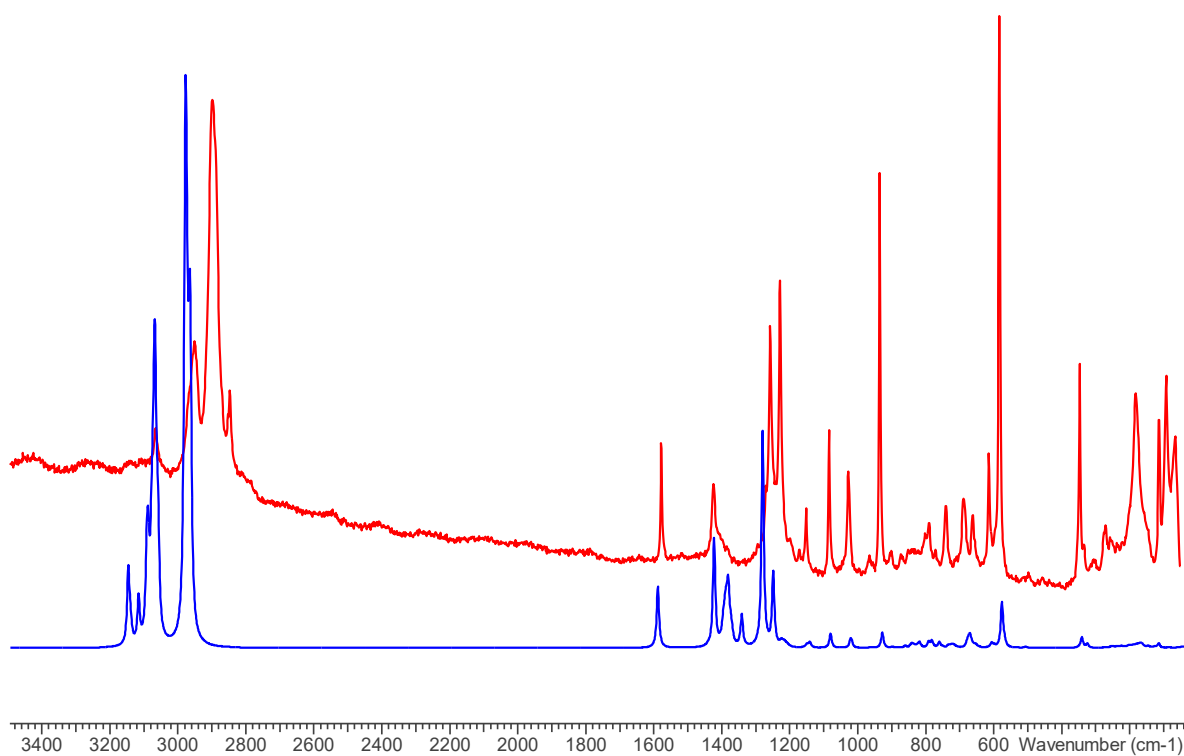


Abbildung 33: Berechnetes Raman-Spektrum (blau) und experimentelles Raman-Spektrum (rot) von **11Bbp**.

3.3 Darstellung weiterer schwerer Homologer

Der Versuch, die schweren Homologen $\text{Bbp-N}(\text{SbCl}_2)_2$ und $\text{Bbp-N}(\text{BiCl}_2)_2$ der acyclischen Verbindungen **7Bbp** und **10Bbp** darzustellen, erfolgte analog zu den oben beschriebenen Synthesen. Jedoch gelang in keinem der beiden Syntheseveruche die Isolierung und Charakterisierung des jeweils gewünschten Produkts.

Bei dem Versuch, $\text{Bbp-N}(\text{SbCl}_2)_2$ zu synthetisieren, konnte eine kristalline Substanz isoliert werden, welche dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge kein Edukt **4Bbp** ist. Weitere eindeutige Analytik oder die Kristallisation eines Produkts gelang jedoch nicht.

Bei dem Versuch, $\text{Bbp-N}(\text{BiCl}_2)_2$ zu synthetisieren, konnte nach Aufarbeitung lediglich das Edukt **4Bbp** aus der Reaktionslösung kristallisiert werden.

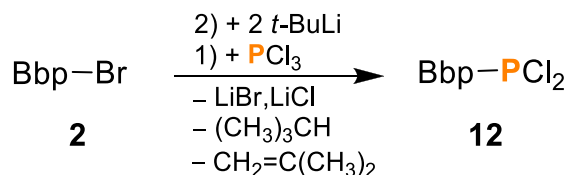
Während die Synthese von Verbindungen der leichteren Homologen meist problemlos verläuft, so bereitet die Synthese entsprechender Verbindungen schwerer Homologer oftmals Probleme. Aufgrund dieser Tatsache und der zeitlichen Beschränkung der Arbeit wurde diese Syntheseveruche nicht weiterverfolgt.

3.4 Synthese von BbpP₄Bbp (16Bbp)

Nach erfolgreicher Synthese der stickstoffhaltigen Biradikale **8Bbp** und **11Bbp** wurde versucht, die analogen Bbp-stabilisierten Phosphor-Ringsysteme synthetisch zugänglich zu machen. Dazu war im ersten Schritt eine Phosphor-Funktionalisierung des Bbp-Substituenten erforderlich, welche ausgehend von **2Bbp** erfolgte. Nach erfolgreicher Isolation des Dichlorphosphans erfolgte eine Reduktion zum Phosphan **14Bbp** und eine anschließende Umsetzung zu dem chlorierten Ringsystem **15Bbp**. Dieses wurde anschließend zum Tetraphosphabicyclobutan **16Bbp** reduziert, die analogen Verbindungen **16Ter** und **16Mes*** sind bekannt.^[8]

3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von Bbp-PCl₂ (12Bbp)

Die Synthese von **12Bbp** erfolgte analog zu der von **3Bbp** (Schema 17). TOKITOH *et al.* gelang 2003 die Synthese der vergleichbaren Verbindungen **12Tbt** und **12Bbt** auf einem sehr ähnlichen Reaktionsweg.^[7,33]



Schema 17: Synthese von **12Bbp**.

Das quantitative ³¹P-NMR-Spektrum des isolierten Produkts **12Bbp** in C₆D₆ (Abbildung 34) zeigte drei Signale mit chemischen Verschiebungen von 147.3 ppm, 155.7 ppm und 161.8 ppm im Intensitätsverhältnis von 0.29:1.23:1. Lage und Intensitätsverteilung der Signale legen die Vermutung nahe, dass diese Signale zu verschiedenen (Misch-)Halogeniden aus Chlor und Brom gehören. Diese sind dadurch entstanden, dass in der Reaktionslösung sowohl Chlorid- als auch Bromid-Ionen vorliegen und ein Austausch stattfinden kann. Dabei ist unter Berücksichtigung der höheren Elektronegativität der Chlorsubstituenten im Vergleich zu den Bromsubstituenten und der daraus resultierenden geringeren Abschirmung des Phosphorhafatoms das Signal mit der kleinsten chemischen Verschiebung der entstandenen Verbindung Bbp-PBr₂ zuzuordnen. Das mittlere Signal kann nach gleicher Logik der Verbindung Bbp-BrCl zugeordnet werden und das am weitesten tieffeldverschobene Signal kann der Verbindung Bbp-Cl₂ zugeordnet werden. Die Intensitätsverhältnisse unterstützten diese These, da durch den verwendeten Überschuss an PCl₃ mehr Chlorid- als Bromid-Atome in Lösung vor-

liegen, und eine dementsprechende Produktverteilung zu erwarten ist. Ferner ermöglicht die Intensitätsverteilung die Berechnung vom Cl:Br-Verhältnis im Produkt und somit die Berechnung der mittleren molaren Masse. Das Verhältnis von Cl:Br im Produkt beträgt dem quantitativen ^{31}P -NMR-Spektrum zufolge für das isolierte Produkt 1.28:0.72 Atome. Durch eine Multiplikation der jeweiligen molaren Massen der (Misch-)Halogenide mit den dem Spektrum entnommenen Verhältnissen kann auf eine mittlere molare Masse von 527.7 g/mol geschlossen werden.

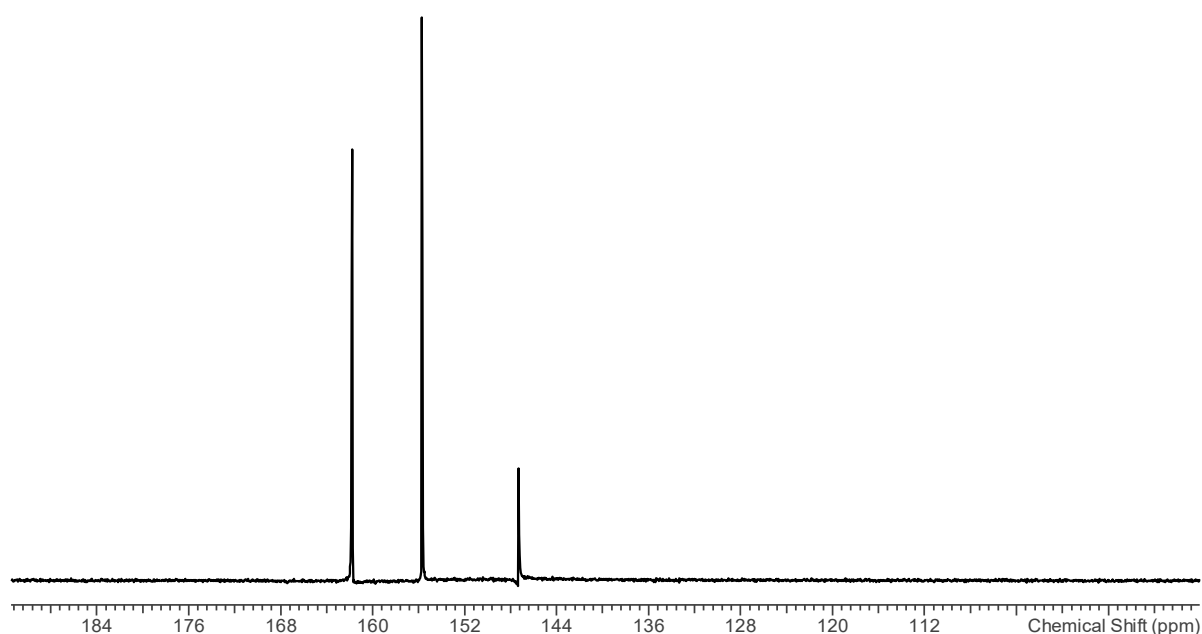


Abbildung 34: Quantitatives ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts (C_6D_6).

Die Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen aus Hexan bei tiefen Temperaturen bestätigen das Vorliegen eines Mischhalogenids (Abbildung 35). Das Produkt **12Bbp** kristallisiert als Mischhalogenid in einer triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Bindungslängen der P–Cl-Bindungen und der P–Br-Bindungen sind geringfügig kürzer als die Summe der Kovalenzradien der jeweiligen entsprechenden Einfachbindungen ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P–Cl})$: 2.10 Å, $\sum r_{\text{kov.}}(\text{P–Br})$: 2.25 Å).^[24] Das Verhältnis von Cl:Br im vermessenen Kristall kann auf 1.37:0.63 Atome beziffert werden, dementsprechend resultiert eine mittlere molare Masse von rund 524 g/mol. Die bevorzugte Kristallisation eines Halogenids konnte nicht beobachtet werden, die ermittelten Verhältnisse aus dem quantitativen ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die geringen Abweichungen lassen sich damit erklären, dass bei der

Röntgenstrukturanalytik nur ein sehr kleiner Kristall gemessen wird, dessen Zusammensetzung nicht repräsentativ für die Gesamtzusammensetzung des Produkts sein muss. Bei der Messung des ^{31}P -NMR-Spektrums wurde eine größere Menge kristalliner Substanz verwendet. Beide Methoden zur Bestimmung des Cl:Br-Verhältnisses sind fehlerbehaftet, ermöglichen aber eine ungefähre Einschätzung der realen Produktzusammensetzung. Diese kann jeweils nach Reaktionsbedingungen variieren und muss, wenn die genaue Produktzusammensetzung von Interesse ist, individuell für jeden Reaktionsansatz bestimmt werden.

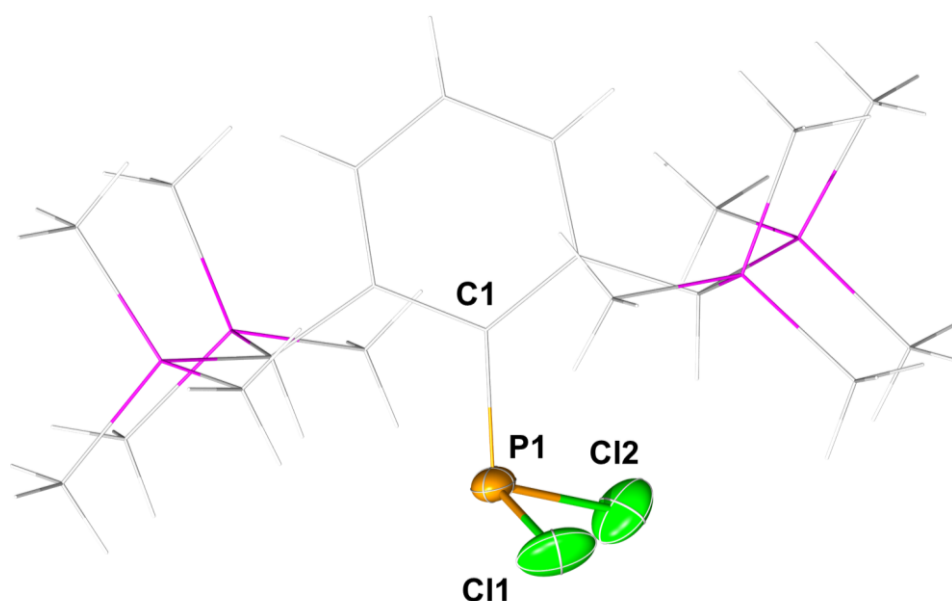


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Mischkristalle ($\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}_{0.64}\text{Cl}_{1.37}\text{PSi}_4$) von **12Bbp**, Brom-Atome sind nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel ($^\circ$): C1–P1 1.8297(14), P1–Cl1 2.050(5), P1–Cl2 2.053(6), P1–Br1 2.190(3), P1–Br2 2.172(6), C1–P1–Cl1 105.54(14), C1–P1–Cl2 106.67(15), Cl1–P1–Cl2 103.79(18), C1–P1–Br1 105.70(8), C1–P1–Br2 105.42(13), Br1–P1–Br2 99.43(13).

In den Schwingungsspektren von **12Bbp** können die meisten intensiven Banden den Schwingungen des Bbp-Substituenten zugeordnet werden (Abbildung 36). Die breite Bande bei ca. 484 cm^{-1} (ber. 480 cm^{-1}) kann der P-Halogen-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Die massenspektrometrische Analyse bestätigt das Vorliegen der drei verschiedenen Mischhalogenide, die Elementaranalyse bestätigt die approximierten Verhältnisse.

Um eine der Verbindungen selektiv herzustellen, könnte die Konzentration einer der relevanten Ionenarten erhöht werden. Außerdem könnte die selektive Synthese der ausschließlich Brom-substituierten Spezies durch die Substitution von PCl_3 durch PBr_3 getestet werden.

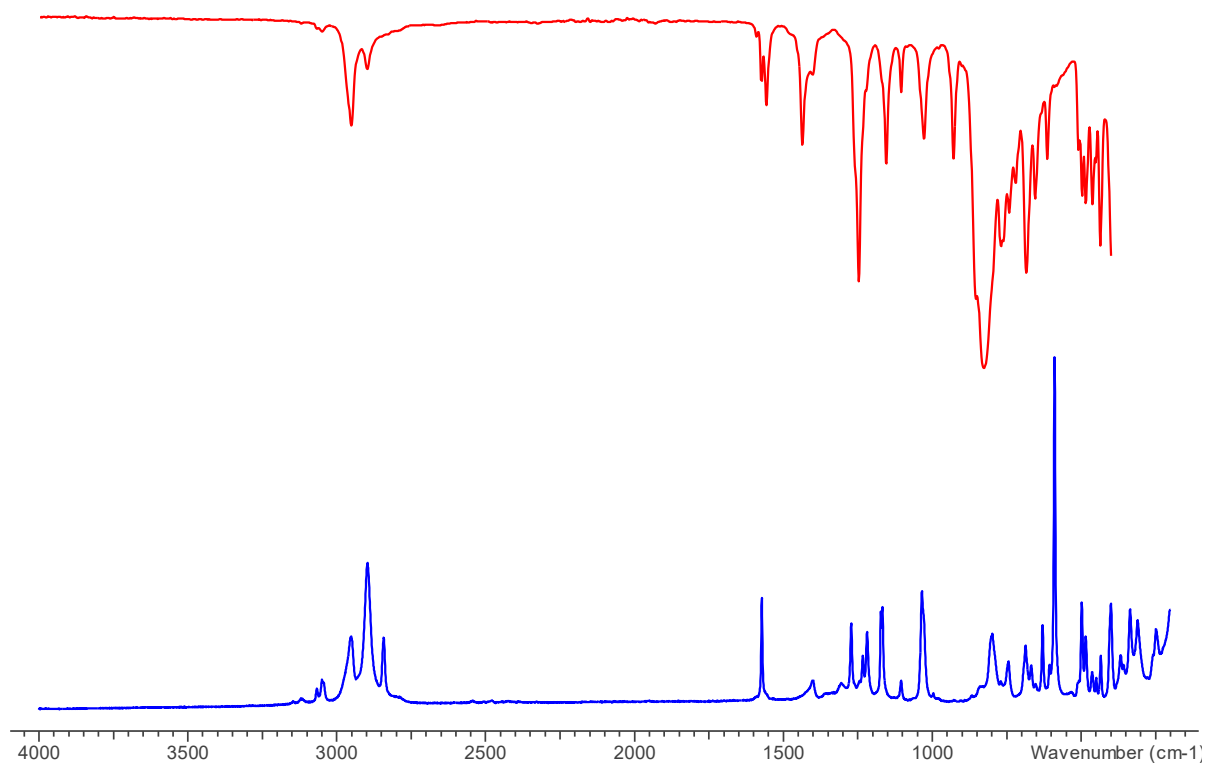
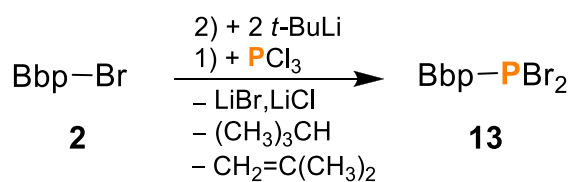


Abbildung 36: Experimentelles Raman-Spektrum (blau) und IR-Spektrum (rot) von **12Bbp**.

3.4.1.1 Versuch der Darstellung von Bbp-PBr₂ (**13Bbp**)

Die Darstellung der zweifach bromierten Verbindung **13Bbp** sollte analog zu der Synthese von **3Bbp** und **12Bbp** (Schema 18) erfolgen.^[7]



Schema 18: Darstellung von **13Bbp**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in C₆D₆ (Abbildung 37) zeigt Signale mit chemischen Verschiebungen von 9.2 ppm, 147.3 ppm, 200.3 ppm und 227.4 ppm. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 147 ppm kann dabei auf Grundlage der Daten der Synthese von **12Bbp** der gewünschten Spezies **13Bbp** zugeordnet werden. Die verbleibenden Signale können nicht zugeordnet werden. Beim Kristallisationsversuch aus Hexan fiel ledig-

lich das Edukt **2Bbp** in kristalliner Form an, keines der (Neben-)produkte konnte kristallisiert werden.

Aufgrund der vielen Nebenprodukte (qualitativ- und quantitativ) wurden weitere Synthese- und Charakterisierungsversuche von **13Bbp** eingestellt. Unklar bleibt, warum die Synthese von **12Bbp** unter Verwendung von PCl_3 einfach und problemlos funktioniert, während die analoge Synthese von **13Bbp** mit PBr_3 problematisch ist.

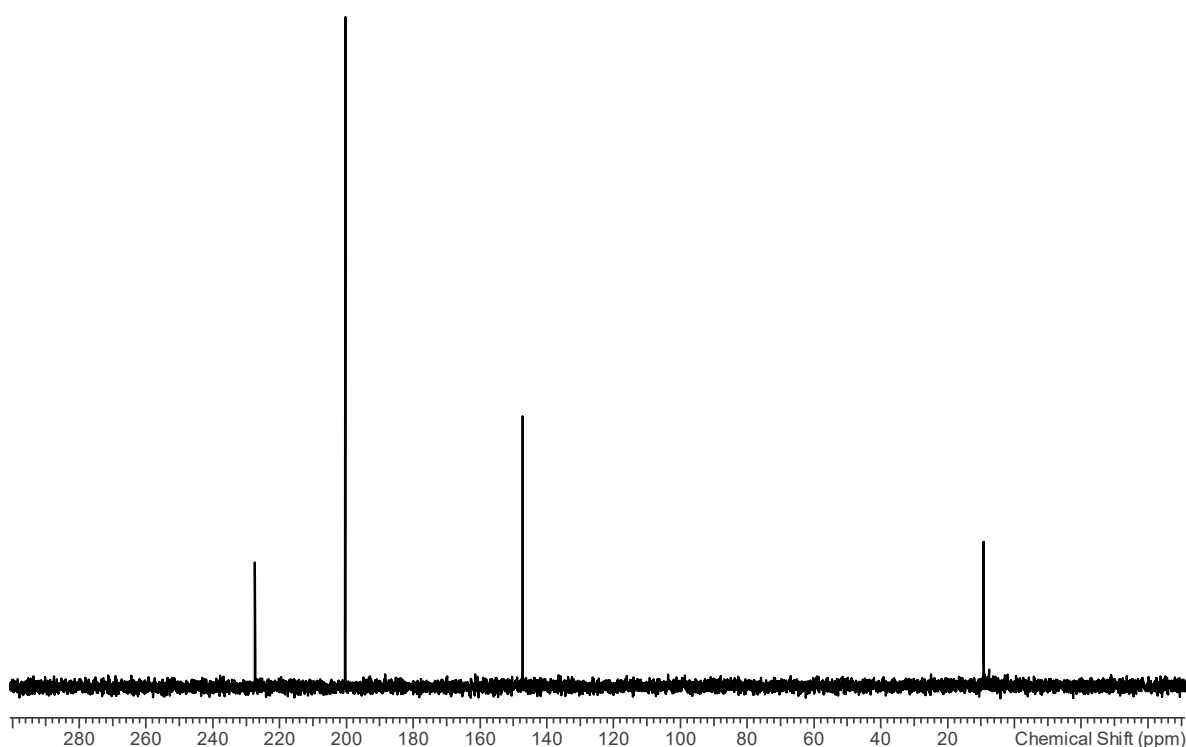
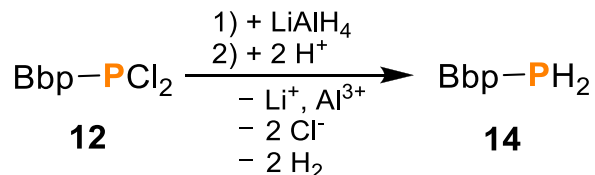


Abbildung 37: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Filtration (Hexan/ C_6D_6).

Die Synthese von **12Bbp** dient in dieser Arbeit primär der Reduktion zur Synthese von **14Bbp**. Der Einsatz von Mischhalogeniden wie bei der Synthese von **12Bbp** beobachtet stellt daher kein Problem dar, wie nachfolgend beschrieben wird.

3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von Bbp-PH₂ (14Bbp)

Die Synthese von **14Bbp** erfolgt nach einer abgewandelten Synthesevorschrift für **14Mes*** (Schema 19).^[8] Dabei wird das zuvor synthetisierte **12Bbp** mit LiAlH₄ zu **14Bbp** reduziert.



Schema 19: Darstellung von **14Bbp**.

Aus unklaren Gründen führt die wässrige Aufarbeitung mit HCl teils zur Bildung bisher nicht identifizierter Nebenprodukte. Dies lässt sich durch eine anaerobe, nicht-wässrige Aufarbeitung vermeiden. Die Ausbeute beider Synthesewege liegt, sofern keine Zersetzungsprozesse stattfinden, bei ca. 80-90 %.

Das ¹H-gekoppelte ³¹P-NMR-Spektrum von **14Bbp** in C₆D₆ zeigt, wie erwartet, ein Triplet mit einer chemischen Verschiebung von -147.9 ppm und einer Kopplungskonstante von -201 Hz, welches dem gewünschten Produkt **14Bbp** zugeordnet werden kann (Abbildung 38). **14Mes*** weist eine chemische Verschiebung von -130.9 ppm auf.^[8]

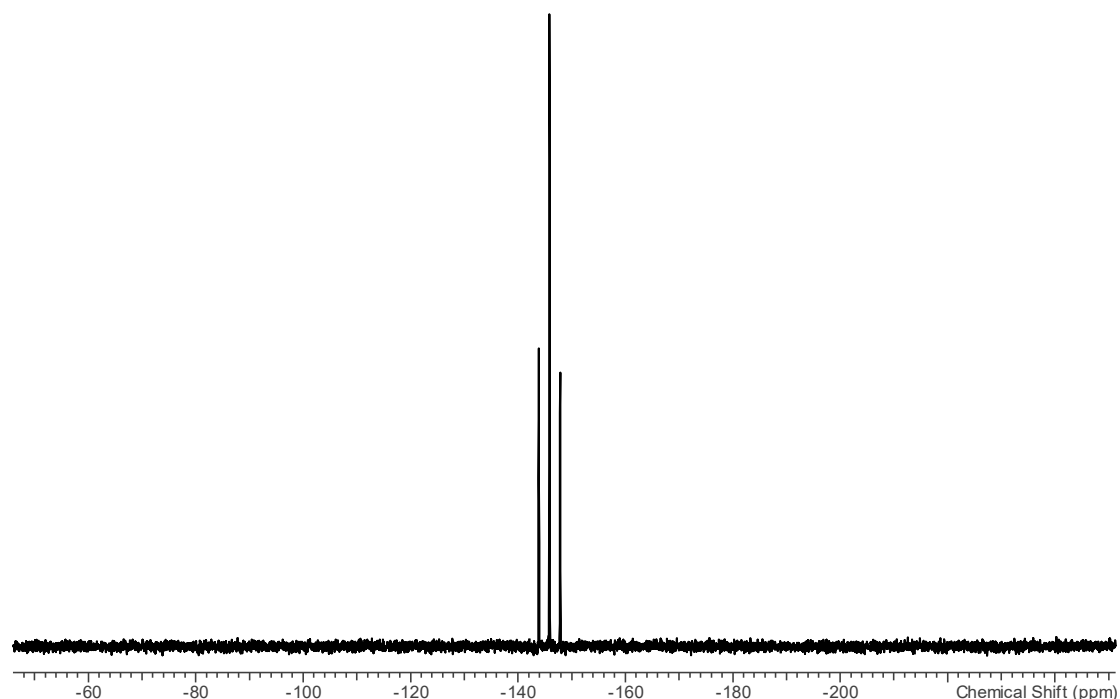


Abbildung 38: ³¹P-NMR-Spektrum von **14Bbp** (C₆D₆).

Eine Kristallisation von **14Bbp** aus konzentrierter Lösung in Hexan ist möglich, die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte das Vorliegen von **14Bbp** bestätigen. Jedoch waren die Messdaten bedingt durch eine Phasenumwandlung von **14Bbp** beim Abkühlen vor der Messung schwierig auszuwerten, sodass über Bindungslängen und -winkel auf Grundlage des vorliegenden Datensatzes nur eingeschränkt Aussagen getroffen werden können. Eine Messung der Kristalle bei höherer Temperatur steht aus.

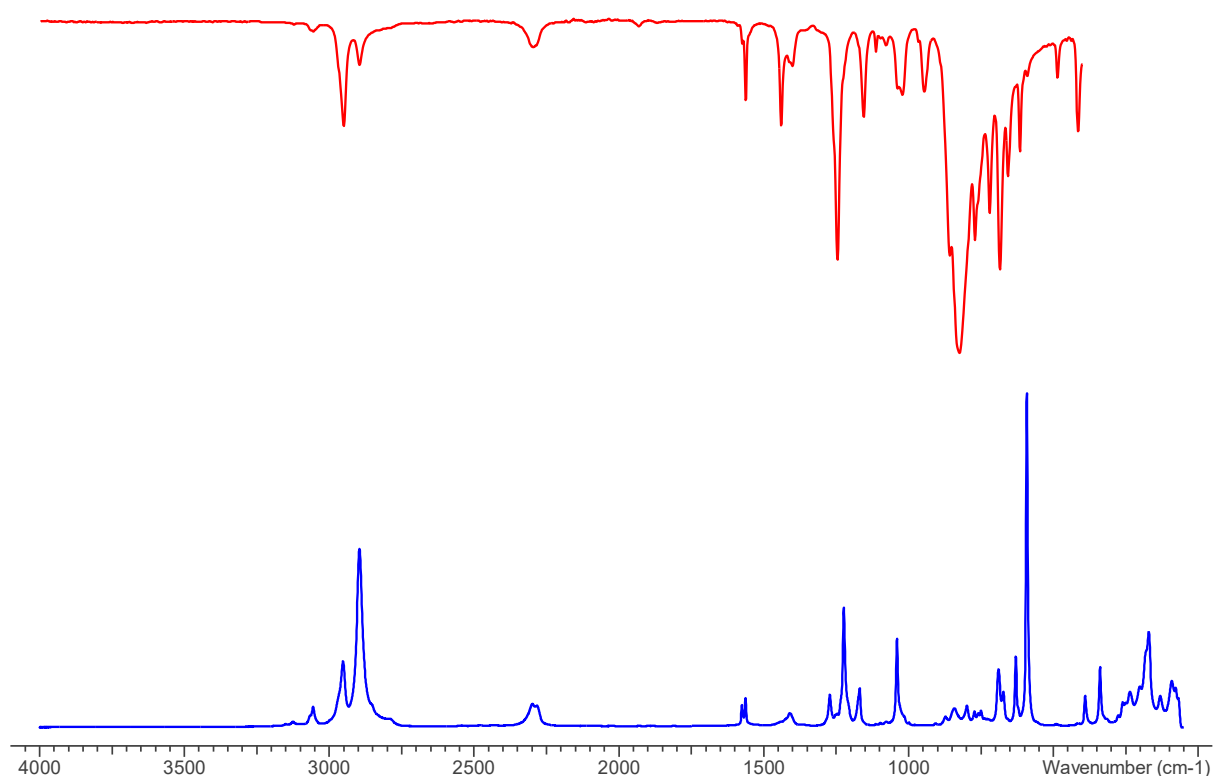


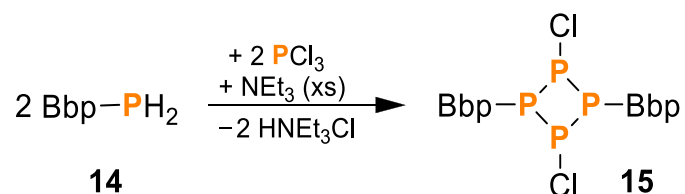
Abbildung 39: Experimentelles Raman-Spektrum (blau) und IR-Spektrum (rot) von **14Bbp**.

In den Schwingungsspektren von **14Bbp** können die meisten intensiven Banden den Schwingungen des Bbp-Substituenten zugeordnet werden (Abbildung 39). Eine Ausnahme bildet die gut sichtbare PH-Streckschwingung bei 2300 cm^{-1} (ber. 2260 cm^{-1}).

Massenspektrometrische Analyse und Elementaranalyse bestätigten das Vorliegen der gewünschten Verbindung.

3.4.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{ClP}(\mu\text{-PBbp})]_2$ (**15Bbp**)

Als nächstes sollte das Phosphan **14Bbp** analog zur Synthese der Mes*-stabilisierten Verbindung **15Mes*** zu **15Bbp** umgesetzt werden (Schema 20).^[8] Dazu wird **14Bbp** mit NEt_3 und PCl_3 versetzt.



Schema 20: Darstellung von **15Bbp**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 40) zeigt eine Vielzahl an Signalen, davon zwei verhältnismäßig große Triplets mit chemischen Verschiebungen von 11 ppm bzw. 137 ppm, welche jeweils eine Kopplungskonstante von -202 Hz aufweisen. Diese Signale können dem Phosphor-Vierring *cis*-**15Bbp** zugeordnet werden. Die vergleichbare Mes*-stabilisierte Verbindung **15Mes*** weist ähnliche chemische Verschiebungen von -8 ppm bzw. 131 ppm sowie eine $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von -218 Hz auf.^[8] Bei den kleinen Dubletts mit chemischen Verschiebungen von 80 ppm und 180 ppm könnte es sich um die Verbindung Bbp-PH-PCl_2 handeln.

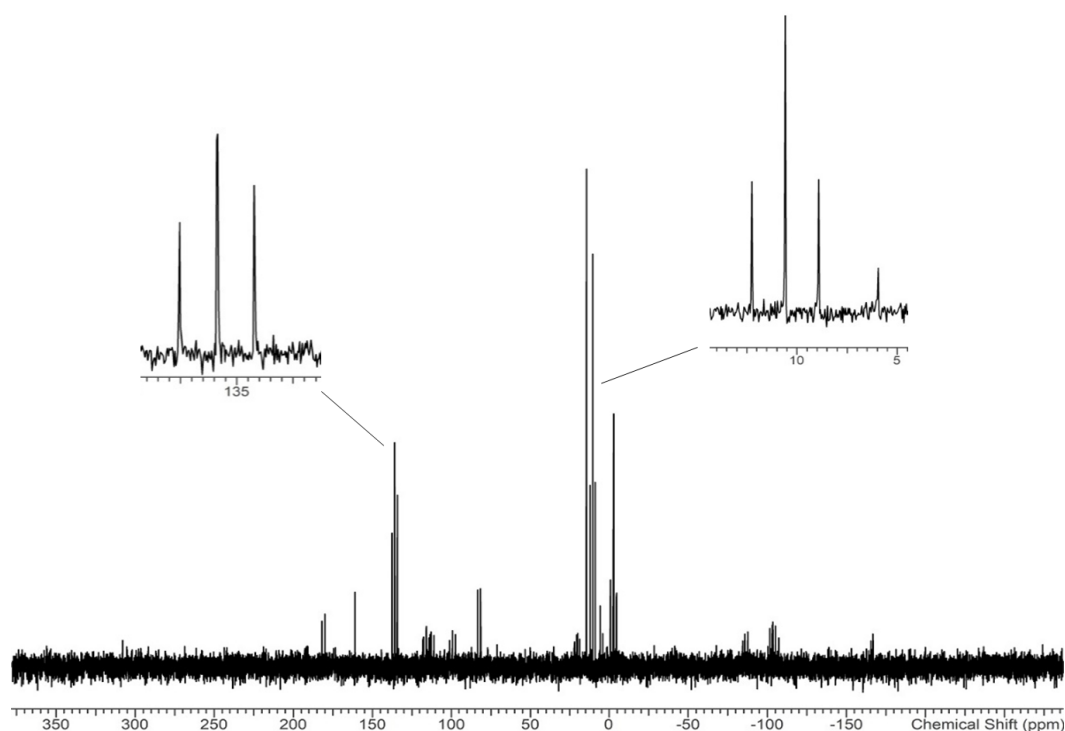


Abbildung 40: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$).

Berechnungen der ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **15Bbp** (Tabelle 10) ermöglichen die Zuordnung des Signals mit einer chemischen Verschiebung von 11 ppm zu den Bbp-gebundenen Phosphoratomen und eine Zuordnung des Signals mit einer chemischen Verschiebung von 137 ppm zu den chloresubstituierten Phosphoratomen. Die Berechnungen für die chemische Verschiebung der *trans*-Spezies und Vergleich mit dem Spektrum zeigen, dass in der Reaktionslösung durchaus *trans*-**15Bbp** vorliegen könnte. Das Vorhandensein vieler, kleiner Signale macht eine konkrete Aussage oder Zuordnung jedoch unmöglich.

Das Produkt kristallisiert als *trans*-**15Bbp** in Form farbloser Kristalle bei RT aus konzentrierter Benzol-Lösung. Die Kristallisation von *trans*-**15Bbp** scheint energetisch bevorzugt gegenüber der Kristallisation von *cis*-**15Bbp** zu sein, was vermutlich sterische Gründe hat. Die analogen Verbindungen **15Mes*** und **15Ter** kristallisieren in *cis*-Konformation aus.^[8] Der Grund für diesen Unterschied liegt vermutlich in der unterschiedlichen, sterischen und elektronischen Bindungssituation, die durch die verschiedenen Substituenten bedingt wird. Dieses Beispiel zeigt anschaulich, wie die Veränderung der sterisch anspruchsvollen Reste eines Systems einen Einfluss auf Bindungsparameter haben kann.

Trans-**15Bbp** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle aus. Die P–P-Bindungslängen im Phosphor-Vierring der Struktur im Einkristall liegen mit rund 2.22 Å alle in der Größenordnung der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P-P}): 2.22 \text{ Å}$).^[24] Eine detaillierte Betrachtung weiterer Bindungsparameter von **15Bbp** und ein ausführlicher Vergleich mit ähnlichen Spezies findet sich unter Kapitel 4.5.

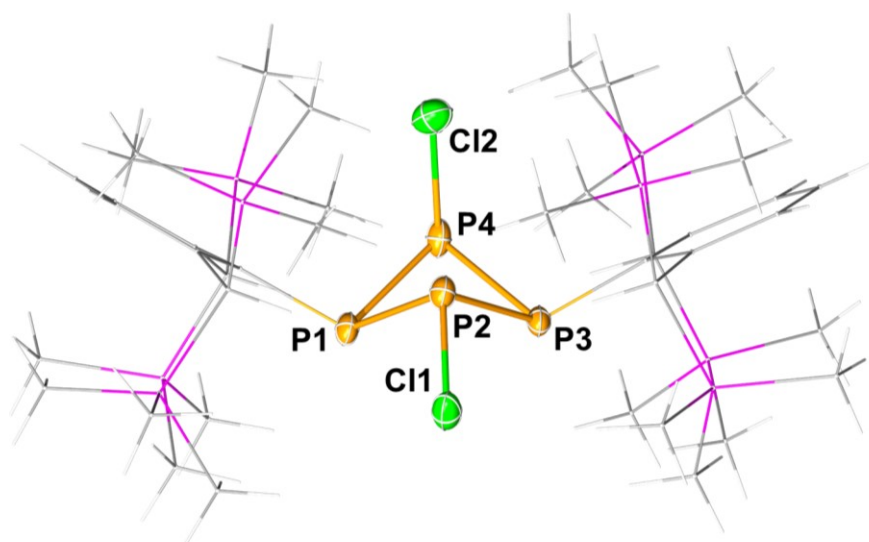
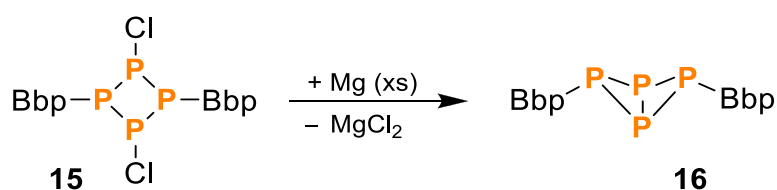


Abbildung 41: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. C1 ist Haftatom von P1 zu Bbp-1 und C2 Atom im Phenylring 1; C3 ist Haftatom von P3 zu Bbp-2 und C4 Atom im Phenylring 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): C1–P1 1.8438(19), P1–P2 2.2170(8), P2–P3 2.2272(8), P3–P4 2.2187(8), P4–P1 2.2267(8), P3–C3 1.516(19), P2–Cl1 2.1048(9), P3–Cl2 2.0899(11), P1–P2–Cl1 102.20(3), P1–P4–Cl2 104.72(4), C1–C2–P1–P2 -39.38(18), C3–C4–P3–P4 130.61(15).

3.4.4 Darstellung und Charakterisierung von BbpP₄Bbp (16Bbp)

Als nächstes sollte untersucht werden, ob der mit Chlor substituierte P-Vierring **15Bbp** analog zu **6Bbp** mit Magnesium reduziert werden kann. Dazu wurde analog zur Reduktion von **6Bbp** zu **8Bbp** als Lösungsmittel THF gewählt (Schema 21).



Schema 21: Darstellung von **16Bbp**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei große Triplets mit einer chemischen Verschiebung von –165 ppm bzw. –287 ppm, sowie weitere deutlich kleinere Singulets. Die Kopplungskonstante beider Triplets beträgt je –180 Hz.

Das ³¹P-NMR-Spektrum isolierter Kristalle von **16Bbp** (Abbildung 42) zeigt ein A₂X₂-Spinsystem und bestätigt damit die Zuordnung der Signale zu dem *exo-exo*-konfigurierten Tetraphosphabicyclobutan **16Bbp**. Die Signale in der analogen Spezies *exo-exo*-**16Mes*** wei-

sen chemische Verschiebungen von -128 ppm bzw. -273 ppm auf, die $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante beträgt dort -177 Hz.^[9]

Der Vergleich mit *exo-exo-16Mes** sowie Berechnungen (Tabelle 10) machen eine Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Phosphor-Atomen im Ringsystem möglich: Das tieffeldverschobene Signal mit einer chemischen Verschiebung von -165 ppm kann den Bbp-gebundenen Phosphor-Atomen zugeordnet werden (b in Abbildung 42). Das hochfeldverschobene Signal mit einer chemischen Verschiebung von -287 ppm kann den Brückenkopf-Phosphor-Atomen zugeordnet werden (a in Abbildung 42).

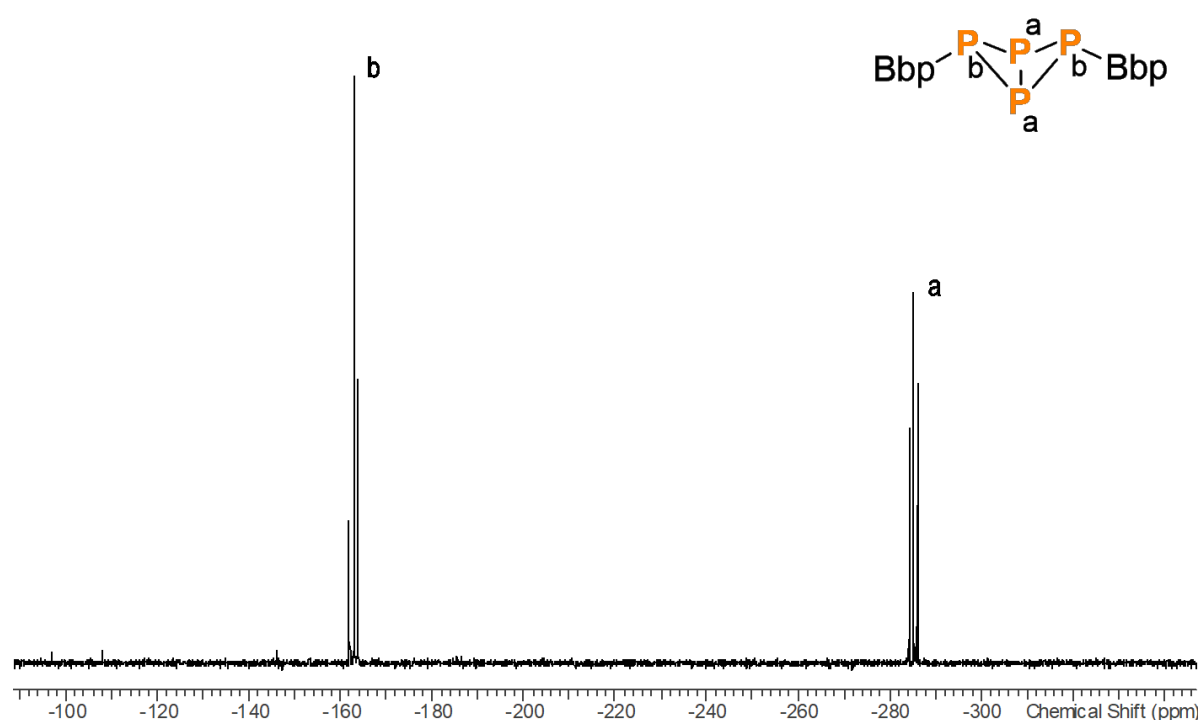


Abbildung 42: ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts *exo-exo-16Bbp* (C_6D_6).

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse stellte sich als anspruchsvoll heraus, da Einkristalle von *exo-exo-16Bbp* bei tiefen Temperaturen zerspringen. Daher wurde die Messung nicht wie üblich bei -150 °C, sondern bei -80 °C durchgeführt, um einen guten Datensatz zu erhalten. Die Verbindung *exo-exo-16Bbp* kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In einer Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Während die Bindungswinkel in *exo-exo-16Bbp* deutlich unterschiedlich zu denen in *trans-15Bbp* sind, weichen die Bindungslängen der Ringsysteme nur geringfügig voneinander ab. Der signifikanteste Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist, dass in *exo-exo-16Bbp* eine transannulare, kovalente Bindung zwischen den Brückenkopf-Phosphor-Atomen existiert. Diese ist etwas kürzer als die Summe der

Kovalenzradien einer P–P-Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P–P}): 2.22 \text{ \AA}$)^[24] und damit kürzer als die anderen im Ring anzufindenden P–P-Bindungen. Eine detaillierte Betrachtung weiterer Bindungsparameter von *exo-exo*-**16Bbp** und ein ausführlicher Vergleich mit *trans*-**15Bbp** sowie mit ähnlichen Spezies findet sich unter Kapitel 4.5.

Die massenspektrometrische Analyse der Kristalle bestätigt das Vorliegen von **16Bbp**.

Im Falle der Darstellung von **16Bbp** konnte, anders als bei der Synthese von **16Mes***, weder in Lösung noch in kristalliner Form das Vorliegen eines *exo-endo*-Isomers beobachtet werden.^[9] Der Grund für diesen Unterschied liegt vermutlich auch hier in der unterschiedlichen sterischen und elektronischen Bindungssituation der synthetisierten Verbindung. Dieses Beispiel zeigt erneut anschaulich, wie die Veränderung der sterisch anspruchsvollen Reste eines Systems einen veränderten Einfluss auf Bindungsparameter und die energetische Bevorzugung eines Isomeren haben kann.

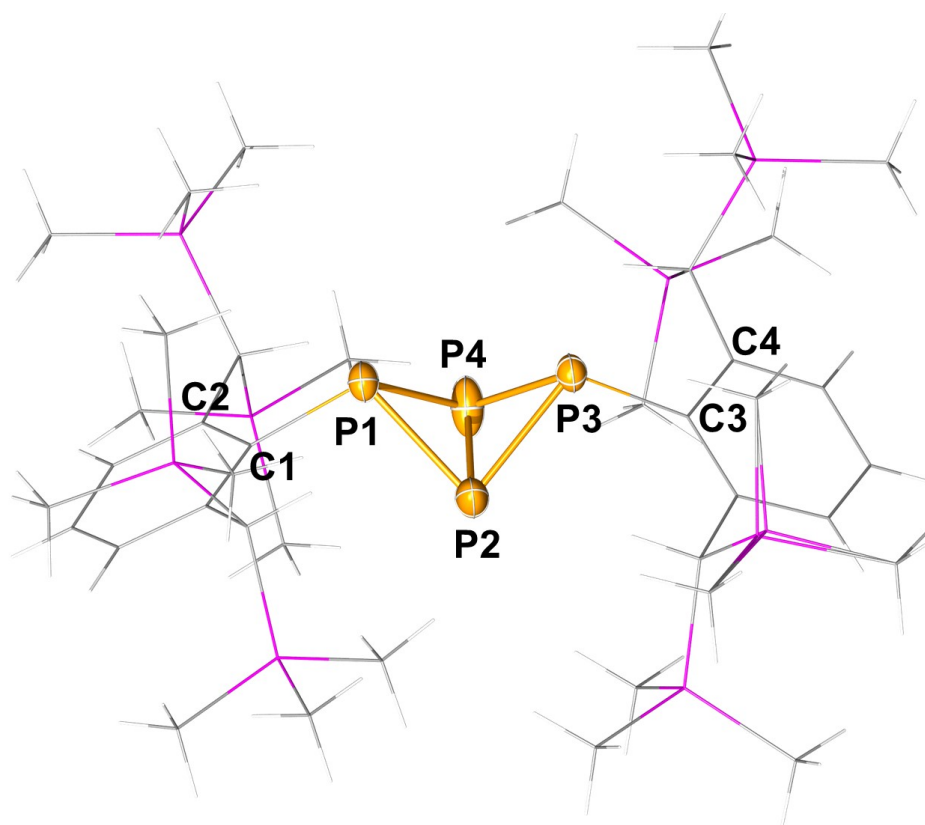
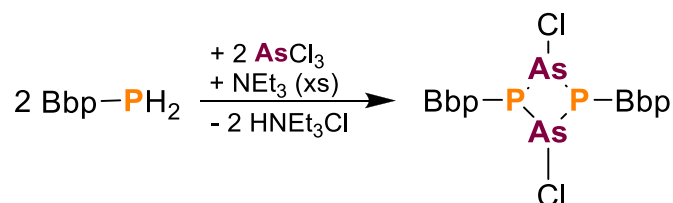


Abbildung 43: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **16Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 193(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.2180(13), P1–P4 2.2294(13), P2–P4 2.1450(15), P4–P3 2.2268(13), P2–P3 2.2294(13), C1–P1 1.861(3), C3–P3 1.859(3), C1–P1–P2 103.79(11), C3–P3–P2 107.77(11), P3–P2–P1 81.60(5), P4–P3–P2 57.55(4), C2–C1–P1–P2 118.4(2), C4–C3–P3–P2 135.5(2).

3.4.5 Synthese analoger Arsen-Verbindungen

Versuch der Darstellung von $[\text{ClAs}(\mu\text{-PBbp})]_2$

Der Versuch der Synthese von $[\text{ClAs}(\mu\text{-PBbp})]_2$ erfolgte analog zur Synthese der vergleichbaren Phosphor-Verbindung mit Arsentrichlorid und NEt_3 als Base. Jedoch konnte nicht das gewünschte Produkt isoliert werden. Stattdessen wurde eine andere, nicht-arsenhaltige Spezies isoliert (Schema 22).



Schema 22: Syntheseversuch von **22Bbp**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 44) zeigt neben zahlreichen kleinen Singulets mit chemischen Verschiebungen im Bereich von -100 ppm bis 40 ppm zwei größere Singulets, mit chemischen Verschiebungen von -132.5 ppm bzw. 28.2 ppm.

Bei tiefen Temperaturen (-40 °C) gelang die Kristallisation eines Produkts aus Hexan. Bei dem vorliegenden Produkt handelt es sich der Einkristallröntgenstrukturanalyse zufolge nicht um den gewünschten, arsenhaltigen Vierring, sondern um die Bbp-stabilisierte Phosphonsäure **22Bbp**. Der Entstehungsmechanismus dieses Produkts bleibt unklar. Vermutlich ist während der Reaktion oder der Kristallisation Sauerstoff in den Kolben gekommen. Denkbar, aber sehr unwahrscheinlich, wäre auch eine Reaktion, an der das Lösungsmittel THF beteiligt ist. Die gewonnenen Kristalle und etwas Niederschlag (bedingt durch schwierige Isolierung) wurden aufgelöst, das resultierende Spektrum zeigt zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von -132.5 ppm und 28.2 ppm. Bei einem der beiden Signale wird es sich wahrscheinlich um die chemische Verschiebung des Produkts **22Bbp** handeln.

In **22Bbp** sind die Längen beider P–O-Bindungen etwas unter der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{O}): 1.59 \text{ \AA}$).^[24] Bei den Bindungen handelt es sich um stark polarisierte Phosphor(V)-Einfachbindungen. Vergleichbare Verbindungen weisen ähnliche Bindungslängen auf.^[34]

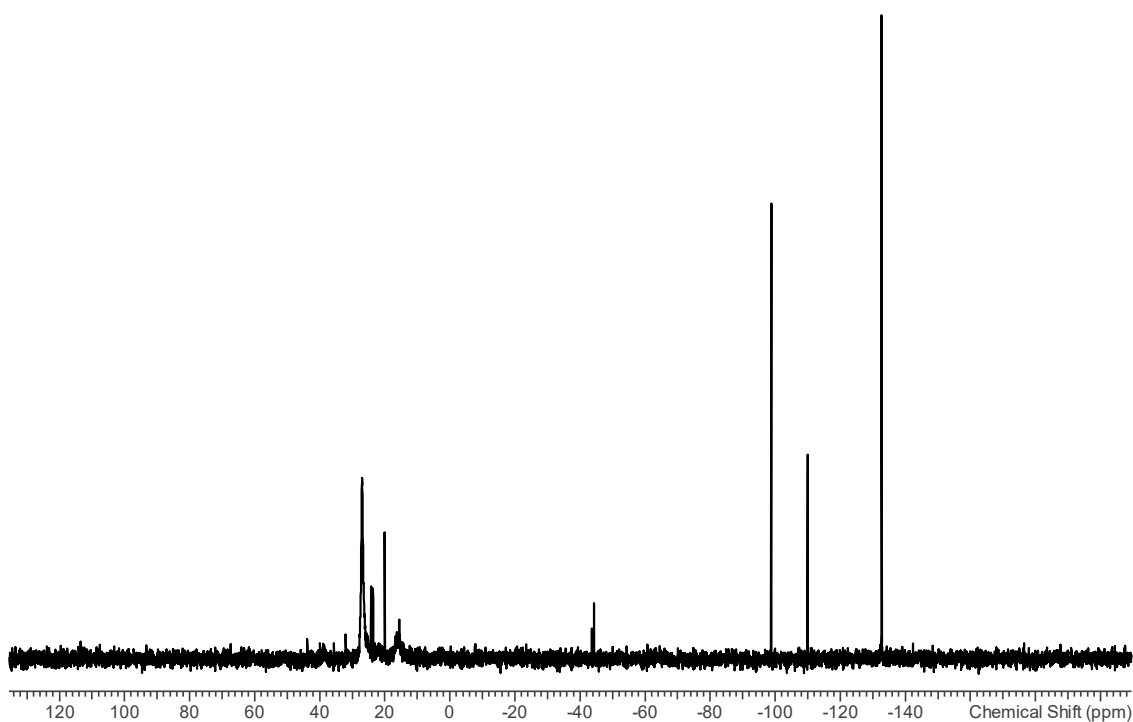


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach sechs Tagen ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$).

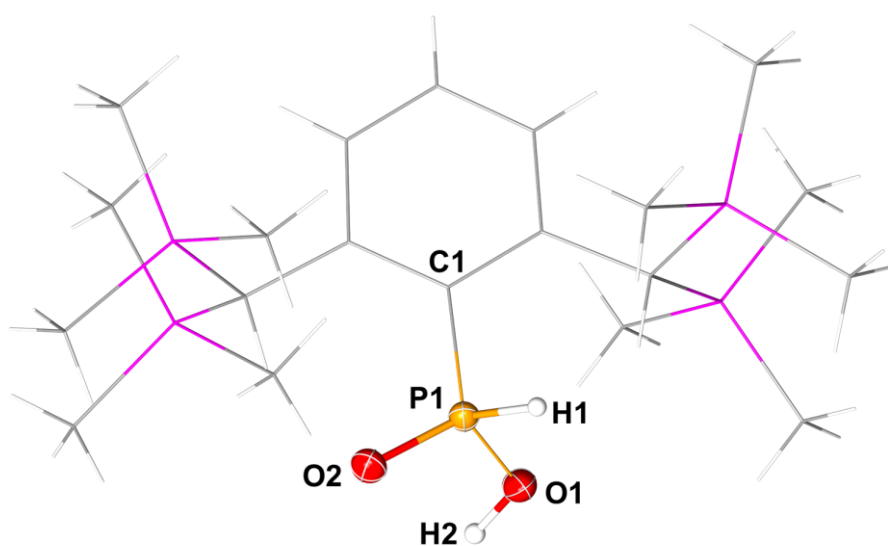


Abbildung 45: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22Bbp**, O–H und P–H frei verfeinert. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°): C1–P1 1.8046(13), P1–O1 1.5573(11), P1–O2 1.4983(10), P1–H1 1.345(15), O1–H2 0.95(3), C1–P1–O1 107.92(6), C1–P1–O2 116.68(6), C1–P1–H1 105.6(6), P1–O1–H2 114.7(16).

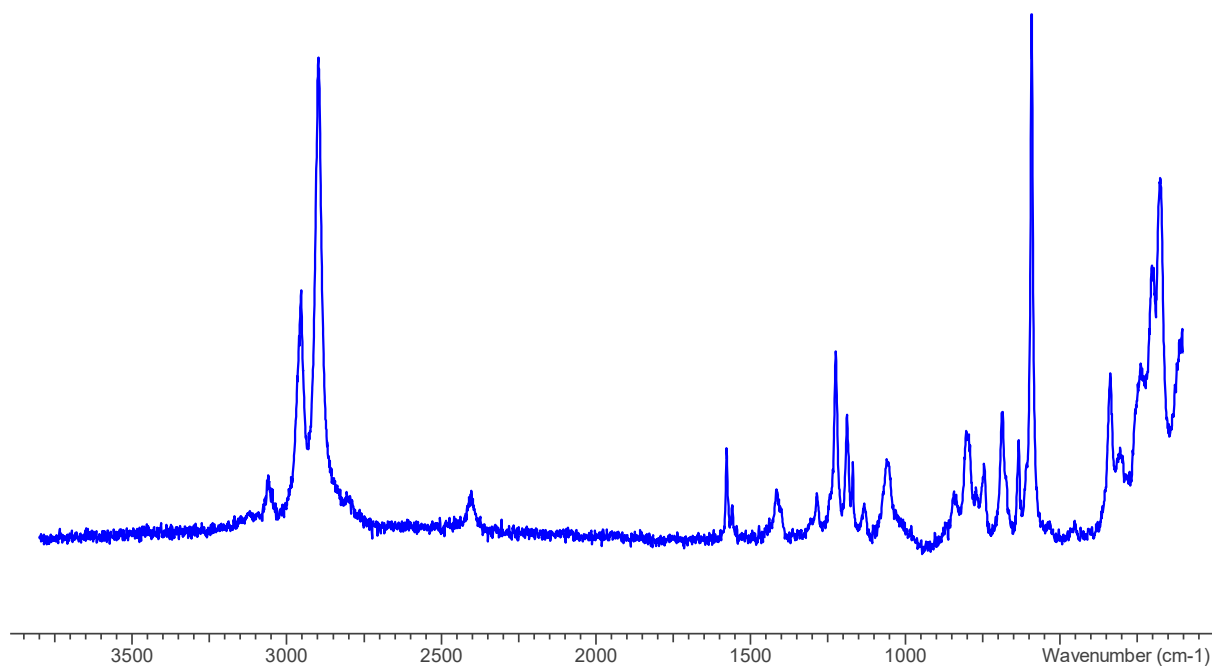


Abbildung 46: Experimentelles Raman-Spektrum von **22Bbp**.

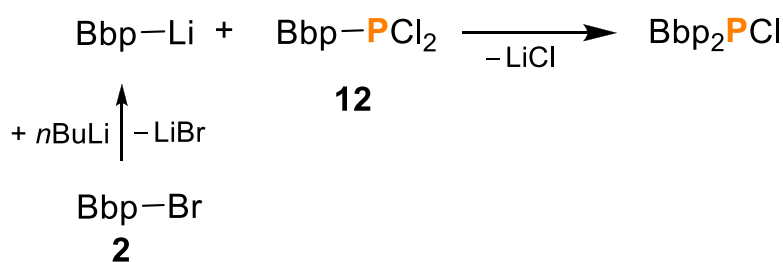
In dem Raman-Spektrum von **22Bbp** können die meisten intensiven Banden den Schwingungen des Bbp-Substituenten zugeordnet werden (Abbildung 46). Eine Ausnahme bildet die PH-Valenzschwingung der PH-Einheit bei 2404cm^{-1} .

3.5 Synthese zweifach Bbp-substituierter Phosphor-Spezies

Verbindungen des Typs Bbp_2PCl und Bbp_2PH stellen interessante Präkursoren für die FLP-Chemie (*Frustrated Lewis pair*) dar. FLPs sind Paare aus Lewis-Säure und Lewis-Base, die aufgrund ihres sterischen Anspruchs nicht in einer Neutralisationsreaktion miteinander reagieren können.^[35] Bis heute existieren keine Paarungen aus „reinen“ Phosphor-FLPs, wo zentrales Element des Anions und Kations jeweils Phosphoratome sind.

3.5.1 Versuchte Darstellung von Bbp_2PCl

Zur Synthese von Bbp_2PCl wurde Bbp-Li mit einer Lösung von **12Bbp** versetzt (Schema 23). Ziel der Reaktion war mechanistisch gesehen die Eliminierung von LiCl und die Bildung des gewünschten zweifach-Bbp-substituierten Chlorphosphans.



Schema 23: Versuchte Darstellung von Bbp_2PCl .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der filtrierten Reaktionslösung (Abbildung 47) weist einige Singulets mit chemischen Verschiebungen zwischen etwa 0 ppm und 540 ppm auf. Aus dem Versuchsansatz konnte nicht die gewünschte Zielverbindung isoliert werden. Unklar bleibt, ob eines der im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Singulets dem gewünschten Produkt zugeordnet werden kann. Bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) gelang die selektive Kristallisation von zwei verschiedenen Produkten aus Hexan in Form farbloser und roter Kristalle.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der kleinen, farblosen Kristalle ermöglichte die Identifikation dieser als $\text{BbpP}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})\text{Bbp}$ (**18Bbp**). Leider konnte aufgrund der Kristallgröße nur ein Datensatz schlechter Qualität erhalten werden, welcher das Produkt eindeutig identifiziert, aber nur eingeschränkt Aussagen über die Bindungsparameter erlaubt. Eine Zuordnung zu einem der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum war nicht möglich. Die analoge Verbindung **18Ter** weist eine chemische Verschiebung von 71.7 ppm auf (C_6D_6).^[36] Es ist daher davon auszugehen, dass die chemische Verschiebung von **18Bbp** in diesem Bereich liegt. Die Berechnung

der NMR-Verschiebung von **18Bbp** (Tabelle 10) ergibt eine chemische Verschiebung von 57.9 ppm.

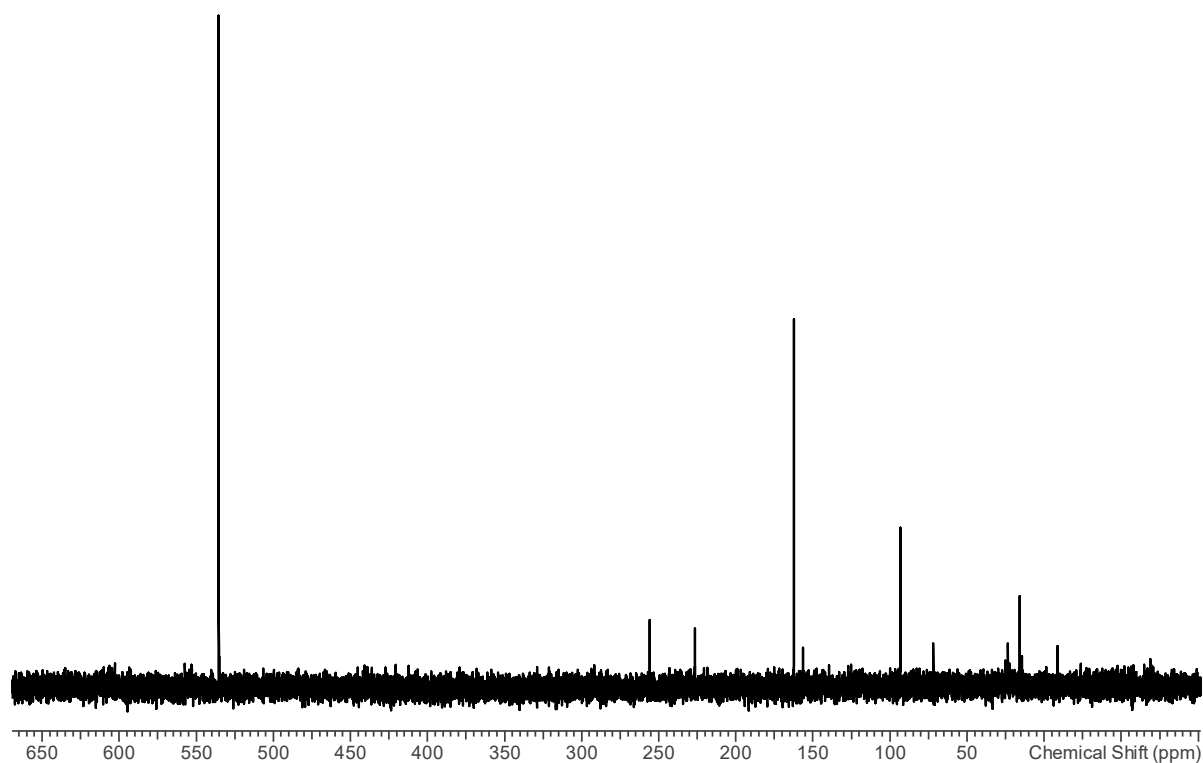


Abbildung 47: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Filtration (Hexan/ C_6D_6).

Bei den isolierten roten Kristallen handelt es sich um das Bbp-stabilisierte Diphosphen $\text{BbpP}=\text{PBbp}$ (**17Bbp**) (Abbildung 48). Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und weist eine $\text{P}=\text{P}$ -Bindungslänge von 2.036 Å auf, was der Summe der Kovalenzradien einer $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{P})$: 2.04 Å) entspricht.^[24]

Das ^{31}P -NMR-Spektrum isolierter Kristalle von **17Bbp** ermöglicht eine Zuordnung des Signals mit einer chemischen Verschiebung von 535.5 ppm zu diesem Produkt. Die massenspektrometrische Analyse und die Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Anwesenheit und Reinheit des Diphosphens.

In den Schwingungsspektren von **17Bbp** (Abbildung 49) werden die meisten Banden durch die Schwingung des Bbp-Substituenten verursacht. Eine der intensivsten Banden im Raman Spektrum mit 593 cm^{-1} (ber. 655 cm^{-1}) kann der Valenzschwingung der $\text{P}=\text{P}$ -Bindung zugeordnet werden.

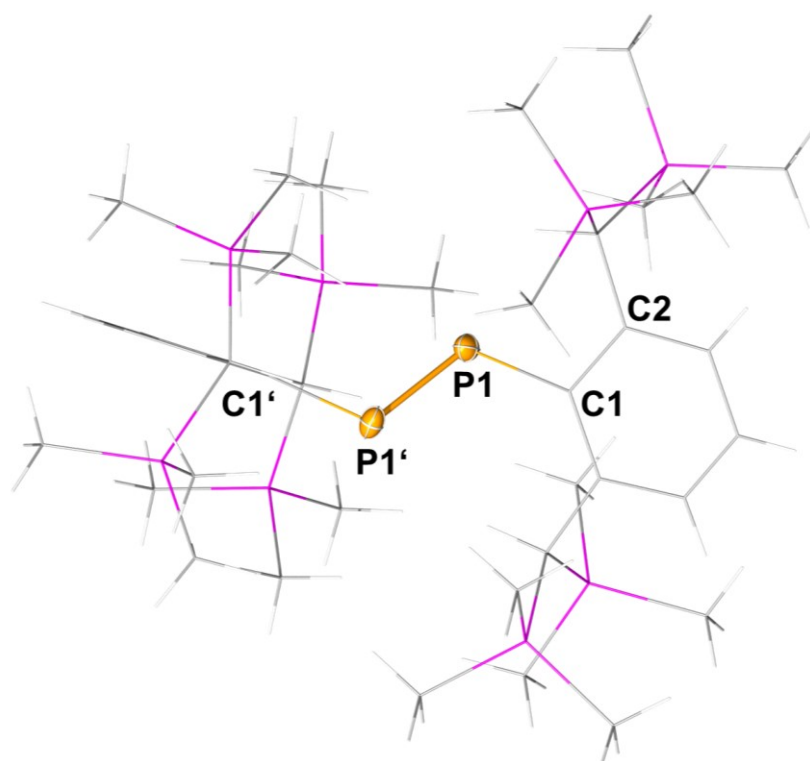


Abbildung 48: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17Bbp**. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 193(2) K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P1' 2.0368(12), C1–P1 1.8446(18), C1–P1–P1' 104.96(7), P1'–P1–C1–C2 58.81(16).

Diphosphene wie **17Bbp** haben in der Regel zwei Absorptionsmaxima, welche dem symmetrierlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang und dem symmetrieverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang zugeordnet werden können. Beide Absorptionen treten bei Wellenlängen größer als 300 nm auf.^[33] Das UV/Vis-Spektrum von **17Bbp** in Benzol zeigt, wie erwartet, zwei Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 384.5 nm und 514 nm.

TOKITOH *et al.* publizierten 2003 die Synthese der zu **17Bbp** sehr ähnlichen Verbindungen **17Tbt** und **17Bbt**, die sich lediglich in der Peripherie der sterisch anspruchsvollen Substituenten von **17Bbp** unterscheiden (Schema 4). Die Synthese gelang durch Reduktion von R–PCl₂ (R = Bbt, Tbt) mit Magnesium in THF bei RT.^[33]

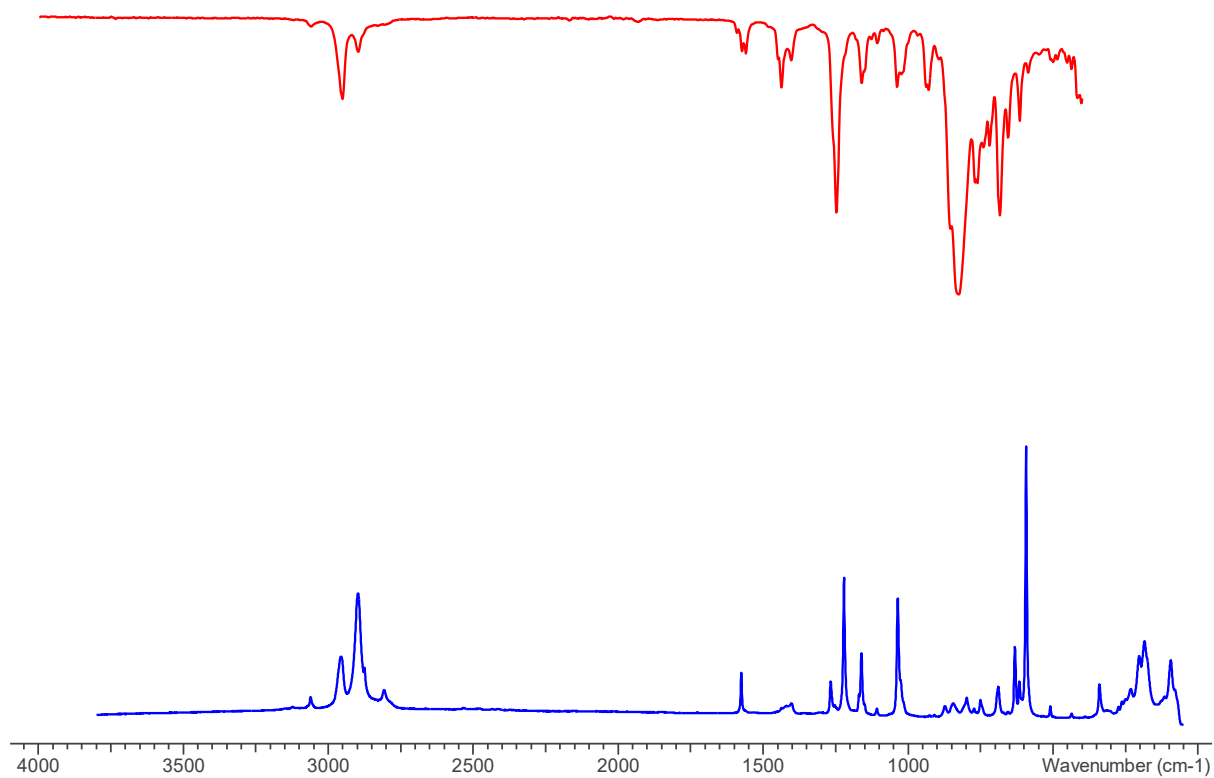


Abbildung 49: Experimentelles Raman-Spektrum (blau) und IR-Spektrum (rot) von **17Bbp**.

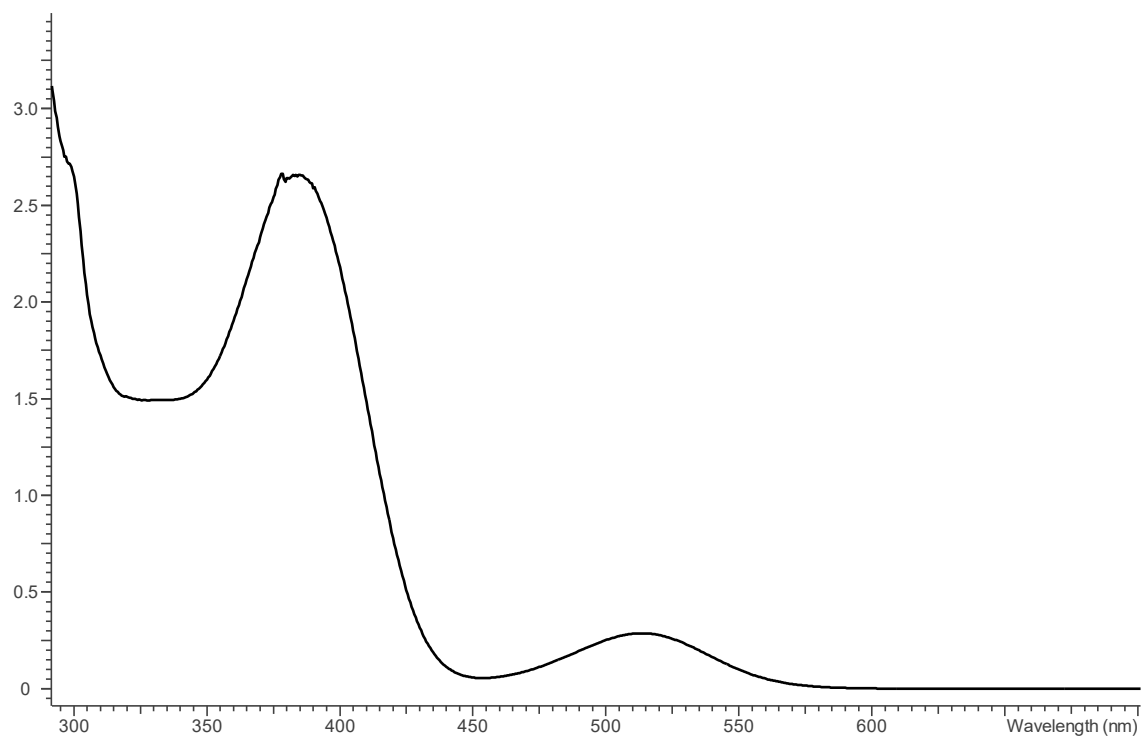


Abbildung 50: UV/Vis-Spektrum von **18Bbp** in C_6H_6 mit den Absorptionsmaxima bei 384.5 nm und 514 nm.

Ähnlich wie auch **17Tbt** und **17Bbt** weisen die Absorptionsmaxima von **17Bbp** eine signifikante Rotverschiebung im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen (**17Mes***, **17C(TMS)₃**) auf.^[37,38] TOKITOH *et al.* begründen diese Rotverschiebung für **17Tbt** und **17 Bbt** mit dem großen sterischen Anspruch der Reste, welcher in Lösung zu einer leicht verlängerten P=P-Bindung im Vergleich zu anderen Spezies (Mes*, C(SiMe₃)₃) führen könnte. Dies hätte eine Verringerung der Überlappung der π -Orbitale zur Folge, was die Absorptionsmaxima im langwelligeren Bereich aufgrund schwächerer π -Bindungen der Phosphor-Atome erklären könnte.^[33] Nachfolgend sind die Strukturparameter von **17Bbp** sowie die der durch TOKITOH *et al.* synthetisierten Verbindungen tabellarisch aufgelistet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Strukturparameter von **17Bbp**, **17Tbt** und **17Bbt**.

Verbin- dung	³¹ P-NMR- Verschiebung (C ₆ D ₆) [ppm]	$\lambda 1$ [nm]	$\lambda 2$ [nm]	d(P=P) [Å]	Winkel P–P–C [°]	Winkel Aryl- Ringe zur C–P–P–C-Ebene [°]
17Bbp	535.5	384	514	2.03687(12)	104.96(7)	54
17Tbt ^[33]	531.8	405	530	2.051(2)	106.4(2) 104.5(2)	50 57
17Bbt ^[33]	529.1	418	532	2.043(1)	97.8(1) 114.9(1)	83 23

Der Vergleich der Strukturparameter an dieser Stelle zeigt anschaulich, dass kleine Änderungen in der Peripherie eines sterisch anspruchsvollen Substituenten einen großen Einfluss auf die Strukturparameter haben können.

Bei der Bildung der beiden Produkte **17Bbp** und **18Bbp** in der beschriebenen Reaktion handelt es sich um eine Konkurrenzreaktion: Im ersten Schritt findet die Bildung des lithiierten Zwischenprodukts Bbp–PCiLi statt. Eine Eliminierung von LiCl hat die Bildung eines sehr reaktiven Phosphinidens zur Folge. Dieses kann entweder mit einem zweiten Eduktmolekül **12Bbp** reagieren und das Produkt **18Bbp** bilden oder zum Produkt **17Bbp** dimerisieren.

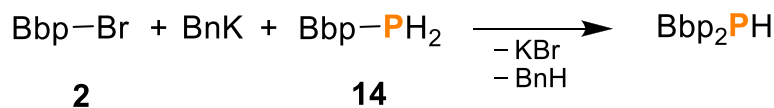
drei Spektren zu finden war. Bei diesem Signal handelt es sich um ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 92 ppm. Weil bei allen Versuchen höchstwahrscheinlich eine signifikante Menge **18Bbp** entstanden ist, liegt die Vermutung nahe, dass das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 92 ppm dem Produkt **18Bbp** zugeordnet werden kann.

Die Bildung von **18Bbp** scheint beim Einsatz eines halben Äquivalents *n*BuLi im Vergleich zur Bildung von **17Bbp** leicht bevorzugt zu sein.

Jedoch waren beide Reaktionen zu wenig selektiv, um als Synthese für **18Bbp** genutzt werden zu können. Ein alternativer Syntheseweg zur Herstellung für diese Verbindung wäre die Synthese von **17Bbp** (Reduktion von **12Bbp** mit Magnesiumspänen)^[33] und die anschließende Addition von Chlor an die P=P-Bindung.

3.5.2 Versuchte Darstellung von Bbp₂PH

Da die gewünschte Verbindung Bbp₂PCl über den zuvor geschilderten Syntheseweg nicht zugänglich ist, wurde versucht, stattdessen die Verbindung Bbp₂PH herzustellen. Wie eingangs beschrieben, könnte auch Bbp₂PH als Präkursor für Phosphor-FLPs dienen. Als Startverbindung sollte dabei das bereits bekannte **14Bbp** dienen, welches deprotoniert und dann mit Bbp–Br umgesetzt werden sollte. Als Deprotonierungsmittel wurde Benzylkalium^[39] (BnK) (Schema 26) verwendet. Der Vorteil dieser Deprotonierungsreagenz ist, dass als theoretisch zu erwartendes Produkt neben einem Kaliumsalz nur Toluol anfällt, welches sehr einfach *in vacuo* vom gewünschten Produkt abgetrennt werden kann.



Schema 26: Reaktion von **4Bbp** und **14Bbp** mit BnK.

Zu einer Suspension aus BnK wurde eine Lösung von **2Bbp** und **4Bbp** in Toluol gegeben und die Reaktionsmischung nach einem löslichkeitsbegründeten Lösungsmittelwechsel zu THF drei Tage gerührt.

Aus der anfangs intensiv roten Suspension resultierte eine farblose, leicht trübe Lösung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum ein verhältnismäßig großes Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -170 ppm aufwies (Abbildung 51). Leider gelang die Kristallisation eines Produkts nicht, weshalb keine Aussage darüber gemacht werden kann, welches Produkt bei der Reaktion entstanden ist. Nach einigen Tagen fanden Zersetzungsprozesse oder Umlagerungsreaktionen statt, im ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung war eine Vielzahl an Signalen mit chemischen Verschiebungen zwischen -130 ppm und -170 ppm zu beobachten. Daher wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

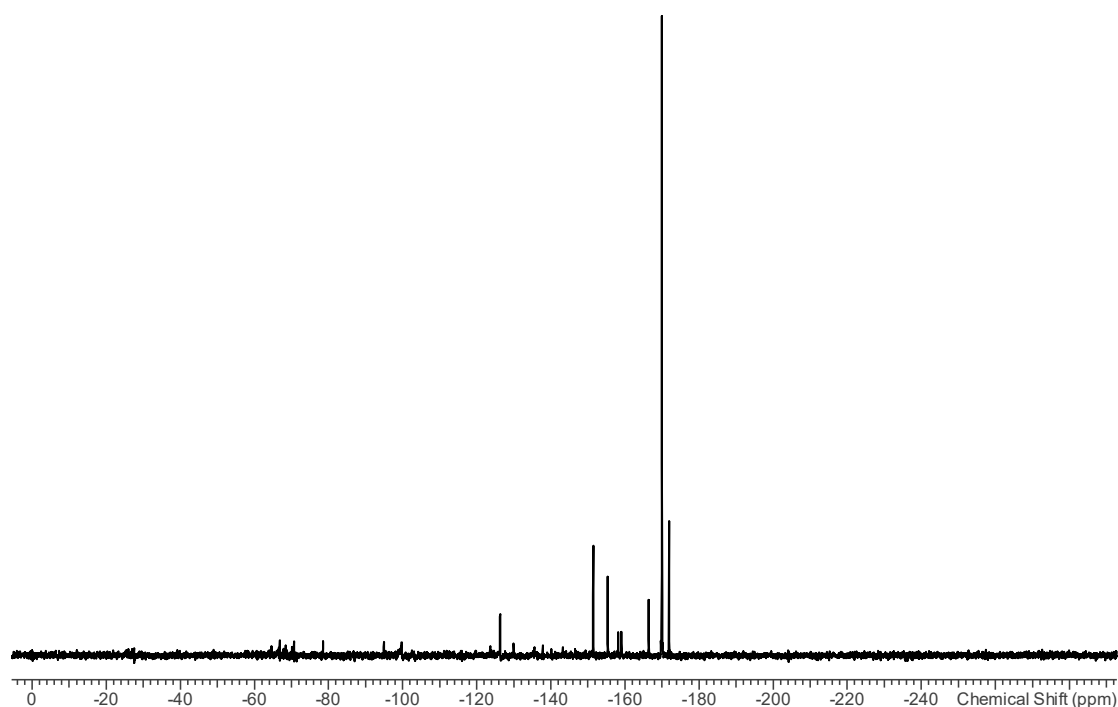


Abbildung 51: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Filtration (Hexan/ C_6D_6).

4. Strukturelle Vergleiche und Berechnungen

4.1 Struktureller Vergleich der acyclischen Verbindungen 7Bbp und 10Bbp

Die analogen Verbindungen **7Bbp** und **10Bbp** mit je zwei Dichlorpnictogen-Substituenten am Stickstoff erlauben einen direkten Vergleich der gefundenen Bindungsparameter. Besonders interessant sind dabei die Bindungslängen und -winkel der Verbindungen in Hinsicht auf die Auswirkungen negativer Hyperkonjugation.

Beim Vergleich der E–Cl-Bindungslängen in Abhängigkeit von dem Winkel der Cl-Substituenten in Bezug auf die C1N1EX-Bindungsebene (X = 1, 2; E = P, As) ist eine klare Abhängigkeit zu beobachten: Je größer der Torsionswinkel der Cl-Substituenten, desto kürzer sind die zugehörigen E–Cl-Bindungslängen. Diese Bindungslängenabhängigkeit vom Torsionswinkel des Cl-Substituenten kann mit dem Einfluss der negativen Hyperkonjugation auf Bindungslängen erklärt werden. Unter negativer Hyperkonjugation versteht man in diesem Beispiel den Transfer negativer Ladung vom freien Elektronenpaar des N-Atoms in das anti-bindende σ^* -Orbital der E–Cl-Bindung, was eine Verlängerung der E1–Cl1-Bindung zur Folge hat.

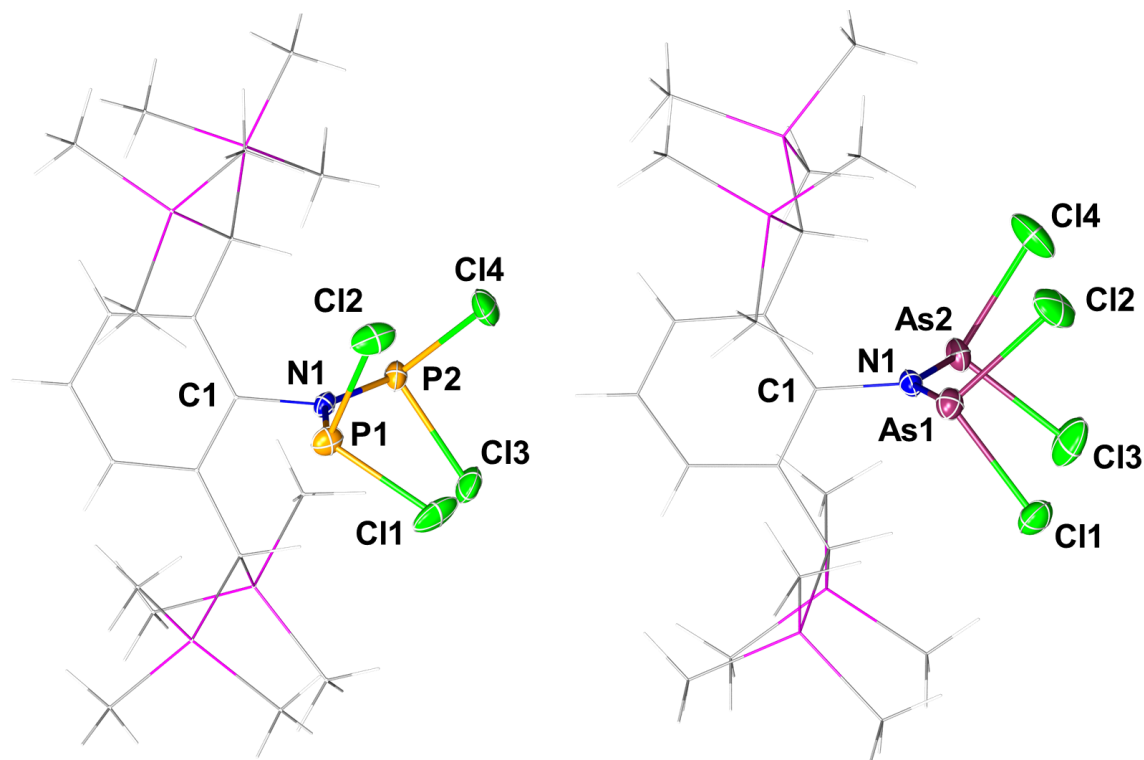


Abbildung 52: Darstellung der Molekülstrukturen von **7Bbp** und **10Bbp** im Einkristall.

Verhältnismäßig kleinere Torsionswinkel der Cl-Substituenten in Bezug auf die C1N1E-Ebene ermöglichen diese bessere Orbitalinteraktion, haben also längere zugehörige E–Cl-Bindungen zur Folge. Längere E–Cl-Bindungen bedeuten folglich, dass durch den jeweils vorliegenden Torsionswinkel eine vergleichsweise bessere Orbitalinteraktion stattfindet.

Tabelle 3: Bindungslängen in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der molekularen Struktur im Einkristall von **7Bbp**.

Bindungslänge [Å] N–P	Torsionswinkel [°]	Bindungslänge P–Cl [Å]
1.7052(13)	145.45(9)	2.0478(6)
	113.04(9)	2.0664(7)
1.7003(13)	139.53(9)	2.0564(6)
	118.80(9)	2.0776(6)

Tabelle 4: Bindungslängen in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der molekularen Struktur im Einkristall von **10Bbp**.

Bindungslänge [Å] N–As	Torsionswinkel [°]	Bindungslänge As–Cl [Å]
1.830(3)	141.1(2)	2.1751(13)
	119.8(2)	2.1932(13)
1.838(3)	136.3(2)	2.1724(14)
	123.8(2)	2.1886(14)

4.2 Struktureller Vergleich der Vierringe

Die Synthese verschiedener viergliedriger Ringsysteme erlaubt den direkten Vergleich der Bindungsparameter der Strukturen im Einkristall.

Beim Vergleich der Ringsysteme **6Bbp** und **6Ter** wird sofort die Ähnlichkeit der Bindungsparameter deutlich: Bindungslängen und -winkel im PN-Ringsystem sind sehr ähnlich. Größere Abweichungen sind lediglich bei dem N1–P1–Cl1-Winkel zu verzeichnen. Dieser Unterschied hängt wahrscheinlich mit der Stellung der sterisch anspruchsvollen Reste und der daraus resultierenden sterischen und elektronischen Situation innerhalb des Moleküls zusammen. In **6Bbp** stehen die Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten in einem (leicht) anderen Winkel zum PN-Ringsystem als die zentralen Phenyl-Ringe in **6Ter**.

Tabelle 5: Bindungsparameter der Strukturen **6Bbp** und **6Ter** im Einkristall.

Bindungsparameter	6Bbp	6Ter ^[40]
P1–N1 [Å]	1.6994(12)	1.709(2)
P1–N1' [Å]	1.71198(13)	1.731(2)
P1···P1' [Å]	2.5756(9)	2.612(1)
N1–P1–N1' [°]	82.25(7)	80.93(8)
N1–P1–Cl1 [°]	100.75(5)	95.12(6)
N1'–P1–N1–P1' [°]	0.000(1)	–5.4(1)
Phenyl-Ring zu EN-Ring [°]	58	54/15.5

4.3 Struktureller Vergleich der Biradikale **8Bbp** und **11Bbp**

Die Synthese und Kristallisation der Biradikale **8Bbp** und **11Bbp** ermöglichen Vergleiche der Bindungsparameter der Strukturen: Sowohl untereinander, als auch mit analogen Spezies mit anderen sterisch anspruchsvollen Resten. Diese Vergleiche ermöglichen einerseits, den Einfluss verschiedener Pnictogene auf die Strukturparameter der Biradikale abzuschätzen, andererseits den Einfluss verschiedener sterisch anspruchsvoller Reste.

Weiterhin ermöglicht der Vergleich der Spezies **6Bbp** mit dem Biradikal **8Bbp** Aussagen über die reduktionsbedingte Veränderung der Bindungsparameter. Ein entsprechender Vergleich für **11Bbp** ist leider nicht möglich, da die Synthese des chlorierten, arsenhaltigen Vier-ringsystems bisher leider nicht gelang.^[32]

Beim Vergleich der Bindungsparameter von **6Bbp** und **8Bbp** fällt auf, dass sich durch die Reduktion sowohl die meisten Bindungslängen, wie auch -winkel nicht signifikant verändert haben. Der einzige signifikante strukturelle Unterschied von **6Bbp** zu **8Bbp** ist die Stellung der Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten in Bezug auf die PN-Ringebene: Während in **6Bbp** dieser Winkel noch 58° betrug, so stehen die Phenyl-Ringe in **8Bbp** nahezu orthogonal zu der PN-Ringebene. Das ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der Chlor-Substituenten in **6Bbp** zurückzuführen.

Der Vergleich der molekularen Strukturen von **8Bbp** und **11Bbp** zeigt anschaulich die Gemeinsamkeiten in Bezug auf Bindungslängen und -winkel:

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt sowohl für **8Bbp**, als auch für **11Bbp** ein planares, viergliedriges E₂N₂-Ringsystem (Abbildung 53). Bei der Ansicht von oben auf die NE-Ringsysteme in **8Bbp** und **11Bbp** ist der sterische Schutz des Ringsystems durch die Bbp-Substituenten gut ersichtlich: Die Phenyl-Ringe der Bbp-Substituenten schirmen das NE-Ringsystem nach hinten ab, und die TMS-Gruppen der Seitenketten der Bbp-Substituenten schirmen das Ringsystem seitlich, sowie von oben und unten ab.

In beiden Strukturen liegen die Längen der E1–N1(/N1')-Bindungen zwischen der Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfach- und Doppelbindung.^[24]

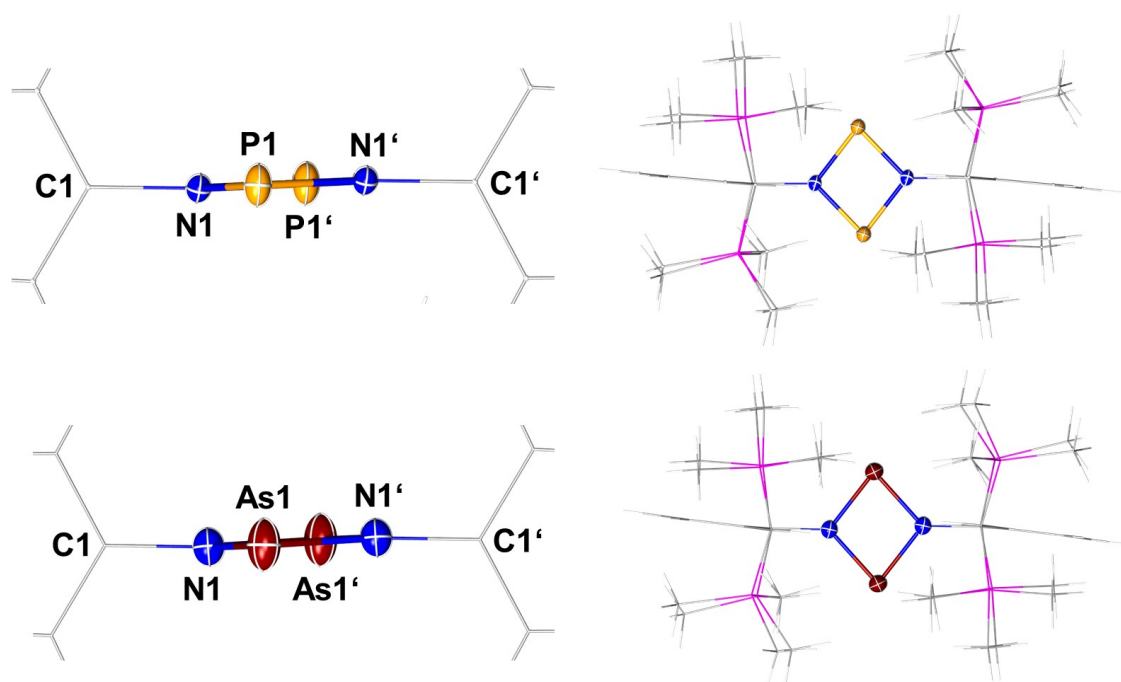


Abbildung 53: Molekulare Strukturen von 8Bbp (oben) und 11Bbp (unten) im Vergleich. Rechts: Sicht auf die planaren EN-Ringsysteme, links: Ansicht von oben auf die EN-Ringsysteme.

Der Vergleich der beiden Biradikale **8Bbp** und **8Ter** sowie **11Bbp** und **11Ter** zeigt sehr ähnliche Bindungsparameter in Bezug auf den Pnictogen-Vierring. Lediglich der Winkel, in welchem die zentralen Phenyl-Reste der sterisch anspruchsvollen Substituenten zu dem Pnictogen-Vierring stehen variiert: In **8Bbp/11Bbp** stehen die Phenyl-Ringe nahezu orthogonal, während sie in **8Ter/11Ter** eher in einer Ebene mit dem PN-Ringsystem liegen.

Tabelle 6: Biradikale **8Bbp** und **11Bbp** mit Bindungsparametern, E = P für **8Bbp**, **8Ter**; As für **11Bbp** und **11Ter**. Es gilt: $\sum r_{\text{kov.}}(\text{P-N})$: 1.82 Å, $\sum r_{\text{kov.}}(\text{P=N})$: 1.62 und $\sum r_{\text{kov.}}(\text{As-N})$: 1.92 Å, $\sum r_{\text{kov.}}(\text{As=N})$: 1.74 Å.^[24]

Bindungsparameter	8Bbp	8Ter ^[1]	11Bbp	11Ter ^[2]
E1–N1 [Å]	1.7002(15)	1.715(1)	1.8335(10)	1.863(2)
E1–N1' [Å]	1.7055(15)	1.718(1)	1.8343(10)	1.857(2)
E1···E1' [Å]	2.5849(10)	2.6186(8)	2.8147(3)	2.8839(4)
N1–E1–N1' [°]	81.25(8)	80.48(8)	79.75(5)	78.5(1)
N1'–E1–N1–E1' [°]	0.0	0.0	0.0	0.0
Phenyl-Ring zu EN-Ring [°]	87.1	25.5	86.1	25.2

Ein interessantes Strukturmerkmal viergliedriger Biradikale ist der transannulare Pnictogen-Pnictogen-Abstand E···E (Tabelle 6). Die entsprechenden Bindungslängen der synthetisierten Verbindungen **8Bbp** und **11Bbp** sind vergleichbar mit denen der Ter-stabilisierten Spezies: Die Bindungslängen sind jeweils ca. 15-20 % größer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien einer entsprechenden Einfachbindung.

Tabelle 7: Biradikale mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Resten und zugehörige transannuläre Pnictogen-Pnictogen-Bindungsabstände E···E, Abweichung des E···E-Bindungsabstands von $\sum r_{\text{kov.}}(\text{E-E})$. ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P-P})$: 2.22 Å; $\sum r_{\text{kov.}}(\text{As-As})$: 2.42 Å^[24]).

Verbindung	Pnictogen-Pnictogen-Bindungsabstand [Å]	Vielfaches von $\sum r_{\text{kov}}(\text{E-E})$ (E= P oder As)
8Bbp	2.5849(10)	1.16
8Ter ^[1]	2.6186(8)	1.17
8Hyp ^[3]	2.514(2)	1.13
11Bbp	2.8147(3)	1.16
11Ter ^[2]	2.8839(4)	1.19

Da die transannularen Bindungslängen nur etwas größer als die Summe der Kovalenzradien einer entsprechenden Einfachbindung sind, könnten diese eine schwache transannuläre Wech-

selwirkung suggerieren. Um eine Existenz dieser zu untersuchen, wurde für die Strukturen von **8Bbp** und **11Bbp** ein ELF-Plot angefertigt.

Die ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) wurde von Becke und Edgecombe eingeführt und ist einfaches Maß zur Elektronenlokalisierung in atomaren und molekularen Systemen: Es handelt sich um ein quantenchemisches Maß zur Lokalisation von Elektronendichte.^[41]

$$ELF = \frac{1}{1 + (c * W)^2}$$

Formel 4: Simple Gleichung für ELF nach BECKE und EDGEcombe; W bezeichnet dabei die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit gleichem Spin in einem bestimmten Raum zu finden.^[41]

Hohe ELF-Werte und dementsprechend niedrige Werte für W zeigen, dass die Elektronen in den entsprechenden Bereichen stärker lokalisiert sind als in einem gleichförmigen Elektronengas gleicher Dichte, was für lokalisierte Elektronenpaare in Form von Bindungselektronen oder freien Elektronenpaaren spricht. Ein ELF Wert von 0.5 entspricht dabei dem gleichförmigen Elektronengas, ein ELF Wert von 1 entspricht einer perfekten Elektronenlokalisierung. Die ELF kann als Methode genutzt werden, um Elektronenpaarwahrscheinlichkeiten auch in komplexen Systemen anschaulich darzustellen, es resultiert eine Darstellung von Valenz- und Bindungselektronenpaaren sehr ähnlich der geläufigen VSEPR-Darstellung.

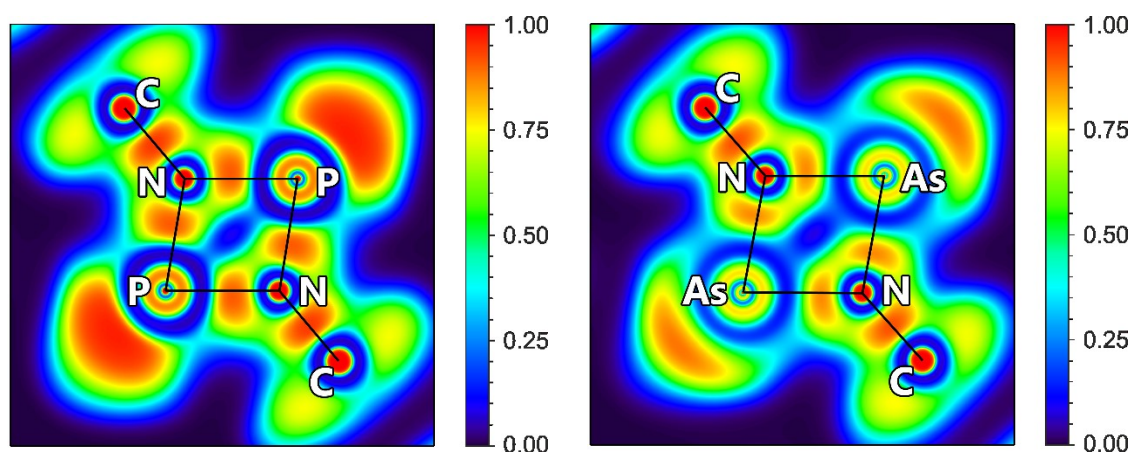


Abbildung 54: Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF) von **8Bbp** (links) und **11Bbp** (rechts), dargestellt in der Ebene der Ringsysteme.

Die ELF-Plots in der Ebene der Ringsysteme von **8Bbp** und **11Bbp** zeigen, dass entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse der schweren Pnictogen-Atomen die ELF-Werte niedrig sind (Abbildung 54). Das spricht dafür, dass keine oder nur eine sehr geringe bindende transannuläre Wechselwirkung zwischen jeweils den beiden Pnictogen-Atomen der Ringsysteme existiert.

tiert. Ferner kann den ELF-Plots entnommen werden, dass die Elektronendichte entlang der EN-Bindungen im Ringsystem nicht symmetrisch entlang der Bindungsachse verteilt ist. Stattdessen weist die Elektronendichte eine leichte Krümmung nach außen auf, wie von derartigen Ringsystemen bekannt ist (*banana shape bonds*).

Um zu bestätigen, dass zwischen den schweren Pnictogen-Atomen in den Biradikalen keine transannular-bindende Wechselwirkung besteht, wurde neben den ELF-Plots eine weitere Methode genutzt: Die *Atoms-in-molecules*-Theorie (AIM-Theorie) definiert chemische Bindung und Struktur eines Systems basierend auf der Topologie der Elektronendichte. Die molekulare Struktur wird durch stationäre kritische Punkte der Elektronendichte zusammen mit den Gradientenpfaden der Elektronendichte aufgedeckt. Eine Klasse kritischer Punkte sind sogenannte bindungskritische Punkte (BCPs), eine weitere sind ringkritische Punkte (RCPs). Die Elektronendichte $\rho(r_c)$ an diesen BCPs kann als Maß für die Stärke der chemischen Bindung gesehen werden. Sinkt die Elektronendichte, so verhält es sich mit der Bindungsstärke genauso.^[42] Für die Berechnung wurden der Einfachheit halber Modellsysteme **8H** und **11H** ($[E(\mu\text{-NH})]_2$; E = P, As) gewählt, da der verändernde Einfluss der Bbp-Substituenten auf das Ringsystem in dieser Betrachtung den deutlich höheren Rechenaufwand nicht rechtfertigen würde. Da die nachfolgenden Ergebnisse qualitativ und nicht quantitativ betrachtet werden, sind die abzulesenden Trends als repräsentativ für die Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NH})]_2$ (E = P, As) anzusehen.

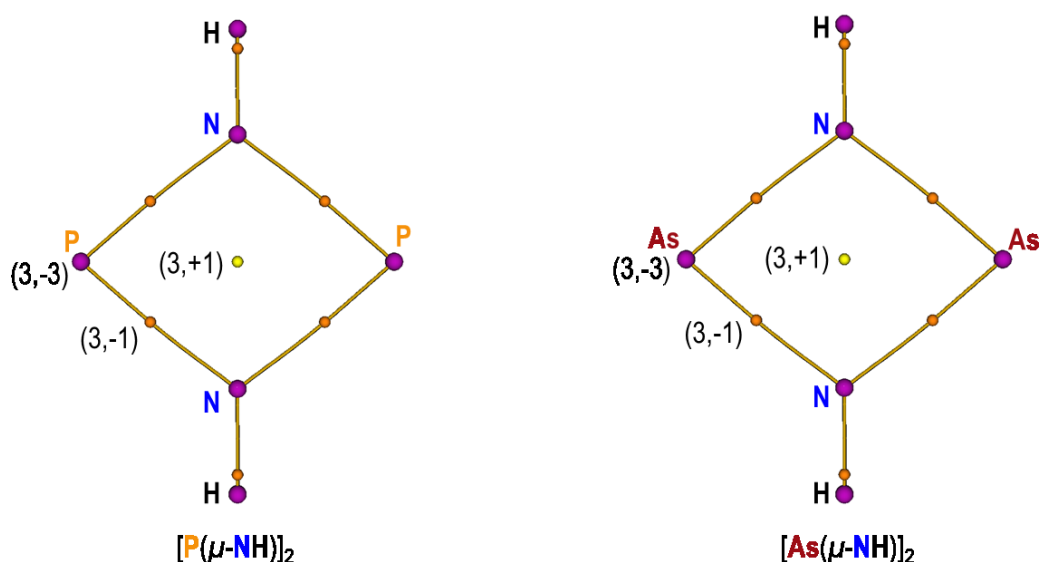


Abbildung 55: Molekülgraphen von $[P(\mu\text{-NH})]_2$ (links) und $[As(\mu\text{-NH})]_2$ (rechts), dargestellt in der Ebene der Ringsysteme.

Die Molekülgraphen für die Systeme **8H** und **11H** zeigen die Atome (3,-3) der Ringsysteme als lokale Maxima an Elektronendichte. Zwischen den Atomen des Ringsystems finden sich

BCPs (3,-1), sowie ein RCP (3, +1) in der Mitte des viergliedrigen Ringsystems (Abbildung 55).

Die BCPs sind, wie erwartet, entlang der Bindungen, zu den elektropositiven Atomen verschoben: Ein BCP ist das Minimum der Elektronendichte entlang des Bindungspfades, daher ist zu erwarten, diesen in der Nähe des elektropositiveren Atoms zu finden. Zwischen den schweren Pnictogen-Atomen der Ringsysteme finden sich keine BCPs, was indiziert, dass zwischen diesen Atomen keine transannular-bindende Wechselwirkung anzufinden ist.

Der LAPLACE der Elektronendichte ist die zweite Ableitung der Elektronendichte nach den Ortskoordinaten und entspricht damit der „Krümmung“ der Elektronendichte. Demnach ist diese Auftragung ein Maß dafür, wo eine lokale Anreicherung an Elektronendichte zu finden ist. Negative Krümmung indiziert eine lokale Anreicherung an Elektronendichte, positive Krümmung indiziert das Gegenteil. Zwischen den schweren Pnictogen-Atomen ist in beiden untersuchten Systemen keine negative Krümmung zu beobachten (Abbildung 56). Dieses Ergebnis spricht gegen eine Bindung zwischen den Atomen und steht damit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des ELF-Plots. Der ionische Bindungsanteil im Arsen-Ringsystem ist wie erwartet größer als im Phosphor-Ringsystem. Die Elektronen sind hier eher am Stickstoff- als am Arsenatom lokalisiert.

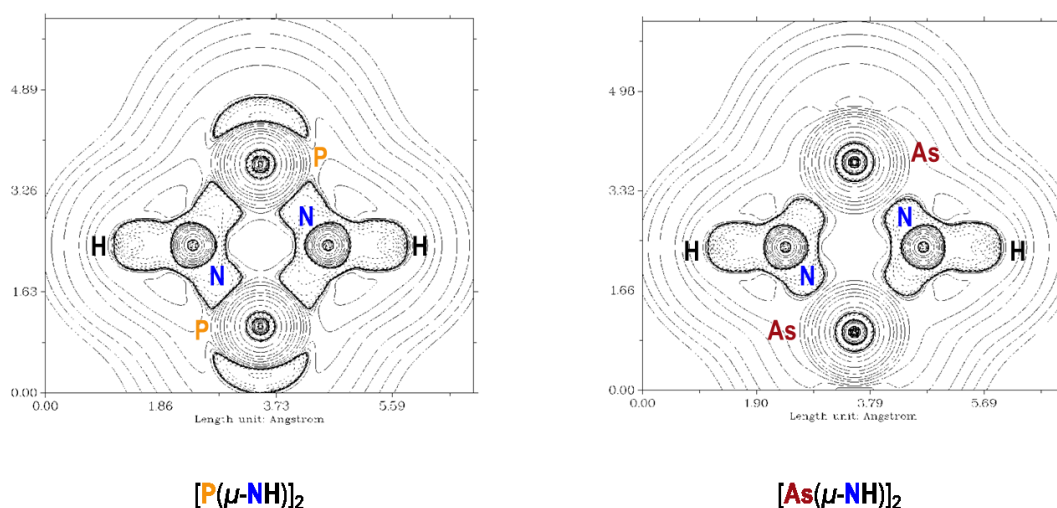


Abbildung 56: LAPLACE-Plot von $[P(\mu-NH)]_2$ (links) und $[As(\mu-NH)]_2$ (rechts), dargestellt in der Ebene der Ringsysteme.

In beiden Biradikalen finden sich im Ringsystem zwischen den Pnictogenatomen mit Radikalzentrum und den Stickstoffatomen stark polarisierte, kovalente Bindungen (Abbildung 57 und Abbildung 58): Für die Auftragung der Krümmung der Elektronendichte $\nabla^2\rho$ entlang der Bindungspfade wären bei typischen kovalenten Bindungen zwei Minima mit Werten kleiner

null zu erwarten, sogenannte *valence shell charge concentrations*, bei ionischen Bindungen nur ein solcher Punkt.^[43]

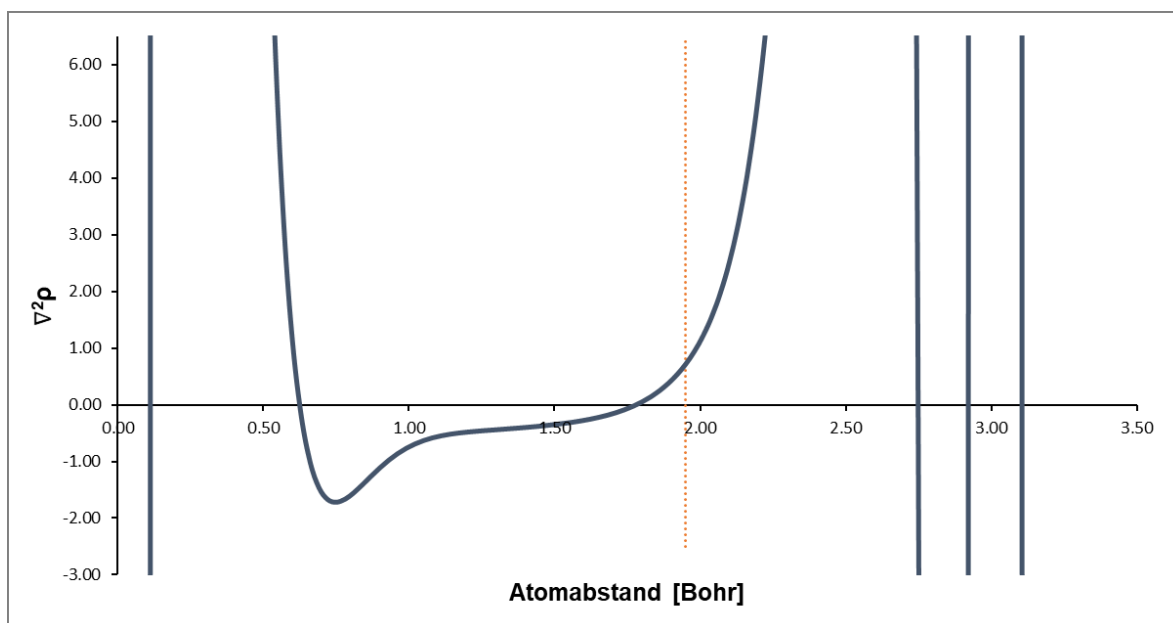


Abbildung 57: Ausschnitt des LAPLACE-Plots von $[\text{P}(\mu\text{-NH})]_2$ entlang des Bindungspfad der NP-Bindung. Die gestrichelte Linie markiert die Lage des BCP. Stickstoff befindet sich auf der linken Seite.

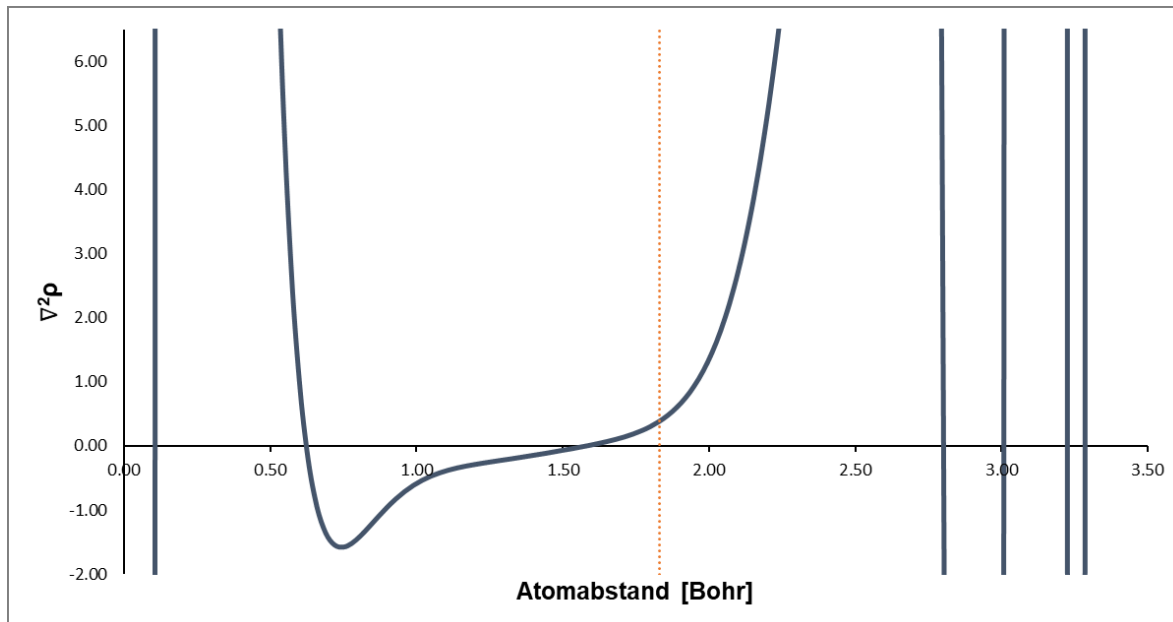


Abbildung 58: Ausschnitt des LAPLACE-Plots von $[\text{As}(\mu\text{-NH})]_2$ entlang des Bindungspfad der NAS-Bindung. Die gestrichelte Linie markiert die Lage des BCP. Stickstoff befindet sich auf der linken Seite.

Die Auftragung von $\nabla^2\rho$ entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse der schweren Pnictogenatome zeigt, dass sich für die Funktion hier keine Werte kleiner null, sprich keine *valence shell*

charge concentrations finden (Abbildung 59 und Abbildung 60). Das indiziert, dass zwischen diesen Pnictogenatomen keine Bindung besteht, weder eine kovalente, noch eine ionische.

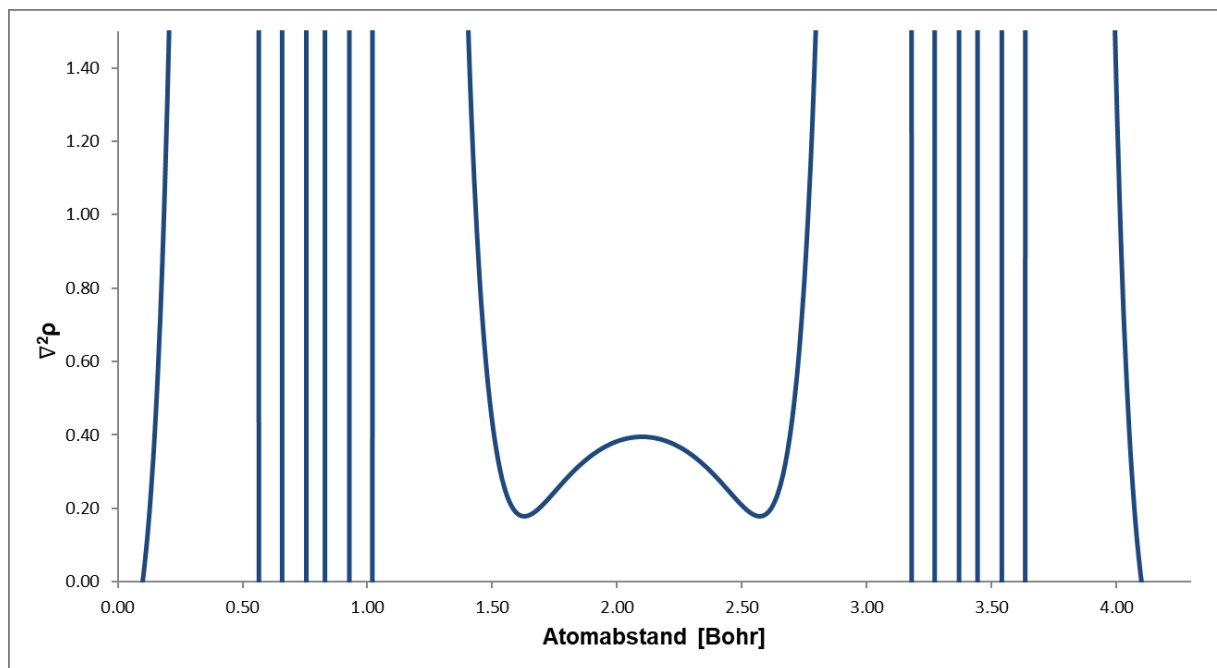


Abbildung 59: Ausschnitt des LAPLACE-Plots von $[P(\mu\text{-NH})]_2$ entlang der PP-Kern-Kern-Verbindungsachse.

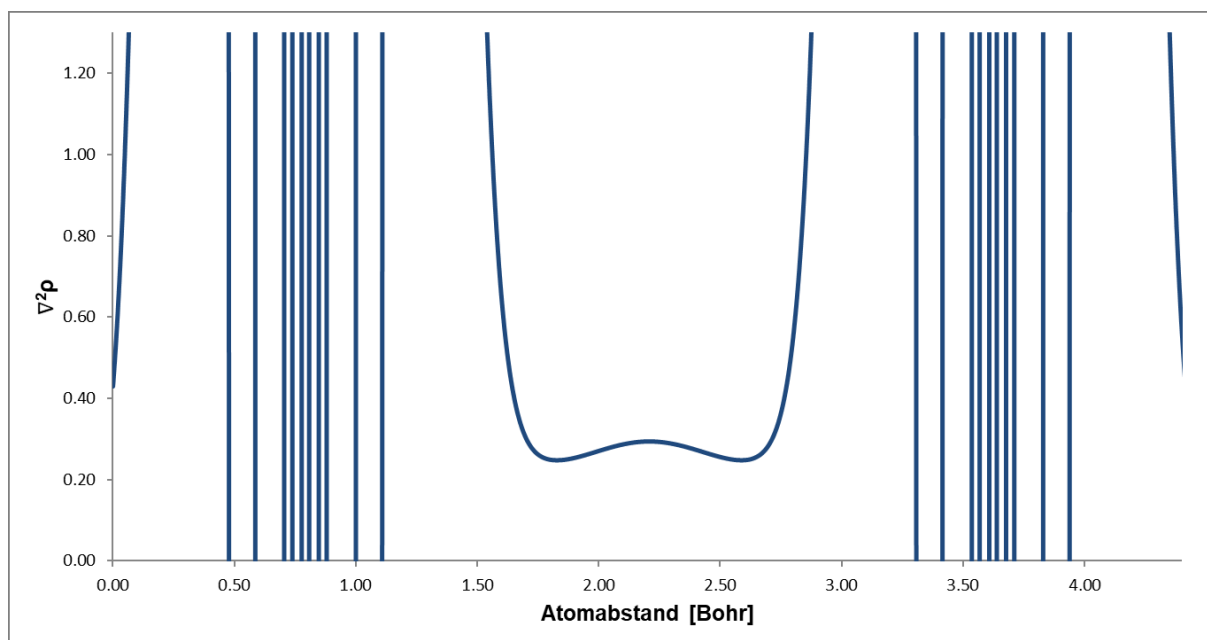


Abbildung 60: Ausschnitt des LAPLACE-Plots von $[As(\mu\text{-NH})]_2$ entlang der AsAs-Kern-Kern-Verbindungsachse.

Zusammenfassend betrachtet gibt es vielfältige Analysemöglichkeiten, um die Bindungssituation innerhalb der betrachteten Biradikale zu analysieren. Keine der Optionen erfasst die reale

Bindungssituation in ihrer ganzen Komplexität. Daher ist es notwendig, zur Betrachtung und Auswertung die Ergebnisse verschiedener Berechnungen einzubeziehen und zu vergleichen.

Die gewählten Analyseverfahren zeigen übereinstimmend als Resultat, dass zwischen den schweren Pnictogen-Atomen in den Ringsystemen **8Bbp** und **11Bbp** keine transannular bindende Wechselwirkung besteht.

4.4 Vergleich des Biradikalcharakters

Wie eingangs diskutiert, gibt es verschiedene Methoden, um den Biradikalcharakter eines Systems abzuschätzen. Gängig ist beispielsweise die Berechnung nach MILIORDOS *et al.*, welche die direkte prozentuale Angabe des Biradikalcharakters ermöglicht: Der so berechnete Biradikalcharakter β nimmt Werte zwischen null und eins an (Formel 2).

Durch CASSCF(6,4)-Rechnungen wurde der Biradikalcharakter der synthetisierten Spezies **8Bbp** und **11Bbp** berechnet. Details zu den quantenchemischen Rechnungen finden sich unter Kapitel 6.3.

Tabelle 8: Berechneter Biradikalcharakter verschiedener Spezies.^[19] Für **8Bbp** ergeben sich aus den Rechnungen Koeffizienten von $c_1 = 0.9379194$ und $c_2 = -0.3380212$; für **11Bbp** ergeben sich Koeffizienten von $c_1 = 0.9242636$ und $c_2 = -0.3734671$.^[12]

Verbindung	Biradikal- charakter [%]
8Bbp	23
8Ter	25
8Hyp	21
11Bbp	28
11Ter	33

Eine weitere Methode zur Abschätzung des Biradikalcharakters eines Systems ist, wie eingangs erwähnt, die Besetzung des LUMO, dieser Wert liegt ebenfalls zwischen null und eins. Für **8Bbp** resultiert aus den Berechnungen eine LUMO-Besetzung von 0.24, für **11Bbp** eine

LUMO-Besetzung von 0.29. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit dem jeweiligen Biradikalcharakter, berechnet nach der Formel von MILIORDOS *et al.*.

Jedoch ist bei den berechneten Werten für den Biradikalcharakter der Systeme zu beachten, dass sie eher eine Aussage über die Größenordnung des Biradikalcharakters ermöglichen, denn eine genaue Quantifizierung. Ferner bleibt unklar, ob der Biradikalcharakter mit zunehmendem Molekulargewicht der Pnictogenatome wirklich zunimmt oder ob es sich bei diesem Trend lediglich um ein Rechenartefakt handelt, weil in den CASSCF-Rechnungen keine dynamische Korrelation berücksichtigt wird, sondern nur nicht dynamische Korrelation.

4.5 Vergleich der synthetisierten Phosphor-Ringsysteme **15Bbp** und **16Bbp**

15Bbp kristallisiert in der *trans*-Konfiguration aus. Warum dies die energetisch günstigere Konfiguration im Einkristall zu sein scheint, bleibt offen, vermutlich hat dies sterische Gründe. **15Mes*** und **15Ter** kristallisieren in der *cis*-Konfiguration aus, was einen direkten Vergleich der Strukturparameter wenig sinnvoll macht.^[8,44]

Während die Reduktion von **6Bbp** zu **8Bbp** wenig Einfluss auf Bindungslängen und -winkel hat, so verändern sich einige Bindungsparameter bei der Reduktion von **15Bbp** zu **16Bbp** deutlich: Während in **15Bbp** der Faltungswinkel des viergliedrigen Phosphor-Vierrings bei ca. 65.8° liegt, so misst der entsprechende Winkel in **16Bbp** 83.1°.

Ein weiterer signifikanter Unterschied findet sich in der Distanz der Phosphor-Brückenkopf-Atome: Während diese in **15Bbp** 2.8481(11) Å beträgt, so ist sie in **16Bbp** nur 2.1450(15) Å lang. Diese signifikanten Veränderungen der strukturellen Parameter sind auf die Bildung einer transannularen, kovalenten Bindung zwischen den Brückenkopf-Phosphor-Atomen bei der Reduktion von **15Bbp** zu **16Bbp** zurückzuführen. Diese Bindungsbildung findet bei der Reduktion von **6Bbp** zu **8Bbp** nicht statt. Diese zusätzliche kovalente Bindung hat eine Pyramidalisierung der Bbp-gebundenen Phosphoratome zur Folge, welche sich auf Bindungslängen und -winkel im Phosphor-Ringsystem auswirkt.

Der Vergleich zwischen der isolierten Verbindung *exo-exo*-**16Bbp** und der analogen Spezies *exo-exo*-**16Mes*** zeigt für beide Verbindungen sehr ähnliche Strukturparameter. Lediglich der Flächenwinkel des Phosphor-Ringsystems weicht deutlich ab: In **16Bbp** ist ein kleinerer Winkel zu finden als in **16Mes***.

Tabelle 9: Bindungsparameter der Strukturen *exo-exo*-**16Bbp** und *exo-exo*-**16Mes*** im Einkristall.

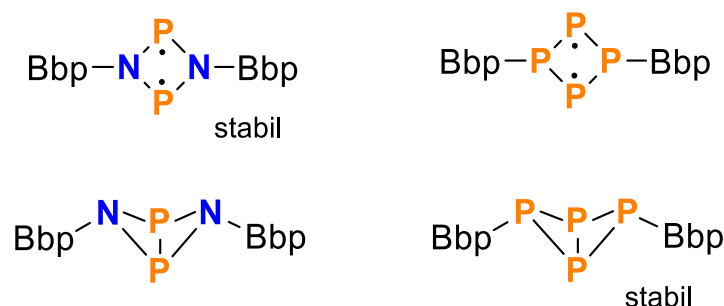
Bindungsparameter	16Bbp	16Mes* ^[9]
Durchschnitt P–P P ₄ -Ringsystem [Å]	2.23	2.23
P···P [Å]	2.1450(15)	2.1634(8)
Flächenwinkel P ₄ -Ringsystem [°]	83.1(4)	95.66(3)

Wie bereits erwähnt, konnte im Falle der Synthese von **16Bbp**, anders als bei der Synthese von **16Mes***, kein *endo-exo*-Isomer in Lösung oder kristalliner Form beobachtet werden.

Der Grund für die geschilderten Unterschiede in Bezug auf Auftreten und Verteilung von Isomeren bei Synthese und Kristallisation der Spezies **15Bbp/16Bbp** zu den Synthesen von **15Mes*/16Mes*** liegt in der unterschiedlichen sterischen und elektronischen Bindungssituation der synthetisierten Verbindungen. Damit zeigen diese Beispiele, wie die Veränderung der sterisch anspruchsvollen Reste eines Systems einen veränderten Einfluss auf Bindungsparameter haben kann.

4.6 Schmetterlingsförmige vs. planare Isomere

Wie angesichts der isolierten Strukturen deutlich wird, sind für viergliedrige Pnictogen-Ringsysteme zwei Isomere möglich: eine schmetterlingsartige und eine planare Struktur.



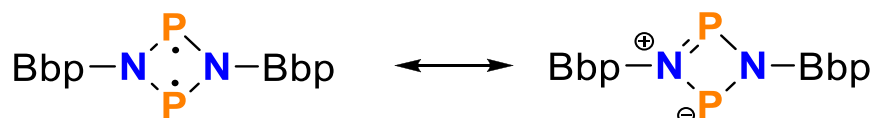
Schema 27: Mögliche Isomere der isolierten viergliedrigen Pnictogen-Ringsysteme.

Der Vergleich des P₄-Ringsystems (welches eine schmetterlingsförmige Struktur einnimmt) und des P₂N₂-Ringsystems (welches planar ist und Biradikalcharakter aufweist) veranschaulicht deutlich den Unterschied des Bindungscharakters von Stickstoff- und Phosphor-Bindungen.

Nach UGALDE *et al.* ist eine Pyramidalisierung der Bbp-gebundenen Pnictogen-Atome zur Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen den Brückenkopfatenen erforderlich.^[45] Die Pyramidalisierung hat eine zusätzliche Ringspannung zur Folge und destabilisiert somit das Ringsystem. Diese Destabilisierung wird bei größeren Atomen, wie in diesem Fall Phosphor statt Stickstoff, deutlich reduziert. Das hat eine Bevorzugung des schmetterlingsförmigen Isomers mit kovalenter Bindung zwischen den Brückenkopfatenen zur Folge. Stickstoffatome bevorzugen große Bindungswinkel anstelle von Pyramidalisierung, da die Bindungen mehr s-Charakter haben als in typischen Phosphor-Bindungen. Dies ist eine ausgezeichnete

Erklärung, warum das Phosphor-Stickstoff-Ringsystem das planare Biradikal, das Phosphor-analogon aber das schmetterlingsförmige Isomer bildet.

Eine weitere Erklärung könnte sein, dass die Wechselwirkung von π -Orbitalen im planaren Phosphor-Stickstoff-Ringsystem diese Struktur stabilisiert. Die zunehmende Stabilität kann mit der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit den Phosphororbitalen und mit der Existenz ionischer Resonanzstrukturen begründet werden.



Schema 28: Mögliche ionische Resonanzstruktur von **8Bbp**.

Die strukturellen Vergleiche von Systemen wie **8Bbp** und **16Bbp** unterstreichen, wie interessant die Isolierung eines entsprechenden Cycloazatriphosphans hinsichtlich der Strukturparameter wäre. SCHULZ *et al.* gelang die Synthese der Spezies Mes*N(μ -PCl)₂PMes*, erste Ergebnisse von Reduktionsversuchen lieferten jedoch nicht das PN₃-Ringsystem.^[46,47]

4.7 Berechnung der ³¹P-NMR-Verschiebungen

Bei allen berechneten NMR-Verschiebungen (Tabelle 10) ist zu bemerken, dass es sich um Gasphasenrechnungen für einzelne Moleküle handelt und die realen Werte in Lösung (deutliche) Abweichungen aufweisen können. Aus Berechnungen von chemischen Verschiebungen in ³¹P-NMR-Spektren ist bekannt, dass geringe Änderungen in Bindungswinkeln zu großen Änderungen in der chemischen Verschiebung führen. Eine kleine Abweichung der Winkel in der Gasphasenstruktur von der tatsächlich in Lösung vorliegenden Struktur kann folglich signifikante Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten ³¹P-NMR-Verschiebungen zur Folge haben.

Tabelle 10: Experimentelle und berechnete ^{31}P -NMR-Verschiebungen, Aufspaltungen und Kopplungskonstanten einiger phosphorhaltiger Verbindungen die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert wurden.

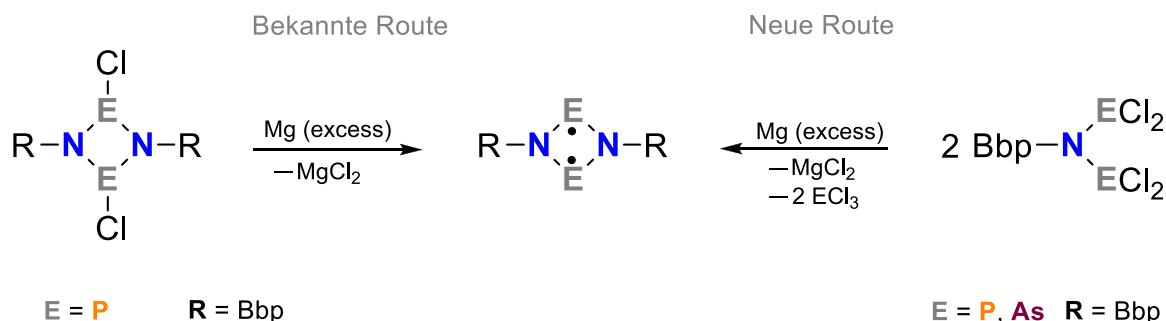
Ver- bindung	NMR-Verschiebung real [ppm] (Aufspaltung)	NMR-Verschiebung berechnet [ppm] (Aufspaltung)
5Bbp	155.5 (s)	153.1 (s)
<i>cis</i> - 6Bbp	230 (s)	218.1 (s)
<i>trans</i> - 6Bbp	292 (s)	265.4 (s)
7Bbp	179 (s)	166.7 (s)
8Bbp	280 (s)	277.7 (s)
12Bbp	161.8 (s)	165.6 (s)
12Bbp (Cl,Br)	155.7 (s)	163.9 (s)
13Bbp	147.3 (s)	159.4 (s)
14Bbp	-147.9 (s)	-178 (s)
<i>cis</i> - 15Bbp	11 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz, 2P, PBbp) 137 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz, 2P, PCl)	3.4 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -144$ Hz, 2 P, PBbp) 144.1 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -144$ Hz, 2P, PCl)
<i>trans</i> - 15Bbp	n.b. n.b. n.b.	A ₂ MX Spin-System: -17; 75; 111.6, $J_{\text{AM}} = -163$ Hz; $J_{\text{AX}} = -150$ Hz; $J_{\text{MX}} = -105$ Hz
16Bbp	-165 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -180$ Hz, 2P, PBbp) -287.5 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -180$ Hz, 2P, PP)	-176.3 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -129$ Hz, PBbp) -258.1 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -129$ Hz, PP)
17Bbp	535.5 (s)	557.6 (s)
18Bbp	92 (s)	57.9 (s)

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Synthese Bbp-stabilsierter Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NR})]_2$. Das phosphorhaltige Biradikal **8Bbp** und das arsenhaltige Biradikal **11Bbp** konnten erfolgreich synthetisiert und isoliert werden.

Die Synthese von **8Bbp** gelang zum einen durch Reduktion des chlorierten Vierrings **6Bbp** auf der etablierten Syntheseroute. Ferner ermöglichte die Synthese und Reduktion der acyclischen Präkursor **7Bbp** und **10Bbp** die Darstellung der Biradikale **8Bbp** und **11Bbp**. Dieser Syntheseweg ausgehend von acyclischen Ausgangsverbindungen stellt einen neuen, vielversprechenden Zugangsweg für Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NR})]_2$ dar. Vorteil dieser neuen Synthese ist, dass die Isolierung der gewünschten Biradikale auch möglich ist, wenn die Ringsysteme $[ClE(\mu\text{-NR})]_2$ als Präkursoren synthetisch nicht oder nur schwierig zugänglich sind.

Quantenchemische Berechnungen für Biradikale des Typs $[E(\mu\text{-NR})]_2$ konnten zeigen, dass zwischen den schweren Pnictogenatomen der viergliedrigen Ringsysteme keine transannularbindende Wechselwirkung besteht. Zudem lieferten die Berechnungen weitere interessante Aufschlüsse in Bezug auf die Bindungssituation in den Biradikalen.



Schema 29: Zusammenfassung der zentralen Biradikal-Synthesen dieser Arbeit.

Die Synthese der viergliedrigen Phosphor-Ringsysteme ausgehend vom Bbp-stabilisierten Dichlorphosphan **12Bbp** lieferte das *exo-exo*-konfigurierte Tetraphosphabicyclobutan **16Bbp**, welches eine schmetterlingsartige Struktur und keinen Biradikalcharakter aufweist.

Der strukturelle Vergleich der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen untereinander und mit analogen Verbindungen (mit anderen sterisch anspruchsvollen Substituenten) zeigt anschaulich den Einfluss verschiedener sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die Strukturparameter der isolierten Verbindungen. Des Weiteren ermöglichen die isolierten Ver-

bindungen den direkten Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Atome im Ringsystem auf die Strukturparameter.

Aus den Syntheseergebnissen im Rahmen dieser Masterarbeit ergeben sich, neben der Optimierung der beschriebenen Synthesen und der ausstehenden Analytik, viele Ansatzpunkte für weitere und neue Forschung, auf einige soll im Folgenden eingegangen werden.

Die Charakterisierung weiterer viergliedriger, Bbp-stabilsierter Ringsysteme wie beispielsweise $[\text{ClAs}(\mu\text{-NBbp})]_2$ und $[\text{ClAs}(\mu\text{-PBbp})]_2$ würde einen ausführlicheren strukturellen Vergleich mit den bereits synthetisierten und charakterisierten Spezies ermöglichen.

Offen bleibt die Fragestellung, ob die acyclischen Präkursoren des Typs $\text{R-N}(\text{ECl}_2)_2$ eine generelle Quelle für Biradikale des Typs $[\text{E}(\mu\text{-NBbp})]_2$ darstellen, oder ob dieses Reaktionsverhalten spezifisch für den Bbp-Substituenten ist. Die Synthese analoger Spezies mit anderen sterisch anspruchsvollen Resten und die Reduktion dieser beinhaltet Potential, diese Fragestellung zu beantworten.

Zudem sollte das Reaktionsverhalten der beiden isolierten Biradikale untersucht werden. Besonders interessant dabei ist die Fragestellung, ob und inwiefern strukturelle Ähnlichkeiten und Unterschiede das Reaktionsverhalten von Biradikalen beeinflussen.

Die Synthese eines asymmetrischen Vierrings mit zwei verschiedenen sterisch anspruchsvollen Resten bleibt eine Herausforderung: Die Reaktion der acyclischen Präkursoren **7Bbp** und **10Bbp** mit sterisch anspruchsvollen, lithiierten (Silyl-)Aminen ist ein denkbarer Syntheseweg.

Die Synthese von Spezies des Typs R_2PCl und R_2PH mit zwei sterisch anspruchsvollen Resten ist in Hinsicht auf FLP-Chemie wünschenswert. Die Verbindungen stellen potentielle Präkursoren für Phosphor-Phosphor-FLPs dar. Diese Verbindungen sind aus chemischer Sicht, aber auch in Hinsicht auf potentielle Stickstoff-Aktivierung spannend.

6. Anhang

6.1 Arbeitstechnik

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

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 11).^[48] THF, Et₂O, DME und Benzol (C₆H₆) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert.

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

Tabelle 11: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AiBN	Altbestand	
AsCl ₃	Altbestand	
BiCl ₃	Altbestand	
2-Brom- <i>m</i> -xylol	<i>J&K Chemicals</i> (98 %)	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	<i>Aldrich</i>	
<i>t</i> -Butyllithium (1.7 M in <i>n</i> Pentan)	<i>Aldrich</i>	
CCl ₄	<i>Abcr GmbH</i>	
C ₆ D ₆	<i>Eurisotop</i>	über Na getrocknet, abdestilliert
CD ₂ Cl ₂	<i>Eurisotop</i>	
CDCl ₃	<i>Eurisotop</i>	
HCl	<i>ChemSolute</i> (min. 37 %, z.A.)	

LiAlH ₄	<i>Abcr GmbH</i> (97 %)	
Mg Späne	<i>Abcr GmbH</i> (for Grignards 99.8 %)	
NaHSO ₃ -Lsg.	<i>Sigma Aldrich</i> (ca. 40 %)	
NaOH	<i>VBR</i> (98.8 %)	
NEt ₃	<i>Sigma Aldrich</i> (99 %)	ü. Na getrocknet, destilliert
NBS	<i>Abcr GmbH</i> (99 %)	
PBr ₃	Altbestand	ü. Molsieben getrocknet, destilliert
PCl ₃	<i>Merck</i> (zur Synthese)	getrocknet ü. P ₄ O ₁₀ , destilliert, entgast
SbCl ₃	Altbestand	ü. CaH ₂ getrocknet, destilliert, entgast
Si(Me) ₃ Cl	<i>Aldrich</i> (>98 %)	
Tos–N ₃	synthetisiert ^[49]	
THF-d ₈	<i>Eurisotop</i>	

6.2 Analysemethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Die meisten Proben wurden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Bei den Messungen von **2Bbp** und **16Bbp** wurden die Proben auf 193(2) K gekühlt; bei der Messung von **11Bbp** wurde diese auf 213(2) K gekühlt, da die Kristalle bei tieferen Temperaturen zersprangen. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa-II-Diffraktometer oder einem Bruker D8 Quest-Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXTL*)^[50] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL*)^[51] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*)^[52]. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

^{13}C -, ^1H -, ^{31}P - und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ^{13}C -NMR: C_6D_6 : 128.06 ppm; CD_2Cl_2 : 54.0 ppm; CDCl_3 77.16 ppm; ^1H -NMR: C_6D_6 : 5.16 ppm, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm; CDCl_3 7.26 ppm.^[53]

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit oder ein Bruker Alpha (Platinum ATR) verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen verwendet. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) oder ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein vario Micro cube CHNS-Analysator von Elementar.

Schmelzpunkte

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

Massenspektrometrie

Für die Aufnahme der Massenspektren wurde ein Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer verwendet.

6.3 Verwendete Programme

Berechnungen wurden mit Gaussian09 durchgeführt^[54], unter Verwendung des Hybrid-Dichtefunktional PBE0 oder des reinen Dichtefunktional PBE^[55–58] (im Falle der Biradikale) und dem Basissatz dev2-SVP^[59,60]. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als Minima bestätigt. Zusätzlich wurde eine Korrektur für Dispersions-Wechselwirkungen angewendet (D3BJ).^[61,62]

Für die Schwingungsspektren wurde ein Korrekturfaktor zur Skalierung der x-Achse angewandt, der für die dev2-SVP-Berechnungen 0.9462 beträgt.^[46] Die Ermittlung erfolgte durch Anpassung bekannter Banden in berechneten Spektren an experimentelle Spektren.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden mit der GIAO-Methode berechnet.^[63–67] Die berechneten absoluten Verschiebungen ($\sigma_{\text{calc},X}$) wurden auf die experimentelle Verschiebung von 85% H_3PO_4 in der Gasphase ($\sigma_{\text{ref},1} = 328.35 \text{ ppm}$) bezogen^[68], PH_3 dient ($\sigma_{\text{ref},2} = 594.45 \text{ ppm}$) als sekundärer Standard.^[28]

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

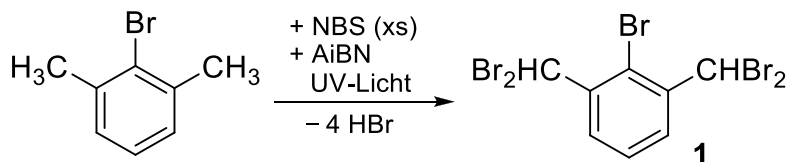
Formel 5: Gleichung für die Berechnung der chemischen Verschiebung.

Die berechnete chemische Verschiebung von PH_3 ist abhängig vom genutzten Basissatz, hier wurde ein Wert von 629.1653 ppm berechnet (dev2-SVP).

Die berechneten Ergebnisse gelten für isolierte Moleküle in der Gasphase. In realen flüssigen oder festen Systemen sind maßgebliche Abweichungen möglich. Die NMR- und Schwingungsspektren wurden mit dem *ACD/Spectrus Processor* dargestellt.^[69] Die Kristallstrukturen wurden mit *Diamond 3.2* erstellt und als dreidimensionalen Graphiken mit *POV-Ray 3.7* gerendert.^[70,71]

6.4 Darstellung der Verbindungen

6.4.1 Darstellung von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (1Bbp)

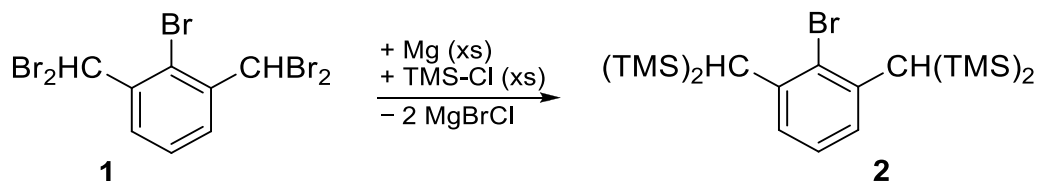


Zu einer Suspension von 2-Brom-*m*-xylol (0.05 mol; 6.69 ml; 9.25 g) und 6.4 Äquivalenten N-Bromsuccinimid (0.32 mol; 56.96 g) in Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) werden ca. 10 mg Azobis(isobutyronitril) gegeben. Die Lösung wird für 22 h unter UV-Bestrahlung (Philips, Efbe Schott, 15 W) und ständigem Rühren rückflusserhitzt. Dabei wird auf den Rückflusskühler ein Überdruckventil gesetzt, um ein Entweichen des Lösungsmittels zu vermeiden. Das hat neben ökologischen und ökonomischen Gründen auch den Vorteil, dass die Ausbeute dadurch deutlich erhöht wird. Nach Beendigung der Reaktionszeit ist die Suspension orange gefärbt. Das feste Succinimid wird abfiltriert und die Reaktionslösung mit verdünnter Natriumhydrogensulfatlösung ausgeschüttelt, sodass die Lösung eine gelbliche Farbe annimmt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt (Rückgewinnung des CCl₄!), das Produkt fällt in Form von gelblich gefärbten Kristallen an. Sind in dem Produkt noch Anteile der dreifach bromierten Vorstufe enthalten, so wird aus Heptan umkristallisiert oder das Produkt säulenchromatografisch aufgereinigt. Ausbeute: 15 g (60 %). M(C₈H₅Br₅) = 500.65 g/mol.

Schmp.: 153 °C. **¹H-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 200 MHz): δ = 7.17 (s, 2H, CHBr₂); 7.55 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, *para*-Phenyl-*H*); 8.06 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, *meta*-Phenyl-*H*). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 500 MHz): δ = 39.2 (s, CHBr₂); 117.1 (s, Phenyl-C); 129.1 (s, Phenyl-C); 132.4 (s, Phenyl-C); 140.7 (s, Phenyl-C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3024 (m), 2346 (w), 1952 (w), 1890 (w), 1874 (w), 1715 (w), 1575 (w), 1457 (w), 1420 (m), 1290 (w), 1255 (m), 1195 (w), 1148 (m), 1115 (w), 1020 (m), 936 (m), 816 (w), 777 (w), 719 (s), 668 (w), 660 (m), 620 (vs), 561 (m), 480 (m), 425 (w), 406 (m).

Hinweis: Der Tetrachlorkohlenstoff kann auch durch Benzen als Lösungsmittel ersetzt werden, jedoch sind bei der Synthese unter der Verwendung von Benzen geringere Ausbeuten zu verzeichnen.

6.4.2 Darstellung von Bbp-Br (2Bbp)



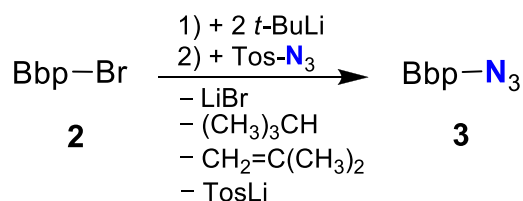
Einer Suspension aus THF (40 ml), Magnesiumspänen (111.25 mmol; 2.67 g) und Trimethylchlorsilan (440.37 mmol; 55.7 ml; 47.56 g) wird bei 50 °C langsam unter Rühren eine Lösung aus THF (120 ml) und 1-Brom-2,6-bis(dibromomethyl)benzen (22.36 mmol; 11.16 g) zugeführt. Die Mischung wird auf 70 °C erwärmt und zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Produkt in Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird drei Mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Das so entstandene, beige bis bräunliche, feinkristalline Produkt wird mit kaltem Ethanol gewaschen und wenn nötig aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.35 g (55 %).

Die Ausbeute kann verbessert werden, indem die ethanolische Waschlösung eingedampft wird (es fällt etwas Produkt nach).

$M(\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Si}_4\text{Br}) = 473.79 \text{ g/mol}$.

Schmp.: 138 °C. **¹H-NMR:** (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): δ = 0.02 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 2.54 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6.75 (d, 2H, ³J(¹H, ¹H) = 9 Hz, *meta*-Phenyl-*H*); 6.99 (t, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 9 Hz, *para*-Phenyl-*H*). **¹³C-NMR:** (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): δ = 0.1 (s, Si(CH₃)₃); 29.4 (s, CH(Si(CH₃)₃)₂); 123.9 (s, Phenyl-C); 125.5 (s, Phenyl-C); 129.1 (s, Phenyl-C); 144.0 (s, Phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): δ = 1.8 – 3.3 (m, Si(CH₃)₃). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 2952 (w), 2896 (w), 2879 (w), 1571 (w), 1449 (w), 1433 (w), 1402 (w), 1247 (m), 1160 (m), 1039 (m), 1012 (w), 1000 (w), 965 (w), 958 (w), 938 (m), 901 (w), 855 (m), 824 (vs), 771 (m), 763 (m), 748 (m), 719 (m), 684 (m), 655 (m), 616 (m), 585 (w), 517 (w), 501 (w), 484 (w), 468 (w), 451 (w), 418 (m).

6.4.3 Darstellung von Bbp-N₃ (3Bbp)



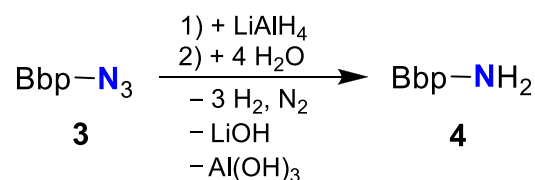
Zu einer auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Lösung aus Bbp-Br (4.09 mmol; 1.94 g) in THF (30 ml) werden 2 Äq *t*-BuLi (1.7 mol/l in Pentan; 8.16 mmol; 4.8 ml) gegeben. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang bei gleichbleibender Temperatur gerührt, anschließend wird zu der Reaktionsmischung bei gleichbleibender Temperatur langsam Tosylazid gegeben (4.08 mmol; 0.79 g). Die Lösung wird erneut eine halbe Stunde lang gerührt und dann langsam auf RT erwärmt.

Die resultierende Suspension wird auf dest. Wasser gegossen und das Bbp-N₃ aus der wässrigen Phase mehrfach mit Et₂O extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das als farbloser Feststoff anfallende Azid kann mit kaltem Ethanol gewaschen und wenn nötig aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.22 g (70 %). $M(\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Si}_4\text{N}_3) = 435.90\text{ g/mol}$.

Schmp.: 100.5 °C. **EA:** ber. (gef.) in %: C 55.11 (55.15), H 9.48 (9.36), N 9.64 (9.34). **¹H-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ = 0.04 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 2.04 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6.73 (d, 2H, ³J(¹H, ¹H) = 9 Hz, *meta*-Phenyl-*H*); 6.97 (t, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 9 Hz, *para*-Phenyl-*H*). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ = 0.23 (s, Si(CH₃)₃); 23.28 (s, CH(SiMe₃)₂); 124.23 (s, Phenyl-C); 125.50 (s, Phenyl-C); 135.27 (s, Phenyl-C); 138.60 (s, Phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ = 1.5 – 3.0 (m, Si(CH₃)₃). **MS** (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 43 (13); 45 (54); 59 (24); **73 (100)**; 74 (58); 132 (21), 145 (10); 147 (15); 172 (14); 216 (24); 217 (9); 230 (44); 231 (22); 232 (29); 237 (13); 244 (21); 245 (16), 246 (56); 247 (40); 248 (1); 260 (20,21); 261 (12); 302 (9); 304 (47); 305 (18); 306 (12); 318 (50); 319 (31); 320 (18); 333 (10,44); 334 (54,04); 335 (52); 336 (17); 392 (39); 393 (17); 407 (52); 408 (31); 409 (14), **435 (2)**. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2897 (w), 2123 (s), 1591 (m), 1575 (m), 1456 (m), 1431 (m), 1375 (m), 1290 (s), 1247 (s), 1166 (s), 1086 (w), 1037 (m), 941 (m), 833 (s), 749 (s), 684 (s), 655 (s), 592 (s), 539 (s). **Raman:** (785 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2958 (1), 2954 (1), 2952 (1), 2911 (1), 2898 (1), 1575 (1), 1431 (1), 1425 (1), 1422 (1), 1419 (1), 1416 (1), 1289 (1), 1284 (1), 1231 (1), 1173 (1), 1166 (1), 1122 (1), 1157 (1), 878 (1), 847 (1), 845 (1), 841 (1), 719

(1), 687 (2), 666 (1), 631 (2), 591 (11), 571 (1), 452 (1), 353 (1), 351 (1), 336 (3), 267 (1), 264 (1), 262 (1), 248 (1), 245 (1), 237 (1), 214 (2), 199 (2), 175 (2), 151 (3), 126 (8), 72 (10).

6.4.4 Darstellung von Bbp-NH₂ (4Bbp)

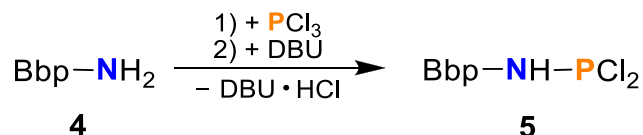


Zur einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (40 mmol; 1.53 g) in Et₂O (50 ml) wird unter ständigem Rühren über einen Zeitraum von ca. 15 min bei -60 °C eine Lösung von Bbp-N₃ (7.6 mmol; 3.3 g) in Et₂O (50 ml) getropft. Anschließend wird die Lösung langsam auf RT erwärmt und dann zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung wird tropfenweise (!) mit Natronlauge (0.1 mol/l) versetzt, wobei eine Gasbildung (Achtung: heftige Reaktion mit restlichem LiAlH₄) und das Ausfallen eines weißen Niederschlags zu beobachten sind. Die organische Phase wird abgetrennt und nochmals mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden drei Mal mit etwas Et₂O ausgeschüttelt, zur Erleichterung der Phasentrennung kann etwas destilliertes Wasser zugegeben werden. Die organischen Phasen werden über Natrium- oder Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt fällt in Form eines farblosen bis gelblichen Niederschlags an. Der Niederschlag kann mit wenig Hexan versetzt werden, nach einiger Zeit fällt das Bbp-NH₂ in Form farbloser Kristalle an. Ausbeute 2.5 g (80 %). M(C₂₀H₄₃Si₄N) = 409.91 g/mol.

Schmp.: 89 °C. **EA:** ber. (gef.) in %: C 58.6 (58.52), H 10.57 (9.79), N 3.42 (3.28). **¹H-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ = 0.04 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 1.37 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 3.29 (br.s, 2H, NH₂); 6.45 – 6.65 (3H, Phenyl-H). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ = 0.3 (s, Si(CH₃)₃); 21.9 (s, CH(SiMe₃)₂); 117.9 (s, Phenyl-C); 124.2 (s, Phenyl-C); 128,23 (s, Phenyl-C); 139.6 (s, Phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ = 1.5 – 3.5 (m, Si(CH₃)₃). **MS** (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 45 (16); **73 (100)**; 74 (8); 216 (14); 218 (16); 230 (17); 232 (25); 233 (11); 304 (13); 378 (18); 394 (66); 395 (25); 396 (12); **409 (4)**; 410 (10). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3429 (w), 3358 (w), 2951 (m), 2897 (m), 2854 (w), 2827 (w), 1620 (m), 1583 (m), 1466 (m), 1443 (m), 1306 (w), 1246 (s), 1667 (m), 1119 (w), 1038 (w), 1020 (s), 985 (w), 937 (w), 901 (s), 831 (s), 771 (s), 748 (s), 683 (s), 654 (s). **Raman:** (785 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ =

3174 (1), 2965 (1), 2895 (1), 1619 (1), 1582 (1), 1577 (1), 1443 (1), 1415 (1), 1318 (1), 1258 (1), 1222 (2), 1167 (1), 1175 (1), 1118 (1), 871 (1), 832 (1), 778 (1), 758 (1), 721 (1), 683 (2), 648 (1), 625 (1), 594 (10), 543 (1), 511 (1), 337 (2), 252 (1), 232 (1), 198 (1), 171 (3), 93 (7).

6.4.5 Darstellung von Bbp–NH–PCl₂ (5Bbp)



Zu einer Lösung von Bbp–NH₂ (2 mmol; 0.81 g) in Et₂O (20 ml) wird über einen Zeitraum von ca. 5 min bei –40 °C unter ständigem Rühren PCl₃ getropft (3 mmol; 0.42 g). Nach erfolgter Zugabe wird über einen Zeitraum von ca. 10 min bei gleichbleibender Temperatur DBU (2 mmol; 0.3 g) zugegeben, es bildet sich eine farblose Suspension. Wichtig ist, dass die Zugabe von DBU tropfenweise erfolgt, um Klümpchenbildung vorzubeugen. Die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über einen Zeitraum von ca. 20 h gerührt (über Nacht), es resultiert eine trübe farblose Lösung. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der resultierende weiße Rückstand mit Hexan extrahiert und die Lösung filtriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, es resultiert Produkt in Form eines farblosen Feststoffs. Ausbeute: 0.765 g (75 %).

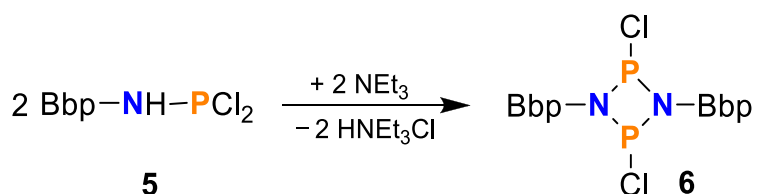
M(C₂₀H₄₂Si₄PNCl₂) = 510.78 g/mol.

Schmp.: 106 °C. **EA:** ber. (gefunden) in %: C 47.03 (48.359), H 8.29 (8.261), N 2.74 (2.462).

³¹P-NMR: (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 155.6 (s, PCl₂). **¹H-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 0.4 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 2.36 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 4.62 (br.s, 1H, NH); 6.79 (d, 2H, ³J(¹H, ¹H) = 8 Hz, *meta*-Phenyl-H), 6.89 (t, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 8 Hz, *para*-Phenyl-H). **¹³C-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 0.80 (s, Si(CH₃)₃); 24.9 (s, CH(SiMe₃)₂); 124.9 (s, Phenyl-C); 127.5 (s, Phenyl-C); 134.3 (s, Phenyl-C); 143.9 (s, Phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 1.5 – 3.5 (m, SiMe₃). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{–1}): $\tilde{\nu}$ = 3360 (w), 3061 (w), 2952 (w), 2896 (w), 2661 (w), 2344 (w), 1931 (w), 1599 (w), 1575 (w), 1496 (w), 1457 (w), 1433 (w), 1400 (w), 1317 (w), 1247 (m), 1218 (w), 1189 (w), 1165 (w), 1074 (w), 1045 (w), 1029 (w), 969 (w), 942 (m), 903 (w), 855 (s), 824 (vs), 771 (m), 763 (m), 744 (m), 719 (m), 684 (m), 655 (m), 614 (m), 569 (w), 521 (w), 507 (w), 472 (m), 435 (s). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{–1}): $\tilde{\nu}$ = 2958 (1), 2954 (1), 2949 (1), 2911 (1), 2897 (1), 2894 (1), 2885 (1), 1361 (1), 1358 (1), 1349 (1), 1341 (1), 1337 (1), 1331 (1), 1319 (3), 1315

(2), 1278 (1), 1241 (2), 1233 (4), 1166 (1), 1149 (1), 1172 (1), 1147 (1), 1144 (1), 1128 (1), 869 (1), 839 (1), 814 (10), 771 (1), 744 (6), 716 (1), 711 (1), 687 (2), 685 (2), 655 (1), 649 (1), 611 (9), 566 (1), 539 (1), 532 (1), 489 (1), 474 (2), 457 (1), 447 (1), 434 (1), 354 (3), 333 (6), 317 (6), 271 (2), 261 (1), 256 (1), 215 (1).

6.4.6 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NBbp})]_2$ (6Bbp)



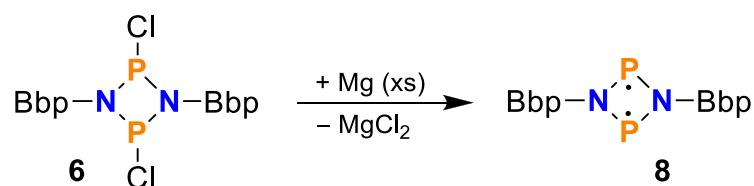
Zu einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Lösung von Bbp-NH-PCl_2 (1.2 mmol; 0.613 g) in Et_2O (10 ml) wird unter Rühren NEt_3 (2.5 mmol; 0.35 g) gegeben. Bei der Zugabe der Base ist eine intensive Orangefärbung der Lösung zu beobachten. Die Lösung wird langsam erwärmt und ca. 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, der zurückbleibende orange Feststoff mit Hexan extrahiert und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das erhaltene Produkt in Form einer orangen Lösung wird eingeeengt. Bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) fällt das Produkt in Form farbloser Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen, es resultiert Produkt in Form farbloser Kristalle, welches noch eine Verunreinigung mit einer chemischen Verschiebung von 256 ppm aufweisen kann. Ausbeute: variabel, meistens im Bereich von 0.34-0.57 g (30-50 %).

Diese schwer abzutrennende Verunreinigung macht eine Analytik des Produkts, abgesehen von ^{31}P -NMR-Spektren und Einkristallröntgenstrukturanalyse, schwierig.

$M(\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{Si}_8\text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_2) = 948.64\text{ g/mol}$.

^{31}P -NMR: (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): $\delta = 231$ (s, *cis*-PCl), 292 (s, *trans*-PCl).

6.4.7 Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NBbp})]_2$ aus $[\text{ClP}(\mu\text{-NBbp})]_2$ (**8Bbp** aus **6Bbp**)

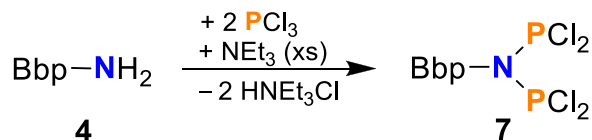


Eine Lösung von *cis-/trans*-**6Bbp** (0.21 mmol; 0.2 g) in DME (10 ml) wird bei RT unter Rühren zu aktivierten Magnesiumspänen getropft. Das Magnesium wird zuvor durch Rühren in einem Kolben mit Glasrührfisch mechanisch aktiviert. Beim Abfüllen des Magnesiums sollte besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, dass dieses nicht mit dem Teflon-Schliff Fett in Berührung kommt, weil das Fett im Verdacht steht, die Reaktivität des Magnesiums einzuschränken. Bereits wenige Minuten nach der Zugabe von **6Bbp** zu den Magnesiumspänen kann eine beginnende Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, die sich mit fortschreitender Zeit intensiviert. Nach etwa ein bis zwei Tagen ist die Lösung intensiv gelb gefärbt und weist eine sichtbare Trübung auf. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, und der resultierende gelbe Niederschlag wird mit Hexan extrahiert. Das gelbe Filtrat wird eingeeengt, bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) kann **8Bbp** in kristalliner Form gewonnen werden. Die Kristalle sind in Lösung bei RT nicht stabil, und die Abtrennung von beobachteten Zersetzungsprodukten ist aus diesem Grunde schwierig. Daher wurde **8Bbp** bisher nur durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$M(\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{Si}_8\text{P}_2\text{N}_2) = 877.73\text{ g/mol}$.

^{31}P -NMR: (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): $\delta = 3$ (s, Nebenprodukt), 280 (s, Produkt).

6.4.8 Darstellung von Bbp–N(PCl₂)₂ (7Bbp)

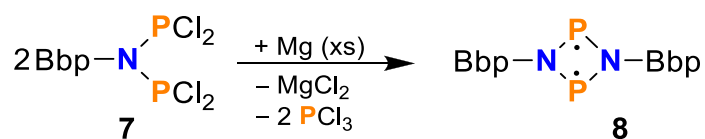


Es werden 2.5 Äq PCl₃ (1.38 g; 10 mmol) zu einer auf –60 °C gekühlten Lösung von Bbp–NH₂ (1.64 g; 4 mmol) in Et₂O (30 ml) zugetropft. Bei gleicher Temperatur folgt die Zugabe von 4 Äq NEt₃ (1.62 g; 16 mmol), bevor die Lösung langsam erwärmt und über Nacht bei RT gerührt wird. Während des Erwärmens ist das Ausfallen eines hellen, voluminösen Niederschlags zu beobachten. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, der feste Rückstand mit Hexan extrahiert und die Lösung filtriert. Das erhaltene, gelöste Produkt wird *in vacuo* getrocknet und fällt in Form farbloser Kristalle an. Ausbeute: 1.9 g (80 %).

M(C₂₀H₄₁Si₄NP₂Cl₄) = 611.65 g/mol.

Schmp.: 135°C (Zersetzung). **EA:** ber. (gefunden) in %: C 39.27 (39.497), H 6.67 (6.447), N 2.29 (2.209). **³¹P-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ = 178.8. **¹H-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ = 0.14 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 2.42 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6.83 – 6.89 (m, 3H, Phenyl-*H*). **¹³C-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ = 0.34 (d, *J* = 6 Hz, Si(CH₃)₃); 23.1 (s, CH(SiMe₃)₂); 123.9 (s, Phenyl-*C*); 127.7 (s, Phenyl-*C*); 134.4 (t, *J* = 24 Hz, Phenyl-*C*); 146.0 (s, *J* = 6 Hz, Phenyl-*C*). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ = 3.50 – 4.25 (m, SiMe₃). **MS** (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 49 (47); 51 (13); **73 (100)**; 84 (48); 86 (30); 93 (16); 177 (59); 250 (15); 270 (12); 508 (20); 510 (17); **611 (2)**. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{–1}): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2952 (w), 2896 (w), 2467 (w), 2360 (w), 1618 (w), 1573 (w), 1519 (w), 1455 (w), 1418 (w), 1397 (w), 1249 (m), 1206 (w), 1181 (w), 1156 (m), 1074 (w), 1059 (w), 1024 (m), 983 (w), 963 (w), 936 (m), 909 (m), 833 (vs), 785 (m), 771 (m), 761 (m), 734 (w), 709 (w), 682 (m), 655 (m), 614 (m), 587 (w), 528 (m), 501 (m), 480 (s), 462 (s), 453 (s). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{–1}) $\tilde{\nu}$ = 3171 (1), 2954 (2), 2899 (8), 2791 (1), 2484 (1), 1579 (1), 1573 (1), 1418 (1), 1281 (1), 1265 (1), 1249 (1), 1234 (2), 1182 (1), 1159 (1), 1176 (1), 1125 (1), 917 (1), 858 (1), 841 (1), 787 (1), 773 (1), 744 (1), 689 (2), 661 (1), 631 (1), 617 (3), 589 (9), 574 (1), 531 (1), 511 (10), 485 (2), 457 (1), 379 (1), 363 (1), 337 (1), 287 (1), 266 (1), 248 (1), 218 (5).

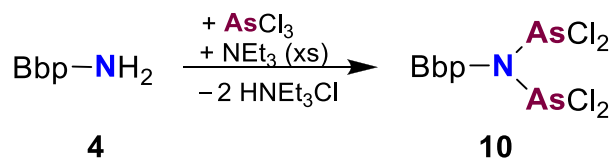
6.4.9 Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NBbp})]_2$ aus $\text{Bbp-N}(\text{PCl}_2)_2$ (**8Bbp** aus **7Bbp**)



7Bbp (1.3 mmol; 0.794 g) wird in frisch destilliertem THF (20 ml) gelöst, die farblose Lösung wird zu einem Überschuss nicht aktiviertem Magnesium gegeben. Bei der Zugabe zum Magnesium färbt sich die Lösung schnell leicht gelb, die Färbung intensiviert sich im Verlaufe der Reaktion zügig über orange und hellrot zu einem sehr dunklen rotbraun, zudem kann eine einsetzende Trübung sowie temporäre leichte Erwärmung des Reaktionskolbens beobachtet werden. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (8 - 12 h), anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der resultierende braune Rückstand mit Hexan versetzt. Die resultierende rotbraune Suspension wird über eine Schlenkfritte (G4) abfiltriert und der zurückbleibende braune Niederschlag so oft durch das Rückkondensieren des Lösungsmittels gewaschen, bis das zur Extraktion rückkondensierte Lösungsmittel fast farblos ist. Bei den abfiltrierten, braunen Rückständen handelt es sich vermutlich um Polyphosphide. Das klare gelbe Filtrat wird *in vacuo* eingeeengt und zur Gewinnung von Kristallen in den Gefrierschrank gestellt. Bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) fällt selektiv **8Bbp** in Form gelber Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird mittels Spritze entfernt, es resultiert kristallines Produkt. Ausbeute: > 30 % (> 0.1 g).

Analytik siehe Kapitel 6.4.7

6.4.10 Darstellung von Bbp–N(AsCl₂)₂ (10Bbp)



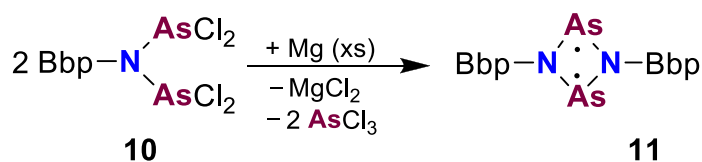
Es wird Bbp–NH₂ (4 mmol; 1.64 g) in Et₂O (40 ml) gelöst, die Lösung wird auf –60 °C gekühlt und es werden 2.5 Äq AsCl₃ (10 mmol; 1.81 g) zugefügt. Es folgt bei gleicher Temperatur die Zugabe von 4 Äq NEt₃ (16 mmol; 1.62 g). Die nunmehr leicht gelbe Lösung wird langsam erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, der feste Rückstand mit Hexan extrahiert und die Lösung abfiltriert. Das erhaltene Produkt in Form einer farblosen Lösung wird *in vacuo* über eine Kühlfalle bis zur Trockene eingeeengt, es resultiert Produkt in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 2.4 g (85 %).

M(C₂₀H₄₁Si₄NAs₂Cl₄) = 699.55 g/mol.

Schmp.: 235 °C. **EA:** ber. (gefunden) in %: C 34.34 (34.761), H 5.91 (5.789), N 2.00 (1.832).

¹H-NMR: (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 0.10 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 2.61 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6.76 – 6.88 (3H, Phenyl-H). **¹³C-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 2.0 (s, Si(CH₃)₃); 24.7 (s, CH(SiMe₃)₂); 125.7 (s, Phenyl-C); 129.0 (s, Phenyl-C); 135.8 (s, Phenyl-C); 148.7 (s, Phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 2.08 – 3.11 (m, SiMe₃). **MS** (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 45 (8); **73 (100)**; 74 (9); 75 (5); 93 (9); 147 (6); 233 (13); 248 (15); 265 (17); 306 (17); 336 (5); 338 (7); 409 (53); 410 (16); 481 (5); **699 (1)**. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3201 (w), 3057 (w), 2954 (w), 2898 (w), 2346 (w), 1738 (w), 1604 (w), 1566 (w), 1548 (w), 1496 (w), 1463 (w), 1453 (w), 1416 (w), 1397 (w), 1367 (w), 1245 (m), 1218 (w), 1181 (w), 1158 (w), 1142 (w), 1072 (w), 1029 (m), 975 (w), 938 (w), 897 (w), 829 (vs), 785 (m), 771 (m), 761 (m), 736 (m), 717 (m), 684 (m), 655 (m), 614 (m), 581 (w), 567 (w), 517 (w), 507 (w), 468 (w), 425 (w). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3159 (1), 2958 (1), 2899 (2), 2839 (1), 2819 (1), 2814 (1), 2819 (1), 2799 (1), 2364 (1), 1574 (2), 1447 (1), 1441 (1), 1437 (1), 1413 (1), 1332 (1), 1274 (1), 1251 (1), 1242 (1), 1229 (3), 1177 (4), 1158 (1), 1141 (1), 1171 (2), 1123 (1), 951 (1), 938 (1), 857 (1), 845 (1), 783 (1), 725 (1), 691 (1), 655 (1), 615 (5), 578 (1), 566 (2), 499 (1), 491 (1), 391 (10), 371 (2), 339 (1), 295 (1), 261 (2).

6.4.11 Darstellung von $[\text{As}(\mu\text{-NBbp})]_2$ aus $\text{Bbp-N(AsCl}_2)_2$ (**11Bbp** aus **10Bbp**)



Die Reduktion von **10Bbp** zu **11Bbp** (0.1 mmol; 0.1 g) wird, analog zur Synthese von **8Bbp**, mit einem Überschuss an nicht aktivierten Magnesiumspänen in THF durchgeführt. Nach Zugabe der leicht gelblichen Eduktlösung in THF zu den Magnesiumspänen ist bereits nach einigen Minuten Rühren (Glasrührfisch) bei RT eine deutliche Intensivierung der Gelbfärbung zu beobachten, nach einem Tag Rühren bei RT weist die Reaktionslösung eine intensive dunkelrote bis braune Farbe auf. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, es resultiert ein bräunlicher Niederschlag. Dieser wird mit Hexan extrahiert, nach Filtration resultiert eine gelb-grünliche Lösung, aus der bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) **11Bbp** in Form gelb-grünlicher Kristalle isoliert werden kann.

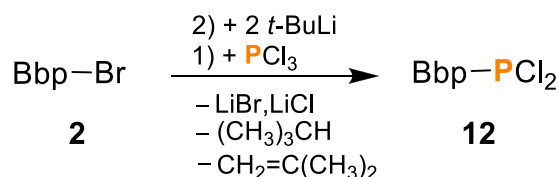
Aufgrund der geringen Menge an Produkt und zeitlicher Einschränkung war keine Isolierung des Produktes im großen Maßstab möglich, sodass nur die Kristallstruktur, ein Raman- und ein UV/Vis-Spektrum vorliegen.

Zudem gestaltet sich die Angabe einer Ausbeute schwierig, weil durch die fraktionierte Kristallisation kleiner Produktmengen eine Wägung dieser schwer und fehlerbehaftet gewesen wäre.

$M(\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{Si}_8\text{As}_2\text{N}_2) = 965.63\text{ g/mol}$.

Raman: (532 nm, 20 s, 20 scans, cm^{-1}): 3164 (1), 2952 (2), 2899 (6), 2847 (1), 1578 (2), 1425 (1), 1398 (1), 1284 (1), 1271 (1), 1258 (4), 1228 (5), 1171 (1), 1152 (1), 1185 (3), 1127 (2), 966 (1), 935 (7), 911 (1), 812 (1), 791 (1), 742 (1), 689 (1), 661 (1), 614 (2), 583 (10), 498 (1), 347 (4), 336 (1), 271 (1), 182 (3), 157 (1), 113 (2), 92 (3), 66 (2).

6.4.12 Darstellung von Bbp-PCl₂ (12Bbp)



Zu einer auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Bbp-Br (1.5 mmol; 0.7 g) in THF (20 ml) wird langsam *t*BuLi (1.7 mol/l in Pentan; 3 mmol; 1.73 ml) getropft, anschließend wird die Reaktionslösung bei gleichbleibend tiefer Temperatur für eine halbe Stunde gerührt. Es folgt die Zugabe von PCl₃ (1.5 Äq; 2.25 mmol; 0.31 g) zur Reaktionslösung, danach wird diese langsam auf RT erwärmt und über Nacht rühren gelassen. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, der resultierende gelbliche Niederschlag mit Hexan extrahiert und filtriert, es resultiert ein hellgelbes Filtrat. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, das Produkt fällt in Form eines hellgelben Feststoffs an. Das Produkt ist eine Mischung verschiedener Phosphordihalogene, die mittlere molare Masse muss für jeden Ansatz eigens mittels quantitativer NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Ausbeute: (für $\bar{M} = 527\text{ g/mol}$) 0.63 g (80 %).

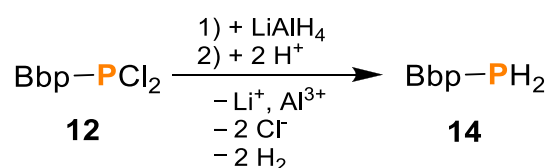
Hinweis: Die folgenden analytischen Angaben beziehen sich auf ein Produkt mit dem Verhältnis: Bbp-PCl₂: 1; Bbp-PClBr 1.23; Bbp-PBr₂ 0.29 (entnommen aus einem quantitativen ³¹P-NMR-Spektrum). Analytische Daten für Produkte mit anderen Verhältnissen können abweichen.

$M(\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Si}_4\text{PCl}_2) = 495.76\text{ g/mol}$; $M(\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Si}_4\text{PClBr}) = 540.22\text{ g/mol}$; $M(\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Si}_4\text{PBr}_2) = 584.67\text{ g/mol}$.

Schmp: 150 °C. **EA:** ber. (gefunden) in %: C 45.48 (46.414), H 7.76 (7.088). **³¹P-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = 161.8$ (s, PCl₂); 155.7 (s, PClBr), 147.3 (s, PBr₂). **¹H-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = 0.13$ (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 3.20 – 3.30 (m, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6.74–6.80 (m, 2H, Phenyl-*H*.); 6.90 – 7.00 (m, 1H, Phenyl-*H*). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = 1.5\text{--}3.5$ (m, SiMe₃). **MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten):** 45 (15); 59 (10); **73 (100)**; 74 (14); 263 (14); 277 (16); 278 (75); 279 (20); 298 (11); 306 (20); 351 (55); 352 (19); 371 (36); 372 (11); 373 (16); 421 (12); **495 (2)**; **540 (3)**. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 2952$ (m), 2898 (w), 1591 (w), 1573 (w), 1556 (w), 1437 (m), 1402 (w), 1247 (s), 1154 (m), 1105 (w), 1029 (m), 928 (m), 901 (w), 853 (s), 824 (vs), 769 (m), 742 (m), 721 (m), 684 (m), 653 (m), 614 (m), 589 (w), 581 (w), 509 (m), 497 (m), 484 (m), 462 (m), 451 (m), 435 (m). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3124$

(1), 3167 (1), 3149 (1), 3143 (1), 2952 (2), 2897 (4), 2842 (2), 1573 (3), 1411 (1), 1316 (1), 1272 (2), 1243 (1), 1233 (1), 1219 (2), 1173 (3), 1168 (3), 1115 (1), 1135 (3), 997 (1), 867 (1), 832 (1), 798 (2), 771 (1), 761 (1), 744 (1), 687 (1), 668 (1), 654 (1), 631 (2), 616 (1), 589 (10), 516 (1), 498 (3), 485 (2), 463 (1), 451 (1), 434 (1), 411 (3), 367 (1), 358 (1), 335 (2), 311 (2), 259 (1), 249 (1).

6.4.13 Darstellung von Bbp-PH₂ (14Bbp)



Zu den im Folgenden aufgeführten Mengenverhältnissen ist an dieser Stelle zu sagen, dass es sich bei der Stoffmenge von **12Bbp** um eine ungefähre Angabe handelt, da es sich bei der eingesetzten Substanz um ein Mischhalogenid handelte. Die mittlere molare Masse muss aus den Verhältnissen der drei vorliegenden Spezies (quantitatives ³¹P-NMR-Spektrum) berechnet werden. Da LiAlH₄ im Überschuss zugegeben wird, stellen aus der Berechnung resultierende Ungenauigkeiten kleiner Größenordnung kein Problem hinsichtlich der Vollständigkeit der Umsetzung dar.

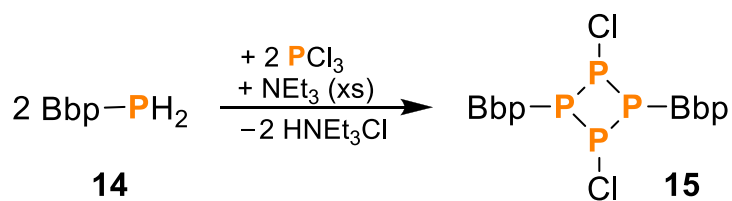
Zu einer Suspension aus LiAlH₄ (3 mmol; 0.12 g) in Et₂O (15 ml) wird bei –40 °C langsam eine Lösung von Bbp-PCl₂ (1.5 mmol; 0.76 g) in Et₂O (10 ml) getropft, anschließend wird die Lösung für 30 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt, bevor sie langsam auf RT erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, es resultiert ein grau-weißer Feststoff. Dieser wird mit Hexan versetzt und filtriert. Das resultierende, farblose Filtrat wird *in vacuo* getrocknet und es resultiert Bbp-PH₂ in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 0.48 g (75 %).

M(C₂₀H₄₃Si₄P) = 426.88 g/mol.

Schmp.: 163.5 °C. **EA:** ber. (gefunden) in %: C 56.27 (56.467), H 10.15 (10.329). **³¹P{¹H}-NMR** (C₆D₆, 298 K, 250 MHz): δ = –147.9 (t, ¹J(³¹P, ¹H) = –201 Hz, PH₂). **¹H-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 250 MHz): δ = 0.10 (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 2.51 (m, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 3.77 (d, ¹J(¹H, ³¹P) = –201 Hz, 2H, PH₂); 6.80 – 7.10 (3H, Phenyl-H). **¹³C-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 250 MHz): δ = 0.8 (s, Si(CH₃)₃); 30.8 (s, CH(SiMe₃)₂); 124.3 (s, Phenyl-C); 127.7 (s, Phenyl-C); 128.2 (s, Phenyl-C); 149.2 (s, Phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 250 MHz): δ

= 1.5 – 3.0 (m, SiMe₃). **MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten):** 45 (12); **73 (100)**; 74 (12); 250 (51); 251 (11); 264 (12); 323 (17); 338 (17); 353 (11); 411 (35); 412 (13); **426 (82)**; 427 (37); 428 (18). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2950 (m), 2896 (w), 2296 (w), 1575 (w), 1562 (w), 1441 (m), 1402 (w), 1245 (m), 1154 (w), 1113 (w), 1078 (w), 1037 (w), 1022 (w), 967 (w), 946 (w), 857 (m), 824 (vs), 771 (m), 719 (m), 684 (m), 655 (m), 614 (m), 592 (w), 486 (w), 453 (w), 437 (w), 416 (m). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3125 (1), 3156 (1), 2953 (2), 2895 (5), 2311 (1), 2283 (1), 1575 (1), 1563 (1), 1411 (1), 1272 (1), 1246 (1), 1223 (4), 1168 (1), 1141 (3), 873 (1), 842 (1), 799 (1), 773 (1), 759 (1), 751 (1), 691 (2), 673 (1), 631 (2), 591 (10), 391 (1), 339 (2), 275 (1), 261 (1), 236 (1), 211 (1), 171 (2), 131 (1), 91 (1), 78 (1), 69 (1).

6.4.14 Darstellung von [ClP(μ -PBbp)]₂ (**15Bbp**)

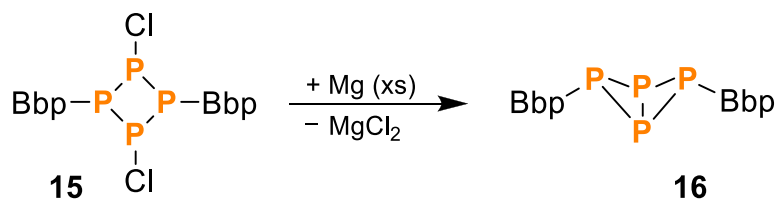


Zu einer Lösung von **14Bbp** (2 mmol; 0.87 g) in Et₂O (15 ml) wird bei –80 °C PCl₃ (2 Äq; 4 mmol; 0.55 g) zugegeben, anschließend erfolgt bei gleicher Temperatur die Zugabe von NEt₃ (5 Äq; 10 mmol; 1 g). Die Reaktionslösung wird nach der Zugabe der Base langsam unter Rühren auf RT erwärmt, dabei fällt wenig eines farblosen Niederschlags aus. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie kann der Reaktionsfortschritt beobachtet werden, nach etwa einer Woche ist im Spektrum kein Eduktsignal mehr zu beobachten. Die nunmehr leicht gelbe Lösung wird aufgearbeitet, dazu werden Lösungsmittel und überschüssiges PCl₃ *in vacuo* entfernt und der verbliebene, gelbliche Rückstand mit Hexan extrahiert. Die entstehende Suspension wird (ggf. mehrfach) filtriert und es resultiert eine nahezu farblose Lösung. Durch Einengen aus Hexan oder Benzol kann **15Bbp** in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Ausbeute: > 20 % (> 0.19 g). Aufgrund der kleinen Menge reinen Produkts wurde **15Bbp** bisher lediglich durch ³¹P-NMR-Spektren und eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

M(C₄₀H₈₂Si₈P₄Cl₂) = 982.55 g/mol.

³¹P-NMR: (C₆D₆, 298 K, 300 MHz): δ = 11 (t, ¹J(³¹P, ³¹P) = –202 Hz, 2P, PBbp), 137 (t, ¹J(³¹P, ³¹P) = –202 Hz, 2P, PCl).

6.4.15 Darstellung von BbpP₄Bbp (16Bbp)



Zur Synthese von **16Bbp** wird zu einem Überschuss an nicht aktivierten Magnesiumspänen eine Lösung von einer kleinen Menge **15Bbp** (isolierte Kristalle aus dem Vorversuch, wegen sehr geringer Menge nicht gewogen) in THF (10 ml) gegeben und über das Wochenende bei RT rühren gelassen. Wie bei Reduktionsreaktionen mit Magnesiumspänen üblich, wurde ein Glasrührfisch verwendet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der resultierende dunkle Niederschlag mit Hexan versetzt und filtriert. Aus einer nochmals filtrierten Lösung konnten im Gefrierschrank (−40 °C) aus Hexan wenige farblose Kristalle von **16Bbp** gewonnen werden. Ausbeute: nicht bestimmt, da nur wenige Kristalle.

Aufgrund der kleinen Menge Produkts wurde **16Bbp** bisher nur durch NMR-Spektren, massenspektrometrisch und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

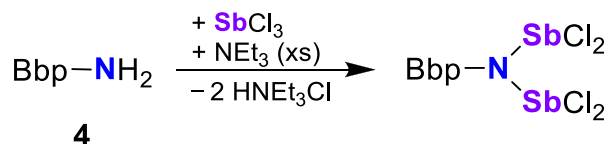
$M(\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{Si}_8\text{P}_4) = 911.67 \text{ g/mol}$.

³¹P-NMR: (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = -165$ (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -180 \text{ Hz}$, 2P, PBbp), -287.5 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202 \text{ Hz}$, PP). **¹H-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = 0.26$ (br.s, 36H, Si(CH₃)₃); 3.14 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6.75 (d, 2H, *meta*-Phenyl-H); 6.91 (t, 1H, *para*-Phenyl-H). **¹³C-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = 1.4$ (s, Si(CH₃)₃); 31.9 (s, CH(SiMe₃)₂); 125.0 (s, Phenyl-C); 149.7 (s, Phenyl-C). restliche Phenyl-H-Atome nicht beobachtet. **²⁹Si-INEPT-NMR:** (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): $\delta = 1.7 - 2.5$ (m, SiMe₃). **MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten):** 57 (13); 73 (35); 250 (12); 279 (24); 306 (15); 321 (11); 325 (11); 351 (11); 367 (14); 397 (30); 398 (10); 410 (12); 411 (11); 423 (15); 424 (34); 425 (40); 426 (39); 427 (23); 454 (81); 455 (58); 456 (28); **485 (100)**; 486 (43); 487 (21); 498 (20); 499 (10); **911 (2)**.

6.4.16 Darstellungsversuche weiterer Verbindungen

Versuch der Darstellung schwerer Homologer

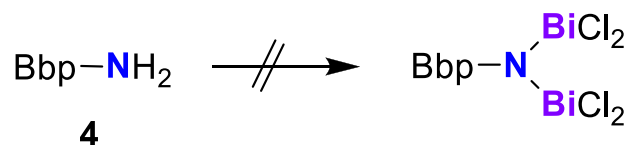
6.4.16.1 Versuch der Darstellung von Bbp–N(SbCl₂)₂



Die Synthese der zu **7Bbp** und **10Bbp** analogen Antimon-Verbindung Bbp–N(SbCl₂)₂ sollte analog zu den beiden anderen Synthesen durchgeführt werden. Zu einer Lösung von **4Bbp** (1.0 mmol; 0.41 g) in Et₂O (10 ml) bei –60 °C wurden 2.5 Äq SbCl₃ (2.5 mmol; 0.57 g) in Et₂O (5 ml) zugetropft. Bei gleicher Temperatur erfolgte die Zugabe von 4 Äq NEt₃ (4 mmol; 0.41 g). Die Lösung wurde langsam erwärmt und über Nacht bei RT gerührt, es resultierte eine trübe, hellgelbe Lösung. Diese wurde *in vacuo* trocken gezogen, mit Hexan versetzt, über eine Fritte (G4) abfiltriert und der zurückbleibende graue Niederschlag durch das Rückkondensieren des Lösungsmittels gewaschen. Es resultierte ein gelbes Filtrat, aus dem Niederschlag nachfiel. Mehrmaliges Filtrieren resultierte in einer farblosen Lösung. Das Lösungsmittel wurde erneut *in vacuo* entfernt, es resultiert ein homogener, gelber Feststoff.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Feststoffs zeigte viele Signale, welche nicht zugeordnet werden konnten. Auch Elementaranalyse und massenspektrometrische Analyse lieferten keine eindeutigen Ergebnisse, sodass über die Zusammensetzung des Produkts an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden kann.

6.4.16.2 Versuch der Darstellung von Bbp–N(BiCl₂)₂

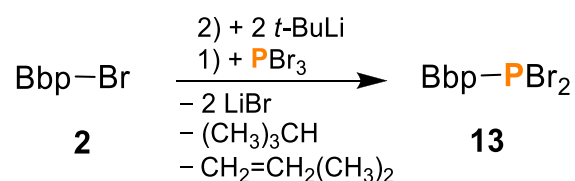


Die Synthese der zu **7Bbp** und **10Bbp** analogen Bismut-Verbindung Bi–N(PCl₂)₂ sollte ebenfalls analog zu den beiden anderen Synthesen durchgeführt werden. Zu einer Lösung von **4Bbp** (1.0 mmol; 0.41 g) in Et₂O (10 ml) bei –60 °C wurden 2.5 Äq BiCl₃ (2.5 mmol; 0.78 g)

in Et₂O (5 ml) zugefügt. Bei gleicher Temperatur erfolgte die Zugabe von 4 Äq NEt₃ (4 mmol, 0.41 g). Die Lösung wurde langsam erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, es resultierte eine trübe, graue Lösung. Diese wurde *in vacuo* getrocknet, mit Hexan versetzt, über eine Fritte (G4) abfiltriert und der zurückbleibende graue Niederschlag durch das Rückkondensieren des Lösungsmittels gewaschen. Es resultierte ein gelbes Filtrat, aus dem Niederschlag nachfiel. Mehrmaliges Filtrieren resultiert in einer farblosen Lösung. Aus dieser konnte bei tiefen Temperaturen (−40 °C) das Edukt **4Bbp** kristallisiert werden.

6.4.16.3 Versuch der Darstellung von Bbp–PBr₂ (13Bbp)

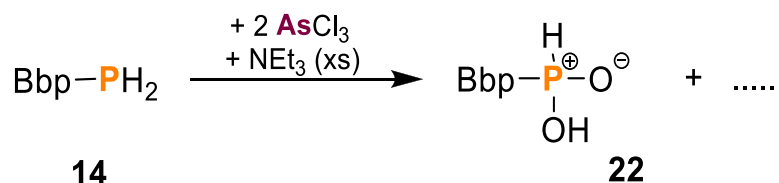
Das Dibromphosphan **13Bbp** sollte analog zu der Synthese von **12Bbp** mit PBr₃ statt PCl₃ hergestellt werden.



Zu einer Lösung von **2Bbp** (1.5 mmol; 0.7 g) in THF (20 ml) wurde langsam bei −70 °C unter ständigem Rühren *t*-BuLi zugetropft (1.7 mol/l in Pentan; 3 mmol; 1.73 ml), die Lösung nahm einen Grünton an. Anschließend wurden 1.5 Äq PBr₃ zugetropft (2.25 mmol; 0.35 g), wobei eine Entfärbung der Lösung hin zu hellgelb zu beobachten war. Nachdem die Lösung weitere 20 min bei gleichbleibend tiefer Temperatur gerührt wurde, wurde der Reaktionskolben langsam auf RT erwärmt, es resultierte eine trübe, orange Lösung. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der resultierende Niederschlag mit Hexan versetzt. Nach mehrfacher Filtration resultierte eine hellgelbe Lösung, nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* resultierte ein hellgelber Niederschlag.

Laut ³¹P-NMR-Spektrum handelt es sich dabei um ein Produktgemisch. Das gewünschte Produkt **13Bbp**, dessen ³¹P-NMR-Verschiebung aus der Synthese von **12Bbp** bekannt ist (Kapitel 3.4.1) lag nur zu sehr geringem Anteil vor. Es gelang keine selektive Kristallisation eines der Produkte.

6.4.16.4 Versuch der Darstellung von [ClAs(μ -PBbp)]₂



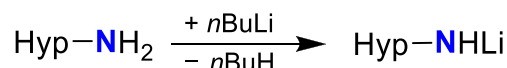
Zu einer Lösung von **14Bbp** (1 mmol; 0.435 g) in Et₂O (10 ml) wurde bei –80 °C AsCl₃ (2 Äq; 2 mmol; 0.363 g) in Et₂O (5 ml) zugegeben, anschließend erfolgte bei gleicher Temperatur die Zugabe von NEt₃ (2.5 Äq; 5 mmol; 0.2 g). Die Reaktionslösung wurde nach der Zugabe der Base langsam unter Rühren auf RT erwärmt, dabei fiel wenig eines leicht orangen Niederschlags aus. Nach sechs Tagen Rühren zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum kein Edukt mehr. Lösungsmittel und überschüssiges AsCl₃ wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebene, leicht orange Rückstand mit Hexan extrahiert. Die entstehende Suspension wurde filtriert und es resultierte eine orange Lösung.

Laut ³¹P-NMR-Spektrum handelt es sich dabei um ein Produktgemisch. Kristallisationsversuche und Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglicht die Identifikation von **22Bbp** als eines der Produkte.

6.4.16.5 Syntheseversuch eines asymmetrisch substituierten PN-Vierrings

Darstellung des lithiierten Hypersilylamins

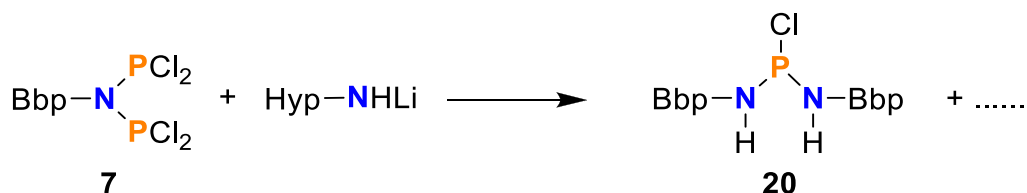
Das benötigte Hyp–NHLi wurde zunächst aus Hyp–NH₂ nach einer Vorschrift von Westershausen hergestellt.^[30] Das Hyp–NH₂ wurde aus Laborbeständen entnommen, ¹H- und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren bestätigen die Reinheit des Edukts.



Zu einer Lösung von Hyp–NH₂ (1.35 mmol; 0.355 g) in Hexan (10 ml) wurde bei 0 °C langsam *n*BuLi (2.45 M; 1.45 mmol; 0.58 ml) getropft und 45 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Es resultierte eine farblose Lösung von Hyp–NHLi.

Versuch der Darstellung des asymmetrischen Vierrings

Zu dieser Lösung wurde bei –50 °C eine Lösung von **7Bbp** (1.35 mmol; 0.826 g) in Hexan (5 ml) gegeben. Es resultierte eine trübe, gelbliche Lösung. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt, wobei sich der Farbton zusehends einem Rotton annähert.

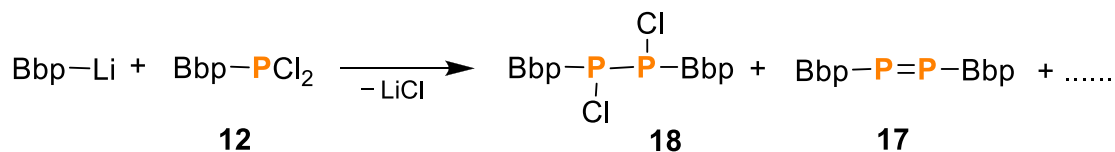


Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte nach einem Tag keine sichtbaren Unterschiede zu dem ³¹P-NMR-Spektrum nach 2 h, sondern ebenfalls lediglich Edukt-Signal. Daher wurde das Lösungsmittel Hexan *in vacuo* entfernt und der verbleibende Rückstand mit THF versetzt. Es resultierte eine gelbliche Lösung, dessen ³¹P-NMR-Spektrum einen Tag nach dem Lösungsmittelwechsel eine Vielzahl an Signalen zeigte. Das Verhältnis der Signale änderte sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht mehr.

Laut ³¹P-NMR-Spektrum handelt es sich bei der Lösung um ein Produktgemisch. Kristallisation und Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglichte die Identifizierung eines der Produkte als **20Bbp**.

6.4.16.6 Versuch der Darstellung zweifach Bbp-substituierter Phosphor-Spezies

Versuch der Darstellung von Bbp₂PCl



Die Synthese des Bbp-Li erfolgte wie aus der Synthese von **3Bbp** bekannt: Zu einer Lösung von **2Bbp** (1 mmol; 0.47 g) in THF (15 ml) wurde bei -80 °C langsam unter Rühren *t*BuLi (1.7 M; 1 mmol; 1.03 ml) zugegeben. Die Lösung färbte sich bei der Zugabe grün-braun, und wurde bei gleichbleibend tiefer Temperatur eine halbe Stunde gerührt.

Anschließend erfolgte bei -40°C langsames Zutropfen einer Lösung von **12Bbp** (ca. 1 mmol; 0.5 g) in THF (5 ml). Nach der Zugabe resultierte zunächst eine trübe rosafarbene Lösung, nach Erwärmen des Reaktionskolbens auf RT war die Lösung intensiv rot gefärbt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der resultierende rote Feststoff mit Hexan extrahiert. Nach Filtration resultierte eine klare, rote Lösung. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/C₆D₆) zeigte die folgenden Signale mit chemischen Verschiebungen [ppm], aufsteigend nach ungefähren Intensitäten geordnet: 15.8 (s); 226.5 (s); 255.9 (s); 93 (s); 162.4 (s), 535.5 (s).

Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen aus der Lösung konnten die Verbindungen **17Bbp** (Bbp-P=P-Bbp, rote Kristalle) und **18Bbp** (Bbp-P(Cl)P(Cl)-Bbp, farblose Kristalle) identifiziert werden.

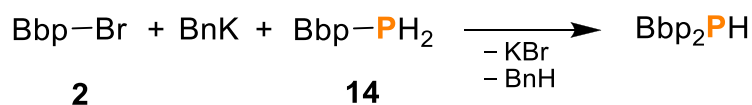
Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 535.5 ppm wurde **17Bbp** zugeordnet, die Substanz konnte in Form roter Kristalle aus der Lösung isoliert werden. Nachfolgend finden sich die analytischen Daten für die Verbindung.

M(C₄₀H₈₂Si₈P₂) = 849.72 g/mol.

EA: ber. (gefunden) in %: C 56.54 (57.564), H 9.73 (9.081). **³¹P-NMR:** (298 K, C₆D₆, 500 MHz): δ = 535.7. **MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten):** **73 (100)**; 321 (11); 336 (12); 410 (13); 423 (34); 424 (84); 425 (84); 426 (33); 427 (12); 687 (10); 848 (15); **849 (13)**. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2952 (w), 2898 (w), 1591 (w), 1573 (w), 1560 (w), 1449 (w), 1437 (w), 1404 (w), 1247 (m), 1160 (w), 1127 (w), 1105 (w), 1084 (w), 1039 (w), 1022 (w), 967 (w), 938 (w), 930 (w), 895 (w), 853 (s), 824 (vs), 769 (m), 761 (m), 740 (m), 719 (m), 684 (m), 655 (m), 614 (m), 585 (w), 501 (w), 484 (w), 451 (w), 437 (w), 416 (w), 404 (m). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3123 (1), 3161 (1), 114

2955 (2), 2897 (4), 2875 (2), 2841 (1), 2836 (1), 2817 (1), 2662 (1), 2532 (1), 2477 (1), 2415 (1), 1576 (1), 1436 (1), 1412 (1), 1267 (1), 1252 (1), 1221 (5), 1171 (1), 1162 (2), 1118 (1), 1135 (4), 874 (1), 844 (1), 798 (1), 771 (1), 751 (1), 689 (1), 631 (3), 616 (1), 619 (1), 593 (10), 511 (1), 339 (1), 275 (1), 261 (1), 251 (1), 232 (1), 213 (2), 184 (2), 115 (1), 94 (2), 79 (1).

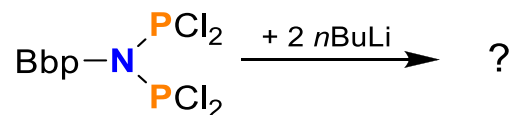
Versuch der Darstellung von Bbp₂PH mit BnK



Da BnK in THF nur begrenzt stabil ist, wurde als Lösungsmittel für diese Reaktion zunächst Toluol gewählt. Zu BnK (0.77 mmol; 0.1 g), **2Bbp** (0.77 mmol; 0.33 g) und **14Bbp** wurde bei RT Toluol (15 ml) gegeben. Die entstandene intensiv-rote Suspension wurde bei RT mehrere Tage lang gerührt. Nach drei Tagen zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum lediglich das Eduktsignal. Daher wurde das Toluol *in vacuo* entfernt und es wurde zu dem verbleibenden roten Feststoff THF (10 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere zwei weitere Tage gerührt. Danach zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum keinerlei Produktsignale mehr. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der verbleibende hellrote Rückstand mit Hexan extrahiert. Es resultierte eine farblose Lösung. Das ¹H-gekoppelte ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung nach der Filtration zeigte eine Vielzahl kleiner Signale mit chemischen Verschiebungen zwischen -60 ppm und -171 ppm, sowie ein großes Signal mit einer chemischen Verschiebung von -170 ppm. Die Kristallisation eines Produkts gelang nicht, weshalb die Identifikation von Produkten nicht möglich war.

6.4.17 Reaktivität weiterer Verbindungen

6.4.17.1 Umsetzung von Bbp-N(PCl₂)₂ (7Bbp) mit *n*BuLi

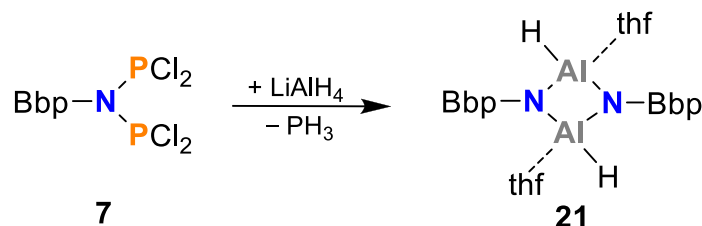


Zu einer Lösung von **7Bbp** (0.5 mmol; 0.3 g) in THF (15 ml) wurden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 2 Äq *n*BuLi (2.5 M; 1 mmol; 0.4 ml) zugegeben. Bei der Zugabe verfärbte sich die Lösung sofort tiefrot. Nach einer halben Stunde Rühren bei gleichbleibend tiefer Temperatur wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe der Lösung sich zusehends einem Orange-Ton näherte. Nach dem Aufwärmen wies die trübe Lösung eine gelbe Färbung auf.

Die Reaktionsmischung wurde filtriert, mit Hexan versetzt und es wurde versucht, im Gefrierschrank Kristalle des Produkts zu gewinnen. Leider fiel stets ein feiner, weißer Niederschlag aus. Auch ein Lösungsmittelwechsel verbesserte das Kristallisationsverhalten nicht. Daher können leider keinerlei Aussagen über die Struktur des entstandenen Produkts getroffen werden. Bei der Filtration des Niederschlags verarmte die Lösung zunehmend an der Substanz, welche die zwei Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum verursacht (sichtbar an den Intensitätsverhältnissen der ^{31}P -Signale der filtrierten Lösungen). Demnach fällt das Produkt in Form eines feinen weißen Niederschlags aus.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/C₆D₆) zeigt die folgenden Signale, nach ungefähren Intensitäten geordnet: $-2,4$ (d, $J = -229$ Hz), $-38,7$ (d, $J = -229$ Hz), $36,9$ (s), $113,6$ (s), $178,8$ (s), 292 (s).

6.4.17.2 Reaktivität von **7Bbp** gegenüber LiAlH_4



Zu einer Suspension von LiAlH_4 (3.5 mmol; 0.124 g) in Et_2O (5 ml) wurde bei -80°C unter Rühren langsam eine Lösung von **7Bbp** (0.82 mmol; 0.5 g) in Et_2O (20 ml) zugetropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei gleichbleibend tiefer Temperatur gerührt, und anschließend auf RT erwärmt. Es resultierte eine hellgraue Suspension.

Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo*, anschließender Filtration mit Hexan und Lösungsmittelwechsel zu THF resultierte eine klare Lösung. Nach Entfernen des THF *in vacuo* und erneutem Versetzen mit Hexan konnte das Produkt *trans*-**21Bbp*THF** aus Hexan bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden.

Kleine isolierte Produktmengen und die Abwesenheit von Phosphor-Atomen erschwerten die Analytik in diesem Fall, daher liegen nur die Einkristallröntgenstrukturanalyse, das Raman-Spektrum und eine massenspektrometrische Analyse vor.

$M(\text{C}_{48}\text{H}_{100}\text{Si}_8\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2) = 1015.97 \text{ g/mol}$.

MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 73 (100); 169 (10); 232 (17); 248 (28); 304 (20); 305 (13); 306 (13); 320 (26); 321 (16); 378 (15); 393 (45); 394 (48); 395 (20); 409 (30); 410 (12). **Raman:** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3138$ (1), 3111 (1), 2955 (1), 2899 (3), 2875 (1), 1846 (1), 1578 (3), 1453 (1), 1417 (1), 1277 (1), 1213 (3), 1163 (1), 1142 (1), 1179 (1), 1127 (1), 926 (2), 879 (1), 843 (1), 817 (1), 791 (1), 777 (1), 766 (1), 743 (1), 687 (1), 666 (1), 615 (1), 592 (10), 484 (1), 342 (1), 313 (1), 285 (1), 253 (1), 187 (2), 165 (1), 117 (1), 78 (1).

6.4.17.3 Reaktivität von **12Bbp** gegenüber *n*BuLi

Reaktion von **12Bbp** mit 0.5 Äq *n*BuLi

Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von **12Bbp** (0.81 mmol; 0.4 g) in THF (10 ml) wurde langsam unter Rühren *n*BuLi (2.5 mol/l in Hexan, 0.405 mmol, 0.16 ml) getropft. Die Lösung wurde eine halbe Stunde bei tiefer Temperatur gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Bei Zugabe des *n*BuLi zu der Lösung nahm diese einen Rotton an, der beim Erwärmen nahezu unverändert blieb. Nach einem Tag Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der verbliebene rote Rückstand mit Hexan extrahiert.

Ergebnis des Versuchs ist laut ³¹P-NMR-Spektrum ein Produktgemisch.

Reaktion von **12Bbp** mit 1 Äq *n*BuLi

Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von **12Bbp** (0.81 mmol; 0.4 g) in THF (10 ml) wurde langsam unter Rühren *n*BuLi (2.5 mol/l in Hexan, 0.81 mmol, 0.32 ml) getropft. Die Lösung wurde eine halbe Stunde bei tiefer Temperatur gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Bei Zugabe des *n*BuLi zu der Lösung nahm diese einen intensiven Rotton an, der beim Erwärmen nahezu unverändert blieb. Nach einem Tag Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der verbliebene rote Rückstand mit Hexan extrahiert.

Ergebnis des Versuchs ist laut ³¹P-NMR-Spektrum ein Produktgemisch.

6.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 12: Daten zu den Röntgenstrukturen **2Bbp**, **3Bbp** und **4Bbp**.

	Bbp–Br 2Bbp	Bbp–N₃ 3Bbp	Bbp–NH₂ 4Bbp
Summenformel	C ₂₀ H ₄₁ BrSi ₄	C ₂₀ H ₄₁ N ₃ Si ₄	C ₂₀ H ₄₃ NSi ₄
M [g/mol]	473.80	435.92	409.91
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.4553(13)	15.4585(4)	9.1282(8)
<i>b</i> [Å]	13.167(2)	7.04160(10)	12.6553(10)
<i>c</i> [Å]	12.639(2)	25.1492(6)	12.8592(11)
α [°]	90	90	86.649(2)
β [°]	102.629(5)	95.6170(10)	71.391(2)
γ [°]	90	90	70.322(2)
<i>V</i> [Å ³]	1373.1(4)	2724.41(10)	1323.61(19)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.146	1.063	1.029
μ [mm ⁻¹]	1.674	0.228	0.229
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	193(2)	123(2)	123(2)
gesammelte Reflexe	18330	63696	26389
unabhängige Reflexe	3648	7938	5892
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2330	5932	4059
<i>R</i> _{int.}	0.0480	0.0730	0.0512
<i>F</i> (000)	504	952	452
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0398	0.044	0.0402
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1023	0.1028	0.0998
GooF	1.031	1.123	1.024
Parameter	227	256	246

Tabelle 13: Daten zu den Röntgenstrukturen **5Bbp**, **6Bbp** und **7Bbp**.

	Bbp–NH–PCl₂ 5Bbp	[ClP(μ-NBbp)]₂ 6Bbp	Bbp–(PCl₂)₂ 7Bbp
Summenformel	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₂ NPSi ₄	C ₄₀ H ₈₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ Si ₈	C ₂₀ H ₄₁ Cl ₄ NP ₂ Si ₄
M [g/mol]	510.77	948.63	611.64
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.9382(8)	13.3218(9)	20.7415(7)
<i>b</i> [Å]	12.5570(5)	15.5388(11)	17.8599(7)
<i>c</i> [Å]	33.8982(14)	14.3474(10)	17.9973(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	112.395(2)	107.625(1)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5932.9(5)	2746.0(3)	6354.0(4)
<i>Z</i>	8	2	8
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.144	1.147	1.279
μ [mm ⁻¹]	0.44	0.379	0.64
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	123(2)
gesammelte Reflexe	44343	74586	236946
unabhängige Reflexe	6643	8027	22988
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5151	5644	15023
<i>R</i> _{int.}	0.0902	0.1056	0.0792
<i>F</i> (000)	2192	1024	2576
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0747	0.0401	0.0408
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1549	0.0859	0.0942
GooF	1.15	1.033	1.019
Parameter	288	275	583

Tabelle 14: Daten zu den Röntgenstrukturen **8Bbp**, **9Bbp** und **10Bbp**.

	[P(μ-NBbp)]₂ 8Bbp	Bbp-NH₃Cl 9Bbp	Bbp-N(AsCl₂)₂ 10Bbp
Summenformel	C ₄₀ H ₈₂ N ₂ P ₂ Si ₈	C ₂₀ H ₄₄ ClNSi ₄	C ₂₀ H ₄₁ As ₂ Cl ₄ NSi ₄
M [g/mol]	877.73	446.370	699.54
Farbe	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	9.2127 (6)	9.386(2)	17.907(2)
b [Å]	12.6045 (9)	12.533(3)	23.513(3)
c [Å]	12.8563 (8)	12.694(3)	47.214(6)
α [°]	78.439 (2)	92.183(7)	90
β [°]	74.181 (2)	101.764(7)	99.182(2)
γ [°]	71.926 (2)	106.037(6)	90
V [Å ³]	1354.48 (16)	1397.9(5)	19624(4)
Z	1	2	24
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.076	1.060	1.421
μ [mm ⁻¹]	0.28	0.314	2.528
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	123(2)	123(2)	123(2)
gesammelte Reflexe	69464	10227	295413
unabhängige Reflexe	7169	10227	47381
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5363	7547	28476
$R_{\text{int.}}$	0.0732	0.0548	0.1150
$F(000)$	478	488	8592
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0459	0.0813	0.0594
$wR_2 (F^2)$	0.1149	0.1585	0.1362
GooF	1.045	1.094	1.036
Parameter	247	251	1831

Tabelle 15: Daten zu den Röntgenstrukturen **11Bbp**, **12Bbp** und **14Bbp**. Von **14Bbp** wurden zwei Modifikationen gemessen, einer Messung konnten lediglich die Zellparameter entnommen werden.

	[As(μ-NBbp)]₂ 11Bbp	Bbp-PCl₂ 12Bbp	Bbp-PH₂ 14Bbp a [b]
Summenformel	C ₄₀ H ₈₂ As ₂ N ₂ Si ₈	C ₂₀ H ₄₁ Br _{0.64} Cl _{1.37} PSi ₄	C ₂₀ H ₄₃ PSi ₄
M [g/mol]	965.63	523.99	426.88
Farbe	oliv	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin [monoklin]
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$ [<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>]
<i>a</i> [Å]	9.2670(6)	9.6791(4)	13.5906(9) [8.4443]
<i>b</i> [Å]	12.6666(9)	12.1598(5)	15.5558(9) [13.0739]
<i>c</i> [Å]	12.9543(9)	13.2227(6)	15.5544(8) [12.6240]
α [°]	78.372(2)	74.672(2)	114.454(2) [90]
β [°]	73.259(2)	87.859(2)	103.053(2) [102.579]
γ [°]	72.519(2)	72.654(2)	103.008(2) [90]
<i>V</i> [Å ³]	1377.84(16)	1431.19(11)	2721.4(3)
<i>Z</i>	1	2	4 [4]
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.164	1.216	1.042
μ [mm ⁻¹]	1.413	1.283	0.28
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	213(2)	123(2)	123(2) [123(2)]
gesammelte Reflexe	60626	70031	37085
unabhängige Reflexe	9958	9072	11923
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	8141	7338	8890
<i>R</i> _{int.}	0.0273	0.0388	0.0347
<i>F</i> (000)	514	555	936
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> 2 > 2 σ (<i>F</i> 2)])	0.0318	0.0407	0.0520
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.087	0.1091	0.1460
GooF	1.070	1.019	1.07
Parameter	247	277	837

Tabelle 16: Daten zu den Röntgenstrukturen **15Bbp**, **16Bbp** und **17Bbp**.

	CIP(μ-PBbp)]₂ 15Bbp	BbpP₄Bbp 16Bbp	BbpPPBbp 17Bbp
Summenformel	C ₄₀ H ₈₂ Cl ₂ P ₄ Si ₈	C ₄₀ H ₈₂ P ₄ Si ₈	C ₄₀ H ₈₂ P ₂ Si ₈
M [g/mol]	982.55	911.65	849.71
Farbe	farblos	farblos	rot
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.3179(17)	13.5359(15)	25.016(10)
<i>b</i> [Å]	15.646(2)	28.449(3)	13.119(5)
<i>c</i> [Å]	15.671(2)	15.2715(17)	19.495(8)
α [°]	100.841(4)	90	90
β [°]	113.209(4)	107.163(4)	118.594(11)
γ [°]	99.057(4)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2848.9(6)	5618.8(11)	5618(4)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.145	1.078	1.005
μ [mm ⁻¹]	0.42	0.330	0.271
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	193(2)	123(2)
gesammelte Reflexe	158250	71046	55597
unabhängige Reflexe	19775	13554	8183
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12994	6881	5445
<i>R</i> _{int.}	0.0779	0.1433	0.0944
<i>F</i> (000)	1056	1976	1856
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0525	0.0593	0.0481
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1452	0.1452	0.1256
GooF	1.012	1.000	1.015
Parameter	580	524	272

Tabelle 17: Daten zu den Röntgenstrukturen **22Bbp**, **20Bbp** und **21Bbp**.

	BbpP(Cl)P(Cl)Bbp 18Bbp	BbpNHPClNHBBp 20Bbp	[HAl(μ-NBbp)]₂*2THF 21Bbp
Summenformel	C ₄₀ H ₈₂ Cl ₂ P ₂ Si ₈	C ₄₀ H ₈₄ ClPSi ₈	C ₄₈ H ₁₀₀ Al ₂ N ₂ O ₂ Si ₈
M [g/mol]	920.63	856.22	1015.97
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.8769	25.0902	10.3718(7)
<i>b</i> [Å]	12.5937	9.1933	12.8836(6)
<i>c</i> [Å]	17.3020	24.4739	12.9875(10)
α [°]	90	90	79.382(3)
β [°]	108.050	100.677	67.463(3)
γ [°]	90	90	70.763(2)
<i>V</i> [Å ³]	-	-	1510.09(17)
<i>Z</i>	2	4	1
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	-	-	1.117
μ [mm ⁻¹]	-	-	0.24
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	123(2)
gesammelte Reflexe	-	-	171667
unabhängige Reflexe	-	-	8013
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	-	-	6642
<i>R</i> _{int.}	-	-	0.0606
<i>F</i> (000)	-	-	556
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	-	-	0.0334
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	-	-	0.0969
GooF	-	-	1.14
Parameter	-	-	296

Tabelle 18: Daten zu den Röntgenstrukturen **22Bbp**.

	22Bbp
Summenformel	C ₂₀ H ₄₃ O ₂ PSi ₄
M [g/mol]	458.87
Farbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.7044(6)
<i>b</i> [Å]	16.9432(8)
<i>c</i> [Å]	12.8559(5)
α [°]	90
β [°]	93.262(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2762.8(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.103
μ [mm ⁻¹]	0.28
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)
gesammelte Reflexe	74297
unabhängige Reflexe	9568
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7135
<i>R</i> _{int.}	0.0566
<i>F</i> (000)	1000
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0366
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1048
GooF	1.12
Parameter	264

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [2] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108.
- [3] A. Hinz, R. Kuzora, A. K. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3611–3619.
- [4] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [5] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.
- [6] T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J. D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4120–4123.
- [7] L. S. Szych, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2016**.
- [8] J. Bresien, C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12607–12615.
- [9] J. Bresien, K. Faust, C. Hering-Junghans, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1998–2007.
- [10] A. McNaught, A. D. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **2006**.
- [11] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [12] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5736–5739.
- [13] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [14] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [15] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [16] T. Täufer, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **2017**.
- [17] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11682–11690.

- [18] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2776–2779.
- [19] Alexander Hinz, Promotionsarbeit, Universität Rostock, **2015**.
- [20] L. Chojetzki, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **2018**.
- [21] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [22] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53–60.
- [23] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [24] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [25] S. Mataka, G.-B. Liu, T. Sawada, M. Kurisu, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1113–1119.
- [26] T. Toyoshima, S. Yoshida, S. Watanabe, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1904–1911.
- [27] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [28] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137–2144.
- [29] N. Weding, Diplomarbeit, Universität Rostock, **2008**.
- [30] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1053–1063.
- [31] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragona, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1404–1409.
- [32] Sebastian Berthold, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2017**.
- [33] T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450–462.
- [34] C. Alter, B. Neumann, H. G. Stammer, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 867–875.
- [35] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.
- [36] R. C. Smith, S. Shah, E. Umezui, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 40–41.
- [37] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [38] C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4941–4942.

- [39] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4820–4828.
- [40] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [41] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397–5403.
- [42] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [43] M. Fugel, J. Beckmann, D. Jayatilaka, G. V. Gibbs, S. Grabowsky, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 6248–6261.
- [44] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3692–3699.
- [45] J. M. Mercero, X. Lopez, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5574–5579.
- [46] J. Bresien, A. Hinz, A. Schulz, T. Suhrbier, M. Thomas, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 14738–14742.
- [47] L. Eickhoff, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2017**.
- [48] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Barth Verlag, Heidelberg Leipzig, **1996**.
- [49] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9962–9972.
- [50] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-2014: Program for the Solution of Crystal Structures*, 93 University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2014**.
- [51] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2013**.
- [52] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2004**.
- [53] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [54] 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**.

- [55] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [57] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [58] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029–5036.
- [59] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [60] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [61] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [62] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1545–1614.
- [63] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397–409.
- [64] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028–1043..
- [65] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
- [66] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260.
- [67] J. R. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497–5509.
- [68] C. J. Jameson, A. D. E. Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 575–582.
- [69] *ACD/Spectrus Processor, Version 2015*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Canada, **2015**.
- [70] *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Bonn, Germany, **2014**.
- [71] *Persistence of Vision Raytracer, Version 3.7*, Persistence Of Vision Pty. Ltd., **2004**.