

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Darstellung neuer niedervalenter Phosphorverbindungen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Jonas Bresien, geb. am 01.02.1988 in Schwerin

Rostock, 26.07.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2013 bis Juli 2013 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Professor Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Alexander Villinger

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet. Die aus den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 26.07.2013

Jonas Bresien

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Professor Dr. Axel Schulz** für die Vergabe des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, die vielen hilf- und lehrreichen Gespräche, die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und natürlich das große Interesse an meiner Arbeit. Ebenso danke ich dafür, dass Herr Professor Dr. Axel Schulz durch seine interessanten Vorlesungen mein Interesse am Fachgebiet geweckt hat.

Ich möchte mich auch ganz besonders bei Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die Einführung in die Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie seine Unterstützung bei diversen Strukturösungen bedanken. Außerdem danke ich ihm für die unzähligen lehrreichen Gespräche sowie die vielen guten Ratschläge, welche diese Arbeit maßgeblich beeinflusst haben! Nicht zuletzt möchte ich mich natürlich auch für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Darüber hinaus danke ich Herrn **Dipl.-Chem. Christian Hering** für die Betreuung meines Forschungspraktikums, all die großen und kleinen Hilfestellungen im Laboralltag sowie die vielen wertvollen Tipps im Hinblick auf meine Arbeit.

Herrn **Dipl.-Chem. Fabian Reiß** danke ich für die Einführung in die Arbeit mit dem RAMAN-Mikroskop sowie für seine stets freundliche und hilfsbereite Art, die die Zusammenarbeit im Labor stets bereichert hat.

Allen bereits genannten Personen sowie Herrn **B.Sc. René Labbow**, Herrn **Dipl.-Chem. Markus Kuprat**, Herrn **Dr. Farooq Ibad** und Herrn **Maximilian Hertrich** danke ich für das überaus freundschaftliche Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung bei der Arbeit im Labor. Mein Dank gilt natürlich auch allen anderen Mitarbeitern im Arbeitskreis Schulz für die gute Zusammenarbeit sowie die unzähligen kleinen und großen Hilfen im Laboralltag.

Weiterhin möchte ich mich bei der analytischen Abteilung des Hauses bedanken: Bei Frau **Isabell Schicht** für die Hilfe bei der Durchführung von Einkristallröntgenstrukturanalysen, bei Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Anfertigung der NMR-Spektren, bei Frau **Angela Weihs** für die Anfertigung der IR-Spektren sowie bei Frau **Petra Duncker** für die Durchführung der Elementaranalysen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie für ihre immerwährende Unterstützung sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken!

Herzlichen Dank!!

Für Elisa

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Zielstellung und Motivation	1
1.2	Bisheriger Kenntnisstand.....	2
2	Ergebnisse und Diskussion	9
2.1	Darstellung und Reaktivität von Diphosphenen	9
2.1.1	Darstellung von Mes*H (16)	9
2.1.2	Darstellung von Mes*PH ₂ (15).....	11
2.1.3	Darstellung von Mes*P(H)SiMe ₃ (19)	12
2.1.4	Darstellung und Charakterisierung von Mes*PPN(<i>i</i> -Pr) ₂ (5)	13
2.1.5	Darstellung und Charakterisierung von Mes*P ₄ Mes* (10).....	17
2.1.6	Reaktion von Mes*PPN(<i>i</i> -Pr) ₂ (5) mit HCl.....	22
2.1.7	Versuchte Darstellung von Mes*PPN(SiMe ₃) ₂ (22).....	24
2.1.8	Darstellung und Charakterisierung von Mes*PPCp* (21)	25
2.1.9	Darstellung und Charakterisierung von [Mes*P(H)P(H) ₂ Mes*][GaCl ₄] (23).....	29
2.2	Ringsysteme und P–P-Kupplungsreaktionen	33
2.2.1	Darstellung und Reaktivität von Mes*P(SiMe ₃) ₂ (20)	33
2.2.2	GaCl ₃ -Addukte der Bicyclotetraphosphane 10a und 10b	37
2.2.3	Charakterisierung von [C ₁₈ H ₃₀ P][GaCl ₄] (14b).....	44
2.2.4	Reaktion von Mes*PH ₂ (15) mit PCl ₃ und NEt ₃	48
2.2.5	Weitere Reaktionen von Mes*PH ₂ (15) mit PCl ₃	56
2.2.6	Darstellung und Charakterisierung von Mes*P(H)P(H)Mes* (24).....	56
2.3	Zusammenfassung und Perspektiven.....	59
3	Experimenteller Teil	61
3.1	Arbeitstechnik.....	61
3.2	Analysenmethoden	63

3.2.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse	63
3.2.2	NMR-Spektroskopie	63
3.2.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	64
3.2.4	Elementaranalyse und Schmelzpunkte	64
3.3	Synthesen und analytische Daten	65
3.3.1	Darstellung von Mes*H (16) und Ar ^o H (17).....	65
3.3.2	Darstellung von Mes*Br (18).....	66
3.3.3	Darstellung von Mes*PH ₂ (15)	67
3.3.4	Darstellung von Mes*P(H)SiMe ₃ (19).....	68
3.3.5	Darstellung von Mes*P(SiMe ₃) ₂ (20)	69
3.3.6	Darstellung von Mes*PPN(<i>i</i> -Pr) ₂ (5)	70
3.3.7	Darstellung von Mes*P ₄ Mes* (10)	71
3.3.8	HCl-Lösung in Et ₂ O	72
3.3.9	Reaktion von Mes*PPN(<i>i</i> -Pr) ₂ (5) mit HCl	72
3.3.10	Reaktion von Mes*PPN(<i>i</i> -Pr) ₂ (5) mit zwei Äquivalenten HOTf	73
3.3.11	Darstellung von Mes*PPN(SiMe ₃) ₂ (22)	73
3.3.12	Darstellung von Cp*PCL ₂	74
3.3.13	Darstellung von Mes*PPCp* (21)	75
3.3.14	Reaktion von Mes*PPCp* (21) mit LiN(SiMe ₃)	76
3.3.15	Darstellung von [Mes*P(H)P(H) ₂ Mes*][GaCl ₄] (23).....	77
3.3.16	Reaktion von Mes*PPCp* (21) mit HOTf.....	77
3.3.17	Reaktion von Mes*PPCp* (21) mit HOTf und Ph ₃ CN ₃	78
3.3.18	Reaktion von Mes*P(SiMe) ₃ (20) mit PCl ₃ und GaCl ₃	78
3.3.19	Reaktion von Mes*P(SiMe ₃) ₂ (20) mit PCl ₃	80
3.3.20	Reaktion von Mes*PH ₂ (15) mit PCl ₃ und NEt ₃	80
3.3.21	Reaktion von Mes*PH ₂ (15) mit PCl ₃ und DBU	81
3.3.22	Darstellung von (Mes*PH) ₃ P (30)	81

3.3.23	Darstellung von $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (31)	82
3.3.24	Darstellung von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*$ (24)	82
3.4	Verwendete Software	84
3.4.1	Details zu den Computerrechnungen	84
3.4.2	Simulation von NMR-Spektren	84
3.4.3	Graphische Darstellungen	85
4	Anhang	87
4.1	Strukturdaten	87
4.2	Abbildungsverzeichnis	115
4.3	Schemataverzeichnis	116
4.4	Tabellenverzeichnis	118
4.5	Literaturverzeichnis und Anmerkungen	120

Verwendete Abkürzungen

Acc	Akzeptor	Mes*	Supermesityl
Ar	Aryl		(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
Ar ^{Dipp}	2,6-Bis(2,6-Di- <i>iso</i> -propyl-phenyl)phenyl	MO	Molekülorbital (engl. <i>molecular orbital</i>)
arom.	aromatisch	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)	NBO	Natürliche Bindungsanalyse (engl. <i>natural bond analysis</i>)
ber.	berechnet	NLMO	Natürliches lokalisiertes MO (engl. <i>natural localized MO</i>)
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
δ	chemische Verschiebung		
d	Dublett		
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	NPA	Natürliche Populationsanalyse (engl. <i>natural population analysis</i>)
DC	Dünnschichtchromatographie		
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NRT	Natürliche Resonanztheorie (engl. <i>natural resonance theory</i>)
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl		
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alii/aliae</i>)	<i>o</i>	<i>ortho</i>
exp.	experimentell	Ar ^o	1,1,4,4,5,5,8,8-octamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracenyl
HOMO	Höchstes besetztes MO (engl. <i>highest occupied MO</i>)	OTf	Triflat (CF ₃ SO ₃)
HV	Hochvakuum	<i>p</i>	<i>para</i>
INEPT	Verstärkung unempfindlicher Kerne durch Polarisationstransfer (engl. <i>insensitive nuclei enhancement by polarisation transfer</i>)	ppm	<i>parts per million</i>
		q	Quartett
		RT	Raumtemperatur
		s	Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR)
IR	Infrarotspektroskopie	sim.	simuliert
<i>J</i>	Kopplungskonstante	t	Triplett
LP	Freies Elektronenpaar (engl. <i>lone pair</i>)	Ter	Terphenyl (2,6-Dimesitylphenyl)
		TMS	Trimethylsilyl
LUMO	Niedrigstes unbesetztes MO (engl. <i>lowest unoccupied MO</i>)	vs	<i>very strong</i> (IR)
		w	<i>weak</i> (IR)
m	Multiplett (NMR), <i>medium</i> (IR)	WCA	Schwach koordinierendes Anion (engl. <i>weakly coordinating anion</i>)
<i>m</i>	<i>meta</i>		

Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt.

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$T/\text{K} = T/^{\circ}\text{C} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Einleitung

1.1 Zielstellung und Motivation

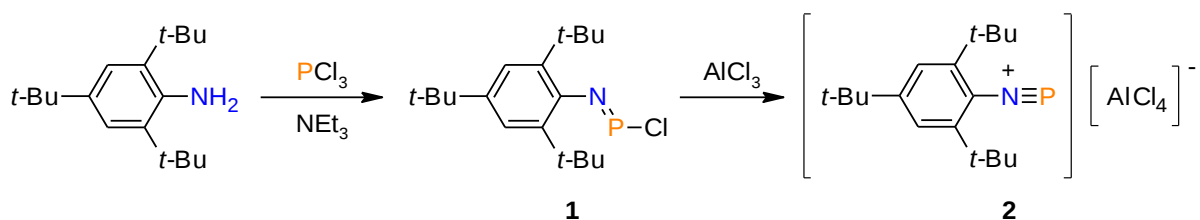
Während Diazoniumkationen des Typs $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+$ seit der Entdeckung der Diazoniumsalze durch Peter Griess im Jahre 1858 bekannt sind,^[1] gibt es bisher keine Beispiele in der Literatur für deren schweres Homolog, das Diphosphadiazoniumkation $[\text{Ar}-\text{P}\equiv\text{P}]^+$, welches ein Molekül mit einer reaktiven Phosphor-Phosphor-Dreifachbindung darstellen würde. Eine solche Dreifachbindung wird bisher einzig bei kleinen Molekülen in der Gasphase, wie etwa P_2 oder P_2O , diskutiert^[2] und konnte aufgrund der Tendenz des Phosphors, Einfachbindungen auszubilden, bisher nicht in der kondensierten Phase nachgewiesen werden.

Niecke *et al.* war es im Jahre 1988 gelungen, ein Phosphadiazoniumsalz mit einer N–P-Dreifachbindung zu isolieren.^[3] Darüber hinaus konnte die Arbeitsgruppe von A. Schulz erst kürzlich die erfolgreiche Isolierung des Arsenderivats mit einer N–As-Dreifachbindung vermelden.^[4] Folglich bestand das Ziel dieser Arbeit darin, neue Synthesewege zu untersuchen, welche die Darstellung des analogen Diphosphadiazoniumsalzes mit einer P–P-Dreifachbindung ermöglichen könnten. Der Fokus lag hierbei auf der Synthese verwandter niedervalenter Phosphorverbindungen, die als Precursoren zur Darstellung von Diphosphadiazoniumsalzen dienen könnten. Ausgangspunkt für weitere Nachforschungen waren dabei sowohl bekannte Systeme mit P–P-Mehrfachbindungen als auch die etablierte Chemie der analogen PN-Derivate.

Die synthetisierten Verbindungen sollten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, schwingungsspektroskopische Methoden wie IR- und RAMAN-Spektroskopie sowie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung charakterisiert werden. Diese experimentell ermittelten Daten sollten darüber hinaus mithilfe von DFT-Rechnungen interpretiert werden, um anhand des Zusammenhangs zwischen Struktur, chemischer Bindung und Ladungsverteilung die Bindungsverhältnisse sowie die Reaktivität der synthetisierten Moleküle besser zu verstehen.

1.2 Bisheriger Kenntnisstand

Die Arbeitsgruppe von Niecke konnte im Jahre 1988 ausgehend von Mes*NPCl (**1**) und AlCl₃ das erste Phosphadiazoniumsalz, [Mes*NP][AlCl₄] (**2**), herstellen.^[3] Es handelt sich hierbei um ein Homolog eines Diazoniumsalzes, bei dem nur eines der Stickstoffatome durch ein Phosphoratom ersetzt ist.



Schema 1. Darstellung von **2** ausgehend von Mes*NPCl, welches durch die Umsetzung von Mes*NH₂ mit PCl₃ in Gegenwart von NEt₃ erhalten wird.

2 kristallisiert als Toluolsolvat 2·Toluol in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die N–P-Dreifachbindung mit einer Bindungslänge von 1.475(8) Å (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{P}) = 1.48 \text{ Å}$)^[5] wird sowohl durch den sterisch anspruchsvollen Mes*-Substituenten als auch durch schwache Koordination des Anions sowie des Toluolmoleküls an das positivierte Phosphoratom des Kations stabilisiert (vgl. Abbildung 1). **2** stellt damit die erste stabile Verbindung mit einer P–N-Dreifachbindung dar.

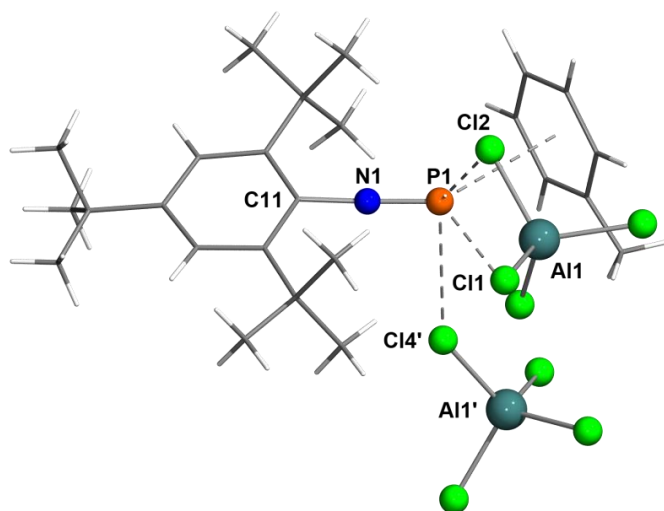


Abbildung 1. Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstruktur von 2·Toluol im Kristall. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1–P1 1.475(8), N1–C11 1.41(1), P1–Cl1 3.16, P1–Cl2 3.27, P1–Cl4' 3.52, P1–Toluol_{Centroid} 3.05; P1–N1–C11 177.0(7).^[3]

Offensichtlich stellt sich die Frage, ob die Darstellung von **2** auf das entsprechende Diphosphadiazoniumsalz übertragen werden kann. Insbesondere ein Phosphorderivat von **1**, etwa das *P*-Chlordiphosphen Mes*PPCl (**3**) bzw. dessen Dimer [ClP(μ -PMes*)]₂ (**4**), könnte ein geeigneter Precursor für die Synthese eines Diphosphadiazoniumsalzes sein. Es gibt jedoch keinerlei Berichte über eine Charakterisierung oder gar Isolierung von **3** oder **4**. Lediglich in einer Publikation von Romanenko *et al.* über Substitutionsreaktionen am Diphosphen Mes*PPN(*i*-Pr)₂ (**5**) in Gegenwart von zwei Äquivalenten HCl (siehe auch Seite 4) wird **3** als labile Zwischenstufe diskutiert.^[6] Es bleibt jedoch unklar, auf welchen experimentellen Daten diese Aussage begründet ist.

Darüber hinaus beschrieben Karaghiosoff *et al.* die Bildung von [ClP(μ -PSi(*t*-Bu)₃)]₂ (**6**), welches als Derivat von **4** mit unterschiedlichen sterisch anspruchsvollen Resten aufgefasst werden kann, als Nebenprodukt bei der Reaktion von PCl₃ mit NaSi(*t*-Bu)₃. **6** konnte allerdings nicht isoliert werden, sodass die Identität des Produkts lediglich anhand von ³¹P-NMR-Daten festgestellt wurde.^[7]

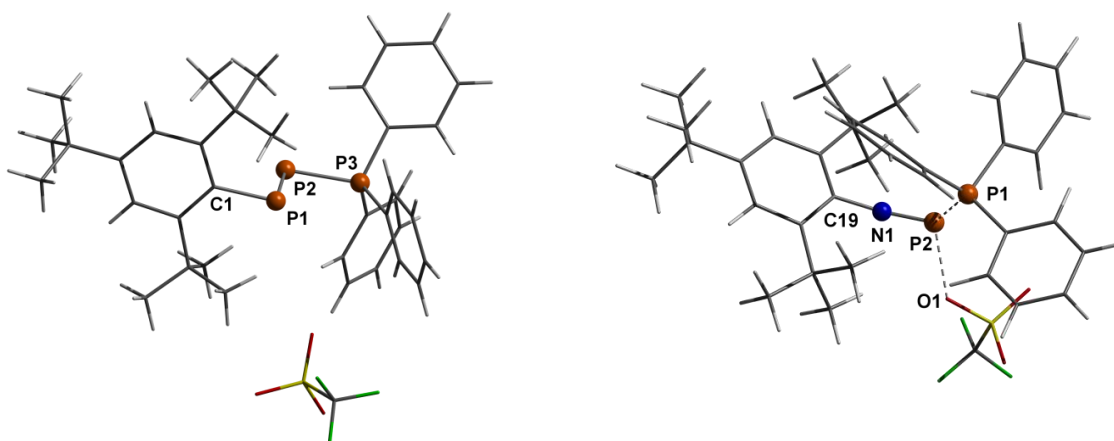


Abbildung 2. Vergleich der Molekülstrukturen von [Mes*PP(PPh₃)]⁺[OTf]⁻ (**7**, links) und [Mes*NP(PPh₃)]⁺[OTf]⁻ (**8**, rechts) im Kristall. Während **7** am P1 deutlich gewinkelt ist, behält **8** seine annähernd lineare Struktur am N1 im Vergleich zu **2** bei. Entsprechend findet man eine P–P-Doppelbindung in **7**, jedoch eine N–P-Dreifachbindung in **8**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): (**7**) P1–P2 2.035(1), P2–P3 2.199(1), P1–C1 1.852(3); C1–P1–P2 97.33(9);^[9] (**8**) N1–P2 1.486(4), P2–P1 2.625(2), P2–O1 2.298(4), N1–C19 1.404(6); C19–N1–P2 169.5(4).^[10]

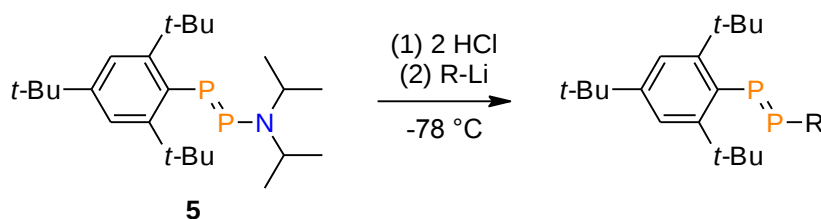
Im Jahre 1995 veröffentlichte die Arbeitsgruppe von Romanenko ihre Ergebnisse hinsichtlich der Darstellung eines vermeintlichen ligandenstabilisierten Diphosphadiazoniumkations:^[8] Die Protolyse von **5** durch HOTf führt in Gegenwart von PPh₃ zum [Mes*PP(PPh₃)]⁺[OTf]⁻ (**7**), welches zwar formal als Addukt zwischen [Mes*PP]⁺ und PPh₃ beschrieben werden kann, strukturell jedoch einem Diphosphenylphosphoniumsalz mit einer typischen (*E*)-substituierten

P–P-Doppelbindung (2.035(1) Å) und einer verkürzten (!) P–P-Einfachbindung^[9] (2.199(1) Å) entspricht (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.04 \text{ Å}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22 \text{ Å}$).^[5] Dieser Befund steht im Gegensatz zur Struktur des analogen $[\text{Mes}^*\text{NP}(\text{PPh}_3)][\text{OTf}]$ (**8**),^[10] dessen Kation mit einer etwas verlängerten N–P-Dreifachbindung (1.486(4) Å) tatsächlich als LEWIS-Basenaddukt von $[\text{Mes}^*\text{NP}]^+$ und PPh_3 beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 2). Die Kontakte zwischen dem $[\text{Mes}^*\text{NP}]^+$ -Kation und dem PPh_3 (P2–P1 2.625(2) Å) sowie dem Anion (P2–O1 2.298(4) Å) sind zwar relativ kurz, aber dennoch deutlich länger als die jeweiligen Summen der Kovalenzradien (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22 \text{ Å}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{O}) = 1.74 \text{ Å}$).^[5]

DFT-Rechnungen auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau im Rahmen dieser Arbeit ergaben darüber hinaus, dass die positive Ladung in **7** hauptsächlich am P-Atom des PPh_3 lokalisiert ist. Eine natürliche Populationsanalyse zeigt beispielsweise, dass das besagte Phosphoratom eine Partialladung von $+1.34 e$ besitzt und somit die größte positive Partialladung im Vergleich zu den anderen P-Atomen aufweist. Dies veranschaulicht, dass es sich bei **7** *nicht* um ein ligandenstabilisiertes Diphosphadiazoniumsalz, sondern um ein diphosphenyl-substituiertes quartäres Phosphoniumsalz handelt.

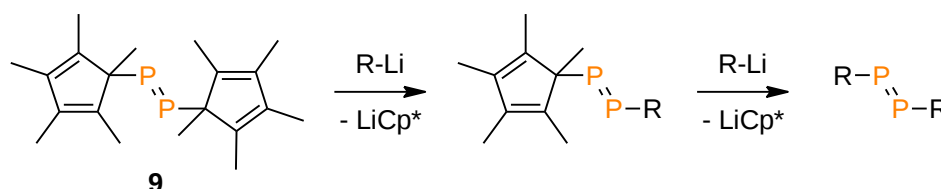
Aus den Untersuchungen von Romanenko *et al.* wird nichtsdestotrotz deutlich, dass sich Diphosphene als mögliche Precursoren für die Darstellung eines Diphosphadiazoniumsalzes eignen könnten, wenngleich die Synthese in Gegenwart von LEWIS-Basen vermutlich nicht gelingen wird. Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, Substitutionsreaktionen an Diphosphenen *in Abwesenheit* von LEWIS-Basen zu untersuchen.

Generell gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele für Substitutionsreaktionen an Diphosphenen. Diese involvieren zudem LEWIS-Basen als Nukleophile, bieten jedoch immerhin eine Ausgangsbasis für weitere Nachforschungen. So beschrieben etwa Romanenko *et al.* bereits im Jahre 1987, dass die Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten HCl und diversen lithiierten Verbindungen RLi zu den entsprechend substituierten Diphosphenen Mes^*PPR führt (vgl. Schema 2).^[6]



Schema 2. Darstellung verschieden substituierter Diphosphene ausgehend von **5** (R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{O}(t\text{-Bu})$, $\text{S}(t\text{-Bu})$, $\text{P}(t\text{-Bu})_2$).^[6]

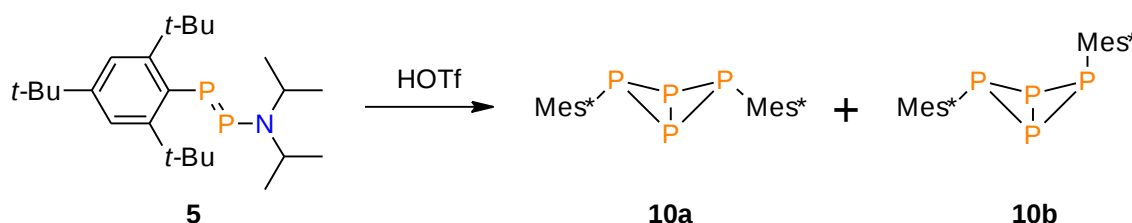
Auch das Diphosphen $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PCp}^*$ (**9**) der Arbeitsgruppe Jutzi kann mit lithiierten Verbindungen umgesetzt werden, wobei schrittweise sowohl einer als auch beide der Cp^* -Reste nukleophil substituiert werden können.^[11] Die Triebkraft der Reaktion besteht hierbei in der Bildung des stabilen LiCp^* (vgl. Schema 3).



Schema 3. Darstellung verschieden substituierter Diphosphene ausgehend von **9** ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{-Bu}$, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).^[11]

Den Substitutionsreaktionen gemein ist die Tatsache, dass die Produkte lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden, was darauf hindeutet, dass die Isolation selbiger nicht ohne größeren Aufwand möglich ist. Dennoch stellt sich die Frage, ob bei Einwirkung von Säuren oder Lithiumsalzen schwach koordinierender Anionen der Amino- bzw. Cp^* -Rest abgespalten und somit das $[\text{Mes}^*\text{-PP}]^+$ -Kation generiert werden kann.

Hinweise auf ein solches Reaktionsverhalten finden sich erneut bei Romanenko *et al.*, welche die Protolyse von **5** durch Einwirkung von HOTf auch in Abwesenheit von LEWIS-Basen untersucht haben.^[8] Hierbei entsteht allerdings kein kationisches PP-Fragment, sondern das Bicyclotetraphosphan $\text{Mes}^*\text{P}_4\text{Mes}^*$ (**10**). Zudem postulierten Romanenko *et al.* die Bildung des Bicyclotetraphosphans $\text{Mes}^*\text{P}_4\text{N}(i\text{-Pr})_2$, da sie neben einem A_2X_2 - auch ein AMX_2 -Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum vorfanden. Wie jedoch durch die Arbeitsgruppe von A. Schulz (siehe auch Abschnitt 2.1.5, Seite 17) gezeigt werden konnte, sind die beobachteten Signale auf das *exo-exo*- (**10a**) sowie das *endo-exo*-Isomer (**10b**) von **10** zurückzuführen (vgl. Schema 4).^[9]



Schema 4. Die Protolyse von **5** führt in Abwesenheit von LEWIS-Basen zu zwei Isomeren des Bicyclotetraphosphans **10**.

Das *exo-exo*-Isomer **10a** konnte zuvor bereits von Fluck *et al.* durch die Reaktion von weißem Phosphor P_4 mit Mes^*Br und Mes^*Li dargestellt und strukturell charakterisiert werden (vgl. Abbildung 3, links).^[12] **10a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Mit

Ausnahme der P–P-Bindung zwischen den Brückenkopfatomen entsprechen alle P–P-Bindungen normalen Einfachbindungen (2.222–2.236 Å), die Brückenkopfbindung ist hingegen mit 2.166(2) Å etwas verkürzt. Der Diederwinkel zwischen den Teilflächen des Bicyclus' beträgt 95.5°.

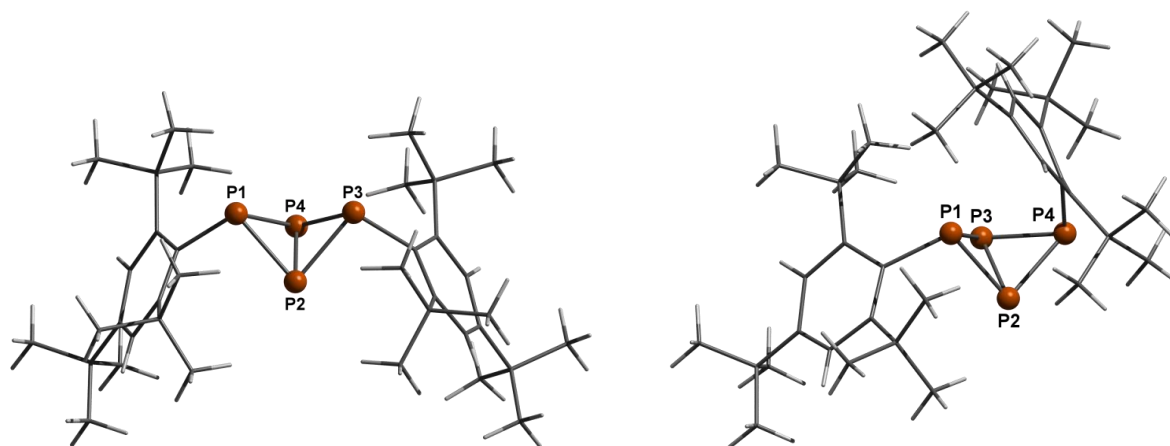
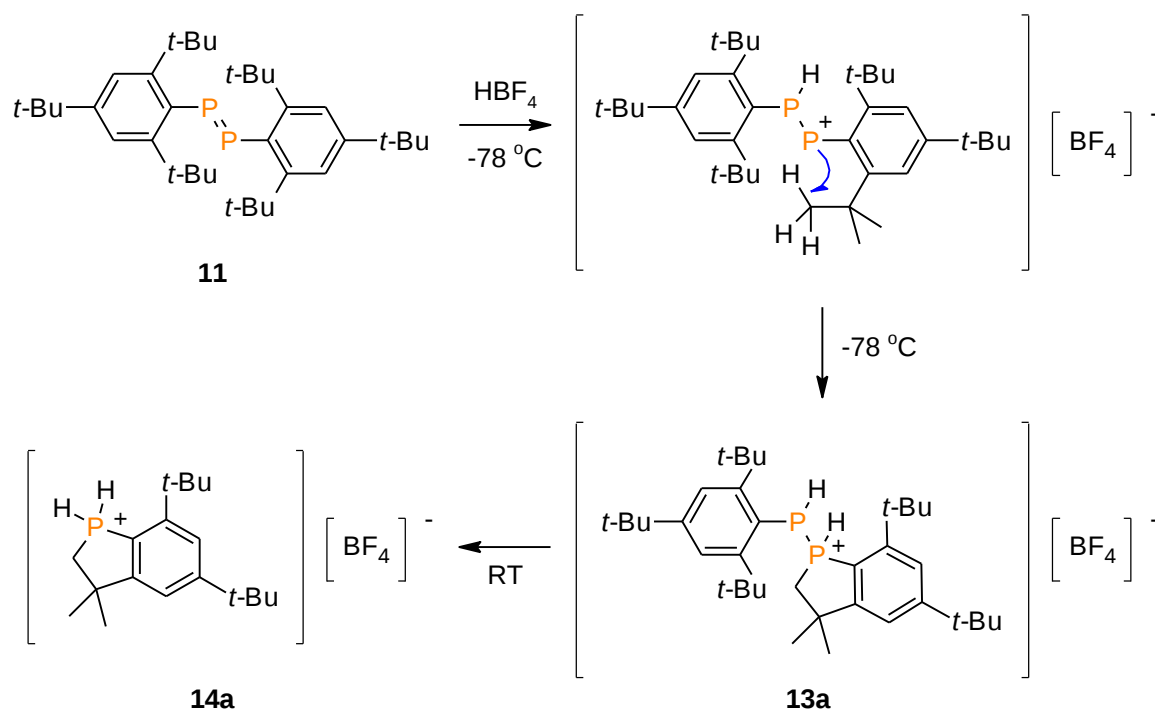


Abbildung 3. Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstrukturen von **10a** (links) und **10b** (rechts, trikline Modifikation) im Kristall. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): (**10a**) P1–P2 2.223(4), P1–P4 2.235(7), P2–P3 2.223(3), P2–P4 2.166(2), P3–P4 2.236(9); P2–P1–P4 58.1(1), P1–P2–P4 61.2(1), P1–P2–P3 80.9(1), P3–P2–P4 61.3(1), P2–P3–P4 58.1(1), P3–P4–P2 60.6(1), P3–P4–P1 80.4(1), P2–P4–P1 60.7(1); P1–P2–P4–P3 95.5,^[12] (**10b**) P1–P2 2.229(1), P1–P3 2.234(1), P2–P3 2.177(2), P2–P4 2.213(1), P3–P4 2.210(1); P2–P1–P3 58.39(4), P3–P2–P1 60.92(4), P3–P2–P4 60.45(5), P4–P2–P1 88.09(5), P2–P3–P1 60.68(4), P2–P3–P4 60.59(5), P4–P3–P1 88.04(5); P1–P2–P3–P4 105.75(5).^[9]

Die Struktur des *endo-exo*-Isomers **10b** konnte erstmals von A. Schulz *et al.* bestimmt werden (vgl. Abbildung 3, rechts). Geeignete Kristalle wurden dabei durch Kristallisation des Isomerengemischs von **10a** und **10b** aus der Reaktion von **5** mit HOTf erhalten.^[9] **10b** kristallisiert in zwei polymorphen Modifikationen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur des P₄-Bicyclus' entspricht weitestgehend derer in **10a**; die P–P-Bindungen zwischen den Brückenkopfatomem und dem *endo*-substituierten P-Atom sind jedoch etwas verkürzt (durchschnittlich 2.212 Å), wohingegen der Faltwinkel des Bicyclus' mit 101.75(5)° deutlich größer als in **10a** ist. Letzteres ist vermutlich auf den sterischen Einfluss des *endo*-Mes*-Substituenten zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den *exo-exo*- und *endo-exo*-Isomeren des Ar^{Dipp}–P₄–Ar^{Dipp} zu finden; in diesem Fall ist der Unterschied zwischen den Faltwinkeln des *exo-exo*-Isomers (92.9°) und *endo-exo*-Isomers (108.1°) noch deutlicher.^[13]

Ungeklärt bleibt jedoch der genaue Reaktionsverlauf geschweige denn der Mechanismus der Protolyse von **5**. Romanenko *et al.* vermuteten, dass die Aminosubstituenten reduktiv eliminiert werden und infolge dessen ein Hydraziniumsalz gebildet wird. Ein experimenteller Befund, der diese Theorie bestätigt, wurde allerdings nicht angegeben.^[8]

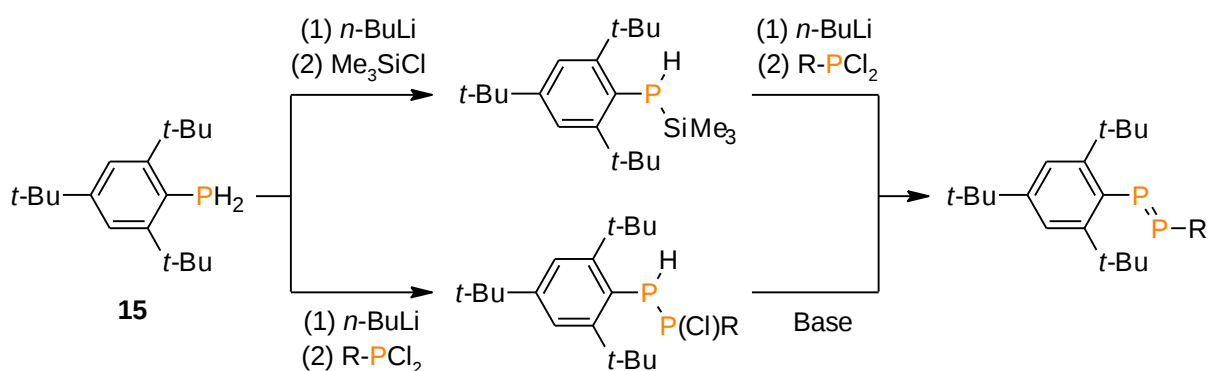
In diesem Zusammenhang ist auch die Protolyse des symmetrischen Diphosphens Mes*PPMes* (**11**), welches im Jahre 1981 von Yoshifuji *et al.* als erstes stabiles Diphosphen synthetisiert und charakterisiert wurde,^[14] von Interesse. Wird **11** mit einem Äquivalent trockener HCl umgesetzt, so ist eine P–P-Bindungsspaltung zu beobachten, was in der Bildung von Mes*PHCl resultiert. Das gleiche Experiment mit (Me₃Si)₃C–P=P–C(SiMe₃)₃ (**12**) anstelle von **11** führt hingegen zum Additionsprodukt (Me₃Si)₃C–P(H)–P(Cl)–C(SiMe₃)₃. In Gegenwart eines Überschusses von HBF₄·Et₂O reagiert **11** zu den Phosphaindaniumsalzen **13a** und **14a** (siehe Schema 5), während **12** zum Phosphoniumsalz [(Me₃Si)₃C–PH₃][BF₄] protoniert wird.^[15]



Schema 5. Reaktion von **11** mit einem Überschuss von HBF₄·Et₂O (nach Cowley *et al.*).^[15]

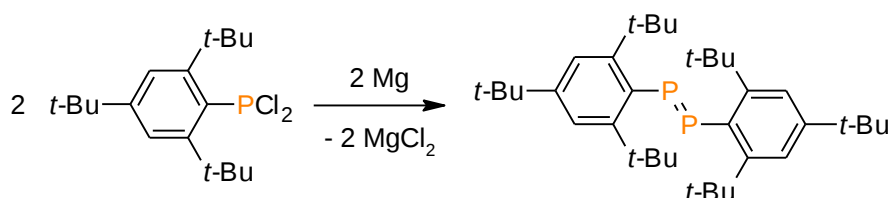
Dieses Reaktionsverhalten deutet darauf hin, dass Diphosphene als LEWIS-Basen mit LEWIS-Säuren wechselwirken können, etwa durch eine LP(P)→Acc oder π(PP)→Acc-Wechselwirkung. Entsprechend wurde das Koordinationsverhalten von verschiedenen Diphosphenen an Übergangsmetalle untersucht. Es zeigt sich, dass in der Tat beide Koordinationsmodi auftreten können und somit η¹- und η²-Komplexe gebildet werden.^[15,16,17]

Die Synthese von Diphosphenen erfolgt allgemein durch Silylierung und anschließende Lithiierung eines sterisch anspruchsvoll substituierten Phosphans, wie z.B. Mes*PH₂ (**15**), welches daraufhin mit einem Dichlorphosphan umgesetzt wird. Durch Eliminierung von LiCl und Me₃SiCl entsteht so eine P–P-Doppelbindung. Alternativ kann das sterisch anspruchsvolle Phosphan direkt lithiiert und mit dem Dichlorphosphan umgesetzt werden, woraufhin die Eliminierung von HCl durch Zugabe einer Base induziert wird (vgl. Schema 6).^[18,19]



Schema 6. Allgemeine Syntheserouten zur Darstellung von Mes*-substituierten Diphosphenen.

Symmetrisch substituierte Diphosphene lassen sich zudem über eine reduktive Kupplung sterisch anspruchsvoll substituierter Dichlorphosphane mit Magnesium herstellen (vgl. Schema 7).^[14]



Schema 7. Darstellung eines symmetrischen Diphosphens durch reduktive Kupplung.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Darstellung und Reaktivität von Diphosphenen

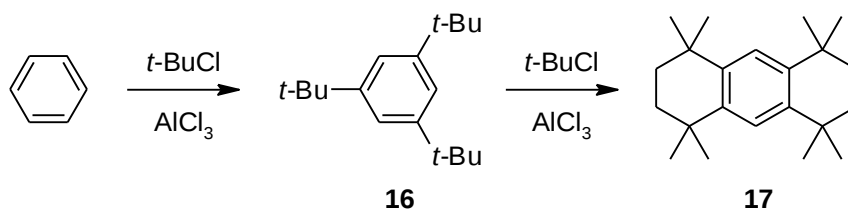
Vom bisherigen Kenntnisstand ausgehend war es zunächst von Interesse, die Reaktivität von Diphosphenen hinsichtlich der Abspaltung einer geeigneten Abgangsgruppe in Abwesenheit von LEWIS-Basen bzw. Nukleophilen zu untersuchen. Hierzu wurden – im Hinblick auf die Synthese eines Diphosphadiazoniumsalzes – Mes*-substituierte Diphosphene verwendet, da sich der Mes*-Rest aufgrund seiner sterischen und elektronischen Eigenschaften bereits bei der Stabilisierung von anderen reaktiven Mehrfachbindungen bewährt hat.^[3,20,21]

2.1.1 Darstellung von Mes*H (**16**)

Die Darstellung von Mes*H (**16**) erfolgte anhand der bekannten Syntheseroute durch FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Benzol mit *tert*-Butylchlorid und AlCl₃ als Katalysator.^[22,23] Abweichend von der gängigen Vorschrift aus dem Buch „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*“ wurde jedoch festgestellt, dass das Ende der Reaktion nicht zwangsläufig mit einem deutlichen Rückgang der HCl-Entwicklung einhergeht: Auch nach einer deutlich längeren Reaktionszeit als üblich nahm die HCl-Entwicklung nicht sichtbar ab; erst nach etwa viereinhalb Stunden war eine Abnahme der Gasentwicklung zu beobachten. Nach weiterer Aufarbeitung gemäß der Literaturvorschrift konnte zwar ein farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden, welcher nach eingehenden Untersuchungen durch NMR- und RAMAN-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse jedoch hauptsächlich als das formal überalkylierte Produkt Ar^oH (**17**, vgl. Schema 8) identifiziert wurde. Nach der Kristallisation von **17** blieb ein zähes Öl zurück, aus welchem durch mehrfaches Umkondensieren im Hochvakuum das gewünschte Produkt **16** isoliert werden konnte.

Die Synthese von **17** wurde bereits 1955 von Barclay und Betts beschrieben: Sowohl die Reaktion von 1,4-Di-*tert*-butylbenzol als auch die Reaktion von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol (**16**)

mit *tert*-Butylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 führten nach längeren Reaktionszeiten zu **17**. Die Bildung von letzterem lässt sich im Sinne einer C–C-Kupplung im Rückgrat zwischen zwei *tert*-Butylgruppen verstehen. Warum hingegen die Gasentwicklung nach vollständiger Umsetzung des Benzols zu **16** nicht wie in der Literaturvorschrift beschrieben abnahm, kann nicht eindeutig geklärt werden. Eine mögliche Ursache könnte die Reinheit der eingesetzten Edukte bzw. des AlCl_3 sein.



Schema 8. Darstellung von **16** und Folgereaktion zu **17**.

Da bisher keine strukturelle Charakterisierung von **17** publiziert wurde, soll an dieser Stelle kurz darauf eingegangen werden: **17** kristallisiert aus *n*-Hexan in zwei polymorphen Modifikationen nebeneinander in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur in beiden Modifikationen unterscheidet sich nicht wesentlich; im Triklinen liegt die Verbindung jedoch fehlgeordnet bezüglich einer 180° -Drehung um das Inversionszentrum vor, wobei die Drehachse senkrecht zur Molekülebene steht.

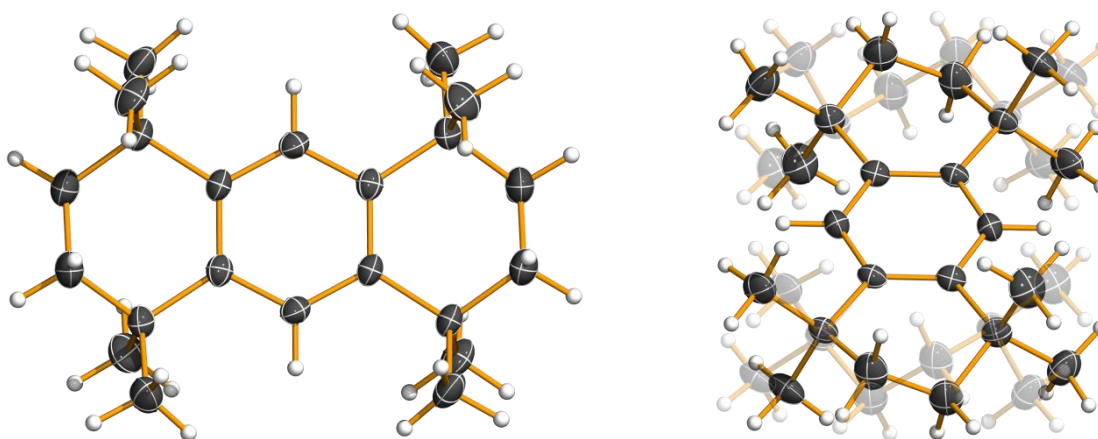


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Links: Monokline Modifikation, rechts: triklone Modifikation (mit Fehlordnung).

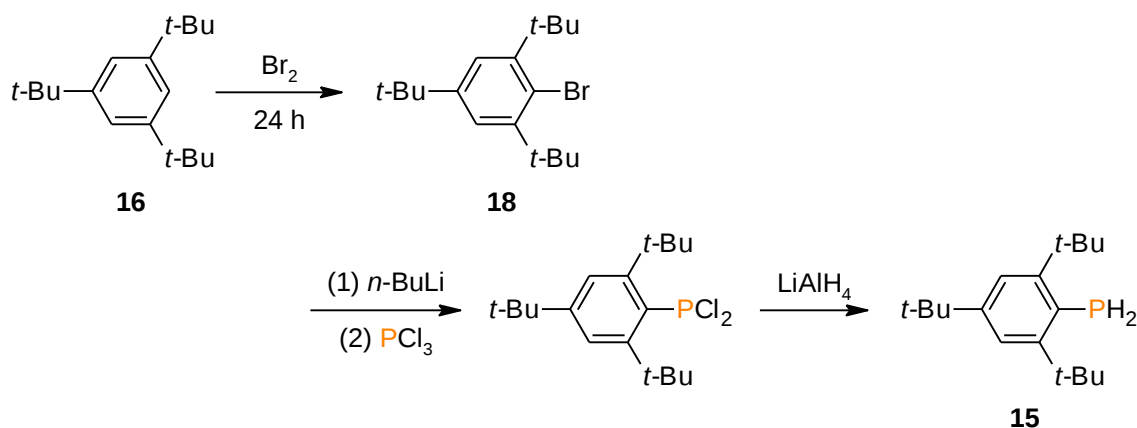
Der zentrale Benzolring weist typische Bindungslängen und -winkel mit sechs etwa äquidistanten C–C-Abständen von 1.39–1.40 Å sowie vier kleineren und zwei größeren Innenwinkeln von ca. 118° bzw. 124° auf. Die ankondensierten Sechsringe nehmen eine

half-boat-Konformation ein; alle C–C-Bindungslängen und Winkel entsprechen denen üblicher C–C-Einfachbindungen bzw. vierfach substituiertem Kohlenstoff.

Die Eignung von **17** als Precursor für sterisch anspruchsvoll substituierte Phosphane konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, wenngleich dies für zukünftige Untersuchungen geplant ist. Eine Synthese für die Darstellung des Phosphans $\text{Ar}^{\text{o}}\text{PH}_2$ wurde bereits von Yoshifuji *et al.* beschrieben, was als Ausgangspunkt für weitere Experimente dienen könnte.^[24]

2.1.2 Darstellung von Mes^*PH_2 (**15**)

Zur Darstellung von Mes^*PH_2 (**15**) wurde **16** nach gängiger Vorschrift^[23] zunächst mit Brom in Trimethylphosphat bei ca. 80 °C zu Mes^*Br (**18**) umgesetzt. Dieses wurde anschließend lithiiert und mit PCl_3 gequenchet. Das entstehende Mes^*PCl_2 wurde dann im letzten Schritt mit LiAlH_4 zu **15** hydriert.



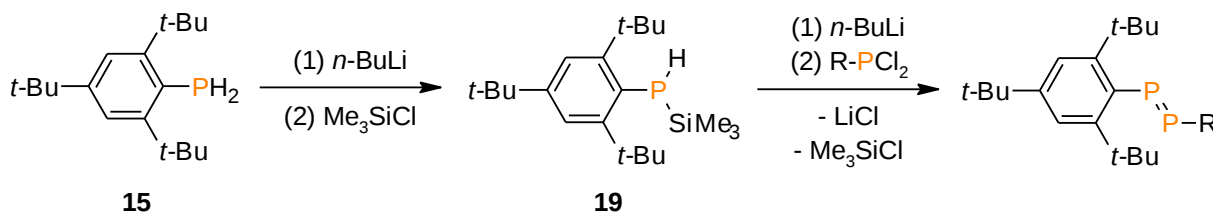
Schema 9. Darstellung von Mes^*PH_2 (**15**) aus Mes^*H (**16**).

Problematisch bei der Synthese war die Abtrennung von überschüssigem Mes^*H : Bereits die Bromierung verlief selbst in Gegenwart eines größeren Überschusses Brom nicht quantitativ; auch bei der Reaktion des Mes^*PCl_2 mit LiAlH_4 entstand immer ein wenig Mes^*H als Nebenprodukt.

Das Mes^*H ließ sich selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht vollständig abtrennen, auch Sublimation brachte keinen Erfolg. Erst durch weitere Derivatisierung war es in einigen Fällen möglich, das Mes^*H vollständig abzutrennen. Demzufolge war es unumgänglich, dass das eingesetzte Mes^*PH_2 mit rund 2 % Mes^*H (basierend auf ^1H -NMR-Daten und Elementaranalyse) verunreinigt war.

2.1.3 Darstellung von Mes*P(H)SiMe₃ (**19**)

Diphosphene lassen sich beispielsweise über die eingangs erwähnte Silylierungsrouten darstellen: Ausgehend von **15** wird bei Umsetzung desselbigen mit *n*-Butyllithium und Me₃SiCl im ersten Schritt Mes*P(H)SiMe₃ (**19**) als Zwischenprodukt erhalten, welches isoliert und aufgereinigt werden konnte. Somit stellt **19** selbst ein geeignetes Edukt für die Synthese von Diphosphenen dar.

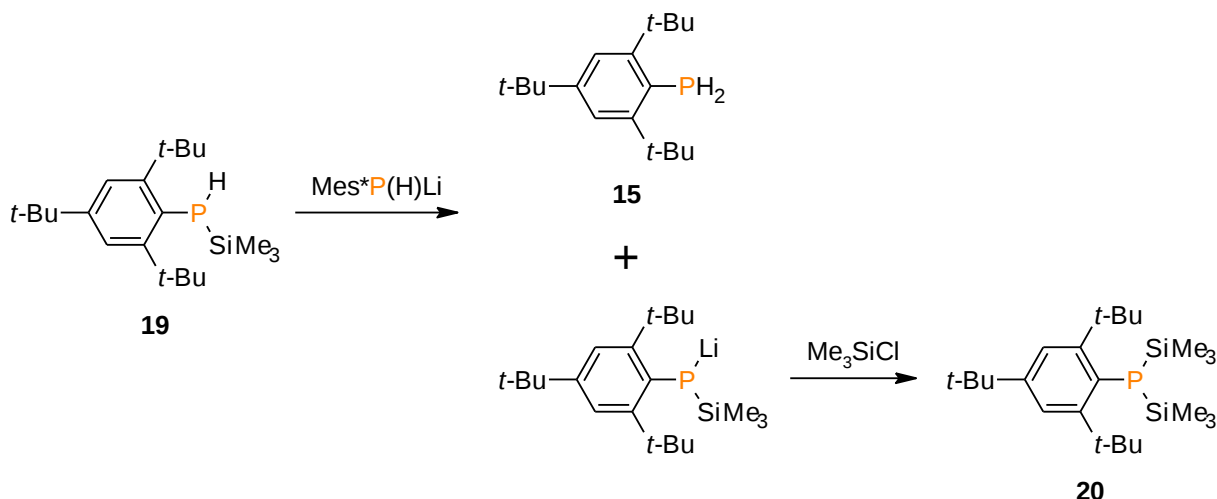


Schema 10. Darstellung von **19** und weitere Umsetzung zu Diphosphenen.

Cowley *et al.* geben eine Synthese für **19** an, bei der sowohl die Lithiierung als auch die Silylierung bei 0 °C stattfinden, wobei *n*-Butyllithium und Me₃SiCl im Überschuss (ca. 1.1 Äquivalente) zugegeben werden. Um die Reaktivität zu senken, wird in großer Verdünnung gearbeitet.^[25]

Interessanterweise stellte sich jedoch heraus, dass unter diesen Bedingungen am Ende der Reaktion nicht nur das gewünschte Produkt **19**, sondern ebenso sowohl das übersilylierte Produkt Mes*P(SiMe₃)₂ (**20**, vgl. Abschnitt 2.2.1, Seite 33) als auch das Edukt **15** vorlagen. Wurde die Reaktion hingegen bei –80 °C durchgeführt, traten die genannten Verunreinigungen nicht auf. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Mes*P(H)Li, welches durch die Lithiierung *in situ* generiert wird, ebenso als Base reagieren kann. Solange beim Zutropfen des Me₃SiCl noch kein vollständiger Umsatz erreicht ist, liegen Mes*P(H)Li und das Produkt **19** nebeneinander vor, sodass letzteres bei höheren Temperaturen deprotoniert werden kann, was zur Bildung von **15** und **20** führt (vgl. Schema 11). Hierfür spricht vor allem auch die etwa gleiche Konzentration der beiden Nebenprodukte laut ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum.

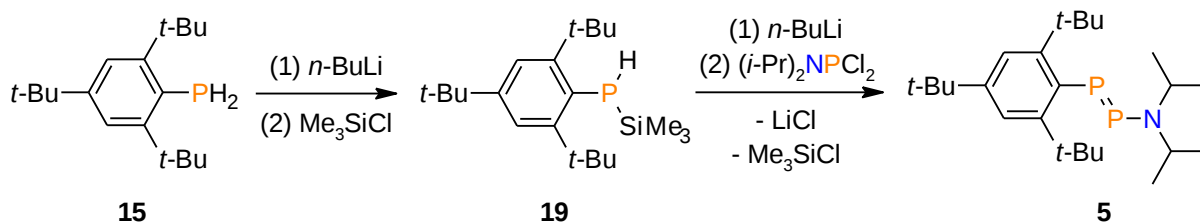
Entsprechend wurde **19** durch Lithiierung und Silylierung bei –80 °C hergestellt und anschließend durch eine Kugelrohrdestillation aufgereinigt. **19** liegt bei Raumtemperatur als farbloses, zähes Öl vor, welches bei etwa 0 °C fest wird. Im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum kann **19** durch ein Dublett bei –128.8 ppm mit einer ¹H-³¹P-Kopplung von 216 Hz identifiziert werden. Wie die meisten anderen Mes*-substituierten Phosphane und Diphosphene löst es sich sowohl in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan als auch in polaren Lösemitteln wie CH₂Cl₂ sehr gut.



Schema 11. Das *in situ* generierte $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{Li}$ kann bei höheren Temperaturen vermutlich das während der Reaktion bereits gebildete Produkt **19** deprotonieren, was zur Bildung des Edukts **15** und des übersilylierten Produkts **20** führt.

2.1.4 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$ (**5**)

Da sich die Aminofunktion in $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$ (**5**) bereits in den Untersuchungen von Romanenko *et al.* als geeignete Abgangsgruppe herausgestellt hatte,^[8] erschien es sinnvoll, weitere Versuche ausgehend von dieser Verbindung durchzuführen.



Schema 12. Darstellung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$ (**5**) aus Mes^*PH_2 (**15**).

Für die Darstellung von **5** wurde die Silylierungsrouten ausgehend von **15** gewählt (vgl. Schema 12). Nach Umkristallisieren des Rohprodukts aus *n*-Hexan konnten gelbe Kristalle von **5** isoliert werden, welche für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[26] **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die P–P-Bindungslänge von 2.0380(6) Å liegt im erwarteten Bereich einer P–P-Doppelbindung (vgl. **9**: 2.031(3) Å,^[11] **11**: 2.034(2) Å,^[14] $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.04$ Å^[5]), wohingegen die P–N-Bindung mit einer Länge von 1.669(1) Å zwischen einer typischen N–P-Einfach- und N–P-Doppelbindung liegt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62$ Å,^[5] $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62$ Å).^[5] Die P–C-Bindungslänge von 1.864(1) Å stimmt gut mit dem erwarteten Wert für eine Einfachbindung

überein (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ \AA}$),^[5] während die N–C-Bindungen im Vergleich mit einer typischen N–C-Einfachbindung leicht verlängert sind (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{C}) = 1.46 \text{ \AA}$).^[5]

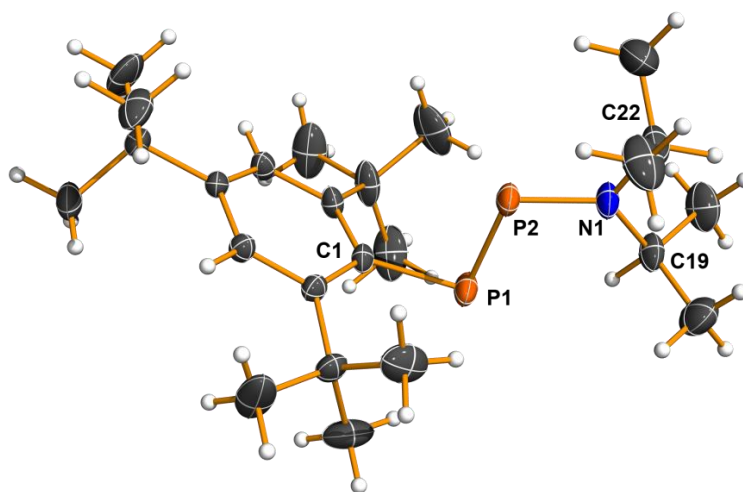


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.0380(6), P2–N1 1.669(1), P1–C1 1.864(1), N1–C19 1.472(2), N1–C22 1.486(2); C1–P1–P2 92.44(5), N1–P2–P1 108.38(5), C19–N1–P2 125.3(1), C22–N1–P2 117.3(1), C19–N1–C22 117.4(1); C1–P1–P2–N1 –174.18(7), P1–P2–N1–C19 6.4(2), P1–P2–N1–C22 –170.5(1).

Auffällig ist weiterhin der sehr kleine Bindungswinkel am P1 von nur 92.44(5)°, während der Bindungswinkel am P2 mit 108.38(5)° zwar relativ groß ist, aber dennoch im Bereich typischer Werte liegt. Üblicherweise findet man in Diphosphenen Bindungswinkel am Phosphor zwischen 102° und 109°,^[11,14,15] wobei das einzige strukturbekannte Beispiel eines amino-substituierten Diphosphens (welches allerdings als (Z)-Isomer vorliegt) ebenfalls in diesen Bereich fällt.^[17] Die CPPN-Einheit ist nahezu planar (Abweichung von der Ebene: 5.82(7)°), die Summe der Bindungswinkel am N beträgt 360°, womit sich der Stickstoff in einer ideal planaren Umgebung befindet.

Für eine weitere Auswertung dieser Strukturparameter wurde die Struktur von **5** mithilfe der DFT-Methode PBE1PBE und dem *Split-Valence*-Basissatz 6-31G(d,p) optimiert. Die berechnete Struktur stimmt hierbei gut mit der experimentell gefundenen überein (vgl. Tabelle 1). Im MO-Bild zeigt sich, dass das LUMO, HOMO und HOMO–4 ein delokalisiertes π -Bindungssystem zwischen P1, P2 und N1 beschreiben. Hierbei stellt das LUMO den vollständig antibindenden und das HOMO–4 den vollständig bindenden Fall dar, während das HOMO eine bindende Wechselwirkung zwischen P1 und P2 sowie eine antibindende Wechselwirkung zwischen P2 und N1 beschreibt. Das π -Bindungssystem kann somit als Drei-Zentren-Vier-Elektronenbindung aufgefasst werden. Dies steht im Einklang mit dem kurzen N1–P2-Abstand.

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter experimenteller und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneter Strukturparameter von **5**. Bindungslängen in Å, Winkel und Diederwinkel in °.

Parameter	exp.	ber.	Parameter	exp.	ber.
P1–P2	2.0380(6)	2.052	P1–C1	1.864(1)	1.867
P2–N1	1.669(1)	1.689	N1–C19	1.472(2)	1.468
N1–C22	1.486(2)	1.477	C1–P1–P2	92.44(5)	94.4
P1–P2–N1	108.38(5)	107.3	C1–P1–P2–N1	–174.18(7)	–178.8
P1–P2–N1–C19	6.4(2)	1.45	$\Sigma(\angle N)$	360.0	360.0

Die LPs an den Phosphoratomen können als Teil des HOMO–1 aufgefasst werden, welches darüber hinaus einen σ -Bindungsanteil zwischen den Phosphoratomen und einen Teil des π -Bindungssystems des Aromaten umfasst (vgl. Abbildung 6).

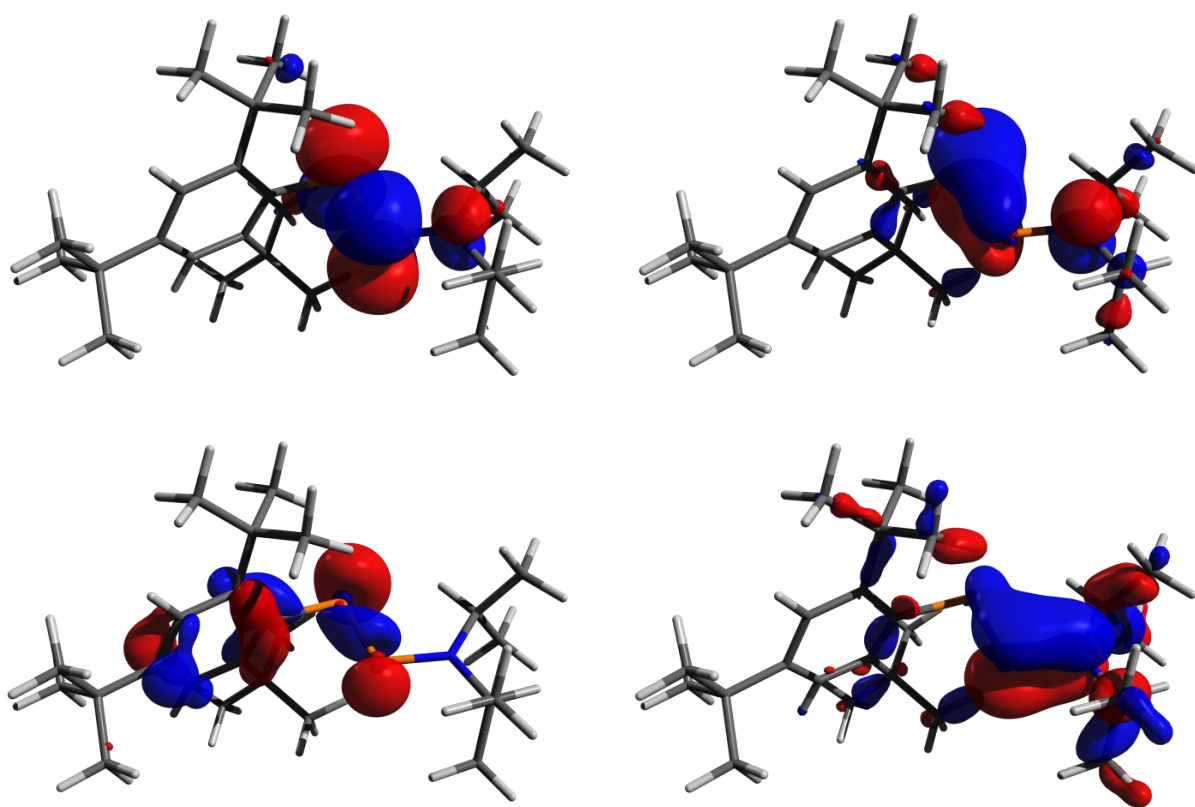
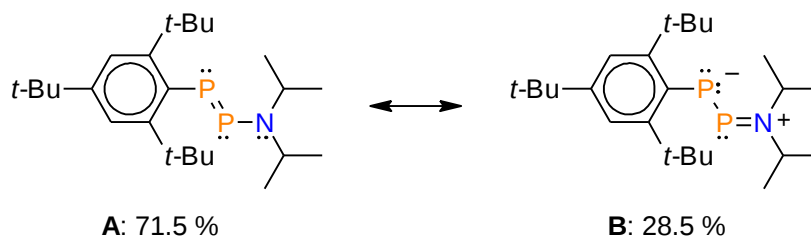


Abbildung 6. Darstellung des LUMO (oben links), HOMO (oben rechts), HOMO–1 (unten links) und HOMO–4 (unten rechts) von **5**.

Eine NBO-Analyse ergab weiterhin, dass die Stabilisierungsenergie der Wechselwirkung des LP am N1 mit dem antibindenden π -NBO zwischen P1 und P2 145.81 kJ/mol beträgt und damit den wichtigsten Beitrag zur Stabilisierung des Moleküls leistet.

Die diskutierten Einflüsse lassen sich anschaulich in einem LEWIS-Resonanzschema darstellen (vgl. Schema 13). Hieran wird unter anderem deutlich, warum der Bindungswinkel am P1 sehr klein ist: Durch den partiellen Doppelbindungscharakter zwischen P2 und N1 in Resonanzstruktur **B** erhöht sich die LP-Elektronendichte am P1, was nach VSEPR-Modell^[27] zu einer stärkeren Abwinklung führen muss.



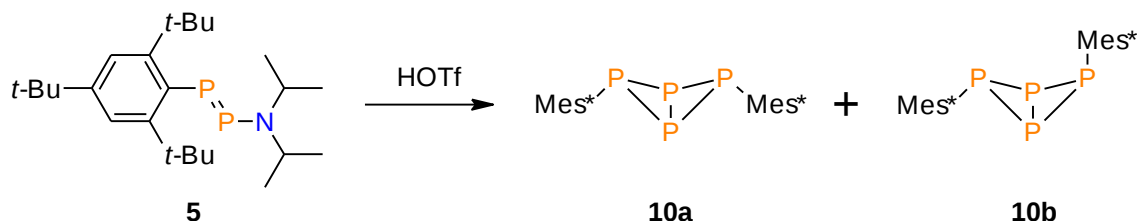
Schema 13. Wichtige Resonanzstrukturen von **5**. Die relativen Wichtungen wurden mittels einer NRT-Rechnung^[28] anhand der Modellverbindung Ph-P=P-NMe_2 bestimmt. Strukturen, welche sich lediglich durch verschiedene Lokalisation der Elektronen im Aromaten unterscheiden, wurden der Übersichtlichkeit halber zusammengefasst.

Der Beitrag der Resonanzstruktur **B** zur elektronischen Situation von **5** wird ebenfalls durch die berechneten Partialladungen untermauert: Während P2 eine Partialladung von $+0.54 e$ aufweist, beträgt die Partialladung am P1 nur $+0.05 e$. Aus der erhöhten Elektronendichte ergibt sich dementsprechend eine signifikante Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von P1 (269.9 ppm) im Vergleich zu P2 (442.1 ppm) sowie im Vergleich zu anderen bekannten ^{31}P -NMR-Verschiebungen von *symmetrisch* substituierten Diphosphenen (ca. 470–600 ppm).^[29,30] Es sind indes andere *asymmetrische* amino-substituierte Diphosphene NMR-spektroskopisch charakterisiert worden, die eine ähnliche Hochfeldverschiebung des β -Phosphoratoms aufweisen.^[31] In diesem Zusammenhang wurde bereits eine Delokalisation des π -Bindungssystems als Erklärung vorgeschlagen, wenngleich dies bisher nicht durch theoretische Betrachtungen gestützt wurde.

Weiterhin sind die ^{31}P -NMR-Signale erwartungsgemäß zu Dubletts mit einer großen ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstante von -540 Hz aufgespalten. Im RAMAN-Spektrum sind deutlich die P–P-Valenzschwingung bei 606 cm^{-1} , außerdem die C–H-Valenzschwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 2860 cm^{-1} sowie die symmetrische Ringschwingung des Aromaten bei 1593 cm^{-1} zu erkennen. Das IR-Spektrum weist unter anderem deutliche Banden für die N–P-Valenzschwingung bei 965 cm^{-1} sowie die symmetrische und antisymmetrische Ringschwingung bei 1591 cm^{-1} bzw. 1538 cm^{-1} auf. Die Banden konnten anhand der berechneten Frequenzen eindeutig zugeordnet werden.

2.1.5 Darstellung und Charakterisierung von Mes*P₄Mes* (**10**)

Da der Reaktionsverlauf der Protolyse von **5** in Gegenwart äquimolarer Mengen HOTf bisher nicht verstanden ist, war es von Interesse, diese Reaktion näher zu untersuchen.



Schema 14. Darstellung des Bicyclotetraphosphans **10** durch Protolyse von **5**.

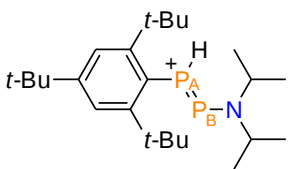
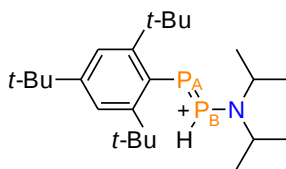
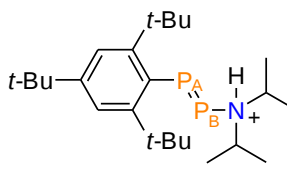
Für die Durchführung der Versuche hat es sich als praktikabel herausgestellt, die HOTf in eine Lösung von **5** in CH₂Cl₂ einzukondensieren. Auf diese Weise konnte einerseits die Masse der hochreaktiven HOTf problemlos sehr genau bestimmt und andererseits das Reaktionsgemisch zur besseren Reaktionskontrolle langsam aufgetaut werden, wobei ab etwa –80 °C eine intensive Rotfärbung beobachtet wurde. Auftauen auf Raumtemperatur über mehrere Stunden ergab das Bicyclotetraphosphan Mes*P₄Mes* (**10**) und das Diphosphen Mes*PPMes* (**11**) als Nebenprodukt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Bildung von Mes*P₄N(*i*-Pr)₂ entgegen dem Bericht von Romanenko *et al.*^[8] nicht nachgewiesen wurde und die Identität des *exo-exo*- (**10a**) sowie des *endo-exo*-Isomers (**10b**) von **10** in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen im Arbeitskreis Schulz^[9] zweifelsohne durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und DFT-Berechnungen bestätigt werden konnte.

Darüber hinaus war es nicht möglich, einen experimentellen Anhaltspunkt für die von Romanenko *et al.* postulierte reduktive Eliminierung eines Hydraziniumsalzes zu finden.^[8] Nach Einengen der Reaktionslösung kristallisierten relativ große, blockartige Kristalle aus, welche als [(*i*-Pr)₂NH₂][OTf] identifiziert werden konnten. Die vorliegende Stöchiometrie von zwei Protonen pro N-Atom unterstützt immerhin die These Romanenkos, dass formal nur ein halbes Äquivalent des Diphosphens mit der Säure reagiert.

Ungewiss bleibt indes der weitere Reaktionsverlauf insbesondere im Hinblick auf die erforderliche reduktive Eliminierung eines Substituenten am verbleibenden halben Äquivalent des Diphosphens. Um weitere Anhaltspunkte für den Fortgang der Reaktion zu finden, wurde ein Tieftemperatur-NMR-Experiment durchgeführt: Im ³¹P-NMR-Spektrum war bei tiefen Temperaturen deutlich das protonierte Diphosphen mit einer chemischen Verschiebung δ_{exp}

von 425.9 ppm bzw. 537.9 ppm und einer Kopplungsaufspaltung zum Dublett von –593 Hz zu erkennen. Berechnungen ergaben, dass es sich hierbei um das N-protonierte Diphosphen handelt ($\delta_{\text{P}_A, \text{calc}} = 546.4$ ppm, $\delta_{\text{P}_B, \text{calc}} = 393.9$ ppm), welches zugleich das energetisch günstigste Tautomer im Vergleich zu den beiden P-protonierten Isomeren ist (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Berechnete tautomere Strukturen des protonierten Diphosphens **5** (PBE1PBE/6-31G(d,p)).

Isomer			
$\delta_{\text{P}_A, \text{calc}}$ [ppm]	15.9	79.8	546.3
$\delta_{\text{P}_B, \text{calc}}$ [ppm]	471.9	123.8	393.9
$\Delta_{\text{rel}} H_{298}$ [kJ/mol]	30.3	66.1	0

Weiterhin waren bei tiefen Temperaturen zwei breite Multipletts bei 28 ppm und 90 ppm sowie eine größere Signalgruppe zwischen –23 ppm und –44 ppm zu finden, welche ab etwa –50 °C bzw. –10 °C in ihrer Intensität abnahmen. Es wurden diverse Versuche unternommen, die beobachteten Zwischenprodukte bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren, was allerdings nicht erfolgreich war. Die beobachteten Signale konnten daher nicht anhand experimenteller Befunde zugeordnet werden. Basierend auf DFT-Berechnungen lässt sich jedoch mit relativer Gewissheit sagen, dass keines der Signale den von Romanenko *et al.* vorgeschlagenen Intermediaten $[\text{Mes}^*\text{PP}]^+$ oder dem cyclischen Kation $[\text{Mes}^*_2\text{P}_4\text{N}(i\text{-Pr})_2]^+$, noch den daraus abgeleiteten Intermediaten Mes*PPOTf oder dessen cyclischem Dimer $[\text{TfOP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ entspricht, da deren ^{31}P -NMR-Signale allesamt bei niedrigerem Feld zu erwarten wären.

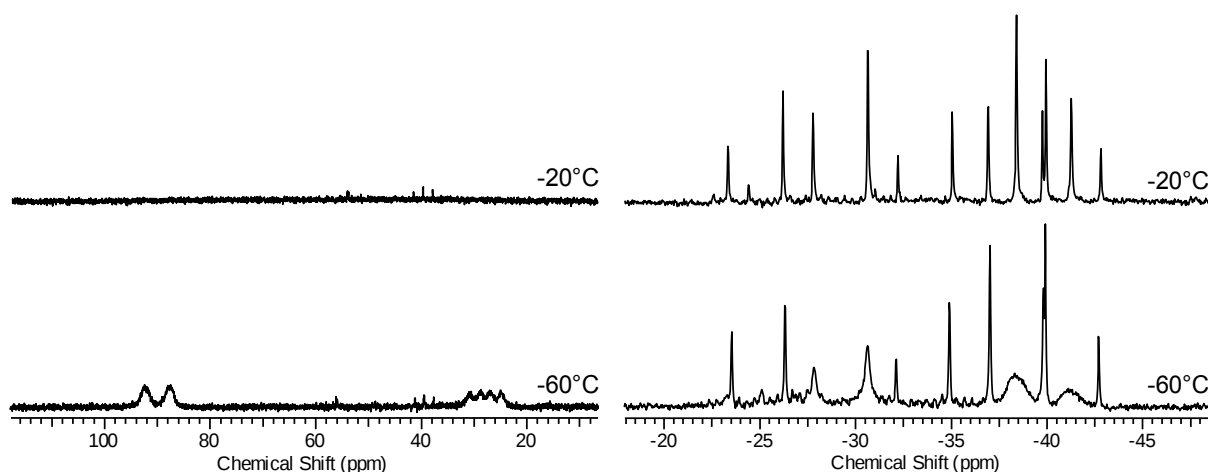


Abbildung 7. Ausschnitte aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **5** mit HOTf bei –60 °C und –20 °C.

Erst ab 0 °C waren die Signale zu erkennen, welche **10a**, **10b** sowie **11** zugeordnet werden können, während die meisten der anderen Signale, die bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, erst bei Raumtemperatur vollkommen verschwanden.

10a weist aufgrund der freien Rotation der *tert*-Butylgruppen auf der NMR-Zeitskala und der daraus resultierenden C_{2v} -Symmetrie ein A_2X_2 -Spinsystem auf. Die chemische Verschiebung der Brückenkopfatome beträgt -273.1 ppm ($\delta_{P_B,calc} = -281.9$ ppm), die der substituierten P-Atome -128.3 ppm ($\delta_{P_A,calc} = -148.5$ ppm); die Kopplungskonstante beträgt -180 Hz und liegt damit in einem üblichen Bereich für P–P-Einfachbindungen. **10b** weist aufgrund der C_s -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala ein AMX_2 -Spinsystem auf, mit einer Verschiebung der Brückenkopfatome von -220.4 ppm ($\delta_{P_B,calc} = -229.6$ ppm), wobei das Signal zu einem Doppeldublett mit Kopplungskonstanten von -234 Hz bzw. -213 Hz zu den inäquivalenten, substituierten P-Atomen aufgespalten ist. Letzteren können die Signale bei -94.8 ppm bzw. -54.7 ppm ($\delta_{P_A,calc} = -109.1$ ppm, $\delta_{P_C,calc} = -78.9$ ppm) zugeordnet werden, wobei die Kopplungskonstante zwischen den beiden substituierten P-Atomen -27 Hz beträgt. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit zuvor publizierten NMR-Daten von Jutzi *et al.*, welche **10a** und **10b** durch Photolyse von Mes*PPCp* (**21**) erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert haben.^[32]

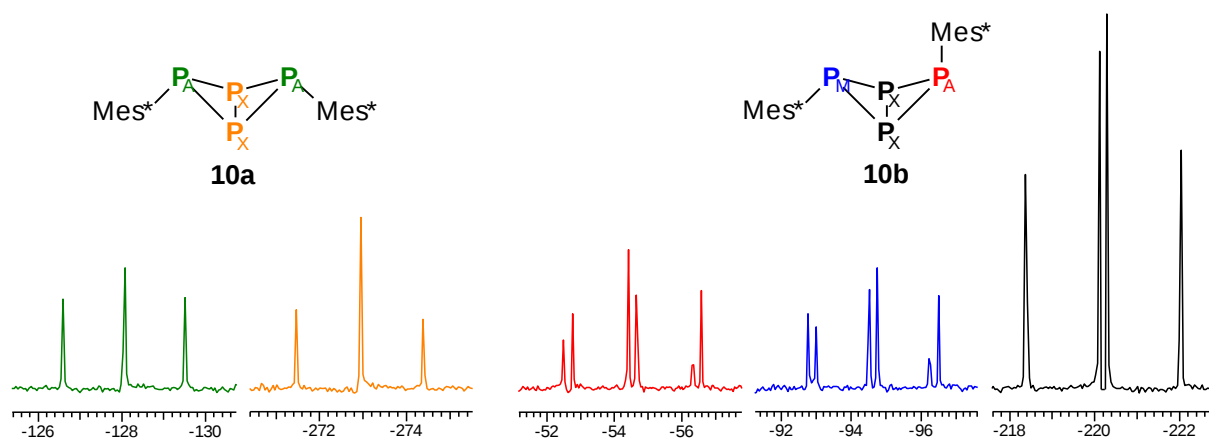


Abbildung 8. ^{31}P -NMR-Signale von **10a** und **10b**.

Wie zur Struktur der Bicyclen im Kapitel 1.2 festgestellt, ist die zentrale Bindung zwischen den Brückenkopfatomen (**10a**: $2.166(2)$ Å,^[12] **10b**: $2.177(2)$ Å^[9]) signifikant kürzer als eine typische P–P-Einfachbindung. Dies wird durch DFT-Rechnungen bestätigt, sodass ein Packungseffekt im Kristall ausgeschlossen werden kann. Wenngleich im MO-Bild eine π -artige Überlappung der $3p_x$ -Orbitale der Brückenkopfatome gefunden wird (vgl. Abbildung 10), ergeben sowohl die Berechnung des Wiberg-Bindungsindex⁹ als auch eine Analyse der

NLMO-Bindungsordnung eine Gesamtbindungsordnung von etwa Eins. Die kurze Bindungslänge kann dementsprechend nicht durch primäre Effekte wie etwa einen partiellen Doppelbindungscharakter erklärt werden, sondern ist offenbar die Folge der Gesamtbindungssituation im P_4 -Bicyclus.

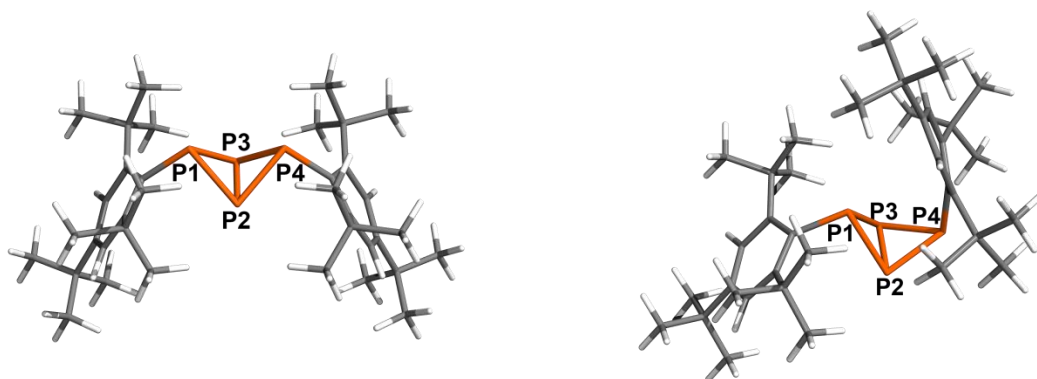


Abbildung 9. Auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau optimierte Strukturen von **10a** (links) und **10b** (rechts).

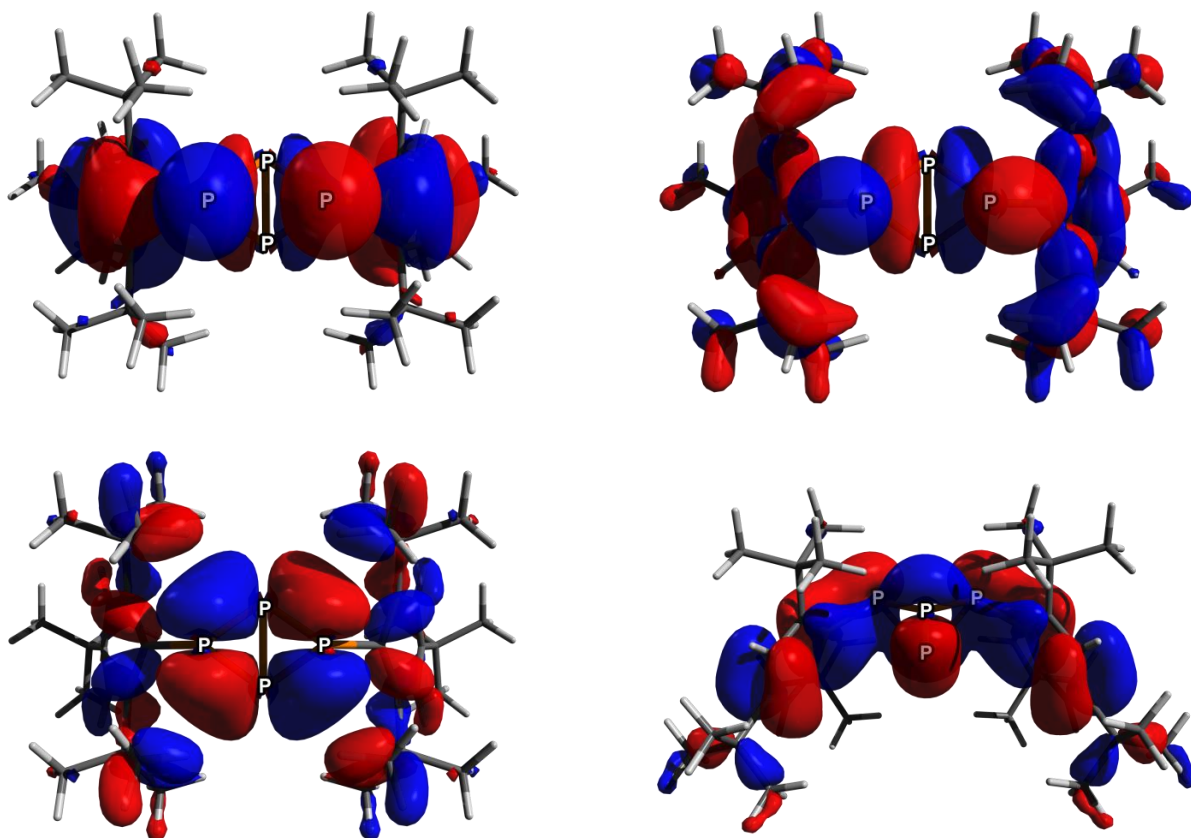


Abbildung 10. Ausgewählte MOs von **10a**. Oben: Das HOMO (links) und HOMO-10 (rechts) weisen Koeffizienten für die LPs an den verbrückenden P-Atomen und für eine π -artige Überlappung der $3p_x$ -Orbitale zwischen den Brückenkopf-Atomen auf. Unten: Das HOMO-6 (links) und HOMO-5 (rechts, Ansicht von schräg unten) verdeutlichen die asymmetrische Verteilung der Orbitallappen um die P-P-Bindungsachse, sowohl für die peripheren Bindungen als auch für die Bindung zwischen den Brückenkopf-Atomen.

Weiterhin wird bei Betrachtung der MOs deutlich, dass die Orbitale, welche die Bindungen im P₄-Fragment beschreiben, nicht symmetrisch um die P–P-Bindungsachsen verteilt, sondern in den Raum hinein verschoben sind (vgl. Abbildung 10). Derartige *banana bonds* werden ebenfalls für das tetraedrische P₄-Molekül diskutiert und sind auf die kleinen Bindungswinkel an den P-Atomen im Bicyclus zurückzuführen. Mit Innenwinkeln zwischen 58° und 61° sind diese teilweise sogar kleiner als jene im P₄-Molekül (60.0°).^[33] Außerdem kann festgestellt werden, dass sämtliche MOs eine starke Delokalisation über das gesamte Molekül aufweisen, was für eine hohe Stabilität der Verbindungen spricht. Dies erklärt z.B. auch, warum die Bildung von **10a** und **10b** (zumindest als Nebenprodukt) in diversen Reaktionen beobachtet wird.

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter experimenteller und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneter Strukturparameter von **10a** und **10b**. Bindungslängen in Å, Winkel und Diederwinkel in °.

Parameter	10a		10b	
	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>
P1–P2	2.223(4) ^[12]	2.233	2.229(1) ^[9]	2.240
P1–P3	2.235(7) ^[12]	2.234	2.234(1) ^[9]	2.241
P2–P3	2.166(2) ^[12]	2.165	2.177(2) ^[9]	2.182
P2–P4	2.222(3) ^[12]	2.233	2.213(1) ^[9]	2.224
P3–P4	2.236(9) ^[12]	2.234	2.210(1) ^[9]	2.223
P2–P1–P3	58.1(1) ^[12]	57.98	58.39(4) ^[9]	58.27
P1–P2–P4	80.9(1) ^[12]	80.91	88.09(5) ^[9]	89.63
P1–P2–P3–P4	95.5 ^[12]	95.78	105.75(5) ^[9]	107.77

Eine Berechnung der absoluten Energien bzw. Enthalpien ergibt, dass das *exo-exo*-Isomer **10a** bei Raumtemperatur um 9.45 kJ/mol energetisch begünstigt ist, was im Gegensatz zu der Tatsache steht, dass **10a** und **10b** bei der Reaktion von **5** mit HOTf im relativen Verhältnis von 1:4 gebildet werden und auch bei anderen Reaktionen zumeist das *endo-exo*-Isomer **10b** in größeren Mengen vorliegt. Dies könnte entweder auf eine kinetisch kontrollierte Reaktion oder auch ein vorgelagertes Gleichgewicht hindeuten, bei welchem aus einem thermodynamisch günstigeren Intermediat das thermodynamisch ungünstigere Isomer generiert wird. In jedem Fall kann durch experimentelle Befunde belegt werden, dass sich **10b** bei höheren Temperaturen in **10a** umwandelt, was für die Korrektheit der Berechnungen spricht (vgl. Abschnitt 2.2.1, Seite 36).

Abschließend wurde das Diphosphen **5** mit zwei Äquivalenten HOTf umgesetzt, was zu einem nicht näher bestimmten Produktgemisch führte. Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum sind diverse Singulets zu erkennen, was für eine P–P-Bindungsspaltung (oder vollständig symmetrisch substituierte Produkte) sprechen könnte. Eine Isolation der Produkte mit Ausnahme von $[(i\text{-Pr})_2\text{NH}_2][\text{OTf}]$ war jedoch nicht möglich.

2.1.6 Reaktion von Mes*PPN(*i*-Pr)₂ (**5**) mit HCl

Um dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Reaktionsverhalten weiter auf den Grund zu gehen, wurde die Reaktion von **5** mit einem Äquivalent HCl (als Lösung in Et₂O) untersucht. Aufgrund der im Vergleich zur HOTf deutlich geringeren Reaktivität der HCl konnte die Reaktion ohne Weiteres bei Raumtemperatur ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

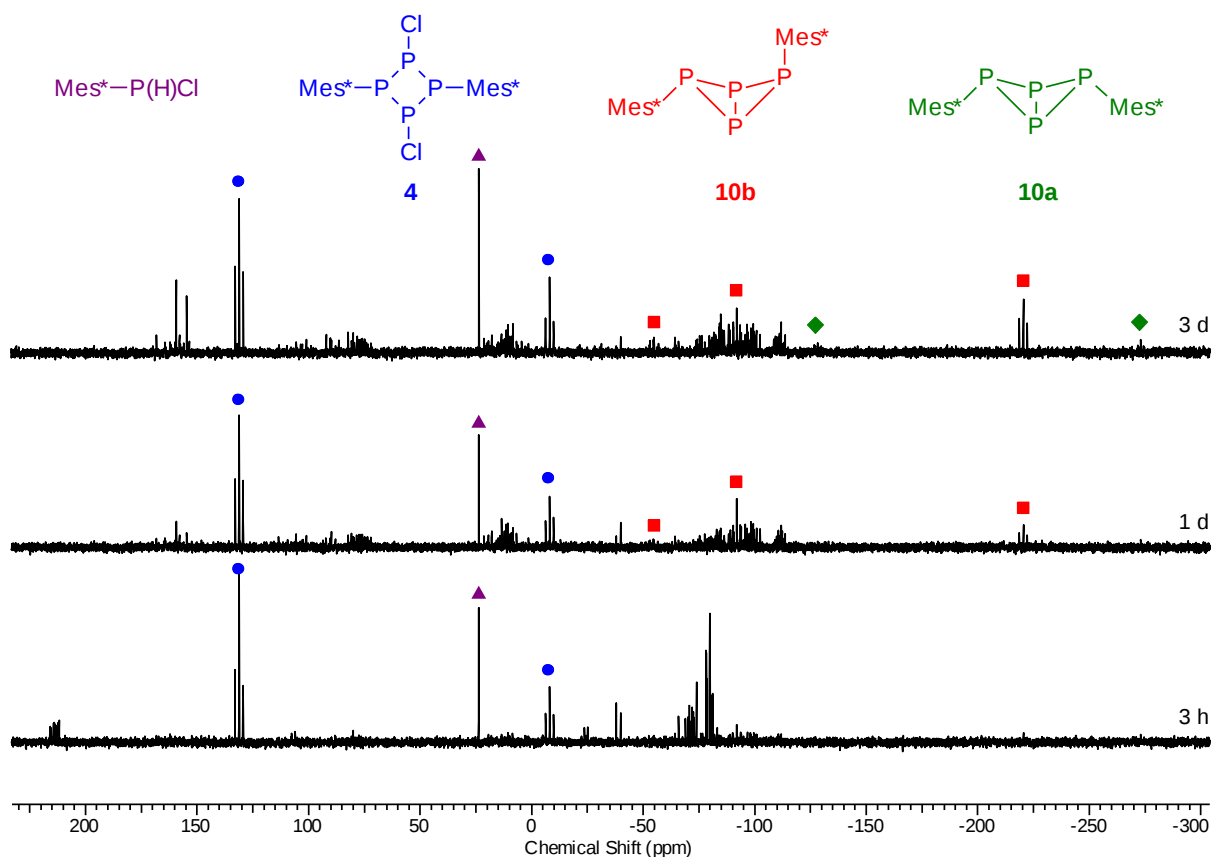


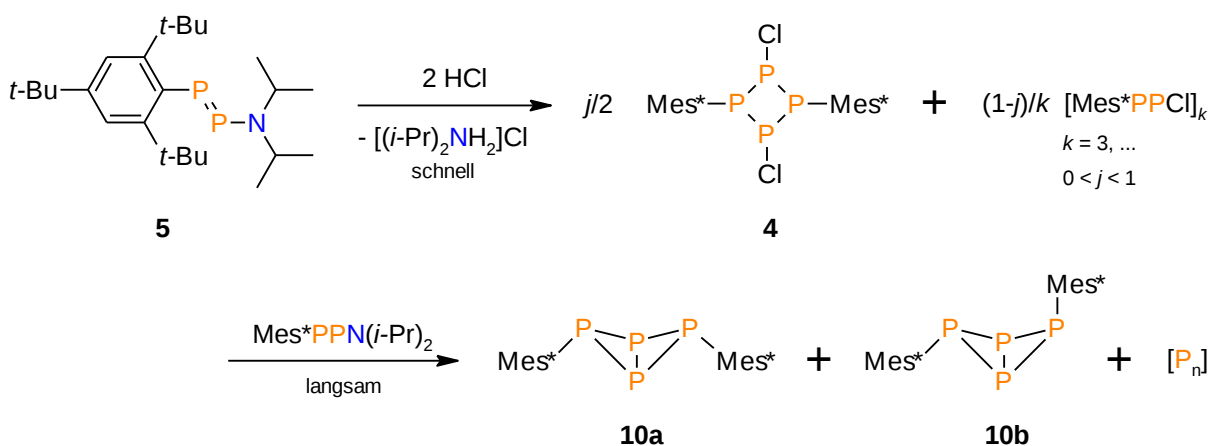
Abbildung 11. Ausschnitt des ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktion von **5** mit HCl nach 3 h, 1 d und 3 d. Die Signale, welche **10b** zuzuordnen sind, werden teilweise von weiteren Signalgruppen überlagert.

Nach drei Stunden Reaktionszeit waren verschiedene Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen. Zwei deutliche Triplets bei –8.1 ppm und 131.1 ppm mit einer Kopplungsaufspaltung von –217 Hz lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit dem formalen Dimer des Mes*PPCl (**3**), dem *cyclo*-Tetraphosphan $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes*})]_2$ (**4**), zuordnen. Die berechneten

chemischen Verschiebungen für **4** betragen -1.6 ppm sowie 116.9 ppm, die berechnete Kopplungskonstante beträgt -166 Hz. Weitere, komplexere Signalgruppen können nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, geben jedoch möglicherweise einen Hinweis auf andere, unsymmetrische Ringsysteme (vgl. auch Abschnitt 2.2.4, Seite 48). Außerdem deutet ein Signal bei 23.8 ppm auf die Bildung von $\text{Mes}^*\text{P(H)Cl}$ hin.^[15] Das protonierte Diphosphen konnte in diesem Experiment aufgrund dessen Instabilität bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Erst nach einem Tag Reaktionszeit waren die typischen Signalgruppen zu erkennen, welche auf die Bildung von **10b** hinweisen. Die Bildung von **10a** konnte sogar erst nach drei Tagen bestätigt werden, was auf dessen geringere Konzentration zurückzuführen ist.

Auffällig ist, dass nach drei Stunden noch etwa die Hälfte des Edukts vorhanden war und selbiges im weiteren Reaktionsverlauf nur noch sehr langsam abreagierte. Dies deutet erneut darauf hin, dass formal nur ein halbes Äquivalent des Diphosphens mit der Säure reagiert. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass zur vollständigen Abspaltung der Aminofunktion zwei Äquivalente Protonen benötigt werden, was sich schließlich auch mit der eingangs erwähnten Möglichkeit zur Derivatisierung von amino-substituierten Diphosphenen sowie mit der Darstellung des $[\text{Mes}^*\text{PP}(\text{PPh}_3)]^+$ deckt, für welche jeweils zwei Äquivalente HCl bzw. HOTf benötigt werden.^[6,8]



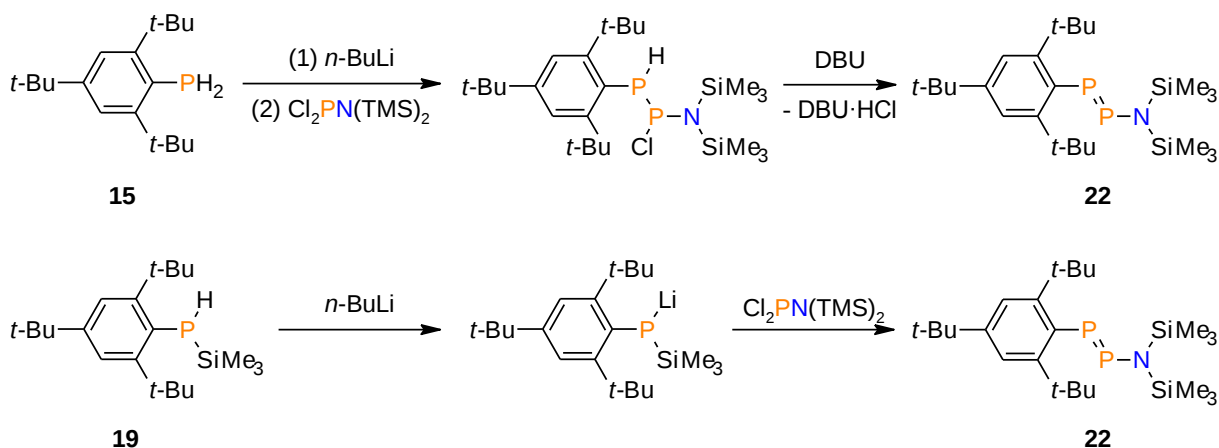
Schema 15. Möglicher Reaktionsweg der Reaktion von **5** mit einem Äquivalent HCl.

Der genaue Reaktionsablauf bleibt dennoch unklar. Relativ gesichert ist, dass ein halbes Äquivalent des Diphosphens mit einem Äquivalent HCl unter Abspaltung von $[(\text{i-Pr})_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ zunächst zu **4** und möglicherweise zu anderen, asymmetrisch substituierten Ringsystemen reagiert, welche als formale Oligomere von **3** aufgefasst werden können. Untersuchungen der Reaktivität von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**) legen darüber hinaus nahe, dass es sich bei den Signalen höherer Ordnung, welche im ^{31}P -NMR-Spektrum nach einem Tag Reaktionszeit zu

beobachten waren, um phosphorreiche Verbindungen („P_n“) handeln könnte, welche im Zusammenhang mit der Bildung des Bicyclotetraphosphans **10** entstehen (vgl. Abschnitt 2.2.1, Seite 35). Da derartige Spezies bei der Reaktion von **5** mit HOTf nicht beobachtet wurden, bleibt vor allem unklar, wann und in welcher Art das zweite Äquivalent des Diphosphens an der hier beschriebenen Reaktionssequenz teilnimmt und aus welchen Intermediaten das Bicyclotetraphosphan **10** dabei tatsächlich generiert wird.

2.1.7 Versuchte Darstellung von Mes*PPN(SiMe₃)₂ (**22**)

Um die Reaktivität der amino-substituierten Diphosphene weiter zu studieren, war die Synthese des bisher lediglich NMR-spektroskopisch charakterisierten Diphosphens Mes*PPN(SiMe₃)₂ (**22**) von Interesse.^[31] Es bestand die Hoffnung, dass die Abspaltung des stabilen Tris(trimethylsilyl)amins N(SiMe₃)₃ durch Umsetzung von **22** mit Silylierungsreagenzien wie [H(SiMe₃)₂][WCA] eine Möglichkeit zur Generierung des [Mes*PP]⁺-Kations darstellt.



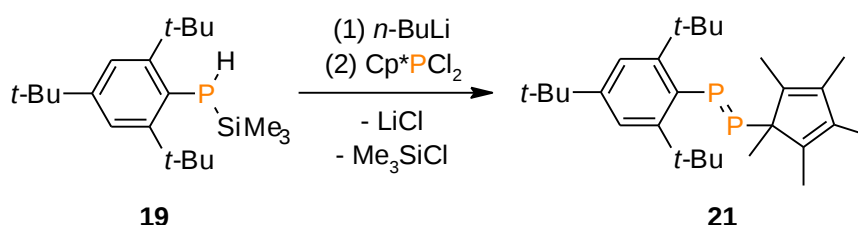
Schema 16. Beispiele für die versuchte Darstellung von Mes*PPN(SiMe₃)₂ (**22**).

Allerdings war es nicht möglich, **22** in angemessener Reinheit zu isolieren. Es wurden verschiedene Synthesewege untersucht, unter anderem die Reaktion von **19** mit *n*-Butyllithium und Cl₂PN(SiMe₃)₂ sowie die Darstellung über die DBU-Route durch Lithiierung von **15** und anschließende Umsetzung mit Cl₂PN(SiMe₃)₂ sowie DBU. Zwar konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch festgestellt werden, dass sich das gewünschte Produkt zu jeweils etwa 80 % gebildet hatte, was typischen Werten bei der Synthese von Diphosphenen vor der Aufarbeitung entspricht. Jedoch war es weder möglich, das Produkt zu kristallisieren, noch durch Sublimation oder Kugelrohrdestillation aufzureinigen. Trocknen im Hochvakuum ergab lediglich ein zähes Öl, welches auch nach längerer Zeit nicht fest wurde.

Aufgrund der mangelnden Reinheit des Produkts erschien es nicht sinnvoll, dieses für weitere Folgechemie einzusetzen. Insbesondere haben zuvor durchgeführte Versuche mit auf ähnliche Weise hergestelltem, verunreinigtem **22** bereits gezeigt, dass aufgrund von Nebenreaktionen keine Produkte isoliert werden konnten.^[9]

2.1.8 Darstellung und Charakterisierung von Mes*PPCp* (**21**)

Aufgrund der bereits erwähnten Möglichkeit, die Cp*-Reste am Cp*PPCp* (**9**) mit lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden zu substituieren,^[11] wurde das analoge Mes*PPCp* (**21**) hergestellt und auf seine Reaktivität hinsichtlich einer Abspaltung des Cp*-Restes untersucht.



Schema 17. Darstellung von Mes*PPCp* (**21**) ausgehend von **19**.

Die Darstellung von **21** war über die Umsetzung von **19** mit *n*-Butyllithium und Cp*PCl₂ problemlos möglich, wobei das Cp*PCl₂ zuvor nach bekannter Literaturvorschrift hergestellt^[18] und durch eine Kugelrohrdestillation aufgereinigt wurde. Die Isolierung von **21** stellte sich jedoch wie zuvor bei **22** als problematisch heraus. Diverse Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen schlugen fehl, ebenso konnte das Rohprodukt weder durch Sublimation noch durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt werden. Erst nach Aufbewahrung einer übersättigten *n*-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Wochen konnten Kristalle der Verbindung in guter Reinheit isoliert werden. Für weitere Versuche stellte es sich als praktikabel heraus, einen Impfkristall zu einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung zu geben und das Produkt bei –20 °C zu kristallisieren. In diesem Fall konnte beobachtet werden, dass die Kristallisation unmittelbar nach Zugabe des Impfkristalls einsetzt.

Wenngleich **21** bereits literaturbekannt ist,^[18] wurde es bisher nicht strukturell charakterisiert. Daher wurden die erhaltenen Kristalle von **21** einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen. **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül liegt dabei auf der Spiegelebene *m*, sodass

die asymmetrische Einheit aus einem halben Molekül besteht. Die P–P-Bindungslänge beträgt 2.026(1) Å und ist damit etwas kürzer als in vergleichbaren Diphosphenen (vgl. **9**: 2.031(3) Å,^[11] **11**: 2.034(2) Å,^[14] $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.04 \text{ Å}^{[5]}$). Der P2–C19-Abstand ist mit 1.906(3) Å hingegen etwas länger als eine typische P–C-Einfachbindung (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ Å}^{[5]}$). Eine ähnliche Bindungsaufweitung der P–C-Bindung wurde bereits bei **9** beobachtet; hier liegen die P–C-Bindungslängen bei 1.883(7) Å bzw. 1.893(7) Å.^[11] Die Bindungswinkel an beiden Phosphoratomen sind sehr ähnlich und betragen 100.8(1)° bzw. 101.7(1)° (vgl. Abbildung 12).

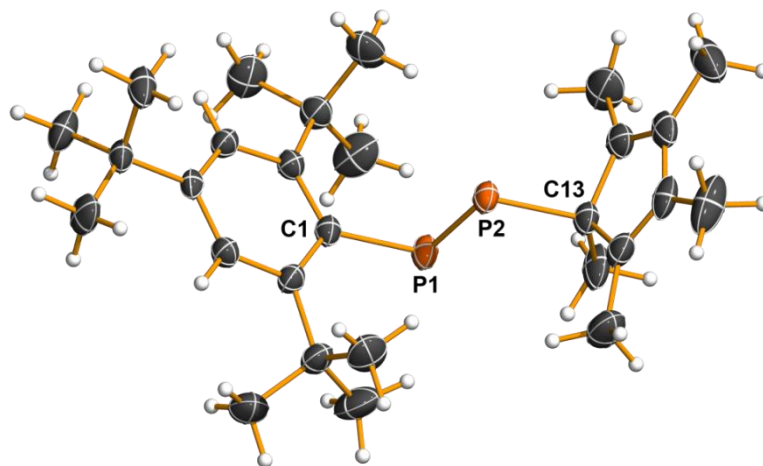


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.026(1), P1–C1 1.854(3), P2–C13 1.906(3); C1–P1–P2 100.8(1), P1–P2–C13 101.7(1); C1–P1–P2–C13 180.0.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann **21** durch ein AB-System mit chemischen Verschiebungen von 484.0 ppm und 485.5 ppm sowie einer Kopplungskonstante von –584 Hz charakterisiert werden. Aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen weisen die Signale einen stark ausgeprägten Dacheffekt auf (vgl. Abbildung 13). Anhand von DFT-Berechnungen ist das Signal bei 484.0 ppm dem Mes*-substituierten P-Atom ($\delta_{\text{calc}} = 470.6 \text{ ppm}$) und das Signal bei 485.5 ppm dem Cp*-substituierten P-Atom ($\delta_{\text{calc}} = 488.5 \text{ ppm}$) zuzuordnen. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich lediglich ein Signal für die fünf Methylgruppen des Cp*-Substituenten, was für eine schnelle [1,5]-sigmatrope Umlagerung des Cp*-Restes bei Raumtemperatur spricht. Die ermittelten NMR-Daten stehen dabei in gutem Einklang mit zuvor berichteten Werten.^[18]

Die ähnlichen ^{31}P -NMR-Verschiebungen deuten auf eine ähnliche chemische Umgebung der beiden P-Atome hin, was auch durch die berechneten, vergleichsweise ähnlichen Partial-

ladungen an den beiden P-Atomen von $+0.168 e$ und $+0.356 e$ bestätigt wird, wobei das Cp*-substituierte P-Atom in Übereinstimmung mit der größeren Tieffeldverschiebung die höhere positive Partialladung trägt. Auch die ähnlichen Bindungswinkel stehen im Einklang mit diesen Befunden, da die Bindungswinkel neben sterischen Einflüssen maßgeblich durch die elektronische Situation an den P-Atomen bestimmt werden. Elektronische Einflüsse können etwa die Elektronendichte in LP-artigen Orbitalen als auch der *s*- bzw. *p*-Charakter dieser Orbitale sein.

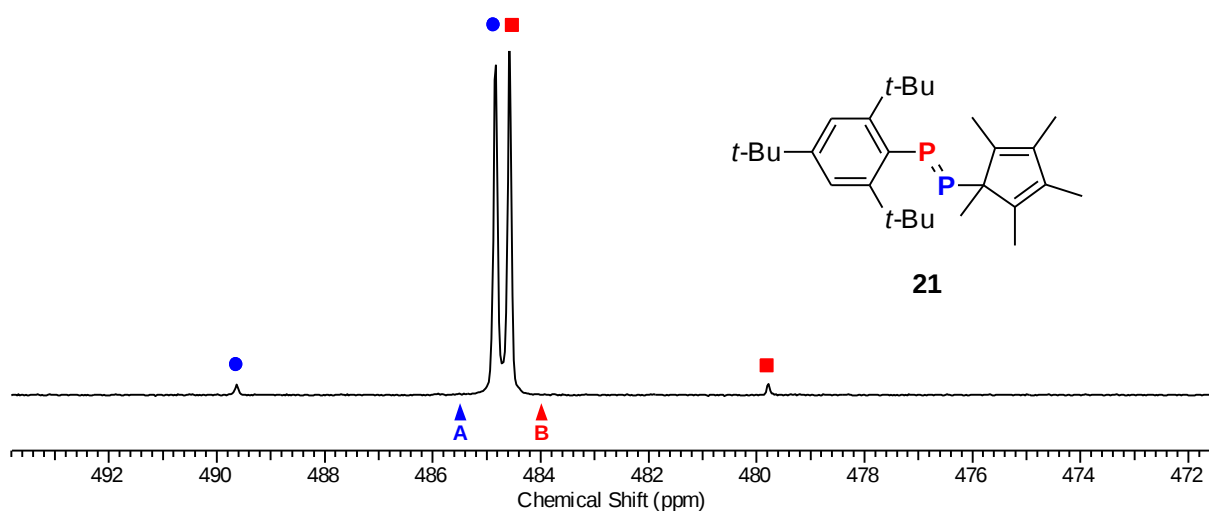
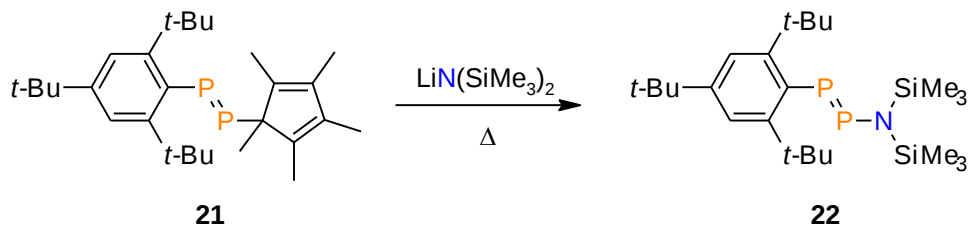


Abbildung 13. ^{31}P -NMR-Spektrum von **21**. Das AB-System weist aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen der beiden P-Atome einen stark ausgeprägten Dacheffekt auf.

Die intensivste Bande im RAMAN-Spektrum bei 616 cm^{-1} ist laut DFT-Berechnungen auf die P-P-Valenzschwingung zurückzuführen. Eine weitere, relativ intensive Bande bei 1568 cm^{-1} kann der symmetrischen Ringschwingung des Cp*-Restes zugeordnet werden. Auch die symmetrische Ringschwingung des Aromaten ist anhand einer Bande bei 1593 cm^{-1} zu identifizieren. Im IR-Spektrum sind unter anderem die symmetrische *out-of-plane*-Deformationsschwingung des Aromaten bei 748 cm^{-1} , die symmetrische Valenzschwingung der *tert*-Butylgruppen bei 1237 cm^{-1} , die asymmetrische und symmetrische Ringschwingung des Aromaten bei 1530 cm^{-1} bzw. 1593 cm^{-1} sowie die symmetrische und asymmetrische Ringschwingung des Cp*-Restes bei 1568 cm^{-1} bzw. 1632 cm^{-1} zu erkennen.

Hinsichtlich der Reaktivität von **21** hat sich gezeigt, dass die Substitution des Cp*-Restes nur sehr langsam abläuft. Zwar weist die P-C-Bindung im Vergleich zu **9** eine größere Bindungslänge auf, was für sich genommen zunächst für eine gute Abspaltbarkeit der Cp*-Gruppe spräche, jedoch belegt das Experiment das Gegenteil. So konnte in der Reaktion von **21** mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF bei Kochen unter Rückfluss die Bildung von **22** beobachtet

werden, jedoch lag der Umsatz nach 15 Stunden erst bei ca. einem Drittel. Darüber hinaus wurden Zersetzungsprodukte wie etwa **10b** nachgewiesen, welche sicherlich auf die hohen Temperaturen zurückzuführen sind.



Schema 18. Die Reaktion von **21** mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ führt zur Bildung von **22**. Die Reaktion läuft jedoch sehr langsam ab.

Zurückführen lässt sich der langsame Fortschritt der Substitution vor allem auf den sterischen Anspruch des Mes^* -Substituenten. Dieser steht senkrecht zur Ebene des Cp^* -Substituenten und bildet somit eine Tasche, welche eine Wechselwirkung des $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit der P_2 -Einheit erschwert. Insbesondere im Vergleich zu **9**, in welchem die beiden Cp^* -Reste parallel zueinander stehen, wird deutlich, dass die P-Atome in **21** deutlich stärker abgeschirmt sind (vgl. Abbildung 14).

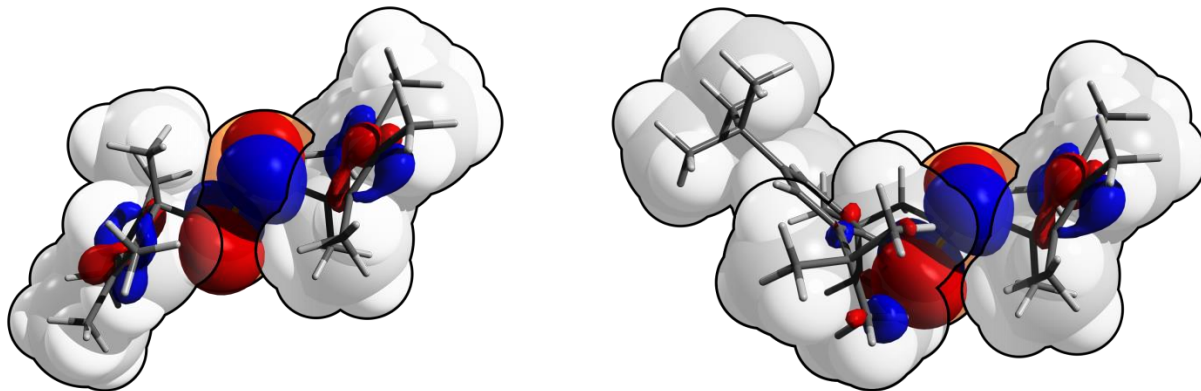


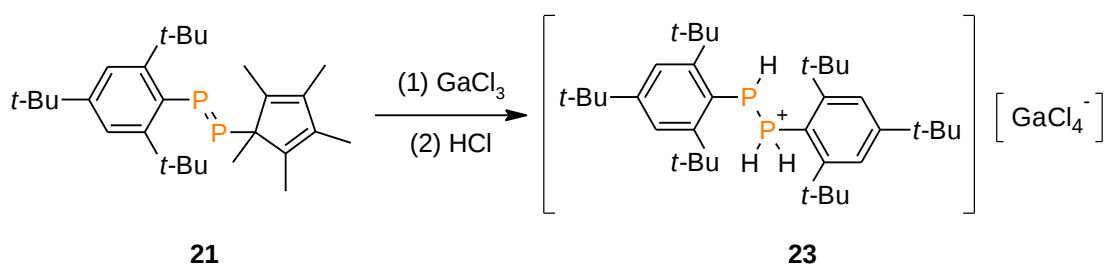
Abbildung 14. LUMO von **9** (links) und **21** (rechts). Die Abschirmung des P–P-Doppelbindungssystems durch die Substituenten wird anhand der Darstellung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche (schwarze Umrandung) deutlich.

DFT-Berechnungen zeigen darüber hinaus, dass das LUMO der beiden Verbindungen hauptsächlich durch das antibindende π^* -Orbital zwischen den beiden P-Atomen beschrieben wird. Das lässt vermuten, dass das $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ im ersten Schritt der Substitution an die P–P-Doppelbindung addiert. Während dies im Falle von **9** aufgrund der exponierten Lage der Orbitallappen vergleichsweise gut möglich ist, wird das LUMO von **21** fast vollständig vom Mes^* -Substituenten abgeschirmt (vgl. Abbildung 14), was das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen im Hinblick auf die Substitution der Cp^* -Reste durch LEWIS-Basen erklärt.

Weiterhin war es von Interesse, das Reaktionsverhalten von **21** gegenüber LEWIS-Säuren zu untersuchen. In einem ersten Versuch wurde **21** mit HOTf umgesetzt, um eine Abspaltung des Cp*-Restes analog zur Abspaltung der Aminofunktion in **5** zu untersuchen. Die eingefrorene Reaktionslösung färbte sich beim Auftauen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ intensiv rot. Es war jedoch nicht möglich, ein Produkt bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren, weshalb das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte eine Reihe unterschiedlicher Signale, was die Bildung verschiedener Produkte belegt. Unter anderem deutet ein schwaches Signal bei -220 ppm auf die Bildung von **10b** hin. Aufgrund der geringen Konzentration wurden die anderen Signale von **10b** jedoch nicht beobachtet. Die Isolation eines Produkts war nicht möglich. Auch die Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Tritylazid Ph_3CN_3 als Abfangreagenz führte nicht etwa zur Bildung eines P_2N_3 -Rings, sondern im Großen und Ganzen zum gleichen Produktgemisch wie bei der Reaktion ohne Ph_3CN_3 . Die Isolation eines Produktes war auch hier nicht möglich.

2.1.9 Darstellung und Charakterisierung von [Mes*P(H)P(H)₂Mes*][GaCl₄] (**23**)

Um die LEWIS-Acidität von HCl zu erhöhen und gleichzeitig die Salzbildung zu fördern, wurde **21** mit einem Äquivalent HCl und einem Äquivalent GaCl_3 bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Nach Aufwärmen der Reaktionslösung auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte das Phosphanlyphosphoniumsalz **23** (vgl. Schema 19) in geringen Ausbeuten kristallisiert und isoliert werden.



Schema 19. Die Reaktion von Mes*PPCp* (**21**) mit GaCl_3 und HCl ergibt das Phosphanlyphosphoniumsalz **23** in geringen Ausbeuten.

Während neutrale Diphosphane wie PhP(H)P(H)Ph ^[34] und $\text{Mes}^*\text{P(H)P(H)Mes}^*$ ^[30] (**24**) sowie Phosphanlyphosphoniumsalze mit organischen oder Halogensubstituenten am Phosphor wie z.B. $[\text{Ph}_2\text{P(Cl)PPh}_2][\text{GaCl}_4]$ ^[35] durchaus bekannt sind, handelt es sich bei **23** nach bestem Wissen um das erste Phosphanlyphosphoniumsalz mit H-Substituenten am Phosphor.

23 kristallisiert aus CH_2Cl_2 in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und vier CH_2Cl_2 -Molekülen pro Elementarzelle, wobei sich die Lösemittelmoleküle in Hohlräumen zwischen den Ionen befinden. Die P–P-Bindung liegt mit $2.229(2) \text{ \AA}$ im Bereich einer typischen P–P-Einfachbindung (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ \AA}$).^[5] Auch die P–C-Bindungen mit $1.794(4) \text{ \AA}$ und $1.832(4) \text{ \AA}$ weisen Bindungslängen in der Größenordnung einer Einfachbindung auf, wobei die Bindung zum formal fünfwertigen P1 aufgrund von Bindungspolarisation etwas verkürzt ist. Der kürzeste Abstand zwischen Anion und Kation besteht zwischen Cl2 sowie H1a und beträgt $2.83(3) \text{ \AA}$. Damit ist der Abstand nur unwesentlich kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H–Cl}) = 2.85 \text{ \AA}$),^[36] womit lediglich eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren diskutiert werden kann.

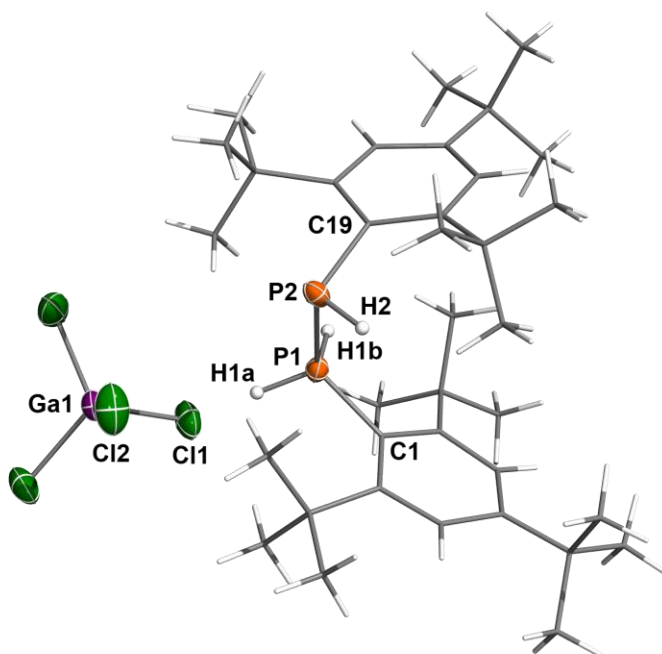


Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **23**· CH_2Cl_2 im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt, das Lösemittelmolekül ist nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen ($\text{\AA}$), Winkel ($^\circ$) und Diederwinkel ($^\circ$): P1–P2 $2.229(2)$, P1–C1 $1.794(4)$, P2–C19 $1.832(4)$, H1a–Cl1 $3.18(3)$, H1a–Cl2 $2.83(3)$; C1–P1–P2 $115.5(1)$, C1–P1–H1a $113(1)$, C1–P1–H1b $110(1)$, H1a–P1–H1b $106(2)$, P1–P2–C19 $99.5(1)$, H2–P2–C19 $102(2)$, P1–P2–H2 $93(2)$; C1–P1–P2–C19 $96.1(2)$.

Das formal fünfwertige Phosphoratom P1 befindet sich in einer leicht verzerrten tetraedrischen Umgebung, mit Bindungswinkeln zwischen ca. 104° und 116° . Das formal dreiwertige Phosphoratom P2 hingegen befindet sich in einer verzerrt trigonal-pyramidalen Umgebung, wobei die Bindungswinkel zwischen ca. 93° und 102° liegen. Der kleinste

Winkel ist jener zwischen P1, P2 und H2, was sich auf die PAULI-Abstoßung zwischen dem H-Atom und der *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe des Mes*-Restes zurückführen lässt.

Die beiden Mes*-Reste stehen nahezu senkrecht zur P–P-Bindungsachse, wobei der Diederwinkel zwischen den beiden *ipso*-C-Atomen entlang der P–P-Achse $96.1(2)^\circ$ beträgt. Somit zeigt jeweils eine Methylgruppe einer *ortho-tert*-Butylgruppe auf das Zentrum des jeweils anderen Mes*-Restes (vgl. Abbildung 15), was zur Folge hat, dass die Substituenten an den P-Atomen entlang der P–P-Bindungsachse nicht in einer gestaffelten, sondern in einer ekliptischen Konformation angeordnet sind. Dies kann auf die PAULI-Abstoßung zwischen den *tert*-Butylgruppen der beiden Mes*-Reste zurückgeführt werden: Eine Darstellung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche des Moleküls zeigt deutlich, dass sich die *tert*-Butylgruppen in der vorliegenden Konformation am besten ausweichen können (siehe Abbildung 16).

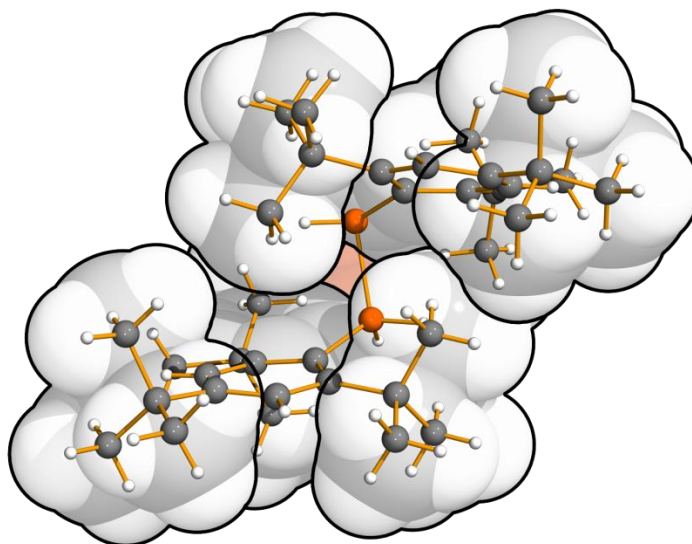


Abbildung 16. Ball-and-Stick-Darstellung von **23** mit überlagerter Darstellung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche (schwarze Umrandung). Die *tert*-Butylgruppen der Mes*-Substituenten können sich in der vorliegenden Konformation deutlich sichtbar optimal ausweichen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann die Verbindung durch ein AX-System mit chemischen Verschiebungen von -65.7 ppm und -25.5 ppm sowie einer Kopplungskonstante von -311 Hz charakterisiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können Signale für drei inäquivalente Protonen am Phosphor beobachtet werden, wobei die beiden tieffeldverschobenen Signale bei 6.97 ppm sowie 7.24 ppm den Protonen am formal fünfwertigen Phosphor und das Signal bei 5.96 ppm dem Proton am formal dreiwertigen Phosphor zugeordnet werden können. Erstgenannte weisen mit 462 Hz bzw. 472 Hz sehr große 1J -Kopplungen zum ^{31}P -Kern auf, welche mit denen in anderen protonierten Phosphoniumionen wie z.B. $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CPH}_3]^+$

($^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 502 \text{ Hz}$)^[15] vergleichbar sind. Die 1J -Kopplungskonstante des dritten Protons zum ^{31}P -Kern liegt mit 228 Hz im typischen Bereich für ^1H - ^{31}P -Kopplungen bei dreiwertigen Phosphanen (vgl. Mes^*PH_2 : $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 210 \text{ Hz}$). Darüber hinaus können für eines der Protonen am P1 und das Proton am P2 ebenfalls 2J -Kopplungen zum benachbarten ^{31}P -Kern von 30 Hz bzw. 11 Hz beobachtet werden. Warum dies für das zweite Proton am P1 nicht der Fall ist, bleibt hingegen unklar. Die Kopplungen der Protonen untereinander sind nicht aufgelöst.

Das Vorhandensein von drei inäquivalenten Protonen im ^1H -NMR-Spektrum deutet darauf hin, dass die Rotation um die P–P-Bindungsachse auch in Lösung eingeschränkt ist. Dementsprechend werden mehr als vier Signale für die *tert*-Butylgruppen gefunden (was für zwei inäquivalente Mes^* -Reste bei freier Rotation zu erwarten wäre), welche sich jedoch teilweise überlagern und so eine eindeutige Zuordnung verhindern. Außerdem sind einige der Signale verbreitert, was dynamische Effekte in Lösung impliziert.

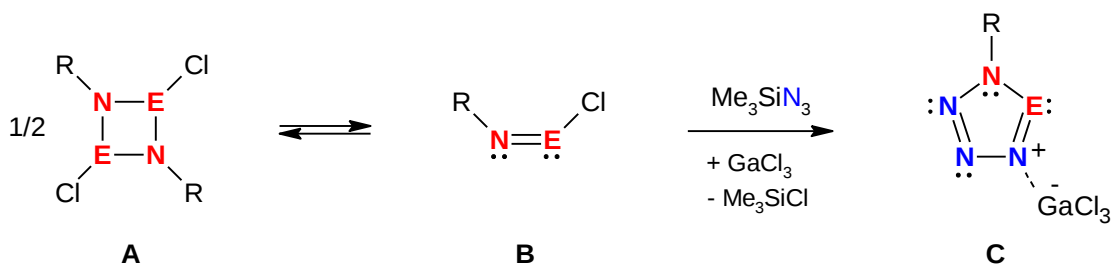
Im RAMAN-Spektrum sind die P–H-Schwingungsbanden zwischen 2390 cm^{-1} und 2520 cm^{-1} , die symmetrische Ringschwingung des Aromaten bei 1601 cm^{-1} sowie die symmetrische Ga–Cl-Valenzschwingung des $[\text{GaCl}_4]^-$ bei 357 cm^{-1} zu identifizieren. Darüber hinaus können die typischen C–H-Valenzschwingungen bei ca. 2900 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} und die C–C-Valenz- sowie C–H- und C–C-Deformationsschwingungen unterhalb von 1500 cm^{-1} beobachtet werden.

Wie aus der Zusammensetzung des isolierten Produkts zu erkennen ist, müssen weitere Produkte in der Reaktion entstehen. Erwartungsgemäß wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weitere Signale gefunden, welche jedoch weder einer bekannten Verbindung noch zweifelsfrei einem oder mehreren Spinsystemen zugeordnet werden konnten. Einzig das Signal bei 23.9 ppm deutet auf die Bildung von $\text{Mes}^*\text{P(H)Cl}$ und somit auf eine (zumindest teilweise) Spaltung der P–P-Bindung hin (vgl. Reaktion von **11** mit HCl).^[15] Außer **23** konnten jedoch keine weiteren Produkte kristallisiert werden, weshalb der genaue Reaktionsverlauf unklar bleibt.

2.2 Ringsysteme und P–P-Kupplungsreaktionen

In der bereits beschriebenen Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$ (**5**) mit HCl wurde unter anderem die Bildung des bisher nicht bekannten *cyclo*-Tetraphosphans $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ (**4**) beobachtet (vgl. Abschnitt 2.1.6, Seite 22). Dies könnte einen Hinweis darauf darstellen, dass sich das formale *P*-Chlordiphosphen Mes^*PPCl (**3**) im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition durch Cyclisierung stabilisieren kann.

Ein solches Verhalten ist bereits von den homologen Chloriminophosphanen R-N=P-Cl bekannt. Diese liegen (mit Ausnahme des Mes^* -substituierten Derivats) im Festkörper als Dimer vor, während in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des Restes R in Lösung formal ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer besteht (vgl. Schema 20).^[21] Sollte dies bei **3** ebenso der Fall sein, ließe sich **4** als Syntheseäquivalent für **3** einsetzen, was eine Reihe von neuen Syntheserouten, möglicherweise gar die Darstellung eines Diphosphadiazoniumkations, ermöglichen würde.



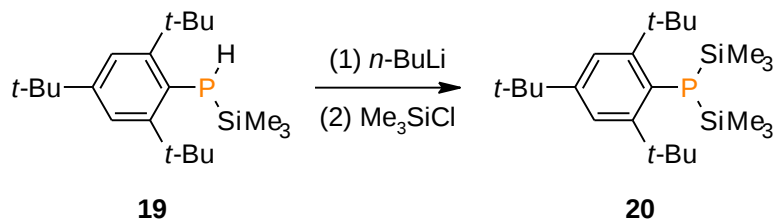
Schema 20. Reaktivität von *cyclo*-Dipnictadiazanen (**A**). In Lösung besteht formal ein Gleichgewicht mit den monomeren Chloriminopnictanen (**B**), welche eine dipolarophile [3+2]-Cycloaddition mit Aziden zu den entsprechenden Tetrazapnictolen (**C**) eingehen können (z. B. $\text{R} = \text{Ter}$, $\text{E} = \text{P}$ oder $\text{R} = \text{Mes}^*$, $\text{E} = \text{As}$).^[37,4]

Aus diesen Gründen war es nur logisch, nach einem Syntheseweg für die Darstellung von **4** zu suchen. Für einige erste Versuche bot sich das zweifach silylierte Phosphan $\text{Mes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**) an, um reaktive Zwischenstufen wie Lithiumphosphide oder Säuren zu vermeiden, welche in den bisherigen Untersuchungen häufig zu einer Vielzahl an Nebenprodukten geführt hatten.

2.2.1 Darstellung und Reaktivität von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**)

Für den Einsatz in weiteren Reaktionen wurde **20**, welches bereits als Nebenprodukt bei der Darstellung von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3$ (**19**) gemäß der Synthesevorschrift nach Cowley *et al.*

beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 2.1.3, Seite 12), gezielt synthetisiert. Dies gelang durch erneute Lithiierung und Silylierung von **19** und anschließende Kristallisation aus *n*-Hexan, wobei die isolierte Ausbeute bei 90 % lag (vgl. Schema 21).



Schema 21. Synthese von Mes*P(SiMe₃) (**20**) ausgehend von Mes*P(H)SiMe₃ (**19**).

Die Molekülstruktur von **20** im Kristall wurde bereits zuvor bestimmt,^[38] weshalb nur auf einige ausgewählte Parameter eingegangen werden soll: **20** kristallisiert in großen, farblosen Kristallblöcken in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Der Phosphor befindet sich hierbei in einer abgeflacht trigonal-pyramidalen Umgebung und wird von den Substituenten fast vollständig abgeschirmt (vgl. Abbildung 17).

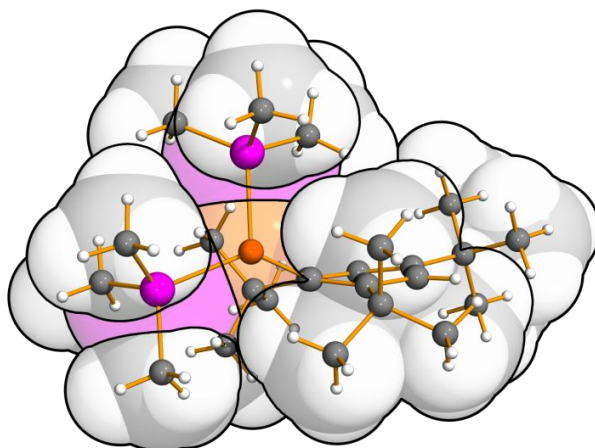


Abbildung 17. Ball-and-Stick-Darstellung von **20** mit überlagerter Darstellung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche (schwarze Umrandung). Das Phosphoratom wird fast vollständig durch die Substituenten abgeschirmt.

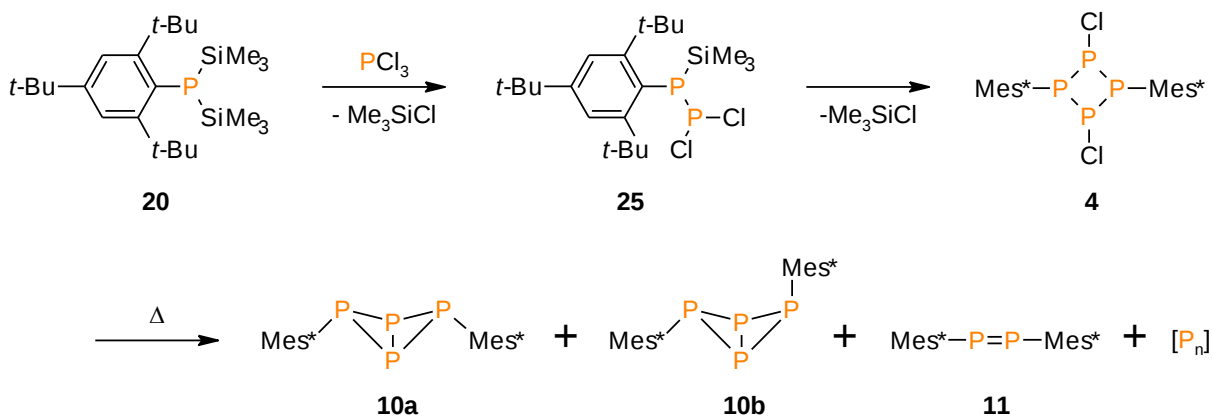
Auffällig ist auch die Abwinklung der P–C-Bindung in Bezug auf die Ebene des Aromaten, die mit etwa 31° sehr groß ausfällt und ein weiterer Hinweis auf die sterische Überfrachtung des Moleküls ist. Bei Betrachtung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche wird allerdings deutlich, dass die Substituenten aufgrund der gegenseitigen PAULI-Abstoßung keine andere Anordnung einnehmen können.

Das ³¹P-NMR-Signal von **20** liegt bei –142.6 ppm und ist gegenüber dem Signal von **19** um ca. 14 ppm hochfeldverschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich, dass die Trimethyl-

silylgruppen, die *ortho-tert*-Butylgruppen sowie die Protonen in *meta*-Position am Aromaten jeweils äquivalent sind, was auf eine nicht-starre Konformation in Lösung und dementsprechend C_{2v} -Symmetrie des Moleküls auf der NMR-Zeitskala hinweist.

Im RAMAN-Spektrum sind deutlich die symmetrischen C–Si-Valenzschwingungen anhand einer Bande bei 647 cm^{-1} , diverse C–H-Deformationsschwingungen anhand einer breiten Bande bei ca. 1460 cm^{-1} sowie die symmetrische Ringschwingung des Aromaten bei 1604 cm^{-1} zu erkennen. Das Fehlen einer P–H-Schwingungsbande ist darüber hinaus ein Beleg für eine vollständige Substitution des Phosphors durch Me_3Si -Gruppen. Im IR-Spektrum sind unter anderem die asymmetrische C–Si-Valenzschwingung anhand einer Bande bei 623 cm^{-1} und die C–H-Kippschwingungen der Methylgruppen am Silicium anhand intensiver Banden zwischen 820 cm^{-1} und 860 cm^{-1} zu identifizieren.

Trotz der sterischen Abschirmung des P-Atoms in **20** können Reaktionen mit kleinen Molekülen beobachtet werden. So ist beispielsweise die Reaktion mit Phosgen bekannt, durch welche sich das P-analoge Isocyanat Mes^*PCO synthetisieren lässt.^[39] Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reaktion mit PCl_3 untersucht, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit offensichtlich stark vom Lösemittel abhängig ist. Während z.B. in CH_2Cl_2 keine Reaktion stattfindet, kann in THF bereits bei Raumtemperatur die langsame Bildung von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**25**) sowie **4** anhand der ^{31}P -NMR-Signale bestätigt werden.



Schema 22. Reaktion von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**) mit PCl_3 .

Erhitzt man die Reaktionslösung auf $70\text{ }^\circ\text{C}$, so sind die Edukte innerhalb weniger Tage vollständig verbraucht. Allerdings zersetzen sich bei dieser Temperatur die zuvor beobachteten Spezies hauptsächlich zu den Bicyclotetraphosphanen **10a** und **10b**, zum Diphosphen **11** sowie zu unidentifizierten, phosphorreichen Spezies („ P_n “, vgl. Schema 22 und Abbildung 18). Bemerkenswert ist, dass die ^{31}P -NMR-Signale, welche auf die Bildung

der phosphorreichen Spezies hinweisen, bereits bei der Reaktion von **5** mit HCl beobachtet wurden (vgl. Abschnitt 2.1.6, Seite 22). Das lässt darauf schließen, dass die Bildung dieser Spezies in Zusammenhang mit der Bildung von **10** steht.

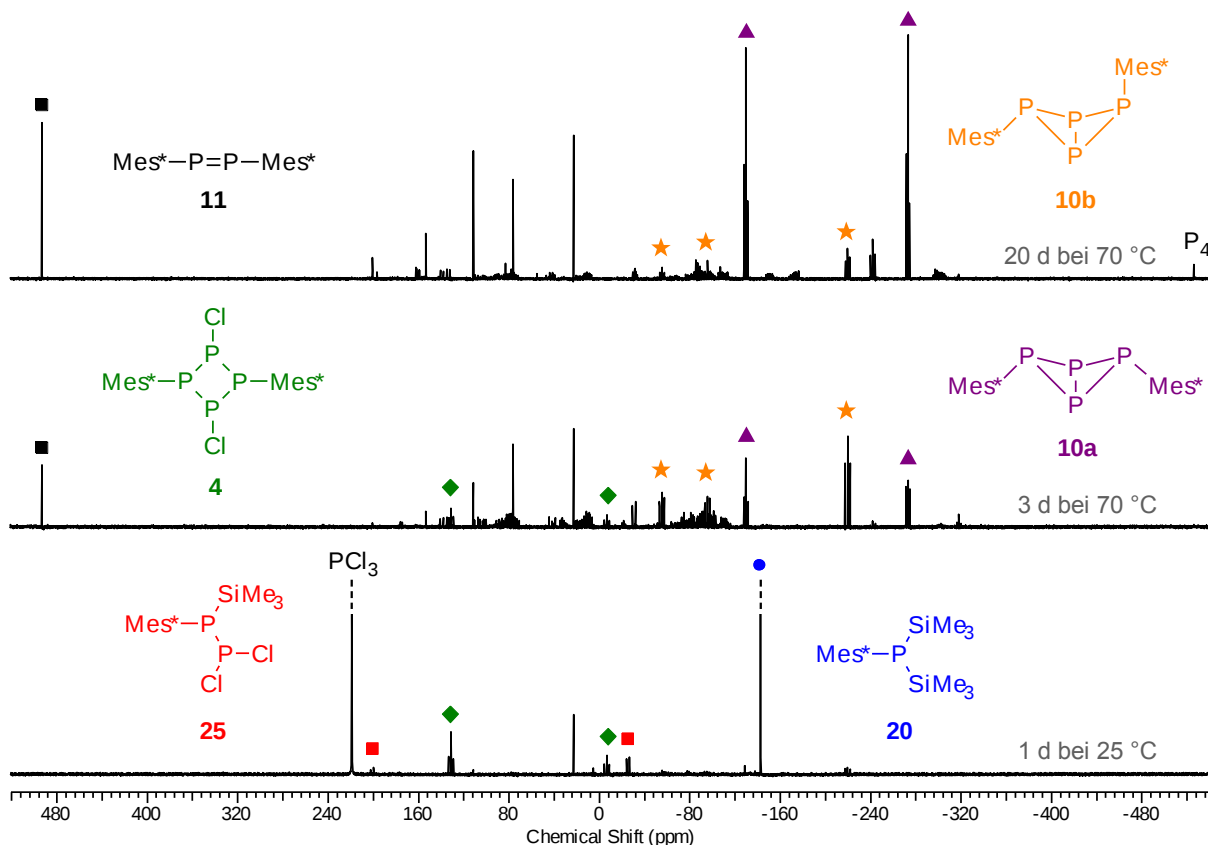


Abbildung 18. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von **20** mit PCl_3 nach einem Tag bei Raumtemperatur, drei Tagen bei 70 °C und 20 Tagen bei 70 °C. Die Intensitäten der Signale von PCl_3 und **20** im unteren Spektrum sind nicht maßstabsgetreu.

Weiterhin ist bei Betrachtung der Signale für die beiden Isomere von **10** festzustellen, dass nach drei Tagen Reaktionszeit zunächst ein größerer Anteil des *endo-exo*-Isomers **10b** vorlag, wie es auch in anderen Reaktionen beobachtet wurde (vgl. z.B. Abschnitt 2.1.5 und 2.1.6). Nach längerem Erhitzen der Reaktionslösung auf 70 °C nahm die Konzentration des *endo-exo*-Isomers **10b** jedoch ab, die Konzentration des *exo-exo*-Isomers **10a** hingegen zu. Dies spricht deutlich für eine Umwandlung in die thermodynamisch stabilere Form, bei der es sich im Einklang mit DFT-Berechnungen (Seite 21) um das *exo-exo*-Isomer **10a** handelt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Idee der direkten P–P-Kupplung durch zweifache Me_3SiCl -Eliminierung funktioniert, wenngleich das gewünschte *cyclo*-Tetraphosphan **4** bei höheren Temperaturen nicht stabil ist. Außerdem konnte ein experimenteller Beleg für die größere Stabilität des *exo-exo*-Isomers **10a** erbracht werden.

Darüber hinaus wurde versucht, **20** mit größeren Molekülen, wie z.B. $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Reaktion zu bringen. Es konnte jedoch selbst nach mehreren Tagen Reaktionszeit bei einer Temperatur von 50 °C keinerlei Umsatz der Edukte festgestellt werden. Offensichtlich ist der sterische Anspruch von **20** in diesem Fall zu groß, um eine effektive Wechselwirkung mit der PCl_2 -Gruppe des $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu ermöglichen.

2.2.2 GaCl_3 -Addukte der Bicyclotetraphosphane **10a** und **10b**

Die Bildung von **25** und **4** in der vorigen Reaktion spricht für eine schrittweise Eliminierung von Me_3SiCl und damit eine schrittweise P–P-Kupplung. Folglich war es von Interesse, ob der Reaktionsverlauf durch Zugabe einer LEWIS-Säure beschleunigt werden könne und das *in situ* generierte **4** infolge dessen mit der LEWIS-Säure zu einem Diphosphadiazoniumsalz reagiert.

Dazu wurden CH_2Cl_2 -Lösungen von **20** und PCl_3 sowie eine CH_2Cl_2 /Toluol-Lösung (1:1) von GaCl_3 bei –80 °C zusammengegeben und langsam auf –50 °C erwärmt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbte. Sämtliche Versuche, ein Produkt bei dieser Temperatur zu kristallisieren, schlugen jedoch fehl, weshalb die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde. Es kristallisierten wenige, jedoch relativ große, farblose Kristallblöcke aus, welche für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Überraschenderweise handelte es sich nicht um ein Tetrachloridogallat-Salz, wie vielleicht aufgrund der in der vorigen Reaktion beobachteten Intermediate zu erwarten gewesen wäre, sondern um das GaCl_3 -Addukt des Bicyclotetraphosphans **10b** (vgl. Abbildung 19).

10b·GaCl₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten und zwei Toluolmolekülen pro Elementarzelle. Das Molekül liegt somit auf der kristallographischen Spiegelebene. Im Vergleich zu **10b** verändern sich die Strukturparameter des P_4 -Bicyclus' nicht wesentlich. Die Bindungen von P1 zu P2 (und P2') sowie zu C1 sind etwas verkürzt (2.1854(5) Å bzw. 1.823(2) Å), was auf eine Polarisierung der Bindungen hindeutet; dies wird durch eine NBO-Analyse bestätigt. Die Bindung zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen hingegen liegt nun im Bereich einer typischen P–P-Einfachbindung (2.2074(8) Å). Zudem verkleinert sich der Faltwinkel des P_4 -Bicyclus' um ca. 3° auf 102.64(2)°.

Die P–Ga-Bindungslänge ist mit 2.3966(5) Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Ga}) = 2.35 \text{ Å}$).^[5] Dies kann auf die PAULI-Abstoßung zwischen dem GaCl_3 -Rest und den *ortho-tert*-Butylgruppen des Mes*-Substituenten zurückgeführt werden.

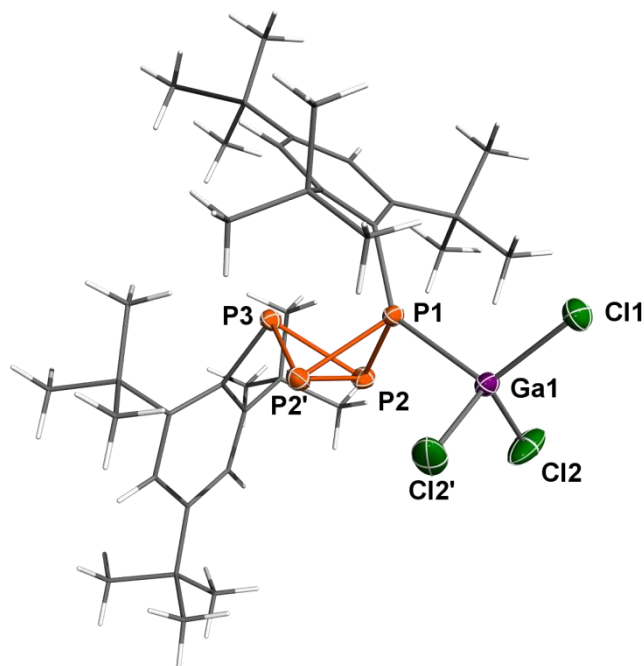


Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10b·GaCl₃·Toluol** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt, das Lösemittelmolekül ist nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.1854(5), P1–Ga1 2.3966(5), P1–C1 1.823(2), P2–P2' 2.2074(8), P2–P3 2.2365(6), P3–C13 1.864(2); P2–P1–P2' 60.67(2), C1–P1–Ga1 136.15(6), P2–P1–Ga1 105.23(2), P1–P2–P3 85.13(2), P1–P2–P2' 59.67(1), P3–P2–P2' 60.43(1), P2–P3–P2' 59.14(2), P2–P3–C13 96.02(6); P1–P2–P2'–P3 102.64(2).

Der Winkel zwischen der P1–P2–P2'-Ebene und der P1–C1-Bindung in **10b·GaCl₃** (116.12(6)°) ist etwa 8° größer als in **10b**, jedoch ist die P1–C1-Bindung in letzterem weniger stark von der Ebene des Aromaten abgewinkelt, sodass der *endo*-Mes*-Substituent in beiden Molekülen etwa in der gleichen Position über dem Bicyclus angeordnet ist. Der Winkel zwischen der P3–P2–P2'-Ebene und der P3–C13-Bindung in **10b·GaCl₃** (96.92(6)°) ist hingegen etwa 8° kleiner als in **10b**, was darin resultiert, dass der *exo*-Mes*-Substituent in **10b·GaCl₃** dichter zum Bicyclus steht.

10b·GaCl₃ kristallisiert ebenfalls aus reinem CH₂Cl₂ in der gleichen Zelle; die Hohlräume sind in diesem Fall mit sechs stark fehlgeordneten CH₂Cl₂-Molekülen besetzt. Die Molekülstruktur von **10b·GaCl₃** ändert sich jedoch faktisch nicht.

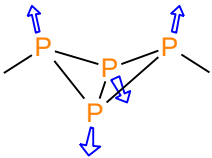
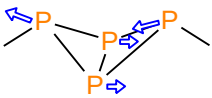
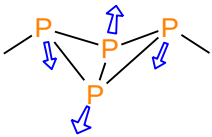
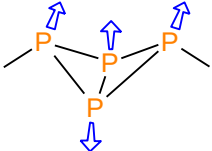
Das ³¹P-NMR-Spektrum von **10b·GaCl₃** zeigt die drei Signale eines AMX₂-Systems bei –50.1 ppm, –114.5 ppm sowie –224.5 ppm, wobei ersteres dem verbrückenden P-Atom mit dem *endo*-Substituenten, zweiteres dem verbrückenden P-Atom mit dem *exo*-Substituenten und letzteres den Brückenkopfaten zugeordnet werden kann. Während das dritte Signal ein

scharfes Doppeldublett darstellt, ist das zweite Signal bereits etwas, das erste Signal hingegen stark verbreitert. Dies lässt auf einen dynamischen Effekt in Lösung schließen und deutet darauf hin, dass das GaCl_3 nicht fest an das P-Atom gebunden ist, sondern in Lösung dissoziieren kann. Ein Gleichgewicht zwischen Addukt und „freiem“ **10b** erklärt darüber hinaus, warum die ^{31}P -NMR-Signale der Lösung von **10b**· GaCl_3 gegenüber denen von **10b** deutlich weniger verschoben sind, als dies von den Berechnungen vorausgesagt wird (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Experimentell ermittelte und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechnete ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **10b**· GaCl_3 und **10b** im Vergleich.

^{31}P -NMR	10b · GaCl_3		10b	
	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet
δ_{PA} [ppm]	–50.1	–78.2	–54.7	–78.9
δ_{PM} [ppm]	–114.5	–132.5	–94.8	–109.1
δ_{PX} [ppm]	–224.5	–246.4	–220.4	–229.6

Tabelle 5: Wichtige RAMAN-aktive Schwingungsmoden des P_4 -Bicyclus'. (*) Berechnete Werte.

Schwingungsmodus	Beschreibung	Frequenz [cm^{-1}]
	symmetrische Valenzschwingung („Atmungsschwingung“)	10a: 579* 10b: 554* 10a · GaCl_3 : 597 10b · GaCl_3 : 567
	asymmetrische Valenzschwingung	10a: 478* 10b: 487* 10a · GaCl_3 : 497 10b · GaCl_3 : 518
	symmetrische Valenzschwingung	10a: 440* 10b: – 10a · GaCl_3 : 436 10b · GaCl_3 : –
	asymmetrische Valenz-/Deformations-schwingung	10a: 439* 10b: 418* 10a · GaCl_3 : 451 10b · GaCl_3 : 438

Im RAMAN-Spektrum von **10b**· GaCl_3 sind neben den typischen C–H-Valenzbanden u.a. die symmetrischen Ringschwingungen der beiden Mes*-Substituenten anhand einer überlagerten Bande bei 1582 cm^{-1} zu erkennen. Weitere *in-plane*-Ringdeformationsschwingungen werden z.B. anhand einer etwas breiteren Bande bei 1284 cm^{-1} sowie einer Bande bei 1133 cm^{-1}

deutlich. Die P–C-Valenzschwingung des *endo*-Mes*-Substituenten kann einer Bande bei 618 cm^{-1} zugeordnet werden, während jene des *exo*-Substituenten vom intensiven Signal bei 567 cm^{-1} überlagert wird, welches einer kombinierten Schwingung aus C–C-Deformation und der symmetrischen Ringschwingung („Atmungsschwingung“) des P₄-Bicyclus' zugeordnet werden kann. Die asymmetrische Ringschwingung des P₄-Bicyclus' hingegen ist anhand einer schwachen Bande bei 518 cm^{-1} zu erkennen. Die intensivste Bande bei 348 cm^{-1} ist der symmetrischen Ga–Cl-Valenzschwingung des GaCl₃ zuzuschreiben (vgl. Abbildung 20).

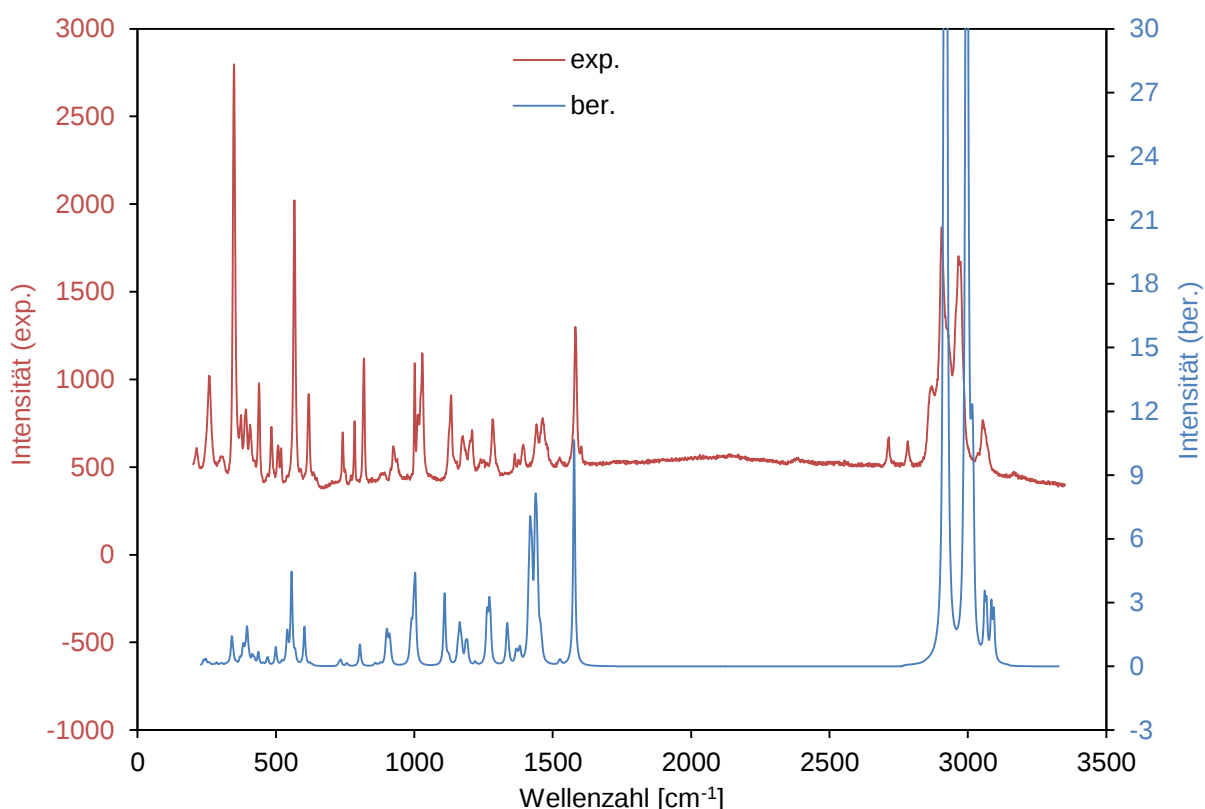


Abbildung 20. Experimentelles und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechnetes Raman-Spektrum von **10b·GaCl₃**. Die berechneten relativen Intensitäten sind aufgrund des kleinen 6-31G(d,p)-Basissatzes nicht exakt,^[40] jedoch stimmen die berechneten Frequenzen nach Korrektur mit einem Faktor von 0.9512^[41] sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Die Reaktion von **20** mit PCl₃ und GaCl₃ wurde ebenfalls in *n*-Hexan durchgeführt. Die Idee hierbei war es, die Kristallisation von salzartigen Produkten zu fördern und damit die Triebkraft der Reaktion hinsichtlich der Bildung von Salzen zu erhöhen. Im Gegensatz zur Reaktion in CH₂Cl₂/Toluol konnte erst bei Raumtemperatur eine Farbänderung des Reaktionsgemischs beobachtet werden, was mit der sofortigen Abscheidung eines roten Öls einherging. Die fast farblose *n*-Hexan-Phase wurde daraufhin soweit abgenommen, dass das rote Öl nur noch von wenig *n*-Hexan bedeckt war. Über Nacht konnten auf diese Weise bei

Raumtemperatur einige große Kristallblöcke gezüchtet werden, die makroskopisch betrachtet dasselbe Erscheinungsbild und denselben Habitus wie jene von **10b**·GaCl₃ aufwiesen. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte jedoch, dass es sich bei den erhaltenen Kristallen um **10a**·GaCl₃ handelte. Darüber hinaus ergab ein ³¹P-NMR-Spektrum dieselbe Zusammensetzung des roten Öls wie die der zuvor beschriebenen CH₂Cl₂/Toluol-Reaktionslösung (siehe auch Seite 44).

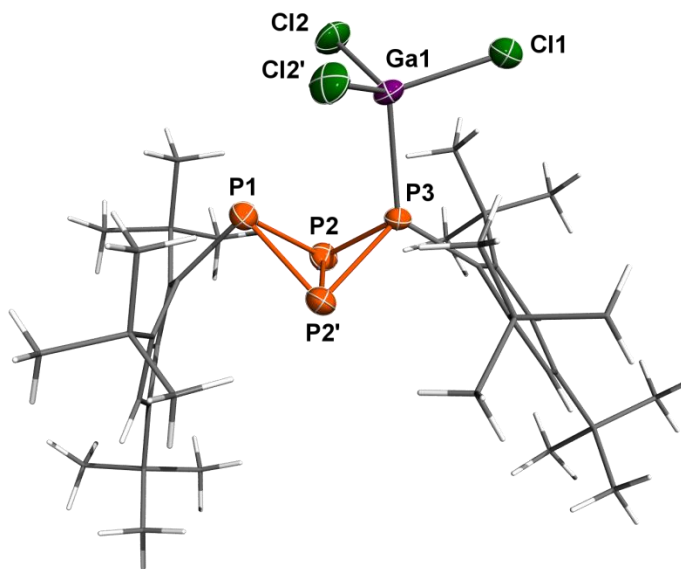


Abbildung 21. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10a**·GaCl₃·½*n*-Hexan im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt, das Lösemittelmolekül ist nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.228(1), P1–C1 1.859(4), P2–P2' 2.200(1), P2–P3 2.1805(9), P3–Ga1 2.4206(8), P3–C13 1.824(3); P2–P1–P2' 59.15(4), P2–P1–C1 93.8(1), P1–P2–P3 82.41(4), P1–P2–P2' 60.42(2), P3–P2–P2' 59.71(2), P2–P3–P2' 60.59(4), P2–P3–Ga1 119.95(4), C13–P3–Ga1 126.7(1); P1–P2–P2'–P3 98.69(3).

10a·GaCl₃ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten und zwei *n*-Hexan-Molekülen pro Elementarzelle. **10a**·GaCl₃ liegt somit auf der kristallographischen Spiegelebene. Im Vergleich zu **10a** fällt zunächst deutlich auf, dass die Bindungswinkel am P3 zu den Brückenkopfaten und dem *ipso*-C-Atom des Mes*-Substituenten aufgrund der Koordination an das GaCl₃ abgeflacht sind. Somit ist einer der Mes*-Substituenten deutlich weiter vom P₄-Bicyclus abgewinkelt. Darüber hinaus ergeben sich ähnliche strukturelle Veränderungen des P₄-Bicyclus' wie bei **10b**·GaCl₃. So sind die P–P-Bindungen zwischen dem koordinierenden P-Atom (P3) und den Brückenkopfaten (P2 bzw. P2') sowie die P3–C13-Bindung aufgrund der durch die Adduktbildung induzierten Bindungspolarisierung verkürzt (2.1805(9) Å bzw. 1.824(3) Å), die Bindung zwischen den

Brückenkopfatomen jedoch im Vergleich zu **10a** verlängert (2.200(1) Å). Die P3–Ga1-Bindungslänge ist mit 2.4206(8) Å noch länger als in **10b**·GaCl₃, was wiederum auf die PAULI-Abstoßung zwischen der GaCl₃-Gruppe und den *ortho-tert*-Butylgruppen zurückgeführt werden kann. Der Faltwinkel des Bicyclus' beträgt 98.69(3)° und ist somit etwas größer als in **10a**.

Der bereits bei **10b**·GaCl₃ beobachtete dynamische Effekt im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt sich im Fall von **10a**·GaCl₃ noch deutlicher: Anstelle eines AMX₂-Systems, wie sowohl rein intuitiv als auch laut DFT-Berechnungen zu erwarten wäre, zeigt das experimentelle ³¹P-NMR-Spektrum lediglich zwei Signale bei –246.5 ppm und –97.1 ppm, wobei letzteres stark verbreitert ist. (vgl. Abbildung 22). Dies lässt den Schluss zu, dass wie im Falle des anderen Isomers ein schnelles Gleichgewicht zwischen dem Addukt und den dissoziierten Komponenten **10a** und GaCl₃ vorliegt. Aufgrund der Äquivalenz der beiden verbrückenden P-Atome in **10a** kann die erneute Assoziation über beide Positionen erfolgen, was zur Äquivalenz der beiden P-Atome auf der NMR-Zeitskala und somit einem formalen A₂X₂-Spinsystem führt.

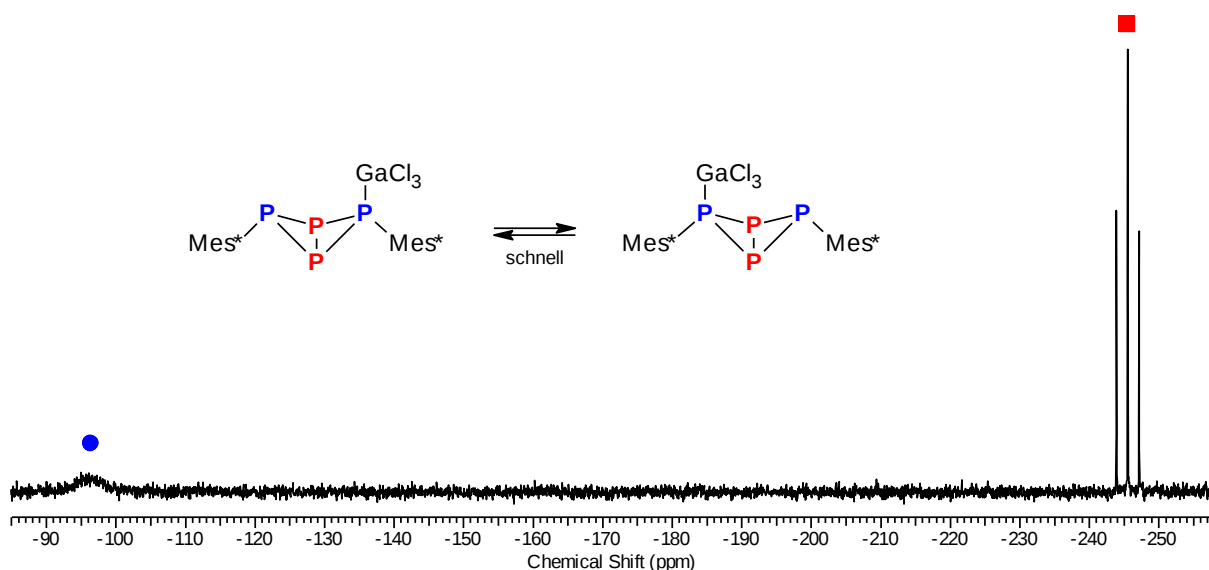


Abbildung 22. ³¹P-NMR-Spektrum von **10a**·GaCl₃ in CD₂Cl₂-Lösung. Aufgrund des dynamischen Gleichgewichts und der damit einhergehenden Verbreiterung des Signals für die verbrückenden P-Atome ist die Kopplungsaufspaltung bei diesem Signal nicht aufgelöst.

Darüber hinaus weisen die chemischen Verschiebungen der **10a**·GaCl₃-Lösung deutliche Unterschiede im Vergleich zu denen von **10a** auf. Die experimentellen Werte stehen hierbei in guter Übereinstimmung mit den berechneten Daten. Dies spricht dafür, dass das Dissoziationsgleichgewicht deutlich auf der Seite des Addukts liegt. Eine Zusammenstellung

der experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen von **10a·GaCl₃** und **10a** findet sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Experimentell ermittelte und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechnete ³¹P-NMR-Verschiebungen von **10a·GaCl₃** und **10a** im Vergleich. Die berechneten Verschiebungen für **10a·GaCl₃** entsprechen einem AMX₂-Spinsystem, wobei P_A das an das GaCl₃ koordinierte P-Atom darstellt. Experimentell wird aufgrund des dynamischen Gleichgewichts jedoch ein A₂X₂-System gefunden.

³¹ P-NMR	10a·GaCl₃		10a	
	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>
δ _{PA} [ppm]	–97.1	–117.1	–128.3	–148.5
δ _{PM} [ppm]	–	–150.3	–	–
δ _{PX} [ppm]	–246.5	–257.4	–273.1	–281.9

Im RAMAN-Spektrum ist die symmetrische Ga–Cl-Valenzschwingung des GaCl₃-Restes deutlich anhand einer intensiven Bande bei 343 cm^{–1} zu erkennen. Eine weitere intensive Bande bei 597 cm^{–1} ist auf die symmetrische Valenzschwingung („Atmungsschwingung“) des P₄-Bicyclus zurückzuführen (siehe auch Tabelle 5). Die P–C-Valenzschwingung zwischen P3 und C13 spiegelt sich in einer Bande bei 613 cm^{–1} wider, während die P–C-Valenzschwingung zwischen P1 und C1 laut Berechnung unter der intensiven Bande der P₄-„Atmungsschwingung“ liegt und daher nicht beobachtet wird. Die beiden Banden bei 1582 cm^{–1} und 1593 cm^{–1} sind auf die symmetrischen Ringschwingungen der im Festkörper inäquivalenten Mes*-Reste zurückzuführen.

Die ähnlichen strukturellen Parameter sowie die ähnlichen ³¹P-NMR-Verschiebungen von **10a·GaCl₃** und **10b·GaCl₃** im Vergleich zu **10a** und **10b** implizieren, dass sich die Bindungssituation nicht wesentlich verändert. Dies kann durch DFT-Berechnungen untermauert werden: So ändern sich beispielsweise die Partialladungen an den P-Atomen nur geringfügig, was für eine vergleichbare Elektronendichteverteilung spricht. Auch im MO-Bild zeigt sich, dass die maßgebenden bindenden Orbitale im P₄-Bicyclus intakt bleiben. Darüber hinaus finden sich erwartungsgemäß σ-artige Orbitallappen zwischen dem P- und dem Ga-Atom, welche formal auf das LP am Phosphor in **10a** und **10b** zurückgeführt werden können (vgl. Abbildung 23).

Wenngleich die Bildung der Bicyclotetraphosphan-Addukte **10a·GaCl₃** und **10b·GaCl₃** bei der Reaktion von **20** mit PCl₃ und GaCl₃ für eine erfolgreiche P–P-Kupplung spricht, bleibt der genaue Reaktionspfad erneut unklar. Tieftemperatur-NMR-Studien zeigten die Bildung

einer Vielzahl von Intermediaten, was auf einen komplexen Reaktionsweg schließen lässt. Zudem wurden keinerlei Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung von **25** oder **4** bzw. einem entsprechenden Kation, welches durch Abstraktion eines Chloridions entstehen könnte, noch für die Bildung eines Diphosphadiazoniumkations gefunden. Beim Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur entstehen darüber hinaus diverse Produkte, welche jedoch mit Ausnahme der beiden Addukte **10a**·GaCl₃ und **10b**·GaCl₃ sowie eines Phosphaindaniumsalzes (**14b**, siehe Abschnitt 2.2.3) weder isoliert noch identifiziert werden konnten. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte allerdings festgestellt werden, dass die Zusammensetzung des Produktgemischs unabhängig vom verwendeten Lösemittel ist. Die NMR-spektroskopische Ausbeute der Bicyclotetraphosphan-Addukte in Bezug auf die eingesetzte Menge an **20** beträgt demnach etwa 30 %.

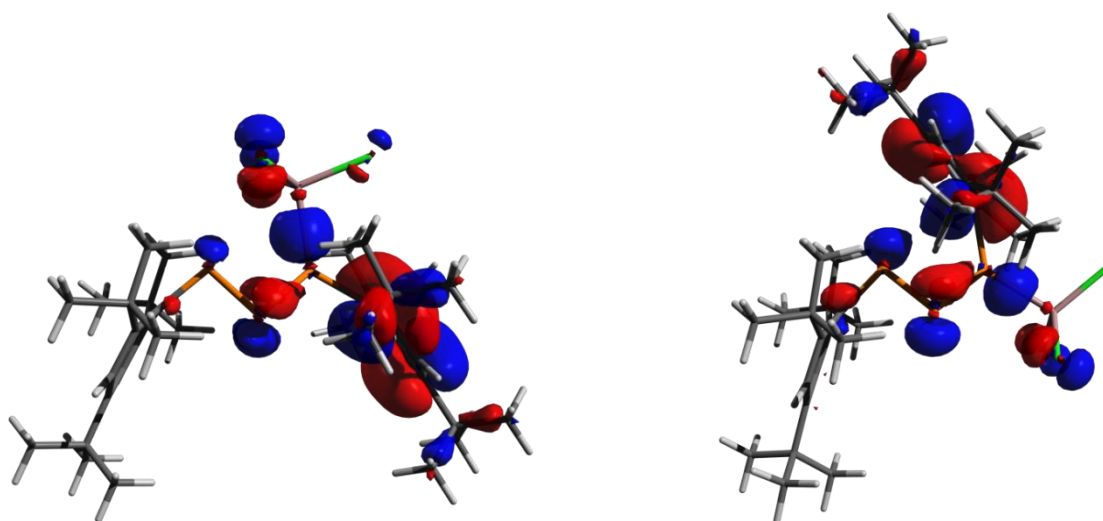


Abbildung 23. HOMO–3 von **10a**·GaCl₃ (links) und **10b**·GaCl₃ (rechts). Deutlich zu erkennen sind die LP's an den Phosphoratomen bzw. der σ -artige Orbitallappen zwischen P und Ga.

2.2.3 Charakterisierung von [C₁₈H₃₀P][GaCl₄] (**14b**)

Aus der Reaktionslösung von **20**, PCl₃ und GaCl₃ in reinem Toluol konnten geringe Mengen nadelförmiger Kristalle gezüchtet werden, welche als das Phosphaindaniumsalz [C₁₈H₃₀P][GaCl₄] (**14b**, vgl. Abbildung 24) identifiziert wurden. Es handelt sich hierbei also um ein Produkt, bei welchem das P-Atom am *ipso*-C-Atom formal in eine C–H-Bindung einer *ortho*-*tert*-Butylgruppe insertiert ist. Es ist bekannt, dass C–H-Bindungen beispielsweise durch niedrig koordinierte P-Spezies aktiviert werden und infolge dessen oxidativ an letztere addieren können,^[15,43] was für die intermediäre Bildung einer solchen niedrig koordinierten Spezies, wie z.B. einem Phospheniumion, spricht.

Es gibt bisher zwei Literaturerwähnungen von Phosphaindaniumsalzen: Über das entsprechende Tetrafluoridoboratsalz **14a** wurde, wie eingangs erwähnt, erstmals von Cowley *et al.* berichtet.^[15] Außerdem wird in einer Publikation über Ringöffnungsreaktionen an Diphosphiranen von Koenig *et al.* die Bildung des Phosphaindanium-tetrachloridoaluminats (**14c**) als Nebenprodukt der Reaktion eines Mes*-substituierten Diphosphirans mit AlCl₃ beschrieben.^[42] In beiden Fällen sind jedoch lediglich ³¹P-NMR-Verschiebungen für diese Verbindungen angegeben, sodass weitere Analytik vollkommen fehlt.

Obwohl nur sehr wenige Kristalle von **14b** isoliert werden konnten, welche darüber hinaus mit einer feinkristallinen Substanz verunreinigt waren, konnte **14b** im Rahmen dieser Untersuchungen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie RAMAN-Spektroskopie charakterisiert werden.

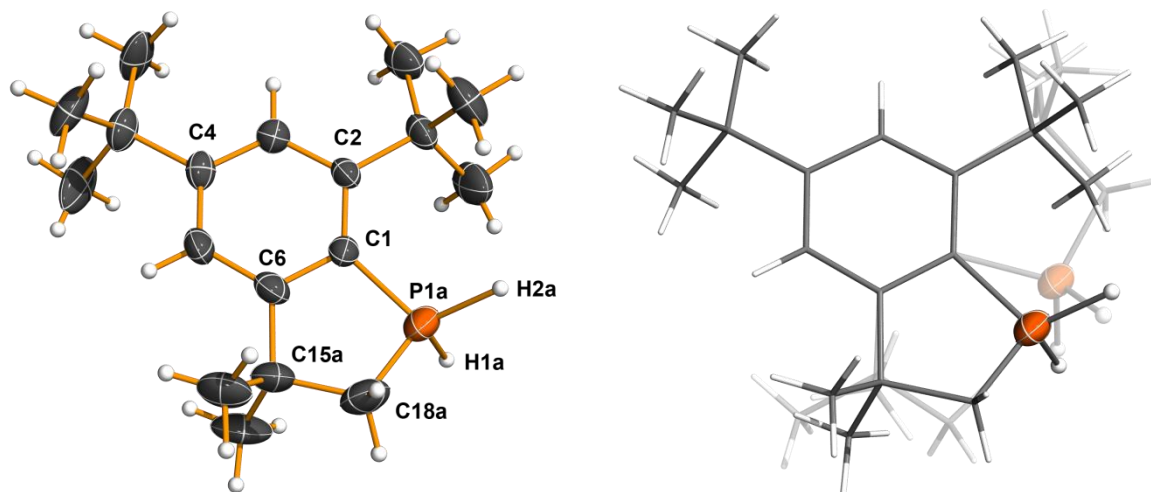


Abbildung 24. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von **14b** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Rechts: Darstellung der Fehlordnung des Kations im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1a–C1 1.778(3), P1a–C18a 1.818(6), P1a–H1a/H2a 1.5903, C1–C6 1.391(5), C6–C15a 1.545(6), C15a–C18a 1.571(8); C1–P1–C18a 97.1(2), P1a–C1–C6 106.9(2), C1–C6–C15a 119.4(4), C6–C15a–C18a 105.8(4), C15a–C18a–P1a 104.8(3); C6–C1–P1a–C18a 14.9(3), P1a–C1–C6–C15a –1.6(4), C1–C6–C15a–C18a –15.2 (5).

14b kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Kation liegt dabei fehlgeordnet bezüglich einer Spiegelung senkrecht zur Molekülebene entlang der C1–C4-Achse vor, sodass der Fünfring in der B-Lage formal an die C1–C2-Bindung kondensiert ist (vgl. Abbildung 24, rechts). Die A-Lage überwiegt mit einer Besetzung von ca. 93 % jedoch deutlich. Die Bindungen von P1 zu C1 (1.778(3) Å) und C18a (1.818(6) Å) sind im Vergleich mit einer typischen P–C-Einfachbindung etwas verkürzt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ Å}$),^[5] was auf die Bindungspolarisierung zwischen den C-Atomen und dem

positivierten P-Atom zurückgeführt werden kann. Letzteres befindet sich mit Bindungswinkeln zwischen ca. 97° und 112° in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung und kann somit als Phosphonium-Zentrum beschrieben werden, wobei der kleine C1–P1a–C18a-Bindungswinkel von $97.1(2)^\circ$ wahrscheinlich vor allem in der Ringspannung des Fünfrings begründet ist. Dieser selbst nimmt eine *Envelope*-Konformation ein, sodass C18a etwa $0.44 \text{ \AA}$ unterhalb der Ringebene liegt, was einem C6–C1–P1–C18a-Diederwinkel von $14.9(3)^\circ$ entspricht.

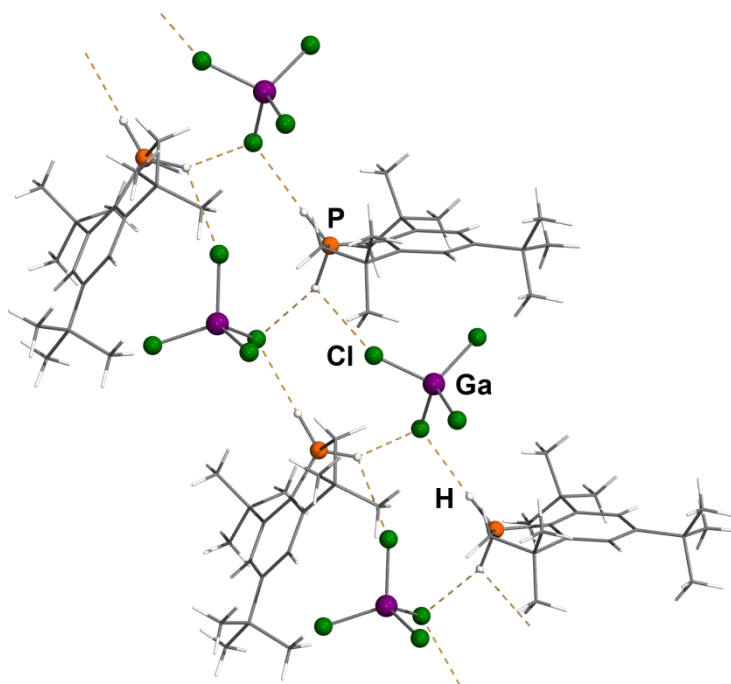


Abbildung 25. Im Festkörper werden schwache interionische Wechselwirkungen entlang der 2_1 -Schraubenachse von **14b** gefunden.

Zwischen Anion und Kation bestehen im Festkörper einige kurze Kontakte. Aufgrund einer formal vierfachen Fehlordnung des Tetrachloridogallats ist es allerdings schwierig, genaue Abstände anzugeben, da diese je nach Fehlordnungslage zum Teil erheblich differieren. Trotz der Fehlordnung nimmt das Tetrachloridogallation jedoch eine Vorzugsausrichtung ein, sodass die Cl-Atome in jeder der vier Lagen fast in die gleichen Richtungen zeigen, was auf eine Interaktion zwischen zwei der Cl-Atome und den Protonen am Phosphor schließen lässt. Für die zu etwa 65 % besetzte A-Lage werden beispielsweise H1a–Cl2a- und H2a–Cl2a-Abstände von $2.61(2) \text{ \AA}$ bzw. $2.62(3) \text{ \AA}$ gefunden, die signifikant kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien sind ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H–Cl}) = 2.85 \text{ \AA}$).^[36] Der kürzeste Abstand besteht zwischen H2a und Cl2d mit lediglich $2.24(3) \text{ \AA}$. Inwieweit hierbei eine H-Brückenbindung diskutiert werden kann, bleibt aufgrund der Fehlordnung und der damit einhergehenden

Unsicherheit bei den Abständen fraglich, jedoch kann zumindest von einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Protonen am Phosphor und den Cl-Atomen ausgegangen werden. Möglicherweise ist die ungewöhnliche Fehlordnung des Tetrachloridogallats auch auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit den umgebenden Protonen zurückzuführen.

Für die Anordnung der Ionen im Kristall bedeutet dies, dass sich entlang der 2₁-Schraubenachse Ketten mit einer alternierenden Abfolge von Anion und Kation ausbilden, wobei die Protonen am Phosphor auf das Anion ausgerichtet sind und der organische Rest von der Schraubenachse weg steht (vgl. Abbildung 25).

NMR-spektroskopisch kann **14b** im ¹H-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum durch ein Singulett bei –17.3 ppm charakterisiert werden. Dies steht im Einklang mit dem für **14c** publizierten Wert von –17.6 ppm,^[42] jedoch im Widerspruch zu den Daten für **14a** von Cowley *et al.*, welche eine Verschiebung von +17.7 ppm berichteten.^[15] Möglicherweise liegt hier ein Vorzeichenfehler vor. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die *tert*-Butylgruppen erwartungsgemäß jeweils anhand zweier Singulets zu identifizieren. Die zwei äquivalenten Methylgruppen in 3-Position ergeben ebenso ein Singulett, während das Signal der beiden Protonen in 2-Position durch Kopplung mit dem Phosphorkern und den beiden Protonen am Phosphor zu einem Dublett von Triplets aufgespalten ist. Entsprechend zeigt das Signal der Protonen am P-Atom ebenfalls eine Aufspaltung zum Dublett von Triplets, wobei die ¹J-Kopplung mit dem Phosphorkern 520 Hz beträgt. Eine ähnlich große Aufspaltung wurde bereits für das formal fünfwertige P-Atom in **23** gefunden, was erneut die Beschreibung als Phosphoniumion untermauert.

Im RAMAN-Spektrum ist deutlich die P–H-Valenzschwingungsbande bei 2409 cm^{–1} zu erkennen. Diese besteht eigentlich aus zwei getrennten Schwingungsbanden, der symmetrischen und asymmetrischen P–H-Schwingung, welche beide RAMAN-aktiv sind, jedoch ist letztere nur anhand einer kleinen Schulter zu erahnen. Die Breite der Bande wird wahrscheinlich durch die bereits diskutierten Wechselwirkungen mit dem Tetrachloridogallat verursacht. Weiterhin sind die typische Ringschwingungsbande des Aromaten bei 1597 cm^{–1}, C–H-Deformationsschwingungsbanden zwischen 1400 cm^{–1} und 1500 cm^{–1} sowie die symmetrische Ga–Cl-Valenzschwingung des Tetrachloridogallats bei 348 cm^{–1} zu erkennen. Außerdem werden zwei P–H-Drehschwingungsmoden bei 834 cm^{–1} und 787 cm^{–1} sowie die P–H-Wippschwingung bei 824 cm^{–1} beobachtet. Die P–H-Deformations- bzw. Scherschwingung kann nicht mit Sicherheit identifiziert werden, da die experimentell beobachteten Banden im erwarteten Bereich ($\tilde{\nu}_{\text{calc}} = 1078 \text{ cm}^{-1}$) deutlich von den berechneten Frequenzen

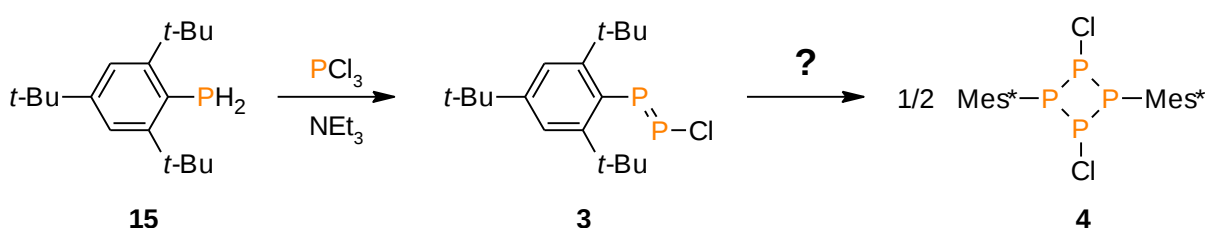
des Kations abweichen, was erneut auf die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation im Kristall zurückgeführt werden kann.

Über die Herkunft des zweiten Protons am Phosphor in **14b** kann nur spekuliert werden. Da die Isolation weiterer Produkte der Reaktion von **20** mit PCl_3 und GaCl_3 wie erwähnt nicht möglich war, konnte nicht festgestellt werden, ob eine andere Spezies im Reaktionsgemisch deprotoniert wurde oder ob etwa das Lösemittel beteiligt war. Allerdings konnte die Bildung von **14b** unabhängig vom gewählten Lösemittel reproduzierbar nachgewiesen werden.

Für die Anwesenheit weiterer reaktiver Verbindungen im Produktgemisch konnte zumindest ein indirekter, chemischer Hinweis gefunden werden: Im Zuge der Aufarbeitung des Überstands nach Abtrennung von $\mathbf{10b} \cdot \text{GaCl}_3$ konnte aus CH_2Cl_2 das GaCl_3 -Addukt von Mes^*PH_2 ($\mathbf{15} \cdot \text{GaCl}_3$) kristallisiert werden, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein breites Signal bei -78.2 ppm zu identifizieren ist. Dieses Signal wurde jedoch zuvor nicht im NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet, was für eine nachträgliche Zersetzungsreaktion in Zusammenhang mit dem CH_2Cl_2 spricht und den besagten Hinweis auf die Empfindlichkeit der generierten Produktspezies liefert.

2.2.4 Reaktion von Mes^*PH_2 (**15**) mit PCl_3 und NEt_3

Um weiterhin die Suche nach einer Synthese für das Dichloro-*cyclo*-Tetraphosphan **4** zu verfolgen, wurde Mes^*PH_2 (**15**) in Analogie zur Synthese des Mes^*NPCl (**1**)^[3] mit einem Überschuss an PCl_3 in Gegenwart eines Überschusses an NEt_3 zur Reaktion gebracht. Dies knüpft folglich an die eingangs gestellte Frage an, ob auf diese Weise Mes^*PPCl (**3**) *in situ* generiert werden kann und dieses sich infolge dessen etwa durch Dimerisierung stabilisiert (vgl. Schema 23).



Schema 23. Reaktionsverlauf der Reaktion von Mes^*PH_2 (**15**) mit PCl_3 und NEt_3 , welcher in Analogie zur Reaktion von Mes^*NH_2 mit PCl_3 und NEt_3 zu erwarten wäre.

Die Reaktion von Mes^*NH_2 unter gleichen Bedingungen benötigt ca. fünf Tage, bis ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Umso überraschender war es, dass die ^{31}P -NMR-

spektroskopische Untersuchung der intensiv orange gefärbten Reaktionslösung bereits nach 24 Stunden anzeigte, dass **15** vollständig verbraucht war. Darüber hinaus war neben dem intensiven Signal des überschüssigen PCl_3 und wenigen weiteren Signalgruppen geringer Intensität lediglich das A_2X_2 -System zu beobachten, welches auf die Bildung von **4** zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 31).

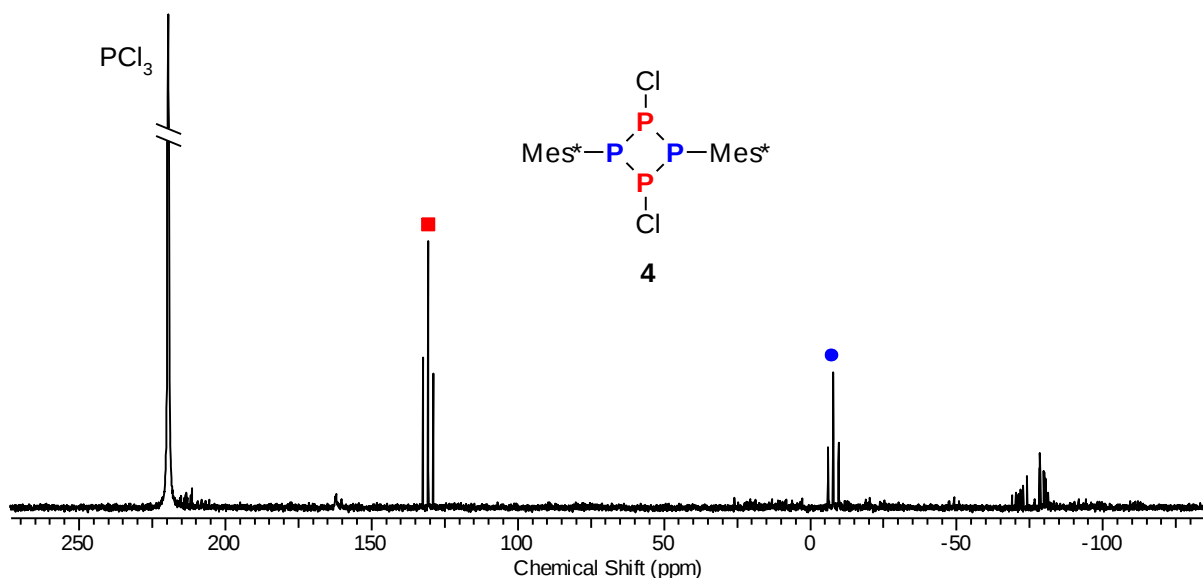


Abbildung 26. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **15** mit PCl_3 und NEt_3 nach 24 h. Die Integrale der beiden markierten Triplets sind gleich groß.

Die flüchtigen Komponenten (PCl_3 , NEt_3) wurden daraufhin im Hochvakuum entfernt und das ausgefallene $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ durch mehrfaches Filtrieren abgetrennt. Kristallisation aus *n*-Hexan ergab jedoch nicht das gewünschte Produkt **4**, sondern ein anderes *cyclo*-Tetraphosphan mit exocyclischen Chlorphosphanylgruppen (**26**, vgl. Abbildung 27).

26 hat die Zusammensetzung $\text{Mes}^*_3\text{P}_6\text{Cl}_3$ und kann somit als formales Trimer von **3** aufgefasst werden. Es war möglich, die Struktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufzuklären; allerdings muss angemerkt werden, dass die Kristalle von relativ schlechter Qualität waren. Die Daten sollen daher lediglich zum Beweis der Verknüpfung herangezogen werden und ein ungefähres Strukturmodell darstellen. **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle P–P-, P–Cl- sowie P–C-Bindungslängen liegen im Bereich typischer Einfachbindungen. Die Innenwinkel des P_4 -Rings liegen zwischen ca. 81° und 86° , womit der Vierring eine leichte *Butterfly*-Konformation mit einem Torsionswinkel von ca. 128° einnimmt. Die Substituenten nehmen dabei alle eine äquatoriale Position ein, was aufgrund des sterischen Anspruches der Mes^* -Substituenten leicht zu verstehen ist. Letztere stehen entsprechend senkrecht zum Ring.

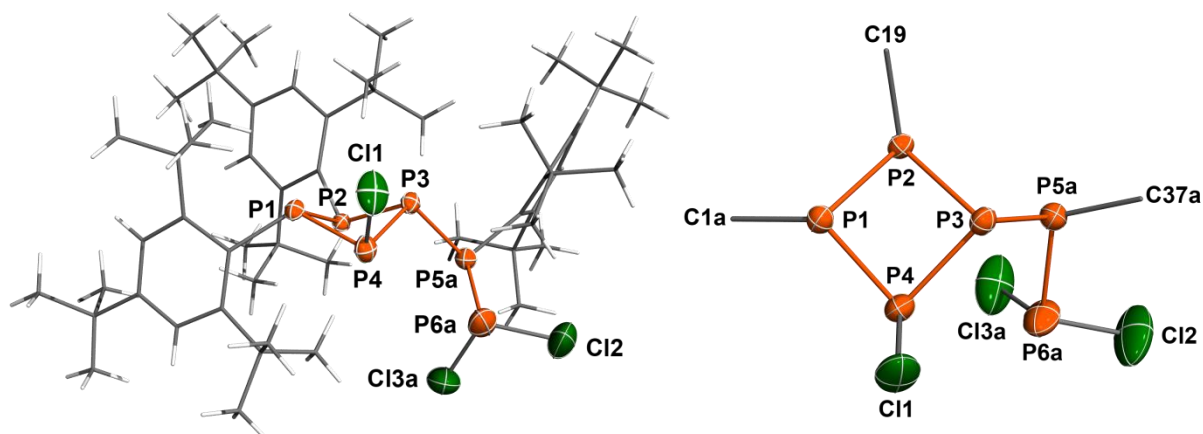


Abbildung 27. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **26** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt. Links: Vollständiges Molekül. Rechts: Ausschnitt ohne organische Reste, es sind nur die Bindungen zum jeweiligen *ipso*-C-Atom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.246(3), P1–P4 2.216(3), P2–P3 2.247(3), P3–P4 2.224(4), P3–P5a 2.259(6), P5a–P6a 2.196(6); P4–P1–P2 85.7(1), P1–P2–P3 81.3(1), P2–P3–P4 85.5(1), P3–P4–P1 82.5(1); P1–P2–P3–P4 –36.3(1), P4–P1–P2–P3 36.4(1), P2–P1–P4–P3 –36.7(1), P2–P3–P4–P1 36.7(1), P4–P3–P5a–P6a 24.4(4).

Es handelt sich bei **26** nach bestem Wissen um das erste *cyclo*-Tetraphosphan mit exocyclischen Chlorphosphanylgruppen. Darüber hinaus ist bisher lediglich ein *cyclo*-Tetraphosphan mit einem Cl-Substituenten am Vierring strukturbekannt.^[44] In diesem mit drei *tert*-Butylgruppen und einem Cl-Atom substituierten Derivat nehmen die Substituenten eine ähnliche Konformation wie in **26** ein.

26 konnte allerdings nur in sehr geringen Mengen isoliert werden und war zudem mit einer feinkristallinen Substanz verunreinigt, sodass es nicht möglich war, weitere Analytik in zufriedenstellender Qualität zu erhalten. Vor allem waren die Signalintensitäten in allen ³¹P-NMR-Spektren zu gering, um eine zweifelsfreie Zuordnung vorzunehmen oder gar das durch DFT-Methoden berechnete Spektrum (vgl. Abbildung 28) an die experimentellen Daten anzufitten.

Durch erneutes Umkristallisieren des in *n*-Hexan unlöslichen Feststoffs aus CH₂Cl₂ konnten wiederum einige farblose Kristalle sowie eine feinkristalline Substanz erhalten werden. Die Kristalle wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als ein Konstitutionsisomer (**27**, vgl. Abbildung 29) von **26** identifiziert, welches ebenfalls in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit enthält hierbei zwei unabhängige Substanzmoleküle sowie zwei Moleküle CH₂Cl₂, was das große Zellvolumen von 6251.7(6) Å³ erklärt.

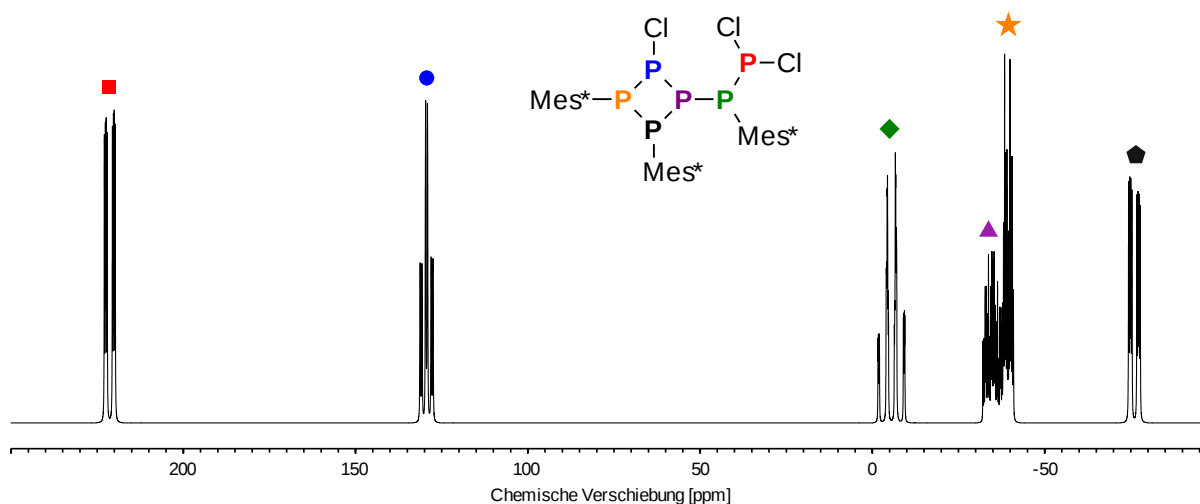


Abbildung 28. Berechnetes ^{31}P -NMR-Spektrum von **26**. Aufgrund der zu geringen Signalintensitäten in den experimentellen Spektren war eine eindeutige Zuordnung der experimentellen Signale nicht möglich.

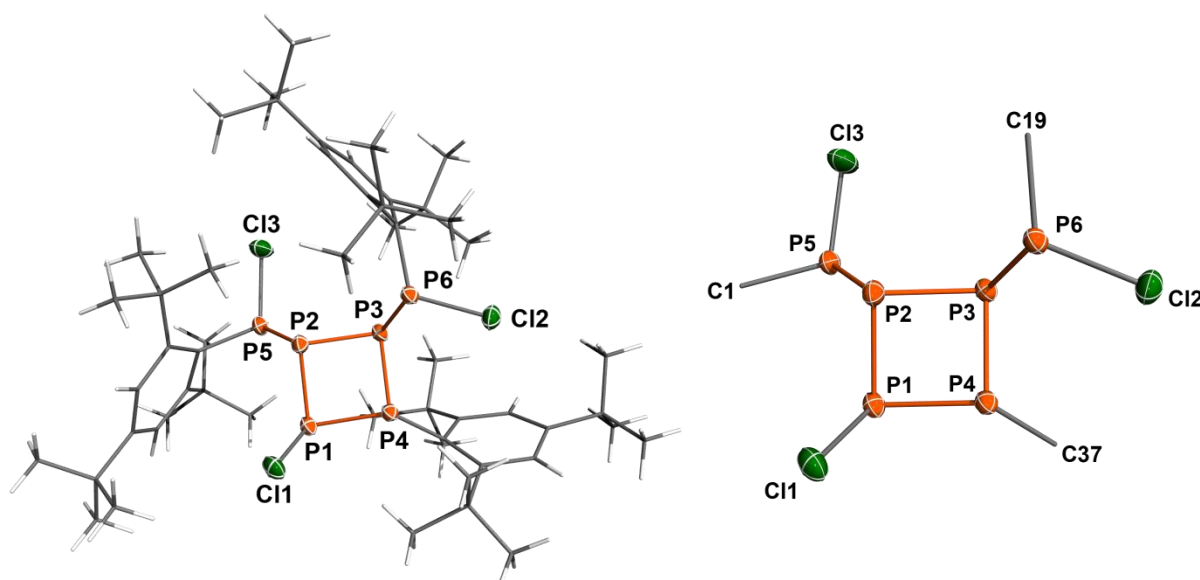


Abbildung 29. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **27**· CH_2Cl_2 im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt, das Lösemittelmolekül ist nicht dargestellt. Links: Vollständiges Molekül. Rechts: Ausschnitt ohne organische Reste, es sind nur die Bindungen zum jeweiligen *ipso*-C-Atom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°): P1–P2 2.225(1), P1–P4 2.239(1), P2–P3 2.239(1), P2–P5 2.229(1), P3–P4 2.220(1), P3–P6 2.237(1), P1–Cl1 2.093(1), P4–C37 1.848(3), P5–Cl3 2.094(1), P5–C1 1.849(3), P6–Cl2 2.104(1), P6–C19 1.855(3); P2–P1–P4 80.79(4), P1–P2–P3 87.36(5), P2–P3–P4 80.89(4), P3–P4–P1 87.50(4); P4–P1–P2–P3 35.30(4), P1–P2–P3–P4 –35.62(4), P5–P2–P3–P6 141.34(5), P2–P3–P4–P1 35.37(4), P3–P4–P1–P2 –35.64(4).

Alle P–P-, P–Cl- sowie P–C-Bindungslängen liegen wiederum im Bereich typischer Einfachbindungen. Die Struktur des P_4 -Rings ähnelt derer von **26** in Bezug auf die *Butterfly*-

Konformation mit einem Torsionswinkel von ca. 128° und Innenwinkeln zwischen 80° und 88° sowie der Anordnung der Substituenten in äquatorialer Position, wobei die Bindungswinkel zu den Phosphanylsubstituenten (ca. 92°) deutlich kleiner sind als jene zum Chlor oder Mes*-Rest (ca. 100° bzw. 110°). Dies ist vermutlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen, da eine NBO-Analyse keine Unterschiede in der Elektronenkonfiguration an den P-Atomen ergeben hat.

Wenngleich es im Falle von **27** ebenfalls nicht möglich war, die Substanz in guter Reinheit zu isolieren, konnten die Signale, welche auf **27** zurückzuführen sind, dennoch mithilfe der auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneten NMR-Daten im ^{31}P -NMR-Spektrum identifiziert werden. Somit kann zumindest zweifelsfrei belegt werden, dass **27** auch in Lösung vorliegt (vgl. Abbildung 30). Eine Übersicht der ^{31}P -NMR-Daten findet sich in Tabelle 7.

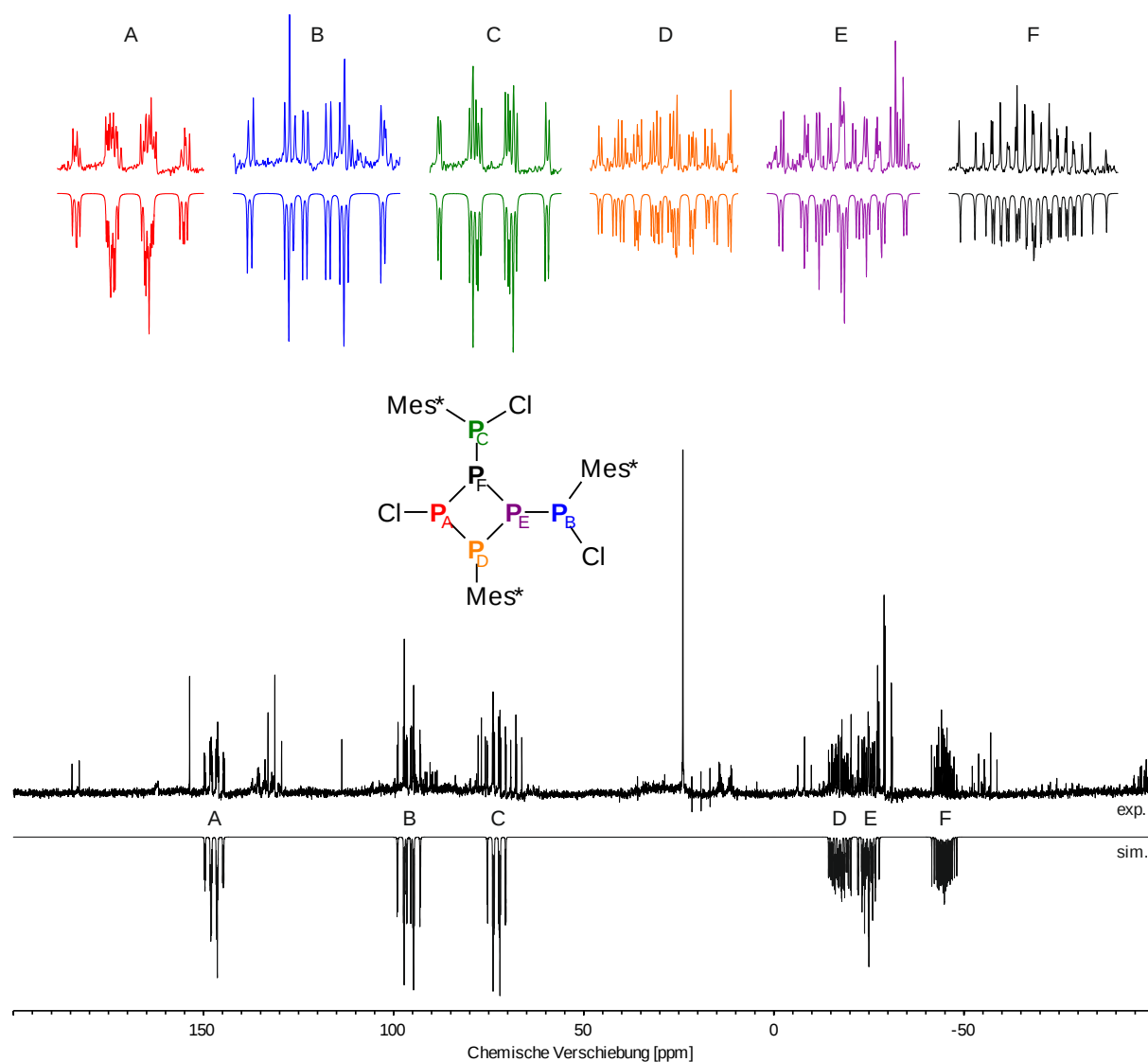


Abbildung 30: ^{31}P -NMR-Spektrum von verunreinigtem **27**. Mittels Spektrensimulation konnten alle Signale von **27** identifiziert und zugeordnet werden.

Tabelle 7: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von **27**. Berechnete Werte in Klammern (PBE1PBE/6-31G(d,p)).

X	δ [ppm]	J [Hz]				
		P_{A-X}	P_{B-X}	P_{C-X}	P_{D-X}	P_{E-X}
P_A	147.2 (144.9)	–	–	–	–	–
P_B	96.0 (67.5)	–24 (–26)	–	–	–	–
P_C	72.9 (52.2)	+193 (+151)	–0.5 (–14)	–	–	–
P_D	–17.4 (–51.9)	–210 (–170)	+303 (+191)	–19 (–30)	–	–
P_E	–24.9 (–48.7)	–16 (–5)	–205 (–144)	+221 (+103)	–120 (–73)	–
P_F	–44.8 (–54.5)	–185 (–152)	+225 (+183)	–174 (–114)	+80 (+60)	–140 (–97)

Diverse Versuche, das in Lösung beobachtete **4** zu kristallisieren, schlugen fehl. Es konnten lediglich wiederholt geringe Mengen von **26** und **27** erhalten werden. Dies brachte freilich die Frage auf, ob ein Gleichgewicht zwischen diesen formalen Trimeren von **3** im Festkörper und dem Dimer **4** in Lösung besteht. Da **27** jedoch auch in Lösung nachgewiesen werden konnte, ist ein Gleichgewicht eher auszuschließen. Wahrscheinlicher ist, dass sich **4** in Lösung langsam zu **26** und **27** umwandelt, was durch den Fakt untermauert wird, dass der Anteil an **4** im ^{31}P -NMR-Spektrum nach einigen Tagen deutlich zugunsten komplexer Signalgruppen abgenommen hatte, welche auf die Bildung von **26** und **27** sowie anderer, ähnlicher Systeme schließen lassen.

Hinsichtlich der Bildung der P_4 -Ringsysteme konnte herausgefunden werden, dass sich zunächst vergleichsweise selektiv ein diphosphanyl-substituiertes Diphosphen (**28**, vgl. Abbildung 31) bildet, welches formal als ein offenkettiges Konstitutionsisomer des *cyclo*-Tetraphosphans **4** aufgefasst werden kann. Die Anwesenheit einer solchen Diphosphen-Spezies könnte darüber hinaus ein Grund für die intensiv rot-orange Färbung der Reaktionslösung sein.

Bricht man die Reaktion von **15** mit PCl_3 und NEt_3 nach ca. zwölf Stunden ab, kann **28** im ^{31}P -NMR-Spektrum anhand von vier Signalen mit einer dreifachen Dublettaufspaltung identifiziert werden. Zu diesem Zeitpunkt ist jedoch das Edukt **15** noch nicht vollständig abreagiert; es liegt etwa ein 1:1-Gemisch der beiden Substanzen vor. Außerdem deuten einige weitere Signale höherer Ordnung bereits auf die Bildung von asymmetrisch substituierten

P₄-Ringen hin, wobei es sich hier um die gleichen Signale handelt, welche auch nach 24 Stunden Reaktionszeit neben dem A₂X₂-System von **4** beobachtet wurden. Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Bildung von **4** nach zwölf Stunden noch nicht zu beobachten ist. Interessanterweise konnten im ³¹P-NMR-Spektrum nach vollständigem Ablauf der Reaktion (24 Stunden) keine Hinweise mehr auf die Anwesenheit von **28** gefunden werden.

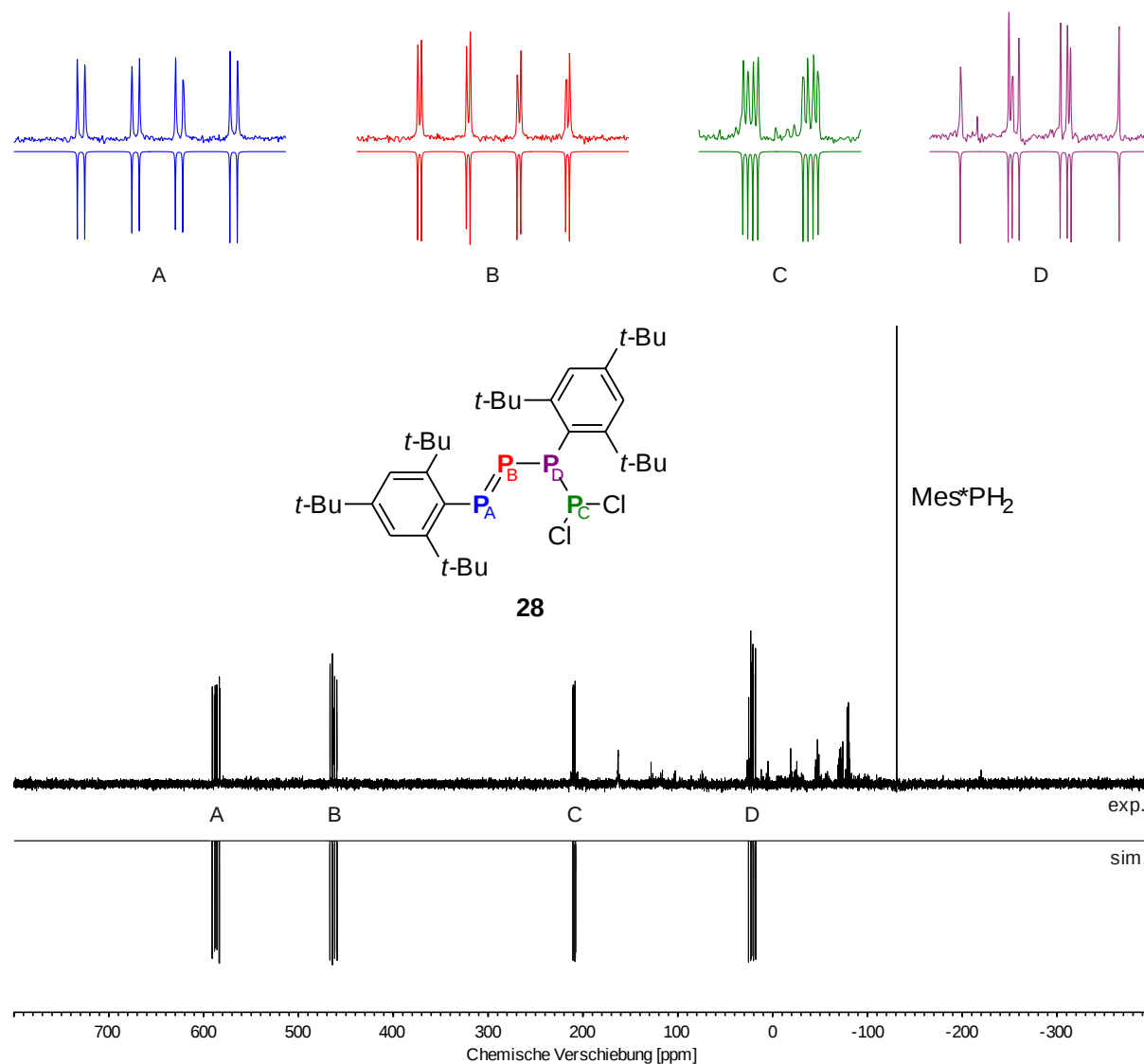


Abbildung 31. ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von **15** mit PCl₃ und NEt₃ nach 12 h Reaktionszeit. Das Intermediat **28** konnte durch DFT-Berechnungen identifiziert werden. Das simulierte ³¹P-NMR-Spektrum ist dargestellt.

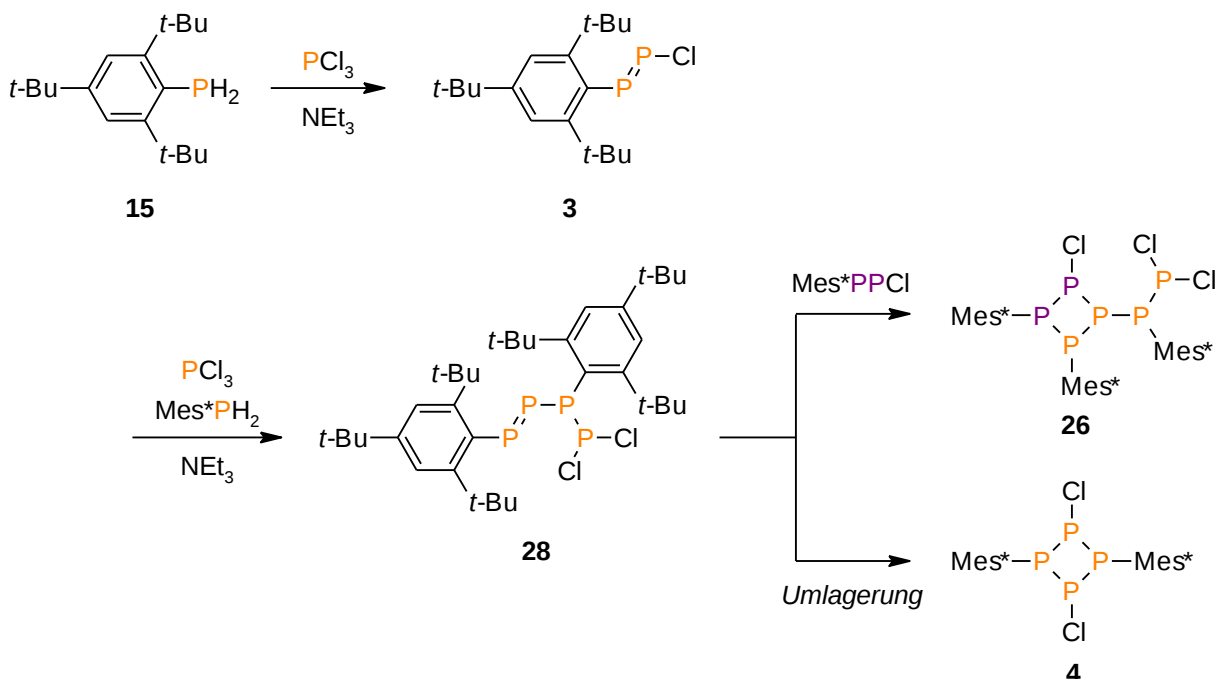
Eine Isolation von **28** war bisher nicht möglich. Die experimentellen ³¹P-NMR-Signale konnten jedoch anhand der berechneten ³¹P-NMR-Verschiebungen und ³¹P-³¹P-Kopplungskonstanten mit großer Sicherheit identifiziert und zugeordnet werden. Eine Übersicht der experimentellen und berechneten ³¹P-NMR-Daten findet sich in Tabelle 8.

Tabelle 8: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von **28**. Berechnete Werte in Klammern (PBE1PBE/6-31G(d,p)).

X	δ [ppm]	J [Hz]		
		$P_A\text{-X}$	$P_B\text{-X}$	$P_C\text{-X}$
P_A	587.0 (605.1)	–	–	–
P_B	463.2 (468.5)	–578 (–507)	–	–
P_C	209.5 (163.9)	+44 (+79)	+22 (+1)	–
P_D	21.7 (7.41)	+322 (+194)	–283 (–243)	–261 (–439)

Die Bildung von **28** belegt, dass tatsächlich Spezies mit P–P-Doppelbindungen *in situ* generiert werden. Es ist vorstellbar, dass durch die Reaktion von **15** mit PCl_3 in der Tat zunächst **3** entsteht, welches dann jedoch nicht dimerisiert, sondern mit einem zweiten Äquivalent von **15** zu $\text{Mes}^*\text{-P=P-P(H)Mes}^*$ reagiert. Letzteres kann erneut unter formaler HCl-Eliminierung mit dem überschüssigen PCl_3 reagieren, was zur Bildung von **28** führt.

Darüber hinaus kann durch die intermediäre Bildung von **28** die Entstehung von **26** im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zwischen **28** und **3** rationalisiert werden. Die Generierung von **4** hingegen könnte auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen sein (vgl. Schema 24).



Schema 24. Möglicher Reaktionsweg der Reaktion von **15** mit einem Überschuss von PCl_3 in Gegenwart von NEt_3 .

2.2.5 Weitere Reaktionen von Mes*PH₂ (**15**) mit PCl₃

Um die Synthese von **4** möglicherweise etwas selektiver zu gestalten, wurde versucht, **15** mit PCl₃ in Gegenwart der sterisch anspruchsvolleren Base DBU umzusetzen. Ein ¹H-gekoppeltes ³¹P-NMR-Spektrum bestätigte nach einem Tag Reaktionszeit erwartungsgemäß die Bildung von Mes*P(H)PCl₂ (**29**), welches sich als Precursor für die Darstellung von **4** eignen würde, jedoch lief die Reaktion nur sehr langsam ab und es war noch ein großer Anteil des Edukts **15** vorhanden. Die Reaktionslösung wurde demnach mehrere Tage auf 50 °C erwärmt, jedoch konnte selbst nach dieser Zeit noch immer kein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Zudem hatten sich diverse Nebenprodukte gebildet, welche allerdings nicht identifiziert werden konnten.

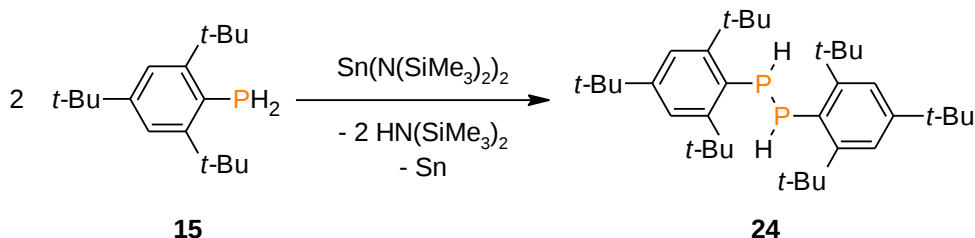
Dies brachte die Überlegung auf, **29** durch Lithiierung von **15** und anschließende Reaktion mit PCl₃ darzustellen. Unabhängig davon, ob PCl₃ in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuss eingesetzt wurde, konnte im ³¹P-NMR-Spektrum jedoch kein Anhaltspunkt für die Bildung von **29** gefunden werden; es wurde jeweils ein Produktgemisch gleicher Zusammensetzung erhalten. Unter anderem kann anhand eines intensiven Signals bei -64.1 ppm auf die Bildung von Mes*P(H)P(H)Mes* (**24**) geschlossen werden. Außerdem konnte aus der Reaktionslösung (Mes*PH)₃P (**30**) kristallisiert werden, welches bereits zuvor als Nebenprodukt der Reaktion von (verunreinigtem) Mes*PPN(SiMe₃)₂ (**22**) mit HOTf isoliert wurde.^[9] Eine gezielte Synthese für **30** unter stöchiometrischem Einsatz von **15** und PCl₃ war nur in geringen Ausbeuten möglich.

2.2.6 Darstellung und Charakterisierung von Mes*P(H)P(H)Mes* (**24**)

Da die Reaktion von Lithiumphosphiden mit PCl₃ nicht zum gewünschten Ergebnis geführt hatte, wurde über die Möglichkeit nachgedacht, Zinnphosphide als milderes Reagens einzusetzen. Die homologen *cyclo*-Distannadiazane können beispielsweise eingesetzt werden, um durch Reaktion mit SbCl₃ bzw. BiCl₃ selektiv *cyclo*-Distibadiazane und *cyclo*-Dibismadiazane herzustellen.^[45] Es stellte sich demnach die Frage, ob dieses Reaktionsverhalten auf *cyclo*-Distannadiphosphane übertragen werden könne.

Das Ar^{Dipp}-substituierte *cyclo*-Distannadiphosphan [Sn(μ -PAr^{Dipp})]₂ ist bereits literaturbekannt und kann durch Umsetzung von Ar^{Dipp}PH₂ mit Sn(N(SiMe₃)₂)₂ (**31**) in der Schmelze hergestellt werden.^[46] Dieses Verfahren wurde nun auf Mes*PH₂ (**15**) angewendet. Hierbei

entsteht jedoch nicht $[\text{Sn}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$, sondern es findet eine reduktive Eliminierung des Zinns statt, sodass $\text{Mes}^*\text{P(H)P(H)Mes}$ (**24**) sowie in geringeren Mengen auch $\text{Mes}^*\text{PPMes}^*$ (**11**) erhalten wird.



Schema 25. Die Reaktion von Mes^*PH_2 (**15**) führt unter reduktiver Eliminierung des Zinns zum Diphosphan **24**.

Wenngleich nur kleine Kristalle mäßiger Qualität erhalten werden konnten, war es dennoch möglich, mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse einen Strukturbeweis für **24** zu erbringen. **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur des Moleküls ähnelt dabei jener von **23**; die Mes^* -Substituenten ordnen sich ebenfalls mit einem Diederwinkel von etwa 100° zueinander an, sodass jeweils eine der *ortho-tert*-Butylgruppen über dem Zentrum des jeweils anderen Aromaten steht. Dies führt wie bei **23** zu einer ekliptischen Konformation der Protonen am Phosphor.

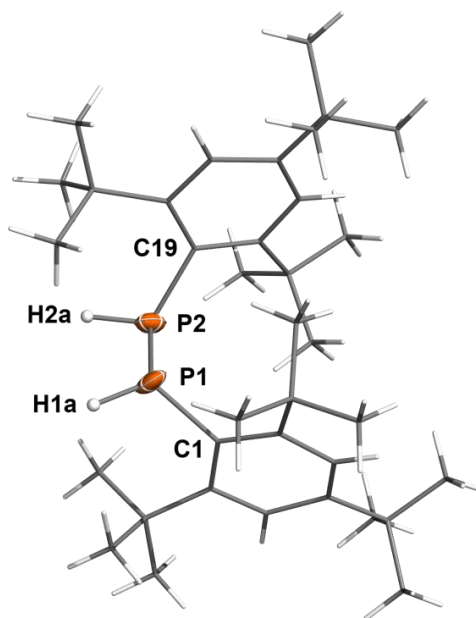


Abbildung 32. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **24** im Kristall. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Organische Reste sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel ($^\circ$) und Diederwinkel ($^\circ$): P1–P2 2.248(2), P1–H1a 1.32(7), P1–C1 1.854(5), P2–H2a 1.33(8), P2–C19 1.852(5); C1–P1–P2 102.4(2), P1–P2–C19 103.3(2), P2–P1–H1a 117(3), P1–P2–H2a 97(4); C1–P1–P2–C19 $-100.5(3)$, H1a–P1–P2–H2a 11(5).

Eine Betrachtung der Restelektronendichten lässt vermuten, dass eines der P-Atome partiell in eine C–H-Bindung einer *ortho-tert*-Butylgruppe insertiert ist und somit ein Phosphaindan bildet. Aufgrund der kleinen Kristallgröße und der damit verbundenen geringen Anzahl an Reflexen war die Verfeinerung dieser partiellen Substitution jedoch nicht stabil, sodass keine exakten Aussagen über den Anteil getroffen werden können.

Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum kann **24** durch ein Singulett bei -64.1 ppm identifiziert werden. Dies stimmt gut mit zuvor berichteten Daten überein.^[30] Darüber hinaus sind einige Dubletts geringer Intensität zu erkennen, welche einen Hinweis auf die oben beschriebene partielle Substitution von **24** durch ein Phosphanylphosphaindan im Kristall geben könnten (ca. 4 %). Das Vorhandensein von zwei Paaren von Dubletts mit ähnlichen Kopplungskonstanten lässt auf verschiedene Diastereomere schließen.

Im RAMAN-Spektrum sind deutlich die symmetrische und asymmetrische P–H-Valenzschwingungsbande bei 2363 cm^{-1} bzw. 2413 cm^{-1} zu erkennen. Darüber hinaus werden die typische Bande der symmetrischen Ringschwingung bei 1588 cm^{-1} sowie die Banden der P–H-Deformationsschwingungen bei 819 cm^{-1} (überlagert von C–C-Deformation) und 634 cm^{-1} beobachtet.

2.3 Zusammenfassung und Perspektiven

Wenngleich es bisher nicht möglich war, einen Zugang zum Diphosphadiazoniumkation zu finden, konnte dennoch die Reaktivität von Diphosphenen bzw. Mes*-substituierten Phosphorverbindungen im Allgemeinen deutlich besser verstanden werden. Die theoretische Charakterisierung des Diphosphens Mes*PPN(*i*-Pr)₂ (**5**) hat z.B. gezeigt, dass die elektronische Stabilisierung der P–P-Doppelbindung durch Wechselwirkung mit dem LP am Stickstoff im Sinne einer Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung deutlich zur Stabilität des Moleküls beiträgt. Darüber hinaus konnte bei der Reaktion von **5** mit HCl das bisher unbekannte Dichlor-*cyclo*-Tetraphosphan **4** ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet und damit ein möglicher Precursor zur Darstellung des gewünschten Diphosphadiazoniumkations identifiziert werden.

Auf der Suche nach einer Synthese für **4** bzw. für das Diphosphadiazoniumkation konnten die GaCl₃-Addukte des Bicyclotetraphosphans **10** durch direkte P–P-Kupplungsreaktionen synthetisiert und charakterisiert werden. Betrachtet man deren Bildung in Zusammenhang mit anderen Reaktionen, bei denen die Bicyclotetraphosphate bisher gefunden wurden, so zeichnet sich deutlich ab, dass deren Generierung häufig zu beobachten ist, wenn formal die Bildung eines neutralen oder kationischen *cyclo*-Tetraphosphans vorstellbar wäre. Zumindest in einigen Fällen konnte die Bildung des Dichlor-*cyclo*-tetraphosphans **4** als Intermediat bestätigt werden. Umso interessanter erscheint daher die Isolierung einer solchen Spezies, um deren Reaktivität genauer untersuchen zu können.

Den vielversprechendsten Zugang zu **4** bot bisher die Reaktion von Mes*PH₂ (**15**) mit PCl₃ in Gegenwart von NEt₃. Wenngleich eine Isolierung von **4** bislang nicht möglich war, konnten dennoch andere P₄-Ringsysteme kristallisiert werden, welche vermuten lassen, dass das Monomer von **4**, Mes*PPCl (**3**), bei dieser Reaktion *in situ* generiert wird. Insbesondere konnte der Reaktionsverlauf durch ³¹P-NMR-spektroskopische und theoretische Methoden teilweise aufgeklärt werden. Nicht zuletzt ist die Bildung der Ringsysteme ein Indiz dafür, dass auch andere Reaktionen möglicherweise über ringförmige Intermediate ablaufen, was z.B. die häufiger beobachtete Bildung von Mes*PPMes* (**11**) im Sinne einer Retro-[2+2]-Cycloaddition verständlich macht.

Einen weiteren Zugang zu *cyclo*-Tetraphosphanen könnte die Reaktion von *cyclo*-Distannadiphosphanen mit PCl₃ bieten. Der Mes*-Substituent besitzt jedoch anscheinend

einen zu großen sterischen Anspruch, um das entsprechende $[\text{Sn}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ zu synthetisieren, weshalb in Zukunft auf die bekannten terphenyl-substituierten Systeme ausgewichen werden sollte. Dies gilt natürlich genauso für die Synthese der *cyclo*-Tetraphosphane durch baseninduzierte P–P-Kupplung, da sich der Ter-Substituent bereits mehrfach für die Stabilisierung ungewöhnlicher Ringsysteme bewährt hat. Zieht man einen Vergleich mit den bekannten N–P-Systemen und berücksichtigt den Fakt, dass Mes^*NPCl lediglich als Monomer bekannt ist, liegt die beobachtete Instabilität des *cyclo*-Tetraphosphans **4** möglicherweise tatsächlich darin begründet, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen **4** und dessen reaktivem Monomer **3** vorliegt.

Im Vergleich mit N–P-Systemen muss bei Verbindungen mit P–P-Bindungen zudem bedacht werden, dass eine Stabilisierung durch Delokalisation von π -Elektronen aufgrund des größeren Energieunterschieds zwischen *s*- und *p*-Orbitalen am Phosphor nur eingeschränkt möglich ist. Folglich sind Mehrfachbindungen zwischen zwei P-Atomen deutlich reaktiver (Doppelbindungsregel). Dies erklärt vor allem, warum häufig eine Vielzahl an Produkten erhalten wird. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob dieser „Nachteil“ durch andere sterisch anspruchsvolle Substituenten ausgeglichen werden kann.

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Experimente unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer trockenen Argonatmosphäre mithilfe der SCHLENK-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Glovebox unter Argonatmosphäre vorgenommen. Lösemittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösemittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und, wenn nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt sowie getrocknet. Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde entsprechend einer Literaturvorschrift^[47] gereinigt, erst über P_4O_{10} und dann über CaH_2 getrocknet sowie frisch destilliert und entgast. Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether (Et_2O) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *n*-Pentan sowie *n*-Hexan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme (Tetraglyme = $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe}$) getrocknet und frisch destilliert.

Alle Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel bezogen oder nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Details hierzu finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Verbindung	Herkunft	Reinigung
PCl_3	Merck (zur Synthese)	Trocknen über P_4O_{10} , Destillation, Entgasen
Me_3SiCl	Merck (99%)	Trocknen über CaH_2 , Destillation, Entgasen
DBU	Merck (zur Synthese)	Destillation
HOTf	Merck (zur Synthese)	Destillation
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$	synthetisiert ^[48]	Umkondensation
$(i\text{-Pr})_2\text{NPCl}_2$	synthetisiert ^[49]	Umkondensation

Tabelle 9: Fortsetzung.

Verbindung	Herkunft	Reinigung
Cp*H	synthetisiert ^[50]	thermische Destillation bei 0.1 mbar
LiN(SiMe ₃) ₂	synthetisiert ^[51]	Feststoffdestillation
Ph ₃ CN ₃	synthetisiert ^[52]	–
SnCl ₂	Acros	Sublimation
LiAlH ₄	AlfaAesar (97%)	–
<i>n</i> -Butyllithium	Acros (2.5 mol/L in Hexan)	–

3.2 Analysenmethoden

3.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (AlfaAesar) bei Raumtemperatur ausgewählt und für die Messung auf 173(2) K abgekühlt. Die Messungen erfolgten auf einem *Bruker Apex Kappa II-CCD*-Diffraktometer oder *Bruker-Nonius Apex X8-CCD*-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[53] gelöst und anschließend durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (*SHELXS-97*).^[54] Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[55] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. An Phosphor gebundene Wasserstoffatome wurden, wenn möglich, isotrop frei verfeinert, alle übrigen Wasserstoffatome wurden rechnerisch in die Verfeinerungen eingefügt.

Fehlgeordnete Moleküle bzw. Gruppen wurden in mehrere Lagen gesplittet und die Besetzung der jeweiligen Lagen frei verfeinert. Stark fehlegordnete Lösemittelmoleküle in **10a**·GaCl₃·½*n*-Hexan, **10b**·GaCl₃·1.5CH₂Cl₂ sowie **27**·CH₂Cl₂ wurden mithilfe von *Platon/SQUEEZE*^[56] aus dem Modell entfernt, jedoch in die empirische Summenformel inkludiert. Detaillierte kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) aller Datensätze sind in Anhang 4.1 ab Seite 87 zusammengefasst.

3.2.2 NMR-Spektroskopie

¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurden auf *Bruker*-Geräten der Modellreihen *AVANCE 250* (250 MHz), *AVANCE 300* (300 MHz) oder *AVANCE 500* (500 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend der Verschiebung zu tiefem Feld relativ zum Standard. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte intern anhand des deuterierten Lösemittels (¹³C: CD₂Cl₂, δ_{Ref} = 54.0 ppm; C₆D₆, δ_{Ref} = 128.39 ppm) oder anhand protischer Spezies im deuterierten Lösemittel (¹H: CHDCl₂, δ_{Ref} = 5.31 ppm; C₆HD₅, δ_{Ref} = 7.16 ppm) bzw. extern (³¹P: 85%ige H₃PO₄, δ_{Ref} = 0 ppm; ²⁹Si: SiMe₄, δ_{Ref} = 0 ppm; ¹¹⁹Sn: SnMe₄, δ_{Ref} = 0 ppm). Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, sofern nicht anders vermerkt. Das Vorzeichen

für $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten ist negativ;^[57] die Vorzeichen aller anderen $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten ($n = 2, 3, \dots$) wurden, sofern möglich, durch theoretische Rechenmethoden oder Spektrensimulation bestimmt. Andernfalls sind lediglich die absoluten Beträge angegeben. Relative Konzentrationsverhältnisse in Produktgemischen wurden anhand der integrierten ^{31}P -NMR-Spektren bestimmt, wobei die Genauigkeit für gleiche Koordinationsumgebungen mit etwa $\pm 10\%$ und für unterschiedliche Koordinationsumgebungen mit etwa $\pm 20\%$ abgeschätzt wird.^[58] CD_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} getrocknet, frisch destilliert und entgast. C_6D_6 wurde über Na getrocknet und frisch destilliert.

3.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Infrarotspektren wurden auf einem *Nicolet 380 FT-IR* Spektrometer mit *Smart Orbit* ATR-Einheit bei Raumtemperatur gemessen.

Für die Aufnahme der RAMAN-Spektren wurde ein *LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON* RAMAN-Spektrometer verwendet, welches mit einem *Olympus BX41* Mikroskop mit variablen Objektiven (*Olympus MPlan* 10x/0.25, 50x/0.75, 100x/0.90 und *LMPlanFL N* 50x/0.50) ausgestattet ist. Zur Anregung wurde ein Infrarot-Laser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, luftgekühlter HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 75 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 25 mW, luftgekühlter Ar-Laser) verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt.

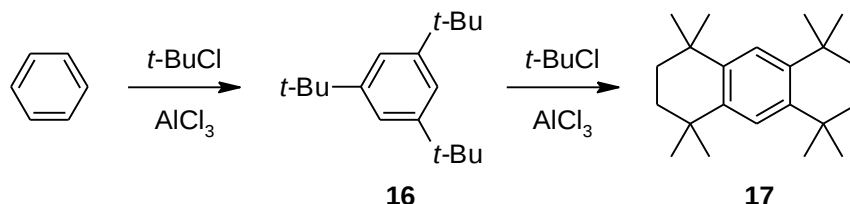
3.2.4 Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung

Die Elementaranalysen wurden mithilfe eines C/H/N/S-Analysators des Typs *Flash EA 1112* von *Thermoquest* durchgeführt.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem *EZ-Melt* der Firma *Stanford Research Systems* bei einer Heizrate von $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bestimmt. Es werden die Klärpunkte angegeben.

3.3 Synthesen und analytische Daten

3.3.1 Darstellung von Mes^{*}H (**16**) und Ar^oH (**17**)



Die Synthese erfolgt entsprechend einer modifizierten Literaturvorschrift.^[23] Zu einer Lösung von 80 mL (0.90 mol) Benzol in 1 L (9.2 mol) *tert*-Butylchlorid werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 61.8 g (0.46 mol) AlCl_3 portionsweise über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 15 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Bei dieser Temperatur wird weiter gerührt, bis die Gasentwicklung deutlich abnimmt (ca. 4.5 h). Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss auf 1 L Eiswasser gegeben, gut durchmischt und mit ca. 1 L CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nochmals mit Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und mit 4 mol/L Natronlauge sowie zweimal mit Wasser gewaschen. Das Lösemittel wird erneut abrotiert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus *n*-Hexan umkristallisiert, woraufhin 30 g von **17** in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Schmelzpunkt: $215\text{ }^{\circ}\text{C}$. **¹H-NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.30$ (m, 8 H, CH_2), 1.33 (s, 24 H, Me), 7.26 (s, 2 H, arom.). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 20 s): $\tilde{\nu} = 3043$ (3), 2966 (9), 2927 (9), 2886 (6), 2863 (5), 2760 (1), 2708 (1), 1617 (2), 1603 (1), 1550 (1), 1461 (4), 1450 (4), 1388 (1), 1356 (1), 1310 (2), 1267 (1), 1243 (1), 1224 (2), 1205 (3), 1184 (4), 1109 (2), 1054 (1), 1026 (1), 973 (1), 936 (3), 898 (4), 890 (4), 834 (4), 740 (1), 705 (10), 673 (1), 562 (1), 522 (4), 484 (1), 469 (1), 420 (1), 377 (1), 346 (1), 294 (5).

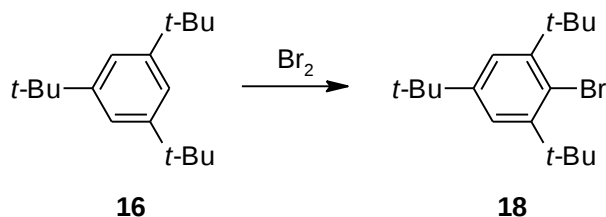
Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **17** können aus gesättigter, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ warmer *n*-Hexan-Lösung durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert werden.

Das nach dem Abfiltrieren des zuvor genannten Feststoffes zurückbleibende Öl wird mehrfach im Hochvakuum bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkondensiert. Hierbei wird **16** als (verunreinigte)

kristalline Substanz in der Vorlage erhalten. Umkristallisieren aus MeOH ergibt 35 g von **16** in guter Reinheit.

Schmelzpunkt: 74 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 87.73 (87.47), H 12.27 (12.06). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.31 (s, 27 H, *t*-Bu), 7.24 (s, 3 H, arom.). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2961 (s), 2900 (m), 2864 (m), 2742 (w), 2712 (w), 1780 (w), 1761 (w), 1596 (m), 1531 (w), 1473 (m), 1447 (m), 1428 (m), 1360 (s), 1248 (s), 1202 (w), 1022 (w), 935 (w), 899 (m), 872 (s), 714 (s), 535 (w). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 20 s): $\tilde{\nu}$ = 3103 (1), 3081 (1), 2969 (8), 2929 (7), 2905 (8), 2868 (5), 2778 (2), 2713 (2), 1602 (1), 1470 (2), 1450 (2), 1397 (1), 1311 (1), 1252 (1), 1208 (2), 1146 (1), 1033 (1), 1007 (6), 938 (2), 929 (2), 895 (1), 829 (10), 769 (1), 646 (1), 566 (5), 540 (1), 462 (1), 383 (1), 301 (1), 261 (3).

3.3.2 Darstellung von Mes*Br (**18**)

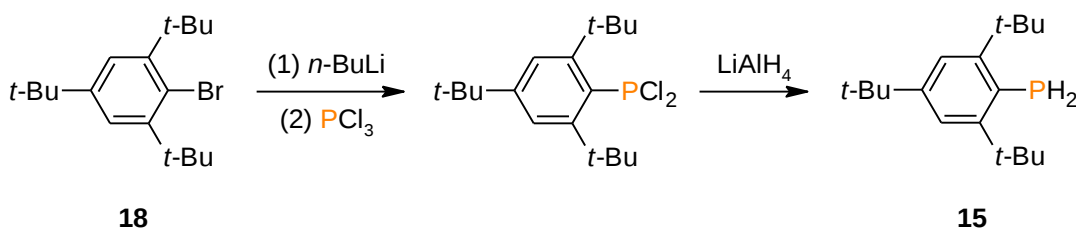


Die Synthese erfolgt entsprechend einer modifizierten Literaturvorschrift.^[23] Eine Suspension von 25.1 g (101 mmol) Mes*H in 200 mL Me₃PO₄ wird unter Rühren auf 80 °C erwärmt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Nun wird eine Lösung von 30 g (187 mmol) Br₂ in 100 mL (MeO)₃PO über einen Zeitraum von 1.5 h zugetropft. Die Lösung wird anschließend bei 80 °C ca. 30 h lang gerührt, wobei das Produkt bereits auskristallisiert. Der Fortschritt der Reaktion wird per DC verfolgt (ggf. zusätzliches Br₂ zugeben). Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt, wobei das Produkt praktisch quantitativ in hoher Reinheit auskristallisiert. Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt im Hochvakuum bei ca. 60 °C getrocknet, wobei restliches Lösemittel über ein Krümmrohr abkondensiert wird. Ausbeute: 23.61 g (72.5 mmol, 72 %).

Schmelzpunkt: 174 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 66.45 (66.94), H 8.98 (9.11). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.30 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.56 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu) 7.40 (s, 2 H, *m*-H). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3009 (w), 2957 (s), 2926 (m), 2897 (m), 2868 (m), 2743 (w), 2713 (w), 1764 (w), 1590 (w), 1562 (w), 1535 (w), 1474 (w), 1462 (m), 1395 (m), 1362 (s), 1284 (w), 1263 (m), 1214 (m), 1196 (m), 1155

(w), 1138 (w), 1054 (w), 1011 (s), 926 (w), 877 (s), 770 (w), 739 (m), 714 (w), 647 (w), 579 (w), 545 (w). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 40 s): $\tilde{\nu}$ = 3005 (2), 2951 (6), 2918 (5), 2900 (6), 2877 (3), 2771 (1), 2702 (1), 1582 (4), 1451 (5), 1440 (5), 1383 (4), 1352 (2), 1276 (3), 1233 (3), 1187 (4), 1169 (3), 1149 (2), 1128 (5), 1017 (2), 1003 (4), 993 (1), 917 (5), 894 (2), 814 (10), 761 (1), 740 (1), 639 (1), 623 (1), 557 (7), 473 (3), 394 (3), 324 (3), 294 (2).

3.3.3 Darstellung von Mes*PH₂ (15)



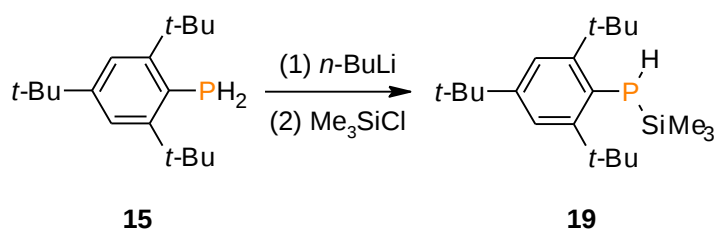
Die Synthese erfolgt entsprechend einer modifizierten Literaturvorschrift.^[25] Zu einer Lösung von 19.52 g (60 mmol) Mes*Br in 200 mL THF werden bei –80 °C unter Rühren 29 mL (73 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Die farblose Lösung wird eine Stunde bei –80 °C gerührt, woraufhin eine Lösung von 16.48 g (120 mmol) PCl₃ in 10 mL THF über einen Zeitraum von 10 min zugetropft wird. Die Reaktionslösung verfärbt sich hierbei gelb. Im Anschluss wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, dann 10 min unter Rückfluss gekocht, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 250 mL *n*-Pentan zugegeben, wobei noch mehr weißer Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird mit 100 mL Eiswasser gewaschen, die klare organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ ca. 20 min getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des MgSO₄ wird das Lösemittel im Vakuum abgezogen, wobei Mes*PCl₂ auskristallisiert.

Das Mes*PCl₂ wird in 120 mL Et₂O gelöst und bei –80 °C zu einer gerührten Suspension von 2.93 g (77 mmol) LiAlH₄ in 120 mL THF über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und dann für eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird langsam auf –20 °C abgekühlt und vorsichtig (anfangs tropfenweise!) mit ca. 100 mL 1 mol/L wässriger HCl gequenchet. Die leicht gelbliche, klare organische Phase wird abgetrennt und über MgSO₄ für ca. 20 min getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des MgSO₄ wird das Lösemittel im Vakuum abgezogen, wobei das Rohprodukt in Form farbloser Kristalle auskristallisiert. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol in der Siedehitze. Es werden farblose Nadeln erhalten,

welche abfiltriert und mit wenig kaltem Ethanol nachgewaschen werden. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 11.36 g (41 mmol, 68%).

Schmelzpunkt: 175 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 77.65 (77.71), H 11.22 (11.07). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -130.9$ (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.55 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 4.20 (d, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 210$ Hz, 2 H, PH_2), 7.41 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.5$ Hz, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 31.6$ (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.2$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.3 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.6 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 2.8$ Hz, *m*-C), 149.6 (s, *p*-C), 154.7 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.2$ Hz, *o*-C), *ipso*-C nicht beobachtet. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3102$ (w), 2958 (s), 2904 (m), 2868 (m), 2743 (w), 2711 (w), 2350 (w), 2283 (w), 1765 (w), 1597 (m), 1547 (w), 1533 (w), 1473 (m), 1461 (m), 1410 (m), 1394 (m), 1361 (s), 1283 (w), 1238 (m), 1213 (m), 1189 (m), 1128 (w), 1106 (m), 1027 (w), 924 (w), 746 (w), 731 (m), 715 (w), 646 (w), 614 (w), 596 (w), 584 (w), 549 (w). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 40 s): $\tilde{\nu} = 3110$ (1), 2965 (8), 2926 (7), 2904 (8), 2878 (4), 2780 (1), 2708 (1), 2408 (2), 2351 (2), 2285 (3), 1600 (8), 1462 (6), 1449 (7), 1396 (4), 1363 (4), 1285 (5), 1243 (5), 1204 (6), 1193 (6), 1178 (4), 1163 (4), 1130 (6), 1110 (3), 1048 (6), 1028 (3), 925 (8), 907 (3), 889 (2), 821 (10), 774 (2), 746 (3), 732 (5), 639 (2), 597 (2), 569 (10), 491 (3), 410 (5), 335 (4), 313 (4), 271 (10), 248 (8).

3.3.4 Darstellung von Mes*P(H)SiMe₃ (19)

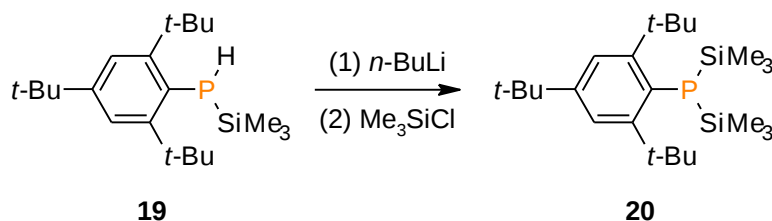


Zu einer Lösung von 2.784 g (10 mmol) Mes*PH₂ in 30 mL THF werden bei –80 °C unter Rühren 4.8 mL (12 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Die schwach gelbliche Suspension wird eine Stunde bei –80 °C gerührt, woraufhin eine Lösung von 1.328 g (12 mmol) Me₃SiCl in 2 mL *n*-Hexan über einen Zeitraum von 5 min zugetropft wird. Anschließend wird die klare orangefarbene Lösung über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösemittel im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Der feste Rückstand wird abfiltriert und wenigstens einmal mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und in eine Kugelrohrdestille überführt. Das

Produkt geht bei 100 °C und 10^{-3} mbar als zähes farbloses Öl über. Übrige Fraktionen werden verworfen. Ausbeute: 2.377 g (6.8 mmol, 68%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -128.8$ (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = -0.07$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 3.6$ Hz, 9 H, SiMe_3), 1.27 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.54 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 4.19 (d, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 216$ Hz, 1 H, PH) 7.41 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.5$ Hz, 2 H, *m*-H).

3.3.5 Darstellung von Mes*P(SiMe₃)₂ (20)



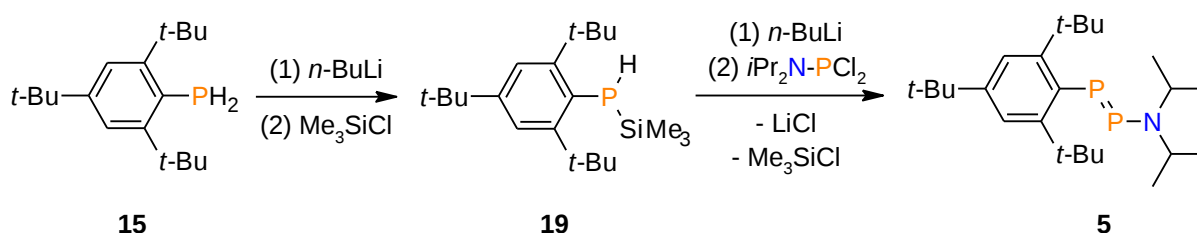
Zu einer Lösung von 2.646 g (5.8 mmol) Mes*PHSiMe₃ in 50 mL THF werden bei 0 °C unter Rühren 2.80 mL (7.0 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 5 min zugetropft. Die rote Lösung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss auf 0 °C abgekühlt, woraufhin 0.760 g (7.0 mmol) Me₃SiCl über einen Zeitraum von 5 min zugetropft werden. Die nunmehr fahl gelbliche Lösung wird erneut 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösemittel abgezogen und der feste Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Der Feststoff wird abfiltriert und mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Nach Einengen des Filtrats werden farblose Kristalle erhalten. Der Überstand wird abgenommen und erneut eingeeengt, woraus eine zweite Kristallfraktion gewonnen wird. Ausbeute: 2.207 g (5.2 mmol, 90%).

Schmelzpunkt: 93 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 68.18 (68.26), H 11.21 (10.58). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 142.6$ (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 0.15$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 6.23$ Hz, 18 H, SiMe_3), 1.26 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.60 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 7.32 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.83$ Hz, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 2.8$ (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 17.6$ Hz, SiMe_3), 31.6 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.1 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 5.5$ Hz, *o*-C(CH₃)₃), 35.2 (s, *p*-C(CH₃)₃), 39.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3.3$ Hz, *o*-C(CH₃)₃), 121.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz, *m*-C), 127.8 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 24.2$ Hz, *ipso*-C), 149.5 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 2.8$ Hz, *p*-C), 159.2 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 9.4$ Hz, *o*-C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3004$ (w), 2953 (s), 2903 (m), 2869 (m), 1590 (m), 1535 (w), 1519 (w), 1469 (m), 1453 (w), 1388 (m), 1354 (m), 1284 (w), 1244 (s), 1211 (m), 1179 (w), 1126 (w), 1028 (w), 923 (w), 903 (w), 873 (m), 854 (s), 826 (vs), 746 (s), 714 (m), 681 (s), 648 (m), 623 (s), 596 (m), 577 (m), 543 (w). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 50 s): $\tilde{\nu} = 2971$ (5), 2906 (8), 1604 (2), 1481

(2), 1458 (3), 1445 (2), 1298 (2), 1268 (2), 1253 (2), 1220 (2), 1197 (2), 1173 (1), 1141 (1), 1044 (1), 1031 (2), 960 (1), 947 (2), 941 (2), 918 (1), 894 (1), 838 (7), 789 (1), 771 (2), 757 (1), 706 (3), 696 (2), 647 (10), 611 (2), 592 (3), 579 (4), 521 (2), 497 (1), 444 (3), 425 (4), 399 (2), 364 (1), 340 (2), 300 (2), 266 (3).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus gesättigter *n*-Hexan-Lösung bei 5 °C kristallisiert werden.

3.3.6 Darstellung von Mes*PPN(*i*-Pr)₂ (5)

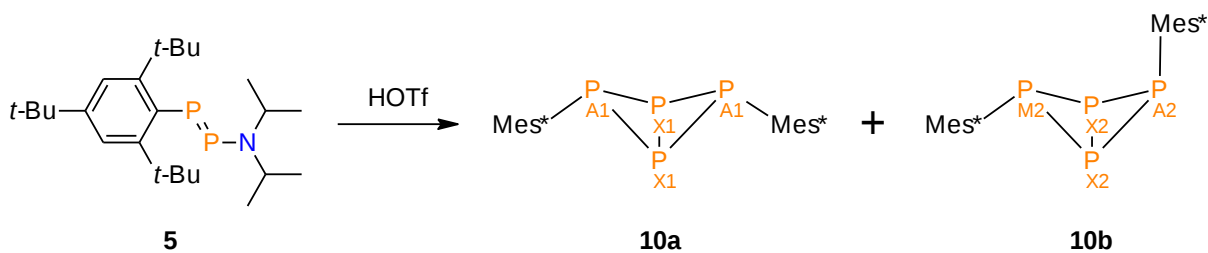


Zu einer Lösung von 2.342 g (8.4 mmol) Mes*PH₂ in 50 mL THF werden bei –80 °C unter Rühren 4.1 mL (10.2 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Die entstehende milchig-gelbe Suspension wird bei –80 °C für eine Stunde gerührt. Anschließend wird eine Lösung 0.940 g (8.6 mmol) Me₃SiCl in 9 mL THF bei –80 °C über einen Zeitraum von 10 min zugetropft, woraufhin eine klare orangefarbene Lösung erhalten wird, welche über 1.5 h auf Raumtemperatur erwärmt wird. Zu der Lösung werden bei Raumtemperatur 4.1 mL (10.2 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 10 min zugetropft, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildet. Nach weiteren 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf –80 °C abgekühlt und eine Lösung von 1.689 g (8.4 mmol) (*i*-Pr)₂NPCl₂ in 6 mL THF über einen Zeitraum von 15 min zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbt. Es wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Das Lösemittel wird infolge im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit 20 mL *n*-Hexan extrahiert. Die lösliche Phase wird abfiltriert und der Rückstand nochmals mit 15 mL *n*-Hexan gewaschen, woraufhin eine goldgelbes, klares Filtrat sowie ein weißer Rückstand erhalten werden. Das Filtrat wird auf ca. 10 mL eingengt und bei 5 °C über Nacht kristallisiert. Anschließend wird bei –20 °C nachkristallisiert, der Überstand abgenommen und die Kristalle bei –60 °C mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Der Überstand wird erneut eingengt, woraufhin eine 2. Fraktion auskristallisiert. Ausbeute: 1.742 g (4.3 mmol, 51%).

Schmelzpunkt: 125 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 70.73 (69.47), H 10.63 (9.86), N 3.44 (3.69). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 269.9$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -540$ Hz, 1 P, Mes*PPN(*i*-Pr) $_2$), 442.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -540$ Hz, 1 P, Mes*PPN(*i*-Pr) $_2$). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.26$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.61$ Hz, 12 H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.34 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.50 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 4.27 (m, 2 H, CH(CH $_3$) $_2$), 7.41 (s, 2 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 23.8$ (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 4.9$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 31.7 (s, *p*-C(CH $_3$) $_3$), 34.7 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.7$ Hz, *o*-C(CH $_3$) $_3$), 35.3 (s, *p*-C(CH $_3$) $_3$), 39.2 (s, *o*-C(CH $_3$) $_3$), 52.9 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 11.6$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 122.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 1.7$ Hz, *m*-C), 149.1 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 2.8$ Hz, *p*-C), 157.9 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz, *o*-C), *ipso*-C nicht beobachtet. **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2961$ (s), 2902 (m), 2865 (m), 1626 (w), 1591 (w), 1538 (w), 1478 (m), 1455 (m), 1388 (m), 1359 (s), 1310 (w), 1241 (w), 1211 (w), 1194 (m), 1168 (m), 1152 (m), 1117 (s), 1015 (w), 965 (s), 902 (w), 870 (m), 840 (m), 752 (m), 714 (w), 642 (m), 606 (w), 581 (w). **RAMAN** (532 nm, 4 Scans à 70 s): $\tilde{\nu} = 2968$ (2), 2930 (1), 2909 (1), 2875 (1), 1593 (1), 1457 (1), 1384 (1), 1360 (1), 1285 (1), 1199 (1), 1171 (1), 1127 (1), 1039 (1), 1017 (1), 967 (1), 929 (1), 873 (1), 853 (1), 823 (1), 754 (1), 651 (3), 606 (10), 568 (1), 520 (3), 441 (1), 423 (1), 342 (1), 250 (1).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus gesättigter *n*-Hexan-Lösung bei 5 °C kristallisiert werden.

3.3.7 Darstellung von Mes*P $_4$ Mes* (**10**)



In eine entgaste Lösung von 258 mg (0.63 mmol) Mes*PPN(*i*-Pr) $_2$ in 5 mL CH_2Cl_2 werden bei -196 °C im Hochvakuum 95 mg (0.63 mmol) HOTf einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand mit 5 mL *n*-Hexan extrahiert. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert. Aus dem klaren orangefarbenen Filtrat können bei 5 °C Kristalle des Produkts gezüchtet werden. Es bilden sich das *exo-exo*- (**10a**) sowie das *endo-exo*-Isomer (**10b**) in einem Verhältnis von 1:4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -273.1$ (t, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{A1}}, ^{31}\text{P}_{\text{X1}}) = -180$ Hz, 2 P, *exo-exo*, P_{X1}), -220.4 (dd, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{A2}}, ^{31}\text{P}_{\text{X2}}) = -234$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{M2}}, ^{31}\text{P}_{\text{X2}}) = -213$ Hz, 2 P, *endo-exo*, P_{X2}), -128.3 (t, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{A1}}, ^{31}\text{P}_{\text{X1}}) = -180$ Hz, 2 P, *exo-exo*, P_{A1}), -94.8 (td, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{M2}}, ^{31}\text{P}_{\text{X2}}) = -213$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{A2}}, ^{31}\text{P}_{\text{M2}}) = -27$ Hz, 1 P, *endo-exo*, P_{M2}), -54.7 (td, $^1J(^{31}\text{P}_{\text{A2}}, ^{31}\text{P}_{\text{X2}}) = -234$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_{\text{A2}}, ^{31}\text{P}_{\text{M2}}) = -27$ Hz, 1 P, *endo-exo*, P_{A2}). **^1H -NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.19$ (s, 36 H, *exo-exo*, *o-t-Bu*), 1.30 (s, 9 H, *endo-exo*, *p-t-Bu*), 1.45 (s, 18 H, *exo-exo*, *p-t-Bu*), 1.48 (s, 18 H, *endo-exo*, *o-t-Bu*), 1.63 (s, 9 H, *endo-exo*, *p-t-Bu*), 1.66 (s, 18 H, *endo-exo*, *o-t-Bu*), 7.02 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 1.1$ Hz, 2 H, *endo-exo*, *m-H*), 7.05 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.3$ Hz, 2 H, *endo-exo*, *m-H*), 7.06 (m, 4 H, *exo-exo*, *m-H*).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können direkt aus dem oben beschriebenen Filtrat gewonnen werden.

3.3.8 HCl-Lösung in Et_2O

In einer mit Schutzgas gefüllten Gasentwicklungsapparatur werden ca. 15 g NaCl tropfenweise mit insgesamt ca. 30 mL reiner Schwefelsäure versetzt. Das entstehende HCl-Gas wird bei 0 °C langsam in ca. 80 mL trockenen Diethylether unter Rühren eingeleitet, bis die Schwefelsäure verbraucht und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist.

Die Bestimmung des Gehalts erfolgt volumetrisch durch Titration. Hierzu wird ein Aliquot (z.B. 1 mL) der Etherlösung vorsichtig unter Rühren in 200 mL destilliertes Wasser eingespritzt. Anschließend wird mit 0.1 mol/L Natronlauge gegen einen geeigneten Indikator (z.B. Tashiro) titriert.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.15$ (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 6 H, CH_3), 3.43 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 4 H, CH_2), 6.92 (s, HCl).

3.3.9 Reaktion von Mes*PPN(*i*-Pr) $_2$ (**5**) mit HCl

Zu einer Lösung von 82 mg (0.2 mmol) Mes*PPN(*i*-Pr) $_2$ in 3 mL CH_2Cl_2 werden bei -80 °C unter Rühren 0.22 mL (0.22 mmol) einer 1.0 mol/L HCl-Lösung in Et_2O zügig zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -220.4$ (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 233$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 213$ Hz, **10b**), -111 (m), -92 (m), -54.8 (td, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 233$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 29$ Hz, **10b**), -8.1 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 217$ Hz, $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$), 10 (m), 23.8 (s), 77 (m), 131.1 (t,

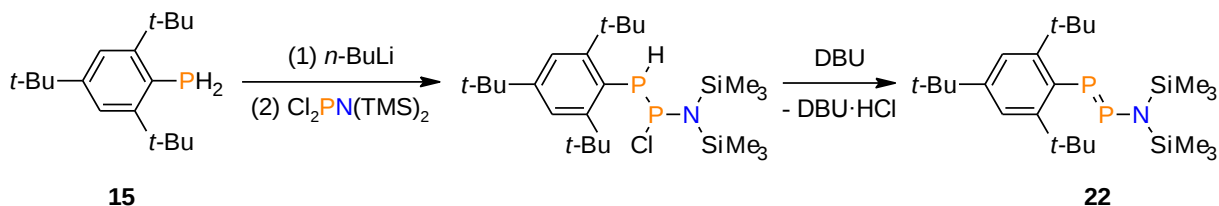
$^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 217 \text{ Hz}$, $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$, 156.9 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 570 \text{ Hz}$), 270.2 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 540 \text{ Hz}$, $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$, 344.5 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 570 \text{ Hz}$), 442.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 540 \text{ Hz}$, $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$, 489.2 (s, $\text{Mes}^*\text{PPMes}^*$).

3.3.10 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$ (5) mit zwei Äquivalenten HOTf

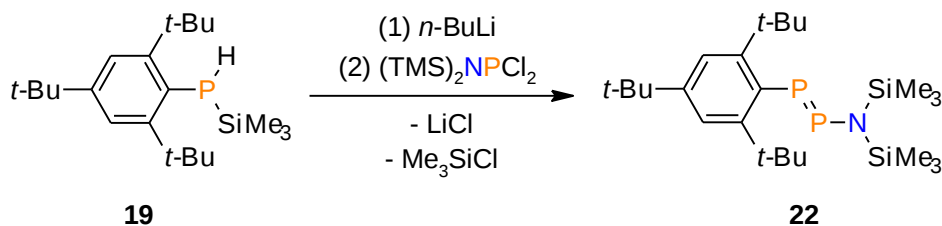
In eine Lösung von 183 mg (0.45 mmol) $\text{Mes}^*\text{PPN}(i\text{-Pr})_2$ in 5 mL CH_2Cl_2 werden bei -196°C im Hochvakuum 135 mg (0.90 mmol) HOTf einkondensiert. Die Lösung wird zunächst auf -80°C aufgetaut und dann unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Einengen der Lösung kristallisiert $[(i\text{-Pr})_2\text{NH}_2][\text{OTf}]$ aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -71.8$ (s), -1.1 (s), 14.1 (s), 133.0 (s), 157.3 (s), 208.4 (s).

3.3.11 Darstellung von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{SiMe}_3)_2$ (22)



DBU-Route.^[31] Zu einer Lösung von 478 mg (1.72 mmol) Mes^*PH_2 in 5 mL THF werden bei -80°C unter Rühren 0.7 mL (1.75 mmol) einer 2.5 mol/L $n\text{-BuLi}$ -Lösung über einen Zeitraum von 5 min zugetropft. Die entstehende schwach gelbliche Suspension wird 1.5 h lang bei -80°C gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 5 min zu einer gerührten und auf -80°C gekühlten Lösung von 450 mg (1.72 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ in 5 mL THF getropft. Hierbei ist auf eine vollständige Überführung der Suspension zu achten (ggf. mit wenig THF nachspülen). Es wird eine rote Lösung erhalten, welche sich nach weiteren 2 h Rühren bei -80°C schwach gelb färbt. Nun wird eine Lösung von 276 mg (1.81 mmol) DBU in 2 mL THF zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend über einen Zeitraum von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit 5 mL $n\text{-Hexan}$ extrahiert. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit wenig $n\text{-Hexan}$ gewaschen. Das goldgelbe Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, woraufhin ein zähes Öl erhalten wird. Reinheit laut ^{31}P -NMR-Spektrum ca. 80%.



Me₃SiCl-Eliminierungsroute. Zu einer Lösung von 200 mg (0.57 mmol) Mes*P(H)SiMe₃ in 3 mL THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.23 mL (0.58 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 2 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird 2 h lang gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 3 min zu einer gerührten und auf 0 °C gekühlten Lösung von 150 mg (0.57 mmol) (Me₃Si)₂NPCl₂ in 5 mL THF getropft. Die Reaktionslösung wird noch 10 min bei 0 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 1.5 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mit 6 mL *n*-Hexan extrahiert und die Lösung abfiltriert. Nach Waschen des Rückstands mit wenig *n*-Hexan wird das Filtrat eingeeengt, woraufhin ein zähes Öl zurückbleibt. Reinheit laut ³¹P-NMR-Spektrum ca. 84%.

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 404.6 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -585 Hz, 1 P, Mes*PPN(SiMe₃)₂), 498.1 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -585 Hz, 1 P, Mes*PPN(SiMe₃)₂). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 0.33 (s, 18 H, SiMe₃), 1.29 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.43 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 7.39 (s, 2 H, *m*-H).

3.3.12 Darstellung von Cp*PCL₂



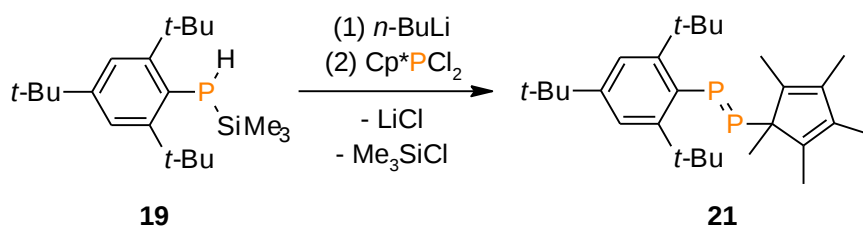
Die Synthese erfolgt entsprechend einer modifizierten Literaturvorschrift.^[18] Zu einer Lösung von 2.043 g (15.0 mmol) Cp*H in 20 mL *n*-Hexan werden bei 0 °C unter Rühren 6.0 mL (15.0 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 5 min zugetropft. Die entstehende farblose Suspension wird 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 10 min zu einer gerührten und auf -20 °C gekühlten Lösung von 2.01 g (15.3 mmol) PCl₃ in 3 mL *n*-Hexan getropft. Hierbei ist auf eine vollständige Überführung der Suspension zu achten (ggf. mit wenig *n*-Hexan nachspülen). Die Reaktionsmischung wird erneut 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ca. 25 mL eingeeengt und filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit wenig *n*-Hexan gewaschen.

Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösemittel befreit und anschließend per Kugelrohrdestillation bei 75 °C und 10^{-3} mbar von hochsiedenden Verunreinigungen befreit. Flüchtige Verunreinigungen werden im Anschluss bei Raumtemperatur und einem Druck von 10^{-3} mbar entfernt. Es wird eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 2.117 g (8.9 mmol, 60 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 123.0$ (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.84$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 2.83$ Hz, 15 H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 11.6$ (breit, Me), 136.4 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 265$ Hz, C_5).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsames Abkühlen auf -25 °C erhalten werden.

3.3.13 Darstellung von Mes*PPCp* (21)



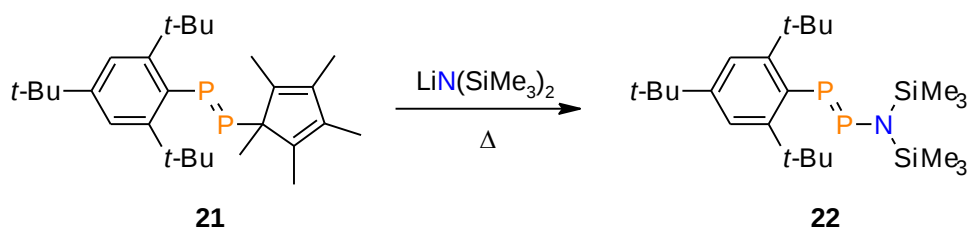
Die Synthese erfolgt entsprechend einer modifizierten Literaturvorschrift.^[18] Zu einer Lösung von 1.862 g (5.31 mmol) Mes*P(H)SiMe₃ in 15 mL THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren 2.2 mL (5.5 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 5 min zugetropft. Die entstehende rote Lösung wird 1.5 h gerührt und anschließend auf -80 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird unter Rühren eine Lösung von 1.260 g (5.31 mmol) Cp*P(Cl)₂ in 8 mL THF über einen Zeitraum von 5 min zugetropft, wobei eine klare rote Lösung erhalten wird. Die Reaktionslösung wird im Anschluss über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Alle flüchtigen Komponenten werden daraufhin im Hochvakuum abgezogen, der feste Rückstand mit 10 mL *n*-Hexan extrahiert und die Lösung abfiltriert. Der Rückstand wird zweimal mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und nach Zugabe eines Impfkristalls bei -20 °C kristallisiert. Ausbeute: 1.292 g (2.92 mmol, 55%).

Schmelzpunkt: 110 °C. **Elementaranalyse** berechnet (gefunden) in %: C 75.30 (75.26), H 10.83 (9.64). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 484.0$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -584$ Hz, 1 P, Mes*PPCp*), 485.5 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -584$ Hz, 1 P, Mes*PPCp*). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 ,

300.1 MHz): $\delta = 1.31$ (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.44 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 4.83 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 7.39 (s, 2 H, *m*-H). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 12.6$ (s, C₅(CH₃)₅), 31.7 (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.6 (m, *o*-C(CH₃)₃), 35.3 (s, *p*-C(CH₃)₃), 39.0 (s, *o*-C(CH₃)₃), 122.6 (s, *m*-C), 124.5 (m, C₅(CH₃)₅), 149.7 (s, *p*-C), 154.2 (m, *o*-C), *ipso*-C nicht beobachtet. IR (ATR-Messung, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3083$ (w), 2960 (vs), 2952 (vs), 2904 (s), 2860 (s), 2738 (w), 2708 (w), 1632 (w), 1593 (m), 1568 (w), 1530 (w), 1479 (m), 1467 (m), 1445 (m), 1402 (m), 1390 (s), 1360 (vs), 1282 (w), 1237 (s), 1213 (m), 1206 (m), 1194 (m), 1178 (m), 1127 (m), 1059 (w), 1043 (w), 1023 (w), 1006 (w), 928 (w), 919 (w), 901 (w), 876 (s), 841 (w), 794 (w), 748 (s), 715 (w), 667 (w), 646 (m), 615 (w), 595 (m), 583 (m), 570 (w), 548 (w), 541 (w). RAMAN (785 nm, 4 Scans à 30 s): $\tilde{\nu} = 2971$ (1), 2961 (1), 2912 (2), 2868 (1), 1593 (2), 1568 (4), 1445 (1), 1386 (1), 1358 (1), 1338 (1), 1281 (1), 1241 (1), 1136 (1), 1127 (1), 1061 (2), 1043 (3), 1019 (1), 952 (1), 821 (2), 749 (1), 715 (2), 646 (1), 616 (10), 596 (1), 569 (1), 547 (1), 476 (1), 438 (1), 419 (1), 336 (1), 299 (1), 255 (1).

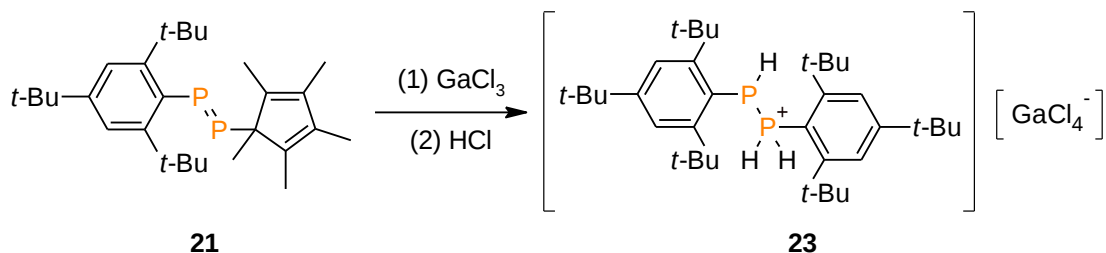
Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus gesättigter *n*-Hexan-Lösung bei 5 °C kristallisiert werden.

3.3.14 Reaktion von Mes*PPCp* (21) mit LiN(SiMe₃)



Eine Mischung von 445 mg (1.0 mmol) Mes*PPCp* und 168 mg (1.0 mmol) LiN(SiMe₃) wird in 20 mL THF gelöst und 15 h unter Rückfluss erhitzt. Der Umsatz der Reaktion beträgt nur etwa ein Drittel.

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = -220.5$ (dd, ¹J(³¹P, ³¹P) = -233 Hz, ¹J(³¹P, ³¹P) = 213 Hz, **10b**), -136.6 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -168 Hz), -129.2 (s, Mes*PH₂), -42.9 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -168 Hz), 319.8 (s), 404.6 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -584 Hz, Mes*PPN(SiMe₃)₂), 483.5 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -584 Hz, Mes*PPCp*), 489.1 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -584 Hz, Mes*PPCp*) 498.2 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = -584 Hz, 1 P, Mes*PPN(SiMe₃)₂).

3.3.15 Darstellung von $[\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})_2\text{Mes}^*][\text{GaCl}_4]$ (**23**)

Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 122 mg (0.3 mmol) $\text{Mes}^*\text{PPCp}^*$ in 4 mL CH_2Cl_2 wird über einen Zeitraum von einer Minute unter Rühren eine Lösung von 53 mg (0.3 mmol) GaCl_3 in 1 mL CH_2Cl_2 getropft. Die erhaltene dunkelrote Lösung wird 20 min bei -80°C gerührt, woraufhin 0.3 mL (0.3 mmol) einer 1 mol/L HCl -Lösung in Et_2O zügig dazugetropft werden. Die nunmehr orange-rote Reaktionslösung wird 6 h lang bei -80°C gerührt und dann bei -50°C weitgehend eingengt. Kristallisation bei -40°C ergibt das Produkt in Form farbloser Kristalle in geringer Ausbeute.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -65.7$ (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -311$ Hz, 1 P, $[\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})_2\text{Mes}^*]^+$), -25.5 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -311$ Hz, 1 P, $[\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})\text{P}(\text{H})_2\text{Mes}^*]^+$).
 ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.25 \cdots 1.65$ (54 H, *t*-Bu), 5.96 (m, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 228$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 11$ Hz, 1 H, PH), 6.97 (m, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 462$ Hz, 1 H, PHH), 7.24 (m, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 472$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 30$ Hz, 1 H, PHH), 7.49 (2 H, *m*-H), 7.59 (2 H, *m*-H).
RAMAN (785 nm, 4 Scans à 70 s): $\tilde{\nu} = 2975$ (2), 2935 (2), 2914 (2), 2797 (1), 2727 (1), 2519 (1), 2428 (1), 2392 (2), 1601 (4), 1475 (3), 1458 (3), 1406 (2), 1374 (2), 1297 (3), 1257 (2), 1214 (3), 1190 (2), 1139 (3), 1073 (3), 1052 (4), 1041 (3), 948 (2), 940 (3), 832 (5), 753 (2), 616 (3), 580 (5), 519 (3), 507 (3), 465 (4), 414 (4), 386 (4), 357 (10), 269 (6).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus gesättigter CH_2Cl_2 -Lösung bei -40°C kristallisiert werden.

3.3.16 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPCp}^*$ (**21**) mit HOTf

In eine Lösung von 64 mg (0.15 mmol) $\text{Mes}^*\text{PPCp}^*$ in 2 mL CH_2Cl_2 werden bei -196°C im Hochvakuum 22 mg (0.15 mmol) HOTf einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf -80°C aufgetaut, wobei sich die Lösung langsam rot färbt. Es wird 3 h lang bei -80°C gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Produktgemisch.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -220.5$ (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -233$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -213$ Hz, **10b**), -78.3 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -400$ Hz, $|^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})| = 16$ Hz), -44.8 (s), -30.1 (s),

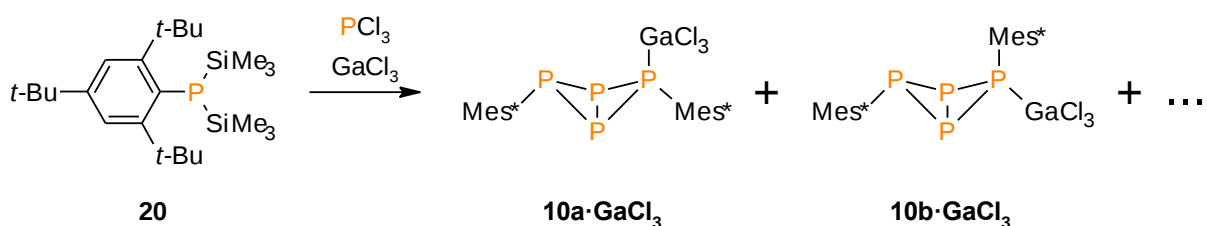
2.9 (s), 10.8 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz, $|^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})| = 16$ Hz), 24.0 (s), 25.8 (s), 55.5 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -400$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz), 60.3 (s), 92.7 (s), 106.8 (s), 113.6 (s).

3.3.17 Reaktion von Mes*PPCp* (21) mit HOTf und Ph_3CN_3

In einen Kolben mit 198 mg (0.45 mmol) Mes*PPCp* und 127 mg (0.45 mmol) Ph_3CN_3 werden 8 mL CH_2Cl_2 und 67 mg (0.45 mmol) HOTf einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -80 °C aufgetaut und bei dieser Temperatur 4 h gerührt. Die Lösung wird anschließend bei -50 °C etwas eingeeengt und über Nacht langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es wird eine rote Lösung erhalten; Produktgemisch.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -83.4$ (dd, $J = 422$ Hz, $J = 13$ Hz), -78.2 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -399$ Hz, $|^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})| = 13$ Hz), -71.6 (d, $J = 296$ Hz), -44.2 (s), -29.8 (s), 3.0 (s), 10.8 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz, $|^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})| = 13$ Hz), 11.3 (dd, $J = 287$ Hz, $J = 265$ Hz), 14.42 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -107$ Hz), 20.1 (s), 24.0 (s), 30.4 (dd, $J = 94$ Hz, $J = 76$ Hz), 31.4 (s), 51.8 (s), 52.4 (s), 52.7 (s), 52.9 (s), 55.5 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -399$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz), 61.9 (q, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -107$ Hz), 71.2 (s), 71.8 (s), 72.0 (s), 73.2 (s), 78.7 (s), 81.9 (s), 84.3 (s), 94.6 (s), 94.8 (s), 94.9 (s), 107.0 (s), 113.7 (s).

3.3.18 Reaktion von Mes*P(SiMe)₃ (20) mit PCl_3 und GaCl_3



Zu einer Lösung von 403 mg (0.95 mmol) Mes*P(SiMe)₃ in 5 mL CH_2Cl_2 werden bei -80 °C unter Rühren eine Lösung von 131 mg (0.95 mmol) PCl_3 in 1 mL CH_2Cl_2 sowie eine Lösung von 168 mg (0.95 mmol) GaCl_3 in 2 mL eines CH_2Cl_2 /Toluol-Gemischs (1:1) gegeben. Die farblose Reaktionslösung wird daraufhin langsam auf -50 °C erwärmt, wobei sich die Lösung allmählich gelb und später rot verfärbt. Es wird noch 2 h bei -50 °C gerührt und die Reaktionslösung anschließend bei der gleichen Temperatur eingeeengt. Langsames Auftauen auf Raumtemperatur ergibt große farblose Kristallblöcke neben einer feinkristallinen Substanz. Die Kristallblöcke können als Mes*P₄(GaCl₃)Mes* (10b·GaCl₃) identifiziert werden.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 54.68 (54.15), H 7.39 (7.15). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -224.5$ (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -249$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -192$ Hz, 2 P, P_X), -114.5 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -192$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -24$ Hz, 1 P, P_M), -50.1 (m, breit, P_A). **^1H -NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.21$ (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.33 (s, 9 H, *p*-*t*-Bu), 1.49 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 1.70 (s, 18 H, *o*-*t*-Bu), 7.11 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz, 2 H, *m*-H), 7.32 (d, $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 5.1$ Hz, 2 H, *m*-H). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 10 s): $\tilde{\nu} = 3055$ (2), 3035 (1), 2973 (5), 2966 (6), 2905 (7), 2866 (3), 2782 (1), 2714 (1), 1603 (1), 1582 (4), 1525 (1), 1463 (2), 1441 (2), 1394 (1), 1362 (1), 1284 (2), 1208 (2), 1173 (1), 1133 (2), 1029 (3), 1011 (2), 1002 (3), 924 (1), 818 (3), 784 (2), 741 (2), 618 (3), 567 (7), 518 (1), 508 (1), 438 (3), 407 (2), 391 (2), 372 (2), 348 (10), 302 (1), 258 (3), 213 (1).

Wird die Reaktion alternativ in einem 1:1-Gemisch von CH_2Cl_2 und Toluol ausgeführt, werden nach dem Auftauen nadelförmige Kristalle erhalten, welche als 3,3-Dimethyl-5,7-di-*tert*-butyl-1*H*-1-phosphaindanium-tetrachloridogallat (**14b**) identifiziert werden können.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -17.3$ (s). **^1H -NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.36$ (s, 9 H, *t*-Bu), 1.50 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.55 (s, 6 H, Me), 2.98 (dt, $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 12.5$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.7$ Hz, 2 H, CH_2), 7.38 (m, 1 H, arom. H), 7.63 (dd, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 520$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.7$ Hz, 2 H, PH_2), 7.67 (m, 1 H, arom. H). **RAMAN** (633 nm, 4 Scans à 30 s): $\tilde{\nu} = 3063$ (1), 2971 (6), 2925 (5), 2910 (6), 2870 (3), 2785 (1), 2720 (1), 2409 (3), 1597 (3), 1469 (2), 1450 (2), 1367 (1), 1307 (1), 1282 (1), 1244 (1), 1207 (2), 1131 (2), 1087 (1), 1064 (3), 1033 (3), 1006 (1), 933 (2), 861 (1), 834 (2), 824 (2), 787 (3), 746 (2), 597 (2), 566 (5), 499 (2), 368 (4), 348 (10), 304 (2), 263 (3).

Wird die Reaktion wie beschrieben in *n*-Hexan ausgeführt, ist erst nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur eine Farbveränderung zu beobachten. Beim Rühren ölt eine intensiv rot gefärbte, zähe Flüssigkeit aus. Hieraus kristallisiert bei Raumtemperatur **10a**·GaCl₃ in großen Kristallblöcken.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -246.5$ (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -198$ Hz, 2 P, P_X), -97.1 (breit, 2 P, P_A). **^1H -NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.20$ (s, 18 H, *p*-*t*-Bu), 1.68 (s, 36 H, *o*-*t*-Bu), 7.24 (s, 4 H, *m*-H). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 30 s): $\tilde{\nu} = 3064$ (1), 2976 (1), 2960 (2), 2928 (2), 2904 (3), 2869 (1), 2786 (1), 2717 (1), 1593 (3), 1582 (2), 1536 (1), 1477 (2), 1465 (3), 1443 (2), 1393 (2), 1362 (1), 1284 (3), 1250 (2), 1208 (2), 1176 (3), 1031 (3), 1025 (3), 1016 (2), 920 (2), 891 (1), 819 (5), 772 (1), 747 (1), 638 (1), 613 (3), 597 (9), 561 (4), 502 (1), 497 (1), 480 (2), 470 (1), 451 (2), 436 (2), 406 (3), 395 (4), 385 (3), 366 (4), 343 (10), 294 (2), 260 (4).

Unabhängig vom verwendeten Lösemittel weist die Reaktionslösung laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen jeweils die gleiche Zusammensetzung auf, wobei zahlreiche andere Spezies zu erkennen sind.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (PhF, 121.5 MHz): $\delta = -245.7$ (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -202$ Hz, **10a**·GaCl₃), -224.6 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -251$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -196$ Hz, **10b**·GaCl₃), -115.3 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -196$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -20$ Hz, **10b**·GaCl₃), -99.6 (breit, **10a**·GaCl₃), -84.2 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -300$ Hz), -69.9 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -300$ Hz), -63.7 (s), -50.1 (breit, **10b**·GaCl₃), -47.5 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -163$ Hz), -28.8 (s), -17.6 (s, **14b**), -10.6 (s), 12.6 (m), 49.6 (s), 75.8 (s), 87.7 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = -163$ Hz), 107.8 (s), 116.1 (s), 158.3 (s).

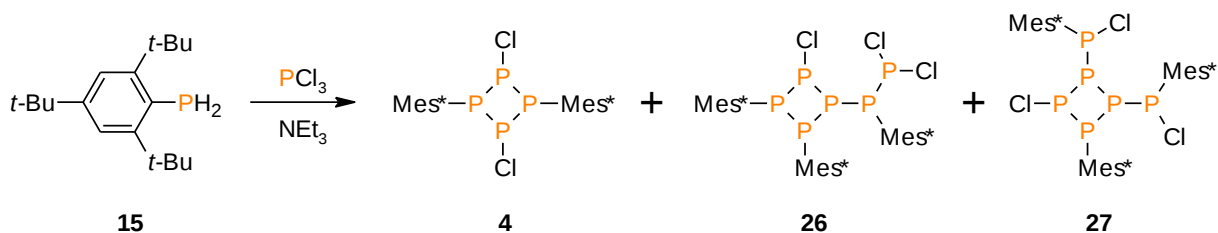
Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der o.g. Substanzen erhält man wie jeweils im Text beschrieben.

3.3.19 Reaktion von Mes*P(SiMe₃)₂ (**20**) mit PCl₃

In ein NMR-Rohr mit 160 mg (0.38 mmol) Mes*P(SiMe₃)₂ werden bei -196 °C im Hochvakuum 52 mg (0.38 mmol) PCl₃ und 1.5 mL THF einkondensiert. Die Lösung wird im Hochvakuum über mehrere Tage auf 75 °C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 121.5 MHz): siehe Abbildung 18, Seite 36.

3.3.20 Reaktion von Mes*PH₂ (**15**) mit PCl₃ und NEt₃



In eine Lösung von 557 mg (2.0 mmol) Mes*PH₂ und 1.820 g (18.0 mmol) NEt₃ in 20 mL *n*-Hexan werden bei -196 °C im Hochvakuum 2.875 mg (20.9 mmol) PCl₃ einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und 24 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mindestens einmal durch Zurückkondensieren des Lösemittels gewaschen. Das Filtrat wird anschließend im Hochvakuum getrocknet und der feste Rückstand erneut in *n*-Hexan aufgenommen. Es muss so oft filtriert werden, bis die Lösung vollkommen klar ist und kein Niederschlag mehr ausfällt. Anschließend wird die Lösung eingengt und langsam auf 0 °C abgekühlt. Dabei kristallisieren kleine gelbe Kristalle neben

einer mikrokristallinen Substanz aus. Die Kristalle können als **26** identifiziert werden. Waschen des Feststoffs mit *n*-Hexan und Kristallisation aus einer übersättigten CH₂Cl₂-Lösung ergibt erneut schwach gelbe Kristalle neben einer mikrokristallinen Substanz. Die Kristalle können als **27**·CH₂Cl₂ identifiziert werden.

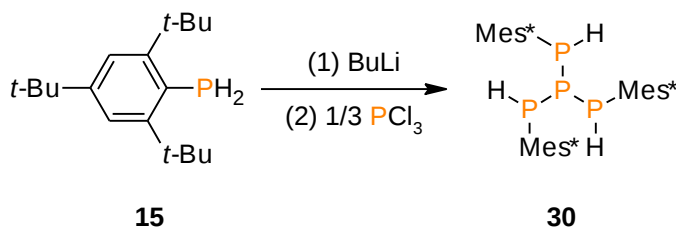
³¹P{¹H}-NMR der Reaktionslösung (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = −76 (m), −49 (m), −23 (m), −8.0 (t, ¹J(³¹P, ³¹P) = −218 Hz, [ClP(μ-PMes*)]₂) 14 (m), 130.6 (t, ¹J(³¹P, ³¹P) = −218 Hz, [ClP(μ-PMes*)]₂), 162.1 (s), 211 (m), 219.4 (s, PCl₃).

3.3.21 Reaktion von Mes*PH₂ (**15**) mit PCl₃ und DBU

In eine Lösung von 557 mg (2.0 mmol) Mes*PH₂ und 640 mg (4.2 mmol) DBU in 20 mL *n*-Hexan werden bei −196 °C im Hochvakuum 2.830 mg (20.6 mmol) PCl₃ einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und anschließend bei 40 °C 5 Tage lang gerührt. Reaktion nicht vollständig, Produktgemisch.

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = −297.4 (dd, ¹J(³¹P, ³¹P) = −198 Hz, ¹J(³¹P, ³¹P) = −180 Hz), −242.4 (t, ¹J(³¹P, ³¹P) = −233 Hz), −171.4 (dt, ¹J(³¹P, ³¹P) = −381 Hz, ¹J(³¹P, ³¹P) = −180 Hz), −131.2 (s, Mes*PH₂), −107.5 (td, ¹J(³¹P, ³¹P) = −233 Hz, |²J(³¹P, ³¹P)| = 29 Hz), −56.3 (dt, ¹J(³¹P, ³¹P) = −381 Hz, ¹J(³¹P, ³¹P) = −198 Hz), −31.2 (td, ¹J(³¹P, ³¹P) = −233 Hz, |²J(³¹P, ³¹P)| = 29 Hz), −25.4 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = −238 Hz, Mes*P(H)PCl₂), 22.3 (s), 111.1 (s), 152.7 (s), 199.4 (d, ¹J(³¹P, ³¹P) = −238 Hz, Mes*P(H)PCl₂), 219.6 (s, PCl₃).

3.3.22 Darstellung von (Mes*PH)₃P (**30**)



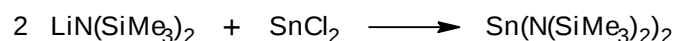
Zu einer Lösung von 557 mg (2.0 mmol) Mes*PH₂ in 12 mL Et₂O werden bei −80 °C unter Rühren 0.90 mL (2.25 mmol) einer 2.5 mol/L *n*-BuLi-Lösung über einen Zeitraum von 3 min zugetropft. Die schwach gelbliche Reaktionslösung wird eine Stunde bei −80 °C gerührt, woraufhin eine Lösung von 88 mg (0.64 mmol) PCl₃ in 2 mL Et₂O über einen Zeitraum von 2 min zugetropft wird. Die entstehende weinrote Suspension wird über 2 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum abgezogen, der

Rückstand mit 3 mL *n*-Pentan extrahiert und die violette Lösung abfiltriert. Der Rückstand wird mit zusätzlichen 3 mL *n*-Pentan nachgewaschen und das Filtrat im Hochvakuum getrocknet. Kristallisation aus CH₂Cl₂ ergibt farblose Kristalle. Ausbeute: 50 mg (0.06 mmol, 9 %).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = −70.2 (breit, 1 P), −48.6 (breit, 3 P).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus gesättigter CH₂Cl₂-Lösung bei 5 °C kristallisiert werden.

3.3.23 Darstellung von Sn(N(SiMe₃)₂)₂ (**31**)



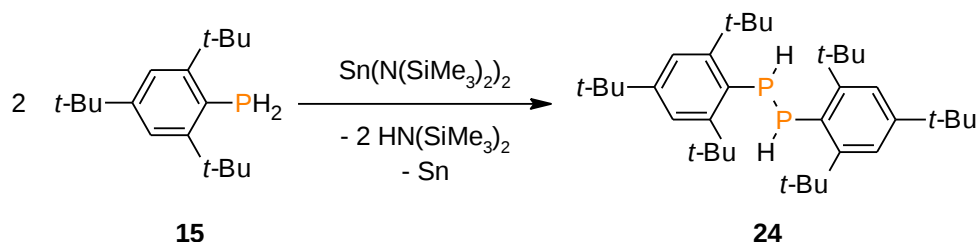
Da die zu Rate gezogene Literaturvorschrift^[59] sehr vage ist, soll an dieser Stelle eine detailliertere Vorschrift angegeben werden. Zu einer Suspension von 569 mg (3.0 mmol) SnCl₂ in 20 mL Et₂O wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.004 g (6.0 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 20 mL Et₂O über einen Zeitraum von 5 min zugetropft. Hierbei ist eine Trübung sowie orange-gelbe Färbung des Reaktionsgemischs erkennbar. Es wird für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel anschließend im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit 10 mL *n*-Hexan extrahiert und die Lösung abfiltriert. Das Lösemittel wird wiederum im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt anschließend über ein Krümmrohr bei 80°C im Hochvakuum abdestilliert.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 32.80 (32.06), H 8.26 (8.91), N 6.37 (6.71).

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ = 0.30 (s). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 6.1 (s).

²⁹Si-INEPT-NMR (C₆D₆, 59.6 MHz): −2.1 (m, ²J(²⁹Si, ¹H) = 6.54 Hz).

3.3.24 Darstellung von Mes*P(H)P(H)Mes* (**24**)



253 mg (0.91 mmol) Mes*PH₂ und 440 mg (1.00 mmol) Sn(N(SiMe₃)₂)₂ werden im Hochvakuum unter Rühren auf 170 °C erhitzt, wobei sich die entstehende Schmelze sofort

dunkelgrün färbt. Die Schmelze wird daraufhin innerhalb einer halben Stunde auf 220 °C erhitzt (zwischendurch von Zeit zu Zeit kurz Vakuum anlegen) und noch 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei ca. 100 °C abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit 15 mL *n*-Hexan extrahiert und die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt, bis Kristallisation einsetzt, und dann bei –24 °C kristallisiert. Ausbeute: 50 mg (0.09 mmol, 10%).

Elementaranalyse berechnet (gefunden) in %: C 77.93 (72.12), H 10.90 (10.43). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -64.1$ (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.26$ (s, 18 H, *p-t*-Bu), 1.32 (s, 36 H, *o-t*-Bu), 4.76 (d, $^1J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 238$ Hz, 2 H, PH), 7.26 (s, 4 H, *m*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 31.5$ (s, *p*-C(CH₃)₃), 34.2 (m, *o*-C(CH₃)₃), 35.2 (s, *p*-C(CH₃)₃), 38.7 (s, *o*-C(CH₃)₃), 122.9 (m, *m*-C), 132.6 (m, *ipso*-C), 149.2 (s, *p*-C), 155.4 (m, *o*-C). **RAMAN** (785 nm, 4 Scans à 50 s): $\tilde{\nu} = 3095$ (1), 2959 (4), 2907 (5), 2869 (3), 2776 (1), 2706 (1), 2413 (1), 2363 (2), 1588 (6), 1460 (3), 1443 (3), 1389 (2), 1358 (1), 1282 (5), 1242 (2), 1201 (3), 1187 (3), 1175 (2), 1160 (1), 1126 (4), 1037 (8), 1024 (5), 924 (5), 902 (1), 878 (1), 819 (8), 771 (1), 751 (1), 716 (1), 634 (1), 594 (4), 565 (7), 495 (4), 446 (3), 423 (3), 379 (10), 349 (1), 322 (1), 267 (2), 252 (4).

Für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus dem oben genannten Filtrat gewonnen werden.

3.4 Verwendete Software

3.4.1 Details zu den Computerrechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem G09-Programmpaket^[60] und dem Programm NBO 5.9^[61] unter GNU/Linux ausgeführt. Es wurde das im Gaussian-Programmpaket implementierte Hybrid-DFT-Funktional *PBE1PBE*^[62] verwendet, welches sowohl Hartree-Fock-Austauschenergie als auch DFT-Austausch- und Korrelationsenergie in einer 1:3-Wichtung berücksichtigt. Als Basissatz diente der *Split-Valence*-Basissatz 6-31G(d,p), welcher zusätzliche Polarisationsfunktionen an allen Atomen enthält.^[63] Sämtliche Strukturen wurden vollständig optimiert und durch eine Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen wurden mittels des von Radom *et al.* für die Methode und den Basissatz bestimmten Skalierungsfaktors 0.9512 skaliert.^[41] Partialladungen an den einzelnen Atomen wurden anhand einer Natürlichen Populationsanalyse mithilfe des NBO-Programms bestimmt. Bindungsindices nach Wiberg^[64] und NLMO-Bindungsordnungen wurden ebenfalls mithilfe des NBO-Programms erhalten. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Simulation von NMR-Spektren wurden mit der GIAO-Methode^[65] berechnet, wobei die berechneten absoluten Verschiebungen (σ_{iso}) auf die extrapolierte absolute Verschiebung von 85 %-iger Phosphorsäure in der Gasphase ($\sigma_{\text{ref}} = 328.35 \text{ ppm}$) gemäß der Gleichung $\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ referenziert wurden.^[66]

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Die berechneten Eigenschaften können sich zum Teil erheblich von denen in kondensierter Phase bzw. Lösung unterscheiden.

3.4.2 Simulation von NMR-Spektren

Als Startparameter für die Simulation von ^{31}P -NMR-Spektren dienten die mittels DFT-Berechnungen erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Diese wurden in das Programm *gNMR*^[67] für Windows übertragen und im Falle einer sinnvollen Übereinstimmung an das experimentelle Spektrum angefitet. Auf diese Weise konnten die korrekten Vorzeichen für alle ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten sowie die korrekte Zuordnung der Signale ermittelt werden.

3.4.3 Graphische Darstellungen

Abbildungen, welche durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstrukturen darstellen, wurden mit den Programmen *Ortep3v2*^[68] und *Diamond 3*^[69] für Windows erstellt. Für die Darstellung von berechneten Molekülstrukturen wurde die Software *Avogadro*^[70] für GNU/Linux eingesetzt. Dreidimensional gerenderte Graphiken wurden mit *Povray 3.6*^[71] für GNU/Linux erstellt. Eine eventuelle Nachbearbeitung der Abbildungen (Hinzufügen von Beschriftungen etc.) wurde mit dem Programm *GIMP 2.6*^[72] für GNU/Linux oder *Adobe Photoshop CS5* für Windows vorgenommen. Die Darstellung von NMR-Spektren erfolgte mithilfe der Software *ACD/NMR-Processor Academic Edition 12.01*^[73] für Windows.

4 Anhang

4.1 Strukturdaten

Tabelle A1: Kristallographische Details von **5**, **10a**·GaCl₃·½*n*-Hexan und **10b**·GaCl₃·Toluol.

Verbindung	5	10a ·GaCl ₃ ·½ <i>n</i> -Hexan	10b ·GaCl ₃ ·Toluol
Chem. Formel	C ₂₄ H ₄₃ NP ₂	C ₃₆ H ₅₈ P ₄ GaCl ₃ 0.5 (C ₆ H ₁₄)	C ₃₆ H ₅₈ P ₄ GaCl ₃ ·C ₇ H ₈
Formelgewicht [g/mol]	407.53	833.86	822.91
Farbe	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
<i>a</i> [Å]	10.0058(5)	26.7411(7)	13.2689(4)
<i>b</i> [Å]	26.484(1)	13.5063(4)	12.9252(5)
<i>c</i> [Å]	9.9173(5)	12.5618(3)	14.1556(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.035(2)	90	90.676(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2579.4(2)	4537.0(2)	2427.6(2)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.049	1.221	1.208
μ [mm ⁻¹]	0.18	0.95	0.89
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	45447	69297	48175
Unabhängige Reflexe	7502	6840	9856
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5859	5540	6949
<i>R</i> _{int}	0.035	0.044	0.053
<i>F</i> (000)	896	1764	932
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.050	0.051	0.039
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.141	0.136	0.095
GooF	1.03	1.06	1.02
Parameter	288	267	311

Tabelle A2: Kristallographische Details von **10b·GaCl₃·1.5CH₂Cl₂**, **14b** und **15·GaCl₃**.

Verbindung	10b·GaCl₃·1.5CH₂Cl₂	14b	15·GaCl₃
Chem. Formel	C ₃₆ H ₅₈ P ₄ GaCl ₃ 1.5 (CH ₂ Cl ₂)	[C ₁₈ H ₃₀ P][GaCl ₄]	C ₁₈ H ₃₁ PGaCl ₃
Formelgewicht [g/mol]	918.16	488.91	454.47
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> na2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.3333(4)	10.9513(5)	10.3346(6)
<i>b</i> [Å]	12.9538(4)	13.3691(6)	10.9992(6)
<i>c</i> [Å]	14.1349(5)	15.9812(7)	11.0163(6)
α [°]	90	90	86.027(4)
β [°]	91.834(2)	90	63.712(3)
γ [°]	90	90	80.204(4)
<i>V</i> [Å ³]	2440.1(1)	2339.8(2)	1106.3(1)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.250	1.388	1.364
μ [mm ⁻¹]	1.05	1.70	1.68
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	43086	30701	16621
Unabhängige Reflexe	8787	7120	3903
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7521	5156	2612
<i>R</i> _{int}	0.035	0.042	0.077
<i>F</i> (000)	958	1008	472
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.026	0.047	0.052
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.073	0.132	0.109
GooF	1.09	1.04	1.02
Parameter	256	315	225

Tabelle A3: Kristallographische Details von **17** (monokline und triklin Modifikation) und **20**.

Verbindung	17	17	20
Chem. Formel	C ₂₂ H ₃₄	C ₂₂ H ₃₄	C ₂₄ H ₄₇ PSi ₂
Formelgewicht [g/mol]	298.49	298.49	422.77
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.5237(3)	5.9848(2)	9.3749(6)
<i>b</i> [Å]	9.8078(2)	8.6710(3)	16.953(1)
<i>c</i> [Å]	10.4534(3)	9.8500(3)	17.687(1)
α [°]	90	105.125(2)	90
β [°]	110.016(2)	90.066(2)	101.224(3)
γ [°]	90	109.630(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	917.44(4)	462.55(3)	2757.2(3)
<i>Z</i>	2	1	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.081	1.072	1.018
μ [mm ⁻¹]	0.06	0.06	0.19
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	17781	10023	33224
Unabhängige Reflexe	3324	2311	6891
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2145	1427	4340
<i>R</i> _{int}	0.055	0.035	0.060
<i>F</i> (000)	332	166	936
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.052	0.055	0.048
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.136	0.134	0.115
GooF	1.03	1.02	1.00
Parameter	104	129	269

Tabelle A4: Kristallographische Details von **21**, **23**·CH₂Cl₂ und **24**.

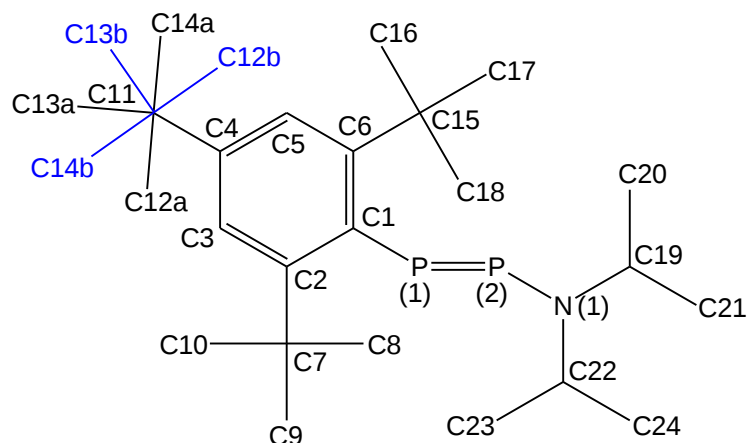
Verbindung	21	23 ·CH ₂ Cl ₂	24 *
Chem. Formel	C ₂₈ H ₄₄ P ₂	[C ₃₆ H ₆₁ P ₂][GaCl ₄] CH ₂ Cl ₂	C ₃₆ H ₆₀ P ₂
Formelgewicht [g/mol]	442.57	852.23	554.78
Farbe	orange	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i> [–]
<i>a</i> [Å]	13.5611(5)	10.4182(4)	10.521(2)
<i>b</i> [Å]	16.7398(7)	44.694(2)	11.274(3)
<i>c</i> [Å]	12.0251(5)	9.5459(4)	14.966(3)
α [°]	90	90	102.828(6)
β [°]	90	96.387(2)	94.440(6)
γ [°]	90	90	90.524(6)
<i>V</i> [Å ³]	2729.8(2)	4417.2(3)	1725.1(6)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.077	1.281	1.068
μ [mm ^{–1}]	0.17	1.08	0.15
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	44048	29385	19268
Unabhängige Reflexe	3403	6324	3947
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2661	3827	2266
<i>R</i> _{int}	0.059	0.071	0.127
<i>F</i> (000)	968	1792	612
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.063	0.055	0.070
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.143	0.092	0.179
GooF	1.12	1.01	1.04
Parameter	168	445	375

* Aufgrund der kleinen Kristallgröße konnte die Messung nur bis $2\theta = 43.0^\circ$ durchgeführt werden.

Tabelle A5: Kristallographische Details von **26**, **27**·CH₂Cl₂ und **30**.

Verbindung	26*	27 ·CH ₂ Cl ₂	30
Chem. Formel	C ₅₄ H ₈₇ Cl ₃ P ₆	C ₅₄ H ₈₇ Cl ₃ P ₆ ·CH ₂ Cl ₂	C ₅₄ H ₉₀ P ₄
Formelgewicht [g/mol]	1028.41	1113.33	863.14
Farbe	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> [Å]	10.124(1)	16.223(1)	13.5167(2)
<i>b</i> [Å]	10.956(1)	18.602(1)	21.2377(4)
<i>c</i> [Å]	29.543(3)	22.090(1)	19.7305(3)
α [°]	96.268(5)	104.535(3)	90
β [°]	93.390(5)	103.688(2)	108.402(1)
γ [°]	115.031(5)	90.673(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	2930.8(5)	6251.7(6)	5374.3(1)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.165	1.183	1.066
μ [mm ⁻¹]	0.35	0.42	0.17
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	46965	104133	81159
Unabhängige Reflexe	10341	29475	17036
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3210	14238	9520
R_{int}	0.340	0.110	0.060
$F(000)$	1104	2376	1896
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.101	0.067	0.062
$wR_2(F^2)$	0.254	0.141	0.149
GooF	0.96	0.88	1.00
Parameter	503	1224	610

* Aufgrund der kleinen Kristallgröße konnte die Messung nur bis $2\theta = 50.2^\circ$ durchgeführt werden.

Schema A1. Nummerierungsschema von *P*-(Di-*iso*-propylamino)-*P'*-supermesityldiphosphen (**5**).**Tabelle A6:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **5**.

P1–C1	1.864(1)	C19–C21	1.518(3)
P1–P2	2.0380(6)	C19–C20	1.521(2)
P2–N1	1.669(1)	C22–C23	1.516(3)
N1–C19	1.472(2)	C22–C24	1.527(3)
N1–C22	1.486(2)	C19–N1–C22	117.4(1)
C1–P1–P2	92.44(5)	C19–N1–P2	125.3(1)
N1–P2–P1	108.38(5)	C22–N1–P2	117.3(1)
C6–C1–C2	119.3(1)	C3–C2–C1	117.9(1)
C6–C1–P1	120.0(1)	C5–C6–C1	118.1(1)
C2–C1–P1	120.5(1)	C1–P1–P2–N1	–174.18(7)
C6–C1–C2–C3	–11.0(2)	P1–P2–N1–C19	6.4(2)
C1–C2–C3–C4	2.9(2)	P1–P2–N1–C22	–170.5(1)
P1–C1–C2–C3	164.2(1)	P2–P1–C1–C6	86.2(1)
P1–C1–C2–C7	–20.5(2)	P2–P1–C1–C2	–89.0(1)

Schema A2. Nummerierungsschema von 1,4-exo,exo-Bis(supermesityl)tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Galliumtrichlorid-Addukt (**10a**·GaCl₃·½*n*-Hexan).

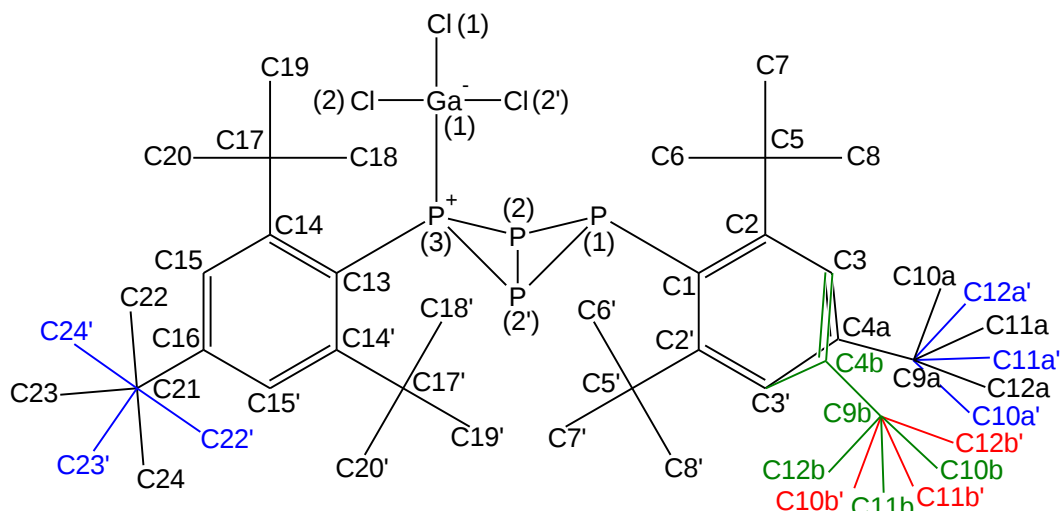


Tabelle A7: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **10a**·GaCl₃·½*n*-Hexan.

P1–P2	2.228(1)	Ga1–P3	2.4206(8)
P1–P2 ⁱ	2.228(1)	Ga1–Cl1	2.1794(9)
P2–P2 ⁱ	2.200(1)	Ga1–Cl2	2.1559(6)
P2–P3	2.1805(9)	P1–C1	2.4206(8)
P3–P2 ⁱ	2.1805(9)	P3–C13	1.859(4)
P2 ⁱ –P1–P2	59.15(4)	Cl1–Ga1–P3	103.83(3)
P2 ⁱ –P2–P1	60.42(2)	Cl2–Ga1–P3	108.44(2)
P3–P2–P2 ⁱ	59.71(2)	Cl2 ⁱ –Ga1–Cl2	112.90(4)
P3–P2–P1	82.41(4)	C2–C1–P1	119.1(2)
P2–P3–P2 ⁱ	60.59(4)	C2–C1–C2 ⁱ	119.2(3)
P2–P3–Ga1	119.95(4)	C14–C13–P3	118.8(1)
C13–P3–Ga1	126.7(1)	C14 ⁱ –C13–C14	120.4(3)
P1–P2–P2 ⁱ –P3	98.96(3)	C2–C3–C4A–C3 ⁱ	–13.2(2)
Cl1–Ga1–P3–C13	0.0	C1–C2–C3–C4B	–9(3)
P1–C1–C2–C3	–145.1(3)	C2–C3–C4B–C3 ⁱ	2(6)
P1–C1–C2–C5	39.9(4)	C2 ⁱ –C1–C2–C3	16.8(5)
C1–C2–C3–C4A	–1.4(9)	P3–C13–C14–C15	153.0(2)

Symmetriecode: (i) *x*, –*y*+1/2, *z*.

Tabelle A7: Fortsetzung.

P3–C13–C14–C17	–33.0(4)	C3–C4A–C9A–C11A ⁱ	–51(2)
C13–C14–C15–C16	2.4(4)	C3–C4A–C9A–C12A ⁱ	63(1)
C14–C15–C16–C15 ⁱ	5.7(5)	C3–C4B–C9B–C10B	–27(5)
C14 ⁱ –C13–C14–C15	–10.9(4)	C3–C4B–C9B–C11B	–148(4)
C3–C4A–C9A–C10A	–12(2)	C3–C4B–C9B–C12B	97(4)
C3–C4A–C9A–C11A	–134(1)	C3–C4B–C9B–C10B _i	–157(4)
C3–C4A–C9A–C12A	111(1)	C3–C4B–C9B–C11B _i	–36(5)
C3–C4A–C9A–C10A ⁱ	–173(1)	C3–C4B–C9B–C12B ⁱ	79(4)

Symmetriecode: (i) x, –y+1/2, z.

Schema A3. Nummerierungsschema von 1,4-*exo,endo*-Bis(supermesityl)tetraphospha-bicyclo[1.1.0]butan-Galliumtrichlorid-Addukt (**10b**·GaCl₃·Toluol).

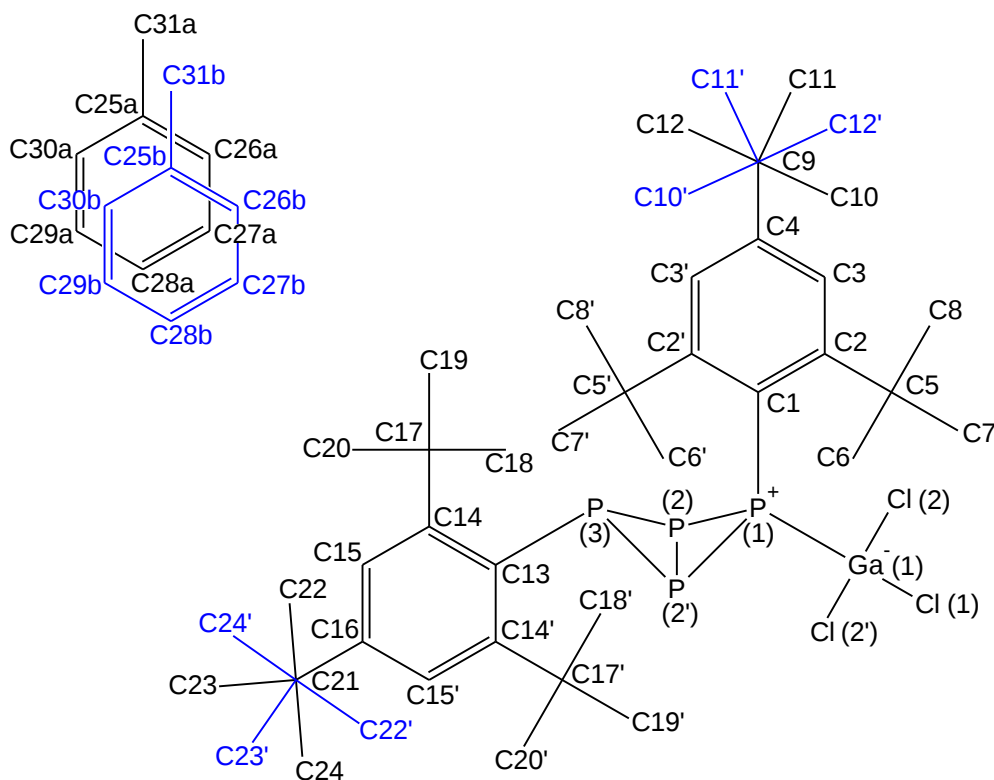


Tabelle A8: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **10b**·GaCl₃·Toluol.

P1–Ga1	2.3966(5)	P3–P2 ⁱ	2.2365(6)
P1–P2	2.1854(5)	Ga1–Cl1	2.1550(5)
P1–P2 ⁱ	2.1854(5)	Ga1–Cl2	2.1560(5)
P2–P2 ⁱ	2.2074(8)	P1–C1	1.823(2)
P2–P3	2.2365(6)	P3–C13	1.864(2)
P2–P1–P2 ⁱ	60.67(2)	C1–P1–Ga1	136.15(6)
P1–P2–P2 ⁱ	59.67(1)	C13–P3–P2	96.02(6)
P2 ⁱ –P2–P3	60.43(1)	Cl1–Ga1–Cl2	111.84(2)
P2–P3–P2 ⁱ	59.14(2)	Cl2–Ga1–Cl2 ⁱ	110.72(3)
P1–P2–P3	85.13(2)	Cl1–Ga1–P1	112.85(2)
P2–P1–Ga1	105.23(2)	C2–C1–P1	117.91(9)
C1–P1–P2	112.34(5)	C2 ⁱ –C1–C2	120.6(2)

Symmetrie-code: (i) x, -y+3/2, z.

Tabelle A8: Fortsetzung.

C14–C13–P3	119.72(9)	C14–C13–C14 ⁱ	119.2(2)
P1–P2–P2 ⁱ –P3	102.64(2) ^o	C2 ⁱ –C1–C2–C3	–16.8(3)
C1–P1–Ga1–Cl1	0.0	P3–C13–C14–C15	150.4(1)
C1–P1–Ga1–Cl2	–121.78(2)	P3–C13–C14–C17	–34.5(2)
P1–C1–C2–C3	141.5(1)	C13–C14–C15–C16	3.3(3)
P1–C1–C2–C5	–43.8(2)	C14–C15–C16–C15 ⁱ	9.2(3)
C1–C2–C3–C4	2.9(2)	C14 ⁱ –C13–C14–C15	–16.2(3)
C2–C3–C4–C3 ⁱ	10.3(3)		

Symmetriecode: (i) $x, -y+3/2, z$.

Schema A4. Nummerierungsschema von 1,4-*exo,endo*-Bis(supermesityl)tetraphospha-bicyclo[1.1.0]butan-Galliumtrichlorid-Addukt (**10b**·GaCl₃·1.5CH₂Cl₂).

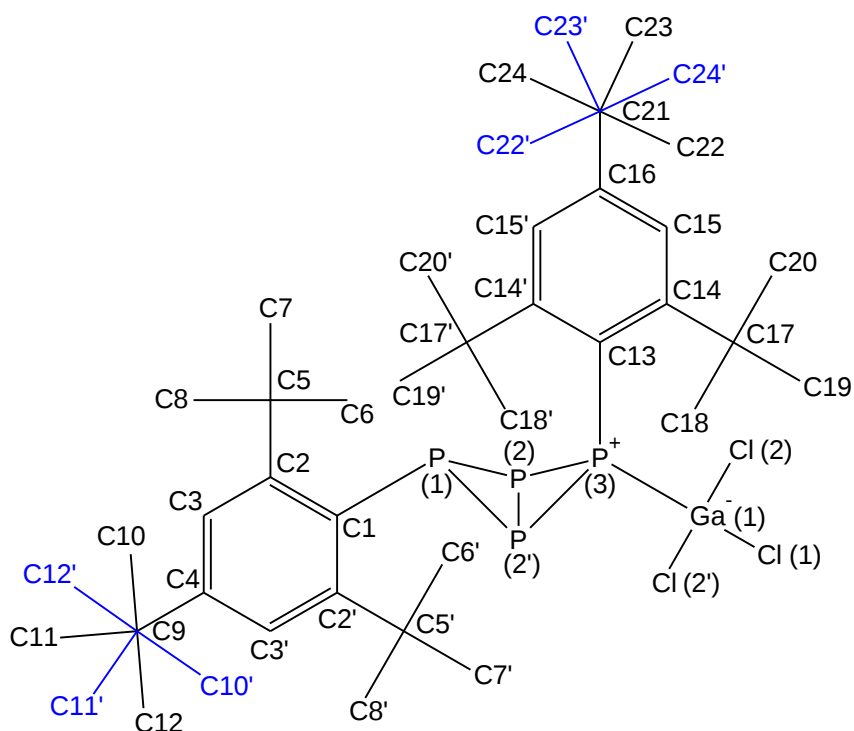


Tabelle A9: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **10b**·GaCl₃·1.5CH₂Cl₂.

P3–Ga1	2.3999(3)	P3–P2 ⁱ	2.1878(3)
P1–P2	2.2373(4)	Ga1–Cl1	2.1576(4)
P1–P2 ⁱ	2.2373(4)	Ga1–Cl2	2.1617(3)
P2–P2 ⁱ	2.2092(5)	P1–C1	1.868(1)
P2–P3	2.1878(3)	P3–C13	1.827(1)
P2–P1–P2 ⁱ	59.17(1)	C13–P3–P2	112.83(3)
P1–P2–P2 ⁱ	60.415(7)	Cl1–Ga1–Cl2	112.11(1)
P2 ⁱ –P2–P3	59.675(7)	Cl2–Ga1–Cl2 ⁱ	110.49(2)
P2–P3–P2 ⁱ	60.65(1)	Cl1–Ga1–P3	112.34(1)
P1–P2–P3	85.49(1)	C2–C1–P1	119.66(5)
P2–P3–Ga1	105.57(1)	C2 ⁱ –C1–C2	119.0(1)
C13–P3–Ga1	135.18(4)	C14–C13–P3	118.23(5)
C1–P1–P2	94.81(4)	C14–C13–C14 ⁱ	120.3(1)

Symmetriecode: (i) $x, -y+3/2, z$.

Tabelle A9: Fortsetzung.

P1–P2–P2 ⁱ –P3	103.1(1)	C2 ⁱ –C1–C2–C3	–16.9(2)
C13–P3–Ga1–Cl1	0.0	P3–C13–C14–C15	143.56(7)
C13–P3–Ga1–Cl2	121.87(1)	P3–C13–C14–C17	–42.0(1)
P1–C1–C2–C3	148.28(8)	C13–C14–C15–C16	2.8(1)
P1–C1–C2–C5	–37.7(1)	C14–C15–C16–C15 ⁱ	9.5(2)
C1–C2–C3–C4	3.5(2)	C14 ⁱ –C13–C14–C15	–15.6(2)
C2–C3–C4–C3 ⁱ	9.7(2)		

Symmetriecode: (i) $x, -y+3/2, z$.

Schema A5. Nummerierungsschema von 3,3-Dimethyl-5,7-di-*tert*-butyl-1*H*-1-phosphaindanium-tetrachloridogallat (**14b**).

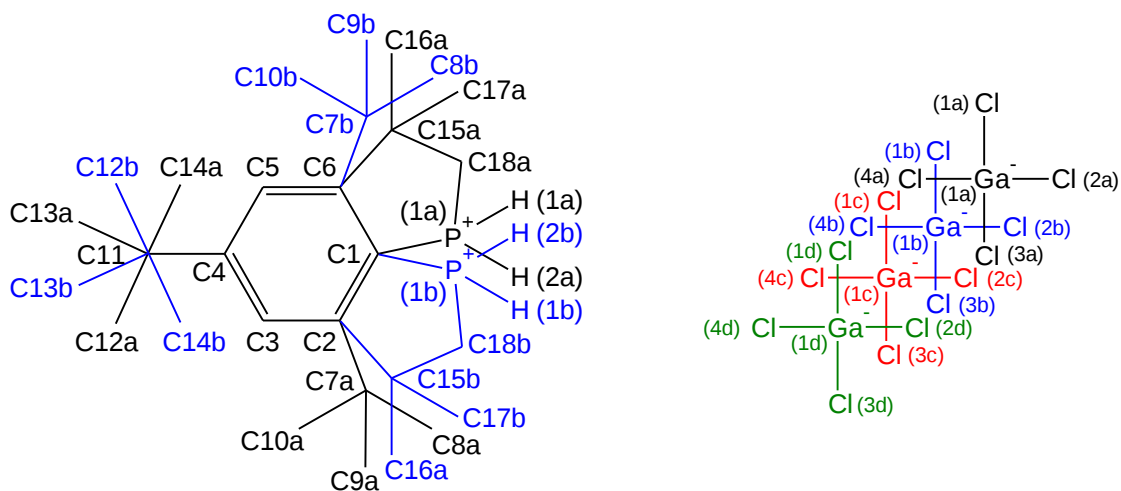


Tabelle A10: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **14b**.

P1A–C1	1.778(3)	P1B–C1	1.78(2)
P1A–C18A	1.818(6)	P1B–C18B	1.82(1)
P1A–H1A	1.5903	P1B–H1B	1.5919
P1A–H2A	1.5903	P1B–H2B	1.5919
C1–C6	1.391(5)	C1–C2	1.419(4)
C15A–C6	1.545(6)	C15B–C2	1.69(4)
C15A–C18A	1.571(8)	C15B–C18B	1.57(1)
Ga1A–Cl1A	2.176(3)	Ga1A–Cl3A	2.173(3)
Ga1A–Cl2A	2.194(3)	Ga1A–Cl4A	2.151(3)
C1–P1A–C18A	97.1(2)	C1–P1B–C18B	108(1)
C1–P1A–H1A	112.3	C1–P1B–H1B	110.2
C1–P1A–H2A	112.3	C1–P1B–H2B	110.2
C6–C15A–C18A	105.8(4)	C18B–C15B–C2	103(2)
C15A–C18A–P1A	104.8(3)	C15B–C18B–P1B	102(1)
C16A–C15A–C6	112.4(4)	C16B–C15B–C2	110(4)
C17A–C15A–C6	108.4(4)	C17B–C15B–C2	109(3)
C16A–C15A–C18A	104.9(4)	C16B–C15B–C18B	106(2)
C17A–C15A–C18A	112.6(6)	C17B–C15B–C18B	114(2)

Tabelle A10: Fortsetzung.

C6-C1-C2	121.9(3)	C3-C2-C1	116.0(3)
C2-C1-P1A	131.1(3)	C2-C1-P1B	98.3(6)
C6-C1-P1A	106.9(2)	C6-C1-P1B	139.0(6)
C1-P1A-C18A-C15A	-23.0(4)	C1-P1B-C18B-C15B	-10(4)
P1A-C1-C2-C15B	17(2)	P1B-C1-C2-C15B	22(2)
C18A-C15A-C6-C1	-15.2(5)	C18B-C15B-C2-C1	-31(3)
P1A-C1-C2-C3	-175.0(2)	P1B-C1-C2-C3	-170.2(6)
C1-C2-C3-C4	1.0(4)	C2-C1-C6-C5	-1.9(5)

Schema A6. Nummerierungsschema von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan-Galliumtrichlorid-Addukt (**15**·GaCl₃).

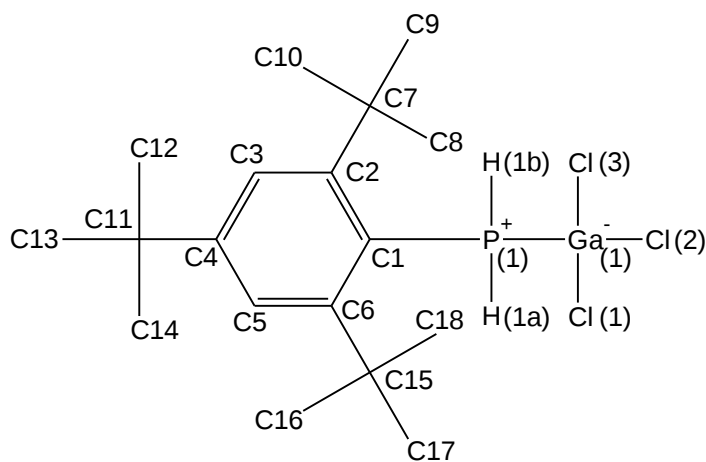


Tabelle A11: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **15**·GaCl₃.

P1–C1	1.822(4)	C1–C2	1.439(5)
P1–Ga1	2.414(1)	C2–C3	1.392(5)
P1–H1A	1.24(4)	C2–C7	1.540(6)
P1–H1B	1.34(4)	C3–C4	1.376(5)
Ga1–Cl2	2.139(1)	C4–C5	1.382(5)
Ga1–Cl1	2.160(1)	C4–C11	1.543(5)
Ga1–Cl3	2.173(1)	C5–C6	1.399(5)
C1–C6	1.405(6)	C6–C15	1.564(6)
C1–P1–Ga1	129.6(1)	Cl1–Ga1–P1	105.66(5)
C1–P1–H1A	101(2)	C6–C1–P1	119.5(3)
C1–P1–H1B	104(2)	C2–C1–P1	118.4(3)
Cl2–Ga1–Cl1	113.96(6)	C3–C2–C1	116.3(4)
Cl2–Ga1–Cl3	111.54(5)	C1–C2–C7	126.9(4)
Cl1–Ga1–Cl3	109.13(5)	C1–C6–C15	126.0(4)
C1–P1–Ga1–Cl2	–1.6(2)	P1–C1–C2–C3	–164.7(3)
C1–P1–Ga1–Cl1	122.7(2)	P1–C1–C6–C5	164.4(3)
C1–P1–Ga1–Cl3	–122.2(2)	C1–C2–C3–C4	–1.1(6)
Ga1–P1–C1–C6	98.9(3)	P1–C1–C2–C7	14.3(6)
Ga1–P1–C1–C2	–91.0(3)	P1–C1–C6–C15	–16.2(6)

Schema A7. Nummerierungsschema von 1,1,4,4,5,5,8,8-Octamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen (**17**, monokline Modifikation).

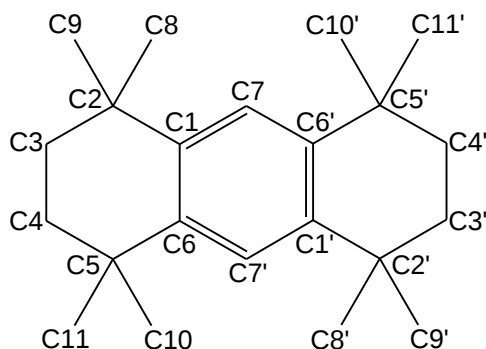


Tabelle A12: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **17** (monokline Modifikation).

C1–C6	1.404(2)	C3–C4	1.513(2)
C1–C7	1.395(2)	C4–C5	1.532(2)
C1–C2	1.533(1)	C5–C6	1.530(2)
C2–C3	1.535(2)	C5–C11	1.538(2)
C2–C8	1.535(2)	C5–C10	1.538(2)
C2–C9	1.536(2)	C6–C7 ⁱ	1.397(1)
C7–C1–C6	117.81(9)	C3–C4–C5	112.1(1)
C1–C2–C3	110.82(9)	C6–C5–C4	109.67(9)
C1–C2–C8	109.35(9)	C6–C5–C10	111.62(9)
C1–C2–C9	111.08(9)	C7 ⁱ –C6–C1	118.03(9)
C4–C3–C2	112.5(1)	C1–C7–C6 ⁱ	124.1(1)
C7–C1–C2–C3	–169.1(1)	C7–C1–C6–C7 ⁱ	1.5(2)
C1–C2–C3–C4	–42.1(1)	C2–C1–C6–C5	–0.5(2)
C2–C3–C4–C5	63.9(1)	C6–C1–C7–C6 ⁱ	–1.6(2)

Symmetriecode: (i) $-x, -y+1, -z$.

Schema A8. Nummerierungsschema von 1,1,4,4,5,5,8,8-Octamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-anthracen (**17**, trikline Modifikation).

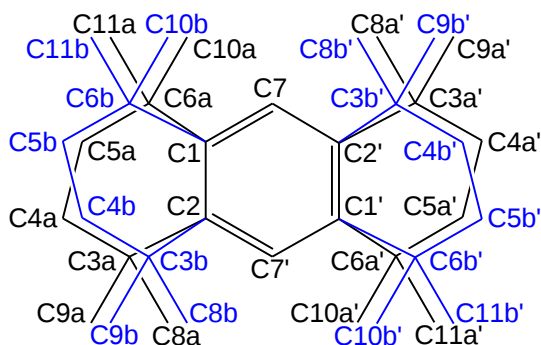


Tabelle A13: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **17** (trikline Modifikation).

C1–C7	1.397(2)	C5A–C6A	1.527(3)
C1–C2	1.398(2)	C6A–C10A	1.531(3)
C1–C6A	1.531(3)	C6A–C11A	1.536(3)
C1–C6B	1.54(3)	C3B–C9B	1.53(1)
C2–C7 ⁱ	1.392(2)	C3B–C4B	1.53(1)
C2–C3A	1.538(3)	C3B–C8B	1.54(1)
C2–C3B	1.58(3)	C4B–C5B	1.52(1)
C3A–C4A	1.526(2)	C5B–C6B	1.53(1)
C3A–C8A	1.534(2)	C6B–C10B	1.53(1)
C3A–C9A	1.534(2)	C6B–C11B	1.53(1)
C4A–C5A	1.512(3)	C7–C2 ⁱ	1.39(2)
C7–C1–C2	118.0(1)	C5A–C4A–C3A	112.5(2)
C2–C1–C6A	122.7(1)	C4B–C3B–C2	109(2)
C2–C1–C6B	118.8(7)	C8B–C3B–C2	99(2)
C7 ⁱ –C2–C1	117.8(1)	C5B–C4B–C3B	110(1)
C4A–C3A–C2	111.2(2)	C2 ⁱ –C7–C1	124.2(1)
C8A–C3A–C2	108.3(2)	C7–C1–C2–C7 ⁱ	0.5(2)
C6A–C1–C2–C7 ⁱ	179.6(2)	C1–C2–C3B–C4B	0(2)
C6B–C1–C2–C7ⁱ	172(1)	C3A–C4A–C5A–C6A	63.2(2)
C1–C2–C3A–C4A	13.0(2)	C2–C1–C7–C2 ⁱ	–0.6(2)

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Schema A10. Nummerierungsschema von *P*-(Pentamethylcyclopentadienyl)-*P'*-supermesityl-diphosphen (21).

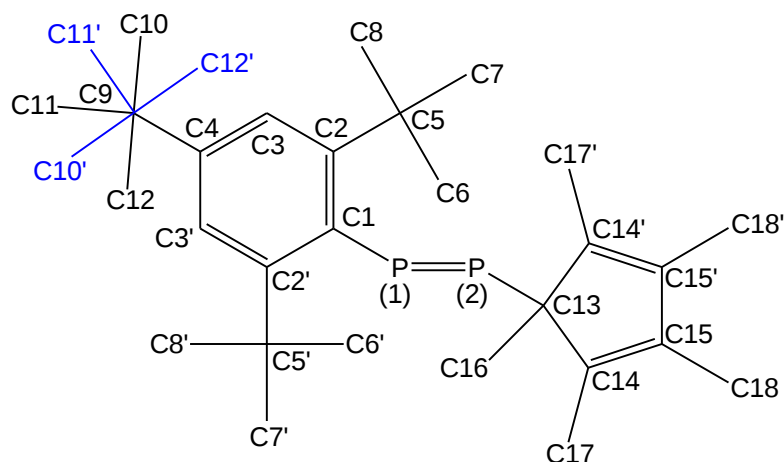


Tabelle A15: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **21**.

P1–P2	2.026(1)	C13–C14	1.502(3)
P1–C1	1.854(3)	C14–C15	1.342(4)
P2–C13	1.906(3)	C15–C15 ⁱ	1.463(6)
C14–C17	1.498(4)	C15–C18	1.500(4)
C1–P1–P2	100.8(1)	C2–C1–C2 ⁱ	119.4(3)
C13–P2–P1	101.7(1)	C2–C1–P1	120.3(1)
C1–C2–C5	126.7(2)	C3–C2–C1	117.7(2)
C14–C13–C14 ⁱ	102.6(3)	C14–C13–P2	102.2(2)
C15–C14–C13	109.5(2)	C16–C13–P2	117.4(2)
C14–C15–C15 ⁱ	109.2(2)	C1–P1–P2–C13	180.0
P2–P1–C1–C2	88.7(2)	C2 ⁱ –C1–C2–C3	10.1(4)
P1–C1–C2–C3	–167.3(2)	C1–C2–C3–C4	–2.7(4)
P1–C1–C2–C5	12.7(4)	P1–P2–C13–C14	–127.0(1)
P1–P2–C13–C16	0.0	C14 ⁱ –C13–C14–C15	1.9(3)
P2–C13–C14–C15	–103.8(2)	P2–C13–C14–C17	77.5(3)

Symmetrie-code: (i) $x, -y+1/2, z$.

Schema A11. Nummerierungsschema von *P,P'*-Bis(supermesityl)phosphanylphosphonium-tetrachloridogallat (**23**·CH₂Cl₂).

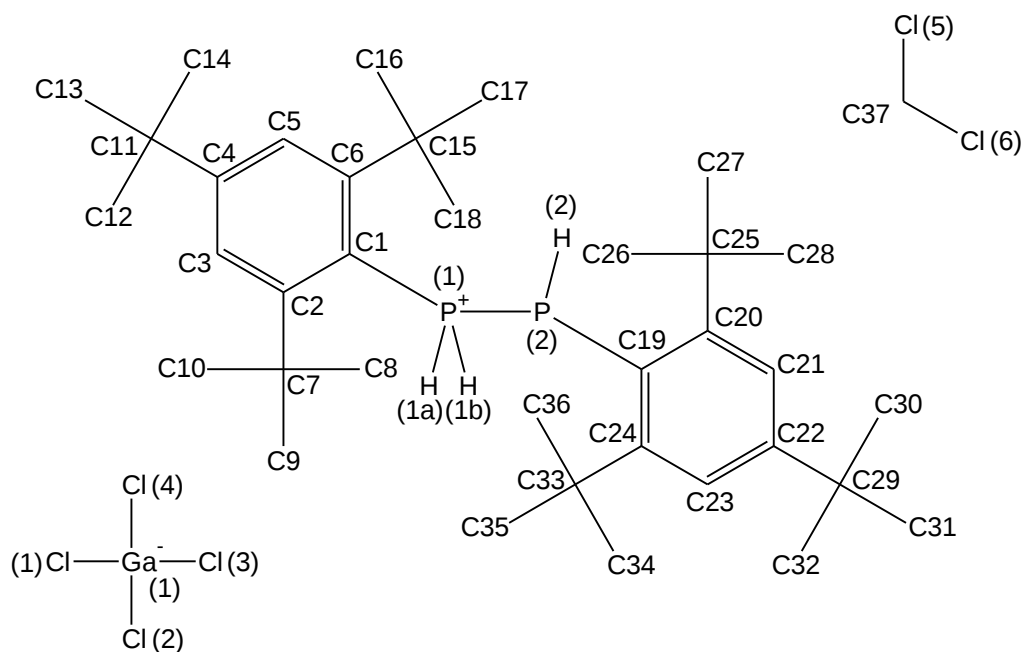


Tabelle A16: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **23**.

P1–P2	2.229(2)	P1–H1A	1.25(4)
P1–C1	1.794(4)	P1–H1B	1.29(3)
P2–C19	1.832(4)	P2–H2	1.24(4)
C1–P1–P2	115.5(1)	C19–P2–P1	99.5(1)
C1–P1–H1A	113(2)	C19–P2–H2	102(2)
C1–P1–H1B	110(1)	P2–P1–H1B	104(1)
P2–P1–H1A	108(2)	P1–P2–H2	93(2)
C6–C1–C2	120.4(4)	C24–C19–C20	120.0(4)
C2–C1–P1	118.7(3)	C24–C19–P2	116.9(3)
C6–C1–P1	120.2(3)	C20–C19–P2	122.8(3)
C1–P1–P2–C19	96.1(2)	P2–P1–C1–C6	–105.5(3)
C6–C1–C2–C3	11.6(6)	P2–P1–C1–C2	64.6(4)
P1–C1–C2–C3	–158.5(3)	P1–P2–C19–C24	76.2(3)
P1–C1–C2–C7	29.1(5)	P1–P2–C19–C20	–97.4(3)
C2–C1–C6–C5	–9.8(6)	C24–C19–C20–C21	–11.6(6)
C1–C2–C3–C4	–4.1(6)	C19–C20–C21–C22	1.2(6)

Schema A12. Nummerierungsschema von *P,P'*-Bis(supermesityl)diphosphan Mes*P(H)P(H)Mes* (**24**).

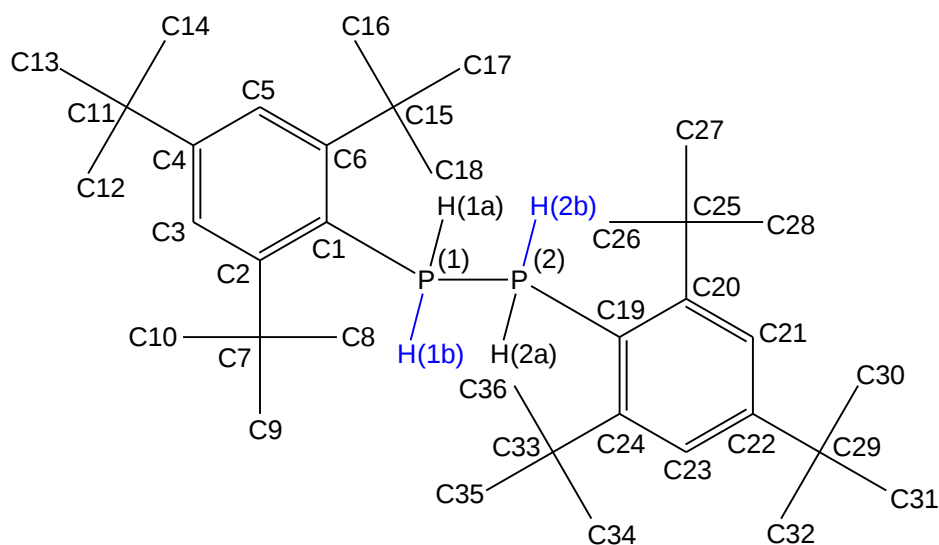


Tabelle A17: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **24**.

P1–P2	2.248(2)	P2–H2A	1.33(8)
P1–H1A	1.32(7)	P2–H2B	1.33(8)
P1–H1B	1.32(7)	P2–C19	1.852(5)
P1–C1	1.854(5)	C2–C1–P1	120.3(4)
C1–P1–P2	102.4(2)	C6–C1–P1	119.5(4)
P2–P1–H1A	117(3)	C20–C19–P2	119.3(4)
P2–P1–H1B	100(8)	C24–C19–P2	121.0(4)
C19–P2–P1	103.3(2)	C1–C2–C7	123.1(5)
P1–P2–H2A	97(4)	C1–C6–C15	124.4(5)
P1–P2–H2B	98(6)	C19–C20–C25	125.5(5)
C1–P1–P2–C19	–100.5(3)	C19–C24–C33	123.7(5)
P2–P1–C1–C2	–66.3(4)	P1–P2–C19–C20	102.4(4)
P2–P1–C1–C6	104.8(4)	P1–P2–C19–C24	–68.6(4)
P1–C1–C2–C3	156.4(4)	P2–C19–C20–C21	–155.7(4)
P1–C1–C2–C7	–32.0(7)	P2–C19–C20–C25	27.0(7)
P1–C1–C6–C5	–157.4(4)	P2–C19–C24–C23	155.6(4)
P1–C1–C6–C15	26.8(7)	P2–C19–C24–C33	–29.9(7)
C1–C2–C3–C4	2.9(8)	C19–C20–C21–C22	–3.3(8)

Schema A13. Nummerierungsschema von 2-Chlor-1-(*P'*,*P'*-dichlor-*P*-supermesityldiphosphanyl)-3,4-bis(supermesityl)-cyclo-tetraphosphan (**26**).

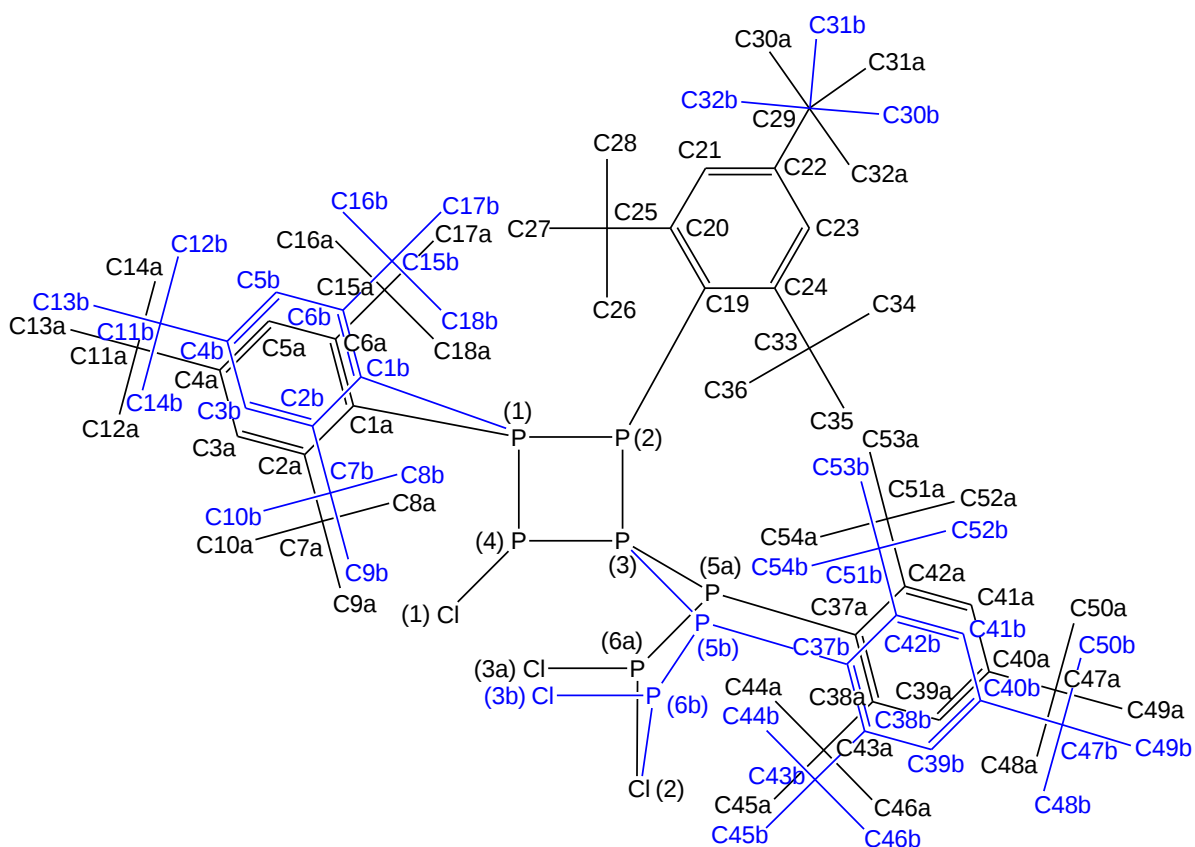


Tabelle A18: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **26**.

P1–P2	2.246(3)	P6A–Cl2	2.05(2)
P1–P4	2.216(3)	P6A–Cl3A	2.062(7)
P2–P3	2.247(3)	P6B–Cl2	2.11(4)
P3–P4	2.224(4)	P6B–Cl3B	2.056(8)
P3–P5A	2.259(6)	P1–C1A	1.90(2)
P3–P5B	2.192(8)	P1–C1B	1.82(2)
P5A–P6A	2.196(6)	P2–C19	1.888(8)
P5B–P6B	2.178(8)	P5A–C37A	1.83(1)
P4–Cl1	2.086(4)	P5B–C37B	1.93(1)
P4–P1–P2	85.7(1)	P2–P3–P5A	94.9(2)
P1–P2–P3	81.3(1)	P4–P3–P5A	109.1(2)
P4–P3–P2	85.5(1)	P2–P3–P5B	100.0(2)
P1–P4–P3	82.5(1)	P4–P3–P5B	98.5(2)

Tabelle A18: Fortsetzung.

P6A–P5A–P3	102.3(7)	CI2–P6A–P5A	102.7(8)
P6B–P5B–P3	112(1)	CI2–P6B–CI3B	98(1)
C1A–P1–P2	110(1)	CI2–P6B–P5B	92(1)
C1A–P1–P4	117.0(6)	CI1–P4–P1	97.8(1)
C1B–P1–P2	111(1)	CI1–P4–P3	100.9(2)
C1B–P1–P4	119.1(7)	C2A–C1A–P1	129(1)
C19–P2–P1	104.1(2)	C6A–C1A–P1	112(1)
C19–P2–P3	117.1(3)	C2B–C1B–P1	132(1)
C37A–P5A–P3	99.2(5)	C6B–C1B–P1	109(1)
C37A–P5A–P6A	114.6(7)	C20–C19–P2	111.5(6)
C37B–P5B–P3	101.8(5)	C24–C19–P2	129.8(6)
C37B–P5B–P6B	113.0(9)	C38A–C37A–P5A	129.3(8)
CI2–P6A–P5A	102.7(8)	C42A–C37A–P5A	112.5(8)
CI2–P6B–P5B	92(1)	C38B–C37B–P5B	125.0(4)
CI2–P6A–CI3A	102(1)	C42B–C37B–P5B	112.2(9)
P1–P2–P3–P4	–36.3(1)	P5B–P3–P4–CI1	–127.3(2)
P4–P1–P2–P3	36.4(1)	P2–P1–C1A–C2A	–63(3)
P2–P1–P4–P3	–36.7(1)	P1–C1A–C2A–C3A	154(3)
P2–P3–P4–P1	36.7(1)	P1–C1A–C2A–C7A	–29(4)
C1A–P1–P2–C19	–90.5(6)	P1–C1B–C2B–C3B	154(3)
C1A–P1–P4–CI1	114(1)	P1–C1B–C2B–C7B	–31(5)
C1B–P1–P2–C19	–88.2(7)	P1–P2–C19–C20	99.2(5)
C1B–P1–P4–CI1	112(2)	P2–C19–C20–C21	–157.3(6)
C19–P2–P3–P5A	113.5(3)	P2–C19–C20–C25	27.3(9)
C19–P2–P3–P5B	124.4(3)	P3–P5A–C37A–C38A	–44(1)
P2–P3–P5A–C37A	–130.8(5)	P5A–C37A–C38A–C39A	157(1)
P2–P3–P5A–P6A	111.4(4)	P5A–C37A–C38A–C43A	–25(2)
P2–P3–P5B–C37B	–123.4(4)	P5B–C37B–C38B–C39B	150.4(5)
P2–P3–P5B–P6B	115.6(6)	P5B–C37B–C38B–C43B	–27.8(9)
P5A–P3–P4–CI1	–133.2(2)		

Schema A14. Nummerierungsschema von 3-Chlor-1,2-bis(*P*-chlor-*P*-supermesitylphosphanyl)-4-supermesityl-cyclo-tetraphosphan (**27**·CH₂Cl₂).

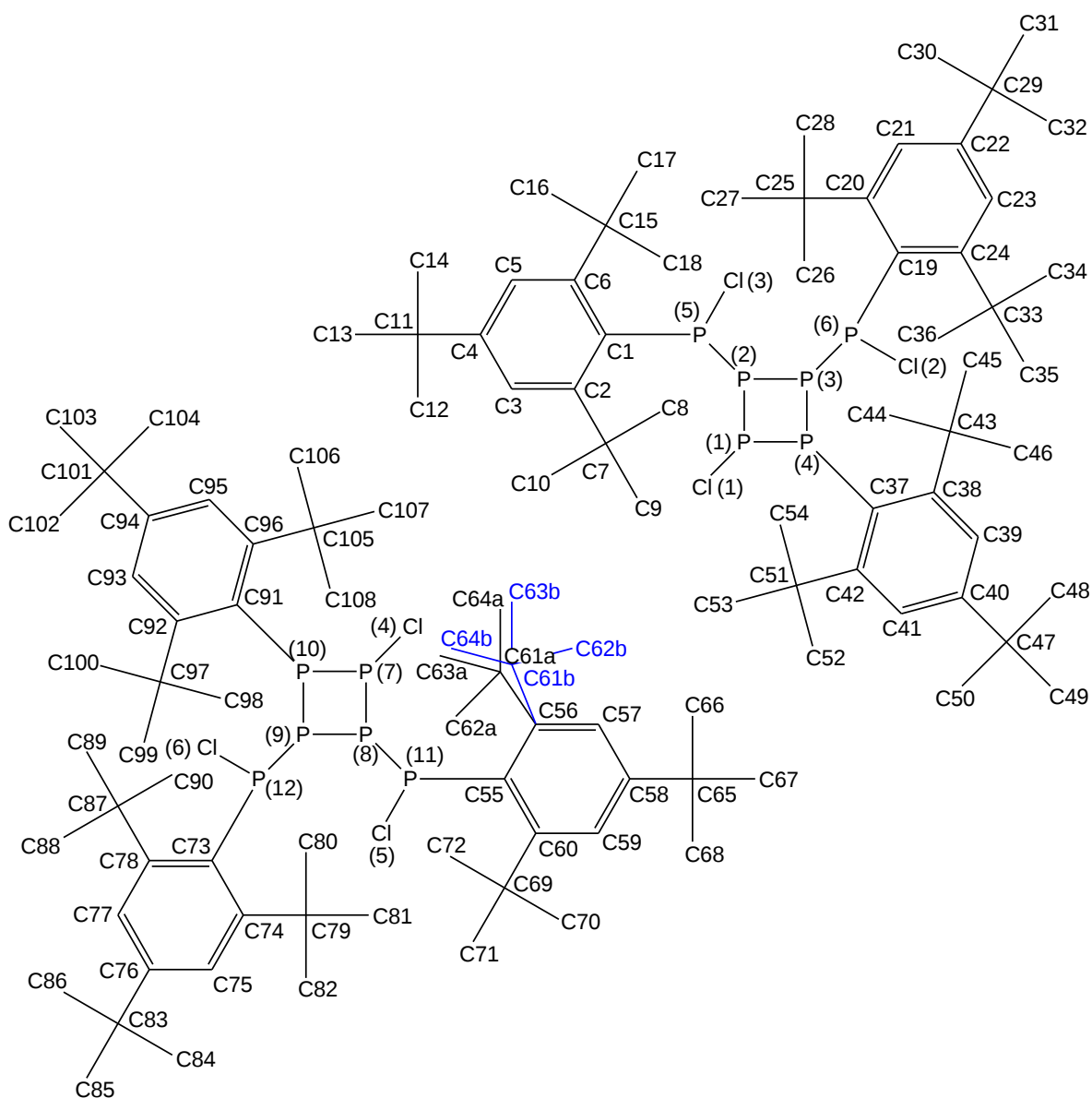


Tabelle A19: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **27**·CH₂Cl₂.

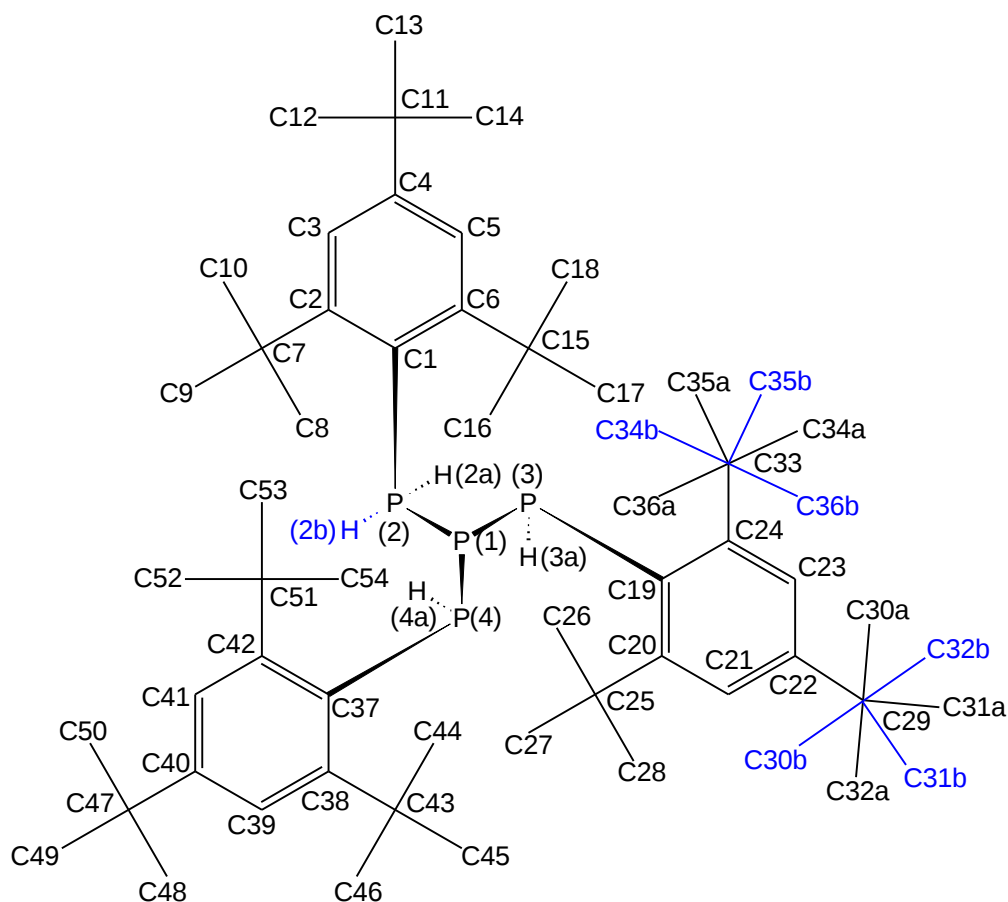
P1–P2	2.225(1)	P7–P8	2.227(1)
P1–P4	2.239(1)	P7–P10	2.239(1)
P2–P3	2.239(1)	P8–P9	2.239(1)
P2–P5	2.229(1)	P8–P11	2.229(1)
P3–P4	2.220(1)	P9–P10	2.226(1)
P3–P6	2.237(1)	P9–P12	2.240(1)
P1–Cl1	2.093(1)	P7–Cl4	2.089(1)

Tabelle A19: Fortsetzung.

P5–CI3	2.094(1)	P11–CI5	2.094(1)
P6–CI2	2.104(1)	P12–CI6	2.103(1)
P5–C1	1.849(3)	P11–C55	1.849(3)
P6–C19	1.855(3)	P12–C73	1.856(3)
P4–C37	1.848(3)	P10–C91	1.848(4)
P2–P1–P4	80.79(4)	P8–P7–P10	81.04(4)
P1–P2–P3	87.36(5)	P7–P8–P9	87.53(5)
P1–P2–P5	92.29(5)	P7–P8–P11	92.15(5)
P5–P2–P3	99.70(5)	P11–P8–P9	99.95(5)
P4–P3–P2	80.89(4)	P10–P9–P8	81.07(4)
P4–P3–P6	91.54(4)	P10–P9–P12	90.52(4)
P6–P3–P2	92.42(5)	P8–P9–P12	92.45(5)
P3–P4–P1	87.50(4)	P9–P10–P7	87.55(4)
CI1–P1–P2	99.37(5)	CI4–P7–P8	99.97(5)
CI1–P1–P4	101.06(5)	CI4–P7–P10	100.65(5)
CI3–P5–P2	101.26(5)	CI5–P11–P8	100.23(5)
C1–P5–CI3	112.0(1)	C55–P11–CI5	113.5(1)
CI2–P6–P3	97.71(5)	CI6–P12–P9	97.56(5)
C19–P6–CI2	114.7(1)	C73–P12–CI6	114.6(1)
C1–P5–P2	96.0(1)	C55–P11–P8	95.9(1)
C19–P6–P3	103.0(1)	C73–P12–P9	103.6(1)
C37–P4–P1	122.0(1)	C91–P10–P7	121.8(1)
C37–P4–P3	105.8(1)	C91–P10–P9	106.7(1)
C2–C1–P5	109.1(2)	C60–C55–P11	109.8(2)
C6–C1–P5	127.9(2)	C56–C55–P11	128.2(2)
C20–C19–P6	128.2(3)	C74–C73–P12	128.2(3)
C24–C19–P6	109.6(2)	C78–C73–P12	109.2(2)
C38–C37–P4	110.6(2)	C96–C91–P10	111.0(2)
C42–C37–P4	125.1(2)	C92–C91–P10	125.0(2)
P4–P1–P2–P3	35.30(4)	P10–P7–P8–P9	34.90(4)
P4–P1–P2–P5	134.91(5)	P10–P7–P8–P11	134.78(5)

Tabelle A19: Fortsetzung.

P1–P2–P3–P4	–35.62(4)	P7–P8–P9–P10	–35.14(4)
P5–P2–P3–P4	–127.49(5)	P11–P8–P9–P10	–126.89(5)
P1–P2–P3–P6	–126.79(4)	P7–P8–P9–P12	–125.28(4)
P5–P2–P3–P6	141.34(5)	P11–P8–P9–P12	142.96(5)
P2–P3–P4–P1	35.37(4)	P8–P9–P10–P7	34.92(4)
P6–P3–P4–P1	127.58(5)	P12–P9–P10–P7	127.31(5)
P2–P1–P4–P3	–35.64(4)	P8–P7–P10–P9	–35.14(4)
CI1–P1–P2–P3	135.10(5)	CI4–P7–P8–P9	134.24(5)
CI1–P1–P2–P5	–125.29(5)	CI4–P7–P8–P11	–125.89(5)
P6–P3–P4–C37	–109.8(1)	P12–P9–P10–C91	–110.2(1)
P2–P3–P4–C37	158.0(1)	P8–P9–P10–C91	157.4(1)
CI1–P1–P4–C37	119.4(1)	CI4–P7–P10–C91	118.2(1)
P2–P1–P4–C37	–142.8(1)	P8–P7–P10–C91	–143.3(1)
CI1–P1–P4–P3	–133.47(5)	CI4–P7–P10–P9	–133.69(5)
P1–P2–P5–C1	78.9(1)	P7–P8–P11–C55	78.4(1)
P3–P2–P5–C1	166.6(1)	P9–P8–P11–C55	166.2(1)
P1–P2–P5–CI3	–167.28(5)	P7–P8–P11–CI5	–166.43(5)
P3–P2–P5–CI3	–79.57(6)	P9–P8–P11–CI5	–78.57(6)
P2–P3–P6–C19	–90.2(1)	P8–P9–P12–C73	–89.79(12)
P4–P3–P6–C19	–171.1(1)	P10–P9–P12–C73	–170.88(12)
P2–P3–P6–CI2	152.18(5)	P8–P9–P12–CI6	152.58(5)
P4–P3–P6–CI2	71.24(5)	P10–P9–P12–CI6	71.49(5)
P2–P5–C1–C2	–118.3(2)	P8–P11–C55–C60	–119.3(2)
P5–C1–C2–C3	148.8(2)	P11–C55–C56–C57	–143.0(3)
P6–C19–C20–C21	140.5(3)	P12–C73–C74–C75	140.9(3)
P1–P4–C37–C38	–131.2(2)	P7–P10–C91–C92	76.9(3)
P4–C37–C38–C39	–138.5(3)	P10–C91–C92–C93	136.1(3)

Schema A15. Nummerierungsschema von Tris(supermesitylphosphanyl)phosphan (**30**).**Tabelle A20:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **30**.

P1–P2	2.2309(7)	P2–C1	1.848(2)
P1–P3	2.2343(6)	P3–C19	1.863(2)
P1–P4	2.2266(7)	P4–C37	1.866(2)
P2–H2A	1.20(3)	P3–H3A	1.29(2)
P2–H2B	1.26(5)	P4–H4A	1.36(2)
P2–P1–P3	106.30(3)	C1–P2–P1	102.84(6)
P4–P1–P2	95.87(3)	C19–P3–P1	96.82(5)
P4–P1–P3	99.32(3)	C37–P4–P1	98.31(6)
P1–P2–H2A	101(1)	P1–P3–H3A	94.2(8)
P1–P2–H2B	108(2)	P1–P4–H4A	94.5(8)
C1–P2–H2A	104(1)	C19–P3–H3A	102.5(9)
C1–P2–H2B	111(2)	C37–P4–H4A	95.1(8)
C6–C1–C2	119.0(1)	C24–C19–C20	118.3(2)

Tabelle A20: Fortsetzung.

C6–C1–P2	120.1(1)	C24–C19–P3	120.1(1)
C2–C1–P2	120.5(1)	C20–C19–P3	121.2(1)
C1–C2–C7	124.1(2)	C19–C20–C25	124.7(1)
C1–C6–C15	124.8(2)	C19–C24–C33	126.7(2)
C42–C37–C38	118.9(1)	C37–C38–C43	125.9(1)
C42–C37–P4	119.5(1)	C37–C42–C51	127.7(2)
C38–C37–P4	120.9(1)	P1–P2–C1–C2	–75.6(1)
P2–P1–P4–C37	–68.52(6)	P1–P3–C19–C24	–63.1(1)
P2–P1–P3–C19	175.73(6)	P1–P4–C37–C42	–57.6(1)
P3–P1–P2–C1	–62.93(6)	P2–C1–C2–C7	–25.8(2)
P3–P1–P4–C37	–176.15(6)	P2–C1–C6–C15	27.9(2)
P4–P1–P2–C1	–164.45(6)	P3–C19–C20–C25	27.6(2)
P4–P1–P3–C19	–85.29(6)	P3–C19–C24–C33	–29.6(2)
P2–C1–C2–C3	158.8(1)	P4–C37–C38–C43	26.9(2)
P3–C19–C20–C21	–157.9(1)	P4–C37–C42–C51	–29.2(2)
P4–C37–C38–C39	–156.8(1)		

4.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstruktur von 2 ·Toluol im Kristall.....	2
Abbildung 2. Vergleich der Molekülstrukturen von [Mes*PP(PPh ₃)] [OTf] (7) und [Mes*NP(PPh ₃)] [OTf] (8) im Kristall	3
Abbildung 3. Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstrukturen von 10a und 10b (trikline Modifikation) im Kristall	6
Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 17 im Kristall.....	10
Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5 im Kristall.....	14
Abbildung 6. Darstellung des LUMO, HOMO, HOMO–1 und HOMO–4 von 5	15
Abbildung 7. Ausschnitte aus dem ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktion von 5 mit HOTf bei –60 °C und –20 °C.....	18
Abbildung 8. ³¹ P-NMR-Signale von 10a und 10b	19
Abbildung 9. Auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau optimierte Strukturen von 10a und 10b	20
Abbildung 10. Ausgewählte MOs von 10a	20
Abbildung 11. Ausschnitt des ³¹ P-NMR-Spektrums der Reaktion von 5 mit HCl nach 3 h, 1 d und 3 d.....	22
Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 21 im Kristall.....	26
Abbildung 13. ³¹ P-NMR-Spektrum von 21	27
Abbildung 14. LUMO von 9 (links) und 21 (rechts)	28
Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 23 ·CH ₂ Cl ₂ im Kristall	30
Abbildung 16. Ball-and-Stick-Darstellung von 23 mit überlagerter Darstellung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche	31
Abbildung 17. Ball-and-Stick-Darstellung von 20 mit überlagerter Darstellung der VAN-DER-WAALS-Oberfläche	34
Abbildung 18. ³¹ P-NMR-Spektren der Reaktion von 20 mit PCl ₃ nach einem Tag bei Raumtemperatur, drei Tagen bei 70 °C und 20 Tagen bei 70 °C	36
Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 10b ·GaCl ₃ ·Toluol im Kristall.....	38
Abbildung 20. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von 10b ·GaCl ₃	40

Abbildung 21. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 10a·GaCl₃·½ n-Hexan	
im Kristall	41
Abbildung 22. ³¹ P-NMR-Spektrum von 10a·GaCl₃ in CD ₂ Cl ₂ -Lösung	42
Abbildung 23. HOMO–3 von 10a·GaCl₃ und 10b·GaCl₃	44
Abbildung 24. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kations von 14b	
im Kristall	45
Abbildung 25. Im Festkörper werden schwache interionische Wechselwirkungen	
entlang der 2 ₁ -Schraubenachse von 14b gefunden.....	46
Abbildung 26. ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 15 mit PCl ₃ und NEt ₃	
nach 24 h.....	49
Abbildung 27. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 26 im Kristall	50
Abbildung 28. Berechnetes ³¹ P-NMR-Spektrum von 26	51
Abbildung 29. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 27·CH₂Cl₂ im Kristall	51
Abbildung 30: ³¹ P-NMR-Spektrum von verunreinigtem 27	52
Abbildung 31. ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktion von 15 mit PCl ₃ und NEt ₃ nach	
12 h Reaktionszeit	54
Abbildung 32. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 24 im Kristall	57

4.3 Schemataverzeichnis

Schema 1. Darstellung von 2 ausgehend von Mes*NPCl	2
Schema 2. Darstellung verschieden substituierter Diphosphene ausgehend von 5	4
Schema 3. Darstellung verschieden substituierter Diphosphene ausgehend von 9	5
Schema 4. Die Protolyse von 5 führt in Abwesenheit von LEWIS-Basen zu zwei	
Isomeren des Bicyclotetraphoshans 10	5
Schema 5. Reaktion von 11 mit einem Überschuss von HBF ₄ ·Et ₂ O	7
Schema 6. Allgemeine Syntheserouten zur Darstellung von Mes*-substituierten	
Diphosphenen.	8
Schema 7. Darstellung eines symmetrischen Diphosphens durch reduktive	
Kupplung.	8
Schema 8. Darstellung von 16 und Folgereaktion zu 17	10
Schema 9. Darstellung von Mes*PH ₂ (15) aus Mes*H (16).	11
Schema 10. Darstellung von 19 und weitere Umsetzung zu Diphosphenen.	12

Schema 11. Das <i>in situ</i> generierte Mes*P(H)Li kann bei höheren Temperaturen vermutlich das während der Reaktion bereits gebildete Produkt 19 deprotonieren, was zur Bildung des Edukts 15 und des übersilylierten Produkts 20 führt.	13
Schema 12. Darstellung von Mes*PPN(<i>i</i> -Pr) ₂ (5) aus Mes*PH ₂ (15).	13
Schema 13. Wichtige Resonanzstrukturen von 5	16
Schema 14. Darstellung des Bicyclotetraphosphans 10 durch Protolyse von 5	17
Schema 15. Möglicher Reaktionsweg der Reaktion von 5 mit einem Äquivalent HCl.	23
Schema 16. Beispiele für die versuchte Darstellung von Mes*PPN(SiMe ₃) ₂ (22).	24
Schema 17. Darstellung von Mes*PPCp* (21) ausgehend von 19	25
Schema 18. Die Reaktion von 21 mit LiN(SiMe ₃) ₂ führt zur Bildung von 22	28
Schema 19. Die Reaktion von Mes*PPCp* (21) mit GaCl ₃ und HCl ergibt das Phosphanylphosphoniumsalz 23 in geringen Ausbeuten.	29
Schema 20. Reaktivität von <i>cyclo</i> -Dipnictadiazanen.	33
Schema 21. Synthese von Mes*P(SiMe ₃) (20) ausgehend von Mes*P(H)SiMe ₃ (19).	34
Schema 22. Reaktion von Mes*P(SiMe ₃) (20) mit PCl ₃	35
Schema 23. Reaktionsverlauf der Reaktion von Mes*PH ₂ (15) mit PCl ₃ und NEt ₃ , welcher in Analogie zur Reaktion von Mes*NH ₂ mit PCl ₃ und NEt ₃ zu erwarten wäre.	48
Schema 24. Möglicher Reaktionsweg der Reaktion von 15 mit einem Überschuss von PCl ₃ in Gegenwart von NEt ₃	55
Schema 25. Die Reaktion von Mes*PH ₂ (15) führt unter reduktiver Eliminierung des Zinns zum Diphosphan 24	57
Schema A1. Nummerierungsschema von <i>P</i> -(Diisopropylamino)- <i>P'</i> -supermesityldiphosphen (5).	92
Schema A2. Nummerierungsschema von 1,4- <i>exo,exo</i> -Bis(supermesityl)tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Galliumtrichlorid-Addukt (10a ·GaCl ₃ ·½ <i>n</i> -Hexan).	93
Schema A3. Nummerierungsschema von 1,4- <i>exo,endo</i> -Bis(supermesityl)tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Galliumtrichlorid-Addukt (10b ·GaCl ₃ ·Toluol).	95
Schema A4. Nummerierungsschema von 1,4- <i>exo,endo</i> -Bis(supermesityl)tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Galliumtrichlorid-Addukt (10b ·GaCl ₃ ·1.5 CH ₂ Cl ₂).	97

Schema A5. Nummerierungsschema von 3,3-Dimethyl-5,7-di- <i>tert</i> -butyl-1 <i>H</i> -1-phosphaindanium-tetrachloridogallat (14b).	99
Schema A6. Nummerierungsschema von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylphosphan-Galliumtrichlorid-Addukt (15·GaCl₃).	101
Schema A7. Nummerierungsschema von 1,1,4,4,5,5,8,8-Octamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen (17 , monokline Modifikation).	102
Schema A8. Nummerierungsschema von 1,1,4,4,5,5,8,8-Octamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen (17 , trikline Modifikation).	103
Schema A9. Nummerierungsschema von Supermesitylbis(trimethylsilyl)phosphan Mes*P(SiMe ₃) ₂ (20).	104
Schema A10. Nummerierungsschema von <i>P</i> -(Pentamethylcyclopentadienyl)- <i>P'</i> -supermesityldiphosphen (21).	105
Schema A11. Nummerierungsschema von <i>P,P'</i> -Bis(supermesityl)phosphanylphosphonium-tetrachloridogallat (23·CH₂Cl₂).	106
Schema A12. Nummerierungsschema von <i>P,P'</i> -Bis(supermesityl)diphosphan Mes*P(H)P(H)Mes* (24).	107
Schema A13. Nummerierungsschema von 2-Chlor-1-(<i>P',P'</i> -dichlor- <i>P</i> -supermesityldiphosphanyl)-3,4-bis(supermesityl)- <i>cyclo</i> -tetraphosphan (26).	108
Schema A14. Nummerierungsschema von 3-Chlor-1,2-bis(<i>P</i> -chlor- <i>P</i> -supermesitylphosphanyl)-4-supermesityl- <i>cyclo</i> -tetraphosphan (27·CH₂Cl₂).	110
Schema A15. Nummerierungsschema von Tris(supermesitylphosphanyl)-phosphan (30).	113

4.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter experimenteller und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneter Strukturparameter von 5	15
Tabelle 2: Berechnete tautomere Strukturen des protonierten Diphosphens 5	18
Tabelle 3: Vergleich ausgewählter experimenteller und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechneter Strukturparameter von 10a und 10b	21
Tabelle 4: Experimentell ermittelte und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechnete ³¹ P-NMR-Verschiebungen von 10b·GaCl₃ und 10b im Vergleich.	39
Tabelle 5: Wichtige RAMAN-aktive Schwingungsmoden des P ₄ -Bicyclus'	39

Tabelle 6: Experimentell ermittelte und auf PBE1PBE/6-31G(d,p)-Niveau berechnete ^{31}P -NMR-Verschiebungen von 10a ·GaCl ₃ und 10a im Vergleich	43
Tabelle 7: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 27	53
Tabelle 8: Experimentelle ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 28	55
Tabelle 9: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung	61
Tabelle A1: Kristallographische Details von 5 , 10a ·GaCl ₃ ·½ <i>n</i> -Hexan und 10b ·GaCl ₃ ·Toluol	87
Tabelle A2: Kristallographische Details von 10b ·GaCl ₃ ·1.5CH ₂ Cl ₂ , 14b und 15 ·GaCl ₃	88
Tabelle A3: Kristallographische Details von 17 (monokline und trikline Modifikation) und 20	89
Tabelle A4: Kristallographische Details von 21 , 23 ·CH ₂ Cl ₂ und 24	90
Tabelle A5: Kristallographische Details von 26 , 27 ·CH ₂ Cl ₂ und 30	91
Tabelle A6: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 5	92
Tabelle A7: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 10a ·GaCl ₃ ·½ <i>n</i> -Hexan.	93
Tabelle A8: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 10b ·GaCl ₃ ·Toluol.	95
Tabelle A9: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 10b ·GaCl ₃ ·1.5CH ₂ Cl ₂	97
Tabelle A10: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 14b	99
Tabelle A11: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 15 ·GaCl ₃	101
Tabelle A12: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 17 (monokline Modifikation)	102
Tabelle A13: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 17 (trikline Modifikation).	103
Tabelle A14: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 20	104

Tabelle A15: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 21	105
Tabelle A16: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 23	106
Tabelle A17: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 24	107
Tabelle A18: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 26	108
Tabelle A19: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 27 ·CH ₂ Cl ₂	110
Tabelle A20: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von 30	113

4.5 Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- [1] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 123–125.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, **2007**, 749–750 und 783–786.
- [3] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1715–1716.
- [4] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7266–7270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7126–7130.
- [5] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [6] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 30, 447–450.
- [7] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 b, 1027–1035.
- [8] V. D. Romanenko, V. L. Rudzevich, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, A. Senio, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, M. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1383–1385.
- [9] J. Rothe, *Niedrig koordinierte Phosphorverbindungen*, Bachelorarbeit, Institut für Chemie, Universität Rostock, **2012**.

- [10] N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylshen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5460–5467.
- [11] P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 894–895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 919–921.
- [12] a) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1056–1057; b) E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 551, 85–94.
- [13] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7907–7911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7729–7733.
- [14] M. Yoshifuji, I. Shima, I. Naoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587–4589.
- [15] a) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4845–4846; b) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1801–1808.
- [16] P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 279–301.
- [17] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 215–217.
- [18] P. Jutzi, N. Brusdeilins, A. Mix, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, Thieme, **1996**, 113–118, und Referenzen darin.
- [19] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 154–155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 155–156.
- [20] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7266–7270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7126–7130.
- [21] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, 22, 35–43.
- [22] D. E. Pearson, C. A. Buehler, *Synthesis* **1971**, 455–477.
- [23] M. Yoshifuji, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, Thieme, **1996**, 118–125, und Referenzen darin.
- [24] K. Toyota, Y. Ishikawa, M. Yoshifuji, *Science Reports of the Tohoku University, First Series: Chemistry*, **2003**, 80, 27–33.
- [25] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, *Inorganic Syntheses, Volume 27*, John Wiley & Sons, **1990**, 235–240.
- [26] Die Struktur von **5** wurde zuvor bereits im russischen *Žurnal strukturnoj chimii* **1990**, 31, 108–115 von Romanenko et al. publiziert. Da die Verfügbarkeit dieser Quelle

eingeschränkt ist, sollen die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Strukturdaten dennoch diskutiert werden, vor allem im Hinblick auf weitere theoretische Betrachtungen.

- [27] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339–380.
- [28] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [29] M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 73–85.
- [30] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5820–5821.
- [31] M. Abe, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1992**, 2349–2352.
- [32] P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, C18–C20.
- [33] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, **2007**, 746–747.
- [34] K. Issleib, D. Jacob, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 107–113.
- [35] N. Burford, D. E. Herbert, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17067–17073.
- [36] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [37] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- [38] A. H. Cowley, M. Pakulski, N. C. Norman, *Polyhedron* **1987**, *6*, 915–919.
- [39] R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 807–808; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 785–786.
- [40] E. E. Zvereva, A. R. Shagidullin, S. A. Katsyuba, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 63–69.
- [41] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.
- [42] M. Gouygou, C. Tachon, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7411–7414.
- [43] A. H. Cowley, R. A. Kemp, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3239–3240.
- [44] B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, E. Fluck, H. Binder, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 173–176.
- [45] M. Lehmann, *Darstellung und Charakterisierung neuer niedrig koordinierter, binärer Stickstoffverbindungen der Elemente Antimon und Bismut*, Dissertation, Institut für Chemie, Universität Rostock, **2011**.
- [46] W. A. Merrill, E. Rivard, J. S. DeRopp, X. Wang, B. D. Ellis, J. C. Fettingner, B. Wrackmeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8481–8486.

- [47] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [48] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6345–6349; *Angew. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6241–6245.
- [49] K. Karaghiosoff, S. Soheili, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, Thieme, **1996**, 111–115, und Referenzen darin.
- [50] L. deVries, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1838–1838.
- [51] E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin, B. C. Smith, J. W. Rosenthal, W. L. Jolly, *Inorganic Syntheses, Volume 8*, John Wiley & Sons, **1966**, 19–22.
- [52] M. Swetha, P. Venkata Ramana, S. G. Shirodkar, *Organic Preparations and Procedures International* **2011**, *43*, 348–353.
- [53] G. M. Sheldrick: *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [54] G. M. Sheldrick: *SHELXS-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [55] G. M. Sheldrick: *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany **2004**.
- [56] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.
- [57] a) E. G. Finer, R. K. Harris, *Molecular Physics* **1967**, *13*, 65–75; b) E. G. Finer, R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1970**, *6*, 61–118.
- [58] K. Huynh, E. Rivard, W. LeBlanc, V. Blackstone, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7922–7928.
- [59] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.
- [60] a) *Gaussian 03, Revision E.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M.

- Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**; b) *Gaussian 09, Revision C.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [61] a) *NBO 5.9*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, **2011**; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005** und Referenzen darin.
- [62] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396; c) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6169.
- [63] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724–728; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, 28, 213–222; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 209–214; e) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 76, 163–168; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654–3665; g) R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 1206–1216; h) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 5016–5021; i) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 1223–1229; j) V. A.

- Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, 22, 976–984.
- [64] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083–1096.
- [65] a) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397–409; b) R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028–1034; c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807, d) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260; e) J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497–5509.
- [66] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 575–582.
- [67] P. H. M. Budzelaar, *gNMR for Windows*, NMR Simulation Program, IvorySoft **2006**.
- [68] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [69] *Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>
- [70] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchinson, *J. Cheminf.* **2012**, 4, 17.
- [71] *Persistence of Vision™ Raytracer, Version 3.6*, Persistence of Vision Pty. Ltd. **2004**, <http://www.povray.org/download/>
- [72] *GIMP: GNU Image Manipulating Program, Version 2.6*, <http://www.gimp.org/>
- [73] *ACD/NMR-Processor Academic Edition, Version 12.01*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Kanada, **2012**, www.acdlabs.com