

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Reaktivität von Dichlor-*cyclo*-dipnictadiazanen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Julia Rothe, geb. am 15.07.1990 in Rostock

Rostock, XX.XX.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis August 2014 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. Alexander Villinger

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, **XX.YY.**2014

.....

Julia Rothe

Danksagung

Für den erfolgreichen Abschluss der vorliegenden Arbeit gebührt vielen Menschen ein herzlicher Dank.

Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** danke ich für seine herausragenden Vorlesungen, die frühzeitig mein Interesse an diesem Themengebiet geweckt und den Grundstein für diese Arbeit gelegt haben. Weiterhin danke ich ihm für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, des interessanten Themas, die Hilfsbereitschaft und die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn **Dipl.-Chem. Alexander Hinz** für die tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung meiner Masterarbeit. Vielen Dank für die umfassende Betreuung und unschätzbare Hilfe bei den verschiedensten Problemen theoretischer und praktischer Natur, sowie für die hilfreichen Hinweise und Anregungen bei Experimenten und für die entgegengebrachte Geduld.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die vielen lehrreichen Gespräche, seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Arbeit im Labor, sowie die Einarbeitung in die Röntgenstrukturanalyse und die Lösung bzw. Verfeinerung der Strukturen. Zudem bedanke ich mich bei ihm für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn **Dr. Christian Hering**, Herrn **Dipl.-Chem. Fabian Reiß**, Herrn **M. Sc. Rene Labbow**, Frau **M. Sc. Anne-Kristin Rölke**, Herrn **M. Sc. Jonas Bresien** und Frau **B. Sc. Kati Rosenstengel** die mir mit ihren Erfahrungen immer tatkräftig zur Seite standen.

Ein weiterer Dank geht an die technischen Assistenten und die Mitarbeiter der Analysenlabors des Instituts für Anorganische Chemie und der Werkstätten für die gute Zusammenarbeit und die analytischen Messungen. Vor allem danke ich Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Durchführung zahlreicher NMR-Experimente. Frau **Isabel Schicht** danke ich für die wertvollen Tipps bei der Röntgenstrukturanalyse.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich besonders für die freundliche Aufnahme, die unzähligen informativen Gespräche und das angenehme Arbeitsklima danken.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die Synthese der Heterocyclen $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ (mit $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Ad, SiMe_3 , CPh_3 , Ph), $\text{K}[\text{P}(\mu\text{-NR})_2]$ sowie deren Reaktivität insbesondere im Hinblick auf ihre Reduzierbarkeit beschrieben. Ausgehend davon konnten die Käfigverbindungen $\text{P}_4(\text{NAd})_4$ und $\text{P}_4(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ hergestellt und Methoden zur Abspaltung der organischen Reste untersucht werden. Weiterhin konnte das neue cyclische Biradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{Sb}]$ indirekt nachgewiesen und Untersuchungen zur Darstellung der analogen Bismuth-Verbindung angestellt werden.

Summary

This paper presents the synthesis of the heterocycles $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ (with $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Ad, SiMe_3 , CPh_3 , Ph), $\text{K}[\text{P}(\mu\text{-NR})_2]$ and their reactivity especially towards the reduction abilities. Based on this the formation of the cage compounds $\text{P}_4(\text{NAd})_4$ and $\text{P}_4(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ was obtained and methods for the abstraction of the organic substituents were investigated. Furthermore the new cyclic biradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{Sb}]$ was indirectly established and investigations towards the synthesis of the analogous bismuth-compound were carried out.

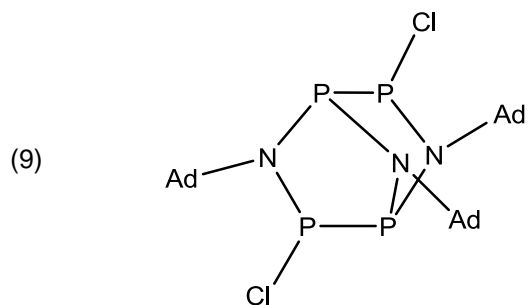
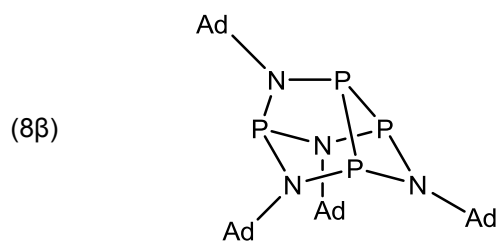
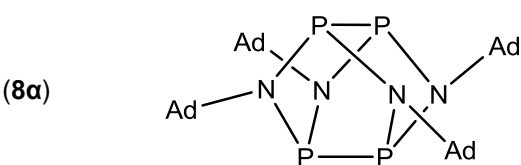
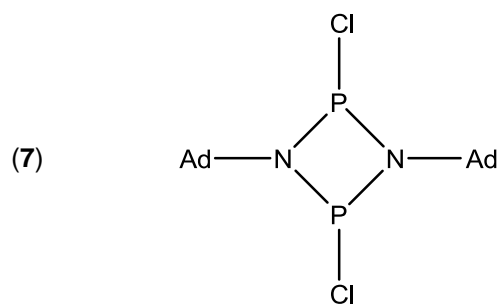
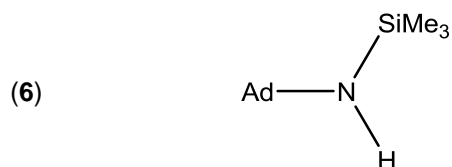
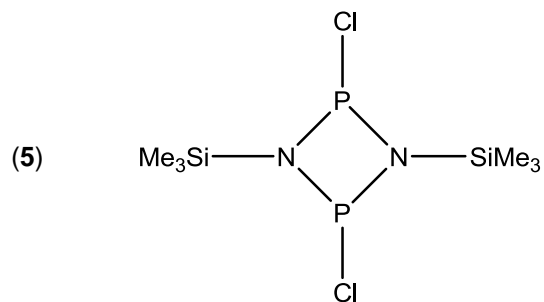
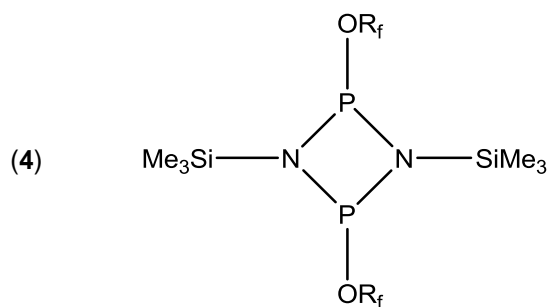
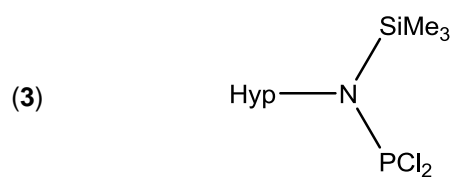
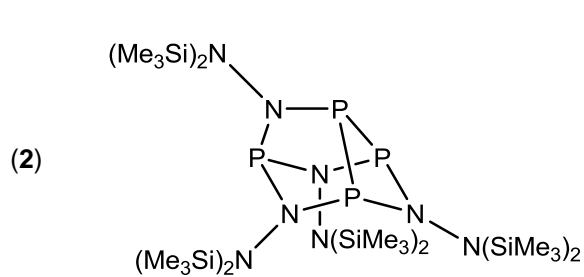
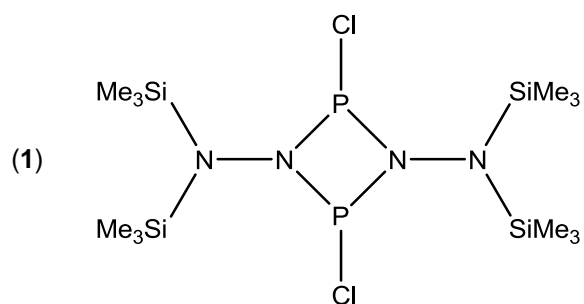
Inhalt

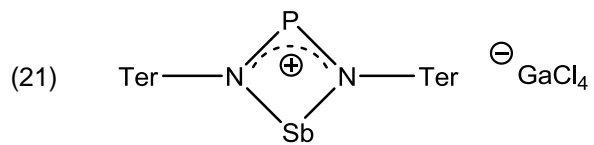
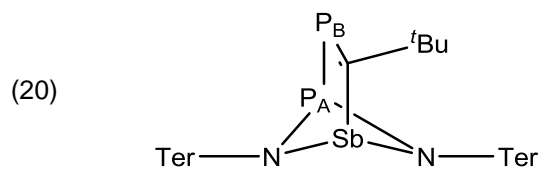
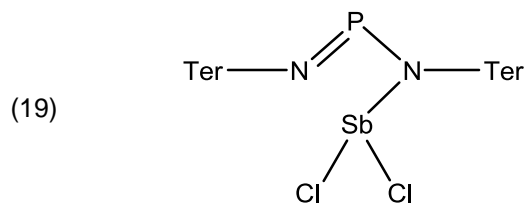
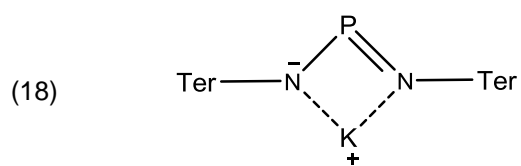
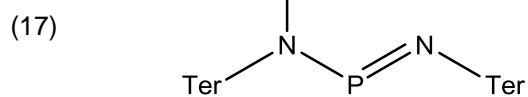
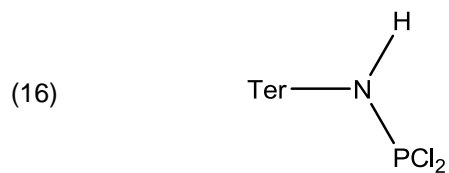
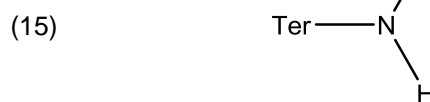
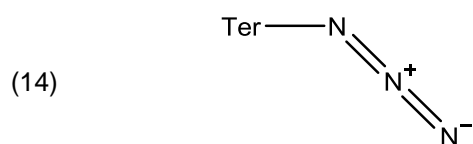
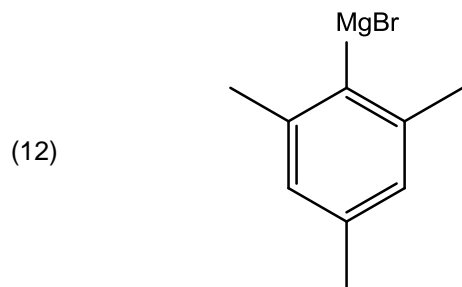
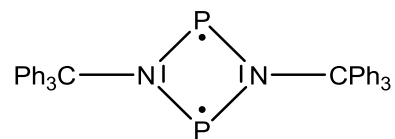
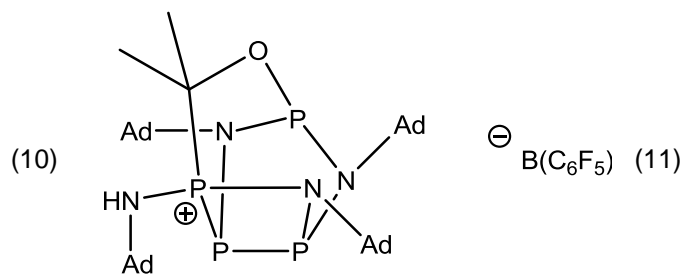
Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen.....	XII
Übersicht der organischen Reste.....	XIV
Abkürzungsverzeichnis.....	XIV
Vom SI-System abweichende Einheiten.....	XV
1 Zielsetzung	1
2 Kenntnisstand	2
2.1 Synthese von Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-dipnicta(III)-2,4-diazanen	2
2.2 Reduktion von Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-dipnicta(III)-2,4-diazanen	6
2.2.1 Käfig-Verbindungen	6
2.2.2 Biradikale.....	8
3 Ergebnisse und Diskussion.....	11
3.1 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-}(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	11
3.2 Darstellung und Reaktivität von $\beta\text{-P}_4(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_4$	12
3.3 Darstellung und Reaktivität von $[\text{R}_f\text{OP}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$	14
3.4 Darstellung und Reaktivität von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$	15
3.5 Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]$	16
3.6 Darstellung und Reaktivität von $\text{P}_4(\mu\text{-NAd})_4$	17
3.7 Darstellung und Reaktivität von $[\text{P}(\mu\text{-NCPH}_3)_2]$	28
3.8 Darstellung von $\text{TerNPN}(\text{H})\text{Ter}$	30
3.9 Synthese von $\text{K}[\text{TerNPNTer}]$	31
3.10 Darstellung und Reduktion von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{SbCl}_2]$	35
3.11 Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{SbCl}][\text{GaCl}_4]$	37
3.12 Versuchte Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2\text{BiCl}_2]$	39
3.13 Darstellung und Reaktivität von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})\text{BCl}]$	40
3.14 Darstellung von $(\text{TerN})_2\text{PI}$	44
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	46

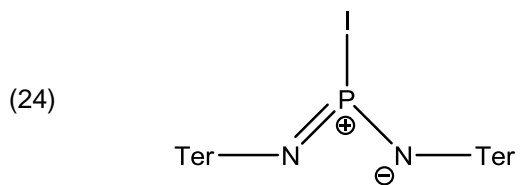
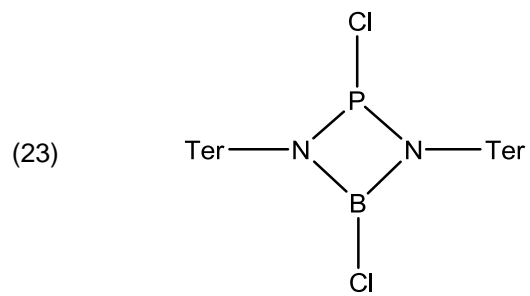
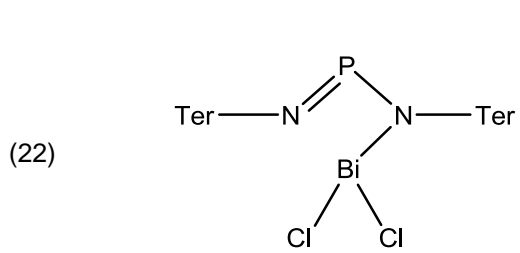
5	Anhang.....	47
5.1	Arbeitstechnik.....	47
5.2	Analysenmethoden	49
5.3	Darstellung der Verbindungen.....	50
5.3.1	Darstellung von $[\text{CIP}(\mu\text{-NN}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ (1).....	51
5.3.2	Darstellung von $\text{P}_4(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ (2)	52
5.3.3	Reaktion von 2 mit XeF_2	52
5.3.4	Reaktion von 2 mit CsF	53
5.3.5	Reaktion von 2 mit $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	53
5.3.6	Reaktion von 2 mit $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	53
5.3.7	Reaktion von 2 mit $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$	54
5.3.8	Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (3)	54
5.3.9	Darstellung von $[\text{R}_f\text{OP}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ (4).....	55
5.3.10	Reduktion von 4 mit KC_8	55
5.3.11	Reaktion von 4 mit SiMe_3I	56
5.3.12	Darstellung von $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ (5).....	56
5.3.13	Reduktion von 5	57
5.3.14	a) Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NPh})]_2$ und Bestrahlung	57
	b) Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NPh})]_2$	57
5.3.15	Darstellung von AdNHSiMe_3 (6).....	58
5.3.16	Darstellung von $[\text{CIP}(\mu\text{-NAd})]_2$ (7)	58
5.3.17	a) Darstellung von $\text{P}_4[\text{NAd}]_4$ (8a).....	59
	b) Darstellung von $\text{P}_4[\text{NAd}]_4$ (8a + 8b).....	59
5.3.18	Oxidation von 8a in CH_2Cl_2	60
5.3.19	Oxidation von 8a in Fluorbenzol	61
5.3.20	Darstellung von $[(\mu\text{-PN})\text{CPh}_3]$ (11)	61
5.3.21	Reduktion von 11	62
5.3.22	Darstellung von MesMgBr (12).....	62

5.3.23	Darstellung von Mes ₂ PhI (13)	63
5.3.24	Darstellung von TerN ₃ (14)	64
5.3.25	Darstellung von TerNH ₂ (15)	64
5.3.26	Darstellung von TerNHPCl ₂ (16)	65
5.3.27	Darstellung von TerN(H)PNTer (17)	66
5.3.28	Darstellung von K[TerNPNTer] (18)	67
5.3.29	Darstellung von [P(μ-NTer) ₂ SbCl ₂] (19).....	67
5.3.30	Reduktion von 19	68
5.3.31	Darstellung von [TerNSb(μ-PC ^t Bu)PNTer](20)	68
5.3.32	Darstellung von [P(μ-NTer) ₂ SbCl][GaCl ₄](21).....	69
5.3.33	Darstellung von [P(μ-NTer) ₂ BiCl ₂](22)	70
5.3.34	Darstellung von [ClP(μ-NTer) ₂ BCl](23).....	70
5.3.35	Reaktion von 23 mit GaCl ₃	71
5.3.36	Reduktion von 23	71
5.3.37	Darstellung von [TerNP(I)NTer](24)	71
	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	72
5.4	Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	75
6	Literaturverzeichnis	84

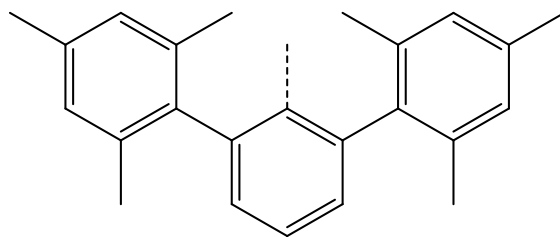
Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen



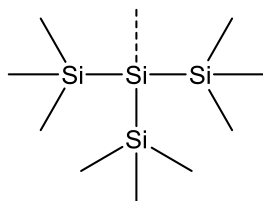




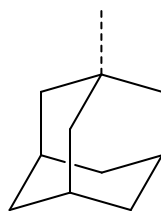
Übersicht der organischen Reste



Ter - Terphenyl - 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl



Hyp - Hypersilyl - Tris(trimethylsilyl)silyl



Ad - Adamantyl - Tri-cyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl

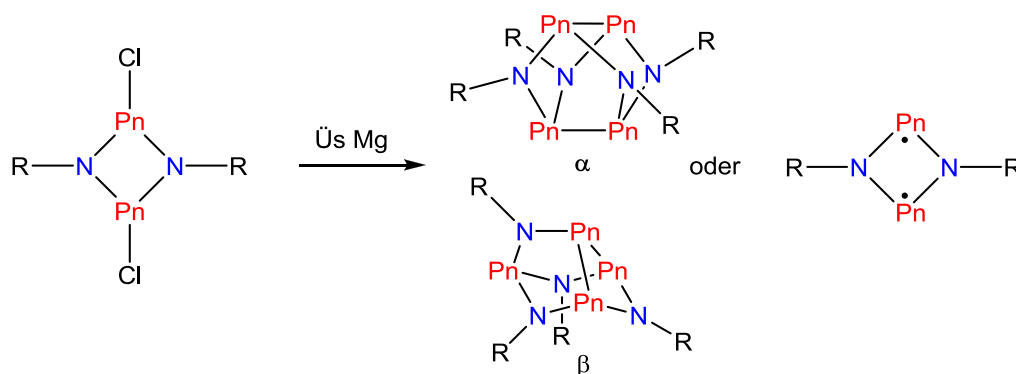
Abb.	Abbildung	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Ad	Adamantyl	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	<i>o</i>	<i>ortho</i>
ber.	berechnet	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
theo.	theoretisch	<i>p</i>	<i>para</i>
Δ	Chemische Verschiebung (NMR)	Ph	Phenyl (C ₆ H ₅)
DBU	1,8-Diaza-bi-cyclo[5.4.0]undec-7-en	ppm	<i>parts per million</i>
EA	Elementaranalyse	q	Quartett (NMR)
gef.	gefunden	R_fOH	1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol
ⁱPr	<i>iso</i> -Propyl (H _C Me ₂)	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
IR	Infrarot	Schmp.	Schmelzpunkt
<i>J</i>	Kopplungskonstante	^tBu	tert-Butyl (CCH ₃)
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	Ter	Terphenyl- (siehe Abb. 2)
MHz	Megahertz	TGA	Thermogravimetrische Analyse
Me	Methyl (CH ₃)	THF	Tetrahydrofuran
Mes	Mesityl (2,4,6-Me ₃ Ph)	w	<i>weak</i> (IR)

Vom SI-System abweichende Einheiten

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

1 Zielsetzung

Die Reduktion von Dichlor-*cyclo*-1,3-Dipnicta(III)-2,4-diazanen führt abhängig vom organischen Rest an den Stickstoff-Atomen entweder zu den achtegliedrigen Käfigverbindungen 3,6,7,8-Tetraaza-1,2,4,5-tetrapnicta-tri-*cyclo*[3.1.1.1^{2,4}]octan (α)^[1-3] und 2,4,7,8-Tetraaza-1,3,5,6-tetrapnicta-tri-*cyclo*[3.2.1.0^{3,6}]octan (β)^[2,3] oder zu den 1,3-Dipnicta(III)-2,4-diazan-1,3-diyl-Biradikalen^[4-7] (Schema 1).



Schema 1. Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]_2$.

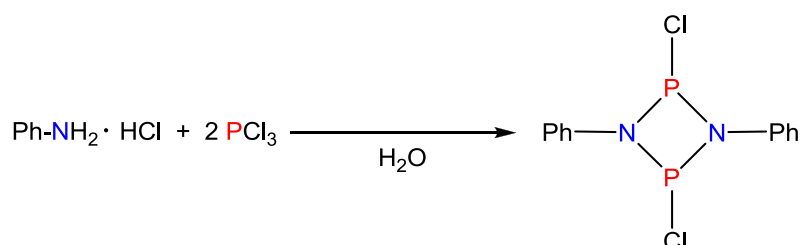
Im Rahmen dieser Arbeit sollten entsprechende, verschieden-substituierte 4-Ringe synthetisiert und ihre Reaktivität untersucht werden. Im ersten Teil wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Synthese der Käfigverbindungen und deren Reaktivität gelegt. Im zweiten Teil der Arbeit sollten Terphenyl-substituierte Ringe mit gemischten Pnictogenatomen hergestellt und Synthesewege zu deren Biradikalen untersucht werden.

Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch multinukleare Kernresonanzspektroskopie (³¹P-, ¹³C-, ¹⁹F-, ¹¹B- und ¹H-NMR) in Lösung, schwingungsspektroskopische Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie) und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen erfolgen. Dabei sollen die Berechnungen der chemischen Verschiebungen und der Strukturen in der Gasphase helfen, experimentelle Daten zu interpretieren.

2 Kenntnisstand

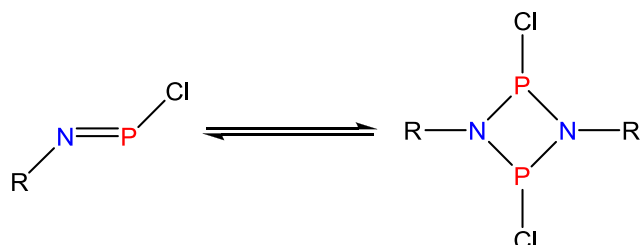
2.1 Synthese von Dichlor-*cyclo*-1,3-dipnicta(III)-2,4-diazanen

Vier-gliedrige Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen des Typs $[ClP(\mu-NR)]_2$ werden als 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazane (früher: 1,3-Diaza-2,4-di-phosphetidine) bezeichnet. Die erste Synthese eines solchen Heterozyklus gelang Michaelis und Schröter im Jahre 1984 durch die Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit Phosphortrichlorid im Überschuss (Schema 2).^[8]



Schema 2. Synthese des ersten Dipnictadiazans nach Michaelis und Schröter.

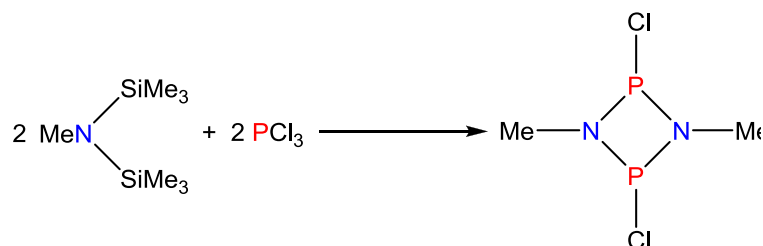
Michaelis erwartete jedoch die Entstehung des Monomers, wenngleich er in einer Fußnote feststellte, dass die Molmassenbestimmung ein Dimer vermuten ließ und dessen mögliche Bildung einräumte.^[8] Die Richtigkeit dieser Bemerkung konnte später röntgenographisch bestätigt werden^[9] und mittlerweile ist bekannt, dass das Dimer die stabilere Form des Phenyl-substituierten 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans darstellt.(Schema 3).^[9]



Schema 3. Monomer-Dimer-Gleichgewicht von $\text{RN}=\text{PCl}$.

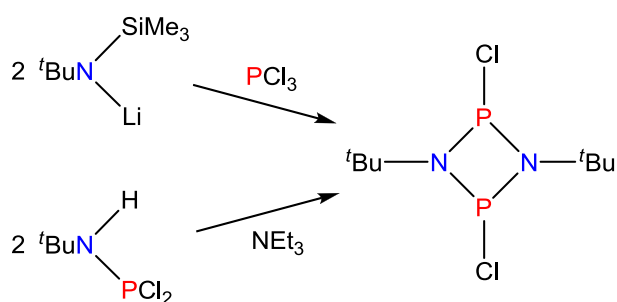
Neben dieser Route, die Zugang zu weiteren Verbindungen^[10] ermöglichte, wurden zahlreiche Synthesewege zur Darstellung der Pnictogen-Vierringe entwickelt, von denen die wichtigsten an dieser Stelle kurz genannt werden.

Bereits 1965 machten sich Willey et al. silylierte Spezies zu Nutze und konnten so die Reaktion von $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit einer stöchiometrischen Menge von PCl_3 unter Bildung des 1,3-Dimethyl-2,4-dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans feststellen (Schema 4).^[11]



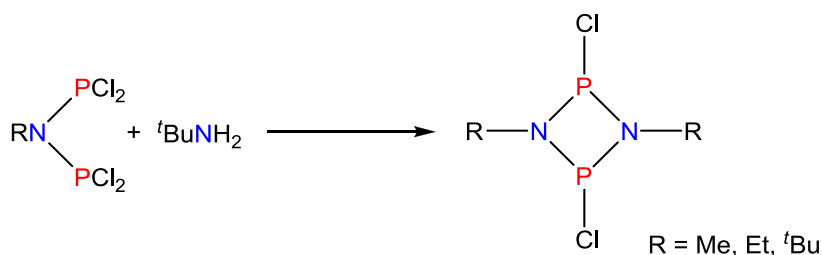
Schema 4. Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NMe})]_2$.

Wird ${}^t\text{BuNHSiMe}_3$ zunächst mit $n\text{-BuLi}$ zu ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$ umgesetzt und anschließend mit PCl_3 behandelt, wird die zyklische Verbindung erhalten (Schema 5). Diese kann ebenfalls durch die Behandlung des (N-*tert*-butylamino)dichlorphosphans mit Base (NEt_3) hergestellt werden.^[12] Die Synthese mit RNSiMe_3Li bietet ferner Zugang zu Verbindungen mit anderen organischen Resten (${}^i\text{Pr}$,^[13] 2,4,6- ${}^i\text{Pr}_3\text{Ph}$ ^[14]).



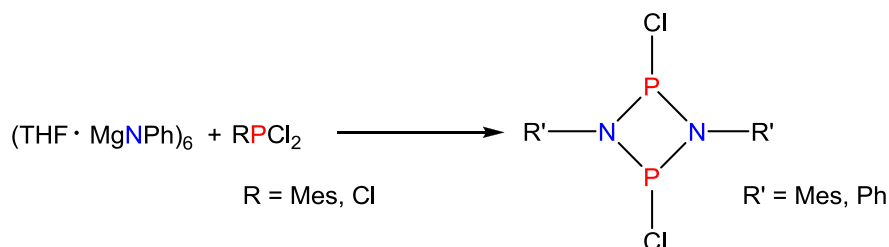
Schema 5. Synthesemethoden für $[\text{ClP}(\mu\text{-N}{}^t\text{Bu})]_2$.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der *cyclo*-Diphosphadiazane ist die Zugabe von Aminen zu Bis-dichlorphosphoraminen (Schema 6).^[15]



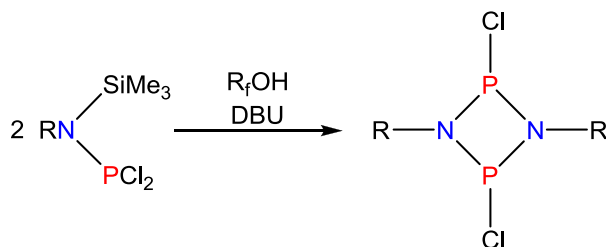
Schema 6. Cyclisierung von Bis-dichlorophosphoraminen.

Die Arbeitsgruppe um Power konnte die Imditransfer-Eigenschaften von $(\text{THF} \cdot \text{MgNPh})_6$ zur Behandlung von $\text{PCl}_3/\text{MesPCl}_2$ nutzen und zeigen, dass diese Reaktion ebenfalls zum entsprechenden Vierring führt^[16].



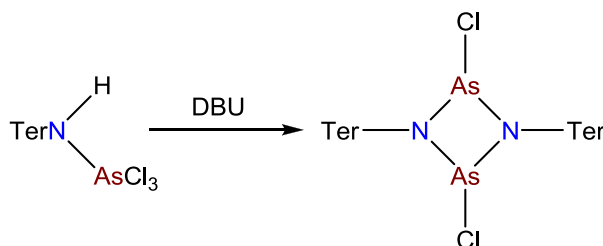
Schema 7. Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]$ nach Power.

Eine neue Syntheseroute wurde vor kurzem von unserer Arbeitsgruppe vorgestellt.^[17] Die *cyclo*-Diphosphadiazane werden ausgehend von Trimethylsilyl-substituierten Amino(dichlor)phosphanen $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$, durch Zugabe von einem fluorierten Alkohol ($\text{R}_f\text{OH} = \text{Hexafluoroisopropanol}$) und Base, hergestellt (Schema 8). Durch diese Methode sind Elektronen-reiche/-arme Aryl-, Silyl- und Bissilylamino-substituierte Vierringe zugänglich.



Schema 8. Neue Methoden zur *cyclo*-Diphosphadiazan-Synthese

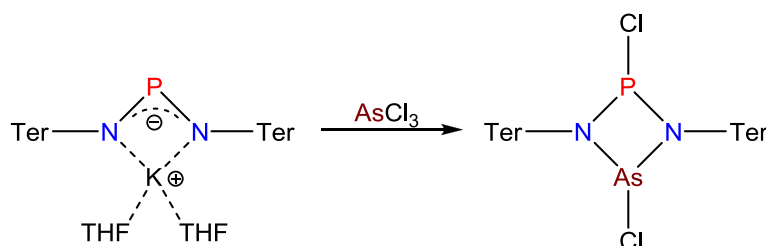
Die schwereren Homologen des Typs $[\text{ClAs}(\mu\text{-NR})_2]$ werden analog als 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-diarsa(III)-2,4-diazane bezeichnet und es sind eine Reihe Methoden zu deren Darstellung bekannt.^[18] Die Syntheserouten ähneln denen der Phosphorverbindungen. Exemplarisch sei die Darstellung des Terphenyl-substituierten Vierringes gezeigt, der durch die Umsetzung des Dichlorarsans TerNHAsCl_2 mit Base (DBU) entsteht (Schema 9).^[19]



Schema 9. Darstellung eines $[\text{ClAs}(\mu\text{-NR})_2]$.

Gleichfalls sind 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-distiba(III)-2,4-diazane $[\text{ClSb}(\mu\text{-NR})_2]$ und 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-dibisma(III)-2,4-diazane $[\text{ClBi}(\mu\text{-NR})_2]$ synthetisch zugänglich.^[20]

Unserem Arbeitskreis gelang es außerdem kürzlich, einen viergliedrigen gemischten Pnictogenring herzustellen, in dem ein Phosphor-Atom gegen ein Arsen-Atom ersetzt wurde (Schema 10).^[5]



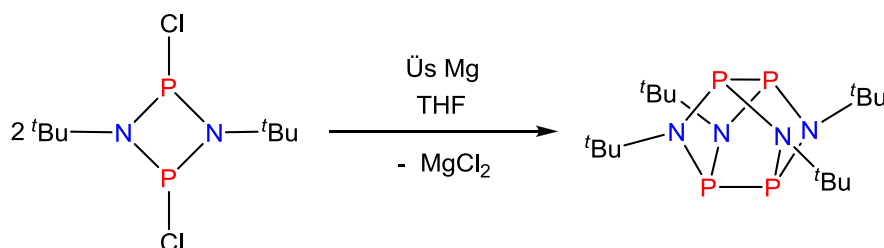
Schema 10. Darstellung des $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})_2\text{AsCl}]$.

Dazu wird zunächst das Kaliumsalz des Aminoiminophosphans hergestellt und dieses stöchiometrisch mit AsCl_3 umgesetzt, um so quantitativ das Diphosphadiazan zu erhalten.

2.2 Reduktion von Dichlor-*cyclo*-1,3-dipnicta(III)-2,4-diazanen

2.2.1 Käfig-Verbindungen

Die erste Reduktion von *cyclo*-Diphosphadiazanen wurde von Paine et al. anhand des *tert*-Butyl-substituierten Ringes untersucht.^[1] Als Reduktionsmittel kamen dabei Magnesiumspäne zum Einsatz, die Reaktion wurde in THF durchgeführt. Die entstandene Verbindung stellt einen Vertreter einer zu diesem Zeitpunkt neuartigen Klasse von P-N-Käfigen dar und kann systematisch als 3,6,7,8-Tetraaza-1,2,4,5-tetrapnicta-tri-*cyclo*[3.1.1.1^{2,4}]octan verstanden werden. Auch wenn die Reaktion simpel erscheint, müssen verschiedene Bindungsspaltungs- und -bildungs-Schritte im Kopplungsprozess stattfinden.



Schema 11. Reduktion des $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2]_2$.

Das Molekül hat S_4 -Symmetrie mit den P- und N-Atomen in bisphenoidaler und quadratisch planarer Anordnung. Diese Struktur ist konsistent mit den NMR-Untersuchungen (alle P-Atome äquivalent, $\delta = 133$ ppm) und isovalent zu S_4N_4 ^[21] und $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ ^[22] (Abb. 1).

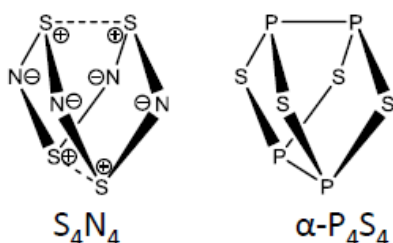


Abbildung 1. Struktur von S_4N_4 und $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$.

Die beschriebene Reduktion wurde von Wright et al. nachvollzogen und sie konnten im *in situ* ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Isomere in einem 50:50-Verhältnis detektieren.^[2] Ein Signal stimmt mit der von Paine entdeckten Verbindung, im Folgenden als α -Käfig bezeichnet, überein, während die übrigen Signale zu einem neuartigen Isomer gehören. Dieser sogenannte β -Käfig entspricht einem 2,4,7,8-Tetraaza-1,3,5,6-tetrapnicta-tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des zweiten Isomers besteht aus zwei Dupletts (δ : 167, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 332$ Hz; 88, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 58$ Hz) und einem Duplett von Triplets (δ : 11, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 332$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 58$ Hz) mit einem Verhältnis von 2:1:1. Die Struktur des β -Käfigs ist stimmt mit diesen analytischen Daten überein und ist verwandt mit der Struktur von $\gamma\text{-As}_4\text{S}_4$ ^[23] und $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ ^[22,24] (Abb. 2).

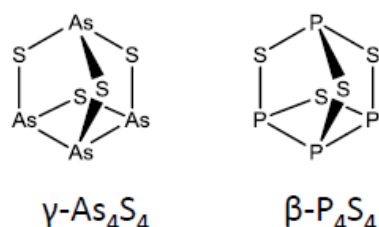
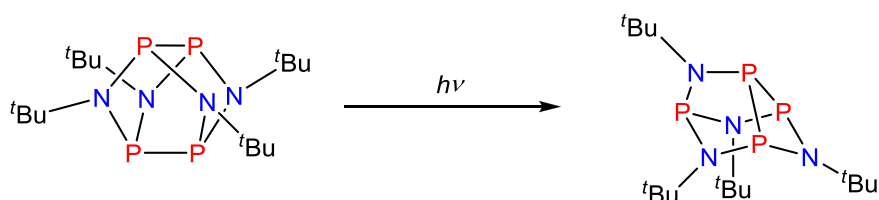


Abbildung 2. Struktur von $\gamma\text{-As}_4\text{S}_4$ und $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der α -Käfig unter Bestrahlung mit UV-Licht vollständig zum thermodynamisch stabileren β -Käfig umlagert (Schema 12).^[2] Wright et al. postulieren für die photochemische dyotropische Umlagerung einen mehrstufigen Radikalmechanismus, der sich auf DFT-Rechnungen stützt.



Schema 12. Photochemische Umlagerung von $\text{P}_4[\text{N}^t\text{Bu}]_4$.

In unserem Arbeitskreis konnten weitere Vertreter dieser Klasse von Käfigverbindungen hergestellt werden (Abb. 3). Die β -Käfige mit DMP- und $N(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten entstehen durch die Reduktion der entsprechenden Dichlor-*cyclo*-diphosphadiazanen mit Magnesium in THF.^[3] Bei der Darstellung des β -Käfigs mit DMP-Substituenten konnten wie für den *t*Bu-substituierten Käfig^[1,2] das α -Isomer nachgewiesen werden (β -DMP: $\delta(^{31}\text{P}) = 171.9 \text{ ppm}$). Im Gegensatz dazu konnte bei der Reduktion des $[\text{CIP}(\mu\text{-NN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ mit Magnesium im ^{31}P -NMR-Spektrum kein α -Käfig detektiert werden.^[3] Zusätzlich konnte vor kurzem der Hypersilyl-substituierte Käfig im NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[6]

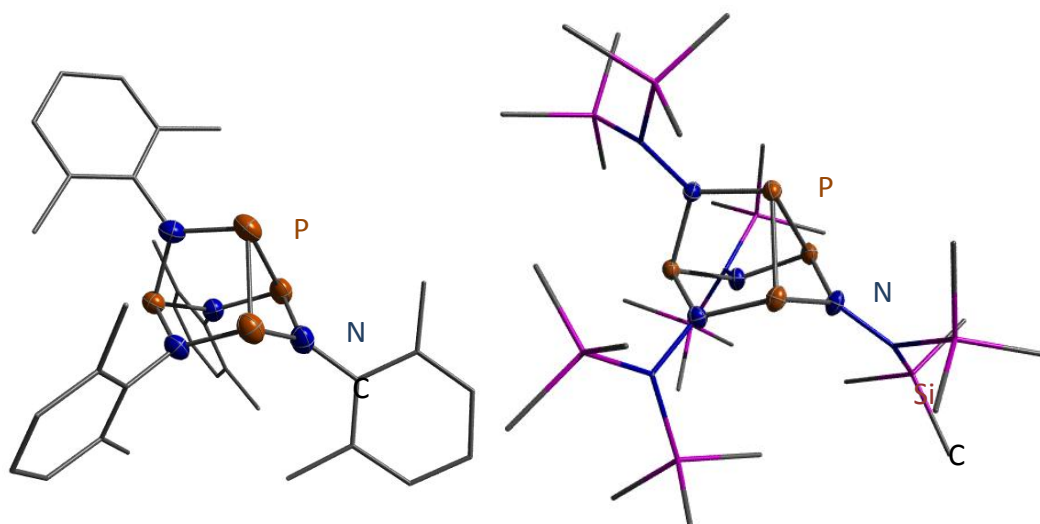


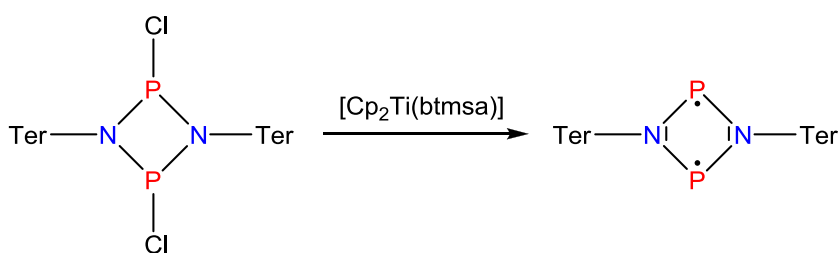
Abbildung 3. Struktur von $\text{P}_4(\text{NDMP})_4$ und $\text{P}_4(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_4$.

2.2.2 Biradikale

Biradikale sind Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen (in zwei fast entarteten nichtbindenden Molekülorbitalen), die nahezu unabhängig voneinander agieren.^[25] Spezies, in denen zwei Radikalzentren miteinander wechselwirken, werden oft als Biradikaloide bezeichnet.^[26]

Reduziert man *cyclo*-Diphosphadiazane mit sperrigeren Resten an den Stickstoff-Atomen entsteht in dem formalen Zwei-Elektronen-Reduktionsprozess bei gleichzeitiger

Chloridabstraktion das Biradikal. Den ersten viergliedrigen P_2N_2 -Ring mit 6- π -Elektronen konnte unsere Arbeitsgruppe 2011 herstellen (Abb. 4).^[4] Die Reaktion von $[ClP(\mu-NR)]_2$ mit dem milderen Reduktionsmittel $[Cp_2Ti(btmsa)]$ ergibt mit Terphenyl als sperrigen Rest den ungewöhnlichen viergliedrigen diradikaloiden Heterocyclus $[P(\mu-NTer)]_2$ (Schema 13). Der große Terphenyl-Rest verhindert die Addition des Acetylens (btmsa) an das Biradikaloid, ebenso wie die Dimerisierung, die für $R=tBu$ beobachtet wurde.^[1]



Schema 13. Darstellung des ersten Pnictogen-Biradikaloids.

Mittlerweile konnten Biradikaloide des Typs $[P(\mu-NR)]_2$ mit den organischen Resten Trityl^[5] und Hypersilyl^[6] synthetisiert und charakterisiert werden. In jedem Fall findet die Reduktion der *cyclo*-Diphosphadiazane in THF statt und als Reduktionsmittel haben sich neben $[Cp_2Ti(btmsa)]$ vor allem Magnesium, Magnesium-Anthracenid und KC_8 bewährt.

Die Darstellung des homologen Biradikaloids $[As(\mu-NTer)]_2$, in denen die Phosphoratome gegen Arsen ausgetauscht sind (Abb. 4),^[7] sowie die Biradikaloide mit gemischten Pnictogenatomen $[P(\mu-NTer)_2As]$, $[N(\mu-NTer)_2P]$, $[N(\mu-NTer)_2As]$, $[N(\mu-NTer)_2Sb]$ gelang ebenfalls vor Kurzem.^[5]

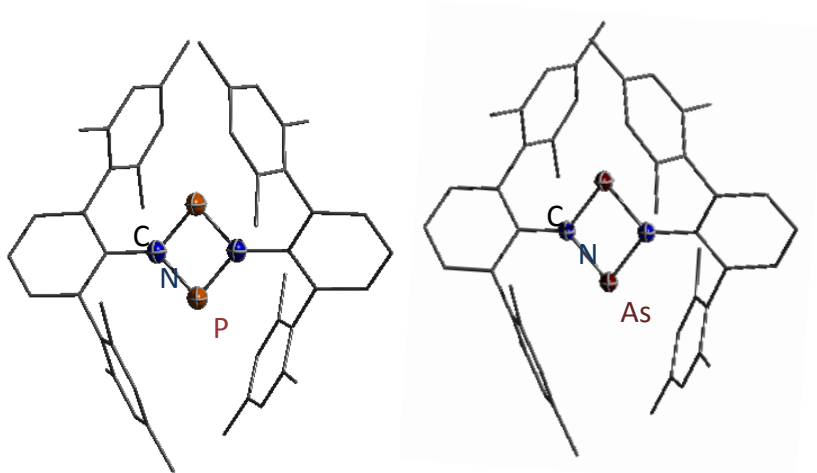


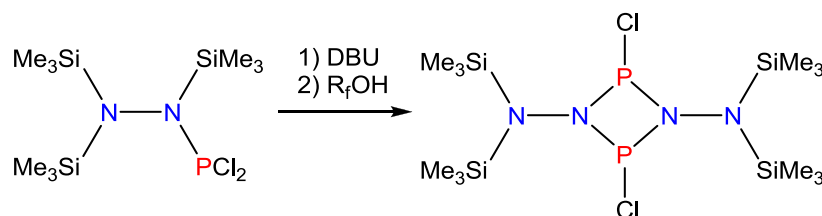
Abbildung 4. Struktur von $[P(\mu\text{-NTer})_2]$ und $[As(\mu\text{-NTer})_2]$.

3 Ergebnisse und Diskussion

Vom bisherigen Kenntnisstand ausgehend, war es zunächst von Interesse die Reaktivität der Käfigverbindungen im Hinblick auf die Möglichkeit die organischen Reste abzuspalten, um so zu reaktiven PN-Ionen zu gelangen, zu untersuchen.

3.1 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-}(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$

Die Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-}(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (**1**) erfolgte anhand bekannter Syntheserouten ausgehend vom silylierten Aminodichlorphosphan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$.^[17] Die Dimerisierung findet mit einer Mischung aus Base (DBU) und fluoriertem Alkohol (R_fOH = Hexafluoroisopropanol) statt (Schema 14).

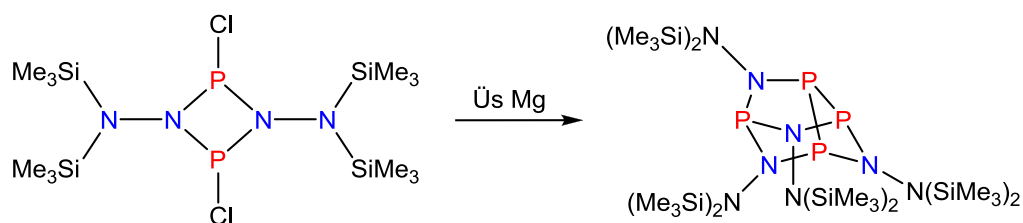


Schema 14. Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-}(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$.

Abweichend von der publizierten Vorschrift wurde die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien geändert. Wird zunächst der fluorierte Alkohol und dann die Base zugegeben, ist im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den zu erwartenden Signalen für den trans- und cis-Ring (309 und 212 ppm) wiederholt ein zusätzliches, nicht identifiziertes Singulett bei 159 ppm zu beobachten. Wurde zunächst die Base und anschließend der Alkohol zugegeben, konnten saubere ^1H - und ^{31}P -Spektren aufgenommen werden. Die Möglichkeit zur cis- oder der trans-Konfiguration besteht bezüglich beider Phosphor-Substituenten generell in Festkörperstrukturen von *cyclo*-Diphosphadiazanen. In der beschriebenen Reaktion konnte die Zunahme des cis-Isomers und gleichzeitige Abnahme des trans-Isomers mit der Reaktionsdauer im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden. Stahl konnte bereits zeigen, dass für die bekannten 1,3-Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane die cis-Isomerie auf thermodynamischer bzw. die trans-Isomerie auf kinetischer Stabilisierung beruht.^[27] Durch die Silylgruppen zeigt **1** eine hohe Löslichkeit, die die Isolierung erschwert (max. Ausbeute 38 %).

3.2 Darstellung und Reaktivität von β - $P_4(NN(SiMe_3)_2)_4$

Die bekannte Reduktion des Vierrings **1** mit einem Überschuss Magnesium in THF zum β -Käfig $P_4(NN(SiMe_3)_2)_4$ (**2**), konnte nachvollzogen werden (Schema 15).^[17]



Schema 15. Darstellung von β - $P_4(NN(SiMe_3)_2)_4$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann die Verbindung eindeutig identifiziert werden (Abb. 5). Bei 22 ppm befindet sich ein Triplet von Dupletts als Signal für das überbrückende Phosphoratom, mit einer 1J -Kopplung zu den beiden äquivalenten Ring-Phosphoratomen (178 Hz), und einer 2J -Kopplung zum übrigen Phosphoratom (17 Hz). Die Kopplungen zeigen sich auch in den jeweiligen Signalen der anderen Phosphoratomen bei 111 und 195 ppm. Die Signale befinden sich damit in einem typischen Bereich für dreifach-kooordinierten Phosphor.^[28]

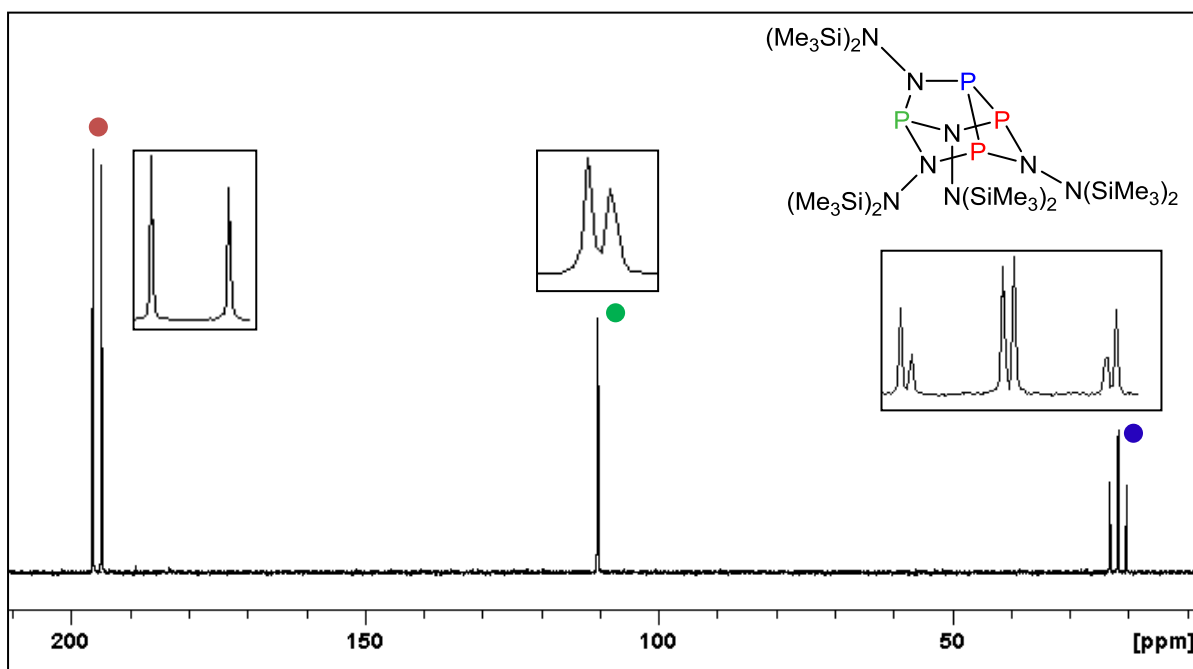


Abbildung 5. ^{31}P -NMR-Spektrum von μ - $P_4(NN(SiMe_3)_2)_4$.

Neben den Signalen für **2** konnte in einigen ^{31}P -NMR-Spektren ein Singulett bei 110 ppm detektiert werden, das im Laufe der Reaktion verschwindet. Dabei könnte es sich um den α -Käfig handeln, da sowohl die Verschiebung im für α -Käfige typischen Bereich^[1,2,3] liegt und die Umlagerung zum thermodynamisch stabileren β -Isomer das Verschwinden des Signals erklären könnte. Auch bei der Käfigverbindung **2** gab es aufgrund der hohen Löslichkeit Probleme mit der quantitativen Isolierung (max. 37 % Ausbeute).

Die Reaktivität von **2** wurde in Bezug auf XeF_2 , CsF , $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ untersucht. In jedem Fall war die Hoffnung, die Bissilylamino-Reste anzugreifen und entweder FSiMe_3 oder das Amin abzuspalten. Eine Reaktion des β -Käfigs konnte für $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ nicht beobachtet werden. In den ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren konnte nur das Edukt (**1**) detektiert werden.

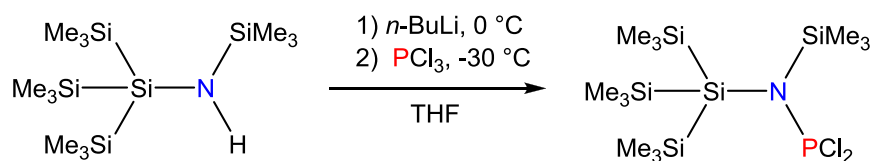
In der Reaktion mit XeF_2 wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls ausschließlich das Edukt (**1**), im ^{19}F allerdings ein sehr schwaches Signal von FSiMe_3 (-158 ppm)^[4] beobachtet. Spätere Versuche mit XeF_2 haben gezeigt, dass ein Einsatz im Überschuss notwendig ist. Vermutlich reagiert XeF_2 bereits mit dem Schliffett, und Spuren von Verunreinigungen, auch im Argon, so dass ein stöchiometrischer Umsatz unter den genutzten Arbeitsbedingungen nicht realisierbar war.

Mit CsF reagiert **1** vollständig ab. Die Reaktion findet nur statt, wenn CsF zuvor in R_fOH gelöst wird, aufgrund sehr geringer Löslichkeiten in den herkömmlichen Lösungsmitteln. Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wird ein Gemisch mehrerer Produkte im Bereich von 20 – 210 ppm detektiert, die sich durch gewöhnliche Methoden, wie fraktionierte Kristallisation nicht voneinander trennen ließen.

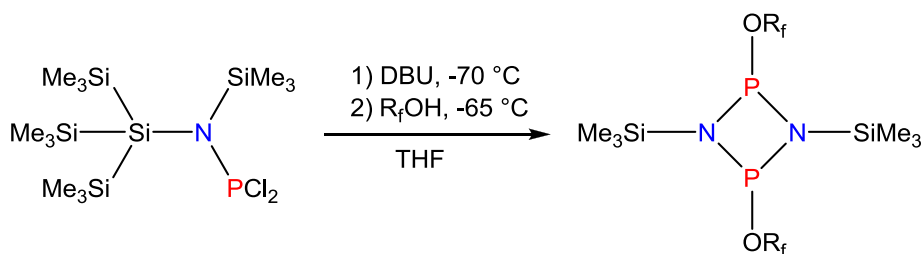
Zusammenfassend scheint die Verwendung von Fluoriden vielversprechend für die Abstraktion der Me_3Si -Gruppen am Käfig zu sein. Durch die geringen Ausbeuten und die somit schwer zugänglichen Edukte wurde dieses Themenfeld nicht weiter bearbeitet.

3.3 Darstellung und Reaktivität von $[\text{R}_f\text{OP}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$

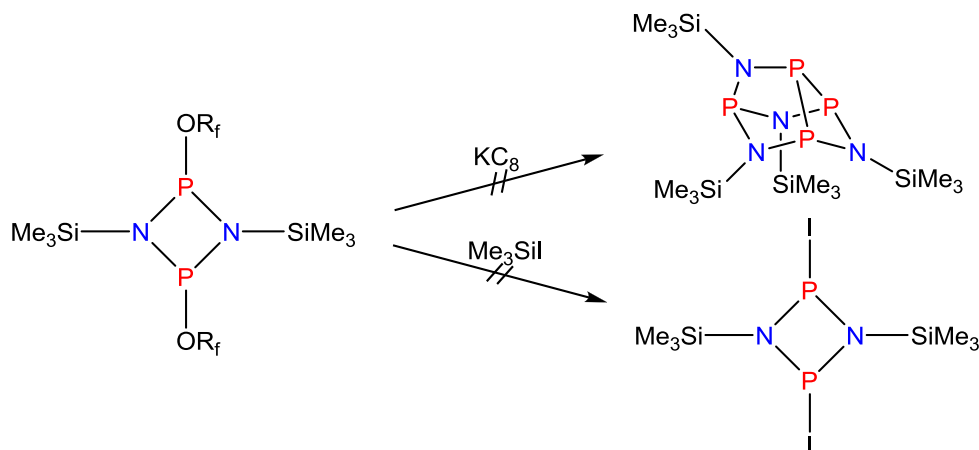
Ein Versuch neuartige Käfige herzustellen wurde ausgehend vom $[\text{R}_f\text{OP}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ unternommen, da die Silylgruppen am Stickstoff labiler gebunden und so leichter abspaltbar sein könnten. Zunächst wurde der Vierring nach den bekannten Literaturvorschriften hergestellt.^[17] Ausgehend vom Hypersilyl-trimethylsilylamin wird das Dichlorphosphan (**3**) durch Lithiierung mit *n*-BuLi und anschließende Umsetzung mit PCl_3 gewonnen (Schema 16).



Das $[\text{R}_f\text{OP}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ wird mit Base und fluoriertem Alkohol umgesetzt und es entsteht nicht der Hypersilyl-, sondern der Trimethylsilyl-substituierte Ring **4** und Hypersilylchlorid sowie DBU·HCl fallen aus.



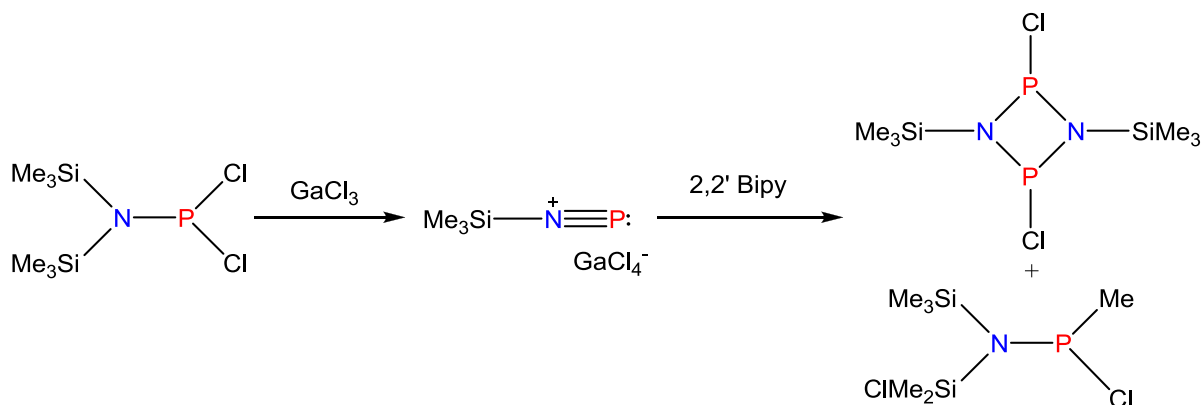
4 wird direkt aus der Reaktionslösung auf KC_8 filtriert. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Studien zeigen jedoch, dass keine Reaktion stattfindet. Nur das Edukt **3** wurde beobachtet. Ein Umsetzen des Rings mit Me_3SiI , um so den leichter reduzierbaren Ring $[\text{IP}(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ herzustellen, war ebenfalls nicht möglich (Schema 18).



Schema 18. Reaktivität von $[R_fOP(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$.

3.4 Darstellung und Reaktivität von $[ClP(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$

Eine weitere vielversprechende Route zum Trimethylsilyl-substituierten Käfig schien über den chlorierten Ring **5** möglich. Dafür wurde das Dichlorophosphan $Cl_2PN(SiMe_3)_2$ in CH_2Cl_2 mit $GaCl_3$ umgesetzt. Formal findet eine Me_3SiCl -Abstraktion und eine Chloridabstraktion zum entsprechenden Azidophosphonium-Salz statt. Dieses dimerisiert bei Zugabe von Bipyridin, das als Gallat-Salz ausfällt (Schema 19). Gleichzeitig entsteht $ClMe_2Si(Me_3Si)N-P(Me)Cl$ durch den Chlor-Methylaustausch. Die beiden Verbindungen sind im ^{31}P -NMR-Spektrum sichtbar (Vierring: $\delta = 228$ ppm, Aminophosphan: $\delta = 145$ ppm), wobei der Vierring (**5**) im Überschuss vorliegt (88 %).



Schema 19. Synthese von $[ClP(\mu\text{-NSiMe}_3)_2]$.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in THF gelöst und die Reaktionslösung so direkt auf Mg-Anthracenid filtriert, in der Hoffnung, den Ring **5** so zu reduzieren. Im ^1H - und ^{31}P -NMR ist jedoch nur das Edukt zu beobachten, eine Reaktion fand demnach wider Erwarten nicht statt.

3.5 Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})]_2$

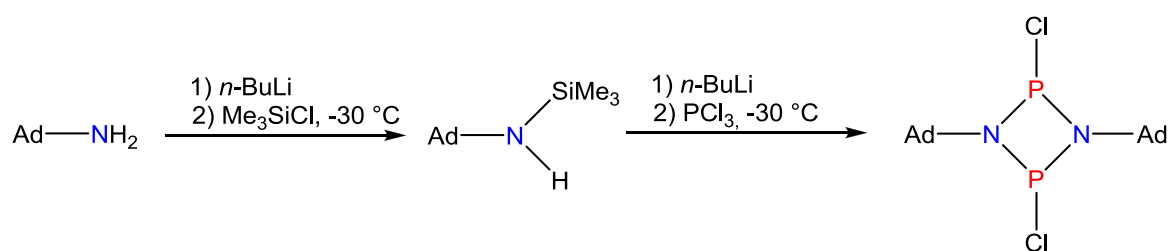
Das bereits von Michaelis und Schroeter beschriebene $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})]_2$ ^[8] wurde unter üblichen Bedingungen mit einem Überschuss Magnesium in THF umgesetzt, um so herauszufinden, ob die Syntheseroute zu Käfigverbindungen auf das älteste *cyclo*-Diphosphadiazan anwendbar ist.

Die Ergebnisse sind uneindeutig, sollen aber für nachfolgende Untersuchungen kurz erwähnt sein. Im ersten Versuch wurde der Vierring mit einer doppelten Menge an Magnesium in THF umgesetzt. Die farblose Suspension wird nach etwa einer Stunde unter Rühren bei RT zunächst klarer, gleichzeitig kristallisiert ein weiterer farbloser Feststoff aus. Das unbekannte, schwerlösliche Produkt zeigt ein ^{31}P -NMR-Verschiebung bei 127 ppm. Da es weder in THF, *n*-Hexan, CH_2Cl_2 , FC_6H_5 , DMSO oder DME löslich ist, konnten keine Kristalle zur Identifikation erhalten werden. Die Substanz wurde für 6 Stunden mit UV-Licht bestrahlt, in der Hoffnung, dass der eventuell entstandene α -Käfig wie bei der *tert*-Butyl-Verbindung^[1,2] photochemisch zum β -Isomer umlagert und so NMR-spektroskopisch eindeutig identifizierbar wäre. Tatsächlich kann nach der Bestrahlung eine andere Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden, allerdings lediglich ein Singulett bei 41 ppm, das nicht zur Strukturaufklärung beiträgt.

Der Versuch wurde auf ähnliche Weise wiederholt, allerdings mit fast 20fachem Magnesium-Überschuss. Nach einer Stunde entsteht eine dunkelbraune Lösung, die abermals ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, diesmal bei 106 ppm. Die Verbindung konnte bisher nicht kristallisiert werden, der Mechanismus der Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})]_2$ kann demnach in Zukunft weiter untersucht werden.

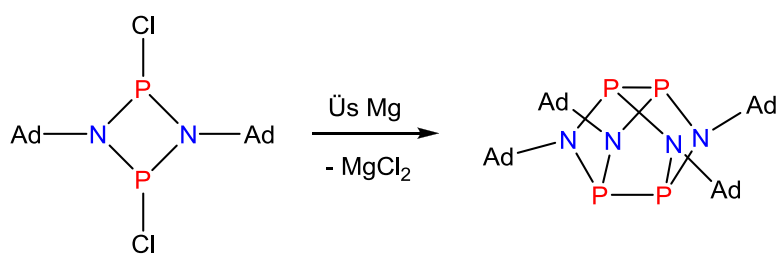
3.6 Darstellung und Reaktivität von $P_4(\mu\text{-NAd})_4$

Ausgehend vom Amin AdNH_2 wird die silylierte Spezies **6** durch die Umsetzung mit $n\text{-BuLi}$ und anschließende Silylierung mit Me_3SiCl gewonnen. Das *cyclo*-Diphosphadiazan $[\text{ClP}(\mu\text{-NAd})_2]$ (**7**) wird nach bekannter Syntheseroute aus dem silylierten Amin AdNHSiMe_3 (**6**) hergestellt (Schema 20).^[17] Die Dimerisierung findet in diesem Fall durch Lithiierung mit $n\text{-BuLi}$ und anschließende Zugabe von PCl_3 in Et_2O statt.



Schema 20. Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NAd})_2]$.

Das Adamantyl-substituierte *cyclo*-Diphosphadiazan kann mit einem Überschuss Magnesium in THF reduziert werden und es entsteht der α -Käfig **8a** (Schema 21), ein neuer Vertreter der von Paine entdeckten Verbindungsklasse.^[1]



Schema 21. Synthese von $P_4(\text{NAd})_4$.

Setzt man das *cyclo*-Diphosphadiazan mit Magnesium in THF um, wird die farblose Suspension nach einiger Zeit klar und gelb. Der Zeitraum hängt dabei von der Menge des Reduktionsmittels und der Art des Rührfisches ab, betrug zwischen 30 min und 16 h und kann nicht voraus gesagt werden. Nach etwa 30 min trübt sich die Lösung und der α -Käfig kristallisiert. Das zum Zeitpunkt des Aufklarens gemessene ^{31}P -NMR-Spektrum

(Abb. 6) zeigt neben dem Singulett für den bereits entstanden Käfig **8α** bei 118 ppm, vier weitere Signale mit gleichen Intensitäten, die als Intermediat gedeutet werden.

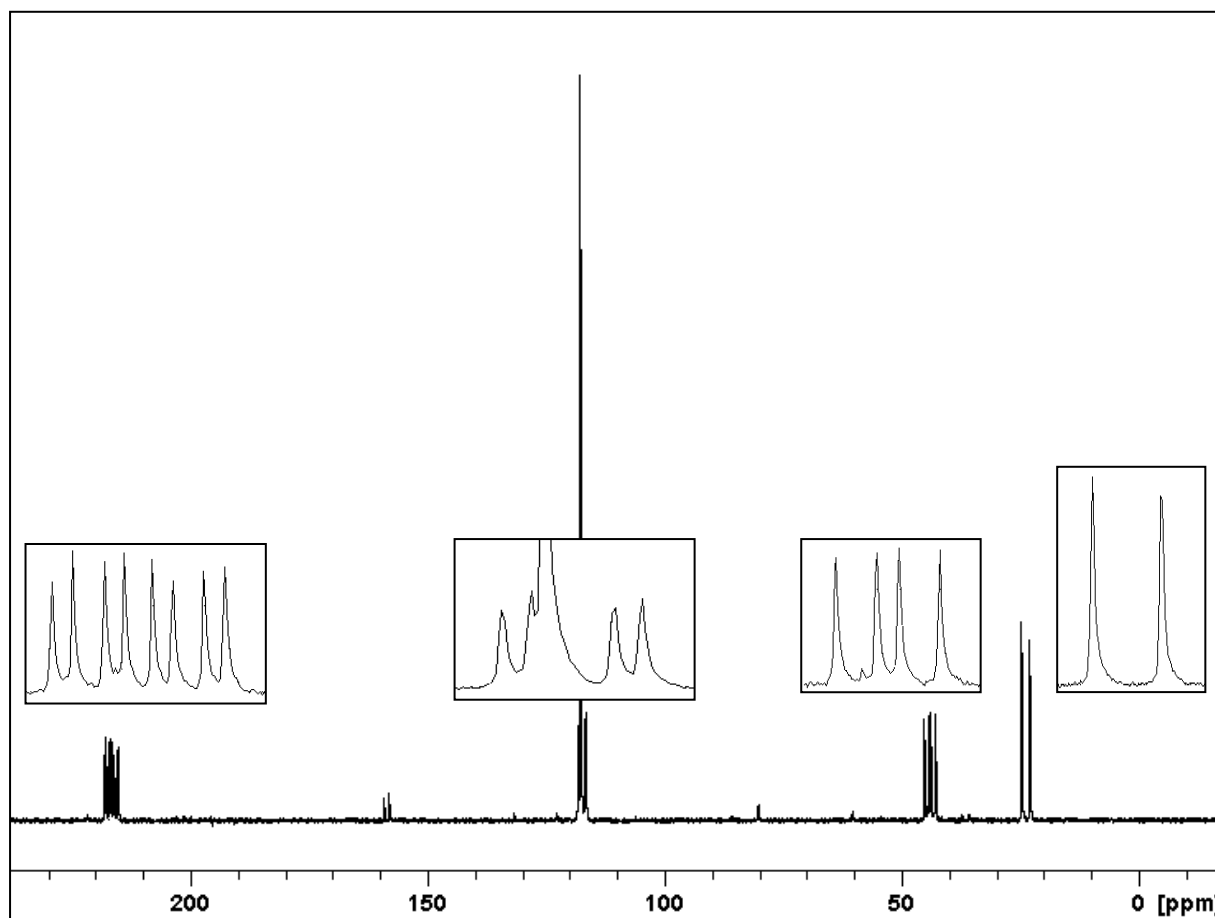


Abbildung 6. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NAd})]_2$.

Entsprechend der Phosphor-Verschiebungen handelt es sich bei allen 4 Signalen um dreifach koordinierten Phosphor. Zu sehen sind ein Duplett (P₁: 23.5 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz), zwei Dupletts von Dupletts (P₂: 43.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 167$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 108$ Hz; P₃: 117.0 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 167$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 42$ Hz) und ein Duplett von Dupletts von Dupletts bei 216.2 ppm (P₄, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 108$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 42$ Hz). Ordnet man die Signale anhand der Kopplungskonstanten zu einem Struktur-Motiv und schließt in erster Näherung eine Verbindung mit mehr als vier Phosphoratomen aus, gelangt man zu folgender Konnektivität (Abb. 7).

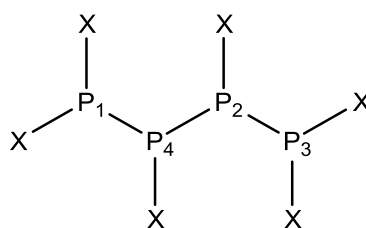


Abbildung 7. Denkbare Konnektivität im Ad-Intermediat.

Da dieses Intermediat auch nach dem Abfiltrieren des Magnesiums in Lösung zum α -Käfig reagiert, ist davon auszugehen, dass die Reduktion abgeschlossen und in der Verbindung keine Chlor-Atome enthalten sind. Dieser Logik folgend müsste X demnach eine NAd-Gruppe sein. Ausgehend von der Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen und Produkte sind allerdings nur vier NAd-Gruppen vorhanden, so dass die offenkettige Form nicht möglich ist und sich stattdessen Ringe oder Käfige gebildet haben müssen.

Die einzigen ersichtlichen Verbindungen, die diese Kriterien erfüllen sind in Abbildung 8 gezeigt.

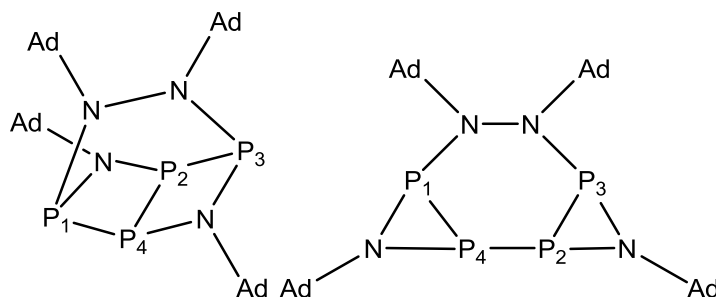


Abbildung 8. Denkbare Struktur im Ad-Intermediat.

Beide Moleküle wären sehr gespannt und vermutlich auch symmetrisch, so dass keine vier inäquivalenten Phosphoratome zu erwarten wären. Unter Umständen wirken noch andere elektronische Effekte, die das Auswerten der Daten nicht ohne weiteres möglich machen. Der Zugang zu Kristallen dieser Verbindung war leider auch durch wiederholte Ansätze nicht möglich.

Das Wiederholen der Versuche führte jedoch zu der Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren, in denen eindeutig der β -Käfig zu identifizieren ist (Abb. 9).

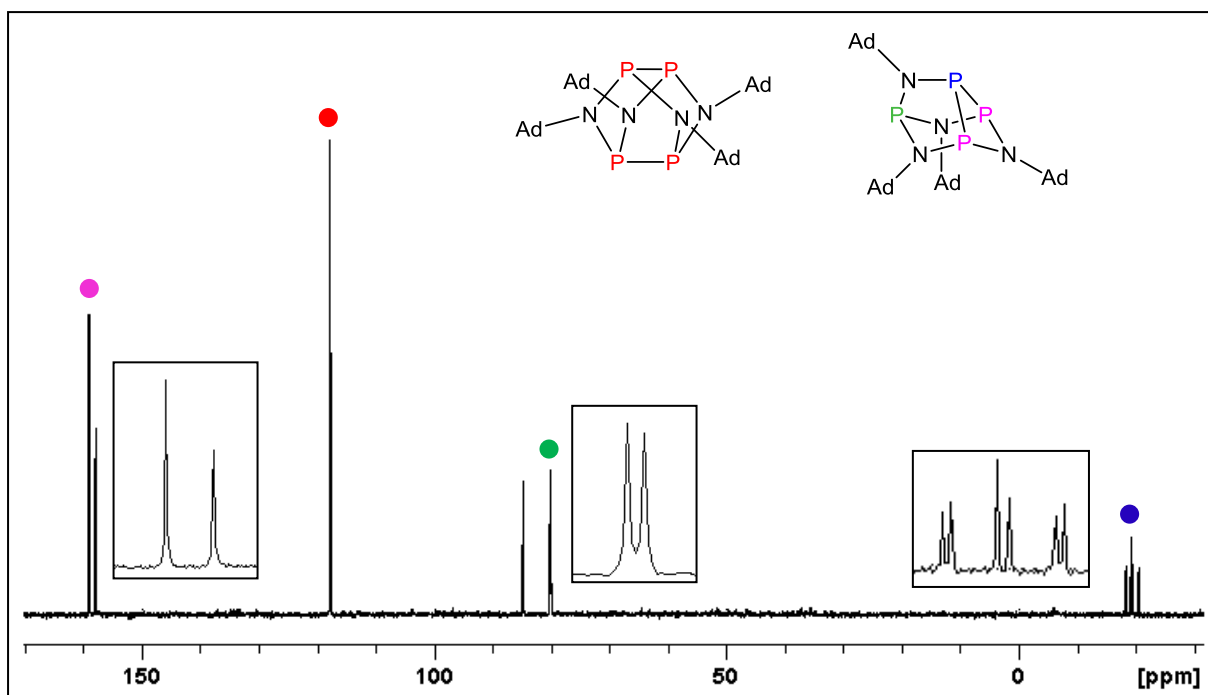


Abbildung 9. ^{31}P -NMR-Spektrum der Adamantyl-Käfigverbindungen.

Das Spektrum zeigt ein Singulett für den Adamantyl-substituierten α -Käfig bei 118 ppm. Im Vergleich zu den anderen bekannten Verbindungen dieses Typs ($t\text{Bu}$: 133 ppm;^[2] DMP: 172 ppm^[3]) ist das Signal hochfeldverschoben. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des zweiten Isomers 8β besteht aus zwei Dupletts (δ : 158, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 132$ Hz; 80, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 24$ Hz) und einem Duplett von Tripletts (δ : -20, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 132$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 24$ Hz) mit einem Verhältnis von 2:1:1. Die Signale sind ebenfalls im Vergleich zu analogen Verbindungen hochfeldverschoben.^[2,3]

Zusätzlich konnte in einigen Spektren ein Singulett bei 358 ppm detektiert werden. Dieses stimmt gut mit den bekannten Verschiebungen für die überreduzierten Allylsysteme überein^[3] und könnte folgende Verbindung anzeigen (Abb. 10).

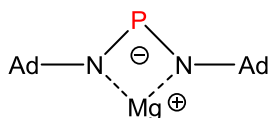


Abbildung 10. Allylsystem.

Obwohl der β -Käfig, ausgehend von DFT-Rechnungen und bisherigem Kenntnisstand,^[2] das thermodynamisch stabilere Produkt ist ($\Delta = 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist, konnte ausschließlich der α -Käfig kristallisiert werden und dessen Struktur wurde kristallographisch untersucht (Abb. 11).

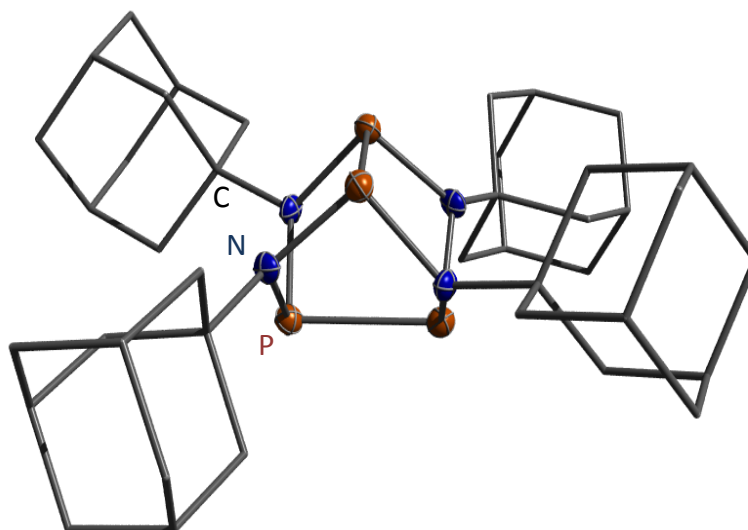
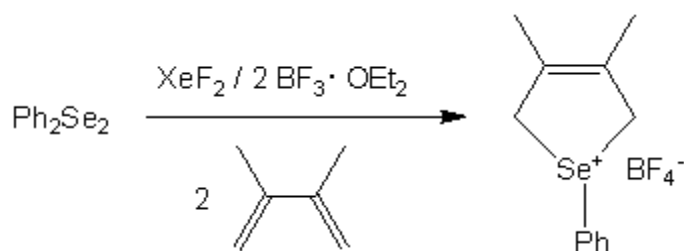


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8 α** . Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Die Struktur von **8 α** ähnelt der des von Paine entdeckten *tert*-Butyl-substituierten α -Käfigs^[1] und das Molekül zeigt dementsprechend ebenfalls S_4 -Symmetrie. Der Käfig kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I-4 mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die P-N-Bindungen alternieren mit jeweils einer kürzeren (1.712(3) Å) und einer längeren Bindung (1.750(3) Å) und sind generell länger als in der *tert*-Butyl-Verbindung (vgl. 1.708(3)/1.742(3) Å).^[1] Möglicherweise führt der größere sterische Anspruch der Adamantyl-Substituenten zu einer Auweitung des Käfigs. Die P-P-Bindungen (2.328(1) Å) sind relativ lang für P-P-Einfachbindungen (vgl. Σr_{kov} : 2.20 Å)^[29], liegen aber in derselben Größenordnung wie in α -P₄S₄ (2.353 Å).^[22] Der P-N-P-Winkel (109.7(1) °) und N-P-N-Winkel (96.0(1) °) sind vergleichbar mit denen des entsprechenden *tert*-Butyl-Käfigs (96.5/109.5 °)^[1].

Die Reaktivität von $P_4(\mu\text{-NAd})_4$ wurde hinsichtlich der Oxidierbarkeit des Käfigs untersucht. Als ein geeignetes System erschien die Kombination aus XeF_2 und einem Fluoridakzeptor. Solche Systeme, die als Einelektronenoxidationsmittel fungieren, wurden von Seppelt und Poleschner angewandt um Selen-haltige Radikalkationen zu generieren (Schema 22).^[30] Sie nutzen als Fluoridakzeptoren entweder nichtoxidierende Lewisäuren oder Silylderivate starker Brønstedsäuren. Dabei war die mögliche Einführung schwach koordinierender Anionen^[31] in Oxidationsprodukte ein besonders wichtiger Aspekt ihrer Arbeit.



Schema 22. Oxidation von Seleniden nach Seppelt.

Drei verschiedene Systeme wurden mit XeF_2 kombiniert $[\text{F}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Ein Testversuch mit Me_3SiOTf führte zu keiner Reaktion. Wie in der bekannten Literaturvorschrift^[30] wurde der erste Versuch mit $[\text{F}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und XeF_2 in CH_2Cl_2 durchgeführt. Das Ende der Reaktion wurde durch das Aufklaren der farblosen Suspension von **8a** gezeigt, da das entstandene Produkt offensichtlich eine größere Löslichkeit besitzt. Nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation können bei 5°C Kristallen von **9** aus CH_2Cl_2 gewonnen werden, die kristallographisch untersucht wurden (Abbildung 12).

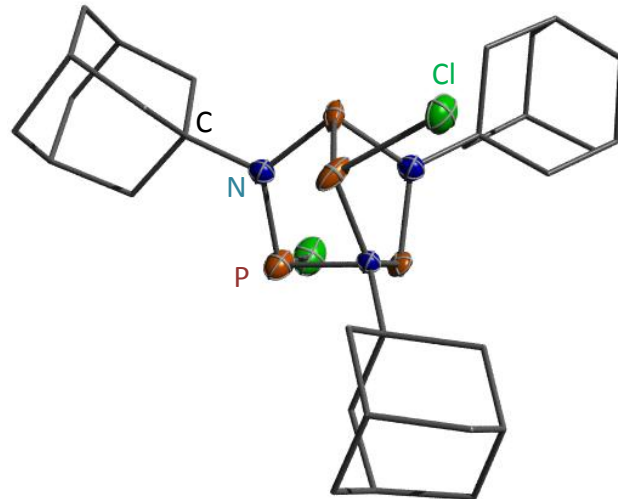
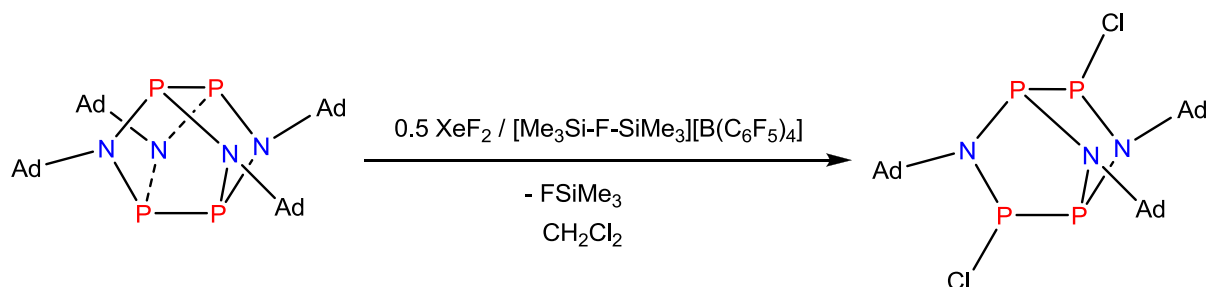


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Aufgrund der ungenügenden Qualität der Strukturdaten kann die abgebildete Moleküldarstellung als Strukturbeweis verwendet, aber die Bindungsabstände und –winkel nicht eingehend diskutiert werden.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind kongruent zu der gemessenen Struktur. Die chlorierten und nicht-chlorierten Phosphor-Atome sind jeweils magnetisch äquivalent und zeigen Signale bei 125 und 140 ppm, die miteinander koppeln ($^1J = 245$ Das Produkt bietet Einblick in den Ablauf der Oxidation (Schema 23). Zwei Bindungen im Käfig werden gespalten (gestrichelt dargestellt), die Adamantylamino-Gruppe wird abgespalten und zwei Chloratome, vermutlich aus dem Lösungsmittel, lagern sich an die freien Phosphor-Atome.



Schema 23. Oxidation von **8a** in CH_2Cl_2 .

Die oxidative Behandlung des Käfigs führt demnach also tatsächlich zu einer Bindungsspaltung, allerdings kann der Reaktionsmechanismus nur bedingt besprochen

werden, zumal das Lösungsmittel ebenfalls oxidiert wurde. Im ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektrum kann FSiMe_3 eindeutig identifiziert werden ($\delta(^{19}\text{F})$: -157 ppm, $\delta(^1\text{H})$: -0.01 ppm,

$^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$: = 7 Hz). Ein weiteres Signal im ^1H -Spektrum bei 0.16 ppm könnte das silylierte Amin AdNMeSiMe_3 zeigen, welches die Abgangsgruppe in der untersuchten Oxidation sein kann.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auszuschließen wurde die Reaktion in Fluorbenzol wiederholt, welches nicht unter diesen Umständen oxidierbar ist. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht und das es konnte folgendes Kopplungsmuster im ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen werden (Abb.13), das nicht ohne weiteres auswertbar ist. Im ^{19}F -NMR-Spektrum kann nur das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ -Anion identifiziert werden.

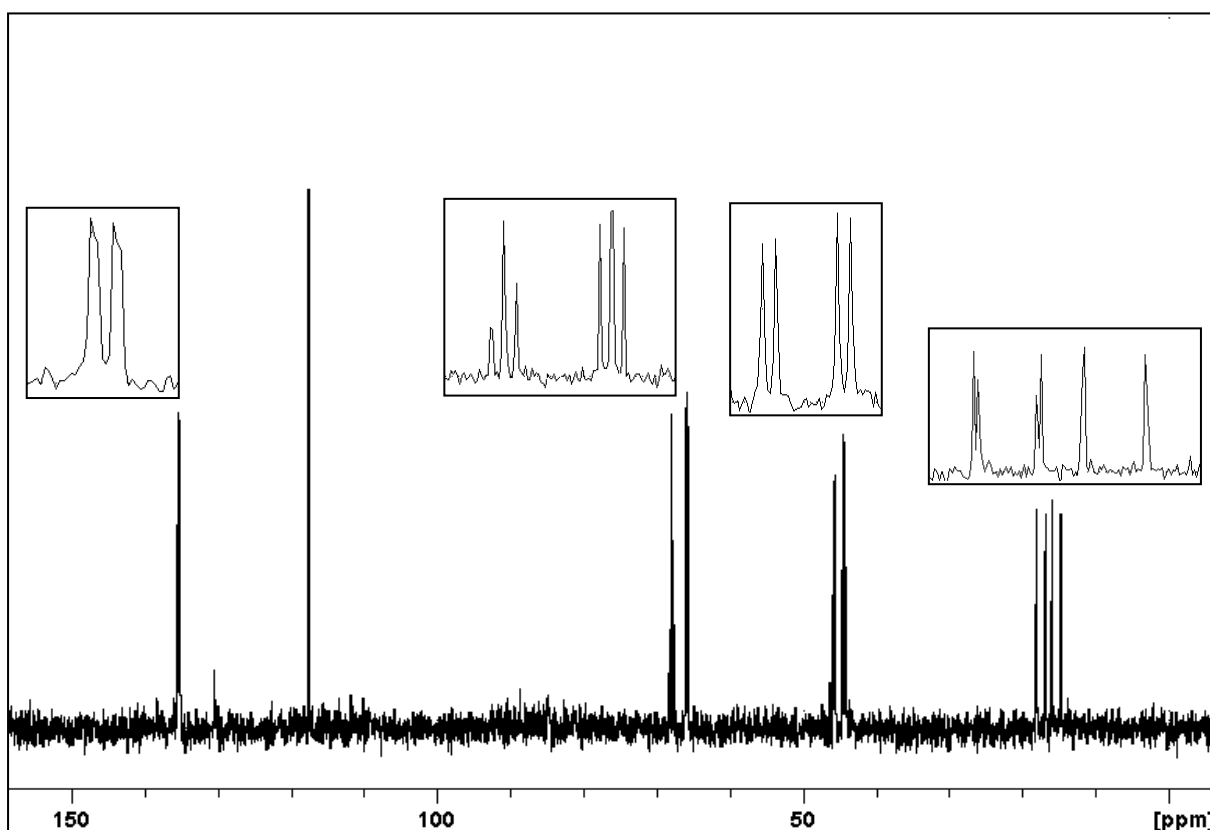


Abbildung 13. ^{31}P -NMR-Spektrum des oxidierten 8α .

Das gemessene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett für 8α bei 118 ppm, vier weitere Signale mit gleichen Intensitäten. Entsprechend der Phosphor-Verschiebungen handelt es sich bei allen 4 Signalen um dreifach koordinierten Phosphor. Zu sehen sind

ein Duplett von Dupletts von Dupletts (P_1 : 16.2 ppm, $^1J(^{31}P_1-^{31}P_3) = 254$ Hz, $^1J(^{31}P_1-^{31}P_2) = 150$ Hz, $^3J(^{31}P_1-^{31}P_4) = 9$ Hz) wobei kleinste Kopplung nur schwach aufgelöst ist, ein Duplett von Dupletts (P_2 : 44.9 ppm, $^1J(^{31}P_1-^{31}P_2) = 150$ Hz, $^2J(^{31}P-^{31}P) = 28$ Hz) ein Duplett von Tripletts (P_3 : 66.8 ppm, $^1J(^{31}P_1-^{31}P_3) = 254$ Hz, $^2J(^{31}P-^{31}P) = 28$ Hz) und ein Duplett von Dupletts bei 135.2 ppm (P_4 , $^2J(^{31}P-^{31}P) = 28$ Hz, $^3J(^{31}P_1-^{31}P_4) = 9$ Hz). Ordnet man die Signale anhand der Kopplungskonstanten zu einem Struktur-Motiv und schließt in erster Näherung eine Verbindung mit mehr als vier Phosphoratomen aus, gelangt man zu folgender Konnektivität (Abb. 14).

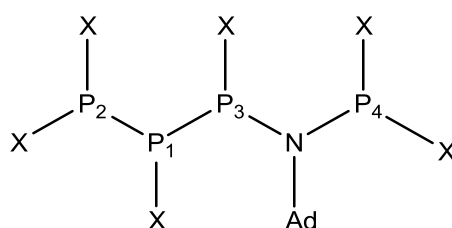


Abbildung 14. Mögliche Konnektivität des Oxidationsproduktes von **8a**.

Geht man davon aus, das es sich nur um die achtgliedrige Verbindung handelt und kein Fluor an den Ring gebunden sein kann, da keine F-P-Kopplungen gefunden wurden, wäre die einzige ersichtliche Verbindung (Abb.15), die diese Kriterien erfüllt sehr gespannt.

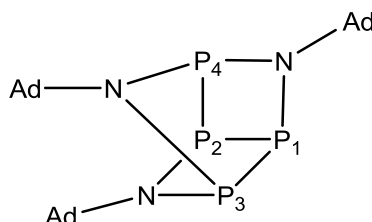
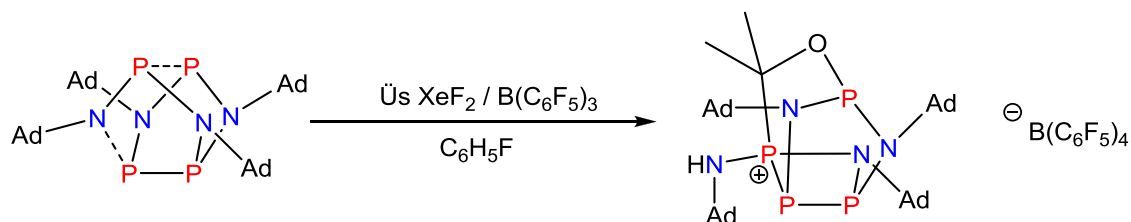


Abbildung 15. Denkbare Struktur im Oxidationsprodukt von **8a**.

Zur Klärung des Mechanismus wurde eine weitere Oxidation durchgeführt. Die Reaktion wurde, da kein Fluoronium-Salz $[F(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ mehr zur Verfügung stand, mit $B(C_6F_5)_3$ umgesetzt und in diesem Fall mit einem Überschuss an XeF_2 , da sich nach stöchiometrischem Einsatz die Verbindung nicht gelöst hat. Neben dem Edukt (90 %) sind im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Singulett mit gleichem Integral bei 47 und 131 ppm zu beobachten. Weiterhin sind Signale für zwei Boranspezies im ^{19}F -NMR-Spektrum zu

sehen, aber nicht das Edukt (etwa 1:2). Um vollständigen Umsatz des Eduktes zu gewährleisten, wurde anschließend die zweifache Menge XeF_2 zugegeben, was in sehr unübersichtlichen ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren resultierte. Aus dem Gemisch aus Substanzen konnten dennoch bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle gewonnen und diese kristallographisch untersucht werden (Abb. 16).



Schema 24. Oxidation von **8α** in FC_6H_5 .

Die Struktur von **10** unterstützt den Einblick in die Reaktion (Scheman 24). Ausgehend von **8α** wurden eine P-P-Bindung und eine N-P-Bindung gespalten (gestrichelt dargestellt) und in die P-P-Bindung insertiert ein Aceton-Molekül, während ein Proton an das Amin gebunden wird. Das Aceton konnte als Verunreinigung im Lösungsmittel Fluorbenzol festgestellt werden.

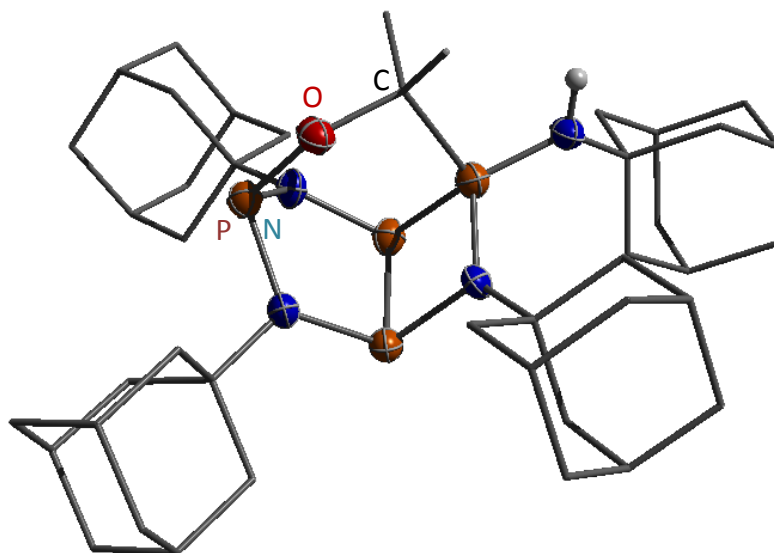


Abbildung 16 .ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt, ausgenommen das NH).

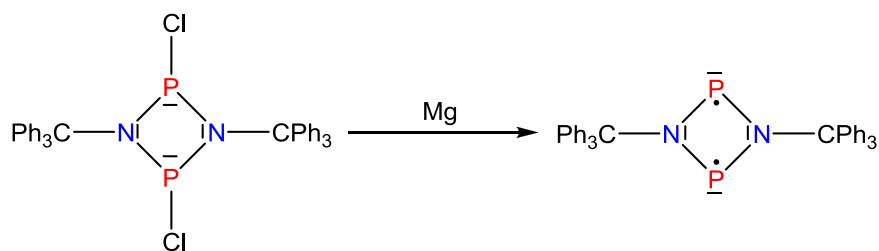
10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die P-N-Bindungen ($1.658 - 1.777\text{ \AA}$) sind im Bereich von

Einfachbindungen (vgl. $\Sigma_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.76 \text{ \AA}$)^[29] und vergleichbar mit den Abständen in **18** (1.712(3)/1.750(3) \AA). Die P-P-Bindungen (2.267(2)/2.199(2) \AA) sind kürzer als im Ausgangsmolekül **18** (2.328(1) \AA) und typische P-P-Einfachbindungen (vgl. Σ_{kov} : 2.20 \AA)^[29]. Anhand des C-O-Bindungsabstandes im Aceton-Fragment (1.456(5) \AA), der einer ausgeweiteten Einachbindung entspricht (vgl. (vgl. $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C-O}) = 1.38 \text{ \AA}$)^[35] wird deutlich, dass die Verbindung zum Alkoholat reduziert wurde

Die Umsetzung von **8a** mit einem stöchiometrischen Gemisch aus 0.5 XeF₂/BF₃·Et₂O führt zu einem ³¹P-NMR-Spektrum in dem neben dem Edukt (90 %) zwei Singulets mit gleichem Integral bei 47 und 131 ppm zu beobachten sind. Weiterhin ist ein Signal im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei -146 ppm und eins im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 0.24 ppm zu sehen, welches zu einem BF₄-Anion gehören könnte ($\delta(\text{BF}_3) = 130 \text{ ppm}$ bzw. -6 ppm). Um vollständigen Umsatz des Eduktes zu gewährleisten, wurde anschließend die zweifache Menge XeF₂ zugegeben, was in sehr unübersichtlichen ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren resultierte.

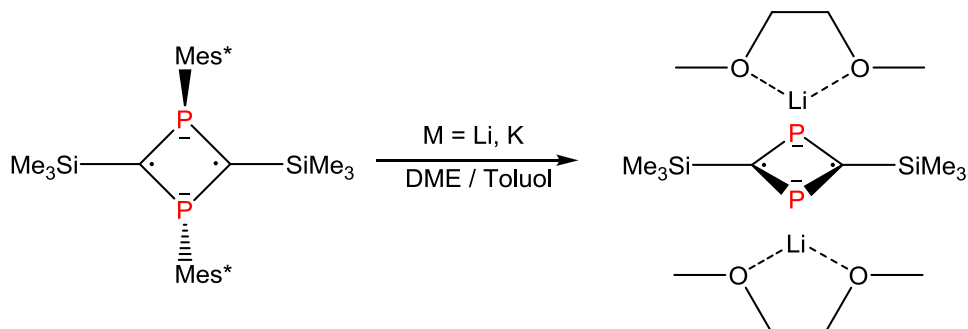
3.7 Darstellung und Reaktivität von $[\text{P}(\mu\text{-NCPH}_3)_2]$

Das Bis-2,4-trityl-1,3-diphospha-2,4-diazan-1,3-diyl kann nach bekannten Vorschriften durch die Reduktion des chlorierten Vierringes mit einem Überschuss an Magnesium hergestellt werden.^[5] Die schwerlöslichen, gelben Kristalle werden durch mehrfaches Waschen mit THF gereinigt.



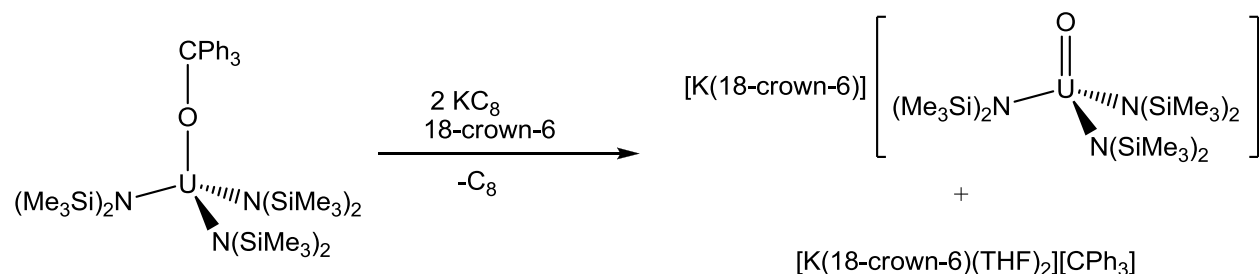
Schema 25. Darstellung von **11**.

Das die Reduktion eines Biradikals möglich ist konnten Niecke et al. anhand ihres Bis-1,3-Mesityl-bis-2,4-trimethylsilyl-*cyclo*-1,3-diphosphabutan-2,4diyls zeigen.^[32] Dieses konnte mit Alkalimetallen in Gegenwart von Ethern unter Abstraktion des Mesitylrestes zu Salzen mit formalen $[\text{P}_2\text{C}_2]^{2-}$ Radikalanionen reduziert werden (Schema 26).



Schema 26. Reduktion von Biradikaloiden nach Niecke.

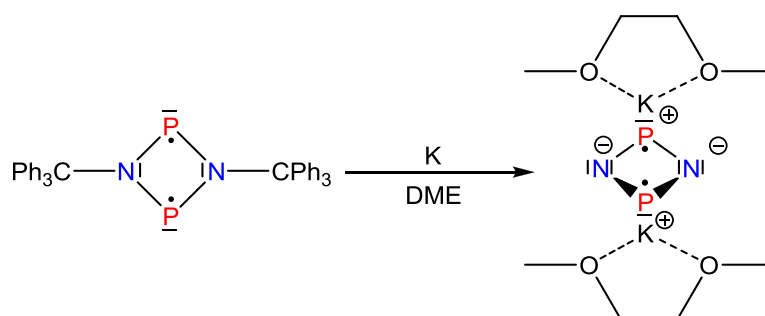
Hayton et al. konnten zeigen, dass es möglich ist, Tritylreste ebenfalls durch Reduktion abzuspalten.^[33] Sie entfernten die Reste mit Kaliumgraphit an ihren Uranium-Verbindungen in Gegenwart von Kronenethern um so die reduzierten Salze zu erhalten



(Schema 27).

Schema 27. Reduktive Abstraktion von Tritylgruppen nach Hayton.

Anhand dieser Ergebnisse erschien es aussichtsreich das Biradikaloid **11** erneut zu reduzieren und die Tritylreste abzuspalten, mit Kalium als Reduktionsmittel in Gegenwart eines Ethers (Schema 28).



Schema 28. Mögliche reductive Abstraktion von Tritylgruppen.

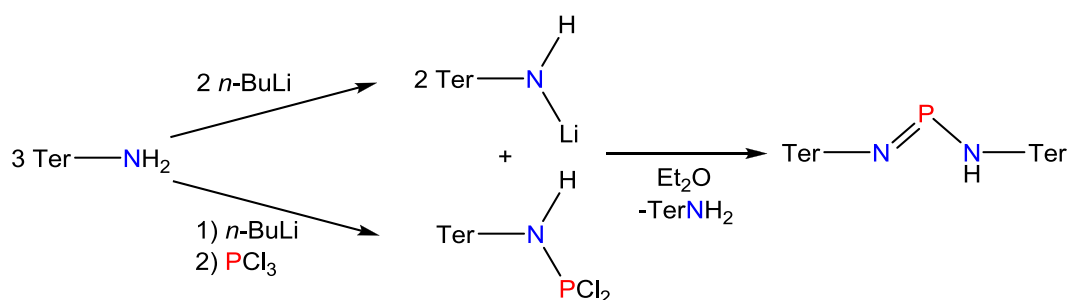
11 reagiert unter diesen Bedingungen, es können keine NMR-Signale mehr beobachtet werden, was paramagnetisches Verhalten und somit einen Radikalcharakter vermuten lässt, der durch ein aufgenommenes EPR-Spektrum gestützt wird. Kristallisationsversuche führten zu einer Zersetzung des dunkelroten Feststoffes in Benzol, Fluorbenzol und DME unter Entfärbung der Lösung.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten ausgehend von Terphenyl-substituierten Spezies gemischte *cyclo*-Dipnictadiazane hergestellt und diese zu neuen Biradikalen reduziert werden.

3.8 Darstellung von TerNPN(H)Ter

Die Synthesen beginnen mit dem Terphenylamin **15**, das in guten Ausbeuten nach abgewandelten bekannten Vorschriften hergestellt wurde.^[19]

Davon ausgehend wurden zunächst das lithierte Amid TerN(H)Li durch Zugabe von *n*-BuLi in Ether und das Dichlorphosphan TerN(H)PCl₂ durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit PCl₂ in Ether hergestellt. Das Aminoiminophosphan **17** gewinnt man durch die Reaktion der beiden miteinander (Schema 29). Dabei reagiert das TerN(H)Li als Base, muss demnach in der doppelten Menge eingesetzt werden und wird als Amin wiedergewonnen.

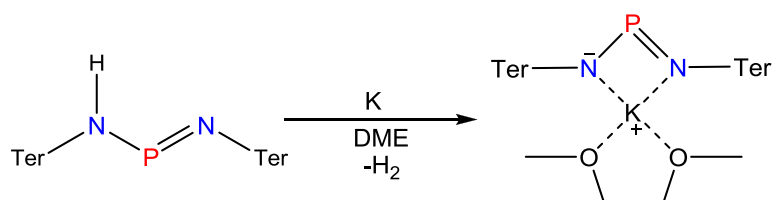


Schema 29. Darstellung von **17**.

Die bereits bekannte Syntheseroute^[34] konnte stark vereinfacht werden. Das Dichlorphosphan wird in Et₂O-Lösung über eine Kanüle direkt zu dem in Et₂O gelösten Amid getropft. Nach dem es über Nacht reagiert, wird der Ether im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit ausreichend Benzol (400 ml auf 4 g Produkt) über Kieselgut filtriert. Anschließend wird das Benzol im Vakuum entfernt und das Amin bei 130 °C und 1·10⁻³ mbar für 40 Stunden sublimiert. Der gelbe Rückstand von wird unbehandelt für weitere Synthesen eingesetzt.

3.9 Synthese von K[TerNPNTer]

Das Aminoiminophosphan **17** wird mit Kalium im Überschuss etwa 8 h unter Rückfluss in einer Mischung aus Toluol und DME erwärmt und so das Aminproton zu Wasserstoff reduziert und gleichzeitig das Kaliumsalz gebildet (Schema 30).



Schema 30. Darstellung des Kaliumsalzes (**18DME**).

Nach der Filtration und anschließendem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation können farblose Kristalle von **18DME** erhalten werden und die Strukturanalyse zeigt, dass ein Ethermolekül dihapto an das Kation koordiniert und den Komplex so stabilisiert wird (Abb. 17).^[5]

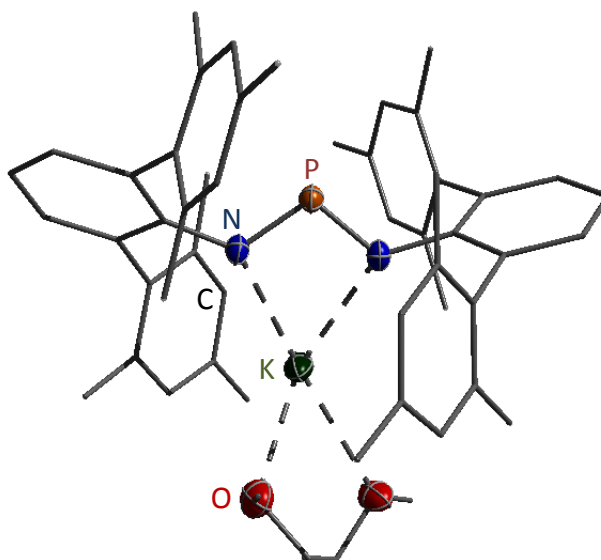


Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18DME**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Es konnte erstmalig auch der Solvat-freie Komplex hergestellt werden (Abb. 18). Dazu wurde die Reduktion der NPNH-Verbindung **17** mit Kalium in Benzol durchgeführt. Diese verlief allerdings nicht quantitativ und es konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum viele verschiedene Spezies detektiert werden, was diese Methode für die Eduktsynthese ungeeignet macht. Die elektronische Situation scheint sich zumindest am Phosphoratom durch die Lösungsmittelkoordination nicht zu ändern. Während **18** in C_6D_6 eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 326 ppm zeigt ist **18DME** mit 324 ppm nur minimal hochfeldverschoben, so dass keine Änderung der elektronische Situation aufgrund der Verschiebungen beschrieben werden kann

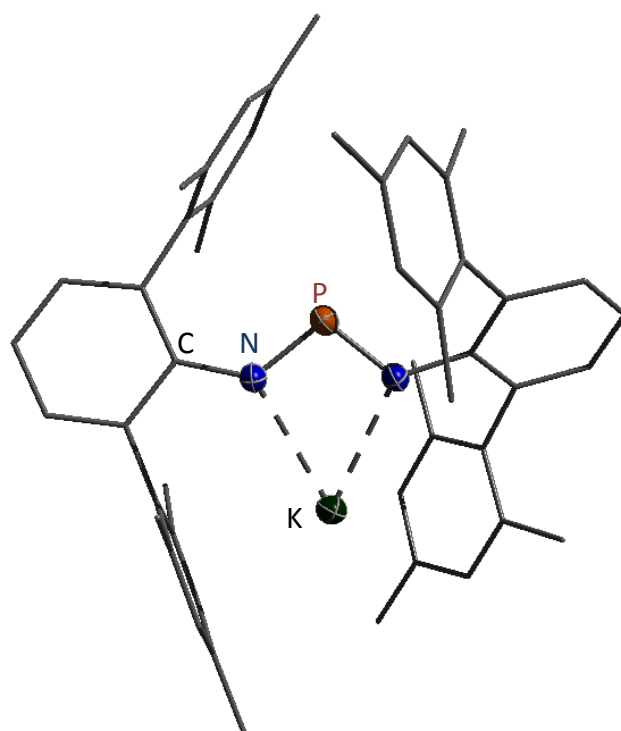


Abbildung 18. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

18 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die P-N-Bindungsabstände liegen mit 1.598(3) und 1.605(3) Å zwischen den typischen Werten für Einfach- und Doppelbindungen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.76$ Å; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.52$)^[29], was für das delokalisierte N-P-N-Doppelbindungssystem zu erwarten ist. Die Abstände in **18DME** liegen im selben Bereich (~ 1.60 Å).^[5] Die N-K-Abstände (2.665(3) und 2.762(3) Å) liegen im typischen Bereich für Einfachbindungen

(vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{K-N}) = 2.67 \text{ \AA}$)^[35] und der P-K-Abstand liegt mit $3.396(1) \text{ \AA}$ noch innerhalb der Van-der Waals-Radien (vgl. $\Sigma r_{\text{vdw}} = 4.55$)^[36].

Verglichen mit **18DME** ($\langle(\text{NKN}) = 55.0^\circ$; $\langle(\text{NPN}) = 104.8^\circ$) sind die Winkel des Vierrings in **18** ein etwas kleiner ($\langle(\text{NKN}) = 54.8(7)^\circ$; $\langle(\text{NPN}) = 102.5(1)^\circ$). Möglicherweise zeigt sich darin der sterische Einfluss des DME-Ligandes auf das NPNK-Fragment. Dieser wird zumindest in der Planarität des Vierrings deutlich. Während das Kalium-Atom in **18** in $10.1(1)^\circ$ zur NPN-Ebene steht, dreht es sich in **18DME** mit 16.5° weiter raus. Die KNP-Winkel an den beiden N-Atomen sind in **18** unterschiedlich groß, am N-Atom, das den waagerechten Terphenyl-Substituenten trägt, ist der Winkel etwas größer ($102.8(1)^\circ$) als am N-Atom mit senkrechtem Terphenyl-Substituenten.

Bei der Synthese der Ausgangsverbindung **18** sind zusätzlich die Nebenprodukte **18a** und **18b** angefallen, die zur Vervollständigung kurz vorgestellt werden.

Wird bei der Synthese von **18** das entstandene TerNH_2 nicht vollständig sublimiert und zusammen mit **17** reduziert entsteht das Doppelsalz **18a** (Abb. 19).

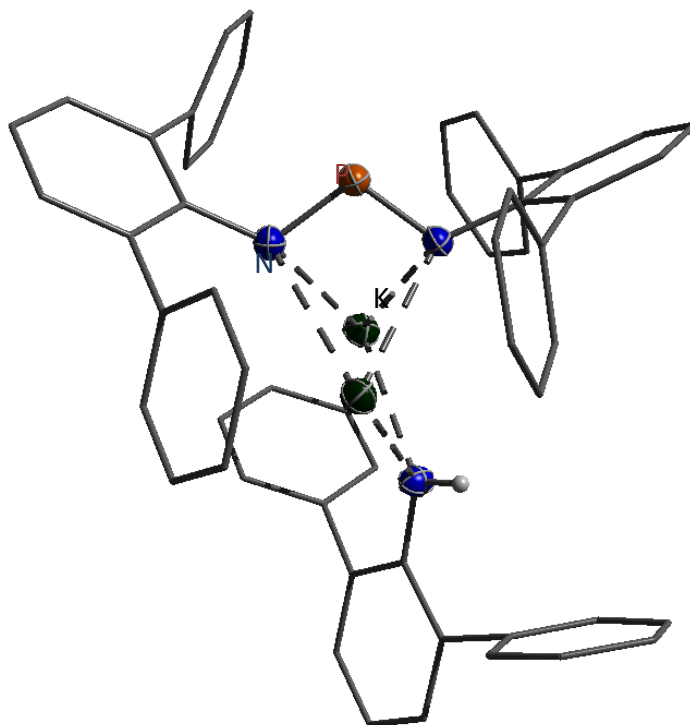


Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

18a kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen den beiden Kalium-Kationen, deren Abstand von 3.675(6) Å innerhalb des Bereichs für Bindungslängen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{K}-\text{K}) = 3.92 \text{ \AA}$)^[35] liegt.

Ein weiteres entstandenes Nebenprodukt **18b** wurde durch die Verunreinigung des Benzols mit Aceton hergestellt (Abb.20).

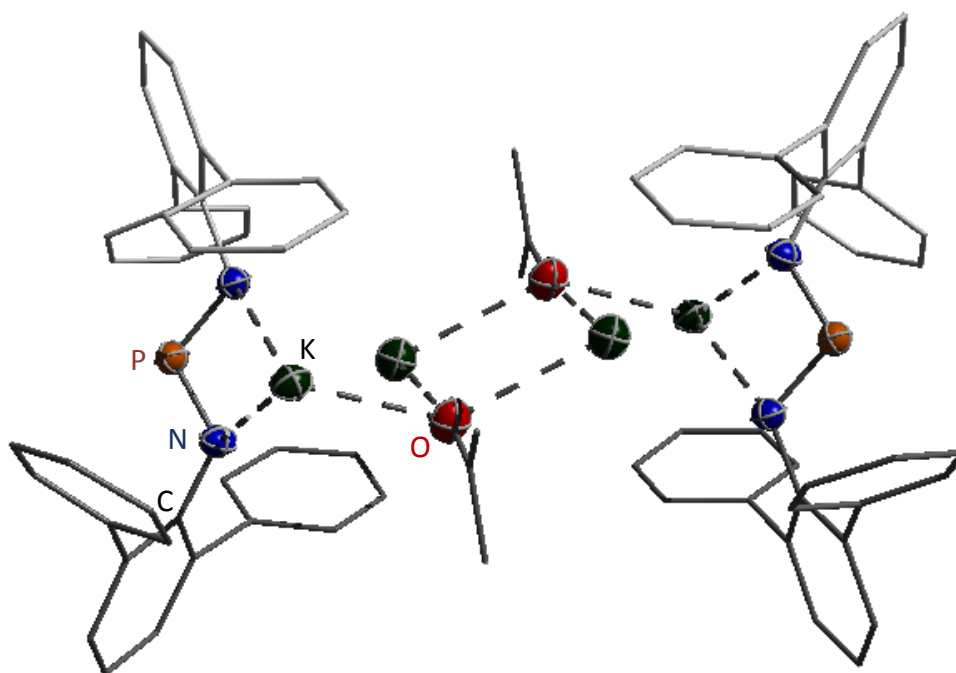
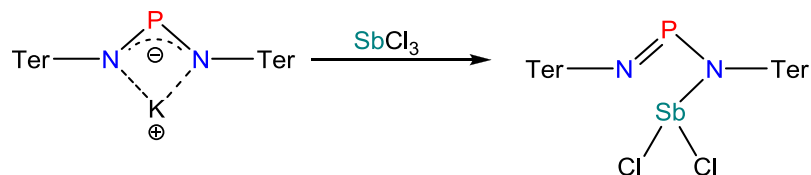


Abbildung 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18b**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Anhand des C-O-Bindungsabstandes im Aceton-Fragment (1.308(3) Å), der im Bereich einer Einachbindung (vgl. (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{O}) = 1.38 \text{ \AA}$)^[35] liegt wird deutlich, dass die Verbindung zum Alkoholat reduziert wurde.

3.10 Darstellung und Reduktion von $[P(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{SbCl}_2]$

Um die Ausgangsverbindung zur Darstellung des Biradikaloids $[P(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{Sb}]$ zu synthetisieren wurde **18** mit SbCl_3 in Benzol umgesetzt. Dadurch entsteht jedoch nicht die cyclische Verbindung, sondern das offenkettige Dichlorostiban **19** (Schema 31).



Schema 31. Darstellung von **19**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann **19** anhand eines sehr breiten Singulets mit einer Verschiebung von 328 ppm identifiziert werden. Nach der Filtration der Reaktionslösung konnte **19** bei RT aus Benzol als gelbe Kristalle isoliert werden, deren Struktur bereits bekannt war (Abb. 21).

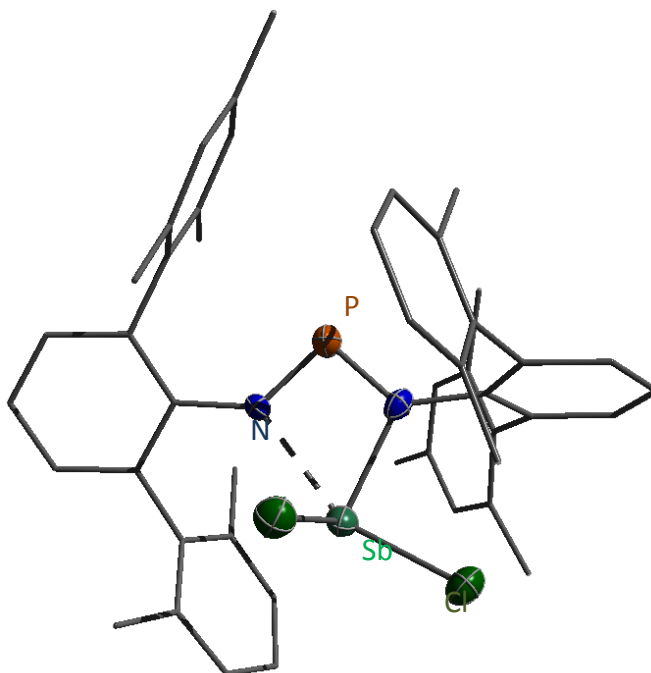
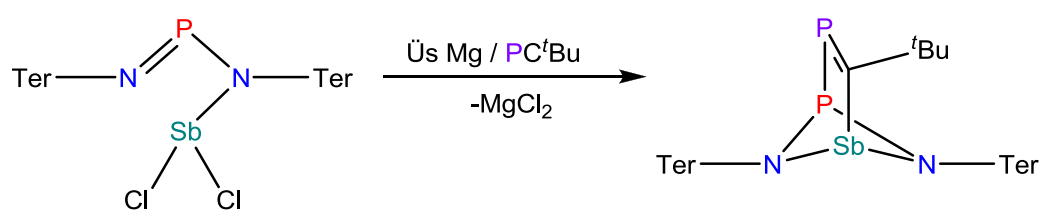


Abbildung 21. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19** Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Es wurden Anstrengungen unternommen **19** in verschiedenen Versuchen zu reduzieren. Ein Umsetzen mit Magnesium führt zu einer Verbindung mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von 351 ppm. Bei dieser Verschiebung kann es sich um das Biradikaloid handeln, für die vergleichbaren Biradikaloide liegen die Verschiebungen allerdings zu höherem Feld ($[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2]$: 279 ppm; $^{[7]}$ $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{As}]$: 269 ppm $^{[5]}$).

Da sich diese Spezies nicht kristallographisch untersuchen ließ, wurde die Reduktion mit Mg erneut in Gegenwart eines Phosphoralkins PC^tBu durchgeführt (Schema 32). Durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte das Produkt als überbrückter Vierring **20** identifiziert werden.



Schema 32. Darstellung von **20**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, ein Duplett bei 250 ppm, im Bereich für dreifach koordinierten Phosphor mit einer 1J -Kopplung von 220 Hz, die auch im zweiten Duplett zu finden ist. Dieses befindet sich mit 389 ppm im Bereich von zweifach koordiniertem Phosphor.

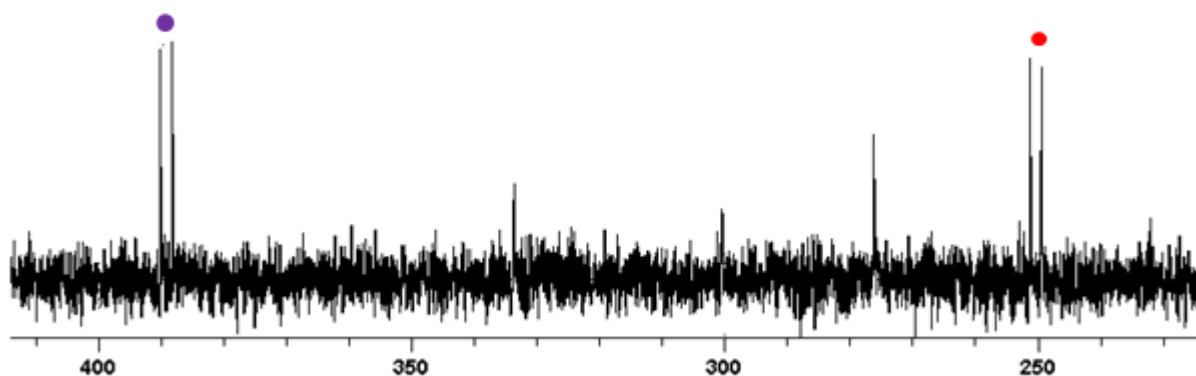
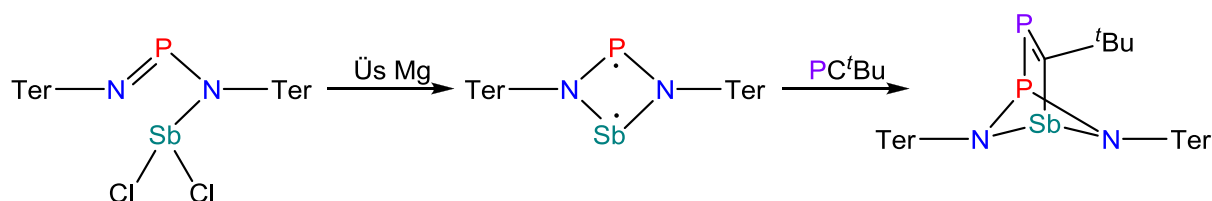


Abbildung 22. ^{31}P -NMR-Spektrum von **20**.

Die Verbindung konnte nicht kristallisiert werden. Die Strukturanalyse der gewonnenen Kristalle identifiziert diese als Aminoiminophosphan **17**, was zur Annahme bewegt, dass HCl in der Reaktionslösung gelangt ist. Dieses kann durch die Schläuche, die Edukte oder das verwendete Kieselgur eingebracht worden sein.

Trotz allem kann die NMR-spektroskopische Untersuchung eindeutig **20** als Produkt identifizieren, dessen Existenz wiederum ein indirekter Nachweis für das entstandene Biradikaloid $[P(\mu\text{-N}Ter)_2Sb]$ (Schema 33).

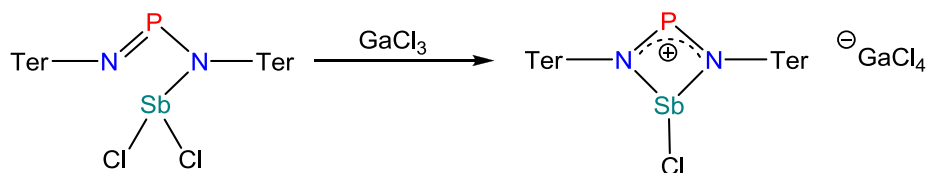


Schema 33. Darstellung und Reaktivität von $[P(\mu\text{-N}Ter)_2Sb]$.

Das Überbrücken von Biradikaloiden mit ungesättigten Verbindungen konnte schon zuvor als typische Reaktion weitreichend untersucht werden.^[4-6]

3.11 Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)_2SbCl][GaCl_4]$

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von **19** wurde dieses zusammen mit einer stöchiometrischen Menge $GaCl_3$ in CH_2Cl_2 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Die Chloridabstraktion am Dichlorstiban ist so unter Bildung der ionischen Verbindung $[P(\mu\text{-N}Ter)_2SbCl][GaCl_4]$ (**21**) möglich (Schema 34).



Schema 34. Darstellung und Reaktivität von $[P(\mu\text{-N}Ter)_2Sb]$.

Die Verbindung kann anhand der ^{31}P -NMR-Verschiebung von 374 ppm identifiziert werden und bei 4 °C können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle von **19** gewonnen werden (Abb. 23).

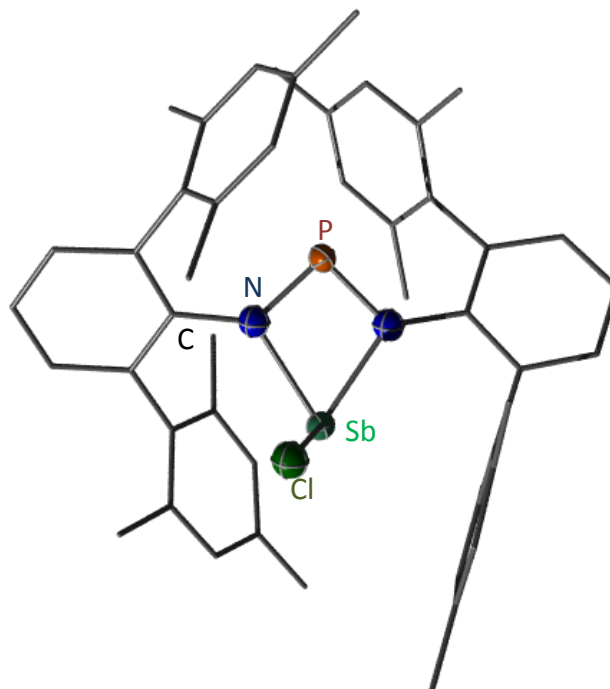


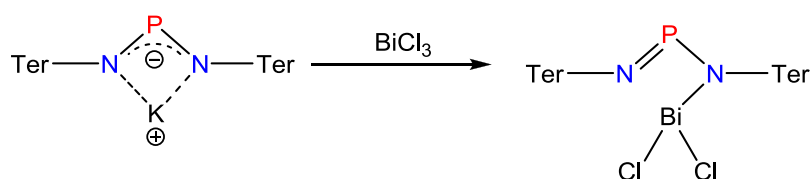
Abbildung 23. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

21 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die P-N-Bindungsabstände liegen mit 1.625(4) und 1.643(4) Å zwischen den typischen Werten für Einfach- und Doppelbindungen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.76$ Å; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.52$)^[29], was für das delokalisierte N-P-N-Doppelbindungssystem zu erwarten ist. Die Abstände sind etwas aufgeweitet im Vergleich zum Edukt **18** (1.598(3) und 1.605(3) Å). Die N-Sb-Abstände (2.171(3) und 2.136(4) Å) sind im Vergleich zu klassischen Einfachbindungen aufgeweitet (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 2.05$ Å)^[29] während der Sb-Cl-Abstand (2.342(1) Å) etwas kürzer als eine kovalente Einfachbindung ist (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 2.38$ Å). Der P-Sb-Abstand liegt mit 2.943(2) Å noch innerhalb der Van-der Waals-Radien (vgl. $\Sigma r_{\text{vdw}} = 3.86$)^[36]. Das Ringsystem zeigt im Vergleich zum Edukt **18** ($\angle(\text{NKN}) = 54.8(7)^\circ$; $\angle(\text{NPN}) = 102.5(1)^\circ$) einen etwas kleineren Winkel am Phosphor ($\angle(\text{NPN}) = 91.8(2)^\circ$) und einen größeren am Antimon ($\angle(\text{NSbN}) = 66.0(1)^\circ$).

Die NPNSb-Vierring ist fast planar ($1.8(2)^\circ$) und das Cl Atom steht in einem Winkel von $102.8(1)$ auf dieser Ebene.

3.12 Versuchte Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BiCl}_2]$

Durch die Untersuchungen zu den Antimon-Verbindungen **20** und **21** motiviert, sollten die analogen Spezies mit dem schweren homologen Bismuth hergestellt werden. Dazu wurde das Kaliumsalz **18** mit einer stöchiometrischen BiCl_3 in Benzol umgesetzt (Schema 35).



Schema 35. Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})\text{BiCl}_2]$.

Die braune Suspension wurde nach der Filtration bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht kristallisiert bei RT feinkristalliner Feststoff, der sich nicht erneut lösen lässt. Nach erneuter Filtration bildet sich wieder schwarzer unlöslicher Feststoff und der Vorgang wird einige Male wiederholt bis farblose Kristalle erhalten wurden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Strukturlösung zeigt, dass tatsächlich das Dichlorbismuthan hergestellt werden konnte (Abb. 24).

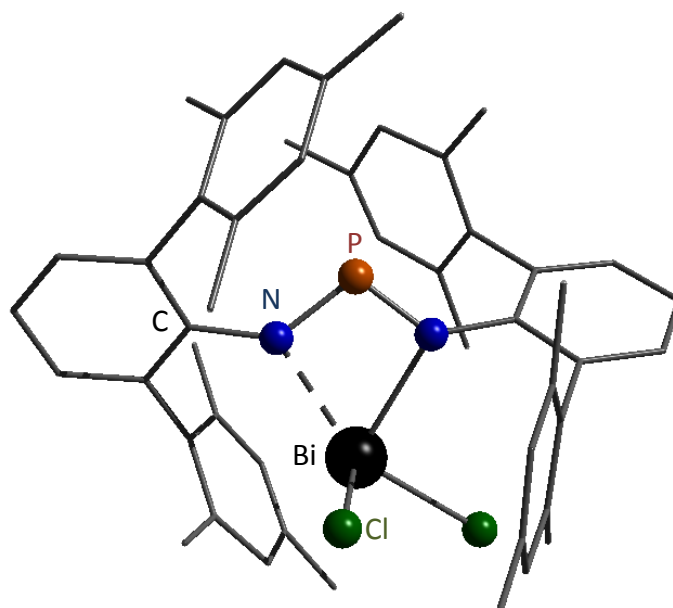
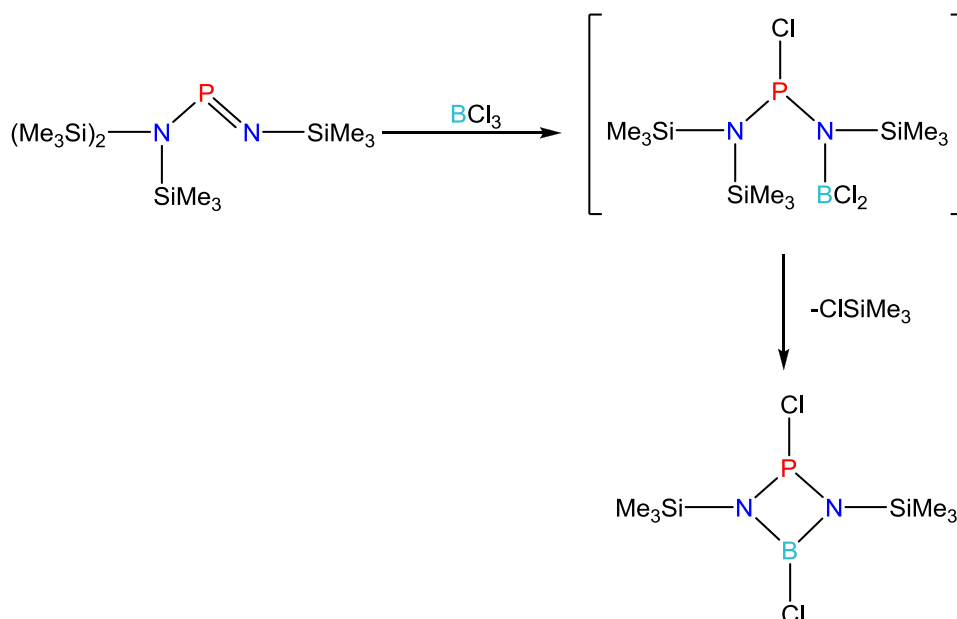


Abbildung 24. Darstellung der Molekülstruktur von **22**.

Allerdings ist besetzt dieses Molekül nur ein Teil des Kristalls. Die hauptsächliche Verbindung ist das protonierte Aminoiminophosphan **17**. Im System muss also, wie bei der Reduktion von **19** erneut störende HCl vorhanden gewesen sein. Aufgrund der Terphenylreste sind die Verbindungen sehr ähnlich und cokrystallisieren leicht. Direkt nach Beginn der Reaktion ist eine ^{31}P -NMR-Verschiebung bei 340 ppm für **22** zu sehen, welche vergleichbar zu der des Stibans bei 328 ppm ist.

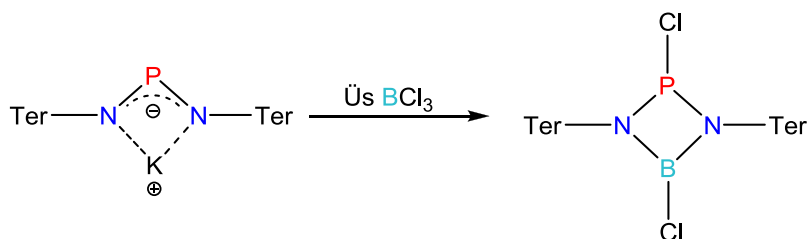
3.13 Darstellung und Reaktivität von $[\text{ClP}(\mu\text{-Nter})\text{BCl}]$

Da die Umsetzung des Kaliumsalzes mit Pnictogen(III)-chloriden zumindest möglich ist, stellte sich uns die Frage, ob auch Chloride der Borgruppe auf dieselbe Art reagieren. Niecke und Bitter konnten bereits 1975 die Darstellung eines Dichlorphosphaboradiazans zeigen.^[37] Dazu setzten sie zunächst ein silyliertes Aminoiminophosphan mit BCl_3 um und anschließend reagiert das intermediäre Dichlorboran unter ClSiMe_3 -Abstraktion zum entsprechenden Cyclus (Schema 36).



Schema 36. Darstellung von $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})\text{BCl}]$ nach Niecke.

Der Umsatz des Kaliumsalzes **18** mit BCl_3 in Et_2O führt ebenfalls zu dem von Niecke beschriebenen Heterocyclus **23** (Schema 37). Anhand der beschriebenen ^{31}P -NMR-Verschiebung^[37] ($\delta = 148$ ppm) kann **23** identifiziert werden.



Schema 37. Darstellung von $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})\text{BCl}]$.

Aus Et_2O konnten die farblosen Kristalle erhalten und deren Struktur analysiert werden (Abb. 25). Für die Verbindung wäre auch eine zu **19** analoge Struktur mit 2 Chlor-Atomen am Bor denkbar gewesen. Für den NNNB-Vierring ist auch ebendiese zu finden.^[5] Berechnungen zeigen, dass die gefundene Struktur energetisch günstiger im Vergleich zum Dichlorboran ist ($\Delta G(\text{BCl}-\text{BCl}_2) = 78.7$ kJ/mol).

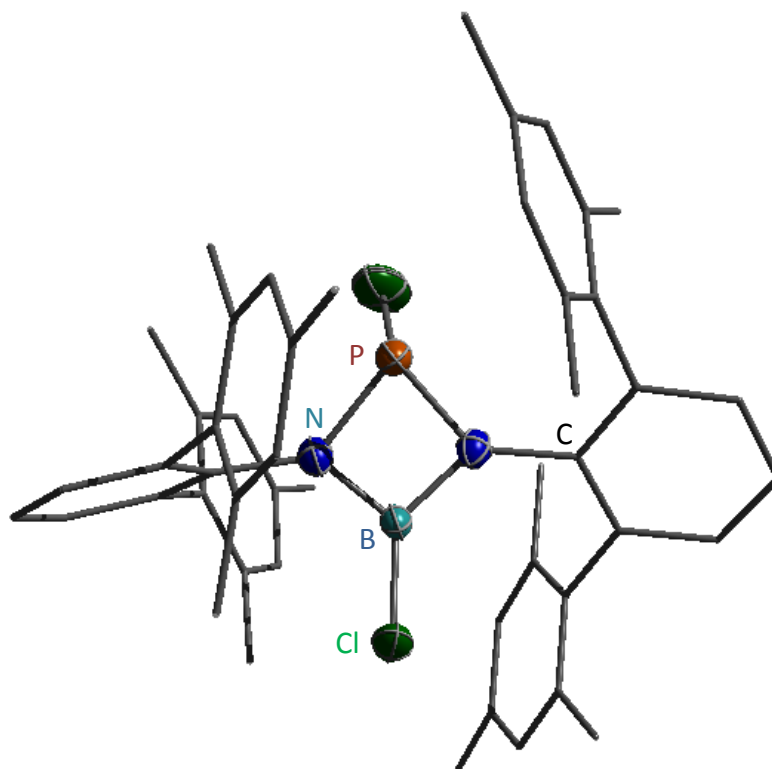


Abbildung 25. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **23**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

23 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die P-N-Bindungsabstände liegen mit 1.703(3) Å vergleichbar mit **18** und **21** zwischen den typischen Werten für Einfach- und Doppelbindungen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.76 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.52$)^[29], was für das delokalisierte N-P-N-Doppelbindungssystem zu erwarten ist. Die Abstände sind aufgeweitet im Vergleich zum Edukt **18** (1.598(3) und 1.605(3) Å). Die N-B-Abstände (1.498(8) Å) sind im Vergleich zu klassischen Einfachbindungen verkürzt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 1.56 \text{ \AA}$)^[29] genauso wie der B-Cl-Abstand (1.698(8) Å) kürzer als eine kovalente Einfachbindung ist (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B-Cl}) = 1.80 \text{ \AA}$) und der P-Cl-Abstand ebenfalls etwas kürzer ist (2.011(2) Å, vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.04 \text{ \AA}$). Der P-B-Abstand liegt mit 2.279(8) Å noch innerhalb der Van-der Waals-Radien (vgl. $\Sigma r_{\text{vdw}} = 3.72$)^[36]. Das Ringsystem zeigt im Vergleich zum Edukt **18** ($\angle(\text{NKN}) = 54.8(7)^\circ$; $\angle(\text{NPN}) = 102.5(1)^\circ$) einen weit kleineren Winkel am Phosphor ($\angle(\text{NPN}) = 84.1(4)^\circ$) und einen viel größeren am Bor ($\angle(\text{NBN}) = 96.6(5)^\circ$). Die NPNB-

Vierring ist annähernd planar ($11.1(3)^\circ$) und die Cl Atome steht in einem Winkel von $113.5(8)^\circ$ (P-Cl) und $152.1(6)^\circ$ (B-Cl) auf dieser Ebene.

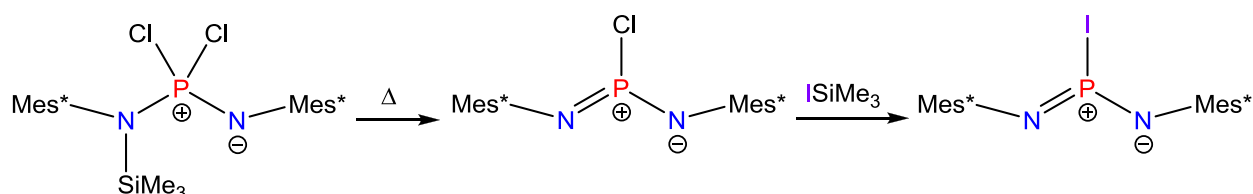
Die Reaktivität des Borheterocyclus **23** wurde untersucht. Dazu wurde GaCl_3 in CH_2Cl_2 mit **23** umgesetzt, um so ein Chlorid zu abstrahieren. Durch ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie konnte jedoch auch nach 18 Stunden Rühren bei RT nur das Edukt detektiert werden.

Um zum Biradikaloid zu gelangen, wurde **23** mit KC_8 in THF umgesetzt. Doch auch in diesem Fall konnte durch ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden. Zusätzlich konnten Kristalle von **17** erhalten werden, was erneut auf eine Verunreinigung des Systems mit HCl deutet.

3.14 Darstellung von (TerN)₂PI

Das Kaliumsalz **18** schien, abgesehen von der Synthese der Vierringe, auch eine geeignete Ausgangssubstanz für die iodierter Phosphor(V)-Spezies zu sein, die man über die Oxidation mit Iod erhalten könnte.

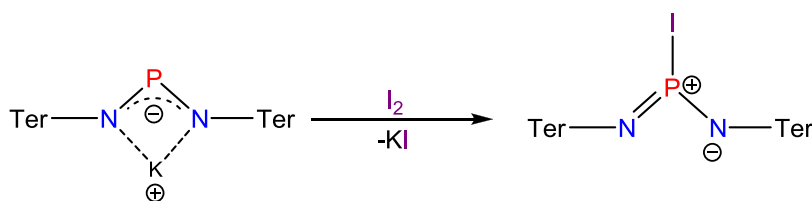
Niecke et al. konnten bereits zeigen, dass die Darstellung solch einer Spezies, in diesem Fall mit Supermesityl-Liganden, möglich ist. Sie nutzten dafür ein silyliertes Dichlorphosphan, das unter Erwärmen ein Me₃SiCl abspaltet und anschließend im Halogenidaustausch mit Me₃SiI zum (Mes*₂N)PI reagiert (Schema 38).



Schema 38. Darstellung von (Mes*₂N)PI nach Niecke.

Die iodierter Spezies konnte bisher allerdings nicht sauber hergestellt werden. Das ist von großem Interesse, da (RN)₂PI als geeigneter Precursor für das entsprechende Azid dienen könnte, welches möglicherweise unter Bestrahlung zum Nitren reagiert.

Durch diese Motivation wurden Untersuchungen zur Darstellung von (TerN)₂PI (**24**) durchgeführt. Dazu wurde **18** mit I₂ in Benzol oder DME umgesetzt (Schema 39)



Schema 39. Darstellung von (Ter*N)₂PI.

Im ³¹P-NMR-Spektrum ist 1 Stunde nach der Zusammengabe nur ein Signal bei **-81** ppm zu beobachten, einer Verschiebung die im Bereich von Phosphor(V) liegt.^[28] Nach

mehrmaligem Einengen, Auflösen und Filtrieren konnten farblose Kristalle aus der braunen Lösung erhalten werden, die kristallographisch untersucht wurden. Dabei konnte tatsächlich die Struktur von **24** (Abb. 26) gefunden werden, allerdings nur als kleiner Besetzungsanteil im Kristall. Zusätzlich enthält dieser die chlorierte Spezies und das protonierte **17**.

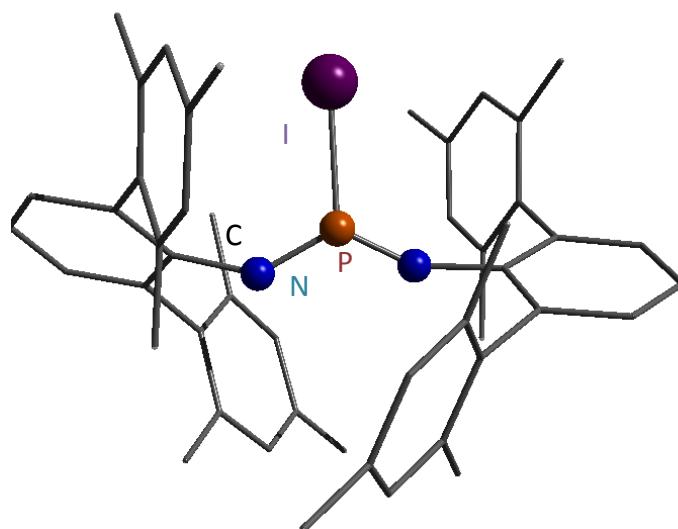


Abbildung 26. Darstellung der Molekülstruktur von **24**. (H-Atome nicht dargestellt).

Erneut scheint HCl im System ein Problem zu sein, doch auch an einer anderen Anlage und mit frisch destillierten Lösungsmitteln kann **24** nicht sauber hergestellt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Wenngleich es bisher nicht möglich war, aus den *cyclo*-Diphosphadiazanen und Käfigverbindungen durch Abstraktion der organischen Reste die entsprechenden Ionen herzustellen, konnte dennoch ihre Reaktivität deutlich besser verstanden werden. So haben die Untersuchungen gezeigt, dass es möglich ist, die Bissilylamino-Substituenten am Käfig **2** durch mit CsF anzugreifen. Weiterhin kann der Käfig **8 α** oxidativ mit einer Mischung aus XeF₂ und Fluoridakzeptor aktiviert werden. Gleichzeitig konnte ein neues Isomer **8 β** mittels NMR-Spektroskopie entdeckt und das Intermediat der Bildung des α -Käfigs beobachtet werden. Diesbezüglich besteht die Aufgabe in Zukunft darin, sowohl die Produkte zu charakterisieren als auch die Reaktionsmechanismen weiter zu untersuchen.

Innerhalb der Untersuchungen zu gemischten *cyclo*-Dipnictadiazanen konnte das bisher unbekannte Biradikaloid [P(μ -NTer)₂Sb] durch die Folgereaktion mit einem Phosphoralkin nachgewiesen werden. Außerdem konnte das Kation **21** synthetisiert und charakterisiert werden. Es ist von Interesse das Biradikaloid zu isolieren, und die analogen Bismuthverbindungen herzustellen.

Der von Niecke beschriebene Boracyclus^[37] konnte mit Terphenyl-Substituenten über eine neuartige Route zugänglich gemacht und erstmalig die Struktur untersucht werden. Dabei bietet diese Verbindung weiterhin das Potential, die Route zur reduktiven Dimerisierung oder Biradikaldarstellung auf Gruppe-13-Gruppe-15-Heterocyclen zu übertragen.

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).^[39]

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

Tabelle 1: Eingesetzte Lösungsmittel, deren Trocknung und Reinigung.

Substanz	Trocknung	Reinigung
Benzol	Na/Benzophenon	Destillation
CH ₂ Cl ₂	P ₄ O ₁₀ , CaH ₂	Literatur ^[39] und Destillation
Diethylether	Na/Benzophenon	Destillation
DME	Na/Benzophenon	Destillation
DMSO	CaH ₂	Destillation
Ethanol	-	-
Fluorbenzol	CaH ₂	Destillation
<i>n</i> -Hexan	Na/Benzophenon/Tetraglyme	Destillation
THF	Na/Benzophenon	Destillation
Toluol	Na/Benzophenon	Destillation
d ₂ -CD ₂ Cl ₂	P ₄ O ₁₀	Destillation
d ₆ -C ₆ D ₆	P ₄ O ₁₀	Destillation

Tabelle 2: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
1,3,Cl ₂ Ph	Merck (zur Synthese)	-
2,2'-Bipyridin	Aldrich (>99 %)	Umkristallisieren aus CH ₂ Cl ₂
AdNH ₂	ABCR (98 %)	-
[Ag(Et ₂ O)][B(C ₆ F ₅) ₄]	synthetisiert ^[40]	-
B(C ₆ F ₅) ₃	synthetisiert ^[40]	-
BCl ₃	Aldrich (99.9 %, 58.85 % in <i>n</i> -Hexan)	-
BF ₃ -Et ₂ O	BASF	-
BiCl ₃	ABCR (98 %)	Sublimation
CsF	Fluka (99 %)	-
DBU	Merck (zur Synthese)	Destillation
Dibenzo-18-Krone-6	Fluka (98 %)	Sublimation
F ₃ CSO ₃ H	Merck (zur Synthese)	Destillation
GaCl ₃	Sigma-Aldrich (99.999 %)	Umkondensation
[H(Et ₂ O) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	synthetisiert ^[41]	-
I ₂	Apolda	Sublimation
K	Merck	Destillation
KC ₈	synthetisiert ^[42]	-
LiAlH ₄	AlfaAesar (97 %)	-
MesBr	ABCR (98 %)	-
Me ₃ SiCl	Merck (99 %)	Trocknen über CaH ₂ , Destillation, Entgasen
[Me ₃ SiFSiMe ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]	synthetisiert ^[43]	-
Me ₃ SiI	AlfaAesar (97 %)	Destillation über Sb-Pulver
(Me ₃ Si) ₂ NN(SiMe ₃)H	synthetisiert ^[44]	Destillation
(Me ₃ Si) ₂ NPCl ₂	synthetisiert ^[45]	Umkondensation
(Me ₃ Si)SiN(SiMe ₃)H	synthetisiert ^[45]	-
Mg (Späne)	ABCR (99.8 %)	-
Mg-Anthracenid-3THF	synthetisiert ^[46]	-
MgSO ₄	Acros (99 %)	-
<i>n</i> -BuLi	Acros (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	-
NaSO ₃	PhEur (98.3 %)	-
PCl ₃	Merck (zur Synthese)	Trocknen über P ₄ O ₁₀ , Destillation, Entgasen
PC ^t Bu	synthetisiert ^[47]	Destillation
[(Ph ₃ C)NPCl] ₂	synthetisiert ^[48]	-
[PhNPCl] ₂	synthetisiert ^[49]	-
<i>p</i> -TosN ₃	synthetisiert ^[19]	-
R _f OH	Sigma-Aldrich (>99 %)	Destillation
SbCl ₃	Merck (99.99 %)	Sublimation
XeF ₂	AlfaAesar (99.5 %)	-

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[50] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[51] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[52] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt (ausgenommen das frei verfeinerte N-H-Proton in **18b**). Stark fehlegordnete Lösemittelmoleküle in **8**, **10**, **18b** sowie **18c** wurden mithilfe von Platon/SQUEEZE^[6] aus dem Modell entfernt, jedoch in die empirische Summenformel inkludiert.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{H}-, ¹⁹F- und ³¹P{H}-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden extern (¹¹B-NMR: BF₃.OEt₂; ¹⁹F-NMR: CFCl₃; ³¹P-NMR: 85%ige H₃PO₄), oder intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel bzw. die protischen Verunreinigungen kalibriert (¹H-NMR: CD₂Cl₂: 5.32 ppm, d₆-C₆D₆: 7.16 ppm; ¹³C-NMR: CD₂Cl₂: 54.0 ppm).

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

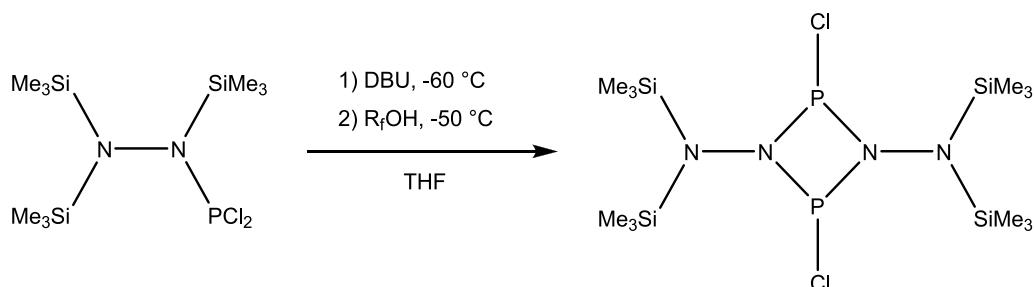
Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 °C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5 °C/min) wurde verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

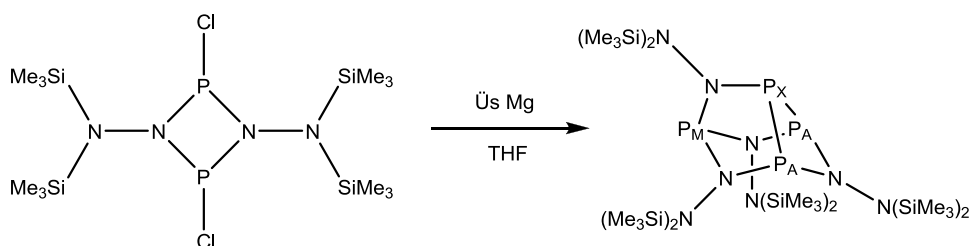
5.3.1 Darstellung von $[ClP(\mu\text{-}NN(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ (**1**)



N,N',N' -tris(trimethylsilyl)hydrazin(dichlor)phosphan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (0.522 g, 1.49 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wird DBU (0.250 g, 1.64 mmol) unter Rühren zu getropft. Anschließend wird der entstandenen farblosen Lösung unter Rühren bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ Hexafluorisopropanol (R_fOH) (0.255 g, 1.52 mmol) zu getropft. Die resultierende gelbe Suspension wird 2.5 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit *n*-Hexan (7 ml) extrahiert, filtriert und durch Rückkondensation zweimal gewaschen. Die gelbe Lösung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert das Produkt. Durch Abnehmen des Überstandes und Trocknen im Vakuum werden farblose Kristalle von **1** gewonnen. Ausbeute: 0.135 g (0.28 mmol, 38 %).

NMR (ratio *cis* : *trans* = 88 : 12): *Cis*: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 212.3$ (s). ^1H -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.15$ (s, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, 36 H). *Trans*: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 308.4$ (s). ^1H -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.11$ (s, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, 36 H).

5.3.2 Darstellung von $P_4(NN(SiMe_3)_2)_4$ (**2**)



Zu 1,3-Dichlor-2,4-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan [CIP(μ -NN(SiMe₃)₂)]₂ (0.335 g, 0.70 mmol) und einem Überschuss Magnesium (0.042 g, 1.73 mmol) wird THF (10 ml) gegeben und die Suspension 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Lösung färbt sich dabei tief gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Hexan (5 mL) extrahiert, filtriert und durch Rückkondensation gewaschen. Die Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei 5 °C wachsen farblose Kristalle der Verbindung **2**. Diese können durch Abnehmen der überstehenden Lösung mit einer Ausbeute von 0.105 g (0.13 mmol, 37 %) gewonnen werden.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = 22.0$ (td, $^1J(^{31}\text{P}_A-^{31}\text{P}_X) = 178$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_M-^{31}\text{P}_X) = 17.4$ Hz, 1 P, P_X), 110.9 (d, $^2J(^{31}\text{P}_M-^{31}\text{P}_X) = 17.4$ Hz, 1 P P_M), 194.8 (d, $^2J(^{31}\text{P}_A-^{31}\text{P}_X) = 178$ Hz, 2 P, P_A). ^1H -NMR (300 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): $\delta = 0.19$ (s, N(Si(CH₃)₃)₂, 18 H), 0.26 (s, N(Si(CH₃)₃)₂, 18 H), 0.28 (s, N(Si(CH₃)₃)₂, 36 H).

5.3.3 Reaktion von **2** mit XeF₂

Zu 2,4,7,8-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4,7,8-tetraaza-1,3,5,6-tetraphospha-tri-*cyclo*-[3.2.1.0^{3,6}]octan β -P₄(NN(SiMe₃)₂)₄ (0.018 g, 0.015 mmol) in Fluorbenzol (4 mL) wird unter Rühren bei -40 °C XeF₂ (0.006 g, 0.035 mmol) in Fluorbenzol (4 mL) getropft. Die farblose Lösung wird unter Erwärmen auf Raumtemperatur für 1 h gerührt.

NMR: Durch ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.4 Reaktion von 2 mit CsF

2,4,7,8-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4,7,8-tetraaza-1,3,5,6-tetraphospha-tri-cyclo-[3.2.1.0^{3,6}]octan β -P₄(NN(SiMe₃)₂)₄ (0.010 g, 0.012 mmol) wird in C₆D₆ (0.4 mL) im NMR-Rohr unter Erwärmen gelöst und direkt CsF (0.006 g, 0.039 mmol) in R_fOH (0.6 mL) zugegeben.

NMR: Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde ein Gemisch mehrerer Produkte im Bereich von -10 – 190 ppm detektiert, die sich durch gewöhnliche Methoden, wie fraktionierte Kristallisation nicht voneinander trennen ließen.

5.3.5 Reaktion von 2 mit [Ag(Et₂O)][B(C₆F₅)₄]

2,4,7,8-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4,7,8-tetraaza-1,3,5,6-tetraphospha-tri-cyclo-[3.2.1.0^{3,6}]octan β -P₄(NN(SiMe₃)₂)₄ (0.100 g, 0.122 mmol) und [Ag(Et₂O)][B(C₆F₅)₄] (0.006 g, 0.039 mmol) werden fest zusammengegeben und in Diethylether (10 mL) gelöst. Unter Rühren färbt sich die entstehende hellbraune Suspension gelb und dann orange.

NMR: Durch ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.6 Reaktion von 2 mit [H(Et₂O)₂][B(C₆F₅)₄]

2,4,7,8-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4,7,8-tetraaza-1,3,5,6-tetraphospha-tri-cyclo-[3.2.1.0^{3,6}]octan β -P₄(NN(SiMe₃)₂)₄ (0.120 g, 0.146 mmol) und [H(Et₂O)₂][B(C₆F₅)₄] (0.121 g, 0.146 mmol) werden fest zusammengegeben und in Diethylether (3 mL) gelöst. Die entstehende gelbe Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

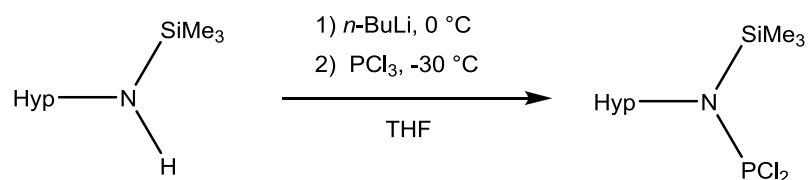
NMR: Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.7 Reaktion von **2** mit F_3CSO_3H

Zu 2,4,7,8-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4,7,8-tetraaza-1,3,5,6-tetraphospha-tri-*cyclo*-[3.2.1.0^{3,6}]octan β - $P_4(NN(SiMe_3)_2)_4$ (0.120 g, 0.146 mmol) in Diethylether (3 mL) wird unter Rühren bei Raumtemperatur F_3CSO_3H (0.044 g, 0.292 mmol) gegeben und die entstehende orange Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

NMR: Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

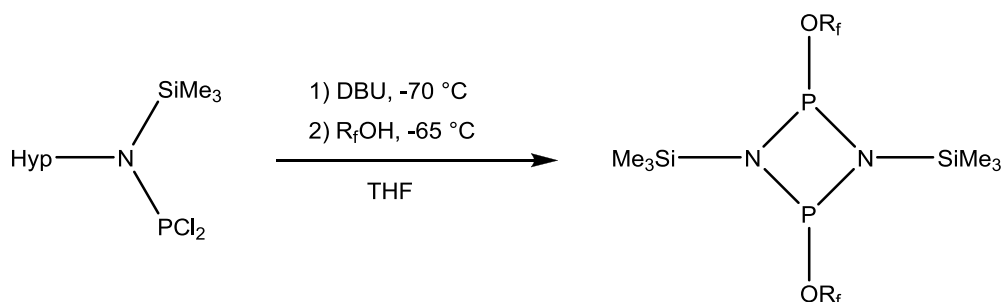
5.3.8 Darstellung von $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)PCl_2$ (**3**)



Zu einer Lösung von *N*-tris(trimethylsilyl)silyl-*N*-trimethylsilylamin $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)H$ (0.505 g, 1.50 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) wird unter Rühren bei 0 °C *n*-BuLi (2.5 M, 0.64 ml, 1.60 mmol) getropft. Die resultierende farblose Lösung wird bei -30 °C einer Lösung von PCl_3 (0.233 g, 1.70 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) tropfenweise zugegeben. Die farblose Suspension wird 2.5 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum entfernt. Bei 5 °C entstehen nach 1 h farblose Kristalle von **3** mit einer Ausbeute von 63 % (0,410 g, 0.94 mmol).

NMR: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 177.7$ (s). 1H -NMR (300 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.26$ (s, $Si(Si(CH_3)_3)_3$, 27 H), 0.44 (s, $NSi(CH_3)_3$, 9 H).

5.3.9 Darstellung von $[R_fOP(\mu-N\text{SiMe}_3)]_2$ (**4**)



Zu einer Lösung von N -tris(trimethylsilyl)silyl- N -trimethylsilylamino(dichlor)phosphan (Me_3Si)₃Si- $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (0.280 g, 0.64 mmol) in THF (6 ml) wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren DBU (0.102 g, 0.67 mmol) tropfenweise zugefügt. Der resultierenden farblosen Suspension wird bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ Hexafluorisopropanol $R_f\text{OH}$ (0.108 g, 0.64 mmol) in THF (6 ml) zu getropft. Die farblose Suspension wird eine Stunde bei niedrigen Temperaturen gerührt

($-65\text{ }^\circ\text{C}$ - $-30\text{ }^\circ\text{C}$), auf Raumtemperatur erwärmt und zwei weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit n -Hexan (8 mL) extrahiert. Die Lösung von **4** wird nach der Filtration direkt im nächsten Versuch eingesetzt.

NMR (ratio *cis* : *trans* = 32:68): *Cis*: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 173.4$ (s). *Trans*: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 265.0$ (s).

5.3.10 Reduktion von **4** mit KC_8

Zu 1,3-Bis-hexafluorisopropanolat-2,4-bis(trimethylsilyl)-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan $[R_fOP(\mu-N\text{SiMe}_3)]_2$ (0.280 g, 0.64 mmol) aus der Reaktionslösung(siehe 5.3.9) in n -Hexan (8 mL) wird KC_8 (0.055 g, 1.28 mmol) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ fest zugegeben und unter Auftauen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Die braune Suspension wird filtriert und eine gelbe Lösung erhalten.

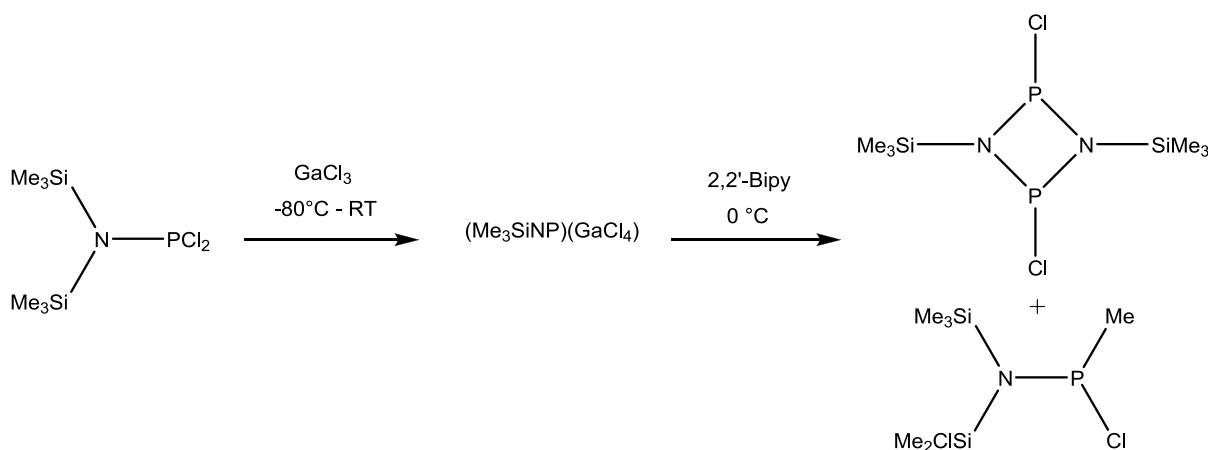
NMR: Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.11 Reaktion von 4 mit SiMe₃I

Zu 1,3-Bis-hexafluorisopropanolat-2,4-bis(trimethylsilyl)-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan [R_fOP(μ-NSiMe₃)₂] (0.280 g, 0.64 mmol) aus der Reaktionslösung (siehe 5.3.9) in *n*-Hexan (8 mL) wird SiMe₃I (0.128 g, 0.64 mmol) bei -50 °C zu getropft und die resultierende orange Lösung 1 h in der Kälte und unter Auftauen auf Raumtemperatur weitere 30 min gerührt.

NMR: Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.12 Darstellung von [ClP(μ-NSiMe₃)₂]₂ (5)



N,N-Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorophosphan (Me₃Si)₂NPCl₂ (0.129 g, 0.49 mmol) wird in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und bei -80 °C wird GaCl₃ in CH₂Cl₂ (3 mL) unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die gelbe Lösung wird 30 min bei -80 °C gerührt, weitere 90 min unter Rühren auf RT gebracht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in THF (6 mL) gelöst und bei 0 °C 2,2'-Bipyridin (0.077 g, 0.49 mmol) in THF (2 mL) zu getropft. Die orange Suspension wird 90 min bei 0 °C gerührt, filtriert und direkt im Folgeversuch verwendet.

NMR (ratio *Dimer:Monomer* = 83:17): *Dimer*: ³¹P{¹H}-NMR (300 K, C₆D₆, 121.5 MHz): δ = 227.5 (s). ¹H-NMR (300 K, C₆D₆, 300.13 MHz): 0.44 (s, Si(CH₃)₃, 18 H). *Monomer*: ³¹P{¹H}-NMR (300 K, C₆D₆, 121.5 MHz): δ = 147.9 (s)

5.3.13 Reduktion von 5

Die in 5.3.12 hergestellte Reaktionslösung des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorphosphans $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ (0.129 g, 0.49 mmol) wird direkt auf Mg-Anthracenid·3THF (0.163 g, 0.49 mmol) filtriert. Die entstehende dunkelbraune Suspension färbt sich unter Rühren weinrot.

NMR: Im ^{31}P -NMR-Spektrum war kein Signal detektierbar.

5.3.14 a) Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]$ und Bestrahlung

Zu 1,3-Dichlor-2,4-diphenyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]$ (0.205 g, 0.65 mmol) und einem Überschuss Magnesium (0.036 g, 1.50 mmol) wird THF (10 mL) gegeben, die gelbe Suspension bei Raumtemperatur 1 h gerührt und anschließend 6 h mit UV-Licht bestrahlt. Es entsteht ein schwer löslicher, farbloser Feststoff, der sich nicht in THF, Hexan, CH_2Cl_2 , C_6H_5 , DMSO und DME löst.

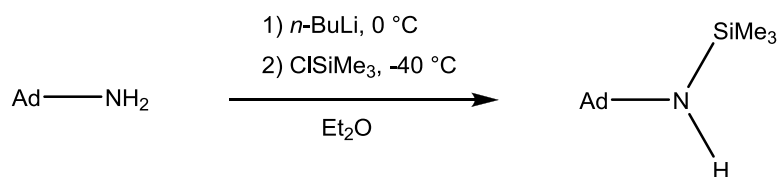
NMR: Vor Bestrahlung: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 127.3$ (s). Nach Bestrahlung: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 41.4$ (s).

b) Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]$

1,3-Dichlor-2,4-diphenyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]$ (0.400 g, 1.27 mmol) wird mit einem Überschuss Magnesium (0.600 g, 24.68 mmol) in THF (10 mL) gelöst und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Das Lösungsmittel der dunkelbraunen Lösung wird im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit Hexan (20 mL) extrahiert und filtriert.

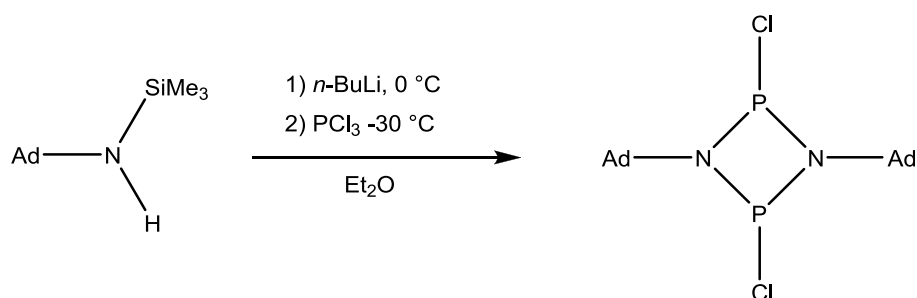
NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 105.5$ (s).

5.3.15 Darstellung von AdNHSiMe_3 (**6**)



Zu 1-Adamantylamin AdNH_2 (5.003 g, 33.08 mmol) in Et_2O (50 mL) wird unter Rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{-BuLi}$ (2.5 M, 14.0 ml, 35.00 mmol) getropft. Der resultierenden farblosen Suspension wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von ClSiMe_3 (4.020 g, 37.00 mmol) in Et_2O (45 mL) tropfenweise zugegeben. Die farblose Suspension wird 90 min bei RT gerührt und anschließend destilliert ($40\text{ }^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhält 6.401 g von Verbindung **6** als farblose Flüssigkeit (28.65 mmol, 87 %).

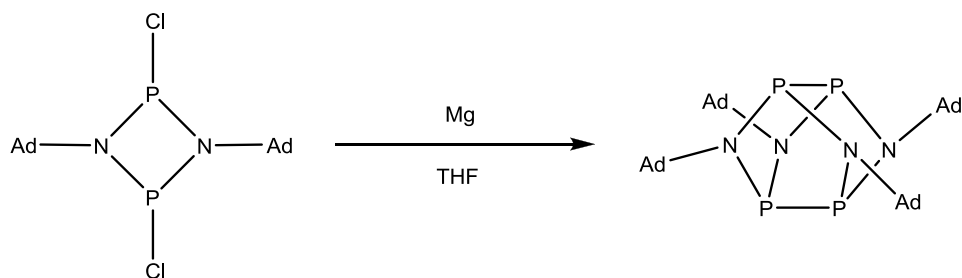
5.3.16 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NAd})_2]$ (**7**)



Trimethylsilyl-1-adamantylamin AdNHSiMe_3 (6.702 g, 30.00 mmol) wird in Et_2O (30 mL) gelöst und unter Rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{-BuLi}$ (2.5 M, 12.6 ml, 31.50 mmol) zu getropft. Die resultierende farblose Lösung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer Lösung von PCl_3 (4.887 g, 35.59 mmol) in Et_2O (20 mL) gegeben. Die hellgelbe Suspension wird 60 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit Benzol (150 mL) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ extrahiert, filtriert und durch Rückkondensation gewaschen. Bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen nach 1 h farblose Kristalle von **7** mit einer Ausbeute von 3.005 g (6.97 mmol, 0.46 %).

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 205.6$ (s).

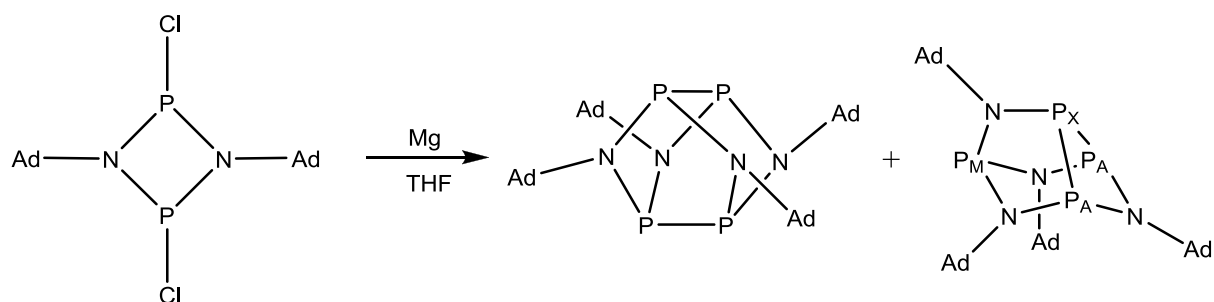
5.3.17 a) Darstellung von $P_4[NAd]_4$ (**8a**)



1,3-Dichlor-2,4-diadamantyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan $[ClP(\mu-NAd)]_2$ (1.009 g, 2.34 mmol) wird mit einem Überschuss Magnesium (0.109 g, 4.48 mmol) in THF (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Die hellgelbe Suspension wird nach 13 h klar und kräftig gelb. Nach weiteren 2 h beginnt **8a** zu kristallisieren. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der Rückstand mit THF (2 mL) gewaschen. Man erhält **8a** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 0.450 g (0.62 mmol, 53 %)

NMR: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 117.8$ (s). 1H -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.43$ (m, CH_2 , 18 H), 1.69 – 1.81 (m, CH_2 , 15 H), 1.85 (m, CH , 12 H).

b) Darstellung von $P_4[NAd]_4$ (**8a** + **8b**)



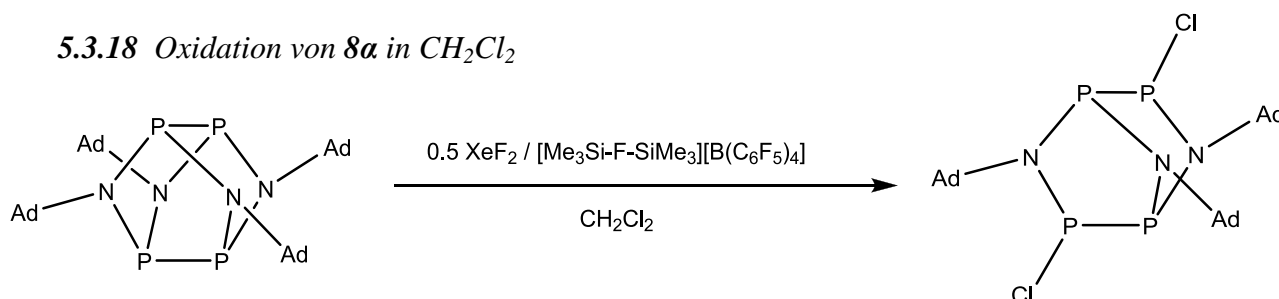
1,3-Dichlor-2,4-diadamantyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan $[ClP(\mu-NAd)]_2$ (2.000 g, 4.64 mmol) wird mit einem Überschuss Magnesium (0.370 g, 15.22 mmol) in THF (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Aus der hellgelben Suspension wird nach 2 h eine kräftig gelbe Lösung. Durch Einengen des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation wachsen bei RT farblose Kristalle von **8a**.

NMR (ratio α : β :Intermediat:Allylsystem = 40:23:36:1): α : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 117.4$ (s). β : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -20.3$ (td, $^1J(^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{X}) = 132$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_\text{M}-^{31}\text{P}_\text{X}) = 24$ Hz, 1 P, P_X), 79.9 (d, $^2J(^{31}\text{P}_\text{M}-^{31}\text{P}_\text{X}) = 24$ Hz, 1 P, P_M), 158.3 (d, $^2J(^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{X}) = 132$ Hz, 2 P, P_A). *Intermediat*: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 23.5$ (d, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz, 1 P), 43.7 (dd, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 167$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 108$ Hz, 1 P), 117.0 (dd, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 167$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 42$ Hz, 1 P), 216.2 (, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 108$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 42$ Hz 1 P).

Allylsystem:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 357.5$ (s).

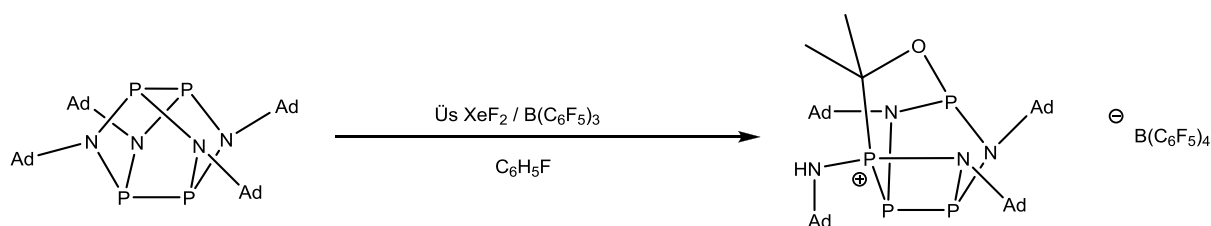
5.3.18 Oxidation von **8a** in CH_2Cl_2



Zu einer Suspension von 3,6,7,8-Tetraadamantyl-3,6,7,8-tetraaza-1,2,4,5-tetraphosphatri-cyclo-[3.1.1.1^{2,4}]octan $\alpha\text{-P}_4[\text{NAd}]_4$ (0.080 g, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) wird unter Rühren XeF_2 (0.010 g, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) bei -80 °C getropft. Sofort wird zu der resultierenden farblosen Suspension bei -80 °C $[\text{F}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (0.093 g, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) getropft. Die entstehende gelbe Suspension wird 30 min in der Kälte und dann weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung bis zur beginnenden Kristallisation wurden farblose Kristalle von **9** erhalten.

NMR: Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wird ein Gemisch mehrerer Produkte im Bereich von 117 – 206 ppm detektiert, die sich durch gewöhnliche Methoden, wie fraktionierte Kristallisation nicht voneinander trennen lassen. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 282.4 MHz): $\delta = -167.0$ (m, *m*-CF, 8 F), -163.3 (m, *p*-CF, 4 F), -157.6 (s, *F*SiMe₃), -132.3 (m, *o*-CF, 8 F).

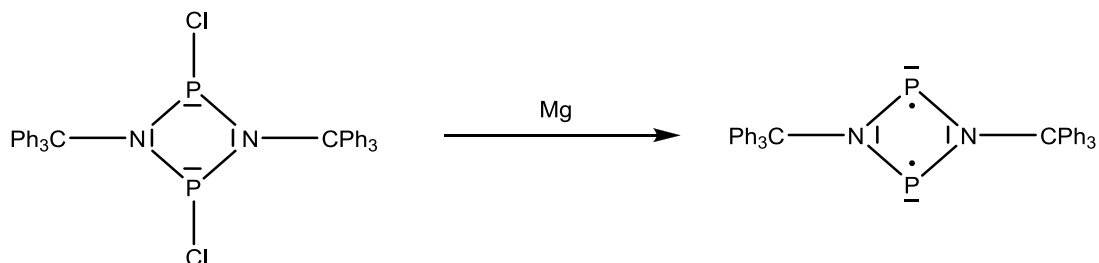
5.3.19 Oxidation von **8a** in Fluorbenzol



Zu einer Suspension von 3,6,7,8-Tetraadamantyl-3,6,7,8-tetraaza-1,2,4,5-tetraphosphatri-*cyclo*-[3.1.1.1^{2,4}]octan α -P₄[NAd]₄ (0.300 g, 0.42 mmol) in FC₆H₅ (5 mL) wird XeF₂ (0.072 g, 0.42 mmol) in FC₆H₅ (4 mL) bei -40 °C unter Rühren zu getropft. Anschließend wird sofort bei 0 °C B(C₆F₅)₃ (0.213 g, 0.42 mmol) in FC₆H₅ (5 mL) zu der farblosen Suspension getropft. Die entstehende farblose Lösung wird eingengt und bei 5 °C wachsen farblose Kristalle von **10**.

NMR: Durch ³¹P-, ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektroskopie wurde ein Gemisch mehrerer Produkte detektiert, die sich durch gewöhnliche Methoden, wie fraktionierte Kristallisation nicht voneinander trennen ließen.

5.3.20 Darstellung von [(μ -PN)CPh₃] (**11**)



1,3-Dichlor-2,4-triphenylmethyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan [CIP(μ -NCPh₃)₂] (0.295 g, 0.51 mmol) wird mit einem Überschuss Magnesium (0.220 g, 5.65 mmol) in THF (20 mL) gelöst. Die schwach gelbe Suspension wird 3 d bei RT gerührt und eine intensiv gelbe Suspension entsteht. Der Überstand wird abgenommen, der gelbe Feststoff zweimal mit THF (2 mL) gewaschen und getrocknet. Die gelben Kristalle von **11** erhält man mit einer Ausbeute von 0.370 g (0.64 mmol, 36 %).

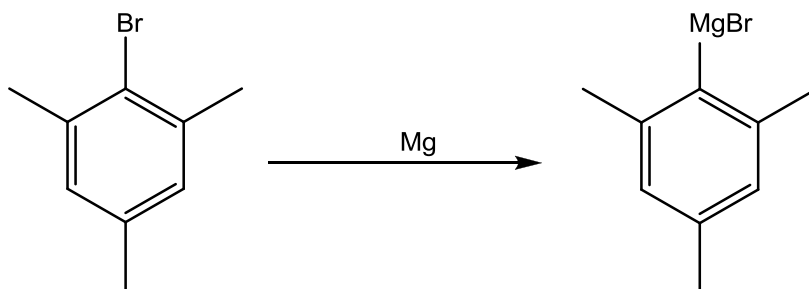
5.3.21 Reduktion von **11**

2,4-Triphenylmethyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan-1,3-diyl [$P(\mu\text{-NCPH}_3)_2$] (0.276 g, 0.48 mmol) wird mit einem Überschuss Kalium (0.135 g, 3.47 mmol) und Dibenzo18-Krone-6 (0.173 g, 0.48 mmol) in DME (10 mL) gelöst und die gelbe Suspension für 3 d gerührt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Die Verbindung konnte nicht kristallographisch untersucht werden.

NMR: Im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum waren keine Signale detektierbar.

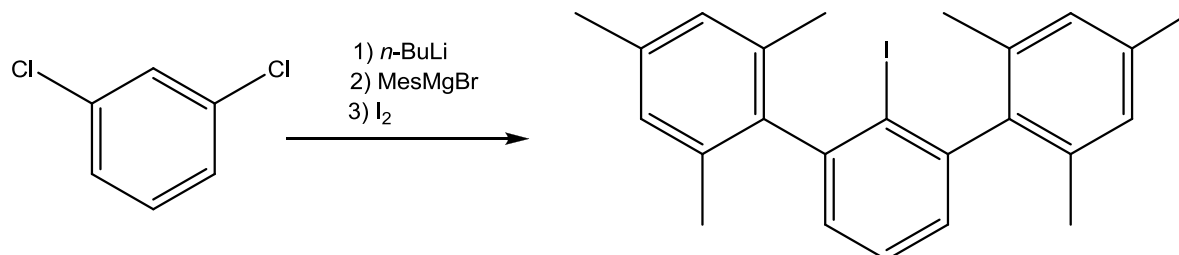
EPR: Ein EPR-Spektrum konnte aufgenommen werden.

5.3.22 Darstellung von *MesMgBr* (**12**)



Mesitylbromid MesBr (39.82 g, 200 mmol) wird mit Magnesium (5.347 g, 220 mmol) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in THF (200 mL) gelöst und anschließend 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem die braune Suspension auf RT abgekühlt ist, wird sie sofort für weitere Reaktionen eingesetzt.

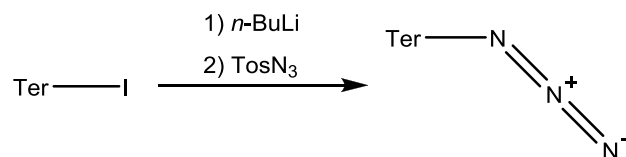
5.3.23 Darstellung von Mes₂PhI (**13**)



Zu einer Lösung von 1,3-Dichlorbenzol (10.950 g, 74.5 mmol) in THF (200 mL), wird unter Rühren *n*-BuLi (2.5 M, 33.1 mL, 83.0 mmol) bei -80 °C getropft. Die resultierende farblose Suspension wird 90 min bei -80 °C gerührt und anschließend bei -90 °C eine Lösung von Mesitylmagnesiumbromid MesMgBr (siehe 5.3.22, 200 mmol) über einen Zeitraum von 40 min zu getropft. Die entstehende gelbbraune Suspension wird in einem Zeitraum von 15 h auf RT erwärmt und für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erwärmt. Nachdem die resultierende braune Lösung auf 0 °C abgekühlt ist, wird Iod (30.46 g, 120.0 mmol) portionsweise über 2 h fest zugegeben und anschließend 1 h bei RT gerührt. Eine wässrige Lösung von Natriumsulfit NaSO₃ (18.23 g, 199 mmol, 400 mL) wird dann zugefügt und die gelbe organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et₂O (300 mL) extrahiert und die gesammelten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand im Vakuum getrocknet und bei 140 °C und 1·10⁻³ mbar destilliert. Der beige Feststoff wird mit heißem Ethanol gewaschen und man erhält **13** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 20.1 g (46 mmol, 62 %).

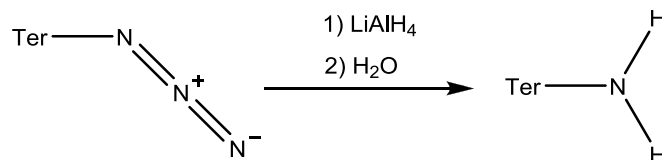
NMR: ¹H-NMR (300 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.94 (s, *o*-CH₃, 12 H), 2.33 (s, *p*-CH₃, 6 H), 6.96 (s, *m*-CH-Mes, 4 H), 7.08 (m, 2H, *m*-CH, 2 H), 7.47 (m, *p*-CH, 1 H).

5.3.24 Darstellung von $TerN_3$ (**14**)



Zu einer Suspension von 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)iodbenzen $TerI$ (26.42 g, 60 mmol) in Et_2O (500 mL) wird $n\text{-BuLi}$ (1.6 M, 37.50 mL, 60 mmol) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Bei dieser Temperatur gibt man tropfenweise zu der farblosen Lösung p -Toluensulfonylazid (11.83 g, 0.06 mol). Die resultierende Lösung wird für 2 h bei RT gerührt und anschließend mit einer wässrigen $NaOH$ -Lösung (0.05 M, 200 mL) gequenchet. Die wässrige Phase wird 3-mal mit Diethylether (300 mL) gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbliche Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 93 % (19.84 g, 56 mmol)

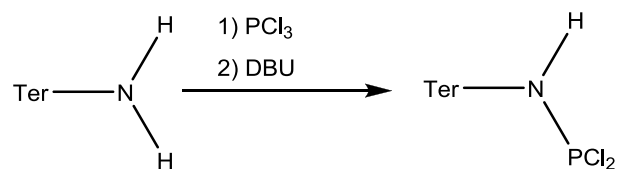
5.3.25 Darstellung von $TerNH_2$ (**15**)



Zu Lithiumaluminiumhydrid $LiAlH_4$ (5.055 g, 133.19 mmol) und 1-Azido-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)benzol $TerN_3$ (23.673 g, 66.59 mmol) wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ Et_2O (200 mL) gegeben. Die entstehende gelbe Suspension wird 1 h bei RT gerührt und anschließend unter Rückfluss für 2 h zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird entionisiertes Wasser tropfenweise zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase erneut mit Wasser (100 mL) extrahiert. Die wässrigen Phasen werden dreimal mit Et_2O (300 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbe Rückstand wird aus n -Hexan umkristallisiert und man erhält 21.079 g von **15** als farblose Kristalle (63.98 mmol, 96 %).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.02$ (s, *o-CH*₃, 12 H), 2.31 (s, *p-CH*₃, 6 H), 3.17 (s, NH, 2 H), 6.80-6.92 (m, *p-/m-CH*, 3 H), 6.96 (s, *m-CH-Mes*, 4 H).

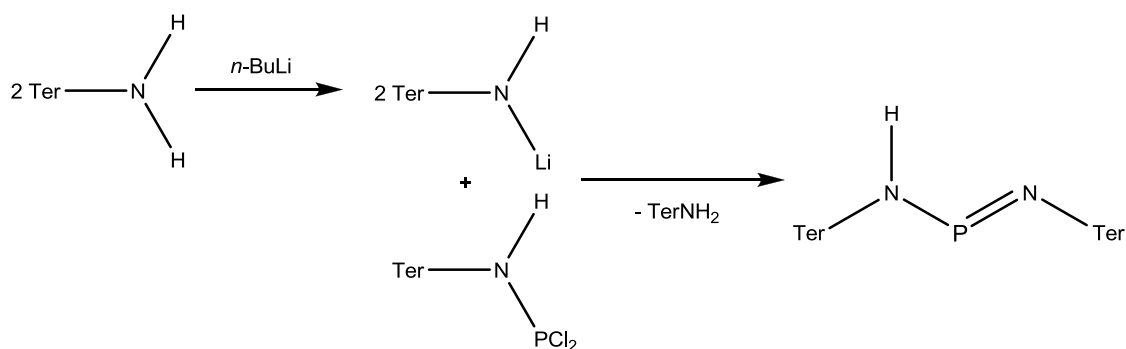
5.3.26 Darstellung von TerNHPCl_2 (**16**)



Zu einer Lösung von 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin Ter-NH_2 (4.325 g, 13.1 mmol) in Et_2O (70 mL) wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ PCl_3 (2.705 g, 19.7 mmol) zu getropft. Zu der resultierenden farblosen Suspension tropft man bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ DBU (1.999 g, 13.1 mmol) und lässt die Suspension unter Rühren bei RT für 15 h auftauen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (60 mL) unter mehrmaligem Rückkondensieren extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält 5.390 g von **16** als farblosen kristallinen Rückstand (12.52 mmol, 95 %).

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 160.6$ (s). $^1\text{H-NMR}$ (300 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 2.08$ (s, *o-CH*₃, 12 H), 2.13 (s, *p-CH*₃, 6 H), 5.52 (s, NH, 1 H), 6.83 (s, *m-Mes*, 4 H), 6.87 (m, *m-CH*, 2 H), 6.92 (m, *p-CH*, 1 H).

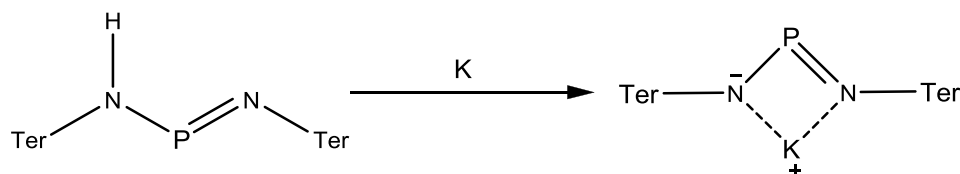
5.3.27 Darstellung von TerN(H)PNTer (**17**)



Zu einer Lösung von 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin TerNH_2 (5.970 g, 18.12 mmol) in Et_2O (60 mL) wird bei RT unter Rühren $n\text{-BuLi}$ (2.5 M, 7,25 mL, 18.13 mmol) getropft und die resultierende gelbe Lösung wird eine Stunde gerührt. Nach dem Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von [2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino(dichlor)phosphan TerN(H)PCl_2 (3.916 g, 9.10 mmol) in Et_2O (20 ml) langsam zu getropft und die resultierende Suspension wird 18 h unter Rühren auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit Benzol (400 mL) extrahiert und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff wird bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} mbar) für 40 h sublimiert um TerNH_2 (**15**) zu entfernen. So erhält man 6.173 g (8.99 mmol, 50 %) von N,N -bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino(imino)phosphan TerN(H)PNTer (**17**) als gelben Feststoff.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 278.0$ (s). ^1H -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.76$ (s, $o\text{-CH}_3$, 24 H), 2.34 (s, $p\text{-CH}_3$, 6 H), 2.36 (s, $p\text{-CH}_3$, 6 H), 6.36 (d, NH, $^2J(^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}) = 9.3$ Hz, 1 H), 6.83 (m, $m\text{-CH}$, 4 H), 6.87-6.94 (m, $m\text{-Mes}$, 8 H), 7.02-7.10 (m, $p\text{-CH}$, 2 H).

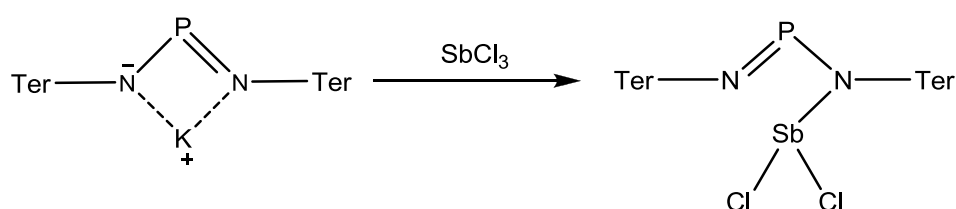
5.3.28 Darstellung von $K[\text{TerNPNTer}]$ (**18**)



Eine Suspension von N,N -Bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino(imino)phosphan TerN(H)PNTer (6.173 g, 8.99 mmol) und Kalium (0.703 g, 17.97 mmol) in einer Mischung aus DME (20 mL) und Toluol (30 mL) wird 3 Tage unter Rückfluss erwärmt. Die resultierende braune Suspension wird nach dem Abkühlen auf RT filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Bei RT gewinnt man so farblose Kristalle von **18**. Ausbeute: 65 % (8.468 g, 11.68 mmol)

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 323.6$ (s). ^1H -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.03$ (s, *o*- CH_3 , 24 H), 2.27 (s, *p*- CH_3 , 12 H), 6.75 (m, *m*-Mes, 8 H), 6.78-6.91 (m, *m*-CH und *p*-CH, 6 H).

5.3.29 Darstellung von $[P(\mu\text{-NTer})_2\text{SbCl}_2]$ (**19**)



Zu einer Suspension von Kalium- N,N -bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl] (imino)phosphaamid $\text{K}[\text{TerNPNTer}]$ (3.000 g, 4.14 mmol) in Benzol (25 mL) wird bei 0°C eine Lösung von Antimonchlorid SbCl_3 (0.944 g, 4.14 mmol) in Benzol (15 mL) zu getropft und für 14 h bei RT gerührt. Die resultierende orange Suspension wird über Kieselgur filtriert und die Lösung anschließend bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Bei RT erhält man 2.104 g der gelben Kristalle von **19** (2.39 mmol, 58 %).

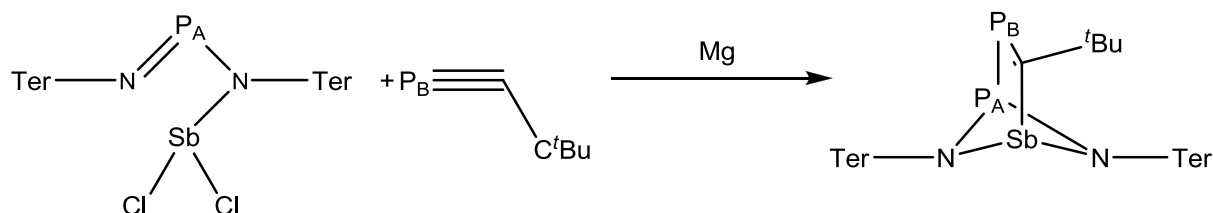
NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 328.4$ (s). ^1H -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.08$ (s, *o*- CH_3 , 24 H), 2.24 (s, *p*- CH_3 , 12 H), 6.81 (m, *m*-Mes, 8 H), 6.82-6.91 (m, *m*-CH und *p*-CH, 6 H).

5.3.30 Reduktion von 19

Eine Suspension von *N,N*-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]imino-*N*-dichlorphosphastibadiazan $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{SbCl}_2]$ (0.150 g, 0.17 mmol) und Mg (0.103 g, 4.23 mmol) in THF (6 mL) wird bei RT für 3 d gerührt. Anschließend wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand wird mit Benzol (8 mL) extrahiert und filtriert.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 351$ (s).

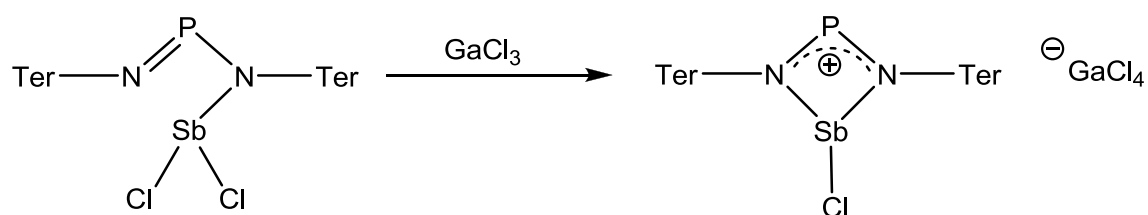
5.3.31 Darstellung von $[\text{TerNSb}(\mu\text{-PC}^t\text{Bu})\text{PN}^{\text{Ter}}]$ (20)



Zu einer Suspension von *N,N*-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]imino-*N*-dichlorstibaaazaphosphan $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{SbCl}_2]$ (0.110 g, 0.13 mmol) und Mg (0.131 g, 5.39 mmol) in THF (15 mL) wird bei RT PC^tBu (0.025 g, 0.025 mmol) zugegeben und die gelbe Suspension wird 2 d gerührt und färbt sich braun. Anschließend wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt und der braune Rückstand wird mit Benzol (10 mL) extrahiert und filtriert, resultierend in einer roten Lösung.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 250.3$ (d, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 220$ Hz, P_A) 389.2 (d, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 220$ Hz, P_B).

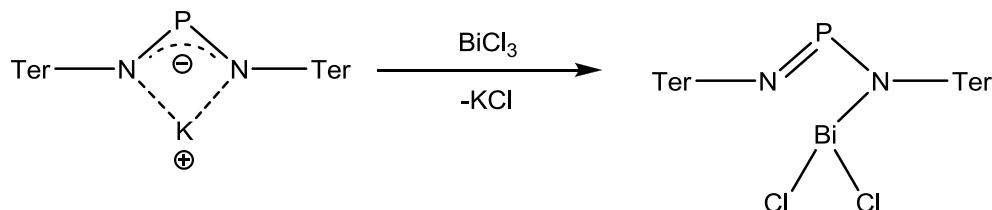
5.3.32 Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)_2\text{SbCl}][\text{GaCl}_4]$ (**21**)



Zu einer Lösung von *N,N*-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]imino-*N*-dichlorstibazaphosphan $[P(\mu\text{-N}Ter)_2\text{SbCl}_2]$ (0.191 g, 0.22 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von GaCl_3 (0.039 g, 0.22 mmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) getropft und die zuvor gelbe Lösung färbt sich schlagartig rot. Sie wird für 15 min in der Kälte gerührt, auf RT erwärmt und anschließend zur beginnenden Kristallisation eingengt (~ 0.5 mL). Bei RT wachsen so über Nacht rote nadelförmige Kristalle (0.168 g, 0.16 mmol, 73%). Für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch mehrmalige Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen.

Mp: $258\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.). **EA found (calc.):** C 54.53 (54.66), H 5.48 (4.78), N 2.93 (2.66). **NMR:** ^{31}P -NMR (298 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): 374.0 (s). ^1H -NMR (298 K, CD_2Cl_2 , 250.1 MHz): 1.90 (s, 24 H, *o*- CH_3), 2.44 (s, 12 H, *p*- CH_3), 7.03 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz, 4 H, *m*-CH), 7.06 (s, 8 H, *m*- CH_{Mes}), 7.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, *p*-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): 20.62 (s, CH_3), 20.91 (s, CH_3), 21.65 (s, CH_3), 127.18 (s, CH), 131.05 (s, CH), 131.20 (s, CH), 131.48 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.4$ Hz), 131.54 (s, CH), 131.68 (s, CH), 133.89 3.3 (d, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz), 133.93 (s), 134.74 (s), 138.59 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.7$ Hz), 139.26 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.8$ Hz), 142.08 (s). **IR** (ATR, cm^{-1}): 2949 (vw), 2920 (w), 2856 (w), 2731 (vw), 1608 (m), 1564 (vw), 1477 (w), 1441 (m), 1410 (s), 1377 (m), 1296 (w), 1269 (vw), 1227 (s), 1140 (m), 1076 (m), 1028 (w), 1014 (m), 991 (w), 960 (s), 941 (w), 852 (sh), 841 (s), 804 (s), 768 (w), 754 (s), 739 (vw), 681 (m), 658 (w), 648 (m), 590 (m), 575 (w), 565 (m), 557 (w), 549 (m), 534 (m), 526 (w). **Raman** (632, 473 nm, cm^{-1}): – Zersetzung/Fluoreszenz. **MS** (CI, pos., iso-butane) *m/z* (%): 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 372 (10), 386 (24) $[\text{TerNH}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 687 (40) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PH}_2]^+$, 705 (58), 761 (5), 823 (12), 843 (3) $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PSbCl}]^+$, 859 (34), 1029 (14).

5.3.33 Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)_2\text{BiCl}_2](\mathbf{22})$

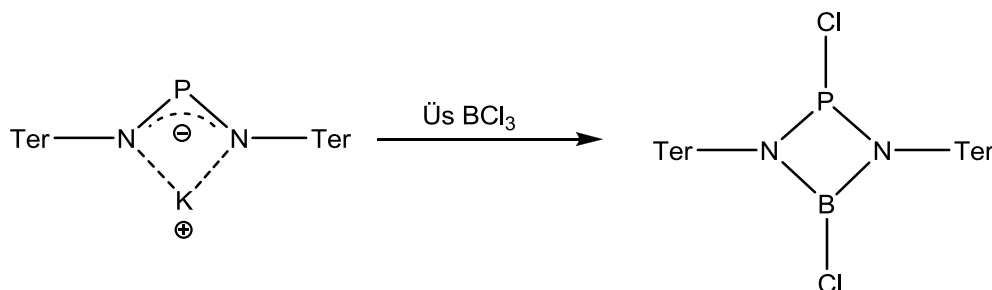


Kalium-*N,N*-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl](imino)phosphaamid

$\text{K}[\text{TerNPNTer}]$ (0.200 g, 0.29 mmol) und Bismuthchlorid BiCl_3 (0.0909 g, 0.29 mmol) werden bei RT in Benzol (10 mL) gelöst und gerührt. Nach 10 min bildet sich in der braunen Lösung schwarzer, feinkristalliner Feststoff, der abfiltriert wird. Nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation bildet sich über Nacht erneut schwarzer Feststoff und wird wieder abfiltriert. Dieser Vorgang wird mehrere Male wiederholt bis Kristalle von **22** gewonnen werden.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 340.1$ (s).

5.3.34 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}Ter)_2\text{BCl}](\mathbf{23})$



Zu einer Lösung von Kalium-*N,N*-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]diazaphosphaamid (0.355 g, 0.49 mmol) in Benzol (25 mL) wird bei RT eine Lösung von Borchlorid BCl_3 (0.2 mL, 0.50 mmol) in Et_2O getropft. Die hellgelbe Suspension wird filtriert, bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei RT wachsen Kristalle von **23**.

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 148.3$ (s).

5.3.35 Reaktion von 23 mit GaCl₃

Zu einer Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1-phospha-3-bora-2,4-diazan [ClP(μ -NTer)₂BCl] (0.137 g, 0.18 mmol) in CH₂Cl₂ (6 mL) wird bei RT eine Lösung von Galliumchlorid GaCl₃ (0.031 g, 0.18 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) getropft. Die farblose Lösung wird 2 h bei RT gerührt.

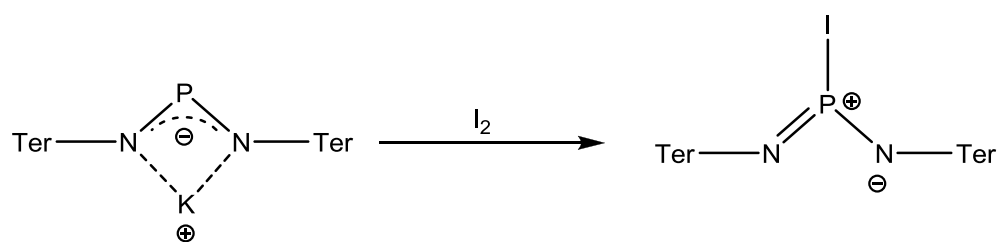
NMR: Durch ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.36 Reduktion von 23

1,3-Dichlor-2,4-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-phospha-bora-2,4-diazan [ClP(μ -NTer)₂BCl] (0.137 g, 0.18 mmol) in THF (6 mL) wird zu KC₈ gegeben (, 0.32 mmol) und die entstehenden braune Suspension bei RT 1 h gerührt.

NMR: Durch ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte nur das Edukt detektiert werden.

5.3.37 Darstellung von [TerNP(I)NTer](24)



Zu einer Lösung von Kalium-*N,N*-bis-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]diazaphospha-amid K[TerNPNTer] (0.150 g, 0.22 mmol) in Benzol (7 mL) wird bei RT eine Lösung von I₂ (0.055 g, 0.22 mmol) in Benzol (8 mL) getropft. Die rotbraune Suspension wird filtriert, bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei RT wachsen Kristalle von 24.

NMR: ³¹P{¹H}-NMR (300 K, C₆D₆, 121.5 MHz): $\delta = -81.3$ (s).

Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 3: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **8**, **10**, **18**, **18a**, **18b**, **21** und **23**.

	8	10	18	18a
Chem. Formel	C ₄₀ H ₆₀ N ₄ P ₄ ·4(C ₆ H ₆)	C ₆₀ H ₆₇ BF ₁₆ N ₄ OP ₄ ·0.5(C ₆ H ₅ F)	C ₄₈ H ₅₀ KN ₂ P	C ₇₂ H ₇₆ K ₂ N ₃ P·C ₆ H ₆
M [g mol ⁻¹]	1033.23	1358.92	724.97	1170.63
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>I-4</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	20.9243(18)	15.8983(7)	13.9771(9)	24.677(3)
<i>b</i> [Å]	20.9243(18)	12.1570(5)	20.9210(14)	21.104(3)
<i>c</i> [Å]	6.3648(7)	32.1670(13)	14.6037(10)	25.551(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	103.514(2)	108.648(3)	90
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2786.68(57)	6045.0(4)	4046.1(5)	13306(3)
<i>Z</i>	2	4	4	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.231	1.493	1.190	1.169
μ [mm ⁻¹]	0.180	0.224	0.206	0.211
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	9753	54713	36804	120700
Unabhängige Reflexe	3094	11226	7525	22547
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2086	5069	3902	13618

R_{int}	0.0604	0.0599	0.0572	0.0489
$F(000)$	1112	2812	1544	4992
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.1063	0.1736	0.1476	0.1008
wR_2 (F^2)	0.0976	0.1009	0.0977	0.1051
GooF	1.019	0.995	1.00	1.003
Parameter	170	812	482	812
CCDC #	X	X	X	X

	18b	21	23
Chem. Formel	$C_{51}H_{55}K_2N_2OP \cdot 0.5(C_6H_{14})$	$C_{48}H_{50}Cl_5GaN_2PSb$	$C_{48}H_{50}N_2BPCl_2$
M [$g\ mol^{-1}$]	864.22	1054.59	767.58
Farbe	gelb	rot	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P - 1$	$P2_1/c$	$Fdd2$
a [\AA]	11.9863(6)	31.5546(10)	21.9003(10)
b [\AA]	12.1626(5)	16.1500(5)	44.627(2)
c [\AA]	17.6025(8)	19.5721(6)	8.5282(4)
α [$^\circ$]	80.759(2)	90	90
β [$^\circ$]	73.146(2)	106.735(2)	90
γ [$^\circ$]	89.212(2)	90	90
V [\AA^3]	2422.61(19)	9551.6(5)	8334.9(7)
Z	2	8	8
ρ_{calc} [$g\ cm^{-3}$]	1.185	1.467	1.223
μ [mm^{-1}]	0.268	1.478	0.230
$\lambda_{MoK\alpha}$ [\AA]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173	173	173
Gesammelte Reflexe	62440	173701	25272

	18	21	23
Unabhängige Reflexe	11661	27774	6090
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8432	17455	3642
R_{int}	0.0491	0.0565	0.0474
F(000)	922	4272	3248
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0752	0.1011	0.0655
wR_2 (F^2)	0.1278	0.1107	0.1139
GooF	1.049	1.031	1.045
Parameter	577	1096	265
CCDC #	X	X	X

5.4 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 40. Nummerierungsschema von **8**.

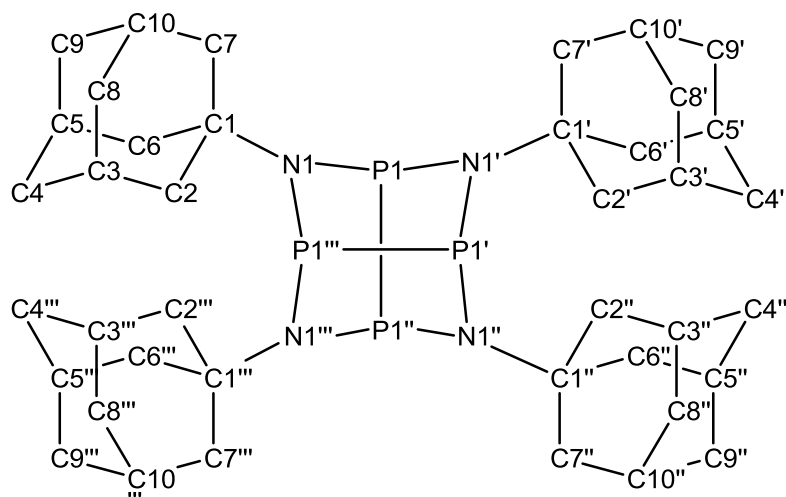


Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **8**.

P1-P1ⁱⁱ	2.328(1)	N1-P1	1.750(3)
N1-P1ⁱⁱⁱ	1.712(3)	N1-C1	1.486(4)
N1-P1-N1ⁱ	96.0(1)	P1-N1-P1ⁱⁱⁱ	109.7(1)
P1-N1-C1	119.7(2)	P1ⁱⁱⁱ-N1-C1	122.7(2)
N1-C1-C2	108.6(3)	N1-C1-C6	112.3(3)
N1-C1-C7	110.3(3)	N1-P1-P1ⁱⁱ-N1ⁱⁱ	6.1(1)
N1-P1-N1ⁱ-P1ⁱⁱ	95.8(9)		

Symmetry code: (i) 1-x, y, -z; (ii) 1-x, 1-y, z; (iii) x, 1-y, -z

Schema 41. Nummerierungsschema von **10**.

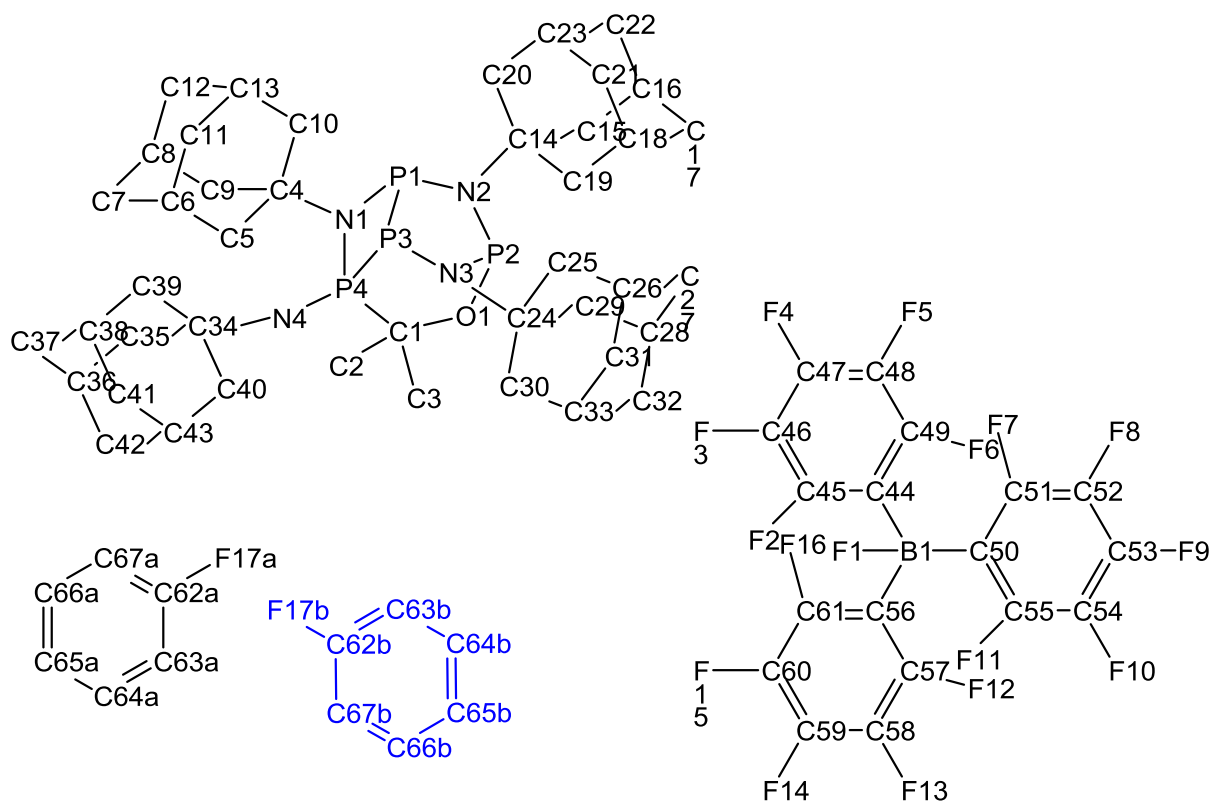


Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10**.

N1-P1	1.777(4)	N1-P4	1.658(4)
N2-P1	1.695(3)	N2-P2	1.763(4)
N3-P2	1.730(3)	N3-P3	1.703(3)
N4-P4	1.621(3)	P1-P3	2.267(2)
P3-P4	2.199(2)	O1-P2	1.640(3)
O1-C1	1.456(5)	P4-C1	1.844(5)
N1-C5	1.515(6)	N2-C15	1.526(5)
N3-C25	1.505(6)	N4-C35	1.480(6)
O1-F4	3.031(4)	B1-F1	1.462(6)

P1-N1-P4	106.1(2)	N1-P1-N2	109.3(2)
N1-P1-P3	84.6(1)	N2-P1-P3	93.1(1)
P1-N2-P2	121.7(2)	N2-P2-O1	102.1(2)
N2-P2-N3	97.6(2)	N3-P2-O1	101.7(2)
P2-O1-C1	132.5(3)	P4-O1-C1	106.1(3)
P1-P3-P4	75.9(6)	P1-P3-N3	98.4(1)
P2-N3-P3	116.8(2)	N1-P4-N4	117.2(2)
N4-P4-C1	105.8(2)	N4-P4-P3	121.6(1)
P4-N4-C34	129.0(3)	C1-C2-C3	110.7(4)
C1-C2-O1	104.9(4)	C1-C3-O1	111.1(4)
C1-C2-P4	113.5(3)	C1-C3-P4	110.4(3)
N3-P1-P3-P4	77.0(7)	N1-P1-P3-N2	85.4(1)

Schema 42. Nummerierungsschema von **18**.

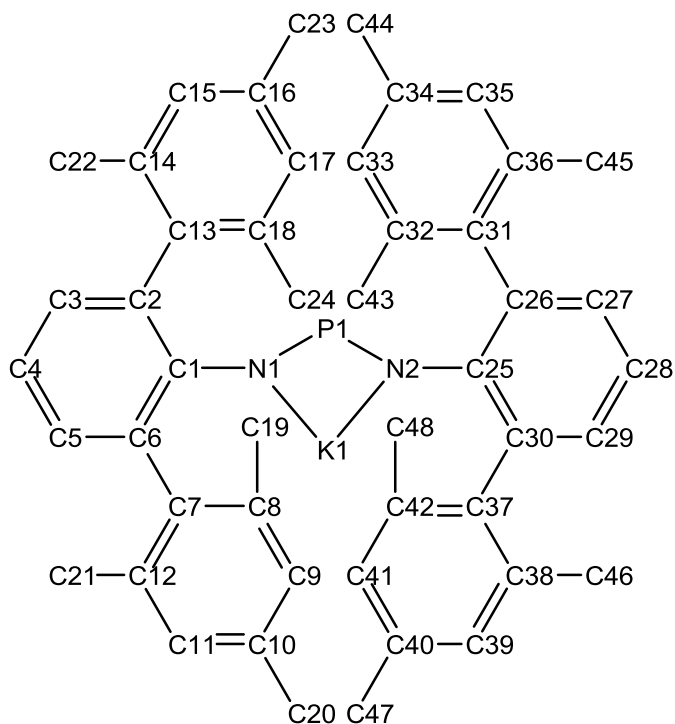


Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **18**.

N1-P1	1.598(3)	N2-P1	1.605(3)
K1-N1	2.665(3)	K1-N2	2.762(3)
K1-P1	3.396(1)	C1-N1	1.399(4)
C25-N2	1.396(4)	N1-P1-N2	102.5(1)
K1-N1-P1	102.8(1)	K1-N2-P2	98.6(1)
N1-K1-N2	54.8(7)	C1-N1-P1	123.3(2)
C1-N1-K1	132.2(2)	C25-N2-P1	129.1(2)
C25-N2-K1	131.8(2)	K1-N1-N2-P1	10.1(1)
K1-N1-P1-N2	10.6(1)	K1-N1-P1-C1	6.1(1)
K1-N2-P1-C25	2.9(1)		

Schema 43. Nummerierungsschema von **18a**.

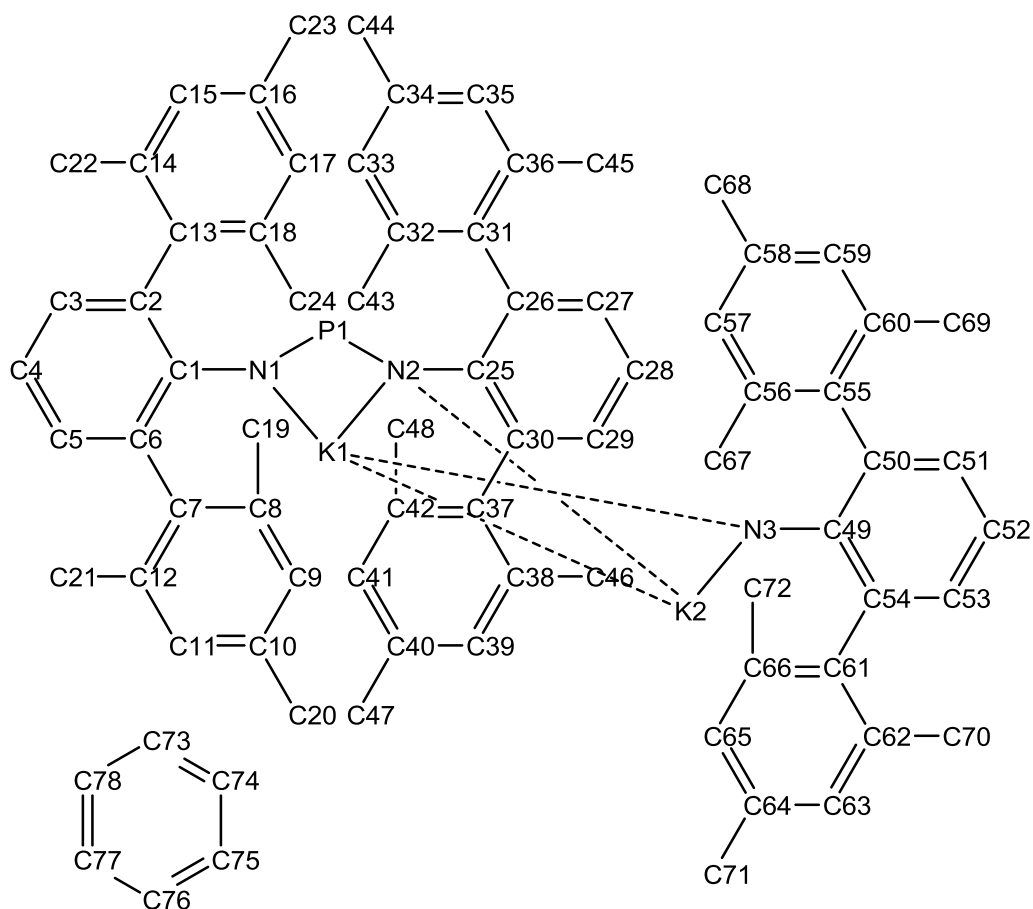


Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **18a**.

N1-P1	1.610(1)	N2-P1	1.606(1)
K1-N1	3.081(1)	K1-N2	2.878(1)
K1-P1	3.465(6)	K1-N3	2.789(1)
K1-K2	3.675(6)	K2-N1	2.894(1)
K2-N2	2.920(1)	K2-N3	2.880(1)
K2-P1	3.366(6)	C1-N1	1.426(2)
C25-N2	1.421(2)	C49-N3	1.372(2)
N1-P1-N2	105.8(6)	K1-N1-P1	89.5(5)

K1-N2-P2	97.1(5)	N3-K1-N2	86.5(4)
N3-K1-N1	99.8(4)	N3-K2-N1	102.2(4)
N3-K2-N2	84.1(4)	K2-P1-N1-K1	75.8(3)
K2-P1-N2-K1	78.7(3)	K1-P1-N2-K2	78.7(4)

Schema 44. Nummerierungsschema von **18b**.

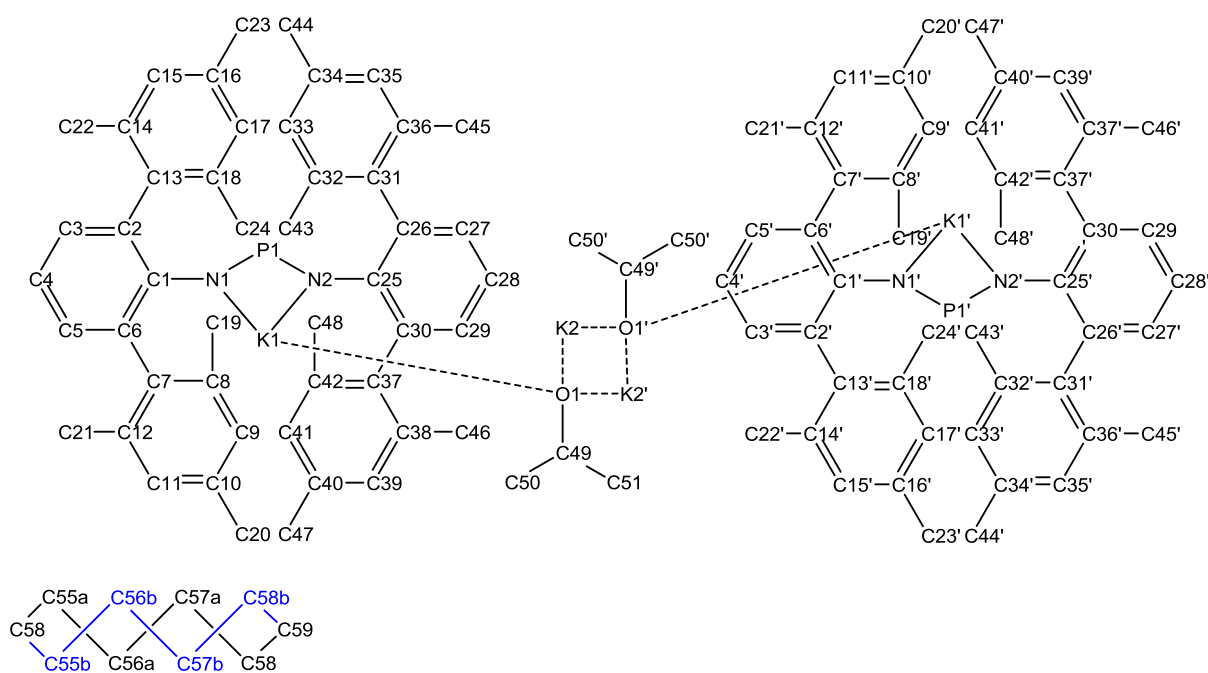


Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **18b**.

N1-P1	1.602(2)	N2-P1	1.588(2)
K1-N1	3.002(2)	K1-N2	2.769(2)
K1-C49	3.008(2)	K2-O1	2.557(2)
K1-O1	2.718(2)	K2-N1	3.006(2)
K2-N2	3.273(2)	K2-C49	3.319(3)

K2-P1	3.648(7)	K2-K2ⁱ	4.111(9)
N1-C1	1.416(2)	N2-C25	1.411(2)
K1-P1	3.626(7)	O1-C49	1.308(3)
N1-P1-N2	105.8(9)	P1-N1-K1	88.9(7)
P1-N2-K1	97.9(8)	O1-K1-N1	97.0(5)
O1-K1-N2	91.2(5)	K1-O1-K2	86.8(5)
K1-O1-C48	89.6(1)		

Symmetry code: (i) -x, 1-y, 2-z;

Schema 44. Nummerierungsschema von **21**.

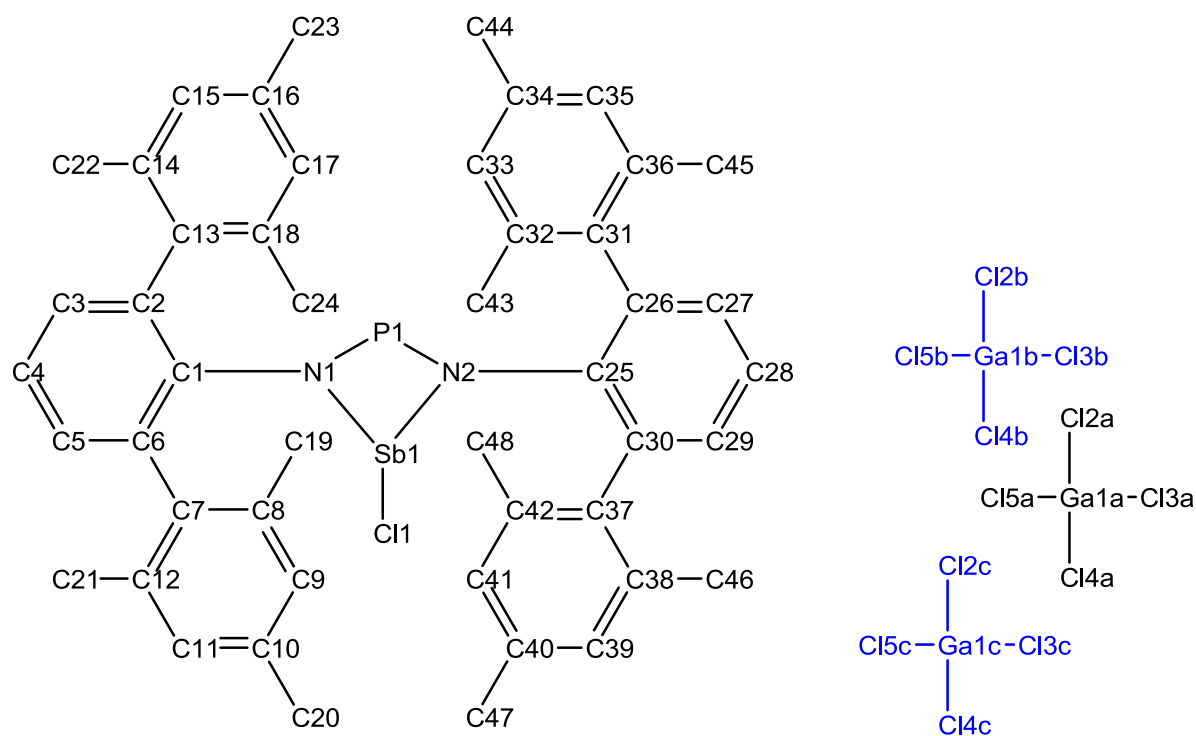


Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **21**.

N1-P1	1.625(4)	N2-P1	1.643(4)
N1-Sb1	2.171(3)	N2-Sb1	2.136(4)
P1-Sb1	2.943(2)	C1-N1	1.417(6)
C25-N2	1.423(6)	Sb1-CI1	2.342(1)
N1-Sb1-N2	66.0(1)	N1-P1-N2	91.8(2)
P1-N1-Sb1	100.7(2)	P1-N2-Sb1	101.5(2)
N1-Sb1-CI1	88.1(9)	N2-Sb1-CI1	101.0(9)
C1-N1-P1	131.3(3)	C25-N2-P1	126.2(3)
C1-N1-Sb1	127.8(3)	C25-N2-Sb1	130.5(3)
N1-N2-P1-Sb1	1.8(2)	N1-P1-Sb1-N2	10.6(1)
N1-P1-Sb1-C1	2.3(2)	N2-P1-Sb1-C25	9.6(3)
N1-Sb1-N2-CI1	102.8(1)		

Schema 45. Nummerierungsschema von **23**.

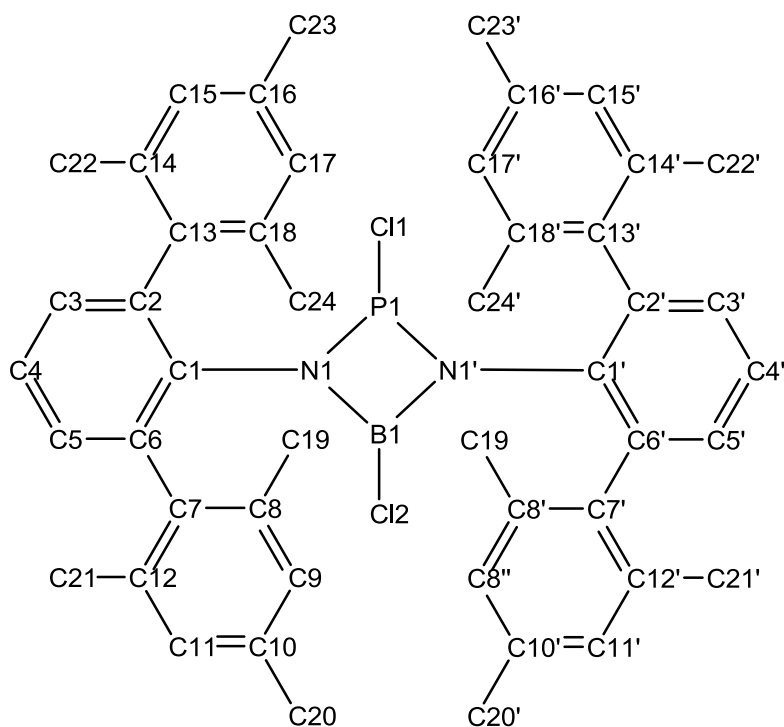


Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von X.

P1-N1	1.703(3)	P1-B1	2.279(8)
P1-Cl1	2.011(2)	B1-N1	1.498(8)
B1-Cl2	1.698(8)	N1-C1	1.427(4)
N1-P1-N1ⁱ	84.1(4)	B1-N1-P1	90.6(3)
N1-B1-N1ⁱ	96.6(5)	C1-N1-P1	134.9(2)
B1-N1-C1	131.9(3)	B1-N1-N1ⁱ-P1	11.1(3)
Cl2-B1-N1-P1	152.1(6)	Cl1-P1-N1-B1	113.5(3)
P1-B1-N1-C1	163.4(4)		

Symmetry code: (i) x, y+1/2, z+1/2

6 Literaturverzeichnis

- [1] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 8, 488.
- [2] H. Bladt, S. Gonzalez Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 43, 6637.
- [3] R. Kuzora, *PhD Thesis*, **2013**, 46. A. Westenkirchner, *PhD Thesis*, **2013**, 70.
- [4] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9136.
- [5] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, nicht veröffentlicht.
- [6] A. Schulz, A.-K. Rölke, A. Villinger, R. Wustrack, nicht veröffentlicht.
- [7] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2159.
- [8] A. Michaelis, G. Schröter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 490.
- [9] A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, *Perkin Trans I* **1973**, 44, 5897.
- [10] R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 13, 1414.
- [11] E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, *J. Chem. Soc.* **1965**, 57.
- [12] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 379.
- [13] O. J. Scherer, R. Anselmann, *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 7.
- [14] V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1991**, 61, 2434.
- [15] G. Bulloch, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 18, 2010.
- [16] W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3254. |

- [17] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11457.
- [18] a) H. J. Vetter, H. Strametz, N. Hoeth, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 417; b) A. M. Pinchuk, V. A. Khranovskii, Z. I. Kuplennik, L. P. Filonenko, *Zhurnal Obshchei Khimii* 1977, 47, 56; c) M. Herberhold, B. Distler, K. Schamel, Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. **1992**, 73, 249.
- [19] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9962.
- [20] a) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 8087; b) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 35, 5501; c) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 7575; d) D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10734; e) D. C. Haagenson, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4491; f) N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34B, 888.
- [21] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1963**, 16, 891.
- [22] C.-C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2056.
- [23] a) E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1347; b) A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 176.
- [24] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 809.
- [25] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 86; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 92.
- [26] a) M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 521; b) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4006; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789; d) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007, zit. Lit.
- [27] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 203.

- [28] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist* **2008**, Springer Science & Business Media.
- [29] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; M. Regitz, O. Scherer, Eds.; Walter de Gruyter & Co. Berlin, Germany, **1995**; 2. Aufl, 1842.
- [30] H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1.
- [31] a) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927; b) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025; c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133; d) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503; e) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [32] M. Sebastian, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulszi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 647.
- [33] D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 96.
- [34] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 261.
- [35] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [36] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [37] E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **1975**, *1*, 34.
- [38] A. Ruban, M. Nieger, E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1544.
- [39] a) 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**; b) C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 577.
- [40] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421.
- [41] J. Rothe, *B. Sc. Thesis*, **2012**.

- [42] S. G. Frankiss, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3418.
- [43] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444.
- [44] a) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299.
b) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.
- [45] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6345; *Angew. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6241.
- [46] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 879.
- [47] C. A. Russel, N. S. Townsend, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, **2012**, *1*, John Wiley & Sons.
- [48] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299.
b) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.
- [49] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1053.
- [50] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany 1997.
- [51] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany 1997.
- [52] G. M. Sheldrick, SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.