

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese von Oligosilylchlorphosphanen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Anne-Kristin Rölke, geb. am 06.12.1989 in Lutherstadt-Wittenberg

Rostock, 26.09.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2013 bis September 2013 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, 26.09.2013

.....
Anne-Kristin Rölke

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Schulz, für die Vergabe des überaus interessanten Themas, das schon vor Beginn der Arbeit in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit mich in der von Ihm geleiteten Arbeitsgruppe weiter zu bilden und zu forschen. Vielen Dank!

Weiterhin danke ich meinem Betreuer, Herrn Dr. Ronald Wustrack, nicht nur für die Übernahme des Zweitgutachtens, sondern auch für die vielen geistreichen und äußerst anregenden Gespräche über das von mir bearbeitete Thema. Sein Vertrauen und seine Hilfsbereitschaft erleichterten mir die Laborarbeit um einiges und verliehen der täglichen Arbeit eine sehr angenehme Atmosphäre.

Bei Frau Dipl.- Chem. Katharina Sievert und Frau Dr. Bianca Blankschein möchte ich mich für die sehr freundliche Aufnahme in das Labor bedanken. Sie halfen mir oft weiter bei Fragen, die den Laboralltag betrafen und auch bei wissenschaftlichen Diskussionen waren mir Ihre Meinungen oft hilfreich. Die entspannte und fröhliche Atmosphäre erleichterte den Laboralltag selbst an Tagen, an denen mal nichts funktionierte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme und die vielen hilfreichen Tipps während meiner Masterarbeit. Ein besonderer Danke gilt dabei Herrn Dr. Alexander Villinger und Frau Isabell Schicht, für die Übernahme der Röntgenkristallstrukturanalysen.

Ich bedanke mich bei der gesamten Analytischen Abteilung des Hauses, bei Herrn Dr. Dirk Michalik, Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borgwaldt für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Zu guter Letzt gilt mein Danke all den Menschen, die nicht nur während der Anfertigung meiner Masterarbeit, sondern die die gesamten fünf Jahre meines Studiums immer an meiner Seite standen. Bei Frau Anja Holzhausen, Herrn René Labbow und Frau Jana Woelk möchte ich bedanken, dass sie in Zeiten, in denen es schwer war für mich, den Kopf oben zu halten, immer zu mir gestanden haben und mir aufhelfen! Bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanke ich mich für das in mich gesetzte Vertrauen und die stetige Unterstützung. Ohne euch wäre diese Arbeit nie möglich gewesen!

Vielen Dank!

Erst wenn man stolpert, achtet man auf den Weg.

Meinen Eltern

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese des $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$. Es wurden für die Darstellung der Zielverbindung zwei grundsätzliche Synthesewege gewählt, welche prinzipiell auf zwei Vorschriften beruhen, aber auch teilweise modifiziert wurden. Das Besondere an dieser neuen Verbindung war die Einführung des sterisch anspruchsvollen Liganden Hypersilyl am Phosphor und das damit verbundene Erreichen einer Stabilität für die vollständige Isolierung und Charakterisierung des Produktes. Es muss jedoch gesagt werden, dass die Synthese des $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$ zwar gelungen ist, was anhand der NMR-Spektren nachvollzogen werden kann, aber keine Isolierung des reinen Produktes möglich war.

Summary

This work is focused on the synthesis of $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)_2\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$. In order to obtain the target compound, two different synthetic routes were chosen, which were originally based on literature procedures but were partially modified. Particular about this new compound is the introduction of the sterically demanding hypersilyl moiety at phosphorus and the resulting stabilization of the molecule, enabling isolation and full characterization of the product. Nonetheless, even though the synthesis of $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)_2\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$ succeeded according to NMR spectra, the isolation of the pure product was not possible yet.

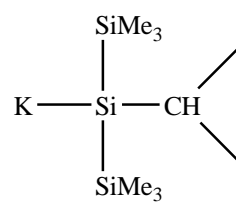
Inhalt

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen	VIII
Abkürzungsverzeichnis	X
Vom SI-System abweichende Einheiten	X
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
3 Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 HypNSiMe ₃ H (1).....	6
3.2 Hyp(Me ₃ Si)NPCl ₂ (2)	7
3.3 Hypersilyl-Lithium·3THF (3)	8
3.4 Hypersilyl-Kalium (4)	10
3.5 Hypersilyl-dichlorphosphan (5).....	13
3.6 Darstellung von HypN(SiMe ₃)–P(Cl)Hyp (6) aus (2) mit Hyp–Li.....	14
3.7 Darstellung von HypN(SiMe ₃)–P(Cl)Hyp (6) aus (2) und HypMgBr	18
3.8 Hypersilyl- <i>isopropyl</i> silan (8)	24
3.9 <i>Isopropylbis(trimethylsilyl)silyl</i> -Kalium (9)	26
3.10 Kristallisationsversuche von Hyp–N(SiMe ₃)–P(Cl)Hyp (6).....	27
4 Zusammenfassung und Ausblick	29
5. Anhang	32
5.1 Arbeitstechnik	32
5.2 Analysenmethoden	33
5.3 Darstellung der Verbindungen	34
5.3.1 <i>Darstellung von Hyp(Me₃Si)NH</i> (1)	34
5.3.2 <i>Darstellung von Hyp(Me₃Si)NPCl₂</i> (2)	35
5.3.3 <i>Darstellung von Hyp–Li·3THF</i> (3).....	36
5.3.4 <i>Darstellung von Hyp–K</i> (4)	37
5.3.5 <i>Darstellung von Hyp–PCl₂</i> (5)	38
5.3.6 <i>Darstellung von HypN(SiMe₃)–P(Cl)Hyp</i> (6) aus (2) mit Hyp–Li.....	39
5.3.7 <i>Darstellung von HypN(SiMe₃)–P(Cl)Hyp</i> (6) aus (2) mit HypMgBr	40
5.3.8 <i>Darstellung von Hyp–iPr</i> (8).....	41
5.3.9 <i>Darstellung von iPr(Si(Si(CH₃)₃)₂)–K</i> (9).....	42
5.4 Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen.....	43
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	44
6. Literaturverzeichnis.....	45

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

Verbindung	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
8	

9



Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	TMSCl	Trimethylsilylchlorid
THF	Tetrahydrofuran	DMSO	Dimethylsulfoxid
Hyp	Tris(trimethylsilyl)silyl	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	ppm	<i>parts per million</i>
J	Kopplungskonstante	Me	Methyl
m	Multipllett (NMR)	i-Pr	Isopropyl
d	Duplett (NMR)	t-Bu	tert-Butyl
s	Singulett (NMR)		
md	Multipllett von Dupletts (NMR)		
dm	Duplett von Multipletts (NMR)		
MHz	Megahertz		
n-BuLi	n-Butyllithium		

Vom SI-System abweichende Einheiten

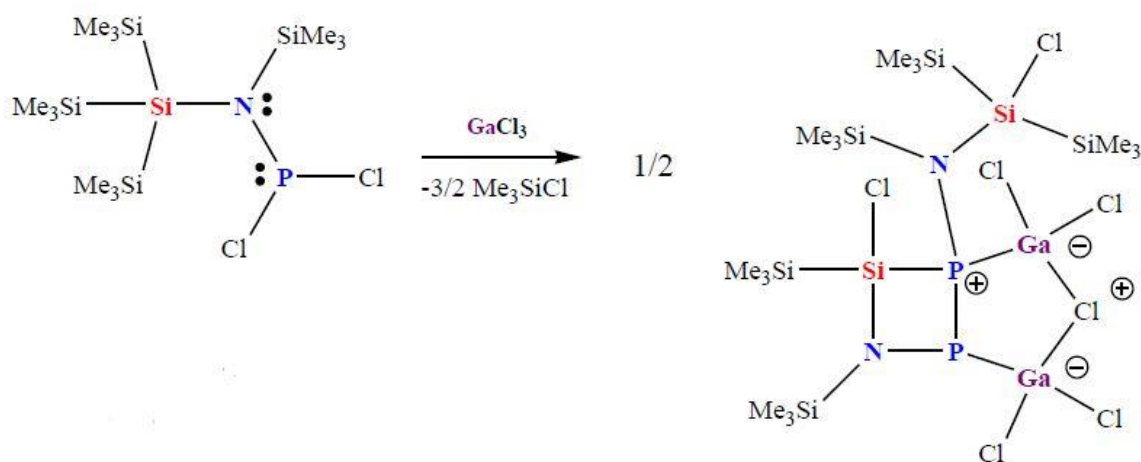
Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollen die Synthese des $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$ und die Isolierung dieses Produktes untersucht werden. Durch den Einsatz verschiedener Lösungsmittel, Variation der Edukte und Veränderung des Liganden am Phosphor sollte versucht werden, die Darstellung zu optimieren und für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Kristalle zu erhalten. Weiterhin sollte vorher untersucht werden, ob es möglich ist, ein reines HypPCl_2 durch Umsetzung von Hyp-Li mit PCl_3 in einem unpolaren Lösungsmittel zu erhalten.

2 Einleitung

Seit mehreren Jahren beschäftigt sich unser Arbeitskreis mit der Synthese und der Chemie binärer PN-Verbindungen.^[1,2,3,4,5] Die oft thermodynamisch instabilen Verbindungen werden dabei durch sterisch anspruchsvolle Reste am Stickstoff stabilisiert. Zum Einsatz kommen vor allem der Supermesityl- und der Terphenylrest. 2008 führte R. Kuzora im Rahmen seiner Diplomarbeit im Arbeitskreis Schulz erstmals den Hypersilylrest als sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe bei der Synthese binärer PN-Verbindungen ein.^[6] Er synthetisierte Hyp-NHPCl₂, welches in Gegenwart von Basen zum [HypNPCI]₂ dimerisierte. Mit der Lewis-Säure GaCl₃ gelang dann die Darstellung eines stabilen Cyclo-Diphosphadiazenium-Kations.^[7] A. Westenkirchner synthetisierte in unserem Arbeitskreis die Verbindung Hyp-N(SiMe₃)-PCl₂.^[8] Die Umsetzung dieser Verbindung mit GaCl₃ sollte zur Eliminierung von Me₃SiCl führen und dabei sollte sich das kinetisch stabilisierte Hyp-N=P-Cl bilden. Stattdessen entstand jedoch bei dieser in Schema 1 abgebildeten Reaktion ein Heterobicyclus.^[8]

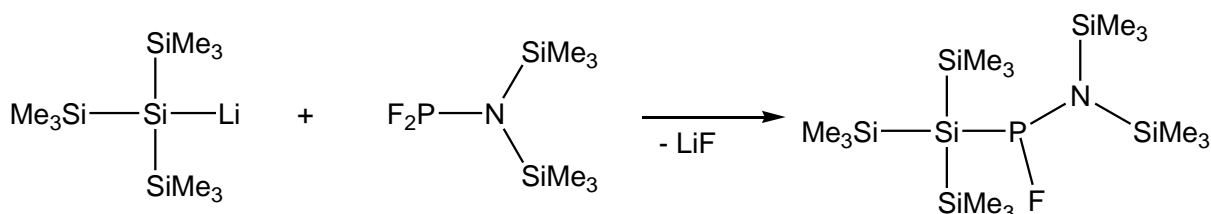


Schema 1. Bildung des Heterobicyclus bei der Umsetzung des Hyp-N(SiMe₃)-PCl₂ mit der Lewis-Säure GaCl₃^[8]

Hyp-N=P Verbindungen benötigen ebenfalls sterisch anspruchsvolle Reste am Phosphor wie z.B. den *tert*-Butyl-Rest. Die Isolierung einer N=P-Verbindung mit einer Hyp-Gruppe als Rest am Phosphor ist bis jetzt noch nicht gelungen. Daher stellte sich für uns die Frage, ob es überhaupt möglich sei, eine solche Verbindung zu synthetisieren und zu isolieren. Es ist schon

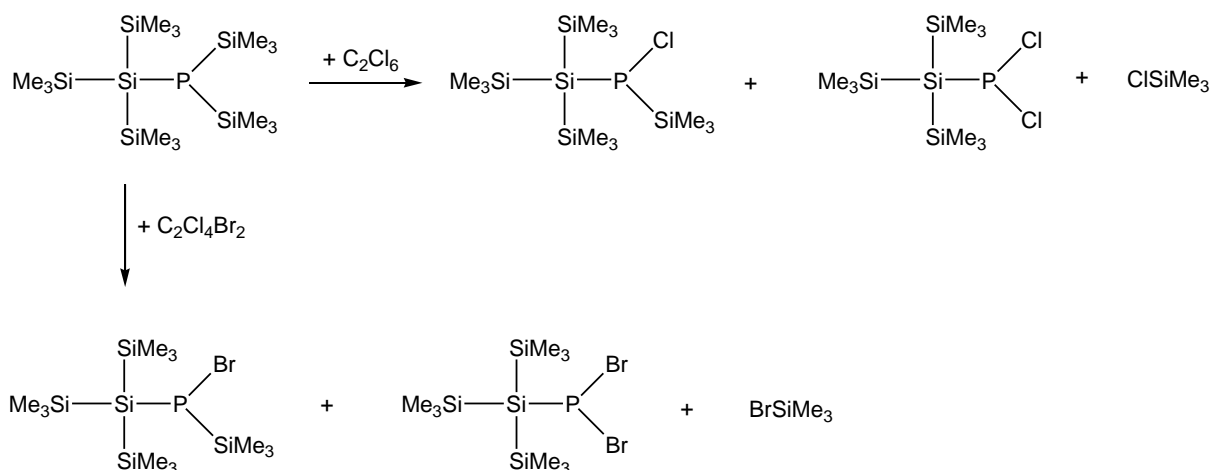
seit längerer Zeit bekannt, dass die Darstellung der als Vorstufe benötigten silylierten Chlorphosphate nicht ganz unproblematisch ist.

In einer etwas älteren Arbeit von A. H. Cowley et al. aus dem Jahr 1982 fokussierte sich dieser auf die Synthese von Hyp-P(*t*-Bu)Cl mittels der Umsetzung von Hyp-Li in Verbindung mit *t*-BuPCl₂ in THF.^[9] Bei der Einwirkung thermischer Energie auf das Produkt passierte es, dass sich eine Trimethylsilylgruppe des Hyp-Restes gegen das Chloratom am Phosphor austauschte, dabei entstand (Me₃Si)₂Si(Cl)-P-(SiMe₃)*t*-Bu. Es gelang der Gruppe um Cowley nicht, das (Me₃Si)₂Si=P-*t*-Bu darzustellen. Die damit verbundene Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe und der TMSCl-Bildung schlugen fehl. Stattdessen bildeten sich unter der Abspaltung des Hyp-Cl Polymere der Verbindung. Die Hyp-Cl-Eliminierung als unerwünschte Nebenreaktion wurde später auch in unserem Arbeitskreis beobachtet.^[8] Wird eine Aminogruppe als Substituent am Phosphor eingefügt, kann eine Hypersilyl-Gruppe als Substituent an einem Chlorphosphan genügend stabilisiert werden. 1984 gelang U. Klingebiel et al. die Darstellung des Tris(trimethylsilyl)silyl-fluorbis(trimethylsilyl)aminophosphans, welches bis auf eine Temperatur von 200°C erwärmt wurde, ohne dass eine Fluorsilaneliminierung beobachtet wurde, dargestellt in Schema 2.^[10]



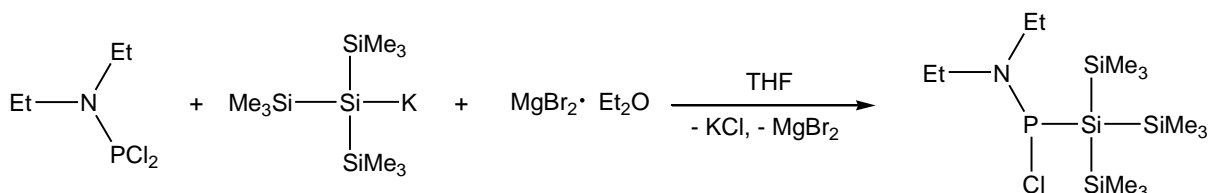
Schema 2. Umsetzung von Hyp-Li mit dem Aminofluorophosphan^[10]

K. Hassler et al. beschäftigte sich 2006 mit der Synthese von Monophosphanen und Diphosphanen mit einem Hypersilyl-Rest. Der Hypersilylrest und das dazugehörige Lithiumsalz wurden 1966 erstmals von Gilman und Harrell untersucht.^[12] Die Gruppe um K. Hassler versuchte mit Hilfe von zwei Methoden die Darstellung des Hyp-PH₂, des Hyp₂-PH und des Hyp-P(SiMe₃)₂.^[13] In weiteren Umsetzungen der vollständig silylierten Verbindung mit Hexachlorethan bzw. Dibromtetrachlorethan erhielten sie einfach und zweifach halogensubstituierte Hypersilylphosphate durch den Austausch einer Trimethylsilylgruppe am Phosphor gegen ein Halogenatom (Schema 3).



Schema 3. Darstellung einfach und zweifach substituierter Hypersilylphosphate nach K. Hassler^[13]

2004 gelang Marschner et al. erstmals die Darstellung von monosilylierten Diethylaminophosphanen, die Reaktion ist in Schema 4 zu sehen.^[11] In dieser Reaktion diente, statt dem vorher verwendeten Hyp–Li, das Hyp–K als Hypersilyllieferant, wobei die Synthese über einen Halogensaustausch mit Unterstützung von Magnesiumbromiddiethyletherat erfolgte.



Schema 4. Darstellung des monosilylierten Diethylaminophosphan^[11]

R. Streubel und E. Niecke versuchten ausgehend vom Bis(trimethylsilyl)phosphan mit Hexachloroethan Chlor(trimethylsilyl)phosphate zu erhalten und zu isolieren.^[14] Dabei stellte sich heraus, dass aufgrund des Einflusses von Lewis-Säuren und Lewis-Basen die Reaktion zu Cyclophosphanen katalysiert werden kann. Vorherige Untersuchungen dieser Gruppe zeigten, dass mit Hilfe von geeigneten Aminosubstituenten, wie zum Beispiel N(SiMe₃)₂, eine zur Isolierung der jeweiligen Produkte nötige thermodynamische Stabilität erreicht wurde und die Halogensilanabspaltung vermieden werden konnte.^[14]

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse und der Erkenntnisse aus der eigenen Arbeitsgruppe, wonach das Einhalten tiefer Temperaturen und die Verwendung unpolarer Lösungsmittel die

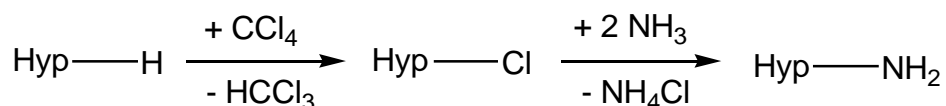
Chlorsilaneliminierung zurückdrängt^[8]. Die Synthese der Zielverbindung wurde anschließend so geplant, damit eine möglichst gute Ausbeute und eine Isolierung der Zielverbindung ohne Chlorsilanabspaltung erreicht werden kann. Als Substituent für den Phosphor dient hier der Hypersilyl-Rest aufgrund seiner kinetisch stabilisierenden Wirkung auf instabile Strukturen, wie Beispiele aus der Übergangsmetall-^[15] und der Hauptgruppenchemie^[16,17] zeigen. Jedoch zeigen Y. Apeloig et al., dass der sterische und elektronische Einfluss der Hypersilyl-Gruppe nicht so groß ist, wie allgemein angenommen wurde.^[18]

Aufbauend auf die Arbeiten von R. Kuzora et al.^[7] und A. Westenkirchner et al.^[8] sollte in dieser Arbeit versucht werden, eine neue Aminochlorphosphanverbindung mit einem Hypersilylsubstituenten am Phosphor herzustellen. In einer Vierstufen-Synthese sollte das Produkt synthetisiert und anschließend isoliert werden. Als Ausgangsstoff für diese Synthese diente das 1993 erstmals dargestellte Hyp-NH₂.^[19] Durch die Umsetzung dieser Verbindung mit Trimethylchlorsilan und *n*-BuLi wird das Hyp-N(SiMe₃)H gebildet.^[19] Mit Hilfe von Phosphortrichlorid gewinnt man den direkten Ausgangsstoff für die Zielverbindung durch einen Hypersilyl/Halogen austausch.^[8]

3 Ergebnisse und Diskussion

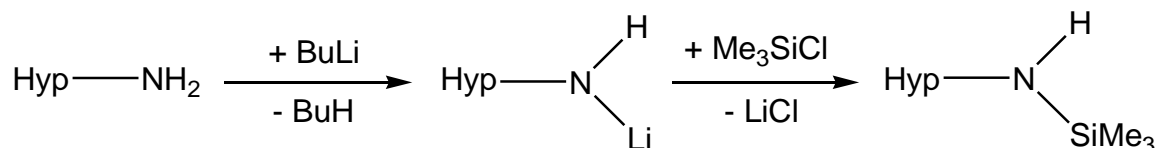
3.1 HypNSiMe₃H (1)

Die Synthese des Hyp–NSi(CH₃)₃H erfolgt nach einer Vorschrift von M. Westerhausen und W. Schwarz.^[19] Als Edukt für diese Reaktion wird das Hyp–NH₂ verwendet, dessen Darstellung, ausgehend vom Tris(trimethylsilyl)silan in Schema 5 dargestellt ist.



Schema 5. Allgemeine Synthese von Hyp–NH₂.^[19]

Zuerst wird das Hypersilylamin mittels *n*-BuLi in Diethylether bei einer Temperatur von 0°C lithiiert. Diethylether ist ein relativ polares Lösungsmittel und erhöht durch seine starken Donoreigenschaften die Basizität des Bu[–], daher erfolgt die Deprotonierung des Amins vollständig. Durch Zugabe des Chlortrimethylsilylsilans entsteht das 2-fach silylierte Amin. Es fällt LiCl aus, dessen freiwerdende Gitterenthalpie als Triebkraft der Reaktion anzusehen ist.



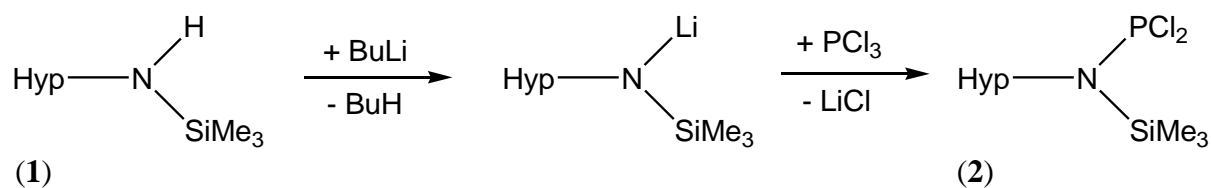
Schema 6. Synthese von Hyp–NH(SiMe₃)^[19]

Um eine mögliche Nebenreaktion des Diethylethers mit Butyllithium zu vermeiden, wurde bei 0°C gearbeitet. Das LiCl fällt als feiner weißer Niederschlag in der Reaktionslösung aus und kann mit Hilfe einer G4-Fritte leicht abgetrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein wachsartiger Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wird durch

Sublimation bei einer Temperatur von rund 100°C gereinigt. Das Abfüllen und die Aufbewahrung erfolgen in der Drybox aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Amins. Anhand der analytischen Daten aus den NMR-Spektren ist erkennbar, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Ein eventuell vorhandener Chlorsilanüberschuss wird beim Entfernen des Lösungsmittels mit abdestilliert. Da das Produkt unter milden Bedingungen sublimiert, kann es in sehr guter Reinheit gewonnen werden. Die erzielte Ausbeute von 79 % liegt im Bereich der in^[19] angegebenen Ausbeute von 84 %. Der Schmelzpunkt des Produkts liegt bei 166 - 168°C.

3.2 Hyp(Me₃Si)NPCl₂ (2)

Die Darstellung erfolgt nach einer vom AK Schulz veröffentlichten Vorschrift.^[8] Das Amin **1** wird zuerst in etwas *n*-Hexan gelöst. Dabei reichen schon wenige mL Lösungsmittel aufgrund der sehr guten Löslichkeitseigenschaften des Edukts in unpolaren Lösungsmitteln. Es wird generell beobachtet, dass Verbindungen mit dem Hypersilylrest unabhängig von anderen im Molekül vorhandenen Gruppen eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zeigen. Dass die Reaktion in *n*-Hexan durchgeführt werden kann, erweist sich als günstig. Dadurch lässt sich die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten minimieren. Das Produkt bleibt über einen etwas längeren Zeitraum stabil in Lösung, und es wird die Abspaltung von Hyp–Cl weitestgehend vermieden. Es wurde beobachtet, dass Verbindung **2** bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit in polaren Lösungsmitteln unter Abspaltung von Hyp–Cl polymerisiert. Das lithiierte Amin wird zu dem in *n*-Hexan gelösten PCl₃ bei –30°C getropft, um die Eliminierung von Hypersilylchlorid schon während der Reaktion zu vermeiden. PCl₃ wird im Überschuss vorgelegt, um zu verhindern, dass eine 2-fach-Substitution am Phosphor stattfindet. Die Reaktion ist im folgenden Schema 7 dargestellt.

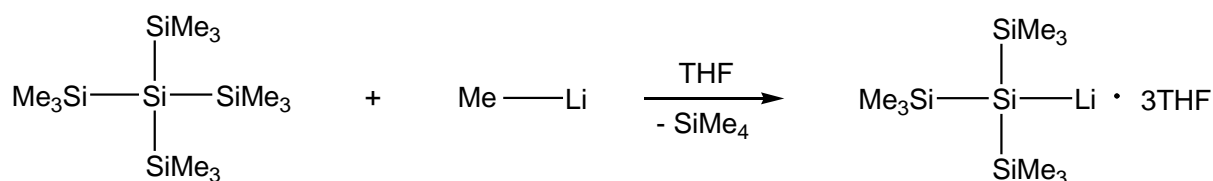


Schema 7. Synthese von Hyp–N(SiMe₃)PCl₂^[8]

Die Triebkraft ist wie bei der zuvor beschriebenen Reaktion die freiwerdende Gitterenthalpie bei der LiCl-Bildung. Das Lösungsmittel wird um ca. die Hälfte entfernt und das Produkt wird bei -40°C zur Kristallisation gebracht. Es bilden sich farblose Kristalle. Die überstehende Lösung wird mit Hilfe einer Spritze von dem kristallinen Produkt abgenommen, um mögliche Nebenprodukte wie Hyp-Cl zu entfernen. Anschließend wird das Phosphan **2** getrocknet und in der Drybox abgefüllt und aufbewahrt. Durch analytische Untersuchungen wurde festgestellt, dass Verbindung **2** selbst in der Drybox bei Raumtemperatur langsam Hyp-Cl abspaltet. Eine Aufbewahrung bei tiefer Temperatur ist daher zu empfehlen. Eine andere Möglichkeit, die Stoffmenge des unerwünschten Hyp-Cl so gering wie möglich zu halten, besteht darin, das Phosphan **2** zu jeder neuen Umsetzung erst frisch herzustellen.

3.3 Hypersilyl-Lithium·3THF (3)

Um die Umsetzung zur Zielverbindung in wenig polaren Lösungsmitteln durchführen zu können, ist es notwendig, die Hypersilyllithium-Verbindung zu isolieren. Dazu wird eine Vorschrift von G. Gutekunst und A. Brook^[20] verwendet, bei der es sich um eine modifizierte Version der in situ-Darstellung von H. Gilman et al.^[21] handelt. Tetrakis(trimethylsilyl)silylsilan wird in THF gelöst und anschließend Methyllithium zugegeben (Schema 8). Die Zugabe muss nicht langsam erfolgen. THF ist ein polares Lösungsmittel und besitzt somit durch die zwei freien Elektronenpaare am Sauerstoff Donoreigenschaften und wirkt aktivierend auf das Methyllithium. Diese freien Elektronenpaare koordinieren am Lithium und schwächen so die Bindung zwischen der Methylgruppe und dem Lithium.

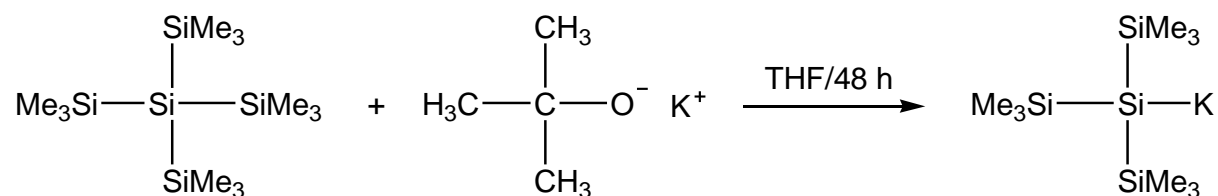


Schema 8. Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit MeLi

Die Bindung weist nun einen eher ionischen Charakter auf und es kommt zur heterolytischen Spaltung. Das Tetrahydrofuran erhöht die Nucleophilie des Me^- und steigert dadurch die Reaktivität. Das Me^- greift die Si–Si-Bindung an und es kommt es zur Abspaltung von Me_4Si . Die negative Ladung am verbleibenden $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ -Ion wird über die drei Trimethylsilylgruppen delokalisiert, daher bildet sich immer das thermodynamisch stabilere Produkt (Hyp–Li). Eine Bildung von Me_3SiLi wird nicht beobachtet. Das entstandene SiMe_4 wird beim Entfernen des Lösungsmittels beseitigt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist zu erkennen, ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist oder noch ein Signal von Tetrakis(trimethylsilyl)silylsilan zu sehen ist. Eine Entfernung von Tetrakis(trimethylsilyl)silylsilan durch Sublimation ist nicht möglich, da die thermische Stabilität des Hyp–Li sehr begrenzt ist. Deshalb erfolgt die Abtrennung des Ausgangsstoffes durch Umkristallisieren des Produktes in Pentan bei -25°C . Man erhält reines Hyp–Li·3THF als feines weißes Pulver in einer Ausbeute von 56.7 %. Die Verbindung **3** muss unter Schutzgas aufbewahrt werden, da sie an Luft sofort hydrolysiert.

3.4 Hypersilyl–Kalium (4)

Auch Tris(trimethylsilyl)–Kalium sollte in reiner Form hergestellt werden, um die Verbindung in wenig polaren Lösungsmitteln umsetzen zu können. Die Synthese des Hyp–K ist eher unproblematisch und erfolgte anhand einer Vorschrift von C. Marschner,^[22] während sich die Aufarbeitung des reinen Produktes aufwendiger gestaltet. Das Tetrakis(trimethylsilyl)silan wird zusammen mit Kalium–*tert*–butanolat in THF gelöst und die Mischung über 48 h bei Raumtemperatur gerührt (Schema 9). Wie bei der in 3.3 beschriebenen Reaktion ist auch hier THF als Donor-Lösungsmittel notwendig, da es durch seine freien Elektronenpaare das Kalium–*tert*–butanolat durch Koordination am K^+ -Ion aktiviert.



Schema 9. Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit KOtBu

Durch den nucleophilen Angriff des *tert*–BuO[–] kommt es zu einer heterolytischen Bindungsspaltung zwischen dem zentralen Si-Atom und einer der vier Trimethylsilylgruppen des Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Die negative Ladung des zentralen Si-Atoms wird über die noch vorhandenen drei Trimethylsilylgruppen stabilisiert, so dass es analog zur Reaktion mit MeLi ausschließlich zur Bildung von Hyp–K kommt und keine Bildung von Me₃SiK beobachtet wird. Das entstandene *tert*–BuOSiMe₃ wird bei der Aufarbeitung zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt. Bei der Umsetzung muss beachtet werden, dass kein Teflonrührfisch verwendet werden darf, da sich dieser bei der Reaktion langsam zersetzt und schwarze Rückstände in der Reaktionslösung hinterlässt. Diese Rückstände müssen dann gegebenenfalls abfiltriert werden. Zur Vermeidung wurde deshalb bei weiteren Umsetzungen ein Glasrührfisch verwendet. Das Lösungsmittel wird vom Rohprodukt im Vakuum entfernt und anschließend wird Toluol auf den Rückstand gegeben. Dann wird filtriert, um die Verunreinigungen zu entfernen. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt. Um lösungsmittelfreies Hyp–K zu erhalten, ist eine mehrstündige Vakuum-Behandlung des Rückstandes bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar notwendig. Der Grad der Entfernung des Lösungsmittels kann

dabei visuell beobachtet werden. Lösungsmittelfreies Hyp–K ist farblos, während lösungsmittelhaltiges Hyp–K eine leicht gelb-grüne Färbung aufweist. Die lösungsmittelfreie Verbindung **4** ist nicht nur hydrolyseempfindlich, sondern auch sehr pyrophor, weshalb sie in der Drybox abgefüllt und aufbewahrt werden muss. Anhand der analytischen Daten ist zu erkennen, dass nach der Umsetzung noch geringe Mengen an Tetrakis(trimethylsilyl)silan vorhanden sind, was auf keine 100 %ige Umsetzung schließen lässt. Durch das Abnehmen des überschüssigen Lösungsmittels nach der Kristallisation in Pentan/Toluol kann Tetrakis(trimethylsilyl)silan weitestgehend entfernt werden, jedoch bekommt man das Produkt nicht 100 % rein. Aus der Reaktionslösung erhält man Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Dabei handelt es sich um ein THF-Addukt.

Man erhält leicht gelb-grüne pyrophore Kristalle, in einer Ausbeute von 42.3 %. Die Molekülstruktur des Hyp–K·2THF ist in Abbildung 1 dargestellt.

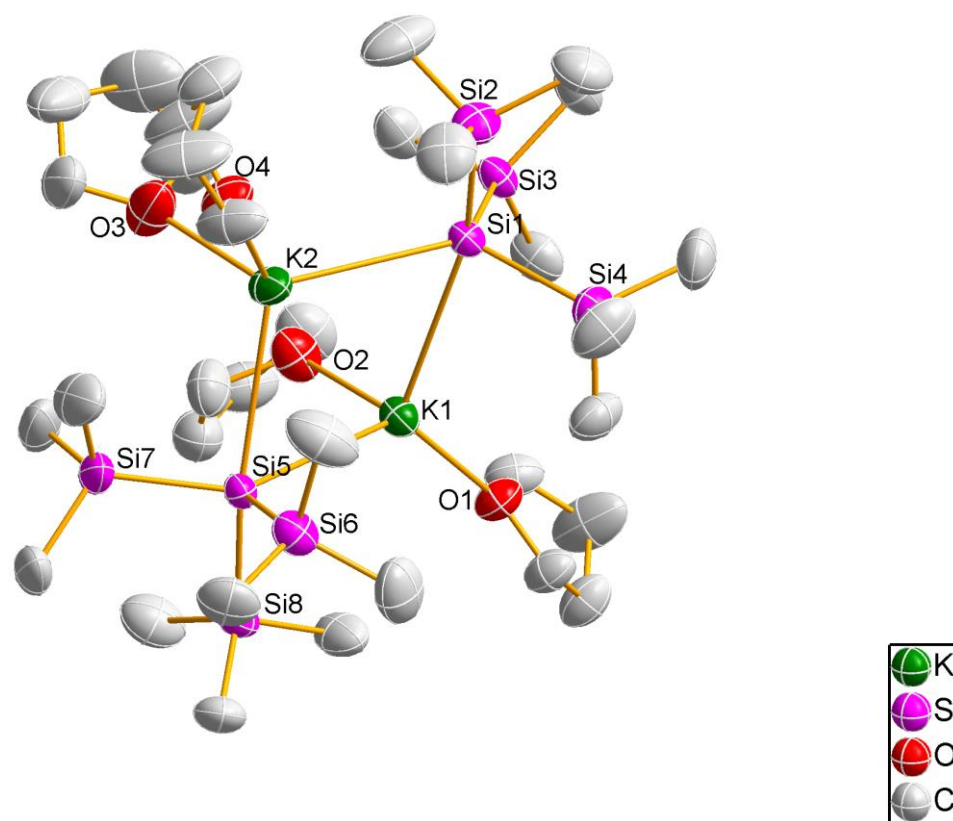
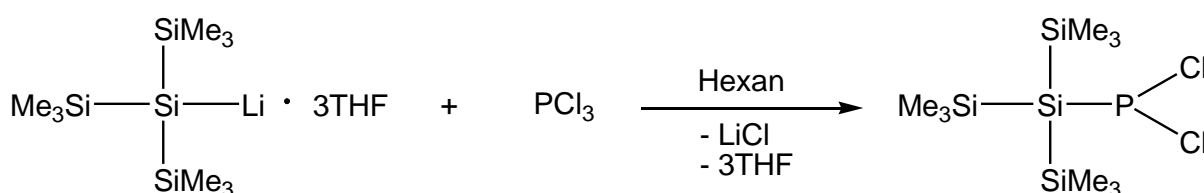


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**·2THF. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Das hergestellte Hyp–K kristallisiert als Dimer. An den K-Atomen koordinieren je zwei Moleküle THF. Die Verbindung **4** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Silizium ist verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die Winkel bei 90.0° liegen. K2 und Si8 stehen axial zueinander mit einem theoretischen Winkel von 180° , praktisch beträgt dieser Winkel nur 162.9° . K1, Si6 und Si7 bilden die äquatorialen Atome. Theoretisch sollten diese Atome alle in einer Ebene liegen und so einen Winkel von theoretisch 120° aufweisen, praktisch weichen aber die Werte der Winkel in der Struktur stark von diesem Richtwert ab. Die Winkel der Dreiecksfläche und den axialen Atomen müssten theoretisch alle 90° sein, das trifft aber nur in einem Fall zu, zwei Winkel sind annähernd 90° . Alle anderen Winkel weichen stark von dem Richtwert 90° ab, bei Si6–Si5–Si8 beträgt der Winkel 100.9° . Die Kohlenstoff–Silizium-Abstände liegen zwischen $1.884(5)$ und $1.887(5)$ Å und somit im Bereich für eine Einfachbindung. Der Silizium–Kalium-Abstand liegt zwischen $3.408(1)$ und $3.433(1)$ Å, er ist um etwa 0.3 Å größer als die Summe der Kovalenzradien, die Ursache dafür ist der Hyp-Rest am Si-Atom, was zu einer Weitung der Si–K-Bindung führt durch die Koordination der beiden THF-Moleküle an den Kalium-Atomen. Der Silizium–Silizium-Abstand liegt zwischen $2.330(2)$ und $2.334(2)$ Å, entspricht so fast der Summe Kovalenzradien, was auf eine Einfachbindung hinweist, und der Kalium–Sauerstoff-Abstand liegt zwischen $2.644(7)$ und $2.74(2)$ Å, genau im Bereich der Summe der Kovalenzradien. Der Torsionswinkel zwischen Si1–K2–Si2–K1 beträgt 19.11° (Abb. 1).

3.5 Hypersilyl–dichlorphosphan (5)

Hyp–PCl₂ wurde bisher von der Gruppe um K. Hassler^[13] hergestellt, konnte jedoch nicht isoliert, sondern nur im Gemisch mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden. A. H. Cowley und T. H. Newman versuchten ebenfalls Hyp–PCl₂ zu synthetisieren, erhielten aber bei der Umsetzung von in THF in situ generiertem Hyp–Li mit PCl₃ nur Hyp–Cl und P-Polymere.^[9] Um diese Nebenreaktion zurückzudrängen, wird Hyp–Li·3THF in *n*-Hexan gelöst und bei einer Temperatur von –80°C zum Phosphortrichlorid getropft (Schema 10). Das Phosphortrichlorid wird im Überschuss vorgelegt, um eine zweifach-Substitution und die Bildung von Hyp₂–PCl zu vermeiden. Um eine Eliminierung von Hyp–Cl während der Reaktion zurückzudrängen, wird bei –80°C gearbeitet. Die Triebkraft der Reaktion ist die freiwerdende Gitterenthalpie des entstehenden LiCl.



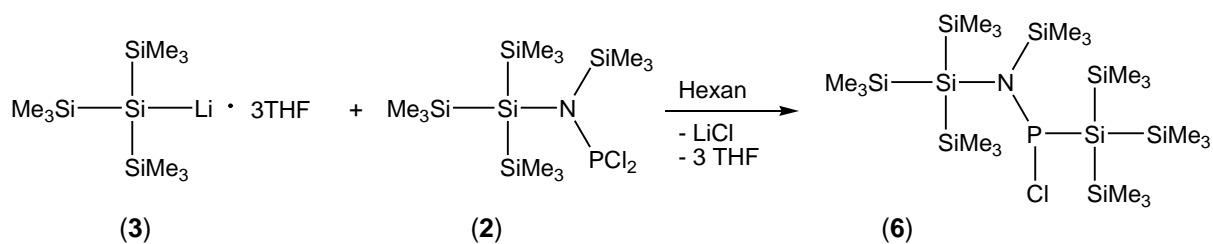
Schema 10. Darstellung von Hyp–PCl₂

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von *n*-Hexan als unpolares Lösungsmittel ist die vollständige Fällung des LiCl, welches so anschließend abfiltriert werden kann. Nach Abfiltrieren des LiCl-Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen leicht gelblichen sirupösen Rückstand, der laut NMR-Spektren im Wesentlichen aus zwei Produkten besteht: der Zielverbindung Hyp–PCl₂ und Hyp–Cl. Im ¹H-NMR-Spektrum sieht man neben dem Singulett bei 0.23 ppm für das Hyp–Cl auch ein Duplett bei 0.28 ppm. Das Duplett spricht für eine Trimethylsilylgruppe, die mit einem P-Atom koppelt. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung liegt das Signal für das Produkt bei einer chemischen Verschiebung von δ = 249.39 ppm. Weiterhin befindet sich ein Signal bei δ = 150.32 ppm, was einem entstandenen Nebenprodukt zugeordnet wird. Im ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum liegen die drei Trimethylsilylgruppen des Hyp-Restes bei einer chemischen Verschiebung von δ = –9.37 - –7.91 ppm, die Si-Atome der drei TMS-Gruppen koppeln jeweils über zwei Bindungen mit dem einzelnen P-Atom, die Kopplungskonstante liegt hier im Bereich von

28.85 Hz. Das Aufspaltungsmuster für dieses Multiplett besitzt die charakteristische 10-fach-Aufspaltung der 27 H-Atome. Das Duplett bei $\delta = -63.43 - -60.94$ ppm gehört zu dem zentralen Si-Atom des Hyp-Restes, aufgrund der Kopplung mit dem P-Atom und der Kopplung mit den H-Atomen wird das Duplett noch zusätzlich zu einem Multiplett aufgespalten. Die Kopplungskonstante für die P-Kopplung liegt im Bereich von 103 Hz, bei dieser Größenordnung kann davon ausgegangen werden, dass die Hyp-Gruppe direkt am Phosphor gebunden sein muss. Man kann sehr gut das Signal des Hyp-C bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -12.77 - -11.05$ ppm erkennen mit der charakteristischen 10-fach-Aufspaltung durch die 27 H-Atome. Es ist jedoch nicht gelungen, das Produkt zu kristallisieren bzw. durch Entfernung des Hyp-Cl zu isolieren. Das liegt an der sehr guten Löslichkeit des Hyp-PCl₂.

3.6 Darstellung von HypN(SiMe₃)-P(Cl)Hyp (6) aus (2) mit Hyp-Li

Da die Synthese des Hyp-PCl₂ nicht erfolgsversprechend war, sollte die Zielverbindung **6** nun durch Umsetzung des Phosphans **2** mit Hyp-Li synthetisiert werden. Aufgrund der Erfahrung mit der Verbindung **2** sollte die Reaktion bei tiefer Temperatur und in einem unpolaren Lösungsmittel durchgeführt werden. Aufgrund des unpolaren Charakters des Lösungsmittels wird die Bildung von Hyp-Cl während der Reaktion minimiert und die Stabilität des Produktes im Lösungsmittel erhöht. Das Hyp-Li·3THF wird in *n*-Hexan gelöst und bei -20°C langsam zu einer Lösung von Hyp-N(SiMe₃)PCl₂ in *n*-Hexan getropft (Schema 11). Eine noch tiefere Reaktionstemperatur kann nicht gewählt werden, weil dann die Löslichkeit von Hyp-Li und auch des Phosphans **2** zu gering sind. Es fällt LiCl aus und die Reaktionslösung wird sofort trüb. Die Reaktionslösung färbt sich schon nach wenigen Tropfen Hyp-Li·3THF erst gelb und dann tieforange.



Schema 11. Darstellung der Zielverbindung **6**

Der LiCl-Niederschlag ist sehr fein, deshalb empfiehlt es sich, die Lösung sehr langsam auf die Membran der Fritte zu geben, um ein Durchdringen des LiCl zu vermeiden. Nachdem das LiCl vollständig abfiltriert wurde, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Zurück bleibt eine ölige orange-braune Flüssigkeit. Beim Versuch der Kristallisation in *n*-Hexan bei -80°C konnten jedoch keine Kristalle des Produktes gewonnen werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieben die störenden Nebenprodukte im Rückstand. Anhand der NMR-Spektren ist zu sehen, dass neben dem Produkt auch Hyp-Cl in relativ großer Menge entstanden ist. Die Abtrennung des Chlorsilans gestaltet sich eher schwierig, da es sich ebenso wie Verbindung **6** sehr gut in *n*-Hexan, Toluol und weiteren organischen Lösungsmitteln löst. Damit entfällt die Möglichkeit der Aufreinigung wie bei Phosphan **2**. Im ^1H -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass neben dem Produkt bei $\delta = 0.41$ ppm und 0.44 ppm noch zwei weitere Verbindungen vorhanden sind. Dabei handelt es sich um Tetrakis(trimethylsilyl)silan bei $\delta = 0.27$ ppm und Hyp-Cl bei $\delta = 0.228$ ppm. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum liegt ein Hauptprodukt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 186.79$ ppm vor und acht Nebenprodukte, jedoch nur in geringen Mengen. Im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum ist das typische Signal der Trimethylsilylgruppe am Stickstoff zu erkennen, die chemische Verschiebung liegt im Bereich des Eduktes **2** bei $\delta = 12.2 - 13$ ppm. Es befinden sich weiterhin noch vier weitere Signale der Zielverbindung **6** im Spektrum, welche den beiden Hypersilyl-Gruppen zugeordnet werden. Zwei Signale weisen den typischen Charakter des Aufspaltungsmusters einer Trimethylsilylgruppe auf, sie werden daher den sechs Trimethylsilylgruppen der beiden Hyp-Gruppen zugeordnet. Die anderen zwei Signale bei $\delta = -65.3$ ppm und bei $\delta = -6.4$ ppm gehören zu den zentralen Si-Atomen der beiden Hyp-Gruppen. Diese Dupletts entstehen durch die Kopplung der Si-Atome mit dem einzelnen P-Atom. Die Aufspaltung dieser beiden Dupletts zu Multipletts liegt an der Si-H-Kopplung. Das Signal bei -65.3 ppm gehört zu der Hyp-Gruppe direkt am P-Atom wegen der großen

Kopplungskonstante, die im Bereich von 154 Hz liegt.

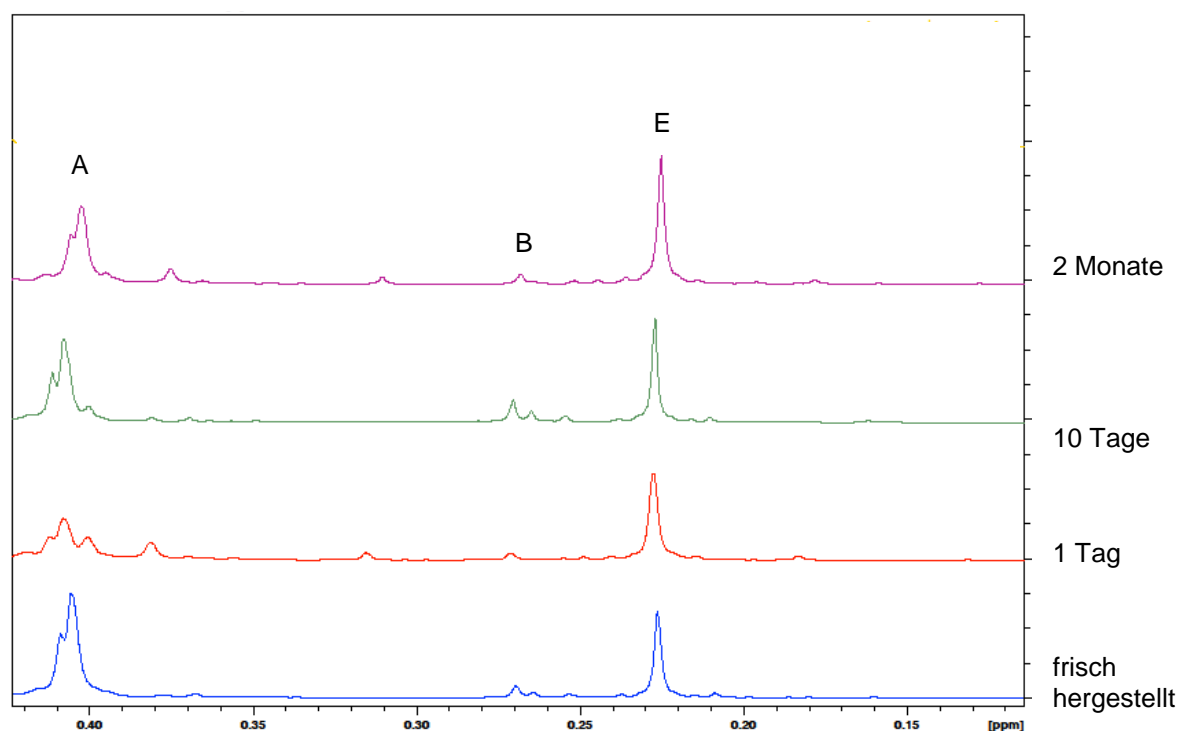


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren der Zielverbindung **6**

In Abbildung 2 sind die ^1H -NMR-Spektren von vier zeitlich auseinander liegenden Umsetzungen derselben Charge Edukt **2** mit Hyp–Li zu sehen. Das untere Spektrum ist das Produkt der zuerst durchgeführten Umsetzung. Das Signal A gehört zu den H-Atomen der beiden Hypersilylgruppen in der Zielverbindung **6**, Signal B gehört zum Tetrakis(trimethylsilyl)silan und Signal E gehört zum Hyp–Cl. Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Umsetzungen miteinander, ist zu erkennen, dass das Integral des Signals E bei $\delta = 0.228$ ppm von einer zur nächsten Umsetzung steigt, da bei den ersten vier Umsetzungen immer das gleiche Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ als Edukt verwendet wurde, konnte so festgestellt werden, dass das Edukt nach einiger Zeit immer mehr unter Hyp–Cl-Abspaltung zerfällt. Das Signal B mit der chemischen Verschiebung bei $\delta = 0.27$ ppm gehört zum Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Es ist weder ein stetiger Anstieg noch ein Abfall des Integrals zu erkennen, d.h. es wird bei der Reaktion nicht gebildet und stammt mit großer Sicherheit aus dem Hyp–Li·3THF. Es ist also wichtig, bei jeder neuen Umsetzung immer frisches Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ zu verwenden, um den Anteil des Chlorsilans schon vor der Reaktion so gering wie möglich zu halten.

Zusätzlich von dem im Ausgangsstoff enthaltenen Hyp-Cl wird auf alle Fälle auch während der Reaktion zusätzliches Hyp-Cl gebildet. Leider ist es bisher nicht möglich, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von dem gewünschten Produkt zu erhalten. Trotz vieler Versuche in unterschiedlichsten Lösungsmitteln hat die Kristallisation keinen Erfolg. Verwendet werden als Lösungsmittel *n*-Hexan, Toluol, Pentan, Diethylether und Dichlormethan. Es wurden jeweils 5 mL Lösungsmittel auf 0.5 mmol Substanz gegeben und bei einer Temperatur von -80°C kühl gelagert zum Kristallisieren. Weitere Versuche mittels Diffusion eines Lösungsmittels in ein anderes schlagen auch fehl. Aufgrund der zwei Hypersilylreste und einer Trimethylsilylgruppe ist die Verbindung sehr gut abgeschirmt und löst sich vollständig in allen unpolaren Lösungsmitteln. Aber auch in polaren Lösungsmitteln wie THF, Diethylether, Dichlormethan und Toluol löst sich das Produkt sehr gut und hat damit ähnliche Lösungseigenschaften wie $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ und Hyp-Cl. Durch die thermodynamische Instabilität des Produktes können die Nebenprodukte nicht durch Sublimation entfernt werden. Da eine Isolierung der entstandenen Zielverbindung in reiner Form nicht gelang, sollen nun die Reaktionsbedingungen geändert werden.

Auch wenn THF anfangs als Lösungsmittel nicht geeignet erschien, soll zumindest untersucht werden, wie die Reaktion hier abläuft. Die Reaktion wurde ganz analog zur Umsetzung in *n*-Hexan durchgeführt. Der erhaltene Rückstand wird wieder mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Das Verhältnis der Integrale der Signale des Produktes und den Integralen der Signale der Nebenprodukte ist sehr stark zu der Seite der Nebenprodukte verschoben (Abbildung 3). Bei $\delta = 0.24$ ppm erscheint das Signal für ein weiteres Nebenprodukt, welches noch nicht identifiziert werden konnte.

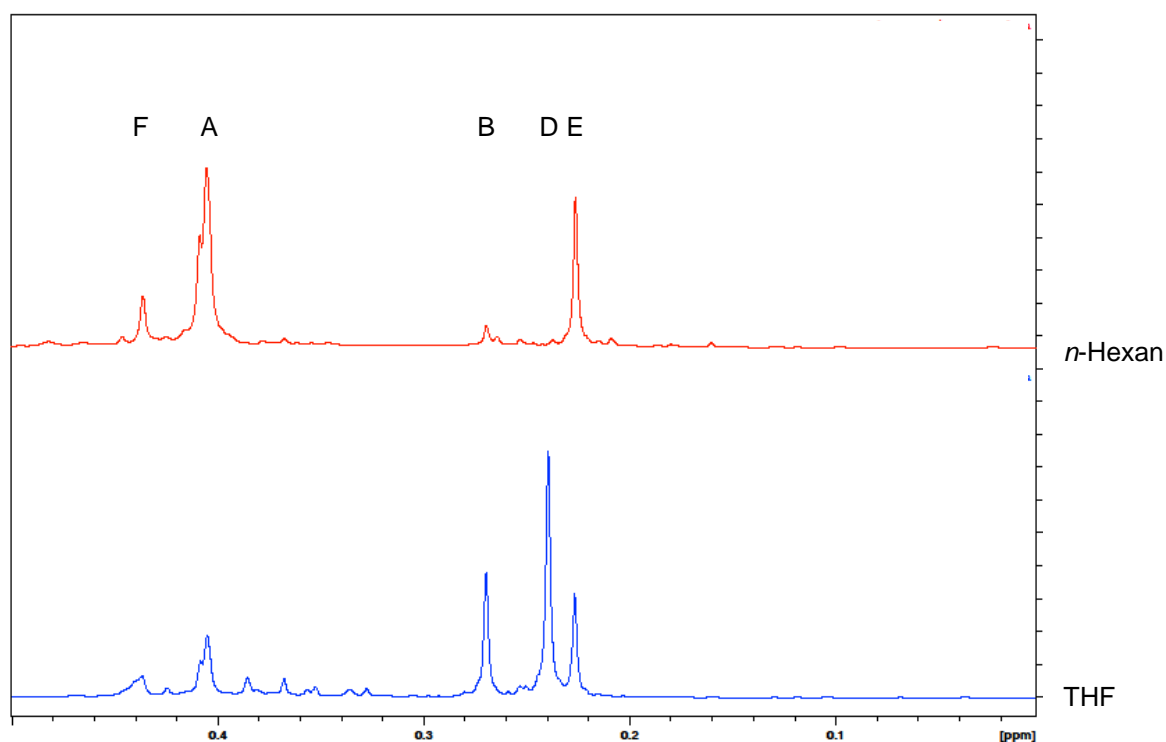


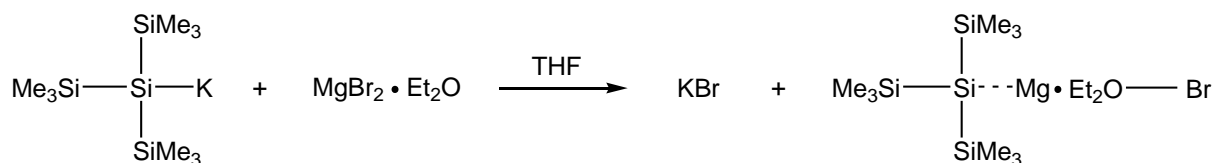
Abbildung 3. ¹H-NMR-Spektren der Zielverbindung **6**, oben = Umsetzung in *n*-Hexan, unten = Umsetzung in THF

Die Reaktion mit Hyp–Li in einem polareren Lösungsmittel wie THF durchzuführen, hat sich somit als unpraktisch herausgestellt.

3.7 Darstellung von HypN(SiMe₃)–P(Cl)Hyp (**6**) aus (**2**) und HypMgBr

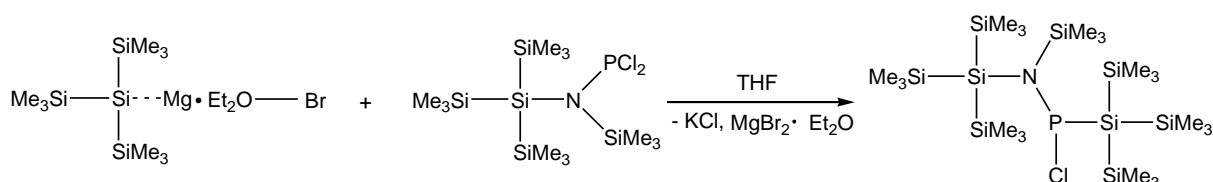
Auf dem in 3.6 beschriebenen Syntheseweg konnte zwar das gewünschte Produkt dargestellt werden, es war aber nicht möglich, es zu isolieren. 2004 stellte die Gruppe von C. Marschner fest, dass sie beim Versuch, HypP(Cl)–NEt₂ herzustellen, bessere Ausbeuten erlangten, wenn sie das Hyp–K vorher in HypMgBr umwandeln.^[11] Diese Reaktionsführung sollte nun auf die Darstellung von **6** übertragen werden. Hyp–K wurde zusammen mit MgBr₂·Et₂O in THF gelöst und 15 Minuten gerührt. Dabei kommt es zur Fällung von KBr und die Lösung färbt sich milchig weiß. Durch die Verwendung von THF als Lösungsmittel löst sich das Hyp–K sehr gut. Die freien Elektronenpaare am Sauerstoff des THF koordinieren am K⁺-Ion, wodurch die Transmetallierungsreaktion stattfinden kann. Die Bildung von KBr stellt sicher

die Triebkraft für diese Reaktion dar (Schema 12).^[11]



Schema 12. Bildung von HypMgBr

Die gesamte Lösung mit Niederschlag wurde mittels einer Spritze bei Raumtemperatur zu dem in THF gelösten Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ getropft. Die Reaktionslösung färbte sich von gelb nach orange. Sie wird trüb aufgrund der Fällung von KCl und MgBr₂ (Schema 13).



Schema 13. Zweite Teilreaktion der Darstellung des Produktes 6

Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Pentan gelöst, um in dem unpolaren Lösungsmittel alle Salze vollständig zu fällen. Anschließend werden die ausgefallenen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel wird zur Hälfte vom Filtrat entfernt. Die eingeeengte Lösung wurde zum Kristallisieren bei –80°C in den Gefrierschrank gestellt. Dieser Versuch blieb ohne Erfolg, deshalb wurde das gesamte Lösungsmittel vom Rohprodukt entfernt. Zurück blieb ein tief orangefarbener Feststoff. Es wurden ¹H-, ³¹P- und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren angefertigt. Im ¹H-NMR-Spektrum sieht man neben den zwei Signalen des Produktes, den beiden Hypersilyl-Resten bei einer chemischen Verschiebung von δ = 0.41 ppm und der Trimethylsilylgruppe bei δ = 0.44 ppm noch vier weitere Signale, die zu höheren Wellenzahlen verschoben sind und im typischen Bereich für eine Trimethylsilylgruppe an einem C-Atom oder Si-Atom liegen. Das Spektrum ist in Abbildung 4 dargestellt.

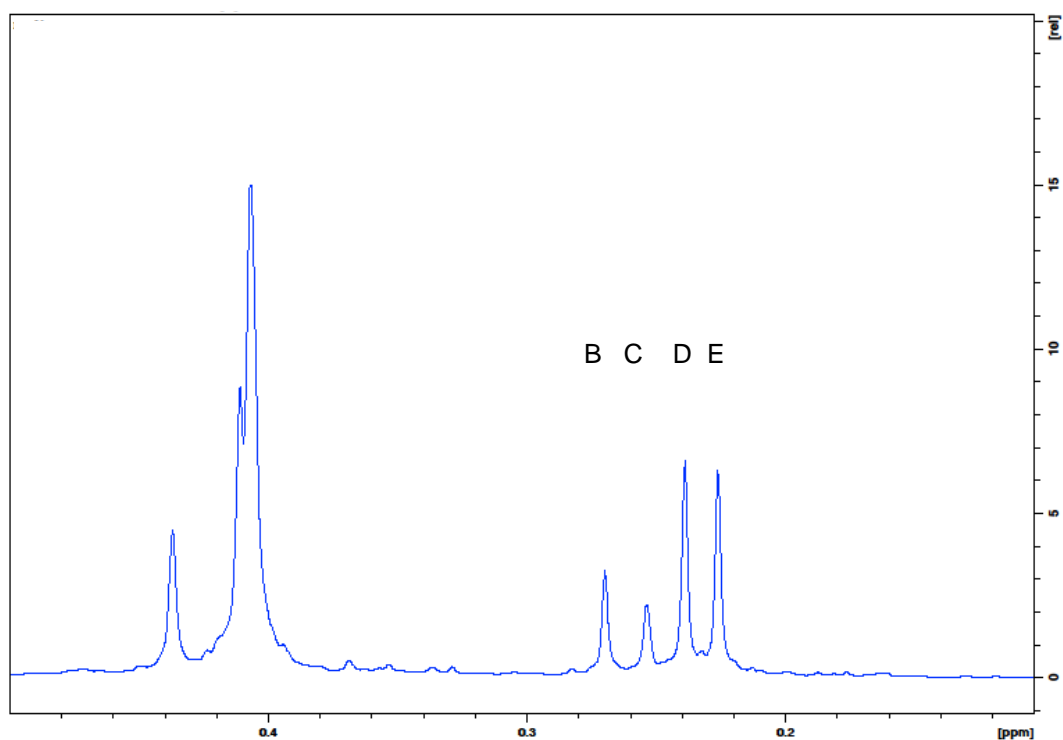


Abbildung 4. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von Hyp–K mit $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und dem Hyp–N(SiMe_3) PCl_2

Das Signal B bei $\delta = 0.27$ ppm gehört zum Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Signal C bei $\delta = 0.25$ ppm wird Hyp–Br als weiterem Nebenprodukt zugeordnet. Hyp–Br entsteht in Folge eines Cl–Br-Austausches mit dem MgBr_2 . Eine solche Halogenaustauschreaktion hat auch die Gruppe von C. Marschner bei ihren Umsetzungen beobachtet.^[11] Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.22$ ppm liegt das Signal E vom Hyp–Cl. Das Signal C bei $\delta = 0.24$ ppm konnte bis jetzt nicht zugeordnet werden. Die Verschiebung entspricht der des Hauptproduktes bei der Umsetzung von Verbindung **2** mit Hyp–Li in THF. Anhand der Vergleichsspektren kann ausgeschlossen werden, dass noch Hyp–K vorhanden ist, die Reaktion verlief vollständig. Das ^{29}Si -INEPT-Spektrum zeigt alle Signale aus dem in Abschnitt 3.6 diskutierten Spektrum aus der Umsetzung von Phosphan **2** mit Hyp–Li. Durch Vergleich mit einem ^{29}Si -INEPT-Spektrum von Hyp–Br können die beiden Multipletts bei -12.63 ppm (Me_3Si) und -23.89 ppm (zentrales Si) dem Hyp–Br zugeordnet werden. Das Multiplett bei -11.77 ppm (Me_3Si von Hyp–Cl) ist durch ein weiteres Multiplett mit typischem Trimethylsilylmuster überlagert und kann demzufolge der Verbindung von Signal C im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Singulett bei 186 ppm für Verbindung **6** neben einigen kleinen Verunreinigungen zu sehen. Eine Normierung

aller Integrale ergibt über 90 % für dieses Signal. Somit kann die Verbindung zu Signal C im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Phosphor enthalten. Die ausgefallenen Salze wird vollständig abfiltriert.

Da KCl eine geringere Löslichkeit besitzt als KBr, fällt bei der Zugabe der ersten Lösung zu der Reaktionslösung KCl aus, und das $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ liegt wieder unverbraucht in der Lösung vor. Tetrakis(trimethylsilyl)silan wird bei der Reaktion nicht gebildet, der Anteil entspricht der im Hyp-K enthaltenen Menge. Es ist bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, Kristalle von dem gewünschten Produkt zu erhalten bzw. das Reaktionsprodukt von den Nebenprodukten zu isolieren. Die Probleme sind die gleichen wie bei der Umsetzung unter 3.6. Durch die thermodynamische Instabilität des Produktes kann das Tetrakis(trimethylsilyl)silan nicht durch Sublimation abgetrennt werden. Das Chlorsilan und das Bromsilan besitzen sehr ähnliche Lösungseigenschaften wie das gewünschte Produkt und können nicht abfiltriert werden.

Es wird versucht das Produkt in den verschiedensten Lösungsmitteln zu kristallisieren wie z.B. Fluorbenzol, Triethylamin, Aceton, Toluol, Pentan und Benzol. Es entstehen jedoch keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle der Zielverbindung.

Bei der Umsetzung von Phosphan **2** mit HypMgBr wurde weniger Hyp-Cl als Nebenprodukt erhalten als bei der Umsetzung mit Hyp-Li, dafür bekommt man aber zwei zusätzliche Nebenprodukte. Deshalb sollte nun noch untersucht werden, wie die Reaktion abläuft, wenn Hyp-K ohne den Zusatz von $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ eingesetzt wird. Dazu wurde eine Lösung von Hyp-K in THF gelöst und zu einer Lösung von Phosphan **2** in THF getropft. Die Farbe der Reaktionslösung blieb gelb und veränderte sich nicht zu orange. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb das Produkt als ölige Flüssigkeit im Kolben, nach ungefähr einer Stunde begann das Produkt fest zu werden. Der entstandene Feststoff wurde in Pentan gelöst und bei -80°C zum Kristallisieren in den Gefrierschrank gestellt. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist zu erkennen, dass sich wieder Verbindung **6** gebildet hat. Jedoch befinden sich im Spektrum nur die Signale für Tetrakis(trimethylsilyl)silan und Hyp-Cl. Das Spektrum ähnelt eher dem des Produktes aus der Umsetzung mit Hyp-Li. Jedoch ist der Anteil an Hyp-Cl etwas höher als bei der Umsetzung mit Hyp-Li.

In Abbildung 5 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte aus der Umsetzung mit den unterschiedlichen Hypersilyl-Metall-Verbindungen gegenübergestellt. Der wesentlich höhere Anteil an Hyp-Cl bei der Umsetzung mit Hyp-Li bzw. Hyp-K könnte ein Indiz dafür sein, dass ein Metall-Halogen-Austausch eine Ursache für die Chlorsilanbildung ist. Allerdings bleibt die Frage, warum keine weitere P-haltige Verbindung im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zu sehen

ist. Aber unabhängig davon, wie das Hyp–Cl entsteht, muss noch ein zweites P-haltiges Produkt vorhanden sein. Im Falle der Entstehung von Oligomeren könnten diese zusammen mit den Metallhalogeniden ausfallen und abfiltriert worden sein. Somit müsste dieser Rückstand noch näher untersucht werden.

Legende der NMR-Spektren: Verbindung B = Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Verbindung C = unbekannt, Verbindung D = Hyp–Br und Verbindung E = Hyp–Cl.

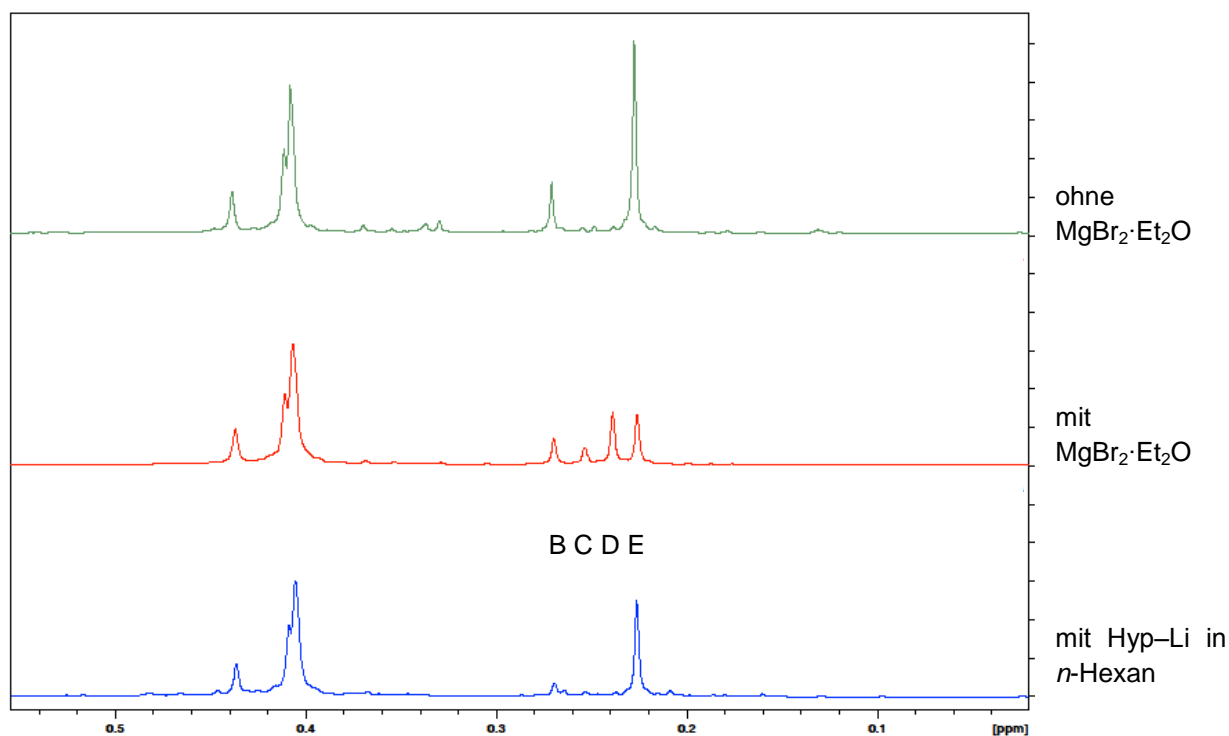


Abbildung 5. ¹H-NMR-Spektren der Zielverbindung HypN(SiMe₃)–P(Cl)Hyp, oben Umsetzung ohne MgBr₂·Et₂O, mittleres Spektrum Umsetzung von Hyp–K mit MgBr₂·Et₂O und unteres Spektrum Umsetzung mit Hyp–Li (Produkt 6)

Es wurde anschließend versucht das Produkt zu reinigen, indem es drei Mal mit etwas Acetonitril gewaschen wurde. Der Überstand wurde abgenommen und in einen separaten Kolben gefüllt. Das Lösungsmittel wurde vom Produkt entfernt und das Produkt wurde in etwas Toluol gelöst. Über einen zweiten Kolben wurde mittels Knie versucht, Acetonitril eindiffundieren zu lassen um das Produkt in Toluol zu kristallisieren. Dieser Versuch musste nach zweieinhalb Wochen abgebrochen werden und führte leider zu keinem Ergebnis. Es war auf diesem Wege auch nicht möglich, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.

Das Lösungsmittel wird vom Überstand entfernt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Lösungsmittels

ist zu sehen, dass sich Tetrakis(trimethylsilyl)silan und das Hyp-Cl in der Lösung befinden neben einem sehr geringen Signal der Zielverbindung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes im Kolben nach der Entfernung des Lösungsmittels, welcher ausschließlich nur noch das Produkt Hyp-N(SiMe₃)-P(Cl)Hyp enthalten soll, ist zu sehen, dass neben den zwei Signalen A und F, die zu der Zielverbindung gehören, noch die Signale B und E enthalten sind. Das Signal B gehört zum Tetrakis(trimethylsilyl)silan und das Signal E gehört zum Hyp-Cl. Im unteren Spektrum der Abbildung 6 ist die Zielverbindung direkt nach der Synthese abgebildet, darüber befindet sich das Spektrum des Rückstandes nach der Reinigung mit Acetonitril und dem Versuch der Kristallisation. Das Verhältnis zwischen Produkt und Zielverbindung hat sich vom unteren im Vergleich zum oberen Spektrum auf die Seite des Produktes verschoben. Während nach der Synthese 3.7 etwas mehr Hyp-Cl als Produkt enthalten war, kann man erkennen, das nach der Reinigung mit Acetonitril das Verhältnis des Hyp-Cl zur Zielverbindung nur noch 1:3 beträgt. An dem Werte für Tertakis(trimethylsilyl)silan hat sich nicht verändert. Die Reinigung der Zielverbindung vom Hyp-Cl durch die Verwendung von Acetonitril scheint erfolgreich zu sein (Abb. 6).

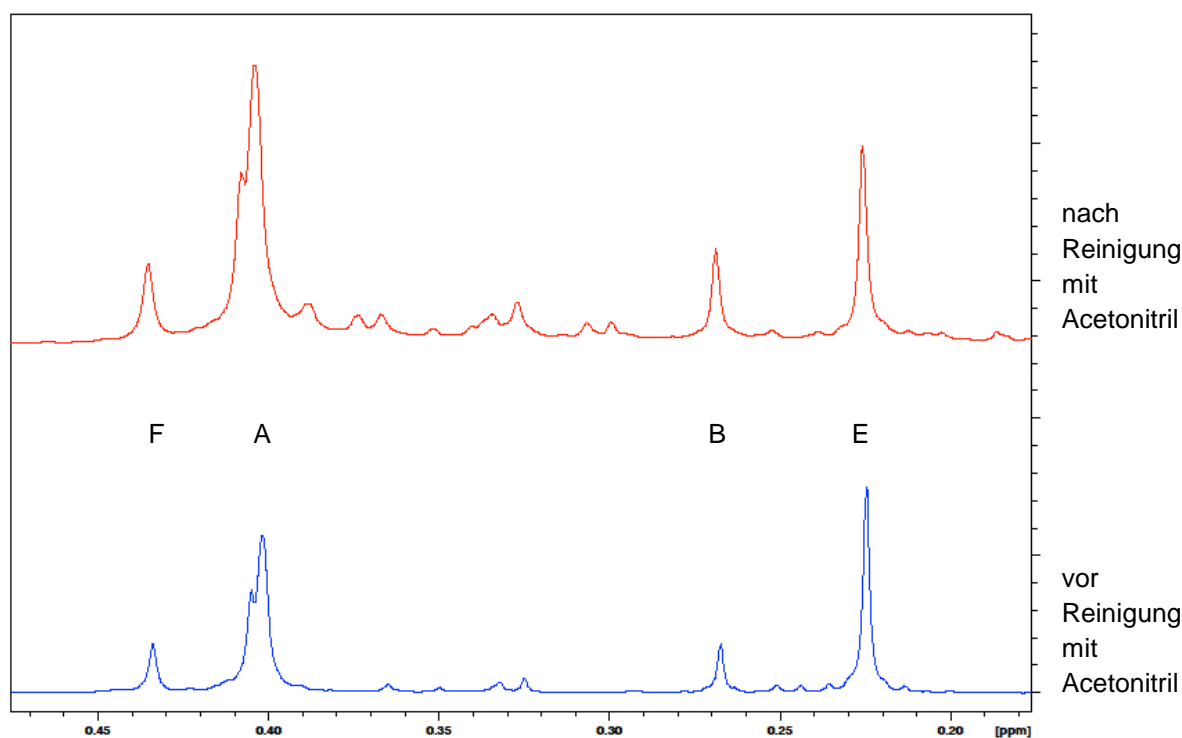


Abbildung 6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Zielverbindung **6** ohne HypMgBr, oben Zielverbindung nach Reinigung mit Acetonitril und unten Zielverbindung direkt nach der Umsetzung

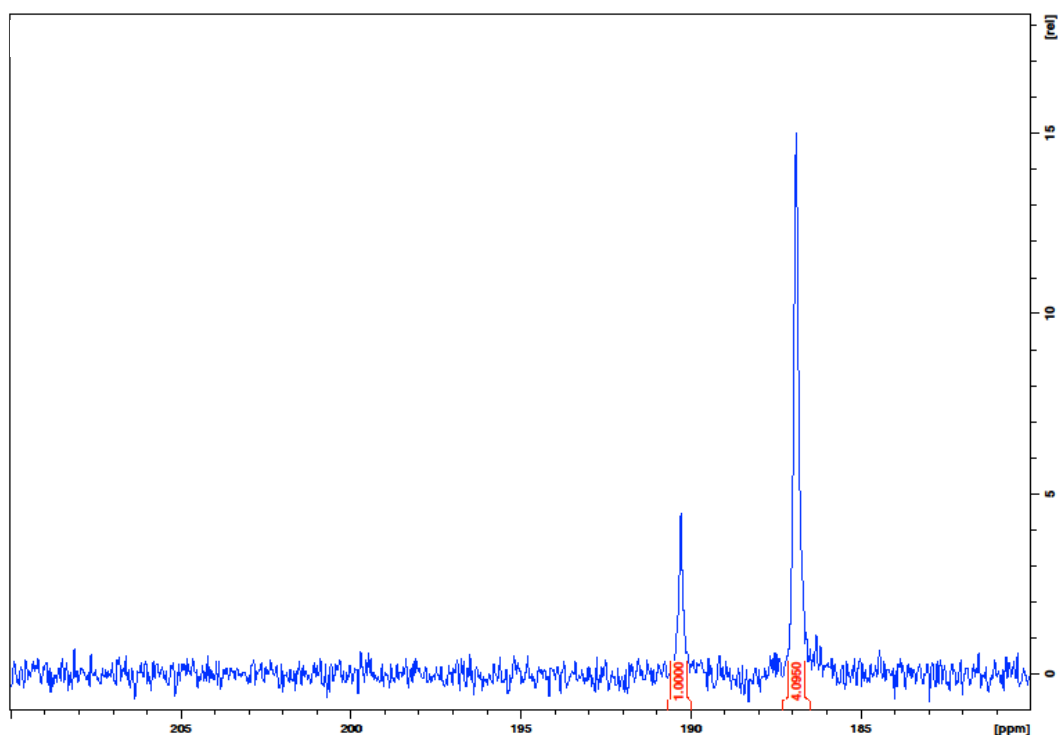


Abbildung 7. ^{31}P -NMR-Spektrum der Zielverbindung **6** in Acetonitril

In dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung Hyp–N(SiMe₃)–P(Cl)Hyp gelöst in Acetonitril (Abb. 7) kann man sehr gut sehen, dass sich neben dem Signal des Produktes bei $\delta = 186.8$ ppm noch ein weiteres, zu tieferen Wellenzahlen verschobenes Signal bei $\delta = 190.3$ ppm befindet. Die Reinigung des Produktes in Acetonitril ist grundsätzlich möglich und entfernt fast zu 100 % alle vier Nebenprodukte aus dem ^1H -NMR-Spektrum. Aber in ^{31}P -NMR-Spektrum ist zu sehen, dass eine neue Verbindung entstanden ist. Weitere Untersuchungen zu diesem Versuch konnten bis jetzt aus zeitlichen Gründen nicht mehr unternommen werden.

3.8 Hypersilyl-*isopropylsilan* (**8**)

Da es aufgrund der sehr guten Lösungs- und schlechten Kristallisationseigenschaften der Zielverbindung Hyp–N(SiMe₃)–P(Cl)Hyp bisher nicht gelang, diese in reiner Form zu erhalten, entstand die Überlegung, ob durch Variierung des Silylrestes am Phosphor die Eigenschaften verändert werden können. Als Modellverbindung wurde der *Isopropyl*–

bis(trimethylsilyl)silyl-Rest gewählt, weil dessen Darstellung bekannt ist.^[23] Dazu wurde zuerst das *Isopropyl*-Hyp nach einer Vorschrift von C. Marschner et al.^[23] hergestellt. Eine Hyp-K/Toluol-Lösung wird bei einer Temperatur von -70°C zu einer Lösung von 2-Chlorpropan in Toluol getropft. Die Bindung zwischen dem zentralen Silizium und dem Kalium wird aufgrund der zwei koordinierenden THF-Moleküle am Kalium polarisiert. Die Ladung des positiven K^+ -Ions wird durch die koordinierenden THF-Moleküle und das Toluol stabilisiert. Die Bindung zwischen der *Isopropyl*gruppe und dem Chloratom im 2-Chlorpropan ist ebenfalls polarisiert, wodurch eine heterolytische Spaltung dieser Bindung erfolgen kann. Dabei fällt in der Reaktionslösung KCl als feiner weißer Niederschlag aus und der negativ geladene Hypersilyl-Rest bindet sich an die positiv geladene *Isopropyl*gruppe. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Salzfällung. Als Konkurrenzreaktion gilt die Bildung von Hyp-Cl, als Ergebnis eines Metall-Halogen austausches, welcher bei tieferen Temperaturen als bevorzugt stattfinden soll. Insofern ist es eigentlich ungünstig, dass diese Reaktion bei einer Temperatur von -70°C abläuft, jedoch überwiegt aufgrund der Salzbildung der Austausch des Kalium gegen die *Isopropyl*gruppe und man erhält Verbindung **8** in guter Ausbeute, weshalb es keinen Grund gab, die Reaktionsbedingungen zu ändern.

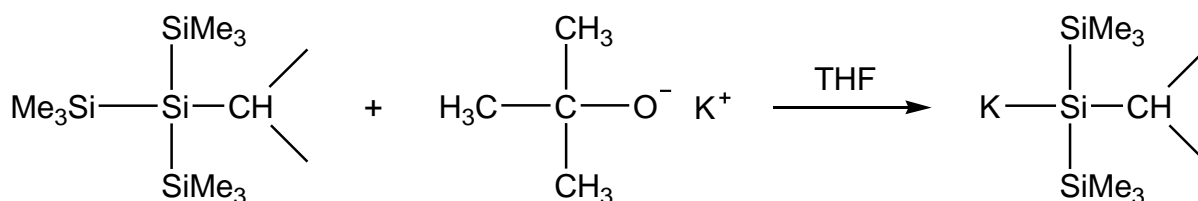
Da die Verbindung **8** luft- und wasserstabil ist, kann der Reaktionsansatz wässrig aufgearbeitet werden, womit man dann das KCl auf einfache Art und Weise vollständig entfernen kann. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Für die Isolierung eines kristallinen Produktes ist es wichtig, dass Lösungsmittelreste bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar vollständig entfernt werden.

Laut Vorschrift [23] sollte eine destillative Reinigung des Produktes erfolgen. Das gestaltete sich etwas schwierig, weshalb auf die Aufarbeitungsmethode für Tetrakis(trimethylsilyl)silan zurückgegriffen und zum Rohprodukt Ethanol gegeben wird. Aus Ethanol können auch Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden, die Ergebnisse liegen zum Zeitpunkt des Schreibens der Arbeit noch nicht vor.

Das Produkt kristallisiert in Ethanol bei Raumtemperatur, es entstehen feine farblose Kristalle in einer Ausbeute von 60 %.

3.9 Isopropylbis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (9)

Nun sollte als nächstes die Silyl-Kalium-Verbindung für die Umsetzung mit dem Phosphan **2** hergestellt werden. Nach der Vorschrift von C. Marschner et al.^[23] wurde das Hyp-*i*Pr zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat in einen Kolben gegeben, in THF gelöst und bei Raumtemperatur 48 h gerührt (Schema 14). THF koordiniert mit den zwei freien Elektronenpaaren am Kalium. Das negativ geladene Sauerstoffion vom KO*t*Bu polarisiert die Si-Si-Bindung und verursacht eine heterolytische Bindungsspaltung des Hyp-*i*-Pr. Auch hier erfolgte die Spaltung einheitlich und es entsteht kein Me₃SiK.^[23] Das *tert*-Butoxytrimethylsilan wird als Nebenprodukt zusammen mit dem Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.



Schema 14. Darstellung von K[Si(SiMe₃)₂(*i*-Pr)]^[23]

Die Reaktionslösung färbt sich anfangs gelb-orange, nach etwa einer Stunde ist die Lösung leicht grau. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels liegt das Produkt als ölig braune Flüssigkeit im Kolben vor. Zur Reinigung und Kristallisation wird das Produkt in Toluol gelöst und bei -80°C in den Gefrierschrank gestellt. Es werden leicht gelbliche Kristalle in einer Ausbeute von 30 % erhalten. Das Reaktionsprodukt ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich, es wird in der Drybox abgefüllt und aufbewahrt.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben dem Signal für das Produkt noch zwei weitere Signale zu sehen. Bei dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ = 0.27 ppm handelt es sich um nicht vollständig umgesetztes Tetrakis(trimethylsilyl)silan aus der Darstellung vom Hyp-K. Das zweite Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ = 0.25 ppm kann dem Edukt zugeordnet werden, dabei handelt es sich um das Signal der Hyp-Gruppe vom Hyp-*i* Pr. Die Reaktion verläuft also nicht vollständig trotz längeren Rührens.

Warum die Spaltung auch bei einer Wiederholung des Versuches nicht vollständig ablief,

obwohl die Reaktionsbedingungen exakt nach der Beschreibung in [23] eingehalten wurden, kann zu diesem Zeitpunkt nicht gesagt werden. Von einer Umsetzung des Gemisches mit Phosphan **2** wurde abgesehen, da es aus der Erfahrung der Umsetzung mit Hyp–K nicht sinnvoll erschien, schon als Edukt ein Gemisch einzusetzen.

3.10 Kristallisationsversuche von Hyp–N(SiMe₃)–P(Cl)Hyp (**6**)

Anfangs wurde versucht, die Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln zu lösen und die Löslichkeit so zu verringern, dass bei einer tieferen Temperatur das Produkt kristallisiert. Als Lösungsmittel dienten dabei Toluol, Fluorbenzol, Aceton, THF, Diethylether, Dichlormethan, Triethylamin, Pentan und Hexan. Das Produkt löste sich in allen eben aufgezählten Lösungsmitteln. Zuerst wurden die jeweiligen Proben in einen –40°C kalten Gefrierschrank gestellt zum Kristallisieren. Als diese Versuche ohne Erfolg blieben, wurde die Löslichkeit noch weiter verringert, indem auch die Temperatur erniedrigt wurde. Zu diesem Zweck wurden die Proben in einen –80°C kalten Gefrierschrank gelagert. Jedoch blieben diese Versuche ebenfalls erfolglos.

Weiterhin wurde versucht, durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei einem geringen Argonstrom das Volumen so zu verringern, dass das Produkt kristallisiert. Es wurden dabei zwei Lösungsmittel getestet, Benzol und Toluol. Dieser Versuch dauerte ca. eine Woche und führte zu keinem Ergebnis, es wurden keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle der Zielverbindung erhalten.

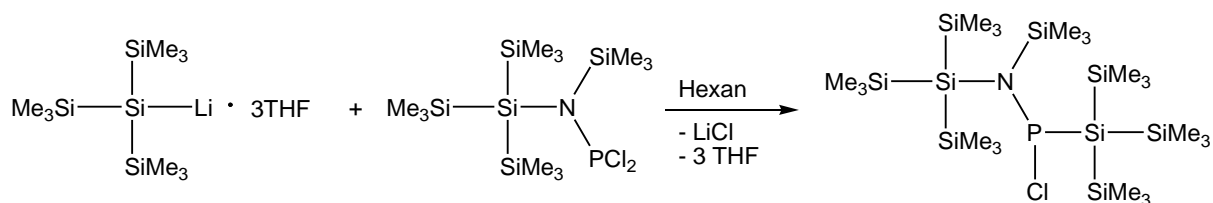
Die Diffusion eines leichter flüchtigen Lösungsmittels in ein anderes diene als dritter Versuch. Das Produkt wurde in einem schwerer flüchtigen Lösungsmittel gelöst, in diesem Fall Toluol oder Benzol, und über ein Glasknie wurde dieser Kolben mit einem zweiten verbunden, der ein leichter flüchtiges Lösungsmittel enthielt, z.B. Hexan. Das leichter flüchtige Lösungsmittel sollte in das schwerer flüchtige eindiffundieren und die Löslichkeit des Produktes verringern und zur Bildung von Kristallen führen. Da die Zielverbindung in fast allen Lösungsmitteln löslich ist, führte auch dieser Versuch zu keinem Ergebnis. Als bemerkt wurde, dass Acetonitril ein Lösungsmittel ist, worin sich Verbindung **6** nicht löst, wurde der zweite Kolben mit einer geringen Menge an Acetonitril gefüllt, um eine Diffusion in das Toluol zu veranlassen und so das Produkt zu kristallisieren. Dieser letzte Versuch dauerte ungefähr zweieinhalb Wochen an bis er schließlich erfolglos abgebrochen werden

musste. Es war nicht möglich, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zielverbindugn **6** in der Zeit meiner Arbeit zu erhalten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der Tatsache, dass bis jetzt noch kein Chlorphosphan mit dem sterisch anspruchsvollen Hyp-Rest am Phosphor isoliert werden konnte und andererseits bekannt ist, dass Aminosubstituenten am Phosphor silylierte Chlorphosphate stabilisieren, entstand die Idee der Darstellung einer solchen Verbindung auf der Basis der in unserem Arbeitskreis synthetisierten Verbindung $\text{Hyp}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{PCl}_2$. Es wird in dieser Arbeit auf zwei grundsätzlich unterschiedliche Synthesewege eingegangen. Es diente dafür die von und modifizierte Vorschrift^[8], die Umsetzung des $\text{Hyp}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{PCl}_2$ mit $\text{Hyp}-\text{Li}$ in *n*-Hexan bei tiefer Temperatur, und die modifizierte Vorschrift^[11], die Umsetzung des $\text{Hyp}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{PCl}_2$ mit HypMgBr in THF bei Raumtemperatur, als Analogie. Als variable Parameter galten dabei Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und die verwendeten Edukte. Zunächst wurde versucht, $\text{Hyp}-\text{PCl}_2$ zu synthetisieren. Durch Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels und tiefer Temperaturen ist es auch gelungen, die Verbindung herzustellen und die Bildung von $\text{Hyp}-\text{Cl}$ stark zurückzudrängen, jedoch konnte die Verbindung aufgrund sehr ähnlicher Lösungseigenschaften nicht vom Nebenprodukt getrennt werden.

Da die Synthese des $\text{Hyp}-\text{PCl}_2$ nicht erfolgsversprechend war, wird als nächstes die Möglichkeit der Synthese der Zielverbindung durch Umsetzung von $\text{Hyp}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{PCl}_2$ mit $\text{Hyp}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{MgBr}$) untersucht (Schema 15). Zu den Versuchen der Synthese des gewünschten Produktes $\text{Hyp}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Cl})-\text{Hyp}$ kann gesagt werden, dass die Synthese erfolgreich war, das Produkt lag in Lösung vor. Die ^1H -, ^{29}Si -INEPT- und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen deutlich die Signale des Produktes an.



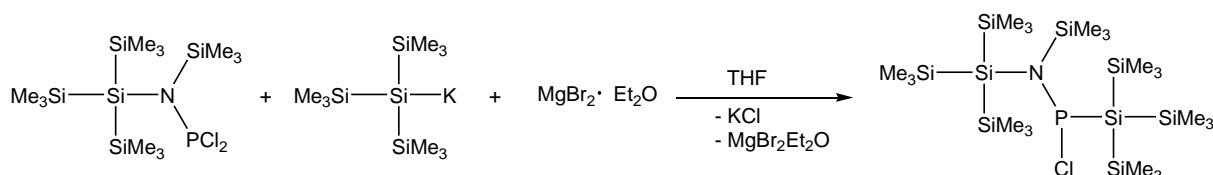
Schema 15. Erste Umsetzung des Phosphans **2** mit $\text{Hyp}-\text{Li}$ in *n*-Hexan bei tiefer Temperatur

Beim ersten Versuch der Umsetzung mit $\text{Hyp}-\text{Li}$ in *n*-Hexan bei tiefer Temperatur treten neben dem Produkt noch zwei weitere Substanzen auf im ^1H -NMR-Spektrum, dabei handelt es sich um Tetrakis(trimethylsilyl)silan und $\text{Hyp}-\text{Cl}$. Die Abtrennung dieser Nebenprodukte

ist nicht gelungen. Es war nicht möglich das Produkt zu isolieren und anschließend zu kristallisieren.

Beim zweiten Versuch dieser Umsetzung wurden das Lösungsmittel und die Temperatur variiert. Die Reaktion fand mit Hyp–Li in THF bei Raumtemperatur statt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Integrale der Produktsignale im Vergleich zu den entstandenen Nebenprodukten Tetrakis(trimethylsilyl)silan und Hyp–Cl klein, das Produkt konnte nicht isoliert werden.

Bei der nächsten Variante wurde Hyp–K mit $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in THF gelöst und bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 16).



Schema 16. Zweite Umsetzung des Phosphans **2** mit HypMgBr in THF bei Raumtemperatur

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Signale der Zielverbindung zu erkennen. Das Produkt wurde als Feststoff erhalten, jedoch im Gemisch. Bei dieser zweiten Umsetzung entstanden vier Nebenprodukte, neben Hyp–Cl und Tetrakis(trimethylsilyl)silan enthielt das Produkt weiterhin Hyp–Br und eine nicht identifizierte Substanz. Aber obwohl mehr Nebenprodukte enthalten sind, hat sich das Verhältnis zwischen Produkt und Nebenprodukten gegenüber der Umsetzung mit Hyp–Li zu Gunsten der Zielverbindung verschoben.

Als weitere Variante dieser Reaktion wurde kein $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ verwendet, sondern direkt Hyp–K mit $\text{Hyp}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-PCl}_2$ eingesetzt, um das Entstehen vom Hyp–Br zu vermeiden.

Die Anzahl der Nebenprodukte verringerte sich dabei wieder auf zwei, Tetrakis(trimethylsilyl)silan und Hyp–Cl.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist es nicht gelungen, von dem gewünschten Produkt Hyp–N(SiMe_3)–P(Cl)–Hyp für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten und die Struktur zu untersuchen. Bei der Umsetzung mit Hyp–K ist die Verwendung eines polaren Lösungsmittels zu empfehlen, wie THF oder Toluol, während beim Einsatz von Hyp–Li unpolare Lösungsmittel wie *n*-Hexan besser geeignet sind.

Allgemein kann gesagt werden, dass bei der Umsetzung mit Hyp–K nicht zwingend bei tiefer Temperatur gearbeitet werden muss, da dieses Kriterium keinen Einfluss auf die Anzahl bzw. Menge an Nebenprodukten hat. Im Gegensatz zur Synthese mit Hyp–K ist bei der Umsetzung von Hyp–Li das Arbeiten bei tiefer Temperatur nötig. Bei der Verwendung von Hyp–K ist zu beachten, dass dieses Edukt pyrophor ist und der Umgang vorsichtig erfolgen muss. Hyp–Li dagegen ist einfach zu handhaben, aber trennt man das ausgefallene LiCl ab, fällt anschließend in dem Filtrat immer noch etwas nach.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Kristallisation des Produktes wird versucht, die Lösungseigenschaften zu verändern, indem der Substituent am Phosphor variiert wird. Anstatt eines Hyp-Restes sollte ein $(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-}i\text{Pr}$ -Rest eingesetzt werden. Dazu wurde *Isopropyl-tris(trimethylsilyl)silan* aus Hyp–K und *Isopropylchlorid* synthetisiert. Die Spaltung des Hyp–*i* Pr mit KO t Bu ergab jedoch keinen 100 %igen Umsatz. Bis zum jetzigen Zeitpunkt kann noch nicht gesagt werden, wo die Ursache dafür liegt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es in diese Arbeit gelungen ist das gewünschte Produkt Hyp–N(SiMe₃)–P(Cl)–Hyp herzustellen, aber nicht gelungen ist, es in reiner Form zu isolieren. Dabei zeigte sich, dass die Darstellung mit Hyp–K ohne Verwendung des MgBr₂·Et₂O die besten Ergebnisse lieferte.

Perspektiven zu diesem Thema liegen in der weiteren Optimierung der Reaktionen, wie zum Beispiel die Umsetzung des Hyp–N(SiMe₃)–PCl₂ mit Hyp–K in THF bei tiefer Temperatur. Durch geschickte Veränderung des Substituenten am Phosphor könnten die Lösungseigenschaften des gewünschten Produktes so verändert werden, dass für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle entstehen. Beispielsweise können –Si(SiMe₃)₂*t*-Bu, –Si(SiMe₃)₂*Si*-Pr₃ oder –Si(SiMe₃)₂(*Si*-Pr₃)₂ als sterisch anspruchsvolle Substituenten eingesetzt werden für die Erhöhung der thermischen Stabilität des Produktes.

5. Anhang

5.1 Arbeitstechnik

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

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 1).^[24] Dichlormethan (CH_2Cl_2), Acetonitril (CH_3CN) und Fluorbenzol wurden analog einer Literaturvorschrift^[25] gereinigt und anschließend erst über P_4O_{10} , und dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Toluol (C_7H_8), Benzol (C_6H_6), Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether (Et_2O) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. Pentan (C_5H_{12}) und *n*-Hexan (C_6H_{14}) wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Triethylamin wurde erst über KOH und anschließend über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 1: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Hyp-NH ₂	synthetisiert ^[19]	
<i>n</i> -Buthyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	
Me ₃ SiCl		destilliert
PCl ₃		destilliert
Hyp-Li·3THF	synthetisiert ^[21]	
Tetrakis(trimethylsilyl)silan	synthetisiert ^[20]	sublimiert
Methylithium (1.5 M in Et ₂ O)	Sigma Aldrich	
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Merck	
MgBr ₂ ·Et ₂ O	Alfa Aesar	
GaCl ₃	ABCR	sublimiert
2-Chlorpropan	Aldrich	destilliert

5.2 Analysemethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[26] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[27] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[28] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

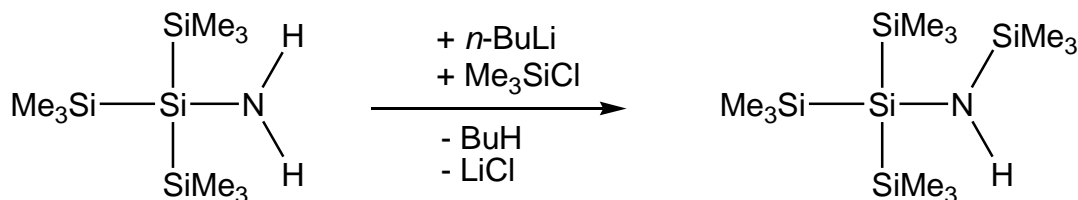
NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert.

¹³C-NMR: C₆D₆: 128.7 ppm, CD₂Cl₂: 54.0 ppm; ¹H-NMR: CD₂Cl₂: 5.32 ppm, C₆D₆: 7.16 ppm.

5.3 Darstellung der Verbindungen

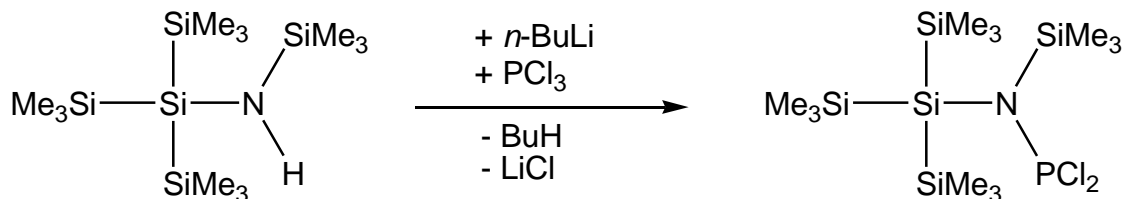
5.3.1 Darstellung von *Hyp*(Me₃Si)NH (**1**)



Tris(trimethylsilyl)amin (6.7 mL, 22.24 mmol) wird in Diethylether (40 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 0°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.42 M, 8.9 mL, 22.24 mmol) getropft. Dann wird die Reaktionslösung bei 0°C 1 h gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Lösung wird Chlortrimethylsilylsilan (2.7 mL, 22.24 mmol) getropft und anschließend weitere 2 h gerührt. Die Lösung wird trüb. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Es wird ein wachsartiger Feststoff erhalten. Die Aufreinigung erfolgt mittels Sublimation bei 100°C und $1 \cdot 10^{-3}$ bar. Ausbeute: 5.9 g (78.99 %).

¹H-NMR (300K, C₆D₆, 250.13 MHz): $\delta = -0.68$ (s, 1H, NH), 0.13 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.25 (s, 27H, Si(Si(CH₃)₃)₃). **¹³C-NMR** (300K, C₆D₆, 62.9 MHz): $\delta = 0.51$ (s, Si(Si(CH₃)₃)₃), 2.73 (s, Si(CH₃)₃). **²⁹Si{¹H}-NMR** (300K, C₆D₆, 49.69 MHz): $\delta = -43.64$ - -42.8 (m, Si(Si(CH₃)₃)₃), -16.08 - -14.99 (md, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₃), 4.2- 5.42 (m, Si(CH₃)₃).

5.3.2 Darstellung von $\text{Hyp}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NPCl}_2$ (**2**)

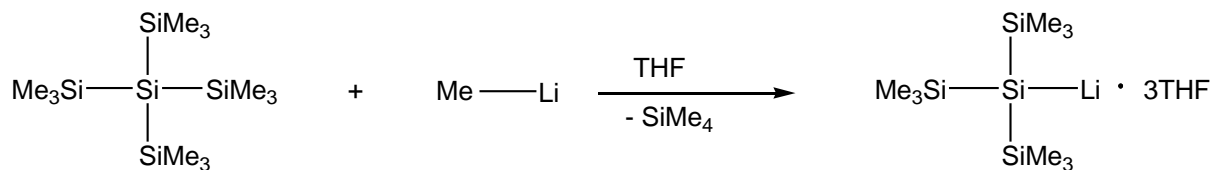


1 (4.83 g, 14.4 mmol) wird in 45 mL *n*-Hexan gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 0°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.42 M, 6.25 mL, 15.12 mmol) getropft. Die Lösung färbt sich schwach gelb. Die Reaktionslösung wird anschließend 1 h bei 0°C gerührt. Phosphortrichlorid (1.4 mL, 15.84 mmol) wird in einem separaten Kolben in 30 mL *n*-Hexan gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -30°C die Lösung des lithiierten Amins getropft. Die Reaktionslösung wird noch 1 h bei -30°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird trüb. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel zur Hälfte im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Das Produkt kristallisiert bei -40°C in *n*-Hexan. Der Lösemittelüberstand wird mittels Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar getrocknet. Man erhält farblose Kristalle.

Ausbeute: 5.15 g (82 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300K, C_6D_6 , 250.13 MHz): $\delta = 0.27$ (d, 27H, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), 0.45 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298.4K, C_6D_6 , 101.26 MHz): $\delta = 191.2$ (s). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (300K, C_6D_6 , 49.69 MHz): $\delta = -26.65$ - -24.81 (dm, $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 48.8$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -13.81 - -12.31 (dm, $^3J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 28.6$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), 14.97- 16.23 (md, $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 2.1$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

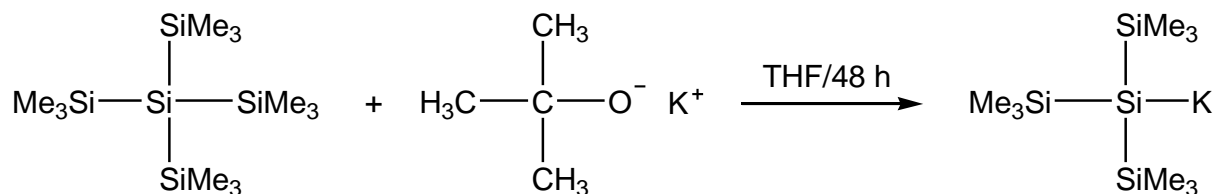
5.3.3 Darstellung von Hyp-Li·3THF (3)



Tetrakis(trimethylsilyl)silan (5.91 g, 18 mmol) wird in 80 mL Tetrahydrofuran gelöst. Methyllithium, gelöst in Et₂O (1.5 M, 13.8 mL, 0.1836 mol), wird zu der Lösung getropft. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei 1·10⁻³ bar entfernt. Anschließend werden auf das Rohprodukt 150 mL Pentan gegeben und 3 h gerührt. Das Produkt fällt bei -25°C in Pentan aus. Der Feststoff wird abfiltriert und das Produkt im Vakuum an der Schlenkanlage bei 1·10⁻³ bar getrocknet. Es wird ein weißer kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.8 g (56.7 %)

¹H-NMR (298.2K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.62 (s, 27H, Si(Si(CH₃)₃)₃), 1.30- 1.39 (m, 12H, O-CH₂-CH₂), 3.44- 3.52 (m, 12H, O-CH₂-CH₂). ²⁹Si{¹H}-NMR (298.2K, C₆D₆, 59.62 MHz): δ = -5.89 - -4.85 (m, Si(Si(CH₃)₃)₃).

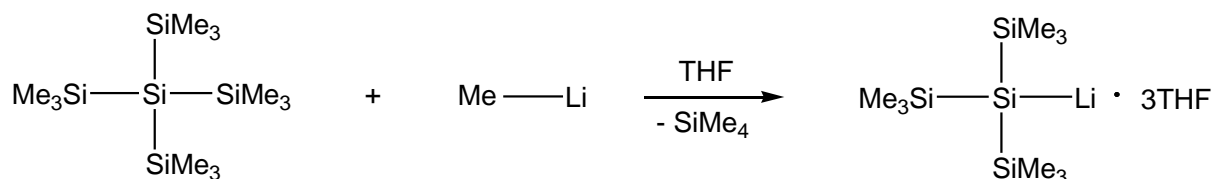
5.3.4 Darstellung von Hyp-K (4)



Tetrakis(trimethylsilyl)silan (6.00 g, 18.7 mmol) und Kalium-tert-butanolat (2.01 g, 18.7 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt. Es werden 60 mL THF in den Kolben gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgelb. Die Reaktionslösung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Das Produkt wird in 50 mL Toluol gelöst und die Lösung filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Zur Kristallisation des Produkts wird eine 1:2 Mischung aus Toluol und Pentan darauf gegeben und die Lösung bei -38.5°C gelagert. Es werden fast farblose bis leicht gelbliche Kristalle erhalten. Ausbeute: 2.27 g (42.3 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.57$ (s, 27H, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (300K, C_6D_6 , 59.63 MHz): $\delta = -6.09$ - -5.09 (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$).

5.3.5 Darstellung von Hyp-PCl₂ (5)



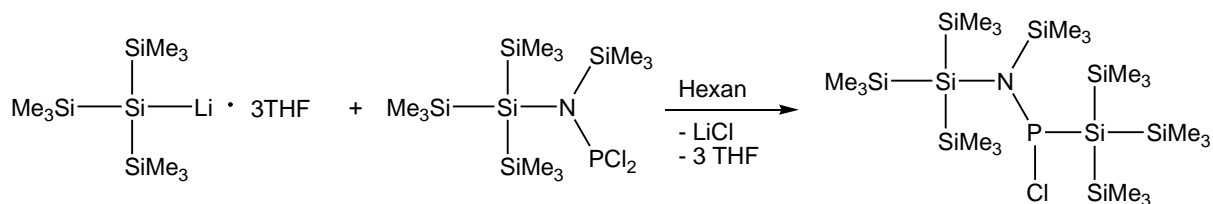
Hyp-Lithium·3THF (1.09 g, 2 mmol) wird in 30 mL *n*-Hexan gelöst. Phosphortrichlorid (0.18 mL, 2 mmol) wird in 15 mL *n*-Hexan gegeben. Bei -80°C wird das Hyp-Li·3THF zu der PCl₃-Lösung getropft und gerührt. Die Lösung wird leicht trüb und färbt sich gelb-orange. Die Lösung wird noch weitere 1.5 h bei -80°C gerührt. Anschließend wird sie bei -80°C kühl gestellt, bevor die Lösung filtriert wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Man erhält einen orangen sirupösen Feststoff.

¹H-NMR (300K, C₆D₆, 250.13 MHz): $\delta = 0.28$ (d, 27H, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 0.43$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₃).

³¹P-NMR (298.4K, C₆D₆, 101.26 MHz): $\delta = 249.39$ (s).

²⁹Si{¹H}-NMR (300K, C₆D₆, 59.63 MHz): $\delta = -63.43 - -60.94$ (dm, 1Si, $^1J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 103.97$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₃), $-9.37 - -7.91$ (m, 3Si, $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 28.85$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₃).

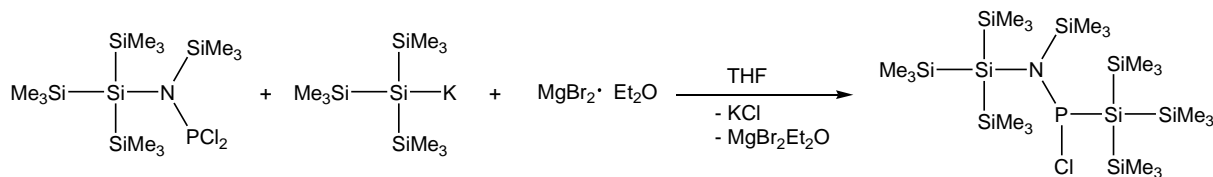
5.3.6 Darstellung von $\text{HypN}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$ (**6**) aus (**2**) mit Hyp-Li



2 (0.436 g, 1 mmol) wird in 15 mL *n*-Hexan gelöst. **3** (0.471 g, 1 mmol) wird separat in 15 mL *n*-Hexan gelöst. Diese Lösung wird bei -20°C unter Rühren zu der ersten Lösung getropft. Die Reaktionslösung wird trüb und färbt sich von gelb zu orange. Anschließend wird bei -20°C noch 1 h weiter gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar um die Hälfte eingengt. Das Produkt wird zur Kristallisation über Nacht in Hexan bei -80°C gelagert. Es wird eine orange-gelbe ölige Substanz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.41$ (m, 54H, *Hyp-N*, *Hyp-P*), 0.44 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (298.8K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 186.79$ (s, 1P). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298.2K, C_6D_6 , 59.62 MHz): $\delta = -66.92$ - -63.62 (dm, $^1J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 153.71$ Hz, $\text{PSi}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -15.7 - -14.5 (dm, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 39.27$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -9.2 - -7.9 (dm, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 20.6$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -7.13 - -5.66 (dm, $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 33.8$ Hz, $\text{NSi}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), 12.2 - 13 (m, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

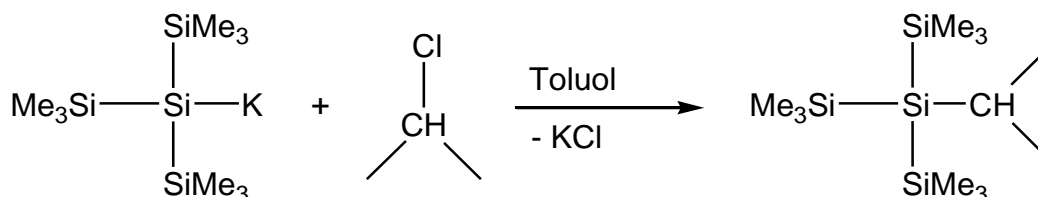
5.3.7 Darstellung von $\text{HypN}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Cl})\text{Hyp}$ (**6**) aus (**2**) mit HypMgBr



Magnesiumbromiddiethyletherat (0.4 g, 1.55 mmol) und **4** (0.479 g, 1.55 mmol) werden in 30 mL THF gegeben. Es entsteht eine trübe Suspension, die 15 Minuten gerührt wird. **2** (0.677 g, 1.55 mmol) wird in 10 mL THF gelöst. Die erste Lösung wird zu **2** getropft, wobei sich die Reaktionslösung gelb-orange färbt. Die Lösung wird noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Das Produkt wird in Pentan gelöst. Der entstandene unlösliche Rückstand wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum an der Schlenkanlage bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar entfernt. Es wird ein leicht oranger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.41$ (m, 54H, *Hyp-N*, *Hyp-P*), 0.44 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **$^{31}\text{P-NMR}$** (298.8K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 186.79$ (s, 1P). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2K, C_6D_6 , 59.62 MHz): $\delta = -66.93$ - -63.65 (dm, $^1J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 154.9$ Hz, $\text{PSi}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -15.7 - -14.5 (dm, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 39.54$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -9.2 - -7.9 (dm, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 20.6$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -7.13 - -5.66 (dm, $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 33.8$ Hz, $\text{NSi}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), 12.2 - 13 (m, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

5.3.8 Darstellung von Hyp-*i*Pr (8)

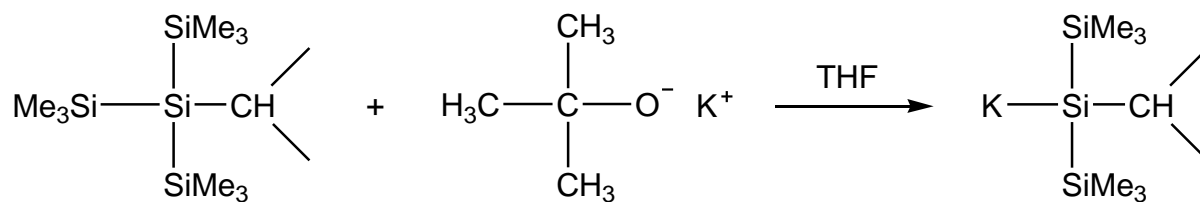


Isopropylchlorid (6.3 mL, 69.21 mmol) wird in 20 mL Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wird bei -70°C **4** (3.97 g, 13.84 mmol), gelöst in 30 mL Toluol, getropft. Die Lösung färbt sich gelb-orange. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Die leicht graue Lösung wird bei 0°C mit Wasser und verdünnter H_2SO_4 gequenchet. Die wässrige Phase wird 4mal mit Toluol extrahiert und die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird die Lösung filtriert. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird mit einigen mL Ethanol versetzt und kristallisiert als farbloser Rückstand aus.

Ausbeute: 2.366 g (60 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.25$ (s, 27H, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), 1.18 (d, 6H, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 1.22- 1.39 (s, 1H, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298.4K, C_6D_6 , 75.47 MHz): $\delta = 1.93$ (s, C,), 11.65 (s, C,), 23.57 (s, C,). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (300K, C_6D_6 , 59.63 MHz): $\delta = -71.59$ - -68.8 (md, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -12.29 - -11.46 (md, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$).

5.3.9 Darstellung von $iPr(Si(Si(CH_3)_3)_2)K$ (**9**)



Kalium-*tert*-butanolat (0.913 g, 8.14 mmol) wird mit **5** (2.366 g, 8.14 mmol) in 40 mL THF gelöst. Die Lösung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar an der Schlenkanlage abgezogen. Das Produkt wird in 30 mL Toluol gelöst und filtriert und anschließend in Pentan bei -38°C kristallisiert.

Ausbeute: 0.635 g (30 %) enthält noch Verbindung **8**

$^1\text{H-NMR}$ (300K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.55$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.53 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 - 1.74 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (300K, C_6D_6 , 59.63 MHz): $\delta = -91.56$ (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), -10.7 - -9.66 (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$).

5.4 Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen

Tabelle 2: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindung **4**

4	
Chem. Formel	$C_{34}H_{86}K_2O_4Si_8$
M [g·mol ⁻¹]	861.95
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	34.963(2)
<i>b</i> [Å]	14.812(7)
<i>c</i> [Å]	10.634(6)
α [°]	90.0
β [°]	90.0
γ [°]	90.0
<i>V</i> [Å ³]	5507.5(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.040
μ [mm ⁻¹]	0.374
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)
Gesammelte Reflexe	47733
Unabhängige Reflexe	11883
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7124
<i>R</i> _{int.}	0.073
<i>F</i> (000)	1888
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.057
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.118
GooF	1.011
Parameter	516

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 14: Nummerierungsschema von Verbindung 4

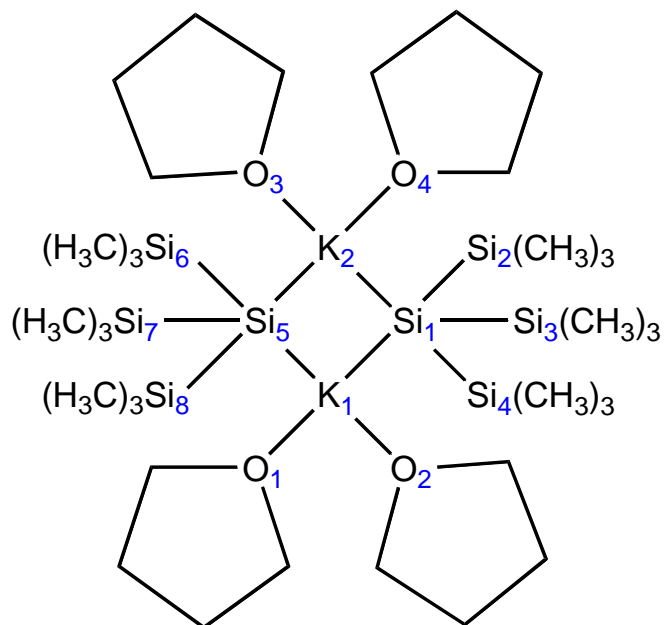


Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 4

Si1-Si2	2.332(2)	Si1-K2-Si5	104.17(3)	Si7-Si5-K2	88.34(4)
Si1-Si3	2.336 (2)	Si2-Si1-Si3	100.87(6)	Si6-Si5-K2	91.11(5)
Si1-Si4	2.339(2)	Si2-Si1-Si4	102.67(5)	Si8-Si5-K1	90.64(4)
Si1-K1	3.441(1)	Si1-K2-O4	101.7(5)	Si8-Si5-Si6	100.89(6)
Si1-K2	3.433(1)	O4-K2-O3	90.6(4)	Si6-Si5-K1	111.82(5)
Si5-K1	3.485(1)	K1-Si1-K2	53.18(2)	K2-Si5-K1	73.56(3)
Si5-K2	3.408(1)	K2-Si5-Si8	162.96(5)		
K1-O1	2.713(8)	Si7-Si5-Si8	100.73(6)		
K1-O2	2.685(4)	Si7-Si5-Si6	102.16(6)		

6. Literaturverzeichnis

- [1] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Comm.* **2006**, 1236 - 1238.
- [2] P. Mayer, A. Schulz and A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839 - 2842.
- [3] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1740 - 1751.
- [4] S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968 - 7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790 - 7793.
- [5] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603 - 606.
- [6] R. Kuzora, *Darstellung und Charakterisierung hypersilyl-stabilisierter cyclo-Diphosphadiazane und cyclo-Diphosphadiazonium-salze und Synthese und Charakterisierung weiterer cyclo-Diphosph(V)azene - Diplomarbeit*, **2009**.
- [7] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304 - 9311.
- [8] A. Villinger, A. Westenkirchner, R. Wustrack, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9140 - 9142.
- [9] A. H. Cowley, T. H. Newman, *J. Organometal. Chem.* **1982**, 1, 1412 - 1413.
- [10] M. Haase, U. Klingebiel, L. Skoda, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1500 - 1504.
- [11] J. Markov, R. Fischer, H. Wagner, N. Noormofidi, J. Baumgartner, C. Marschner, *Dalton Trans.* **2004**, 2166 - 2169.
- [12] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 199 - 200.
- [13] V. Cappello, J. Baumgartner, A. Dransfeld, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4589 - 4599.
- [14] R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1245 - 1251.
- [15] T. D. Tilley, *Chem. Org. Silicon Comp.* **1989**, 24, 1415 - 1477.
- [16] K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, J. Klett, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2531 - 2536.
- [17] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 90 - 92.
- [18] J. Frey, E. Schottland, Z. Rappoport, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Nakash, M. Botoshansky, M. Kaftory, Y. Apeloig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, 2555 - 2562.
- [19] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1993**, 619, 1053 - 1063.
- [20] G. Gutekunst, A. C. Brook, *J. Organometal. Chem.* **1982**, 225, 1.
- [21] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organometal. Chem.* **1968**, 14, 91 - 101.
- [22] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221 - 226.

- [23] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *21(6)*, 1023 - 1030.
- [24] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [24] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779 - 5784.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [26] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [27] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.