

**Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen
an Verbindungen aus der Umsetzung von
2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit
Organoelementhalogeniden der 13. und 16. Gruppe**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Ralph Löw
aus Stuttgart

Hauptberichter:
Mitberichter:
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. G. Becker
Prof. Dr. H. Stoll
20. Juli 2000

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2000

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	viii
1 Einführung	1
2 Gang der Untersuchungen	8
2.1 (1 α ,5 α ,6 α)-5- <i>tert</i> -Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (1)	8
2.1.1 Einleitung	8
2.1.2 Synthese	13
2.1.3 Molekül- und Kristallstruktur	15
2.1.4 Strukturdiskussion	17
2.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen	23
2.2 (1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatri-cyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]decan (2)	26
2.2.1 Einleitung	26
2.2.2 Synthese	28
2.2.3 Molekül- und Kristallstruktur in der Modifikation 2-1	29
2.2.4 Molekül- und Kristallstruktur in der Modifikation 2-2	32
2.2.5 Strukturdiskussion	35
3 Quantenchemische Ergebnisse	42
3.1 Rechentechnische Details	42
3.2 (1 α ,5 α ,6 α)-5- <i>tert</i> -Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (1)	43
3.3 (1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatri-cyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]decan (2)	51
3.4 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo-[3.2.0.0 ^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid (3)	61
3.4.1 Einleitung	61
3.4.2 Quantenchemische Diskussion	63
3.5 (1 α ,4 α ,7 β)-8-Brom-1,4,7-tri- <i>tert</i> -butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditellura-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,7}]octan-2-ium-Kation von Verbindung 4	68
3.5.1 Einleitung	68
3.5.2 Quantenchemische Diskussion	70
3.6 Bis(1,2-dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)lithium-chlorid (5)	74
3.6.1 Einleitung	74
3.6.2 Quantenchemische Diskussion	76

4	Experimenteller Teil	79
4.1	Ausgangsverbindungen	80
4.1.1	Dimethylaluminiumchlorid	80
4.1.2	Tris(trimethylsilyl)phosphan	80
4.1.3	[2, 2 - Dimethyl - 1 - (trimethylsiloxo) propyliden] trimethylsilyl- phosphan	81
4.1.4	2,2-Dimethylpropylidinphosphan	81
4.2	(1 α ,5 α ,6 α)-5- <i>tert</i> -Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4- phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (1)	82
4.3	(1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octa- methyl - 4,8 - dichloronia - 9,10 - diphosphonia - 1,3,5,7 - tetraaluminatatri- cyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]decan (2)	84
5	Zusammenfassung	86
6	Abstract	97
A	Anhang	107
A.1	Atomare Einheiten und Umrechnungsfaktoren	107
A.2	(1 α ,5 α ,6 α)-5- <i>tert</i> -Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4- phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (1)	108
A.3	(1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octa- methyl - 4,8 - dichloronia - 9,10 - diphosphonia - 1,3,5,7 - tetraaluminatatri- cyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]decan (2-1)	113
A.4	(1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octa- methyl - 4,8 - dichloronia - 9,10 - diphosphonia - 1,3,5,7 - tetraaluminatatri- cyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]decan (2-2)	118
A.5	5,7,7 - Tribrom - 1,4,6 - tri- <i>tert</i> - butyl - 7 - bora - 2,3,5 - triphosphatricyclo- [3.2.0.0 ^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid (3)	123
A.6	(1 α ,4 α ,7 β)-8-Brom-1,4,7-tri- <i>tert</i> -butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditellura- tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,7}]octan-2-ium-Kation von Verbindung 4	124
A.7	Bis(1,2-dimethoxyethan- <i>O, O'</i>)lithium-chlorid (5)	126
A.8	Bis(dichlormethylalan)	127
	Literatur	128

Abbildungsverzeichnis

2.1	Molekülmodell von Verbindung 1 in stereoskopischer Darstellung	18
2.2	Kristallstruktur der Verbindung 1 in stereoskopischer Darstellung . . .	22
2.3	Molekülmodell von Verbindung 2 in stereoskopischer Darstellung	36
2.4	Bezifferung der den Tricyclus 2 aufbauenden Atome	36
2.5	Packung von Molekülen in der Modifikation 2-1 (Raumgruppe $P\bar{1}$) als Parallelprojektion	38
2.6	Packung von Molekülen in der Modifikation 2-2 (Raumgruppe $P2_1/n$) als Parallelprojektion	38
2.7	Kristallstruktur der Modifikation 2-1 in stereoskopischer Darstellung .	41
2.8	Kristallstruktur der Modifikation 2-2 in stereoskopischer Darstellung .	41
3.1	Bindungsverhältnisse im Bicyclus 1	43
3.2	Graphische Darstellung des aus der NBO Analyse erhaltenen σ (C5-A11)- und σ^* (C42-P4)-Molekülorbitals von Verbindung 1	45
3.3	Graphische Darstellung des aus der NBO Analyse erhaltenen σ (Al6-C5)- und σ^* (P4-C41)-Molekülorbitals von Verbindung 1	46
3.4	ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl7-Al6 von Verbindung 1	48
3.5	ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl2-Al1' von Bis(dichlormethylalan) .	49
3.6	ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl2-Al3 von Verbindung 1	50
3.7	Bindungsverhältnisse im Tricyclus 2	52
3.8	Graphische Darstellung des aus der NBO Analyse erhaltenen σ (Al1-C2)- und σ^* (P0-C02)-Molekülorbitals von Verbindung 2	53
3.9	Graphische Darstellung des aus der NBO Analyse erhaltenen σ (C2-Al3)- und σ^* (C01-P0)-Molekülorbitals von Verbindung 2	54
3.10	ELF-Schnitt durch die Ebene P0-Al1'-P0'-Al1 von Verbindung 2	56
3.11	ELF-Schnitt durch die Ebene Cl31-Al3-C31 von Verbindung 2	57
3.12	ELF-Schnitt durch die Ebene Cl61-Al6-C61 von Verbindung 1	58
3.13	ELF-Schnitt durch die Ebene Cl11-Al1-C11 von Bis(dichlormethylalan)	59
3.14	ELF-Schnitt durch die Ebene Al3-Cl4-Al1' von Verbindung 2	60
3.15	Auf MP2-Niveau optimierte Struktur von Verbindung 3	62
3.16	Graphische Darstellung der σ -Molekülorbitale C1-P2, P2-P3 und P2-C6 und des σ^* -Molekülorbitals Br51-P5 von Verbindung 3	66
3.17	ELF-Schnitt durch die Ebene P2-P3-C4-P5 von Verbindung 3	67
3.18	Molekülmodell des Kations von Verbindung 4	69
3.19	Bindungsverhältnisse im Kation von Verbindung 4	71
3.20	Graphische Darstellung der aus der NBO Analyse resultierenden „gebogenen“ Bindungen am Telluratom Te2 von Verbindung 4	72
3.21	ELF-Schnitt durch die Ebene C1-Te2-C4 von Verbindung 4	73
3.22	Molekülmodell des Neutralkomplexes 5	75
3.23	ELF-Schnitt durch die Ebene Li-Cl-O2 im Neutralkomplex 5	78

Tabellenverzeichnis

1.1	Erste Ionisierungsenergien, erste Elektronenaffinität und Elektronegativität im Dreieck Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff	3
2.1	Kristalldaten von Verbindung 1	15
2.2	Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel im Bicyclus 1	16
2.3	Gegenüberstellung von Bindungslängen und -winkeln in den fünfgliedrigen Ringen der Verbindungen 1 , XII und 2	19
2.4	Gegenüberstellung von Bindungslängen und -winkeln in den viergliedrigen Ringen der Verbindungen 1 , XIV und XV	21
2.5	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Bicyclus 1	24
2.6	Kristalldaten der Modifikation 2-1	30
2.7	Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel in der Modifikation 2-1	30
2.8	Kristalldaten der Modifikation 2-2	32
2.9	Intensitäten F_o^2 und zugehörige Standardabweichungen σ ausgewählter Reflexpaare der Modifikation 2-2	33
2.10	Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel in der Modifikation 2-2	34
2.11	Bindungslängen und -winkel in den sechsgliedrigen Ringen der Verbindungen 2 , XXVI und XXVII	39
2.12	Gegenüberstellung von Bindungslängen und -winkeln in den fünfgliedrigen Ringen der Verbindungen 2 , XII und 1	40
3.1	Aus der NBO Analyse resultierende Bindungswinkel im vier- und fünfgliedrigen Ring von Verbindung 1	44
3.2	Aus der NBO Analyse resultierende Bindungswinkel im Tricyclus 2	52
3.3	Experimentelle und auf MP2-Niveau optimierte Bindungslängen und -winkel im Betain 3	64
3.4	Ausgewählte Bindungslängen für die Neutralkomplexe 5 und XXXV bis XXXVIII	74
A.1	Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren und SI-Einheiten	107
A.2	Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung für Verbindung 1	108
A.3	Lage- und Auslenkungsparameter der Verbindung 1	109
A.4	Kartesische Koordinaten von Verbindung 1	111
A.5	Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung für die Modifikation 2-1	113
A.6	Lage- und Auslenkungsparameter der Modifikation 2-1	114
A.7	Kartesische Koordinaten der Modifikation 2-1	116
A.8	Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung für die Modifikation 2-2	118
A.9	Lage- und Auslenkungsparameter der Modifikation 2-2	119

A.10 Kartesische Koordinaten der Modifikation <u>2-2</u>	121
A.11 Kartesische Koordinaten der optimierten MP2-Struktur des Betains <u>3</u> .	123
A.12 Kartesische Koordinaten des Kations von Verbindung <u>4</u>	124
A.13 Kartesische Koordinaten von Verbindung <u>5</u>	126
A.14 Kartesische Koordinaten von Bis(dichlormethylalan)	127

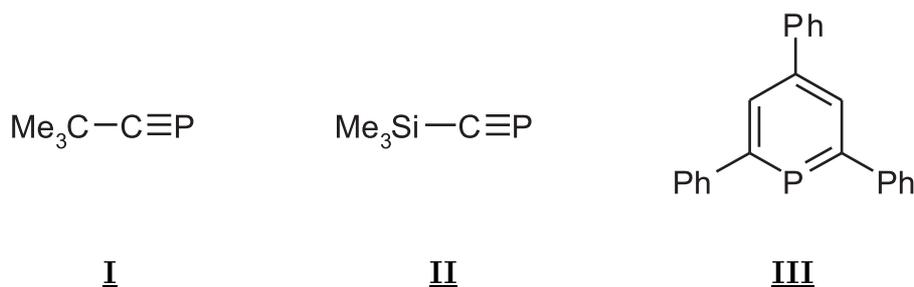
„Alle Umkehr und Erneuerung muß bei mir selbst anfangen“

Dietrich Bonhoeffer

1 Einführung

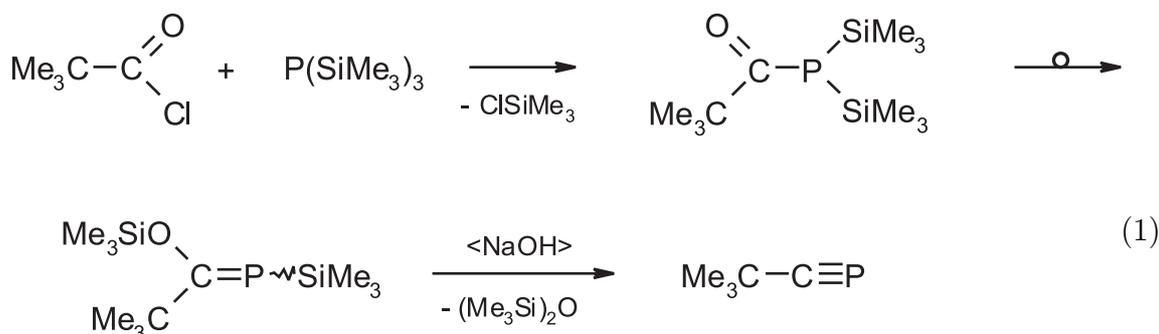
Im Jahre 1771 wurde unter nachfolgendem Titel ein Gemälde von *Josef Wright of Derby* ausgestellt: „Der Alchemist beim Suchen nach dem Stein der Philosophen entdeckt den Phosphor und betet für ein erfolgreiches Ende seiner Operation, wie es Sitte war bei den alten chemischen Astrologen“. Heute hat diese Operation längst ihr erfolgreiches Ende gefunden, und die Herstellung von elementarem Phosphor und phosphorhaltigen Produkten ist von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung. In großen Jahresmengen produziert die chemische Industrie phosphorhaltige Dünger, Waschmittel, Insektizide und Pharmazeutika. Im lebenden Organismus findet man Phosphor(V)-Verbindungen als Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, in Knochen und Zähnen, als $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ im Urin und in Form von Adenosindiphosphat (ADP) und -triphosphat (ATP) als essentielle Energieüberträger.

Mit einem Anteil von 0,1 % steht der Phosphor an 14. Stelle der Elementhäufigkeit. Als 1961 *Gier* [1] Methylidinphosphan ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$) als ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, der λ^3 -Phosphaalkine (Alkylidinphosphane, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$), darstellte, gewann der nun fast 200 Jahre alte Titel des Gemäldes von *Josef Wright of Derby* im übertragenen Sinn neu an Bedeutung: „Gier entdeckt das Methylidinphosphan und hofft auf erfolgreiche Umsetzungen mit dieser neuen Verbindungsklasse“. Wegen der kurzen Lebensdauer des Methylidinphosphans¹ blieben erfolgreiche Umsetzungen bislang jedoch aus.



Erst 20 Jahre später wurden von *Becker* et al. [2] mit 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (I) und von *Appel* et al. [3] mit dem Trimethylsilyl-Derivat II die ersten, bei Zimmertemperatur unter Inertgasatmosphäre stabilen Verbindung mit einer $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung synthetisiert. Bei der Darstellung des 2,2-Dimethylpropylidinphosphans geht man von [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan (IV) aus (Gl. 1); dieses Edukt konnte bereits 1976 durch *Becker* [4] als eines der ersten stabilen λ^3 -Phosphaalkene dargestellt werden.

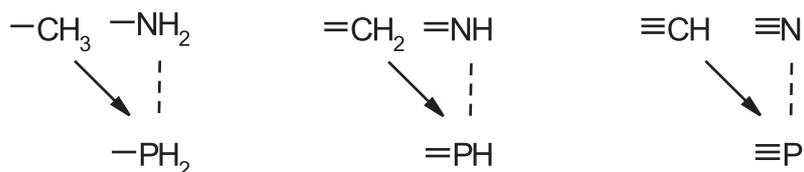
¹Methylidinphosphan polymerisiert in flüssiger Phase bereits bei Temperaturen oberhalb $-124\text{ }^\circ\text{C}$ und ist an Luft selbstentzündlich.



E/Z-IV

I

λ^3 -Phosphaalkine und -alkene, aber auch andere ungesättigte Phosphor(III)-Verbindungen wie das bereits 1966 von Märkl [5] beschriebene 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphaben-zol (**III**) trugen erheblich zur Widerlegung der lange Zeit gültigen Doppelbindungsregel² bei. Dabei nimmt Phosphor eine führende Rolle innerhalb der Verbindungsklassen mit (*p-p*) π -Mehrfachbindungen ein. Grundlage hierfür ist die ausgeprägte Ähnlichkeit zwischen Phosphor und Kohlenstoff [10], welche von den gesättigten Verbindungen mit P-P-, P-C- und C-C-Verknüpfung im Prinzip seit langem bekannt ist, aber lange Zeit nicht beachtet wurde. Diese Ähnlichkeit erweitert die heuristischen Prinzipien der Schrägbeziehungen im Periodensystem [11] und des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes [12] um ein besonders eindrucksvolles Beispiel und kann erfolgreich auf die ungesättigten Phosphor-Verbindungen ausgedehnt werden.



Da in Übereinstimmung mit diesen Prinzipien die Alkylidinphosphane in ihrer Reaktivität mehr den Alkinen als den Nitrilen gleichen, ist der von vielen Autoren benutzte Name „ λ^3 -Phosphaalkine“ durchaus gerechtfertigt und überrascht insofern nicht, als bereits ein kurzer Blick auf erste Ionisierungsenergie, erste Elektronenaffinität und Elektronegativität im Dreieck Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff (Tab. 1.1) wiederum mehr Gemeinsames zwischen Kohlenstoff und Phosphor denn zwischen Phosphor und Stickstoff zu erkennen gibt. So sind die Werte der ersten Ionisierungsenergie für das 2s-

²Die Regel geht auf Arbeiten von Pitzer [6], Mulliken [7,8] und Goubeau [9] zurück und besagt, daß Verbindungen mit (*p-p*) π -Mehrfachbindungen bei Elementen ab der dritten Periode unter Normalbedingungen in der Regel nicht stabil sind.

und $2p$ -Elektron am Kohlenstoff denen des Phosphors mit $3s$ und $3p$ sehr ähnlich, beim Stickstoff jedoch um etwa $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wesentlich höher. Andererseits ist für Stickstoff eine erste Elektronenaffinität um $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ charakteristisch, während die Werte für Kohlenstoff und Phosphor deutlich exotherm sind. Weiterhin gleichen sich diese beiden Elemente mit 2,5 und 2,2 in der Elektronegativität und unterscheiden sich deutlich von dem für Stickstoff zu 3,1 angegebenen Parameter.

Tabelle 1.1: Erste Ionisierungsenergien (1. IE; $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), erste Elektronenaffinität (1. EA; $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Elektronegativität (EN) im Dreieck Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff.

	C	P	N
1. IE	$2s$: 1602	$3s$: 1563	$2s$: 1959
	$2p$: 1090	$3p$: 1013	$2p$: 1399
1. EA	-120	-75	-5
EN	2,5	2,2	3,1

Die Vielzahl der in der Folgezeit publizierten λ^3 -Phosphaalkine sowie deren Darstellung, Struktur und Reaktivität sind in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefaßt [13–19]; auf einzelne Ergebnisse wird in den jeweiligen Kapiteln verwiesen.

Umsetzungen von Alkylidiphosphanen mit Element(III)-halogeniden und -organylen wurden sowohl in der Arbeitsgruppe von *Regitz* [20–27] als auch in unserem Arbeitskreis [28, 29] durchgeführt. Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit der bisher noch nicht untersuchten Reaktivität des 2,2-Dimethylpropylidiphosphans gegenüber Organoelementhalogeniden des dreiwertigen Aluminiums und verbindet die mit Aluminium(III)-organylen und -halogeniden erzielten Ergebnisse. Im Anschluß an die präparativen Arbeiten werden die Bindungsverhältnisse der aus diesen Umsetzungen isolierten Verbindungen mit Hilfe quantenchemischer Methoden näher untersucht. Diese theoretischen Arbeiten schließen weitere bemerkenswerte Verbindungen mit ein, die in unserem Arbeitskreis durch Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidiphosphan mit Bor(III)-bromid [30] und Tribrommethyltelloran(IV) [31] dargestellt werden konnten. Abschließend wird über quantenchemische Berechnungen am Bis(1,2-dimethoxyethan- O, O')lithium-chlorid, einem Vertreter aus der isotypen Reihe der Bis(1,2-dimethoxyethan- O, O')lithium-halogenide und -pnikogenanide [32, 33], berichtet.

Quantenchemische Methoden³

Grundlage aller quantenchemischen Methoden ist die zeitabhängige Schrödingergleichung.

$$\hat{H}\Psi_t(x, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_t(x, t) \quad (2)$$

- x : Ortskoordinaten \vec{r} und Spinkoordinaten ω
- t : Zeit

Sie wurde 1926 von *Schrödinger* [34–38] und *Heisenberg* [39, 40] entwickelt; $\Psi_t(x, t)$ stellt dabei die Wellenfunktion des betrachteten Systems dar. Befindet sich ein System in einem stationären Zustand der Gesamtenergie E , wie dies für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Systeme zutrifft, so läßt sich, wenn der Hamiltonoperator \hat{H} nicht von der Zeit t abhängt, die zeitabhängige Schrödingergleichung (2) mit Hilfe eines Separationsansatzes in die zeitunabhängige Schrödingergleichung überführen.

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3)$$

Man kann Gleichung (3) durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung⁴ [42] noch weiter vereinfachen. Damit erhält man die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_e\Psi_e(x_e, R) = E_e(R)\Psi_e(x_e, R) \quad (4)$$

Die elektronische Wellenfunktion $\Psi_e(x_e, R)$ hängt explizit von den Elektronenkoordinaten x_e ab, die Kernkoordinaten R gehen nur als Parameter ein. Trotz der bisherigen Vereinfachungen ist die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung aufgrund der im elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_e enthaltenen Zweielektronenoperatoren nur für Einelektronensysteme mit maximal zwei Kernen exakt lösbar. Man befaßt sich aber in der Chemie nur in den wenigsten Fällen mit derart einfachen Systemen, so daß eine Vielzahl quantenchemischer Rechenverfahren und Methoden zur Bestimmung einer mehr oder weniger guten Näherung für Ψ_e entwickelt worden sind⁵.

Die meisten quantenchemischen Ergebnisse auf ab-initio Niveau werden heutzutage durch Hartree-Fock-Rechnungen (HF-Rechnungen) [43–49] oder auf der Grundlage der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) [50–56] erhalten. Mit diesen beiden Verfahren resultiert in der überwiegenden Zahl der Beispiele eine gute Beschreibung der Wellenfunktion, der Elektronendichte und der Energie des Systems.

³Sämtliche Größenangaben innerhalb dieses Abschnitts erfolgen in atomaren Einheiten (siehe Anhang A.1).

⁴Die Born-Oppenheimer-Näherung besagt, daß man die Bewegungen der Elektronen und der Atomkerne voneinander separieren kann. Diese Näherung wird dadurch gerechtfertigt [41], daß die Bewegung der Atomkerne infolge ihrer wesentlich höheren Masse erheblich langsamer als die Elektronenbewegung ist.

⁵Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden einige dieser quantenchemischen Rechenverfahren und Methoden erwähnt; dabei wird besonders auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden näher eingegangen.

Das dem Hartree-Fock-Verfahren zugrundeliegende Modell unabhängiger Teilchen beschreibt die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen. Tatsächlich bewegen sich die Elektronen aber nicht völlig unabhängig voneinander, so daß eine Verbesserung der Beschreibung über dieses Bild hinaus die Berücksichtigung der korrelierten Bewegung der Elektronen eines Mehrelektronensystems erfordert. Die Beiträge der Korrelation zu den verschiedenen physikalischen Eigenschaften eines Systems haben im wesentlichen zwei Ursachen [57, 58]. So schreibt das Pauli-Prinzip vor, daß sich Elektronen gleichen Spins nicht beliebig nahe kommen dürfen⁶. Der aus dieser Forderung resultierende Beitrag zur Korrelation wird als Fermi- oder Austauschkorrelation bezeichnet und kann durch Ansätze für die Mehrteilchenwellenfunktion, die antisymmetrisch hinsichtlich der Permutation der Koordinaten zweier Elektronen sind, weitgehend erfaßt werden. Diese Fermi- bzw. Austauschkorrelation wurde im Hartree-Fock-Verfahren durch die Beschreibung der Mehrelektronenwellenfunktion Ψ_e mit Hilfe einer aus Spinorbitalen χ bestehenden Slaterdeterminanten [62, 63] bereits berücksichtigt.

$$\Psi_{HF} = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_n| \quad (5)$$

mit: $\delta_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$

Darüber hinaus weichen sich Elektronen unabhängig vom Spin auch aufgrund ihrer elektrischen Ladung aus. Der hierauf zurückgehende Anteil der Korrelation wird als Coulomb- oder Ladungskorrelation bezeichnet und ist in der bisher beschriebenen HF-Methode noch nicht berücksichtigt.

Beide Effekte (Fermi-/Austauschkorrelation und Coulomb-/Ladungskorrelation) bewirken eine Verringerung der Elektron-Elektron-Abstoßung und somit ein Absinken der Gesamtenergie des Systems. Die in der Praxis angewandten Methoden zur Berechnung der Korrelationsenergie basieren auf verschiedenen Verfahren. Unter ihnen befinden sich variationelle (MCSCF, CI) oder nichtvariationelle bzw. störungstheoretische Verfahren (MBPT [64, 65], CEPA [66–69] und coupled-cluster-Methoden [70–76]) sowie Dichtefunktional- [50–56] und Quanten-Monte-Carlo-Methoden [77].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Beitrag zur Korrelationsenergie mit Hilfe der Møller-Plesset-Störungstheorie berechnet. Dazu setzt man den Hamiltonoperator \hat{H}_S eines gestörten Systems in der Form

$$\hat{H}_S = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (6)$$

an [78], wobei \hat{H}_0 den ungestörten Hamiltonoperator und \hat{V} die Störung darstellt. Für den ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 verwendeten Møller und Plesset [64] eine Summe von Hartree-Fock-Operatoren. Betrachtet man den Grundzustand eines ungestörten Systems ($\hat{V} = 0$) mit der dazugehörigen Wellenfunktion Ψ_0 , so ergibt sich $E_0^{(0)}$, die

⁶Das Pauli-Prinzip wird auch als Grundlage zur Erklärung von chemischen Konzepten herangezogen. Als Beispiel sei nur die von *Gillespie* und *Nyholm* gegebene Erklärung für die gleichnamigen Regeln genannt [59–61].

Störenergie 0. Ordnung (MP0) dieses Systems, aus folgender Gleichung:

$$E_0^{(0)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (7)$$

Der Parameter ϵ_i entspricht der Orbitalenergie des i -ten Orbitals, Ψ_0 der aus dem HF-Verfahren resultierenden Slater-Determinanten. $E_0^{(1)}$, die Møller-Plesset-Störenergie 1. Ordnung (MP1) des Grundzustandes, ist gegeben durch

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (8)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Summe der Störenergie 0. (MP0) und 1. Ordnung (MP1) der Hartree-Fock-Energie E_0^{HF} entspricht.

$$E_0^{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (9)$$

Die Gleichung für die Møller-Plesset-Störenergie 2. Ordnung (MP2) lautet:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (10)$$

Hierin stellen Ψ_{ab}^{rs} die aus einer Zweifachanregung der Slater-Determinante resultierenden Wellenfunktionen dar⁷.

Die zuletzt beschriebenen Verfahren dienen zur Verbesserung der Näherungswellenfunktion und der Gesamtenergie des Systems und bilden die Grundlage für die Berechnung von NMR-Verschiebungen sowie IR- und Raman-Spektren oder für die Beantwortung der Frage nach einer chemischen Bindung. Da letztere zwar keine meßbare und somit experimentell zugängliche Größe darstellt, aber in der Welt des Chemikers besonders wichtig ist, wurden verschiedene Methoden zur Interpretation der aus einer Rechnung erhaltenen Wellenfunktion entwickelt, die dann eine Aussage über das Vorhandensein einer chemischen Bindung zulassen. Eine dieser Methoden ist die von *Weinhold* und *Reed* [80–86] entwickelte Natürliche Bindungsortital Analyse; sie beinhaltet auch die Natürliche Populationsanalyse (NPA). Grundlage dieser Methode ist ein Satz von intrinsischen Natürlichen Atomorbitalen (NAO), Natürlichen Hybridorbitalen (NHO) und Natürlichen Bindungsortitalen (NBO). Eng verbunden mit den Natürlichen Bindungsortitalen sind die Natürlichen Lokalisierten⁸ Molekülorbitale (NLMO). Sie stehen in direktem Zusammenhang mit dem Lewis-Diagramm einer chemischen Spezies; dabei entsprechen die doppelt besetzten NLMO den Bindungen und den freien Elektronenpaaren⁹.

⁷Wegen des Brillouin-Theorems [79] enthält der Energieausdruck von Gleichung (10) im closed-shell Fall nicht die aus einer Einfachanregung stammenden Wellenfunktionen Ψ_a^r .

⁸Sie werden oftmals auch als semi-lokalisierte Molekülorbitale bezeichnet.

⁹Werden Allelektronenbasissätze verwendet, so erhält man bei der NLMO Analyse auch die Orbitale der inneren Schalen (Rumpforbitale); bekanntermaßen treten diese jedoch im Lewis-Diagramm nicht auf. Bei Verwendung von Pseudopotentialen mit Valenzbasissatz ist dies nicht der Fall.

Eine orbitalunabhängige Beschreibung der Lokalisierung von Elektronen in Form von Bindungs- und freien Elektronenpaaren wurde von *Bader* et al. [87, 88] entwickelt. Hierbei wird die Topologie des Laplace-Operators der Gesamtelektronendichte ρ ($\nabla^2\rho$) analysiert, und man erhält Aussagen über die atomare Schalenstruktur und über Elektronenpaare [89, 90]. *Bader* und Mitarbeiter [91, 92] betonen zudem, daß die Lokalisierung der Elektronen verknüpft ist mit der Paardichte für Elektronen gleichen Spins und der damit verbundenen Fermi-Loch-Funktion, welche den Effekt der Pauli-Abstoßung widerspiegelt. In der Weiterführung dieses Gedankens betrachtete *Becke* [93] das kurzreichweitige Verhalten der Fermi-Loch-Funktion in inhomogenen Systemen. Mit den hieraus gewonnenen Erkenntnissen entwickelten dann *Becke* und *Edgecombe* die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [94] und interpretierten sie als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Umgebung eines anderen Elektrons mit gleichem Spin anzutreffen; ELF ist also ein Maß für die Pauli-Abstoßung. Die ELF-Werte liegen per Definition zwischen Null und Eins. Werte nahe Eins werden erreicht, wenn sich in der Umgebung eines Elektrons kein anderes mit gleichem Spin befindet; dies trifft für Bindungen und freie Elektronenpaare zu. Werte nahe Null sind für Bereiche zwischen zwei Elektronenschalen typisch (Pauli-Prinzip). Im homogenen Elektronengas nimmt ELF definitionsgemäß den Wert 0,5 an.

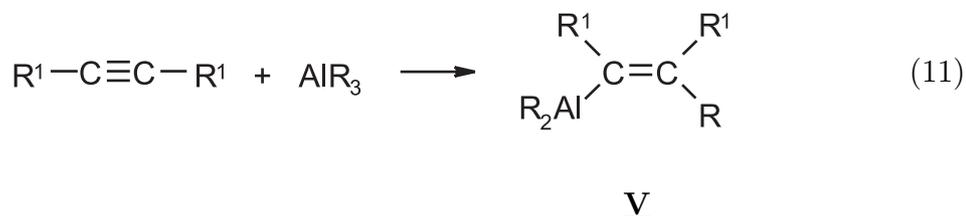
Ausgangspunkt zur Berechnung der ELF ist die aus einer Näherungswellenfunktion ermittelte Paardichte für Elektronen gleichen Spins. Die Rolle der Näherungswellenfunktion in ELF-Rechnungen wurde von *Savin* et al. [95] untersucht. Sie verwendeten dabei Dichten, die in sehr genauen Rechnungen für kleine Atome bestimmt worden waren. Die auf diese Weise erhaltenen ELF-Werte und die Ergebnisse aus Dichten von heute routinemäßig durchgeführten Hartree-Fock- oder Dichtefunktional-Rechnungen unterscheiden sich erfreulicherweise kaum. Selbst sehr einfache Verfahren wie die Extended-Hückel-Methode zeigen bereits die wesentlichen Züge der ELF. Graphische Darstellungen der ELF mit Hilfe von Isoflächen oder Schnitten durch Ebenen im Atom oder Molekül [96] veranschaulichen dabei in einfacher Weise die aus vielfältiger Erfahrung und Intuition entwickelte chemische Vorstellung von Begriffen wie Elektronenschale, Bindung und freie Elektronenpaare. Aus diesem Grund wurde in der hier vorliegende Arbeit neben der NBO Analyse die Elektronenlokalisierungsfunktion für Fragestellungen zu Hilfe gezogen, wo klassische chemische Vorstellungen und chemische Intuition zu versagen scheinen.

2 Gang der Untersuchungen

2.1 (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]-heptan

2.1.1 Einleitung

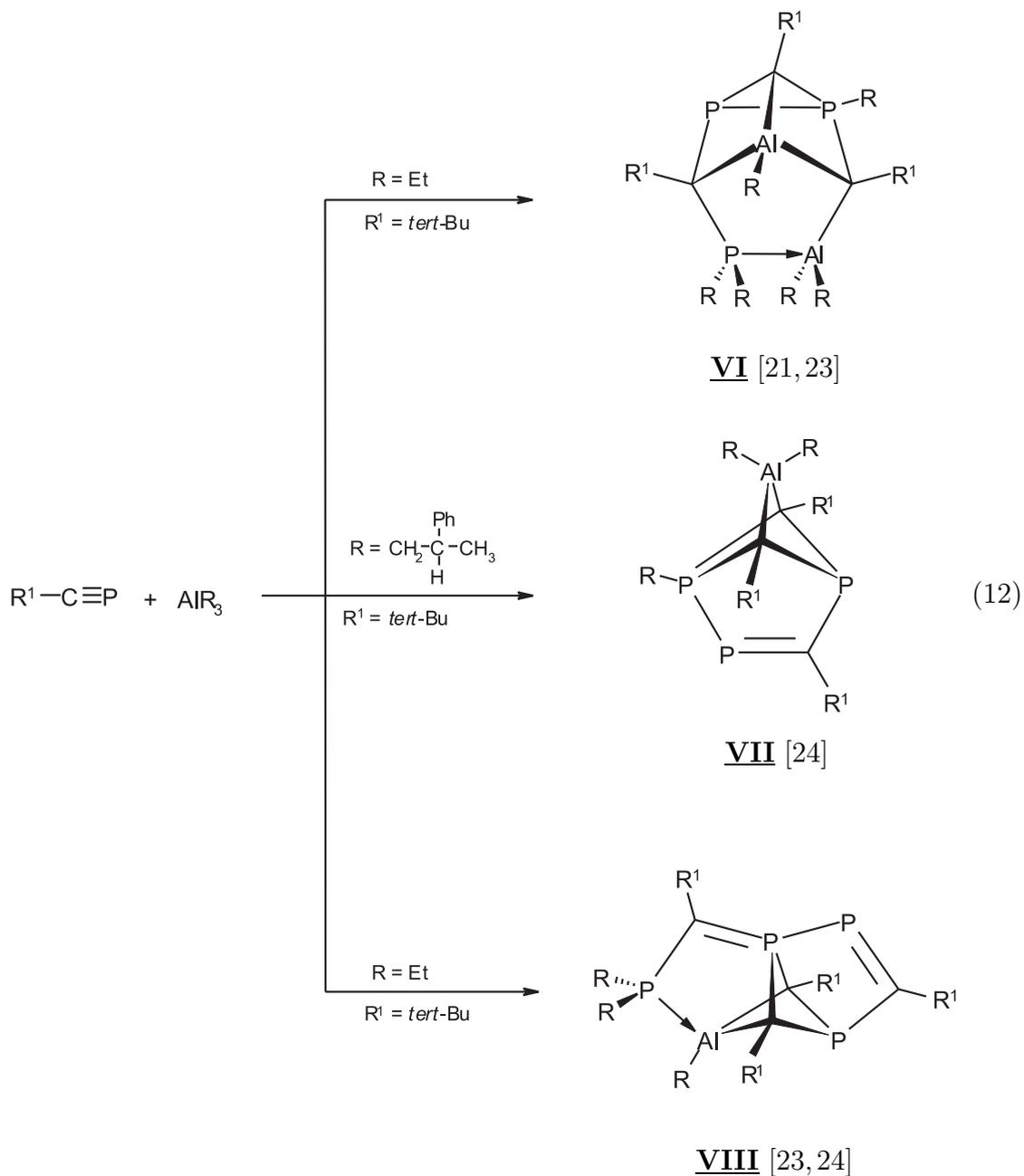
Aluminiumtriorganyle kommen in verschiedenen technischen Prozessen eine große Bedeutung zu [97]. Grund hierfür ist ihre Lewis-Acidität und die damit verbundene Reaktivität gegenüber C-C-Mehrfachbindungssystemen, die man sich beispielsweise bei der Polymerisation und Oligomerisation von Alkenen zunutze macht [98]. Geht man aber von Acetylenen aus, so endet die Reaktion mit Aluminiumtriorganyle in der Regel auf der Stufe der (1-Alkenyl)alane **V** (Gl. 11). Die Addition eines weiteren Acetylenmoleküls erfolgt nur in Ausnahmefällen [99].



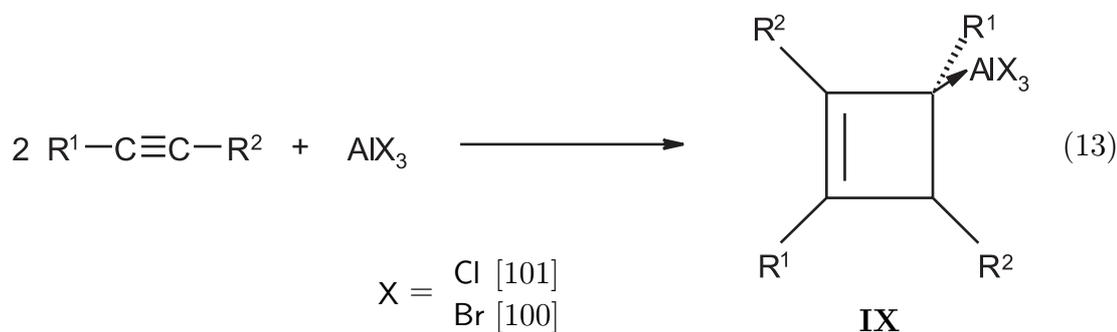
Im Gegensatz hierzu beobachtet man bei den isoelektronischen λ^3 -Phosphaalkinen wesentlich komplexere Reaktionsverläufe; unter Einbeziehung des Elementorganyls bilden sich die Phosphor-Kohlenstoff-Aluminium-Oligocyclen **VI** [21–24], **VII** [24, 26] und **VIII** [23–25] (Gl. 12). Eine regiospezifische 1,2-Addition, wie in Gleichung 11 formuliert, wird zwar als Zwischenstufe postuliert [24], kann aber nicht nachgewiesen werden. Jedoch kommt es in Analogie zu den Acetylenen zu einer Insertion der C \equiv P-Einheit in die Aluminium-Kohlenstoff-Bindung.

Reaktionen von Aluminium(III)-halogeniden mit Acetylenen führen nach Angaben von *Hogeveen* [100], *Koster* [101] u. a. zu einer Cyclodimerisation des Acetylens (Gl. 13). Dabei koordiniert die Aluminiumkomponente, wie *Krüger* und Mitarbeiter [102] anhand der Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse zeigen konnten, über eine σ -Aluminium-Kohlenstoff-Bindung an den Cyclobutadien-Ring des Produktes **IX**. Die Reaktion läuft demzufolge unter Erhaltung der Aluminium-Halogen-Bindung und nicht wie bei den Aluminiumtriorganyle unter Insertion ab.

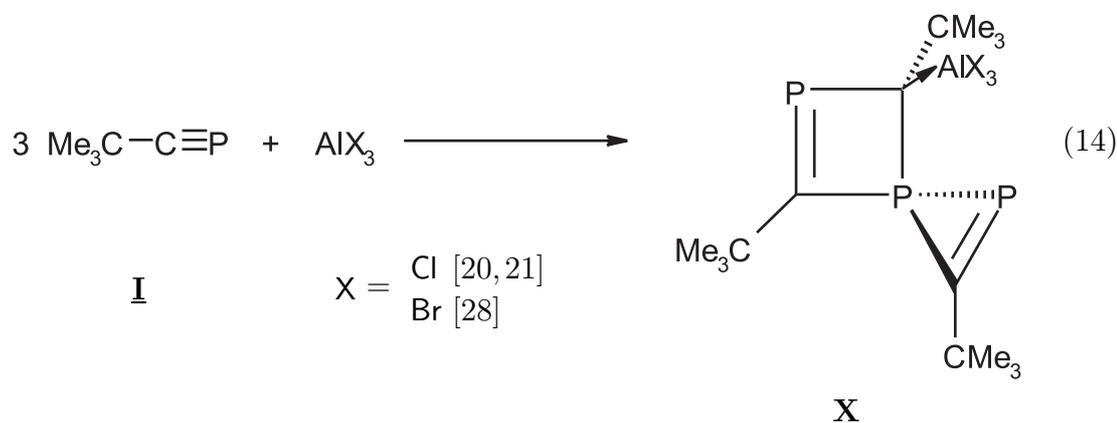
Versetzt man Aluminiumtrichlorid [20, 21, 27], -bromid [21, 27–29] oder -iodid [21, 27] statt mit Acetylenen mit dem isoelektronischen 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**I**), so beobachtet man die Bildung der spirocyclischen Trimerkomplexe **X** (Gl. 14). Wie die Ergebnisse der am Chlor- [20, 21] und Bromderivat [28] durchgeführten Kristallstrukturanalysen zeigen, bleibt auch bei dieser Reaktion die Aluminium-Halogen-Bindung



erhalten. Ein aus der Cyclodimerisation des λ^3 -Phosphaalkins resultierender Komplex, wie er sich nach Gleichung 13 bei der Umsetzung von Acetylenen als Produkt isolieren läßt, wird zwar als Zwischenstufe bei der Bildung von Verbindung **X** postuliert [27], konnte aber bis dahin nicht nachgewiesen werden. Durch das Auftreten einer mit dem Spiro-Phosphoratom verbundenen zweiten Ebene kann Verbindung **X** in Form zweier Isomere vorliegen. In einem Isomer sind die AlX_3 -Gruppe und der *tert*-Butyl-Substituent am Dreiring *trans*-, im anderen *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die

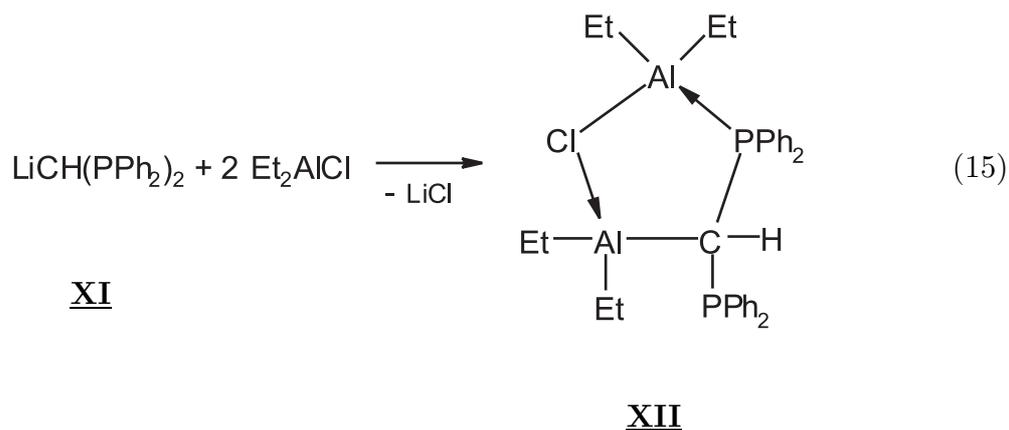


trans-Anordnung findet man auch im Festkörper wieder. Versuche, das zweite Isomer zu isolieren und kristallstrukturanalytisch zu charakterisieren, führten bisher nicht zum Erfolg [29].

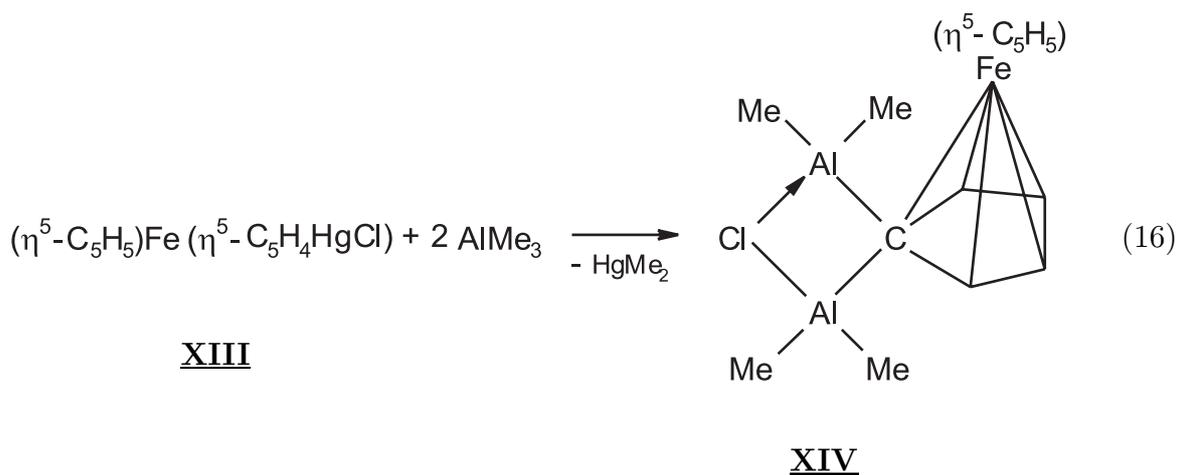


Wenn man den Organoelementhalogeniden des Aluminiums die Funktion eines Bindegliedes zwischen den entsprechenden Triorganyleen und Halogeniden zuordnet, so stellt sich die Frage, ob diese Verbindungen ebenfalls eine Lewis-Säure-induzierte λ^3 -Phosphaalkin-Oligomerisierung einleiten können. Zur Beantwortung dieser Frage wird im folgenden Abschnitt die Umsetzung von Dimethylaluminiumchlorid mit 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan beschrieben. Vorab sei an dieser Stelle auf zwei strukturelle Merkmale der aus dieser Umsetzung isolierten Verbindung 1 hingewiesen. Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse (Kapitel 2.1.4) weist Verbindung 1 einen fünf- und einen daran anellierten viergliedrigen Heterocyclen auf. Einer Literaturrecherche zufolge sind weitere, strukturell ähnliche Heterocyclen dargestellt worden, zu deren Synthese man im Gegensatz zur obigen Reaktion nicht von λ^3 -Phosphaalkinen ausgehen mußte. Vielmehr haben *Schmidbauer* et al. [103] eine Suspension von Lithiumbis(diphenylphosphanyl)methanid (XI) in Benzol mit zwei Äquivalenten Diethylalumi-

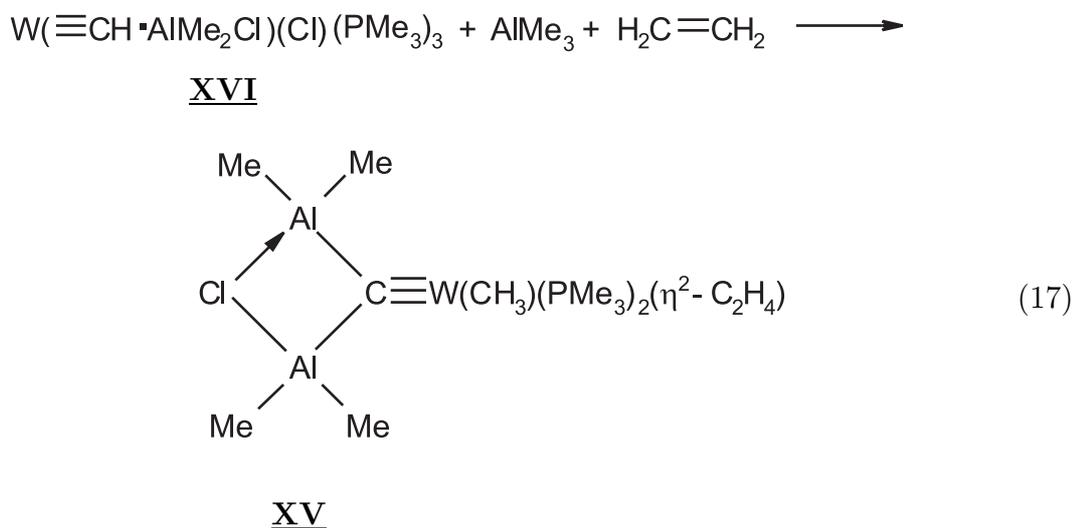
niumchlorid versetzt und erhielten in 70proz. Ausbeute (Diethylaluminium)-bis(diphenylphosphanyl)methanid·Chlordiethylaluminium (**XII**); mit der Abfolge P-Al-Cl-Al-C weist dieser Neutralkomplex einen bislang strukturell nicht bekannten fünfgliedrigen Ring auf (Gl. 15).



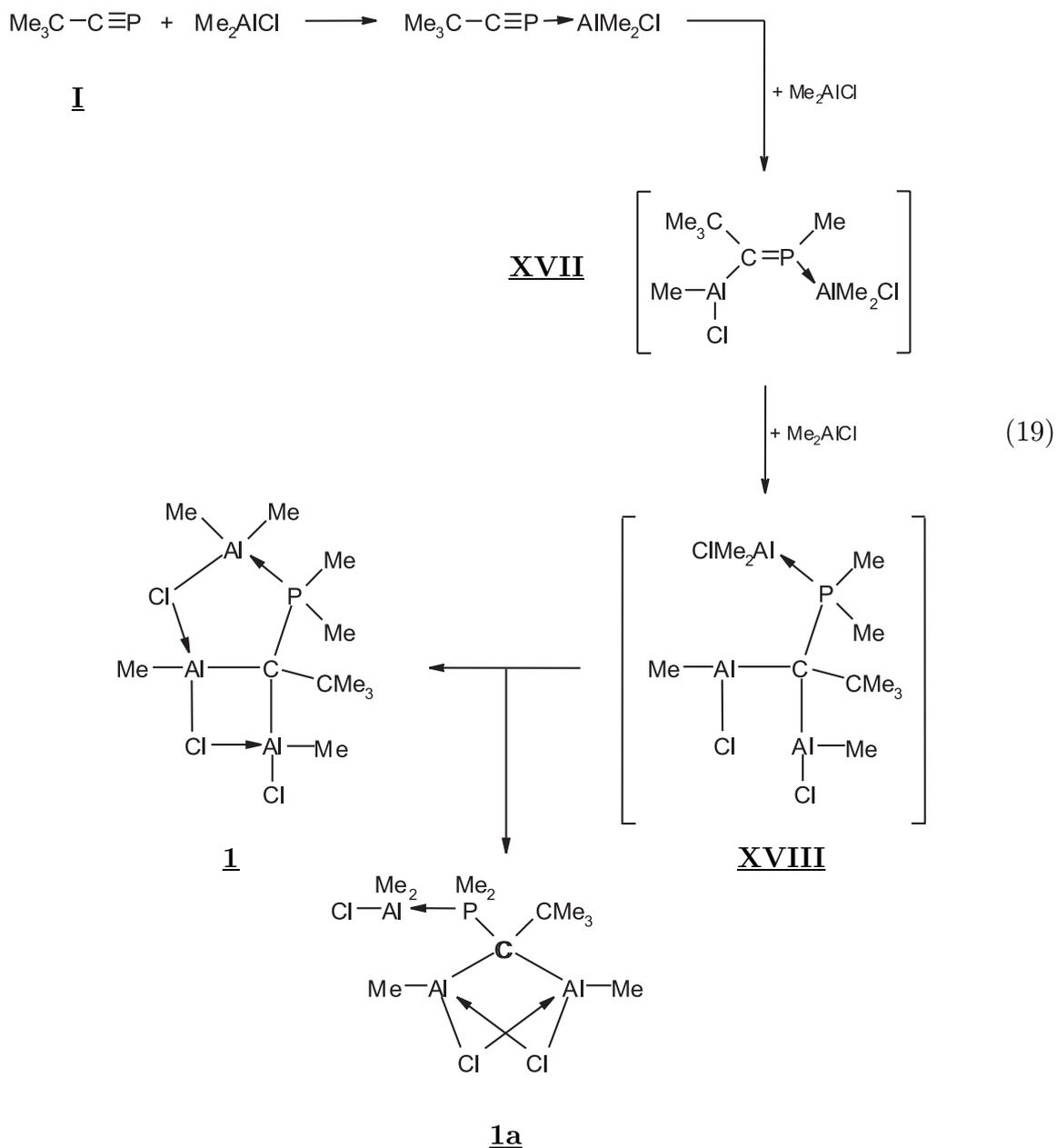
Über die aus einem Kohlenstoff-, einem Chlor- und zwei Aluminiumatomen aufgebauten viergliedrigen Heterocyclen wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen berichtet. So haben *Rogers et al.* [104] Ferrocenylquecksilberchlorid (**XIII**) mit Trimethylaluminium umgesetzt; die Reaktion ergab den Ferrocen-Komplex **XIV**, in dem das Kohlenstoffatom eines an Eisen η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden Bestandteil des viergliedrigen Ringes ist (Gl. 16).



Ein anderer Übergangsmetallkomplex **XV** läßt sich aus dem Edukt **XVI** mit Trimethylaluminium und Ethen darstellen (Gl. 17); er wurde von *Churchill* und *Wasserman* [105] strukturell untersucht. Wie diese Arbeiten zeigen, ist auch hier ein Al-Cl-Al-C-Ring Bestandteil des Komplexes; die elektronischen Verhältnisse in der zugehörigen Al-C-Al-Einheit lassen sich wie zuvor in der vom dimeren Trimethylaluminium her bekannten Weise mit einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung beschreiben.



schließlich in jeweils eine der beiden Al-C-Bindungen. Berücksichtigt man die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Möglichkeit einer thermischen Eliminierung von Dimethylaluminiumchlorid, so handelt es sich bei Verbindung 1 um einen Chelat-Komplex, in dem das zentrale Al-C-P-Fragment räumlich getrennt sowohl einen Akzeptor als auch einen Donator für Dimethylaluminiumchlorid darstellt.



2.1.3 Molekül- und Kristallstruktur von (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (**1**)

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle stellt man zunächst eine möglichst konzentrierte Lösung von Verbindung **1** in Toluol her und kühlt auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Im Laufe von 12 Stunden fällt aber nur ein feinkristalliner Niederschlag aus. Damit die Kristallgröße beim mehrmaligen kurzfristigen Erwärmen auf Zimmertemperatur zunimmt, muß das Zeitintervall so gewählt werden, daß sich der gesamte Niederschlag bis auf einige wenige Exemplare gerade wieder auflöst. Auf diese Weise können dann im Laufe einiger Tage für die geplante Kristallstrukturanalyse geeignete, farblose Würfel gewonnen werden. Man schmilzt ein geeignetes Individuum unter Nujol in eine Glaskapillare ein, setzt auf das Diffraktometer um und kühlt sofort auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ab.

Die mit den 2Θ -Werten von 30 Reflexen im Bereich $15,8^\circ < 2\Theta < 25,8^\circ$ bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ am Vierkreisdiffraktometer P3 ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle A.2. Die systematischen Auslöschungen (h0l: $l = 2n+1$, 0k0: $k = 2n+1$) des Datensatzes und die Metrik der Elementarzelle legen eindeutig die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [106]) fest.

Tabelle 2.1: Kristalldaten des (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptans (**1**) bei $-100\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{Al}_3\text{Cl}_3\text{P}$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [106]); $Z = 4$; Schmp. $118\text{ }^\circ\text{C}$.

$a = 872,2(2)\text{ pm}$	$b = 2720,6(5)\text{ pm}$	$c = 861,0(2)\text{ pm}$
	$\beta = 103,33(3)^\circ$	
$V = 1987,9(7)\cdot 10^{-30}\text{ m}^3$	$d_{ber} = 1,262\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
$F(000) = 792$	$\text{MM}^a = 377,61\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\mu_{ber}^b = 0,659\cdot 10^3\text{ m}^{-1}$

^aMolmasse (MM)

^blinearer Absorptionskoeffizient $\mu = \sum \sigma_i/V_c$ [107]

Statistische Methoden zur Lösung des Phasenproblems ergaben zunächst die Lagen der Atome Aluminium, Chlor und Phosphor, weitere mit dem Programmsystem SHELXL-97 [108] gerechnete Verfeinerungszyklen und anschließende Differenz-Fouriersynthesen dann die Positionen der Kohlenstoffatome. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor R_1 von 0,1090 auf 0,0586. In diesem Stadium der Strukturbestimmung mußten nur die Wasserstoffatome der Methylgruppen C11 und C31 unter Vorgabe eines C-H-Abstandes von 98 pm, der Tetraedergeometrie und einer gestaffelten Anordnung der Bindungen berechnet werden; den zugehörigen isotropen Auslenkungsparametern wurde der 1,5fache Wert des jeweiligen Kohlenstoffatoms zugeordnet. Die Lagen der übrigen Wasserstoffatome sowie die zu-

gehörigen isotropen U-Werte ließen sich zu sinnvollen Werten verfeinern. Der Gütefaktor R_1 verbesserte sich unter Einbeziehung aller Wasserstoffatome auf 0,0451. In Tabelle A.3 sind die Lage- und Auslenkungsparameter zusammengestellt. Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel finden sich in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) sowie charakteristische Torsionswinkel ($^\circ$) in Verbindung 1.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben den Koordinatenungenauigkeiten (Tabelle A.3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tabelle 2.1). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A-B-C-D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [109].

a) Bindungslängen					
Al1-Cl2	227,4(1)	Cl2-Al3	233,0(1)	Al3-P4	243,3(1)
P4-C5	180,3(2)	Al1-C5	199,3(2)		
C5-Al6	204,2(2)	Al6-Cl7	237,9(1)	Cl7-Al1	229,6(1)
Al1-C11	193,4(3)	Al3-C32	193,8(3)		
Al3-C31	199,2(2)	P4-C42	182,7(3)	P4-C41	183,0(3)
C5-C51	158,6(3)	Al6-C61	194,1(3)	Al6-Cl61	214,1(1)
C51-C52	153,4(4)	C51-C53	154,5(4)	C51-C54	155,0(4)

b) Bindungswinkel			
Al1-Cl2-Al3	103,65(4)	Cl2-Al3-P4	95,82(4)
Al3-P4-C5	113,52(8)	P4-C5-Al1	112,0(1)
C5-Al1-Cl2	108,05(7)		
Al1-C5-Al6	91,62(9)	C5-Al6-Cl7	91,67(7)
Al6-Cl7-Al1	76,45(3)	Cl7-Al1-C5	95,45(7)
C11-Al1-C5	133,3(1)	C11-Al1-Cl2	106,1(1)
C11-Al1-Cl7	110,40(9)	Cl2-Al1-Cl7	97,92(4)
C32-Al3-Cl2	110,3(1)	C31-Al3-Cl2	101,39(8)
C32-Al3-P4	117,7(1)	C31-Al3-P4	106,39(8)
C32-Al3-C31	121,2(1)	C5-P4-C42	113,3(1)
C5-P4-C41	114,7(1)	C42-P4-C41	100,1(2)
C41-P4-Al3	102,5(1)	C51-C5-P4	118,8(2)
C51-C5-Al1	110,7(2)	C42-P4-Al3	111,5(1)
C51-C5-Al6	111,9(2)	P4-C5-Al6	108,5(1)
Fortsetzung nächste Seite			

Fortsetzung Tabelle 2.2 b)			
C61-Al6-Cl61	110,4(1)	C5-Al6-Cl61	112,58(7)
C61-Al6-Cl7	108,2(1)	C61-Al6-C5	127,4(2)
Cl61-Al6-Cl7	101,19(4)		
C52-C51-C53	105,9(2)	C52-C51-C54	108,3(2)
C53-C51-C54	107,7(2)	C52-C51-C5	113,5(2)
C53-C51-C5	109,6(2)	C54-C51-C5	111,5(2)

c) charakteristische Torsionswinkel			
Al1-Cl2-Al3-P4	-10,52(4)	Cl2-Al3-P4-C5	-4,95(9)
Al3-P4-C5-Al1	21,2(1)	P4-C5-Al1-Cl2	-28,5(1)
C5-Al1-Cl2-Al3	23,10(8)		
Al1-C5-Al6-Cl7	17,19(7)	C5-Al6-Cl7-Al1	-15,29(7)
Al6-Cl7-Al1-C5	15,75(7)	Cl7-Al1-C5-Al6	-17,91(7)
C31-Al3-P4-C41	15,6(1)	C11-Al1-C5-C51	-28,5(2)
C51-C5-Al6-C61	18,7(3)	P4-C5-Al6-Cl61	28,2(1)

2.1.4 Strukturdiskussion¹⁰

Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse liegt $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]-heptan (**1**) als ein aus 1,1-Bis[chlor(methyl)alanyl]-2,2-dimethylpropyldimethylphosphan und Chlordimethylalan im Molverhältnis 1:1 gebildetes Addukt vor. Die Verbindung enthält einen vier- und einen fünfgliedrigen Ring, in dem die Aluminiumatome Al1 und Al6 bzw. Al1 und Al3 über die Chloratome Cl7 und Cl2 verbrückt sind. Abbildung 2.1 zeigt das Molekül in stereoskopischer Darstellung. Nach der gängigen Nomenklatur ist die Verbindung als $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan zu bezeichnen. Alle den Bicyclus aufbauenden Atome sind durch ihr Elementsymbol und die Ziffer aus dem systematischen Verbindungsnamen gekennzeichnet. Eine nachfolgende Ziffer 1 charakterisiert dann die Chlor- und Methylsubstituenten, während die Kohlenstoffatome C5n (n = 1 bis 4) der *tert*-Butylgruppe zugeordnet sind. Bei den Wasserstoffatomen kommt eine dritte Laufzahl hinzu.

¹⁰Nachfolgend werden die Begriffe Bindungslänge und -winkel in der üblichen Weise verwendet. Wie jedoch Kapitel 3.2 zu entnehmen ist, sollte bei der Diskussion einer Kristallstruktur anstelle der Bindungslänge vom Kern-Kern-Abstand und anstelle des Bindungswinkels vom Winkel zwischen den Kernverbindungsachsen gesprochen werden.

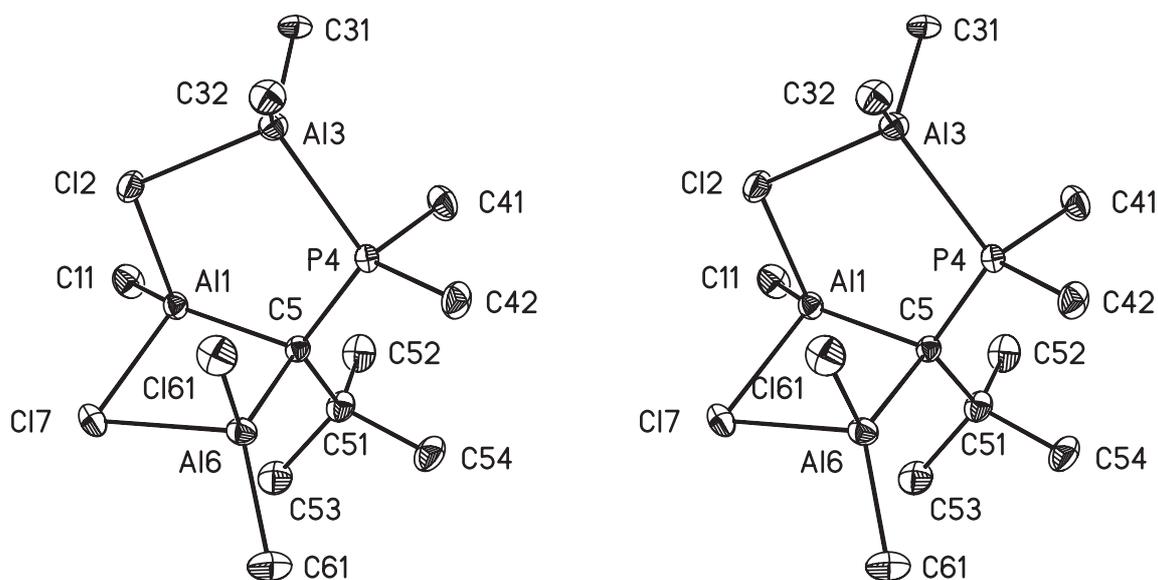


Abbildung 2.1: Molekülmodell des $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptans (**1**) in stereoskopischer Darstellung.

Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL PLUS [110] erstellt. Die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 30 % skaliert. Einer besseren Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Fünfgliedriger Heterocyclus

Die Gestalt des zentralen fünfgliedrigen Heterocyclus läßt sich nach *Allmann* [111] an der Abfolge der Torsionswinkel erkennen. Mit gerundeten Werten von $23, -11, -5, 21, -29^\circ$ ist das der *envelope*-Konformation entsprechende Muster $\alpha, -\beta, 0, \beta, -\alpha$ verwirklicht. Diese Konformation tritt auch im P-Al-Cl-Al-C-Ring der bislang einzigen, strukturell von *Schmidbaur* et al. [103] untersuchten Verbindung **XII** (s. Seite 11) auf. Der im Tricyclus **2** (Kapitel 2.2) enthaltene fünfgliedrige Ring liegt ebenfalls in der *envelope*-Konformation vor und wird zum Vergleich in die Strukturdiskussion einbezogen¹¹.

Der Abstand Al3-P4 unterscheidet sich mit 243,3(1) pm nicht von den zu 243,1 bzw. 243,4 pm an den Verbindungen **XII** und **2** bestimmten Parametern; wohl aufgrund des elektronegativen Chloratoms am Aluminium ist er jedoch etwa 10 pm kürzer als der am gasförmigen Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3$ mit Elektronenbeugungsuntersuchun-

¹¹Da der Tricyclus **2** in zwei unterschiedlichen Raumgruppen kristallisiert, werden Mittelwerte aus den in den Tabellen 2.7 und 2.10 zusammengestellten Daten verwendet.

Tabelle 2.3: Gegenüberstellung von Bindungslängen (pm) und -winkeln ($^{\circ}$) aus dem fünfgliedrigen Heterocyclus des Adduktes **1** mit vergleichbaren Daten aus den Verbindungen **XII**^a und **2**^b.

	1	XII [103]	2
Al1-Cl2	227,4(1)	239,2	233,9
Cl2-Al3	233,0(1)	227,3	237,7
Al3-P4	243,3(1)	243,1	243,4
P4-C5	180,3(2)	181,1	180,3
Al1-C5	199,3(2)	204,7	201,9
Al1-Cl2-Al3	103,65(4)	106,8	106,9
Cl2-Al3-P4	95,82(4)	91,3	85,7
Al3-P4-C5	113,52(8)	105,5	109,0
P4-C5-Al1	112,0(1)	114,4	105,5
C5-Al1-Cl2	108,05(7)	99,2	102,1

^as. Seite 11

^bs. Seite 36

gen¹² zu 253 pm [116] bestimmte Al-P-Abstand. Auch die zu 180,3(2) pm ermittelte Bindungslänge P4-C5 entspricht völlig dem für Verbindung **2** angegebenen Wert und nähert sich dem wiederum aus der Struktur von **XII** bekannten Abstand von 181,1 pm. Sie ist jedoch gegenüber dem am bereits oben erwähnten gasförmigen Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zu 182,2 pm bestimmten P-C-Abstand geringfügig verkürzt. Wir führen diese Verkürzung auf die Negativierung des Kohlenstoffatoms C5 durch die beiden Aluminiumatome Al1 und Al6 zurück. Aus dieser Negativierung resultiert eine stärkere Coulombsche Anziehungskraft zum partiell positiv geladenen Phosphoratom P4 und somit eine Verringerung des Abstandes. Auch beim Übergang vom Trimethylphosphan zum Tetramethylphosphonium-Kation beobachtet man trotz einer von 3 auf 4 erhöhten Koordinationszahl des Phosphoratoms eine Verkürzung der P-C-Bindung. So beträgt der am gasförmigen Trimethylphosphan mit Elektronenbeugungsuntersuchungen bestimmte P-C-Abstand¹³ 184,5 pm [119,120] und variiert zwischen 182,3 und 182,6 pm für Tetramethylphosphoniumozonid [121] sowie zwischen 177,6 und 178,5 pm für Tetramethylphosphoniumtriiodid [122]. Die exocyclischen Bindungen des Phosphors zu den Methylsubstituenten C41 und C42 sind mit 183,0(3) und 182,7(3) pm gegenüber dem Abstand im Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ verlängert. Für den Unterschied verantwortlich sind Wechselwirkungen der exocyclischen P-C-Bindungen mit den Bindungen Al1-C5 und C5-Al6, auf die wir in Kapitel 3.2 näher eingehen.

¹²Eine übersichtliche Zusammenstellung von Elektronenbeugungsuntersuchungen für zahlreiche Verbindungen findet man im Landolt-Börnstein [112–115].

¹³Der mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie bestimmte Wert ist mit 184,4 pm [117, 118] nahezu identisch.

Mit Ausnahme von Cl2-Al3-P4 entsprechen alle Winkel im Heterocyclus innerhalb einer Abweichung von $\pm 5^\circ$ dem Erwartungswert im Tetraeder. Hinsichtlich der Diskussion des auf $95,82(4)^\circ$ stark verkleinerten Winkels Cl2-Al3-P4 sei nochmals auf Kapitel 3.2 verwiesen. Wie zu erwarten, sind in der Chlor-Brücke des fünfgliedrigen Heterocyclus die Al-Cl-Abstände mit 227,4(1) und 233,0(1) pm länger als die zu 214,1(1) pm bestimmte terminale Bindungslänge Al6-Cl61; entsprechende Werte von 216,2 und 205,0 pm finden sich auch im Tricyclus **2** bzw. im Bis(dichlormethylalan). Hinsichtlich der schwachen Asymmetrie der Brücke Al1-Cl2-Al3 sei angemerkt, daß der Abstand Cl2-Al3 den mit 233,0(1) pm größeren der beiden Werte aufweist, obwohl er vom Aufbau des Adduktes **1** her ganz eindeutig dem thermisch leicht zu eliminierenden, *Al1,P4*-koordinierten Dimethylaluminiumchlorid-Molekül zuzuordnen ist.

Gründe für das Auftreten unsymmetrischer Brücken analysierten *Sheldrick* und *Wachhold* [123] an Chalkogenidometallaten der 15. Gruppe. Anhand eines qualitativen MO-Diagramms postulierten sie, daß die unsymmetrische Anordnung E-Sb $\cdot\cdot$ E (E = S, Se) gegenüber der symmetrischen E-Sb-E energetisch bevorzugt ist. Unabhängig von dieser Untersuchung führten *Landrum* und *Hoffmann* [124], um einen tieferen Einblick in die Natur von sekundären Bindungen¹⁴ zwischen Chalkogenen oder Pnikogenen und Halogenen zu erhalten, eine Recherche in der Cambridge Structural Database (CSD) durch, bei der für X-Q-X alle Kombinationen von Q = As, Sb, Bi, Se, Te mit X = F, Cl, Br, I überprüft wurden¹⁵. Die Auswertung zeigt eindeutig eine reziproke Abhängigkeit zwischen sekundärer (*b2*) und primärer (*b1*) Bindungslänge: Wird *b2* kürzer, so verlängert sich *b1*. Die mit der Ausbildung einer sekundären Bindung einhergehende Schwächung der primären wird in der anorganischen Chemie als *trans*-Effekt bezeichnet. Aus Sicht der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung bedeutet eine Stärkung der sekundären Bindung eine bessere Besetzung der antibindenden Orbitale der primären Bindung und damit deren Schwächung. Allerdings trifft die reziproke Abhängigkeit zwischen primärer und sekundärer Bindungslänge, wie ein Vergleich der Werte für die Al-Cl-Al-Brücken in Tabelle 2.3 und 2.4 zeigt und wie bereits zuvor angemerkt, für Verbindung **1** nicht zu. Somit stellt Verbindung **1** ein bemerkenswertes Gegenbeispiel zu dieser reziproken Abhängigkeit dar¹⁶.

Die Aluminium-Methyl-Abstände liegen mit Werten zwischen 193,4(3) und 199,2(2) pm in dem für terminale Al-C-Bindungen typischen Bereich; so wurde am monomeren und dimeren Trimethylalan über Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase ein Wert von 195,7 pm [126–128] und kristallstrukturanalytisch für das Dimer von 194,9 und 195,6 pm [129] bestimmt. Aus der bereits zuvor erwähnten Elektronenbeugungsuntersuchung am gasförmigen Addukt (H₃C)₃Al-P(CH₃)₃ ergibt sich eine längere Al-C-Bindung von 197,3 pm. Nur auf den ersten Blick scheinen übereinstimmende

¹⁴Der Begriff der sekundären Bindung wurde 1972 von *Alcock* [125] eingeführt. Die kürzere Bindung wird als primäre, die längere als sekundäre angesprochen; diese formale Art der Zuordnung kann wie bei Addukt **1** im Widerspruch zum chemischen Verständnis stehen (s.u.).

¹⁵Die Suche ergab einen Datensatz mit fast 3000 Einträgen.

¹⁶*Landrum* und *Hoffmann* weisen in ihrer Veröffentlichung ebenfalls darauf hin, daß bei sehr genauer Betrachtung der Datensätze aus der CSD-Recherche spezielle Gegenbeispiele zu finden sind.

Werte von 199,3(2) und 199,2(2) pm für die endocyclische Al1-C5- und die exocyclische Al3-C31-Bindung vorzuliegen. Nach den Ausführungen von Kapitel 3.2 weichen aber bei der endocyclischen Bindung der experimentell zu ermittelnde Kern-Kern-Abstand und die wahre quantenchemisch berechnete Länge signifikant voneinander ab; letztere nimmt einen deutlich größeren Wert an.

Viergliedriger Heterocyclus

Der viergliedrige Heterocyclus weist in Übereinstimmung mit dem fünfgliedrigen eine deutlich unsymmetrische Brücke Al1-Cl7-Al6 auf. Zwar unterscheiden sich die beiden einander benachbarten Abstände Al1-Cl7 und Al6-Cl7 mit 229,6(1) und 237,9(1) pm schon sehr deutlich um 8 pm; unter den Al-Cl-Al-C-haltigen Verbindungen findet sich aber mit **XIV** ein Beispiel, in dem entsprechende Al-Cl-Bindungen sogar um 15 pm differieren. Weiterhin fällt der mit 76,45(3)° sehr kleine Winkel am zentralen Chloratom Cl7 auf; auch in den Verbindungen **XIV** und **XV** finden sich entsprechende Werte kleiner 80°, während am gasförmigen dimeren Aluminiumtrichlorid und am Bis(chlor-dimethylalan) Parameter von 93° bzw. 91° bestimmt wurden. Auch die restlichen, bis-

Tabelle 2.4: Vergleich von Bindungslängen (pm) und -winkeln (°) im viergliedrigen Ring von Addukt **1** mit entsprechenden Daten aus den Verbindungen **XIV**^a und **XV**^b.

	1	XIV [104]	XV [105]
Al1-C5	199,3(2)	211,6	198,4
C5-Al6	204,2(2)	202,5	204,3
Al6-Cl7	237,9(1)	241,0	238,1
Cl7-Al1	229,6(1)	226,0	237,1
Al1-C5-Al6	91,62(9)	91,0	97,1
C5-Al6-Cl7	91,67(7)	94,3	90,9
Al6-Cl7-Al1	76,45(3)	78,4	78,8
Cl7-Al1-C5	95,45(7)	96,3	92,7

^as. Seite 11

^bs. Seite 12

lang nicht diskutierten Winkel der in den Verbindungen **1**, **XIV** und **XV** auftretenden Heterocyclen (Tab. 2.4) zeigen ungewöhnlich kleine Werte; hinsichtlich einer Diskussion der zugehörigen Bindungssituation sei auf Kapitel 3.2 verwiesen. Hier wird auch in Anbetracht des Befundes, daß der zu 289,3(1) pm bestimmte Kontakt Al1···Al6 nur geringfügig über der Summe der Metallatomradien von 286 pm [130] liegt, der Frage nachgegangen, ob es zu einer transanularen bindenden Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen kommen kann.

Das an Aluminium terminal gebundene Chloratom Cl61 weist im Vergleich zu den Abständen in der benachbarten Brücke Al1-Cl7-Al6 erwartungsgemäß eine mit 214,1(1) pm erheblich kürzere Al-Cl-Bindungslänge auf. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem von *Haaland* [131] zu 213,5 pm publizierten Standard. Diesem aus den zugehörigen Kovalenzradien theoretisch ermittelten Wert steht aber eine für die exocyclischen Al-Cl-Bindungen im gasförmigen Al_2Cl_6 -Molekül [132] zu 204,0 pm sowie für Bis(dichlormethylalan) und Bis[dichlorbis(trimethylsilyl)methylalan] [133] zu 205,0 bzw. 206,8 pm ermittelte Länge gegenüber. In diesem Zusammenhang sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Anzahl stark elektronegativer Chloratome den Al-Cl-Abstand signifikant beeinflusst; als Beispiel seien Werte aus der Reihe Aluminium(III)-chlorid (206,8 pm) [134], Dichlor-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)aluminium (212,4 pm) [135] und Chlor-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)hydridoaluminium (217,8 pm) [135] angeführt. Bemerkenswerter Weise stellt man auch beim Vergleich mit dem Tricyclus **2**, in dem das betreffende Aluminiumatom ebenfalls an ein Chlor- und zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, mit 215,6/216,5 pm annähernd übereinstimmende Werte fest; der Unterschied zu dem hier diskutierten, etwas kürzeren Abstand Al6-Cl61 beträgt lediglich 1,5 bzw. 2,4 pm.

Abb. 2.2 zeigt die Anordnung der Neutralkomplexe in der Elementarzelle; besondere Packungseffekte konnten nicht festgestellt werden.

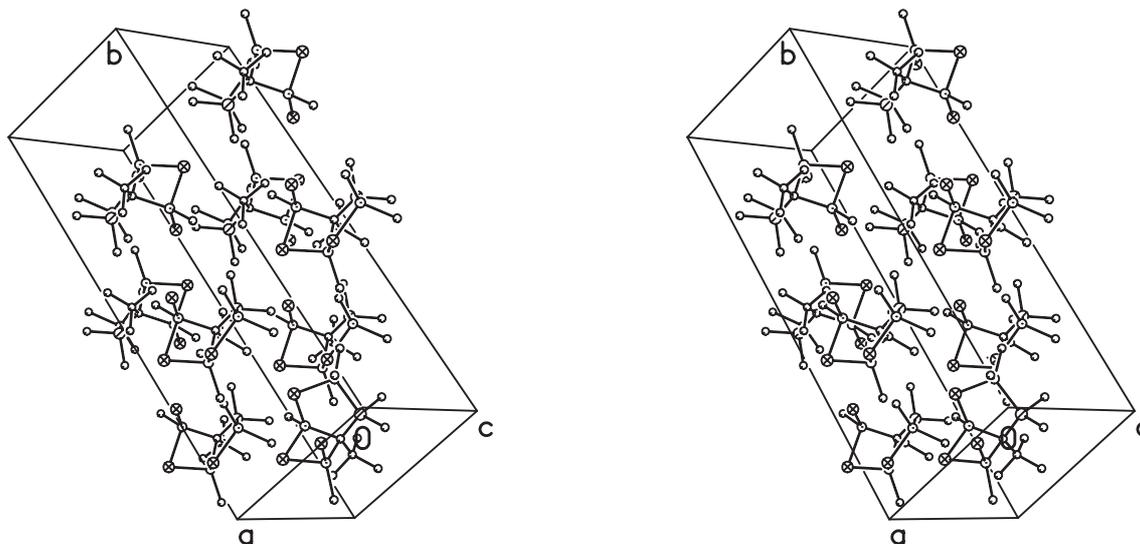
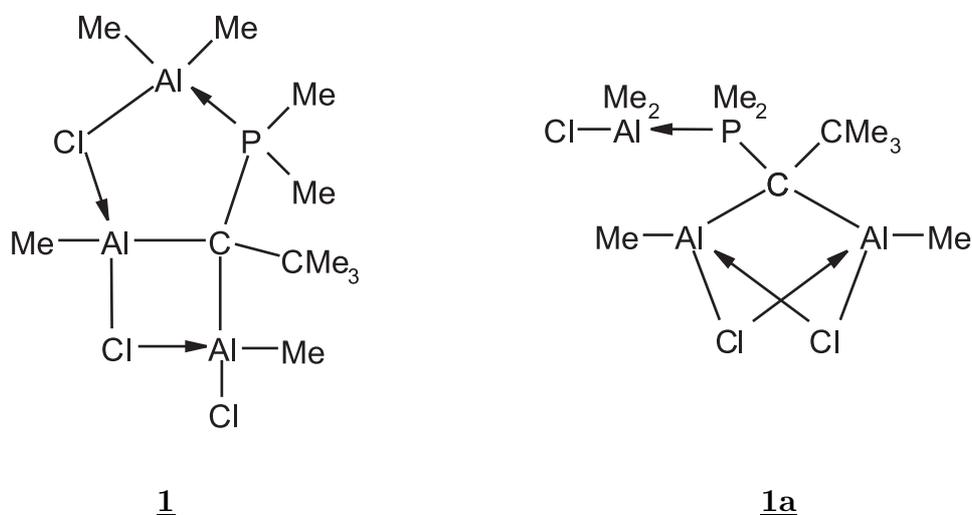


Abbildung 2.2: Kristallstruktur des $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptans (**1**) in stereoskopischer Darstellung.

Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL PLUS [110] erstellt. Chlor- (\otimes), Phosphor- (\odot), Aluminium- (\odot) und Kohlenstoffatome (\circ) sind in der jeweils angegebenen Weise gekennzeichnet; einer besseren Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

2.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in d_6 -Benzol gelösten Verbindung beobachtet man mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 zwei mit chemischen Verschiebungen von $-36,8$ und $-39,5$ ppm nahe beieinander liegende Signale. Eine Erhöhung der Meßtemperatur auf 80 °C hat keinen Einfluß auf die Lage und das Intensitätsverhältnis¹⁷. Da auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren zusammengehörende Signale in etwa demselben Intensitätsverhältnis aufweisen¹⁸ (s. Tab. 2.5), müssen in Lösung aufgrund des paarweisen Auftretens zwei Strukturisomere vorliegen. Das eine Isomer dürfte die am Festkörper ermittelte Struktur haben; auf das andere wurde bereits in Gleichung 19 (s. Seite 14) hingewiesen. Wir nehmen an, daß hier die zusätzliche Dimethylaluminiumchlorid-Einheit nur noch über eine Al-P-Bindung an das zentrale Al-C-P-Fragment gebunden ist und daß sich in diesem Bereich die freien Valenzen der beiden geminalen Aluminiumatome über zwei Chlorbrücken gegenseitig absättigen. Die Existenz eines derartigen Isomers macht verständlich, warum Verbindung **1** beim Erhitzen leicht Dimethylaluminiumchlorid abgibt.



Die weitere Diskussion beschränkt sich auf die NMR-Parameter des in Lösung stärker vertretenen Isomers, jedoch sind in Tabelle 2.5 – soweit möglich – auch die Daten der zweiten Form angegeben.

Die Signale der an Aluminium gebundenen Methylgruppen zeigen sowohl im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^1H -NMR-Spektrum die für sie typische Verschiebung zu hohem Feld und weisen, hervorgerufen durch das Quadrupolmoment des Aluminiums, eine starke Linienverbreiterung auf; eine genaue Zuordnung zu insgesamt drei, aufgrund der Struktur von Verbindung **1** unterschiedlichen Methylgruppen ist jedoch nicht

¹⁷Für diese Hochtemperaturmessung diente d_8 -Toluol als Lösungsmittel.

¹⁸Für die Fälle, in denen eine durch das Quadrupolmoment des Aluminiums hervorgerufene Signalverbreiterung die Auflösung beeinträchtigt, kann kein Intensitätsverhältnis ermittelt werden.

möglich. Dabei dürften die breiten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der chemisch ähnlichen geminalen Chlor(methyl)alanyl-Gruppen zusammenfallen, während das ^1H -NMR-Spektrum bei besserer Auflösung drei Resonanzen zeigt. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der PCAl_2 -Gruppe ließ sich wohl wegen der Nachbarschaft von zwei Aluminiumatomen nicht ermitteln. Demgegenüber können die beiden an Phosphor gebundenen Methylgruppen anhand ihrer Aufspaltung zu einem Dublett im jeweiligen Spektrum leicht erkannt werden ($\delta(^1\text{H}) = 1,05$ ppm, $^2J_{PH} = 7,8$ Hz; $\delta(^{13}\text{C}) = 15,9$ ppm, $^1J_{PC} = 25,6$ Hz). Zwar koppeln auch die Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe mit dem Phosphoratom zu einem Dublett, doch sprechen zum einen die kleineren Kopplungskonstanten ($^2J_{PC} = 10,6$ Hz; $^3J_{PC} = 6,8$ Hz), zum anderen die chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ($\delta = 38,6$ ppm; $\delta = 35,4$ ppm) für die in Tabelle 2.5 getroffene Zuordnung.

Tabelle 2.5: Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von Verbindung **1**. C_6D_6 intern; Meßtemperatur 25 °C.

a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten		Zuordnung
$\delta(^{31}\text{P})$	-39,5/-36,8	P
Intensitätsverhältnis	1:3	

b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten		Zuordnung
$\delta(^{13}\text{C})$	39,0/38,6	<u>C</u> (CH ₃) ₃
Intensitätsverhältnis	1:3	
$^2J_{PC}$	10,9/10,6	
Signal im DEPT135	nein	
$\delta(^{13}\text{C})$	35,5/35,4	C(<u>C</u> H ₃) ₃
Intensitätsverhältnis	1:3	
$^3J_{PC}$	7,4/6,8	
Signal im DEPT135	ja	
$\delta(^{13}\text{C})$	16,2/15,9	P(CH ₃) ₂
Intensitätsverhältnis	1:3	
$^1J_{PC}$	26,2/25,6	
Signal im DEPT135	ja	
$\delta(^{13}\text{C})$	-2,3	AlCH ₃ ^a
Signal im DEPT135	ja	
$\delta(^{13}\text{C})$	-7,2	AlCH ₃ ^a
Signal im DEPT135	ja	

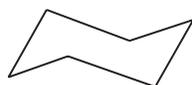
c) ^1H -NMR-Daten		Zuordnung
$\delta(^1\text{H})$	1,16/1,08	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Intensitätsverhältnis	1:3	
$\delta(^1\text{H})$	0,96/1,05	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$
Intensitätsverhältnis	1:3	
$^2\text{J}_{\text{PH}}$	7,6/7,8	
$\delta(^1\text{H})$	-0,07	AlCH_3^{a}
$\delta(^1\text{H})$	-0,09	AlCH_3^{a}
$\delta(^1\text{H})$	-0,25	AlCH_3^{a}

^aKeine eindeutige Zuordnung möglich

2.2 $(1\alpha, 2\beta, 3\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan

2.2.1 Einleitung

Bereits im Jahre 1890 stellte *Sachse* die Hypothese auf, daß Kohlenstoffatome bei der Ringbildung weitgehend das Bestreben haben, ihre ursprüngliche Tetraederstruktur zu wahren. Auf dieser Grundlage entwickelte er zwei spannungsfreie Raummodelle für Cyclohexan, die als Sessel- (XIX) und Boot- oder Wannenform (XX) bezeichnet werden. Spätere physikalische Untersuchungen [136] an verschiedenen Cyclohexan-Derivaten führten dann zum Ergebnis, daß neben XIX und XX als dritte Konformation die Twistform (XXI) existiert. Die drei Konformationen unterschieden sich nur geringfügig in ihrer Energie, so daß rasche Umwandlungen stattfinden können; sie nimmt von der Sessel- über die Twist- zur Bootform hin zu.



XIX



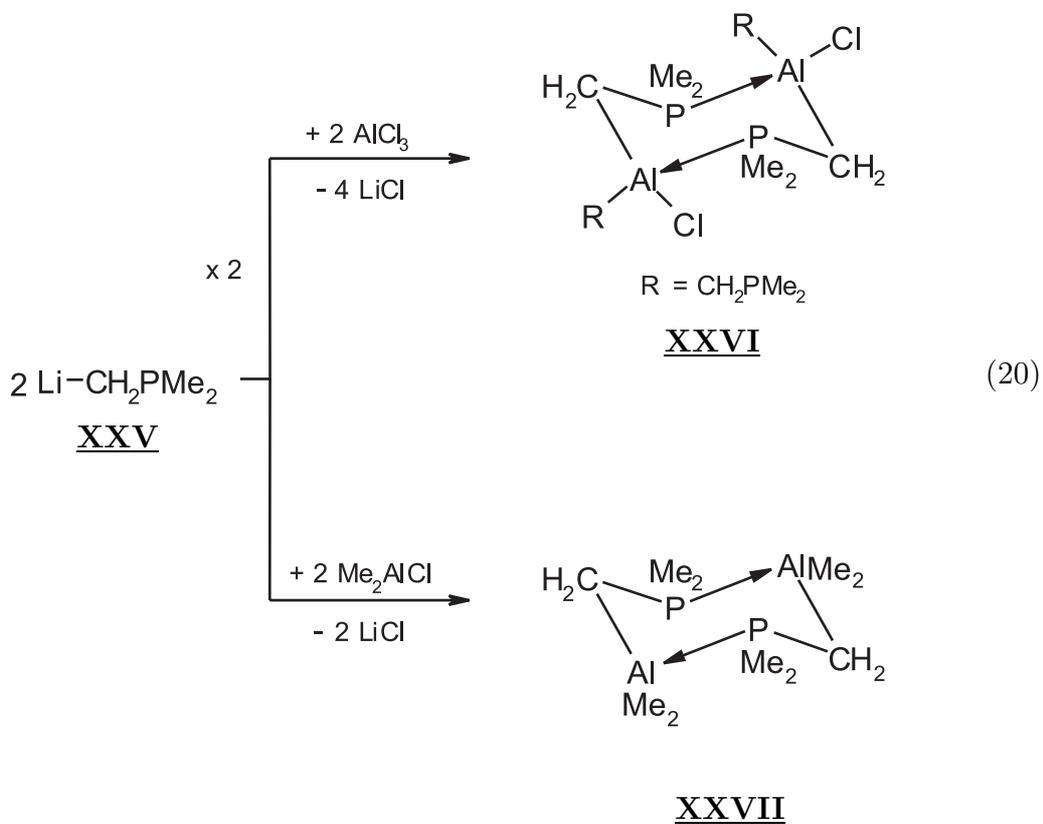
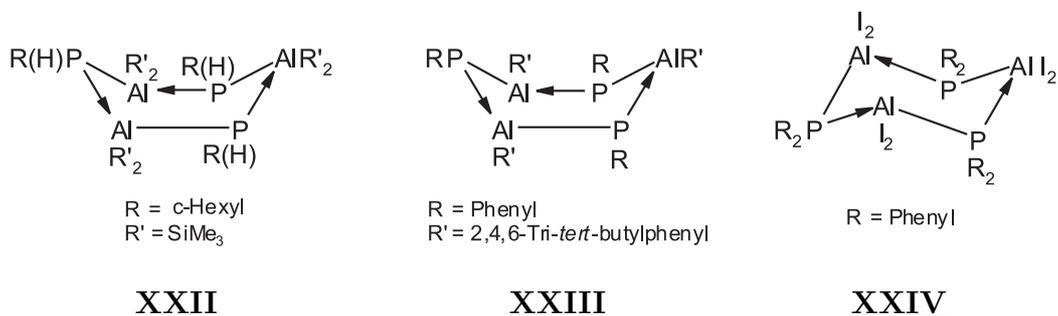
XX



XXI

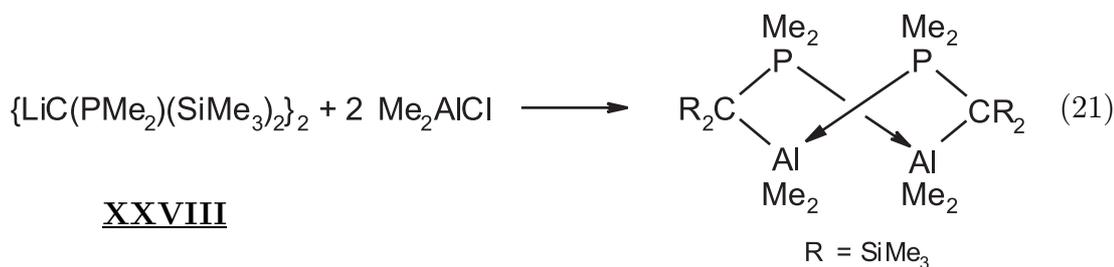
Formaler Ersatz der C-C-Fragmente des Cyclohexans durch isovalenzelektronische Al-P(III)-Einheiten sollten leicht zu entsprechenden sechsgliedrigen (Al-P)₃-Heterocyclen führen. Doch erst im Jahre 1989 konnten von *Janik* et al. [137] mit dem Trimeren des [Bis(trimethylsilyl)alanyl]cyclohexylphosphans, dem 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-trihydrido-2,2,4,4,6,6-hexakis(trimethylsilyl)- $2\lambda^3\sigma^4, 4\lambda^3\sigma^4, 6\lambda^3\sigma^4$ -trialumina- $1\lambda^3\sigma^4, 3\lambda^3\sigma^4, 5\lambda^3\sigma^4$ -triphosphan (XXII), ein derartiger Heterocyclus dargestellt und strukturell charakterisiert werden; die Verbindung weist im Festkörper die Bootform auf. Die gleiche Konformation zeigt das von *Wehmschulte* und *Power* [138] beschriebene 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)- $2\lambda^3\sigma^3, 4\lambda^3\sigma^3, 6\lambda^3\sigma^3$ -trialumina- $1\lambda^3\sigma^3, 3\lambda^3\sigma^3, 5\lambda^3\sigma^3$ -triphosphan (XXIII), ein gegenüber dem vorherigen Vertreter an jedem Ringatom nur einfach substituierter Heterocyclus. Erst kürzlich berichteten *Knabel* et al. [139] über das im Gegensatz zu XXII und XXIII als Festkörper in der Sesselform vorliegende trimere Diiodalanyldiphenylphosphan (XXIV).

Werden nun im Cyclohexan die beiden C-C-C-Fragmente durch isovalenzelektronische Al-C-P(III)-Einheiten ausgetauscht, so gelangt man zu einer weiteren Klasse von Heterocyclen. Die ersten beiden Vertreter isolierten *Karsch* und Mitarbeiter im Jahre 1985 aus der Umsetzung des ambidenten Lithium-dimethylphosphinanylmethanids (XXV) mit Aluminiumtrichlorid oder Dimethylaluminiumchlorid (Gl. 20) [140]. Der Kristallstrukturanalyse nach liegen die Verbindungen XXVI und XXVII in der Sesselform vor.



Sechs Jahre später veröffentlichten *Karsch et al.* [141] Synthese und Struktur des aus dimerem Lithium-dimethylphosphinanyl[bis(trimethylsilyl)]methanid¹⁹ (**XXVIII**) und Dimethylaluminiumchlorid zugänglichen Heterocyclus **XXIX** (Gl. 21); die Verbindung weist im Festkörper einen sechsgliedrigen Ring in der Twist-Konformation auf.

¹⁹Das hier verwendete Addukt unterscheidet sich von Verbindung **XXV** durch zwei Trimethylsilyl-Substituenten am Kohlenstoffatom der Methanid-Gruppe.



XXVIII

R = SiMe₃

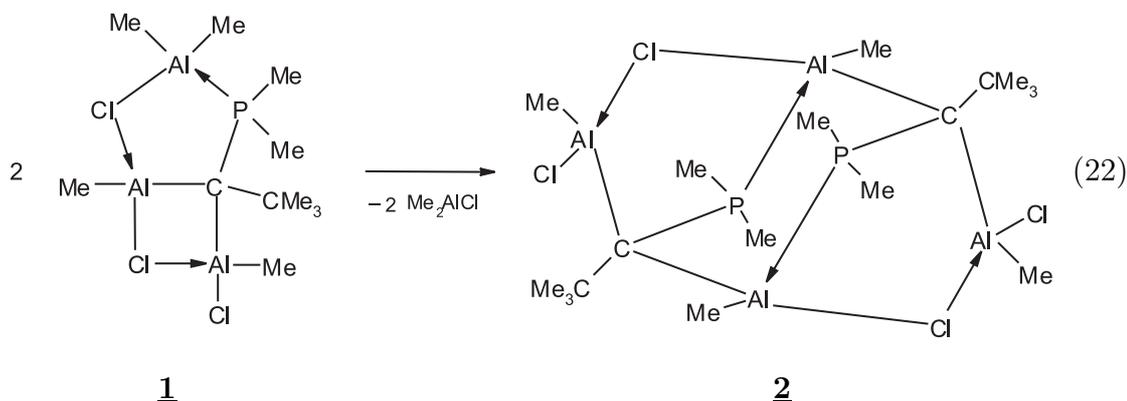
XXIX

Für die Heterocyclen-Bildung nach Gleichung 20 und 21 ist die intermolekulare Lewis-Säure-Base-Reaktion zweier Al-C-P(III)-Einheiten verantwortlich. Unter Ringschluß greift jeweils das elektrophile Aluminiumatom der einen Al-C-P(III)-Einheit am freien Elektronenpaar des Phosphors aus der anderen Einheit an. Überprüft man in diesem Zusammenhang den auf Seite 14 für die Bildung von (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]-heptan (**1**) vorgeschlagenen Mechanismus, so fällt bei der dort zuletzt aufgeführten Zwischenstufe XXVIII ebenfalls eine Al-C-P(III)-Einheit auf; unter den gegebenen Bedingungen geht sie aber nicht unter Dimerisierung in einen sechsgliedrigen Ring über, sondern ergibt mit einem weiteren Äquivalent Dimethylaluminiumchlorid Verbindung **1**. Bei geeigneter Reaktionsführung sollte es jedoch möglich sein, den gewünschten sechsgliedrigen Heterocyclen in ähnlicher Weise zu synthetisieren.

2.2.2 Synthese

Engt man eine konzentrierte Lösung von (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (**1**) in Toluol durch Destillation auf ein Fünftel ihres ursprünglichen Volumens ein, so scheidet sich während des Abkühlens Verbindung **2** mit 84proz. Ausbeute in farblosen Kristallen ab (Gl. 22). Überraschenderweise kann das Produkt unter offensichtlich gleichen Bedingungen sowohl in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als auch $P2_1/n$ auskristallisieren; unterschiedlichen Ansätzen konnten entweder quaderförmige oder aber stäbchenförmige Exemplare entnommen und strukturell untersucht werden. In der nachfolgenden Diskussion dienen die Bezeichnungen **2-1** und **2-2** der weiteren Unterscheidung.

Hinsichtlich des zugrunde liegenden Mechanismus nehmen wir an, daß das an das zentrale Al-C-P-Fragment von Verbindung **1** unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringes angelagerte Äquivalent Dimethylaluminiumchlorid thermisch eliminiert und durch das Abdestillieren des Toluols der Reaktionslösung entzogen wird; es läßt sich im Destillat nachweisen. Das verbleibende Molekül dimerisiert dann unter Öffnung des noch verbleibenden viergliedrigen Al-Cl-Al-C-Ringes zum Heterocyclen **2**. Die Koordination von



Chlor an Aluminium erfolgt dabei nicht mehr innerhalb des gleichen Monomers, sondern unter Aufbau zweier wiederum fünfgliedriger Ringe zur Chlor(methyl)alanyl-Gruppe im inversen Molekülteil. Die Dimerenbildung stellt eine Lewis-Säure-Base-Reaktion mit Aluminium als elektrophilem und dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom als nukleophilem Zentrum dar.

2.2.3 Molekül- und Kristallstruktur von $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (2-1)

Der destillativ eingeehten und auf Zimmertemperatur abgekühlten Reaktionslösung ließen sich einige für die Kristallstrukturanalyse geeignete, farblose *quaderförmige* Kristalle direkt entnehmen. Man schmilzt ein geeignetes Individuum unter Nujol in eine Glaskapillare ein, setzt auf das Diffraktometer um und kühlt umgehend auf -100 °C ab. Die mit den Positionen von 34 zentrierten Reflexen im Bereich von $21,7^\circ < 2\Theta < 30,1^\circ$ bei -100 °C am Vierkreisdiffraktometer P3 bestimmten und verfeinerten Parameter sind in Tabelle 2.6 zusammengefaßt. Da systematische Auslöschungen nicht zu erkennen waren, ist aufgrund der Metrik der Elementarzelle lediglich die Wahl zwischen den triklinen Raumgruppen $P1$ (Nr. 1 [106]) und $P\bar{1}$ (Nr. 2 [106]) gegeben. Statistische Tests zur Verteilung der E-Werte machten die zentrosymmetrische Variante wahrscheinlicher; dieser Vorschlag ließ sich im Lauf der Verfeinerung bestätigen. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tabelle A.5 entnommen werden.

Statistische Methoden zur Lösung des Phasenproblems ergaben zunächst die Lagen von Aluminium, Chlor und Phosphor, weitere mit dem Programmsystem SHELXL-97 [108] gerechnete Verfeinerungszyklen und anschließende Differenz-Fouriersynthesen die Positionen der noch fehlenden Kohlenstoffatome. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor R_1 von 0,0939 auf 0,0465. In diesem Stadium der Strukturbestimmung mußten nur die Wasserstoffatome aus den Methylgruppen an den beiden Aluminiumatomen Al1 und Al3 unter

Tabelle 2.6: Kristalldaten des $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decans (**2-1**) bei -100 ± 3 °C. $C_{18}H_{42}Al_4Cl_4P_2$; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2 [106]); $Z = 1$; Schmp. 284 °C.

$a = 884,2(2)$ pm	$b = 901,1(2)$ pm	$c = 1097,1(2)$ pm
$\alpha = 102,09(3)^\circ$	$\beta = 99,58(3)^\circ$	$\gamma = 117,50(3)^\circ$
$V = 722,3(3)\cdot 10^{-30}$ m ³	$d_{ber} = 1,311$ g·cm ⁻³	
$F(000) = 300$	$MM^a = 570,18$ g·mol ⁻¹	$\mu_{ber}^b = 0,648\cdot 10^3$ m ⁻¹

^aMolmasse (MM)

^blinearer Absorptionskoeffizient $\mu = \sum \sigma_i/V_c$ [107]

Vorgabe eines C-H-Abstandes von 98 pm, der Tetraedergeometrie und einer gestaffelten Anordnung der Bindungen berechnet werden; den zugehörigen isotropen Auslenkungsparametern wurde der 1,5fache Wert des jeweiligen Kohlenstoffatoms zugeordnet. Die Lagen der übrigen Wasserstoffatome sowie die zugehörigen isotropen U-Werte ließen sich zu sinnvollen Werten verfeinern. Daraufhin verbesserte sich der Gütefaktor R_1 auf 0,0336. In Tabelle A.6 sind die Lage- und Auslenkungsparameter zusammengestellt. Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel finden sich in Tabelle 2.7.

Tabelle 2.7: Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie charakteristische Torsionswinkel (°) in Verbindung **2-1**.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben den Koordinatenungenauigkeiten (Tabelle A.6) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tabelle 2.6). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A-B-C-D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [109].

a) Bindungslängen					
Al1-C2	201,2(2)	C2-P0	180,3(2)	P0-Al1'	243,31(9)
C2-Al3	201,9(1)	Al3-Cl4	233,8(1)	Cl4-Al1'	237,2(1)
Al1-C11	197,5(2)	Al3-C31	199,8(2)	Al3-Cl31	215,6(1)
P0-C01	182,2(2)	P0-C02	183,7(2)	C2-C21	159,5(2)
C21-C22	154,4(2)	C21-C23	153,6(2)	C21-C24	153,6(2)

b) Bindungswinkel			
Al1-C2-P0	107,27(8)	C2-P0-Al1'	108,92(6)
C2-Al1-P0'	120,04(4)		
P0-C2-Al3	105,36(7)	C2-Al3-C14	102,16(6)
Al3-C14-Al1'	106,94(5)	C14-Al1'-P0	85,67(4)
C2-Al1-C14'	107,11(5)	C11-Al1-C2	125,64(7)
C11-Al1-C14'	103,16(6)	C11-Al1-P0'	106,15(6)
C21-C2-P0	118,4(1)	C21-C2-Al1	111,64(9)
C21-C2-Al3	110,8(1)	Al1-C2-Al3	102,03(6)
C31-Al3-C2	124,15(7)	C31-Al3-C131	112,43(6)
C2-Al3-C131	110,13(5)	C31-Al3-C14	102,58(6)
C131-Al3-C14	101,97(4)	C2-P0-C01	115,11(7)
C2-P0-C02	113,36(8)	C01-P0-C02	99,55(8)
C02-P0-Al1'	100,96(6)	C23-C21-C24	106,7(2)
C22-C21-C23	107,6(1)	C22-C21-C24	108,0(1)
C2-C21-C23	109,9(1)	C2-C21-C24	112,9(1)
C2-C21-C22	111,6(1)	C01-P0-Al1'	117,75(7)

c) charakteristische Torsionswinkel			
P0'-Al1-C2-P0	-55,10(8)	Al1-C2-P0-Al1'	48,64(7)
C2-P0-Al1'-C2'	-55,89(9)		
P0-C2-Al3-C14	35,07(7)	P0-C2-Al3-C131	142,82(5)
C2-Al3-C14-Al1'	0,25(5)	Al3-C14-Al1'-P0	-24,62(2)
C14-Al1'-P0-C2	51,40(6)	Al1'-P0-C2-Al3	-59,52(6)
C02-P0-Al1'-C11'	34,3(1)	C11-Al1-C2-C21	29,6(1)
C21-C2-Al3-C14	164,2(1)	C21-C2-Al3-C31	49,7(1)
C21-C2-P0-C01	41,2(1)	C21-C2-P0-C02	-72,5(1)

2.2.4 Molekül- und Kristallstruktur von $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (2-2)

Nach Wiederholung der Synthese ließen sich nun einer wiederum destillativ eingeeengten und auf Zimmertemperatur abgekühlten Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung für eine Kristallstrukturanalyse geeignete, farblose *stäbchenförmige* Kristalle isolieren. Man schmilzt auch hier ein geeignetes Individuum unter Nujol in eine Glaskapillare ein, setzt auf das Diffraktometer um und kühlt umgehend auf -100 °C ab. Die mit 2Θ -Werten von 53 Reflexen im Bereich $16,2^\circ < 2\Theta < 28,0^\circ$ bei -100 °C am Vierkreisdiffraktometer P3 ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.8 zusammengestellt.

Tabelle 2.8: Kristalldaten des $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decans (2-2) bei $-100\pm 3\text{ °C}$. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Al}_4\text{Cl}_4\text{P}_2$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 [106]); $Z = 2$; Schmp. 284 °C .

$a = 865,5(2)\text{ pm}$	$b = 1126,7(2)\text{ pm}$	$c = 1462,7(3)\text{ pm}$
	$\beta = 90,00(2)^\circ$	
$V = 1426,5(5)\cdot 10^{-30}\text{ m}^3$	$d_{ber} = 1,327\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
$F(000) = 600$	$MM^a = 570,18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\mu_{ber}^b = 0,656\cdot 10^3\text{ m}^{-1}$

^aMolmasse (MM)

^blinearer Absorptionskoeffizient $\mu = \sum \sigma_i/V_c$ [107]

Drei zu jeweils $90,00(2)^\circ$ bestimmte Winkel deuten zunächst auf eine orthorhombische Kristallklasse hin. Ein Vergleich ausgewählter Reflexe (Tab. 2.9) zeigt aber, daß eine der hierfür notwendigen Intensitätsbedingungen, nämlich $\{F_o^2(hkl) = F_o^2(hk\bar{l})\}$, nicht erfüllt ist. Somit liegt aufgrund der Beziehungen $\{F_o^2(hkl) = F_o^2(h\bar{k}l) = F_o^2(hkl)\}$ ein monoklines Kristallsystem mit einem Winkel $\beta = 90,00(2)^\circ$ vor. Die dem Datensatz entnommenen systematischen Auslöschungen ($h0l: l = 2n+1$, $0k0: k = 2n+1$) legen dann eindeutig die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 [106]) fest. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle A.8.

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL PLUS [110] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich die Lagen der Aluminium- und Chloratome sowie des Phosphors. Die mit Hilfe des Programmsystems SHELXL-97 [108] durchgeführten Verfeinerungszyklen führten dann zu den Positionen aller Kohlenstoffatome. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter sank der Gütefaktor R_1 von 0,0776 auf 0,0480. In diesem Stadium der Strukturbestimmung mußten die Wasserstoffatome der Methylgruppen an den beiden Aluminiumatomen Al1 und Al3 unter Vorgabe eines C-H-Abstandes von 98 pm, der Tetraedergeometrie und einer

Tabelle 2.9: Intensitäten F_o^2 und zugehörige Standardabweichungen σ ausgewählter Reflexpaare von Verbindung **2-2**. Die Wertepaare schließen mit $\{F_o^2(\text{hkl}) \neq F_o^2(\text{hk}\bar{l})\}$ eindeutig einen orthorhombischen Raumgruppentyp aus.

h	k	l	F_o^2	σ	h	k	l	F_o^2	σ
1	-11	5	3,59	0,29	7	-6	1	8,53	0,38
1	-11	-5	50,07	1,16	7	-6	-1	191,03	2,89
2	0	2	1414,03	3,67	8	-5	5	36,06	0,85
2	0	-2	45,31	0,73	8	-5	-5	72,70	1,65
3	-3	7	65,35	1,34	9	-9	2	5,65	0,37
3	-3	-7	171,05	2,10	9	-9	-2	32,67	0,91
4	-6	8	144,28	2,39	10	-3	7	0,63	0,28
4	-6	-8	26,45	0,68	10	-3	-7	66,43	1,57
5	-10	1	55,69	1,24	11	-6	2	25,27	0,75
5	-10	-1	209,67	3,24	11	-6	-2	0,47	0,33
6	-12	4	36,00	0,93	12	-1	2	0,50	0,32
6	-12	-4	8,65	0,43	12	-1	-2	22,01	0,72

gestaffelten Anordnung der Bindungen berechnet werden; den zugehörigen isotropen Auslenkungsparametern wurde der 1,5fache Wert des jeweiligen Kohlenstoffatoms zugeordnet. Die Lagen der übrigen Wasserstoffatome sowie die zugehörigen isotropen U-Werte ließen sich einer Differenz-Fouriersynthese entnehmen und zu sinnvollen Werten verfeinern. Nach Einbeziehung der Wasserstoffatome verbesserte sich der Gütefaktor R_1 auf 0,0327. In Tabelle A.9 sind die Lage- und Auslenkungsparameter zusammengestellt; Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel werden in Tabelle 2.10 aufgeführt.

Tabelle 2.10: Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie charakteristische Torsionswinkel ($^{\circ}$) in Verbindung **2-2**.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben den Koordinatenungenauigkeiten (Tabelle A.9) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tabelle 2.8). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A-B-C-D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [109].

a) Bindungslängen					
Al1-C2	201,6(2)	C2-P0	180,3(1)	P0-Al1'	243,41(6)
C2-Al3	201,9(1)	Al3-Cl4	233,95(7)	Cl4-Al1'	238,16(7)
Al1-C11	196,5(2)	Al3-C31	195,9(2)	Al3-Cl31	216,49(7)
P0-C01	182,5(2)	P0-C02	183,9(2)	C2-C21	159,4(2)
C21-C22	154,2(2)	C21-C23	153,9(2)	C21-C24	153,5(2)

b) Bindungswinkel			
Al1-C2-P0	108,27(7)	C2-P0-Al1'	108,99(5)
C2-Al1-P0'	119,30(4)		
P0-C2-Al3	105,57(7)	C2-Al3-Cl4	102,05(4)
Al3-Cl4-Al1'	106,94(2)	Cl4-Al1'-P0	85,76(2)
C2-Al1-Cl4'	105,89(4)	C11-Al1-C2	125,83(7)
C11-Al1-Cl4'	103,55(5)	C11-Al1-P0'	107,23(5)
C21-C2-P0	118,1(1)	C21-C2-Al1	110,57(9)
C21-C2-Al3	111,19(9)	Al1-C2-Al3	101,84(6)
C31-Al3-C2	125,37(7)	C31-Al3-Cl31	112,32(6)
C2-Al3-Cl31	108,73(5)	C31-Al3-Cl4	103,03(6)
Cl31-Al3-Cl4	101,89(3)	C2-P0-C01	115,60(7)
C2-P0-C02	112,91(8)	C01-P0-C02	99,16(8)
C02-P0-Al1'	101,52(6)	C23-C21-C24	106,6(1)
C22-C21-C23	107,6(1)	C22-C21-C24	107,6(1)
C2-C21-C23	110,0(1)	C2-C21-C24	113,2(1)
C2-C21-C22	111,6(1)	C01-P0-Al1'	117,40(6)

c) charakteristische Torsionswinkel			
P0'-Al1-C2-P0	-54,68(8)	Al1-C2-P0-Al1'	48,81(7)
C2-P0-Al1'-C2'	-55,02(8)		
P0-C2-Al3-Cl4	35,61(7)	P0-C2-Al3-Cl31	142,77(5)
C2-Al3-Cl4-Al1'	-0,57(5)	Al3-Cl4-Al1'-P0	-23,90(2)
Cl4-Al1'-P0-C2	50,83(5)	Al1'-P0-C2-Al3	-59,63(7)
C02-P0-Al1'-C11'	34,4(1)	C11-Al1-C2-C21	29,0(1)
C21-C2-Al3-Cl4	164,8(1)	C21-C2-Al3-C31	49,1(1)
C21-C2-P0-C01	40,6(1)	C21-C2-P0-C02	-72,6(1)

2.2.5 Strukturdiskussion²⁰

Nach den Ergebnissen der beiden Kristallstrukturanalysen liegt $(1\alpha, 2\beta, 3\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (**2**) im Festkörper als zentrosymmetrisches Dimer des 1,1-Bis[chlor(methyl)alanyl]-2,2-dimethylpropyldimethylphosphans vor. Der zentrale, aus zwei P-C-Al-Gruppen aufgebaute sechsgliedrige Heterocyclus wird beidseitig zwischen Kohlenstoff- und Aluminiumatom um jeweils eine Al-Cl-Brücke ergänzt, so daß zwei weitere anellierte, fünfgliedrige Ringe entstehen. Abb. 2.3 zeigt das mit den Strukturdaten der hier diskutierten monoklinen Modifikation **2-2** erstellte Molekülmodell in stereoskopischer Darstellung; wegen nur geringfügiger Unterschiede wird auf eine Wiedergabe des entsprechenden Modells aus der triklinen Modifikation **2-1** verzichtet. Nach der gängigen Nomenklatur ist die Verbindung als $(1\alpha, 2\beta, 3\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan zu bezeichnen.

Bei der Numerierung der Atome wird dem Phosphor das Elementsymbol und die Ziffer 0 zugeordnet²¹. Alle übrigen, den Tricyclus aufbauenden Atome sind durch ihr Elementsymbol und die Ziffer aus dem systematischen Verbindungsnamen gekennzeichnet, sofern sie nicht durch Symmetrieoperation aus den schon gekennzeichneten Atomen hervorgehen (siehe Abb. 2.4). Eine zweite Ziffer charakterisiert die exocyclischen Chlor- und Methylsubstituenten, die Kohlenstoffatome C_{2n} (n = 1 bis 4) gehören zur *tert*-Butylgruppe. Bei den Wasserstoffatomen kommt eine dritte Laufzahl hinzu. Symmetrieäquivalenten Atomen wird nach der letzten Ziffer ein Apostroph zugeordnet; die zugehörigen Lagen berechnen sich in der Raumgruppe $P\bar{1}$ über die Symmetrieoperation $(-x+2, -y, -z)$ und in der Raumgruppe $P2_1/n$ über die Symmetrieoperation $(-x+1, -y, -z)$ aus den Werten von Tabelle A.6 bzw. A.9.

Struktureller Vergleich der in den Raumgruppen $P\bar{1}$ und $P2_1/n$ kristallisierenden Modifikationen von Verbindung **2**

Ein Vergleich der in den Tabellen 2.7 und 2.10 zusammengestellten Molekülparameter zeigt, daß in beiden Modifikationen die Bindungslängen sowohl innerhalb des Tricyclus als auch zu den exocyclischen Substituenten in nur geringem Maße differieren. Der mit 3,9 pm größte Unterschied tritt beim Abstand Al3-C31 auf; auch die zweite von diesem Aluminiumatom ausgehende terminale Bindung Al3-Cl31 zeigt eine etwas stärkere Abweichung von fast 1,0 pm. Ein sehr ähnlicher Unterschied wird auch bei den je-

²⁰Nachfolgend werden die Begriffe Bindungslänge und -winkel in der üblichen Weise verwendet. Wie jedoch Kapitel 3.3 zu entnehmen ist, sollte bei der Diskussion einer Kristallstruktur anstelle der Bindungslänge vom Kern-Kern-Abstand und anstelle des Bindungswinkels vom Winkel zwischen den Kernverbindungsachsen gesprochen werden.

²¹Die Zahl 10 aus dem systematischen Verbindungsnamen wurde durch die Ziffer 0 ersetzt, damit bei der Kennzeichnung der Atome das Elementsymbol um nur eine weitere Ziffer ergänzt werden muß.

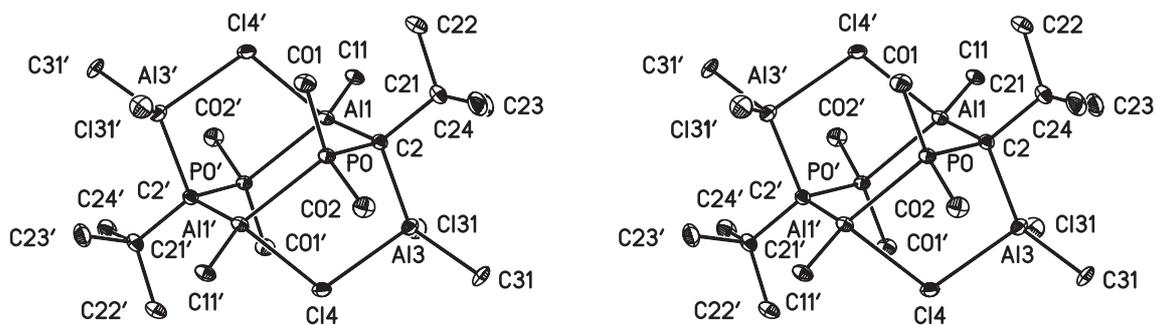


Abbildung 2.3: $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]-decan (**2**) in stereoskopischer Darstellung.

Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL PLUS [110] erstellt. Die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 30 % skaliert. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

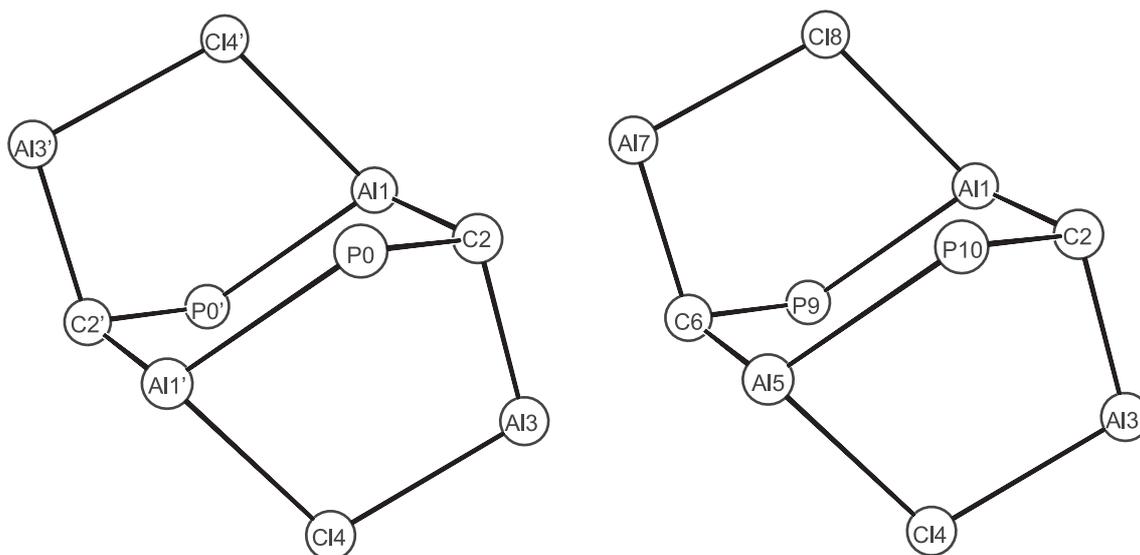


Abbildung 2.4: Bezifferung der in Verbindung **2** den Tricyclus aufbauenden Atome im Sinne der Strukturdiskussion (links) und des systematischen Verbindungsnamens (rechts).

weiligen Bindungen Al1-C11 und Al1'-Cl4 angetroffen. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß diese beiden Aluminiumatome – d.h. Al1 und Al3 – auch die mit bis zu 1,3° größten Differenzen in den Bindungswinkeln zeigen. Offenbar wirken sich unterschiedliche Packungseffekte nur in diesen durch stark ionische Wechselwirkungen gekennzeichneten Bereichen besonders deutlich aus; mit der Änderung der Bindungslängen geht naturgemäß eine Änderung der zugehörigen Winkel einher. Die übrigen Abweichungen in den Molekülparametern bleiben unter 0,5 pm bzw. 0,5°.

Da die beiden durch unterschiedliche Raumgruppen gekennzeichneten Modifikationen strukturell identische Moleküle enthalten, liegt keine konformative Polymorphie [142–152] vor; im weiteren Verlauf der Strukturdiskussion wird deshalb für Verbindung **2** stets nur ein Wertepaar in der Form **2-1**($P\bar{1}$)/**2-2**($P2_1/n$) angegeben und diskutiert. Der Unterschied zwischen **2-1** und **2-2** besteht lediglich in der Packung; zur Verdeutlichung sind in den Abbildungen 2.5 ($P\bar{1}$) und 2.6 ($P2_1/n$) Parallelprojektionen mit Blickrichtung [100] wiedergegeben. Während in der triklinen Modifikation die Moleküle ausschließlich translatorisch identisch gepackt werden, bewirken in der monoklinen Form beispielsweise die zweizähligen Schraubenachsen (0,25; y ; 0,25) und (0,25; y ; 0,75), daß die für die Moleküle charakteristischen transannularen Vektoren C2-C2' nicht mehr parallel verlaufen, sondern sich in den entlang [010] ausgerichteten Sequenzen beim Übergang von $c = 0$ nach $c = 1/2$ in ihrer Richtung umdrehen.

Sechsgliedriger Heterocyclus

Der zentrale, aus zwei P-C-Al-Einheiten zentrosymmetrisch aufgebaute sechsgliedrige Heterocyclus weist wie die entsprechenden Ringe der von *Karsch* et al. [140] beschriebenen Verbindungen **XXVI** und **XXVII** (s. Seite 27f) die Sessel-Konformation auf, während in dem von der gleichen Arbeitsgruppe [141] publizierten Vertreter **XXIX** die Twist-Konformation vorliegt. Das Kohlenstoffatom C2 liegt 80,8/80,0 pm unterhalb der von den Atomen P0, Al1, P0' und Al1' gebildeten Ausgleichsebene; in den Verbindungen **XXVI** und **XXVII** beträgt dieser Abstand nur 71,3 bzw. 74,9 pm. Wir führen diesen Befund auf die im Phosphan **2** längeren Bindungen zurück, denn die Winkel zwischen den durch die Atome P, Al, P', Al' und P, C, Al bzw. P', C', Al' definierten Ebenen unterscheiden sich mit 45,8/45,9° in **2**, mit 49,3° in **XXVI** und mit 50,9° in **XXVII** nur unwesentlich.

Die Länge der Donor-Akzeptor-Bindung P0-Al1' liegt mit 243,31(9)/243,41(6) pm in dem für ähnliche fünf- und sechsgliedrige Heterocyclen beobachteten Bereich [103, 140]; sie ist jedoch wie in Verbindung **1** um 10 pm kürzer als der am gasförmigen Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit Elektronenbeugungsuntersuchungen²² zu 253 pm [116] bestimmte P-Al-Abstand. Auch der zu 197,5(2)/196,5(2) pm bestimmte Abstand Al1-C11 gleicht den an ähnlichen Verbindungen mit vierfach koordiniertem Aluminium publizierten Werten; so weist gasförmiges Hexamethyldialan terminale Al-CH₃-Bindungslängen von 195,7 pm [127] und kristallines von 194,9 und 195,6 pm [129] auf.

²²Eine übersichtliche Zusammenstellung von Elektronenbeugungsuntersuchungen an einer großen Zahl von Verbindungen findet man im Landolt-Börnstein [112–115].

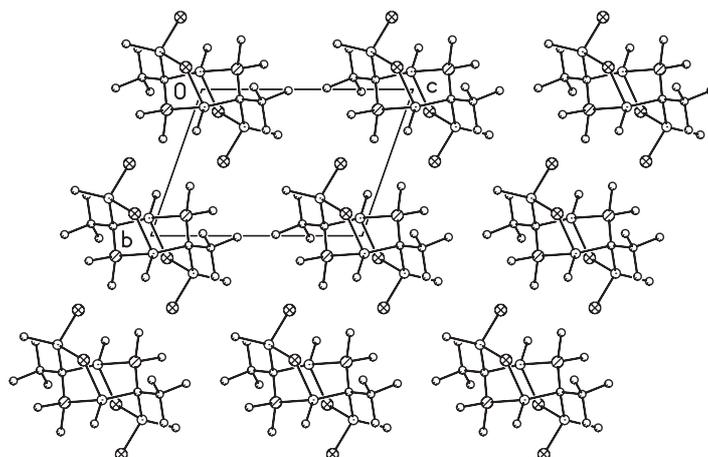


Abbildung 2.5: Packung von Molekülen in der Modifikation **2-1** (Raumgruppe $P\bar{1}$) als Parallelprojektion mit Blickrichtung [100].

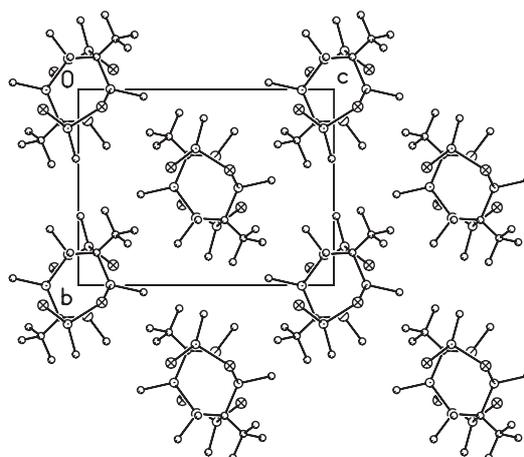


Abbildung 2.6: Packung von Molekülen in der Modifikation **2-2** (Raumgruppe $P2_1/n$) als Parallelprojektion mit Blickrichtung [100]. Die in $c = 0$ und $c = 1/2$ entlang [010] laufenden Molekülsequenzen weisen die Höhen $a = 1/2$ und $a = 0$ auf.

Beide Abbildungen wurden mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL PLUS [110] erstellt. Chlor- (\otimes), Phosphor- (\ominus), Aluminium- (\odot) und Kohlenstoffatome (\circ) sind in der jeweils angegebenen Weise gekennzeichnet; einer besseren Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Bindungslänge P0-C2 liegt mit 180,3(2)/180,3(1) pm im Bereich der an den Verbindungen **XXVI** und **XXVII** ermittelten Werte (s. Tabelle 2.11). Wie in Verbindung **1** ist sie jedoch gegenüber den im bereits erwähnten gasförmigen Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ zu 182,2 pm bestimmten P-C-Abständen verkürzt; hinsichtlich einer Erklärung sei auf die vorherige Strukturdiskussion verwiesen (s. Seite 19). Die exocyclischen Bindungen des Phosphors zu den Methylsubstituenten C01 und C02 sind auch hier mit 182,2(2)/182,5(2) bzw. 183,7(2)/183,9(2) pm gegenüber dem Abstand im Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ zum Teil verlängert. Grund hierfür ist eine von der Strukturdiskussion des $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptans her bereits bekannte Wechselwirkung mit den endocyclischen Al-C-Bindungen. In Kapitel 3.3 werden hierzu die Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen näher erläutert.

Tabelle 2.11: Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in den sechsgliedrigen Ringen der Verbindungen **2**, **XXVI**^a und **XXVII**^a.

	2-1	2-2	XXVI [140]	XXVII [140]
Al1-C2	201,2(2)	201,6(2)	199,0	200,6
P0-C2	180,3(2)	180,3(1)	179,4	178,8
P0-Al1'	243,31(9)	243,41(6)	242,5	245,1
P0-C2-Al1	107,27(8)	108,27(7)	120,2	118,6
C2-P0-Al1'	108,92(6)	108,99(5)	111,9	114,2
C2-Al1-P0'	120,04(4)	119,30(4)	106,0	103,2

^as. Seite 27

Der voluminöse *tert*-Butyl-Substituent nimmt erwartungsgemäß die equatoriale Position ein. Durch diese Stellung wird gleichzeitig die Voraussetzung zur Knüpfung der beiden fünfgliedrigen Ringe aus den axialen Positionen der Atome C2 und Al1' bzw. C2' und Al1 geschaffen.

Fünfgliedriger Heterocyclus

Die Gestalt der fünfgliedrigen Heterocyclen läßt sich nach *Allmann* [111] an der Abfolge der Torsionswinkel erkennen. Mit Werten von 51/51, $-25/-24$, $0/-1$, $35/36$, $-60/-60^\circ$ ist das der *envelope*-Konformation entsprechende Muster α , $-\beta$, 0 , β , $-\alpha$ verwirklicht. Die gleiche Konformation weist der Bicyclus **1** (Kapitel 2.1) und der C-Al-Cl-Al-P-Ring in der von *Schmidbaur* et al. [103] publizierte Verbindung **XII** auf. Alle Ringinnenwinkel entsprechen mit Ausnahme von Cl4-Al1'-P0 annähernd dem Tetraederwinkel²³

²³Der Winkel C2-Al3-Cl4 beträgt zwar 102,16(6)/102,05(4) $^\circ$; betrachtet man aber den durch die beiden Bindungorbitale C2-Al3 und Al3-Cl4 aus der NBO Analyse festgelegten Winkel (Tab. 3.2, S. 52), so ergibt sich auch hier ein Wert von 108,3/108,5 $^\circ$.

(siehe Tabelle 2.12); hinsichtlich der Diskussion dieses Wertes sei auf Kapitel 3.3 verwiesen. Die Al-Cl-Abstände in der Chlor-Brücke des fünfgliedrigen Heterocyclus sind mit 233,8(1)/233,95(7) und 237,2(1)/238,16(7) pm erwartungsgemäß länger als die terminale, zu 215,6(1)/216,49(7) bestimmte Al-Cl-Bindung. Ferner liegt, wie in den meisten Strukturen dieser Art zu beobachten, eine unsymmetrische Verbrückung vor. Mögliche Gründe hierfür wurden bereits in der Strukturdiskussion von Verbindung **1** auf Seite 20 erläutert. Für einen Vergleich des Abstandes Al3-Cl31 im Heterocyclus **2** mit anderen exocyclischen Al-Cl-Bindungen sei ebenfalls auf das bei Verbindung **1** Gesagte verwiesen (s. Seite 22).

Tabelle 2.12: Gegenüberstellung der Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des in **2** enthaltenen fünfgliedrigen Ringes mit vergleichbaren Daten aus **XII**^a und **1**.

	2-1	2-2	XII [103]	1
Al3-Cl4	233,8(1)	233,95(7)	239,2	227,4
Cl4-Al1'	237,2(1)	238,16(7)	227,3	233,0
Al1'-P0	243,31(9)	243,41(6)	243,1	243,3
P0-C2	180,3(2)	180,3(1)	181,1	180,3
C2-Al3	201,9(1)	201,9(1)	204,7	199,3
Al3-Cl4-Al1'	106,94(5)	106,94(2)	106,8	103,7
Cl4-Al1'-P0	85,67(4)	85,76(2)	91,3	95,8
Al1'-P0-C2	108,92(6)	108,99(5)	105,5	113,5
P0-C2-Al3	105,36(7)	105,57(7)	114,4	112,0
C2-Al3-Cl4	102,16(6)	102,05(4)	99,2	108,1

^as. Seite 11

Die Bindung des Aluminiumatoms Al3 zur Methylgruppe weist eine Länge von 199,8(2)/195,9(2) pm auf und liegt somit im Bereich der in Verbindung **1** zwischen 193,4 und 199,2 pm variierenden Werte.

Für die Modifikationen **2-1** ($P\bar{1}$) und **2-2** ($P2_1/n$) ist die Anordnung der Neutralkomplexe in der Elementarzelle in Abbildung 2.7 und 2.8 dargestellt; auf die besondere Art der Packung wurde schon zu Beginn dieses Kapitels hingewiesen.

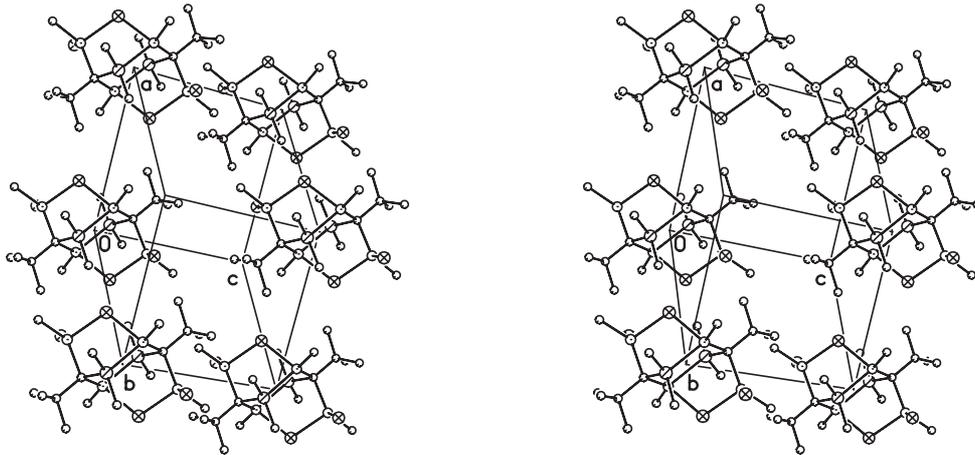


Abbildung 2.7: Kristallstruktur des $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decans (**2-1**) in stereoskopischer Darstellung.

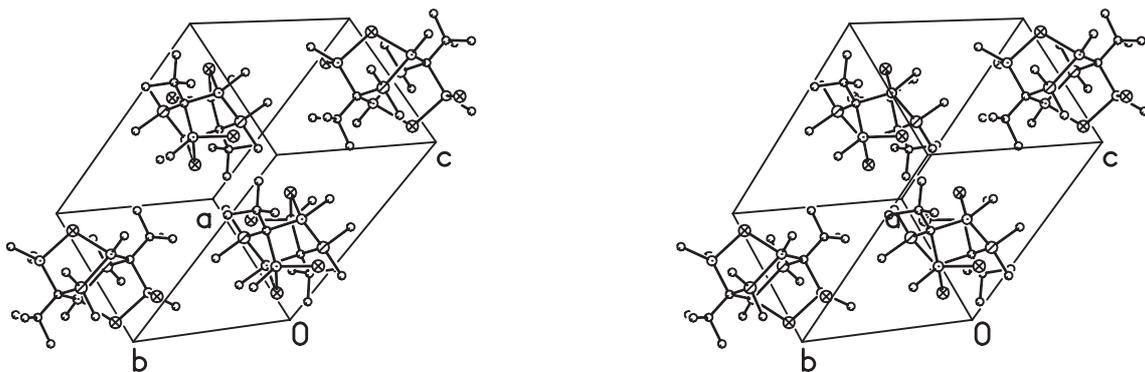


Abbildung 2.8: Kristallstruktur des $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decans (**2-2**) in stereoskopischer Darstellung. Die Packung der Moleküle entspricht der von der bcc-Struktur her bekannten Anordnung.

Beide Abbildungen wurden mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL PLUS [110] erstellt. Chlor- (\otimes), Phosphor- (\ominus), Aluminium- (\odot) und Kohlenstoffatome (\circ) sind in der jeweils angegebenen Weise gekennzeichnet; einer besseren Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

3 Quantenchemische Ergebnisse

3.1 Rechentechnische Details

Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse aus ab-initio SCF- und MP2-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 94 [153] erhalten. Partiaalladungen sind der Natürlichen Populationsanalyse (NPA) [154] und Bindungorbitale der Natürlichen Bindungorbital (NBO) Analyse [154] entnommen, die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurde mit dem Programm DGRID [155] berechnet. Die Durchführung der ab-initio SCF- und MP2-Rechnungen erfolgte bei den schwereren Atomen (B, C, O, Al, P, Cl, Br und Te) unter Verwendung von Pseudopotentialen [156]. Die Valenzbasissätze [156] dieser Atome sind um jeweils eine Polarisationsfunktion [157] erweitert worden. Mit Ausnahme der Methylgruppen wurde die (31)-Basis des Wasserstoffs [158] um ebenfalls eine Polarisationsfunktion [159] ergänzt. Die kartesischen Koordinaten wurden beim 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid auf MP2-Niveau optimiert; bei den übrigen Verbindungen entsprechen sie denjenigen aus der Kristallstruktur, wobei alle C-H-Bindungslängen auf 108 pm korrigiert wurden.

Im Vorgriff auf die Erkenntnisse der Kapitel 3.2 und 3.3 und zur Unterscheidung zwischen experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen wird folgende Zuordnung getroffen: Die Werte aus der Strukturdiskussion beziehen sich auf Kern-Kern-Abstände und auf Winkel zwischen den Kernverbindungsachsen; im Gegensatz dazu stellen die NBO-korrigierten Werte die von der Elektronenverteilung her exakten Bindungslängen und -winkel dar.

3.2 $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan (**1**)

Grundlage der nachfolgend aufgeführten Ergebnisse bildet die aus einer ab-initio SCF-Rechnung mit den kartesischen Koordinaten der Kristallstruktur (Tab. A.4) erhaltene Wellenfunktion. Die Natürliche Bindungsorbital (NBO) Analyse bestätigt die im Rahmen der Strukturdiskussion (Kap. 2.1.4) postulierten und sich bereits im rationalen Namen $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan widerspiegelnden Bindungsverhältnisse (Abb. 3.1). Auch sie ergibt einen Neutralkomplex mit zwei Al-Cl-Al-Brücken, so daß ein Aufbau aus Chlorid-Anionen und hiervon getrennten kationischen Einheiten ausgeschlossen werden kann.

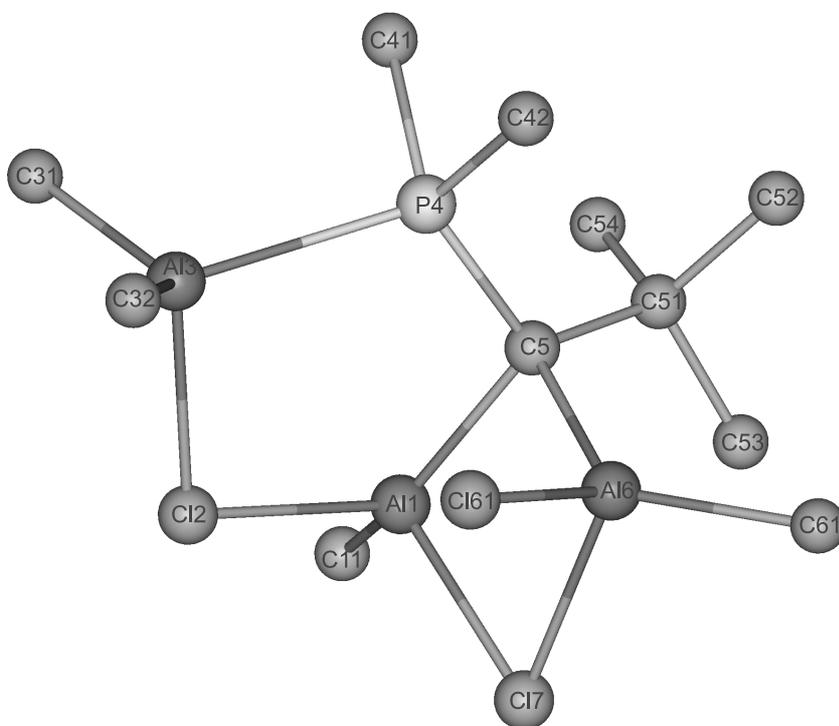


Abbildung 3.1: Bindungsverhältnisse im $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan **1**. Die aus der NBO Analyse zu folgernden Bindungen wurden bereits berücksichtigt.

Des weiteren war bereits an dieser Stelle auf die auffällig kleinen Winkel zwischen den Kernverbindungsachsen im Al-Cl-Al-C-Ring hingewiesen worden. Daß diese Werte nicht den eigentlichen Bindungswinkeln entsprechen, zeigt ein Blick auf die NBO Analyse; sie

liefert die Abweichung der Bindungsoorbitalschwerpunkte von der Kernverbindungsachse und die daraus zu berechnenden NBO-korrigierten Bindungswinkel. In Tabelle 3.1 sind diese Ergebnisse zunächst für die Atome des viergliedrigen Ringes den experimentellen Werten aus der Kristallstruktur gegenübergestellt. Man erkennt sofort, daß sich alle vier Werte zum Tetraederwinkel hin ändern. Eine ebenfalls deutliche Vergrößerung von 95,82(4) auf 104,7° und von 103,65(4) auf 113,7° ergibt sich dann auch für den Winkel Cl2-Al3-P4 bzw. Al1-Cl2-Al3 im fünfgliedrigen Ring.

Tabelle 3.1: Vergleich zwischen den experimentell aus der Kristallstruktur bestimmten und den NBO-korrigierten Bindungswinkeln (°) im vier- und fünfgliedrigen Ring von Verbindung 1.

viergliedrig	Kristallstruktur	NBO Analyse
Al1-C5-Al6	91,62(9)	106,8
C5-Al6-Cl7	91,67(7)	107,7
Al6-Cl7-Al1	76,45(3)	111,3
Cl7-Al1-C5	95,45(7)	109,7

fünfgliedrig	Kristallstruktur	NBO Analyse
Al1-Cl2-Al3	103,65(4)	113,7
Cl2-Al3-P4	95,82(4)	104,7
Al3-P4-C5	113,52(8)	111,4
P4-C5-Al1	112,0(1)	109,1
C5-Al1-Cl2	108,05(7)	107,9

In Anbetracht der teilweise erheblichen Unterschiede zwischen dem für einen Bindungswinkel experimentell bestimmten und NBO-korrigierten Wert darf man nicht ohne weiteres den Kern-Kern-Abstand als eigentliche Bindungslänge ansprechen. Genaue Angaben zur Länge einer sogenannten „gebogenen“ Bindung können zwar aus verständlichen Gründen²⁴ nicht gemacht werden, die „gebogene“ Bindung wird aber einen im Vergleich zum Kern-Kern-Abstand größeren Wert aufweisen. So muß man diese Korrektur unbedingt bei der Diskussion der zunächst übereinstimmenden Werte für die endocyclische Al1-C5- und die exocyclische Al3-C31-Bindung berücksichtigen. Durch die Aufweitung des Winkels Cl7-Al1-C5 auf 109,7° wird die endocyclische Al1-C5-Bindung länger als ihr zu 199,3(2) pm bestimmter Kern-Kern-Abstand sein.

Eine vom Erwartungswert abweichende Bindungslänge kann aber auch durch elektronische Wechselwirkungen hervorgerufen werden. So sind die exocyclischen P-C-Bindungen zu den Methylsubstituenten C41 und C42 mit 183,0(3) und 182,7(3) pm

²⁴Man müßte die Länge der dem Elektronendichte-Maximum folgenden Kurve sehr aufwendig berechnen.

gegenüber dem zu 182,2 pm ermittelten P-CH₃-Abstand im gasförmigen Addukt (H₃C)₃Al·P(CH₃)₃ geringfügig verlängert. Nach der auf einer Störungstheorie 2. Ordnung beruhenden Analyse der NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den σ -Molekülorbitalen der Bindungen Al1-C5 bzw. C5-Al6 und den σ^* -Orbitalen von P4-C42 (Abb. 3.2) bzw. P4-C41 (Abb. 3.3). Da eine Wechselwirkung von bindenden σ - mit antibindenden σ^* -Orbitalen aufgrund der damit verbundenen geringeren Bindungsordnung eine Verlängerung der beteiligten Bindungen zur Folge hat, wird mit dieser Betrachtungsweise nicht nur der Unterschied in den oben angegebenen Werten verständlich. Vielmehr verdeutlicht diese Analyse auch, daß sowohl die Berücksichtigung geometrischer als auch elektronischer Effekte für die Interpretation der kristallstrukturanalytisch bestimmten Molekülparameter von entscheidender Bedeutung ist.

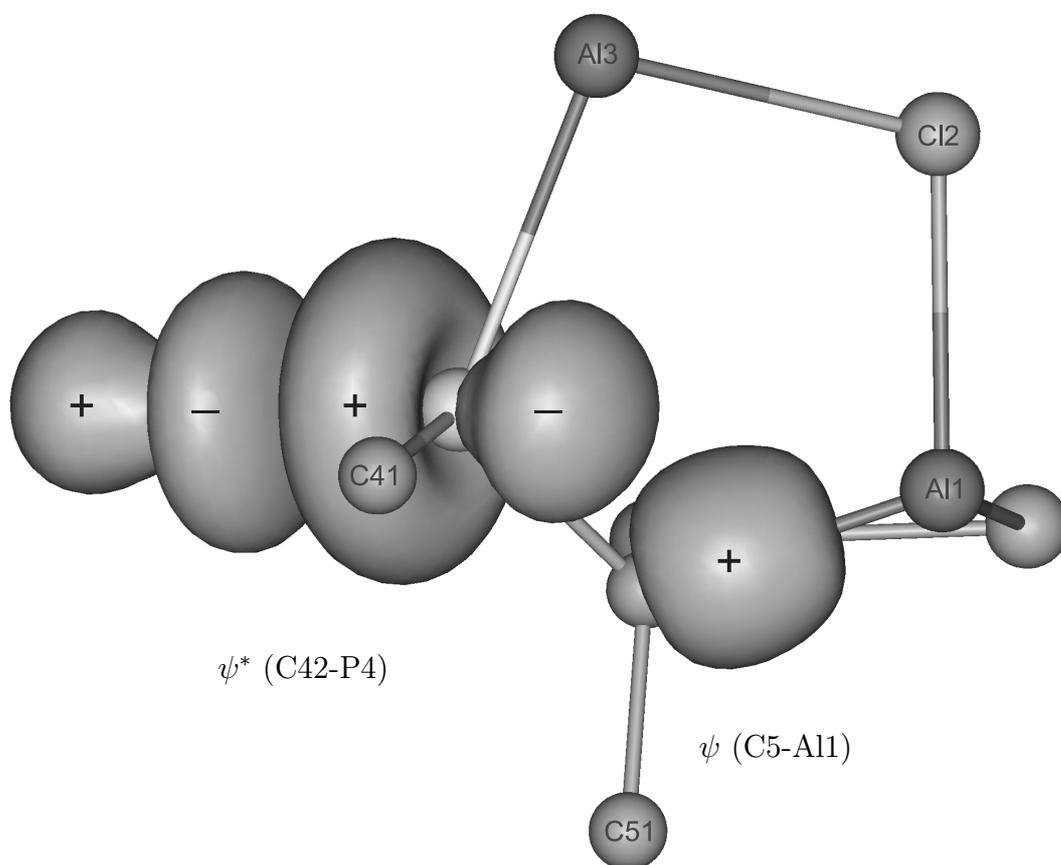


Abbildung 3.2: Graphische Darstellung des σ -Molekülorbitals der Bindung C5-Al1 durch eine Isofläche für $\psi = 0,3$ und des σ^* -Molekülorbitals C42-P4 (Isofläche $\psi^* = 0,125$). Die Atome P4 und C5 sind teilweise verdeckt, können aber über die Methylsubstituenten C41 und C51 leicht zugeordnet werden.

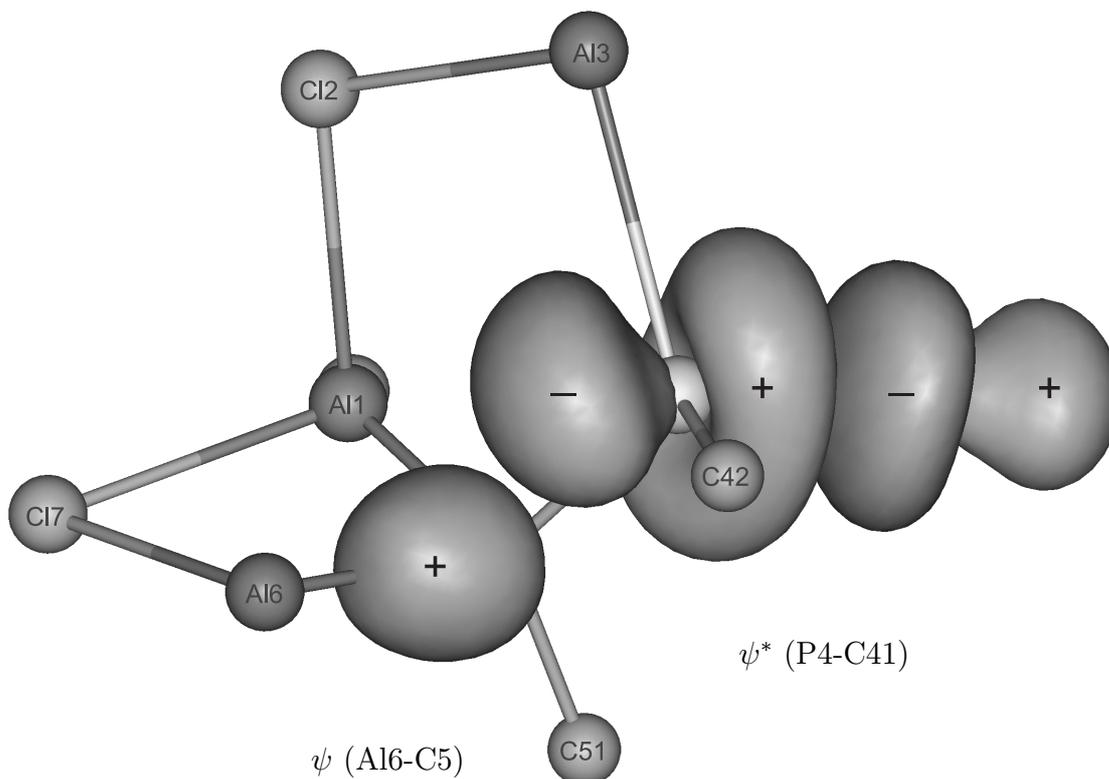


Abbildung 3.3: Graphische Darstellung des σ -Molekülorbitals der Bindung Al6-C5 durch eine Isofläche für $\psi = 0,3$ und des σ^* -Molekülorbitals P4-C41 (Isofläche $\psi^* = 0,125$). Die Atome P4 und C5 sind teilweise verdeckt, können aber über die Methylsubstituenten C42 und C51 leicht zugeordnet werden.

Eine andere Methode, die Verteilung von Elektronenpaaren in Verbindungen zu untersuchen, beruht auf der topographischen Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). Abbildung 3.4 zeigt einen Schnitt durch die Ebene Al1-C17-Al6 des viergliedrigen Ringes. Auf den Kernverbindungsachsen Al1-C11 und Al6-C61 ist als heller, weißer Bereich jeweils ein deutliches Maximum zu erkennen; es kann als Bindung zwischen Aluminium- und terminalem Kohlenstoffatom interpretiert werden. Demgegenüber finden sich die Maxima der Bindungen Al1-C5 und C5-Al6 nicht auf den jeweiligen Kernverbindungsachsen, sondern deutlich außerhalb des viergliedrigen Ringes. Dieser Befund deckt sich mit der NBO-analytisch getroffenen Aussage über die Aufweitung der Bindungswinkel (Tab. 3.1) und erlaubt die Formulierung als „gebogene“ Bindung (Bananenbindung).

Aufgrund niedrigerer Werte um 0,7 zeigen die beiden für das Vorliegen einer Al1-C17-Al6-Brücke notwendigen ELF-Maxima einen nicht so ausgeprägten topographischen Verlauf. Zur Entscheidung, ob es sich im viergliedrigen Ring um ein eindeutig verbrückendes Chloratom handelt, wird die topographische Darstellung der ELF von

dimerem Methylaluminiumdichlorid zum Vergleich herangezogen²⁵. Abbildung 3.5 zeigt einen Schnitt durch die Ebene Al1-Cl2-Al1' dieses Moleküls. Vergleicht man die Konturen der hier als Standard gewählten Chlorbrücke mit der Darstellung in Abb. 3.4, so ist in Anbetracht der Ähnlichkeit die Annahme eines Chlor-verbrückten viergliedrigen Ringes in Verbindung **1** zweifelsfrei gerechtfertigt. Zum selben Schluß führt die Betrachtung von Abb. 3.6 mit einem ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl2-Al3 des fünfgliedrigen Ringes. Auch hier kann von einer Chlorbrücke zwischen den Aluminiumatomen Al1 und Al3 ausgegangen werden. Das Auftreten von zwei Al-Cl-Al-Brücken in Heterocyclen unterschiedlicher Ringgröße innerhalb des gleichen Moleküls ist eines der hervorstechenden strukturellen Merkmale von Verbindung **1**.

Abschließend sei auf die in der Strukturdiskussion gestellte Frage eingegangen, ob in Anbetracht des mit 289,3(1) pm nur geringfügig über der Summe der Metallatomradien von Aluminium (286 pm) liegenden Kontaktabstandes Al1...Al6 eine bindende Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen vorliegt. Zur Klärung wird wiederum der ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl7-Al6 (Abb. 3.4) des viergliedrigen Ringes betrachtet. Die Atome Al1 und Al6 verbindet ein dunkles ELF-Band mit zur linken und zur rechten Seite deutlich ansteigenden Werten²⁶. Somit liegt keine bindende Wechselwirkung zwischen den Atomen Al1 und Al6 vor²⁷. Die NBO Analyse führt zur selben Schlußfolgerung, denn sie liefert kein gemeinsames Bindungorbital für diese beiden Aluminiumatome. Es resultieren auch keine andersartigen Wechselwirkungen, wie aus der auf einer Störungstheorie 2. Ordnung beruhenden Analyse der NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien hervorgeht.

²⁵ Bis(dichlormethylalan) wurde als Standard gewählt, da die Kristallstruktur dieses Neutralkomplexes zum einen über Chlor verbrückte Aluminiumatome und zum anderen exocyclische Aluminium-Chlor- und Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

²⁶ Alternativ könnte man auch von einer Senke der ELF-Werte zwischen den beiden Aluminiumatomen sprechen.

²⁷ Eine Senke der ELF-Werte entlang der Kernverbindungsachse Al1-Al1' läßt sich auch beim Bis(dichlormethylalan) erkennen (Abb. 3.5). Jedoch würde man aufgrund des mit 323 pm sehr langen Al1-Al1'-Abstandes bereits a priori, d.h. ohne quantenchemische Rechnungen, eine bindende Wechselwirkung verneinen.

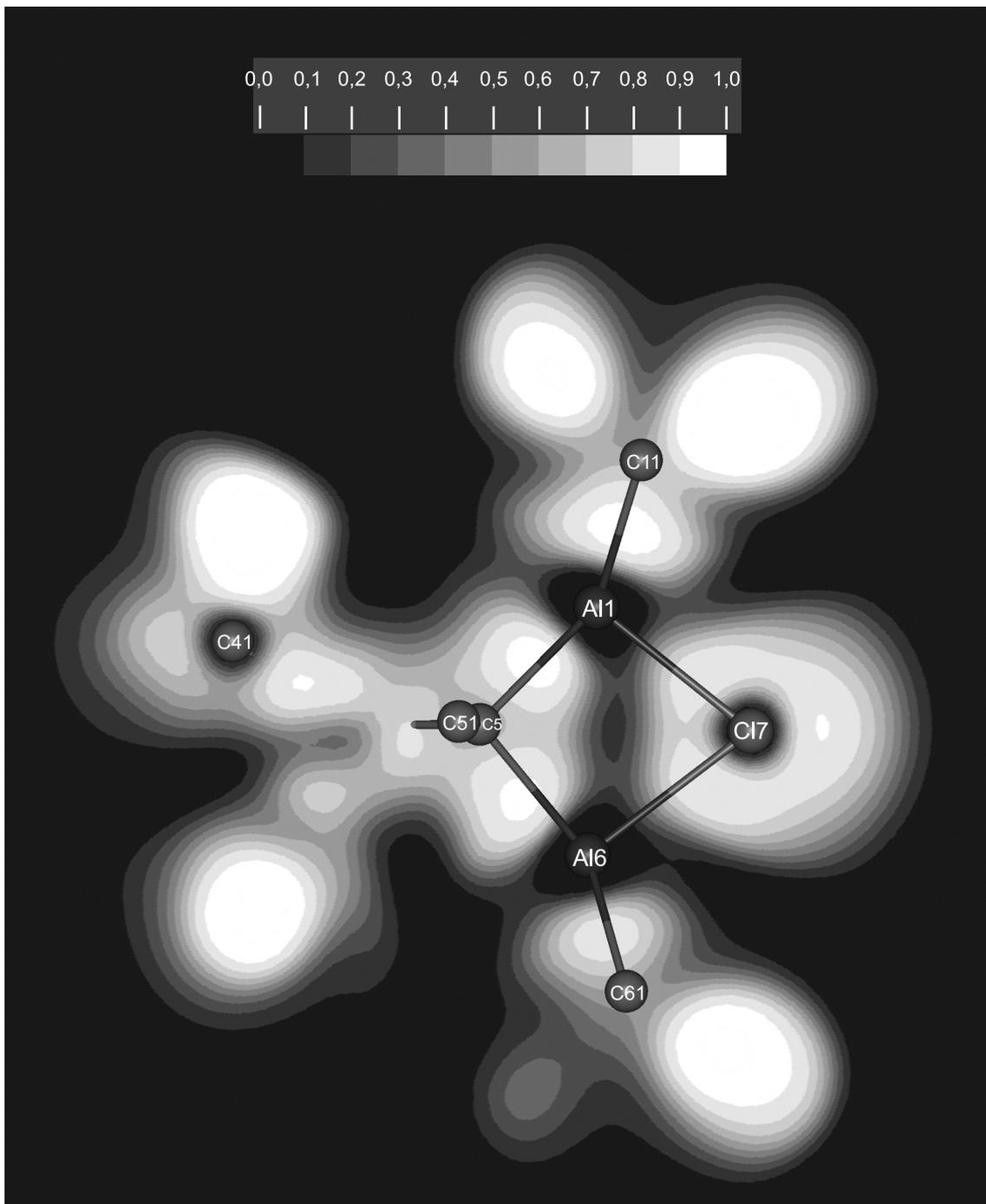


Abbildung 3.4: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die Ebene A11-C17-A16 von Verbindung 1. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

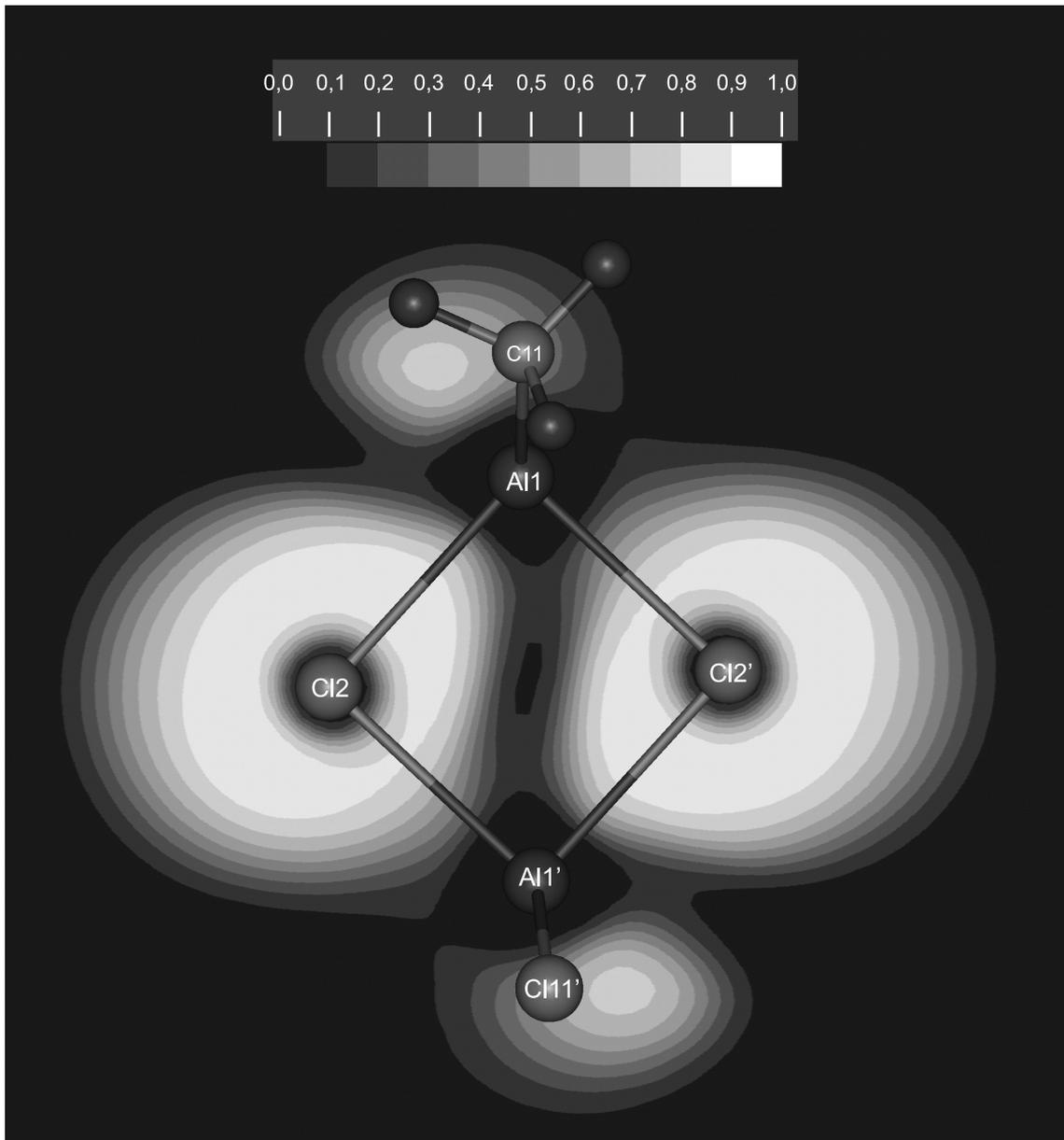


Abbildung 3.5: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von dimerem Methylaluminiumdichlorid mit einem Schnitt durch die Ebene A11-C12-A11'. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

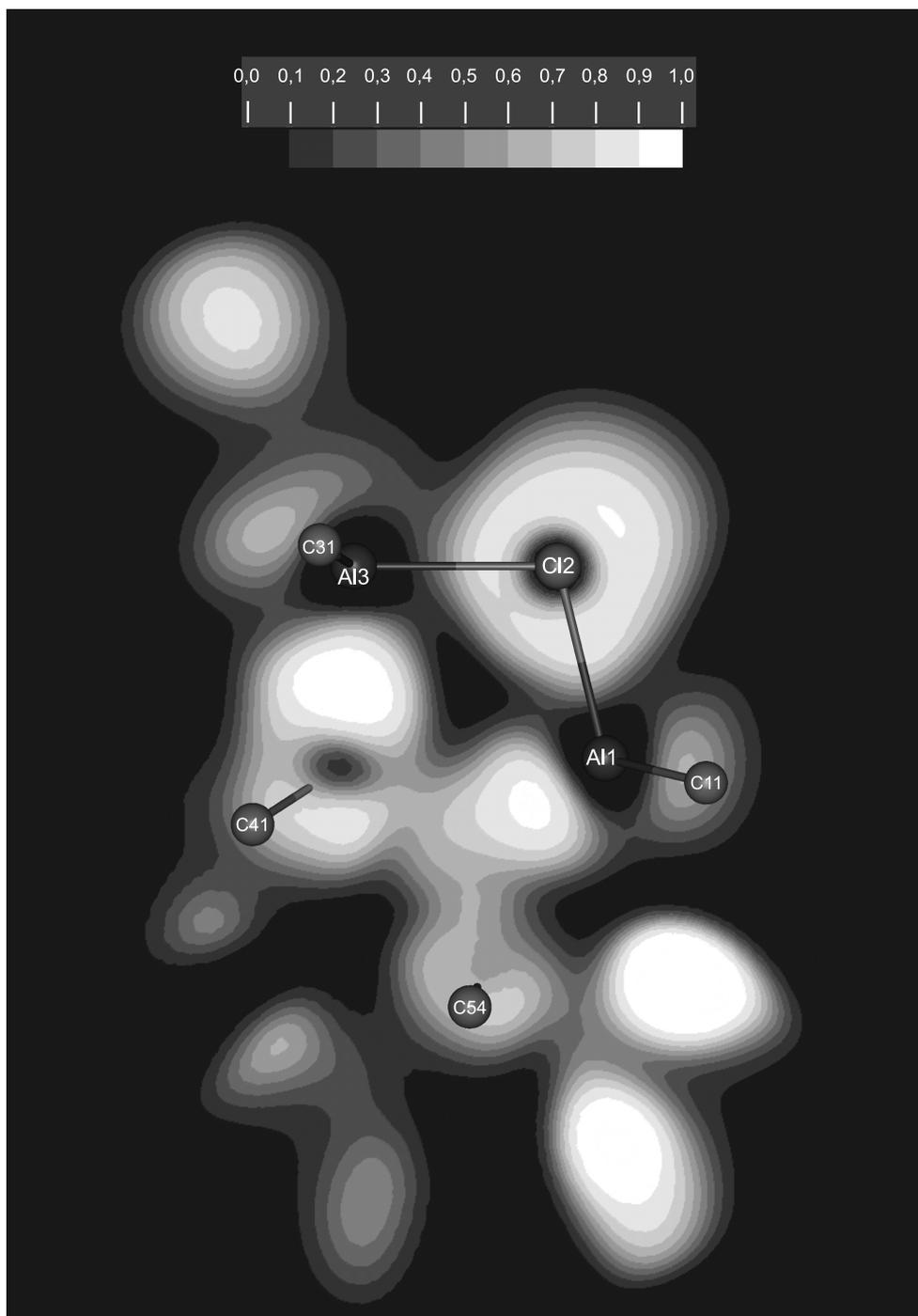


Abbildung 3.6: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von Verbindung **1** mit einem Schnitt durch die Ebene Al1-Cl2-Al3. Die Atome P4 und C5 liegen unterhalb der hier dargestellten Ebene und sind deshalb nicht zu erkennen. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

3.3 $(1\alpha, 2\beta, 3\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (**2**)

Zu Beginn dieses Kapitels sei angemerkt, daß die an Verbindung **2** erhaltenen quantenchemischen Ergebnisse²⁸ wie in Kapitel 2.2.5 stets durch das Wertepaar **2-1**($P\bar{1}$)/**2-2**($P2_1/n$) angegeben und diskutiert werden; dabei sind die Resultate aus der Natürlichen Bindungsortital (NBO) Analyse und der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) nahezu identisch. Allerdings haben wir uns bei den Abbildungen auf die Ergebnisse aus den Rechnungen an Molekülen der Modifikation **2-2** ($P2_1/n$) beschränkt.

Die am Bis[chlor(methyl)alanyl]methyldimethylphosphan – dem Insertionsprodukt aus *tert*-Butyl- λ^3 -phosphaalkin und zwei Äquivalenten Chlordimethylalan – durchgeführte NBO Analyse bestätigt die im Rahmen der Strukturdiskussion (Kap. 2.2.5) postulierten und sich bereits im rationellen Namen $(1\alpha, 2\beta, 3\beta, 5\beta, 6\alpha, 7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan widerspiegelnden Bindungsverhältnisse (Abb. 3.7). Auch hier ergibt sie einen dimeren Neutralkomplex mit zwei Al-Cl-Al-Brücken, so daß ein Aufbau aus Chlorid-Anionen und hiervon getrennten kationischen Einheiten wiederum ausgeschlossen werden kann.

Nach Kapitel 2.2.2 beruht der einer Synthese des Dimeren **2** zugrundeliegende Cyclisierungsmechanismus auf der Knüpfung von Al-P-Bindungen nach dem Lewis-Säure-Base-Prinzip. Hierbei wirkt das Aluminiumatom als Lewis-Säure und der Phosphor mit seinem zunächst nichtbindenden Elektronenpaar als Lewis-Base. Diese Art der Wechselwirkung wird durch die NBO Analyse insofern bestätigt, als das Bindungsortital $P0-Al1'$ zu 86/86 % aus Atomorbitalen des Phosphors aufgebaut ist.

Weiterhin wurde bei der Strukturdiskussion auf den sehr kleinen Winkel $Cl4-Al1'-P0$ im fünfgliedrigen Heterocyclus hingewiesen. Daß dieser experimentell zugängliche Wert nicht identisch mit dem eigentlichen Bindungswinkel ist, zeigt die NBO Analyse. Als Ergebnis liefert sie nämlich die Abweichung der Bindungsortitalschwerpunkte von der Kernverbindungsachse und somit den daraus resultierenden eigentlichen Bindungswinkel. Für $Cl4-Al1'-P0$ beträgt er $97,3/97,2^\circ$ und ist somit um 12° größer als der aus der Kristallstruktur mit $85,67(4)/85,76(2)^\circ$ (Tab. 3.2) zugängliche Wert. Ein ebenfalls deutlich größerer Winkel ergibt sich mit $124,3/124,1^\circ$ für $Al3-Cl4-Al1'$ im fünfgliedrigen Ring. Der Bindungswinkel $Al3-Cl4-Al1'$ fand im Rahmen der Strukturdiskussion keine größere Beachtung, da er mit $106,94(5)/106,94(2)^\circ$ in der Nähe vergleichbarer Werte lag (siehe Tabelle 2.12, S. 40).

Diese beiden aufgeführten Beispiele verdeutlichen nochmals, daß die Diskussion kristallstrukturanalytisch allein aus Atomlagen berechneter Bindungswinkel zu fehlerhaften Aussagen führen kann. Auch für die Beziehung zwischen Hybridisierung und Bin-

²⁸Grundlage dieser Ergebnisse bilden die aus ab-initio SCF-Rechnungen mit kristallstrukturanalytisch zugänglichen kartesischen Koordinaten (Tab. A.7 für **2-1** und A.10 für **2-2**) erhaltenen Wellenfunktionen.

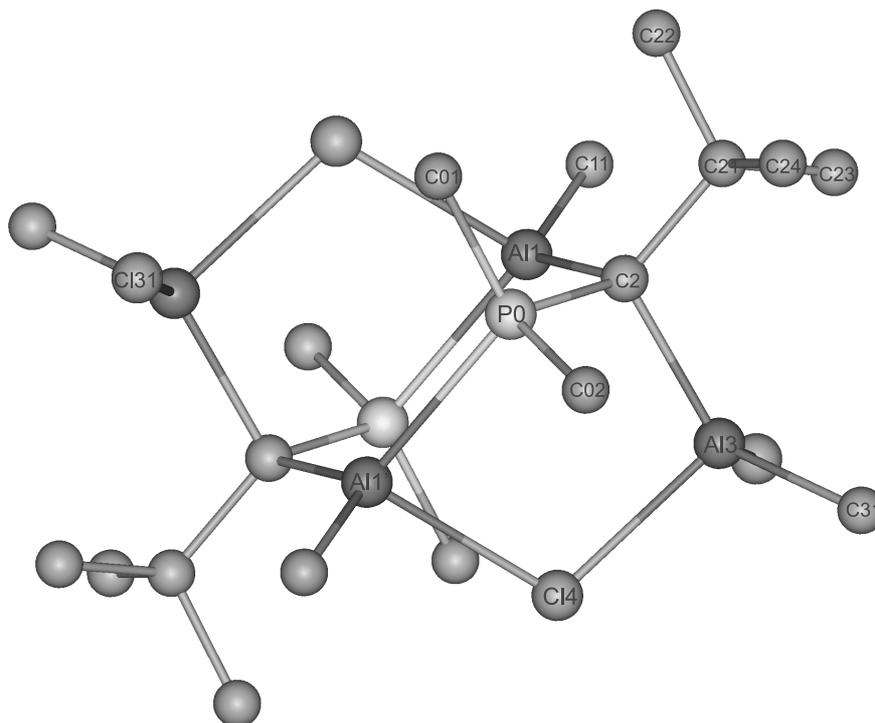


Abbildung 3.7: NBO-analytische Bestätigung der Bindungsverhältnisse im Tricyclus **2**. Identisch gekennzeichnete Atome sind über ein Inversionszentrum korreliert.

Tabelle 3.2: Aus der Kristallstruktur experimentell zugängliche und NBO-korrigierte Bindungswinkel ($^{\circ}$) im fünfgliedrigen Ring des Dimeren **2**. Nur stark voneinander abweichende Wertepaare sind aufgeführt.

	Kristallstruktur		NBO Analyse	
	2-1 ($P\bar{1}$)	2-2 ($P2_1/n$)	2-1 ($P\bar{1}$)	2-2 ($P2_1/n$)
Cl4-Al1'-P0	85,67(4)	85,76(2)	97,3	97,2
C2-Al3-Cl4	102,16(6)	102,05(4)	108,3	108,5
Al3-Cl4-Al1'	106,94(5)	106,94(2)	124,3	124,1

bindungswinkel stehen die Resultate aus der Kristallstrukturanalyse im Widerspruch zu dem Ergebnis der NBO Analyse. Denn das Aluminiumatom Al1' trägt zu den Bindungsalgorithmen Cl4-Al1' und P0-Al1' fast ausschließlich, nämlich zu 83/83 bzw. 76/76 %, mit zwei p -Orbitalen bei. Demzufolge sollte der Bindungswinkel Cl4-Al1'-P0 einen Wert größer und nicht kleiner als 90° aufweisen. In der Tat vergrößert sich dieser Winkel von 85,67(4)/85,76(2) (XRD) auf 97,3/97,2 $^{\circ}$ (NBO). Weiterhin entspricht einer sp^2 -Hybridisierung, wie sie sich aus der NBO Analyse für das Chloratom Cl4 ergibt,

der NBO-korrigierte Winkel von $124,3/124,1^\circ$ besser als der aus der Kristallstruktur zu $106,94(5)/106,94(2)^\circ$ bestimmte Wert.

Auch in Verbindung **2** sind die exocyclischen Bindungen des Phosphors zu den Methylsubstituenten mit $182,2(2)/182,5(2)$ und $183,7(2)/183,9(2)$ pm für P0-C01 bzw. P0-C02 gegenüber dem zu $182,2$ pm ermittelten P-CH₃-Abstand im gasförmigen Addukt (H₃C)₃Al·P(CH₃)₃ teilweise geringfügig verlängert. Nach der auf einer Störungstheorie 2. Ordnung beruhenden Analyse der NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien kommt es wiederum zu Wechselwirkungen der σ -Molekülorbitale der endocyclischen Bindungen Al1-C2 und C2-Al3 mit den σ^* -Orbitalen von P0-C02 (Abb. 3.8) bzw. P0-C01 (Abb. 3.9). Hinsichtlich der sich hieraus ergebenden Folgerungen sei auf die Diskussion in Kapitel 3.2, S. 44 verwiesen.

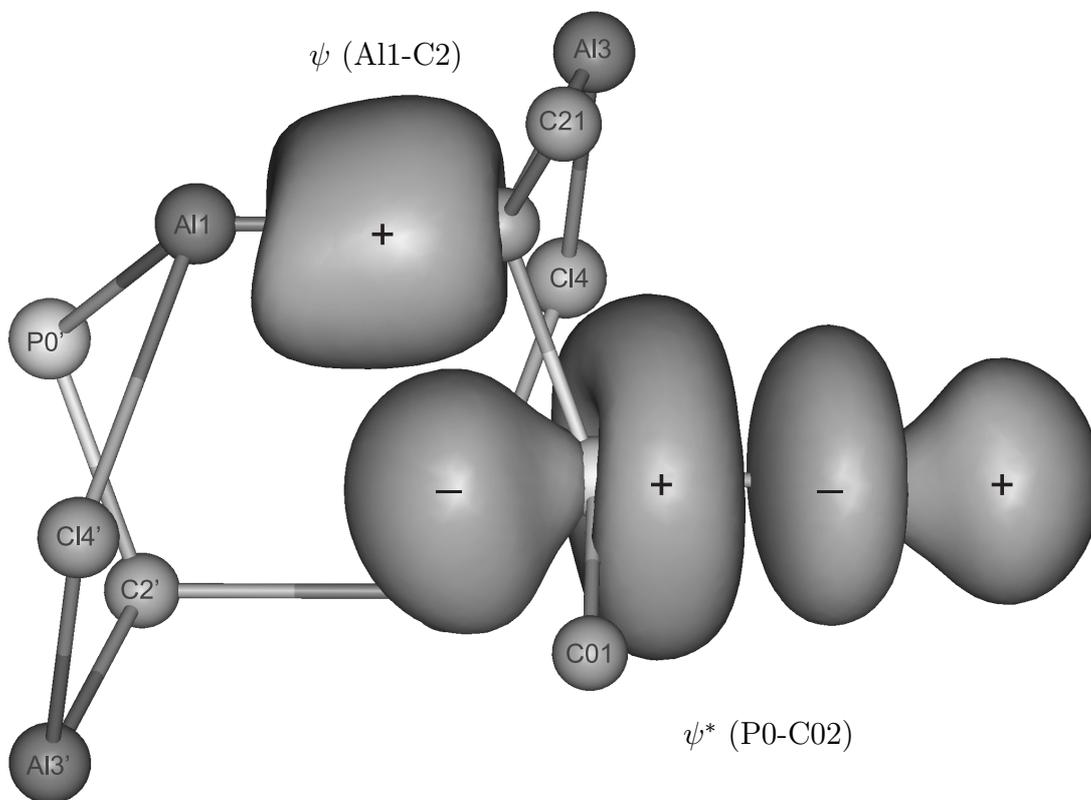


Abbildung 3.8: Graphische Darstellung des aus der NBO Analyse erhaltenen σ (Al1-C2)- und σ^* (P0-C02)-Molekülorbitals durch eine Isofläche mit $\psi = 0,175$ bzw. $\psi^* = 0,100$. Die Atome P0 und C2 sind teilweise verdeckt, können aber über die Methylsubstituenten C01 und C21 leicht zugeordnet werden.

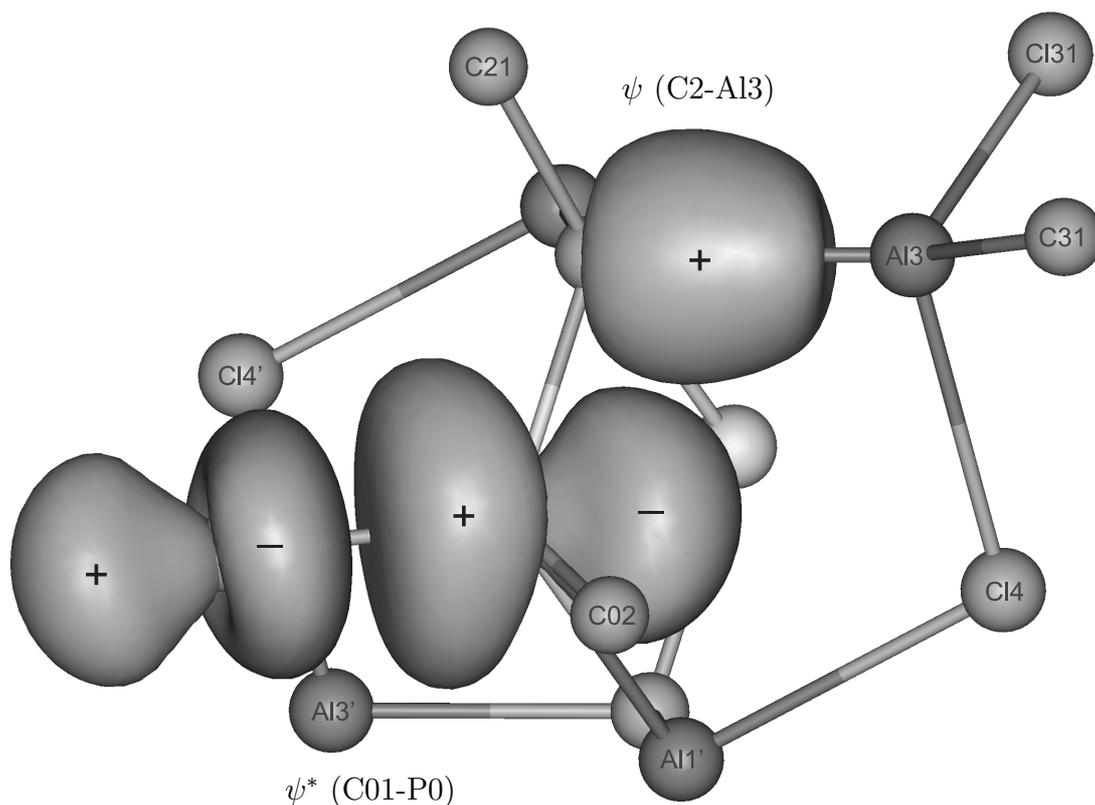


Abbildung 3.9: Graphische Darstellung des aus der NBO Analyse erhaltenen $\sigma(\text{C2-Al3})$ - und $\sigma^*(\text{C01-P0})$ -Molekülorbitals durch eine Isofläche mit $\psi = 0,200$ bzw. $\psi^* = 0,125$. Die Atome P0 und C2 sind teilweise verdeckt, können aber über die Methylsubstituenten C02 und C21 leicht zugeordnet werden.

Zur weiteren Klärung der Bindungsverhältnisse zeigt Abbildung 3.10 einen ELF-Schnitt durch die Ebene P0-Al1'-P0'-Al1 des sechsgliedrigen Ringes. Das in der Mitte der Kernverbindungsachse Al1-C11 als heller, weißer Bereich sichtbare Maximum kann als Bindung zwischen Aluminium- und terminalem Kohlenstoffatom interpretiert werden. Demgegenüber ist das der Bindung P0-Al1' zuzuordnende Maximum deutlich in Richtung auf das Phosphoratom P0 verschoben. Dieser Befund unterstützt die zuvor anhand der NBO Analyse getroffene Aussage über die Funktion des Phosphoratoms P0 als Lewis-Base. Eine noch stärkere Verschiebung des ELF-Maximums in Richtung auf eines der beiden gebundenen Atome zeigt sich im Bereich der Bindung Al3-Cl31 (Abb. 3.11); sie ist hier so stark ausgeprägt, daß man nur noch von einer Deformation der ELF-Hülle am Chlor durch Aluminium sprechen sollte. Wie aber die zum Vergleich herangezogenen topographischen ELF-Darstellungen des als Ausgangsverbindung von Heterocyclus **2** verwendeten Adduktes **1** (Abb. 3.12) und des als Standard²⁹ gewählten

²⁹Zur Wahl des Standards siehe Fußnote 25 auf S. 47

dimeren Methylaluminiumdichlorids (Abb. 3.13) zeigen, ist diese Art der Deformation offenbar typisch für terminal an Aluminium gebundene Chloratome. Bei den drei in Betracht kommenden Chloratomen Cl31 in Abb. 3.11, Cl61 in Abb. 3.12 und Cl11 in Abb. 3.13 ist die Deformation der jeweiligen ELF-Hülle entlang der Bindungsachse deutlich zu erkennen.

Eine abschließende quantenchemische Diskussion der Bindungsverhältnisse im Tricyclus **2** sei dem Chloratom Cl4 vorbehalten; als μ^2 -Brücke im fünfgliedrigen Ring verdient es besondere Beachtung. Abbildung 3.14 zeigt einen ELF-Schnitt durch die Ebene Al3-Cl4-Al1'. Die schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnte Deformation der ELF-Hülle von terminal an Aluminium gebundenen Chloratomen zeigt sich auch am verbrückenden Atom Cl4, so daß von bindenden Wechselwirkungen zu den Atomen Al1' und Al3 auszugehen ist. Um weiterhin die Bezeichnung Al-Cl-Al-Brücke zu rechtfertigen, wird wiederum die topographische ELF-Darstellung des als Standard gewählten dimeren Methylaluminiumdichlorids herangezogen (Abb. 3.5, S. 49). Vergleicht man die Konturen dieser Chlorbrücke mit der Darstellung in Abb. 3.14, so ist in Anbetracht der Ähnlichkeit die Annahme eines Chlor-verbrückten fünfgliedrigen Ringes zweifelsfrei gerechtfertigt.

Die mit der Eliminierung von Chlordimethylalan aus Addukt **1** und über eine anschließende Dimerisierung gebildeten, Chlor-verbrückten fünfgliedrigen Ringe sowie der zentrale sechsgliedrige Heterocyclus stellen die hervorstechendsten strukturellen Merkmale von Verbindung **2** dar.

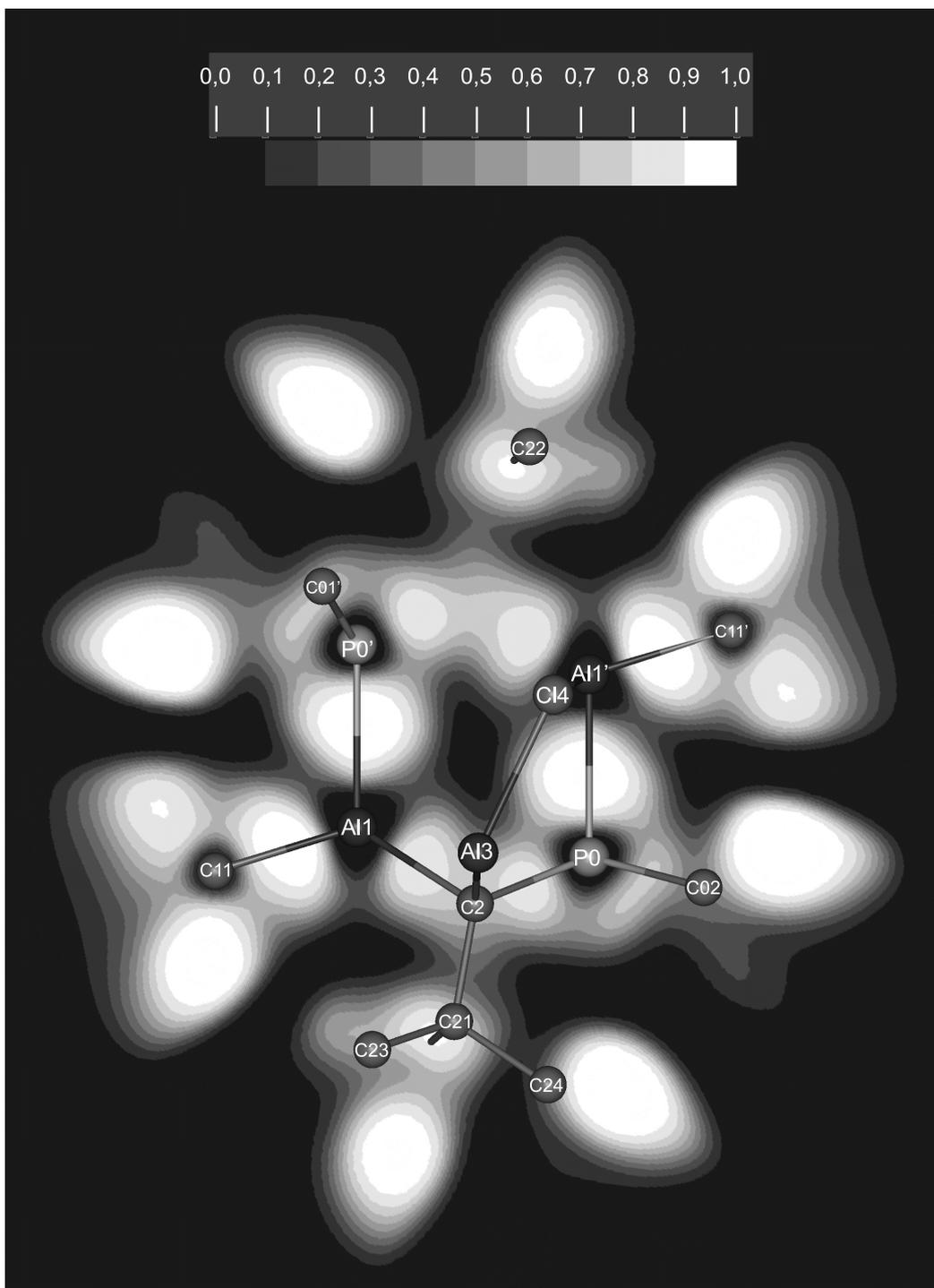


Abbildung 3.10: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die zentrale, zum sechsgliedrigen Heterocyclus gehörende Ebene P0-Al1'-P0'-Al1 von Verbindung **2**. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

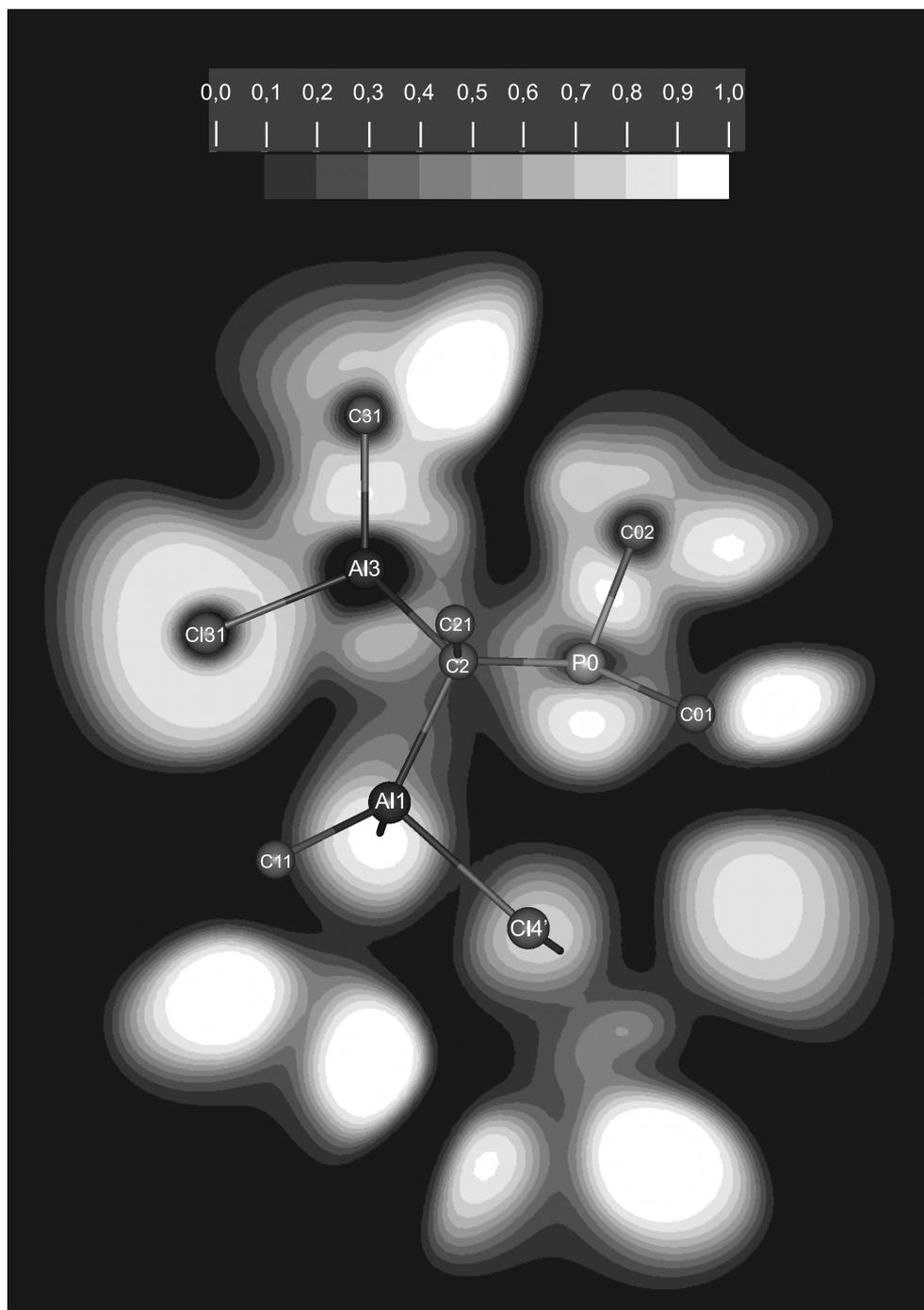


Abbildung 3.11: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die Ebene C131-Al3-C31 des zum fünfgliedrigen Heterocyclus von Verbindung **2** gehörenden Chlormethylalanyl-Fragments. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

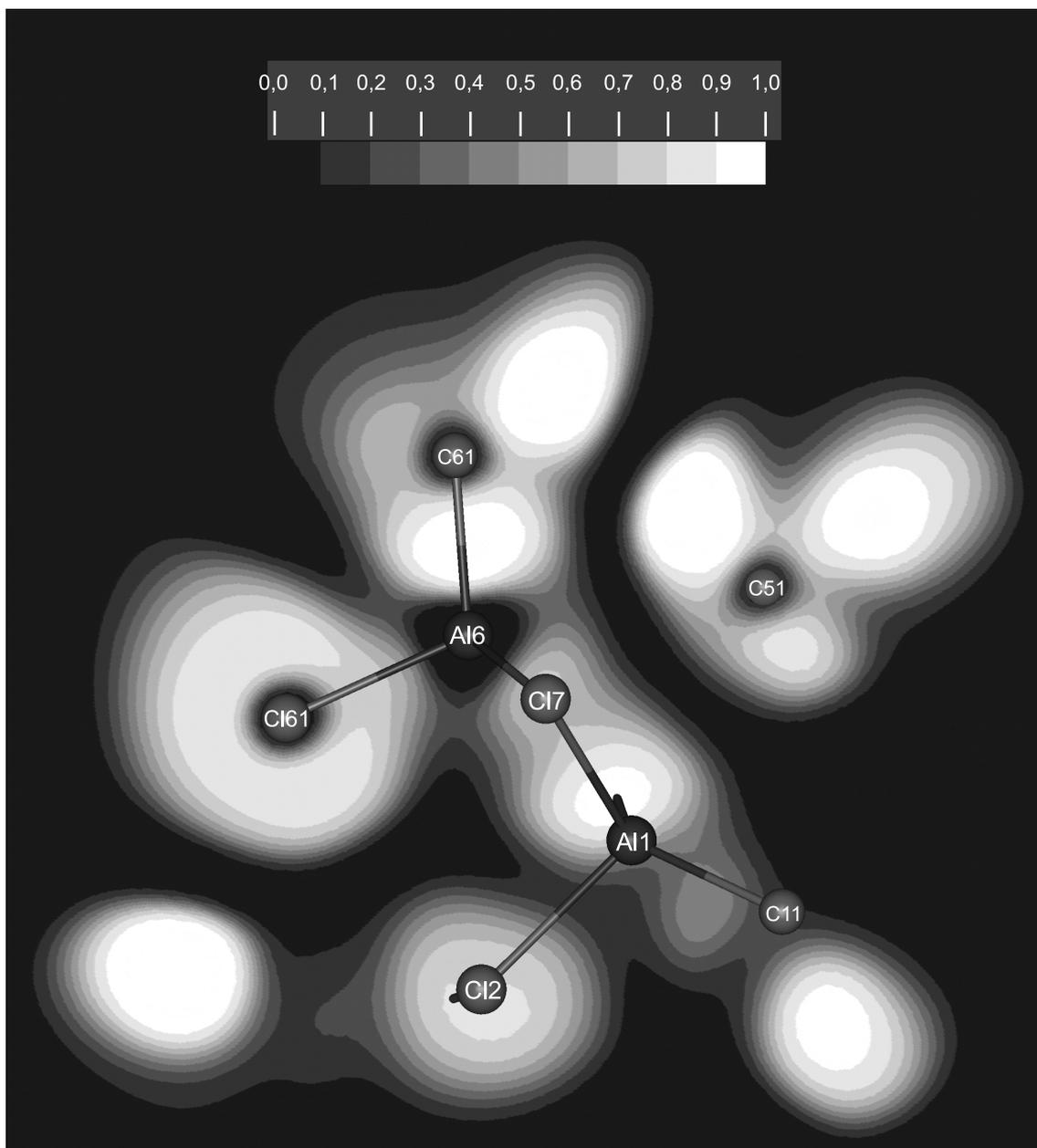


Abbildung 3.12: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die auf dem viergliedrigen Heterocyclus von Verbindung **1** nahezu senkrecht stehende Ebene C161-Al6-C61 der Chlormethylalanyl-Gruppe. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

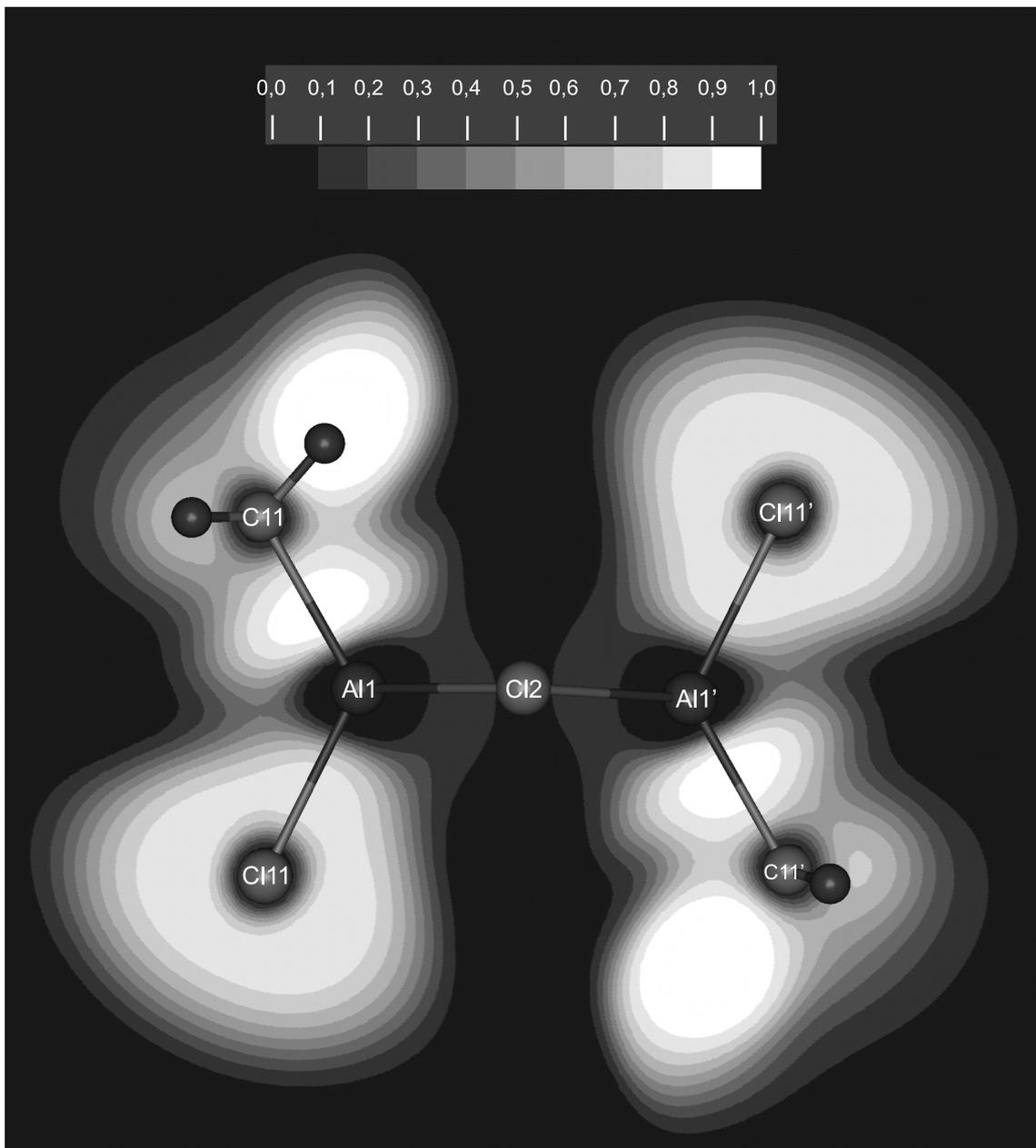


Abbildung 3.13: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die Ebene Cl11-Al1-C11 des Chlormethylalanyl-Fragments im dimeren Dichlormethylalan (s. hierzu auch Abb. 3.5). Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

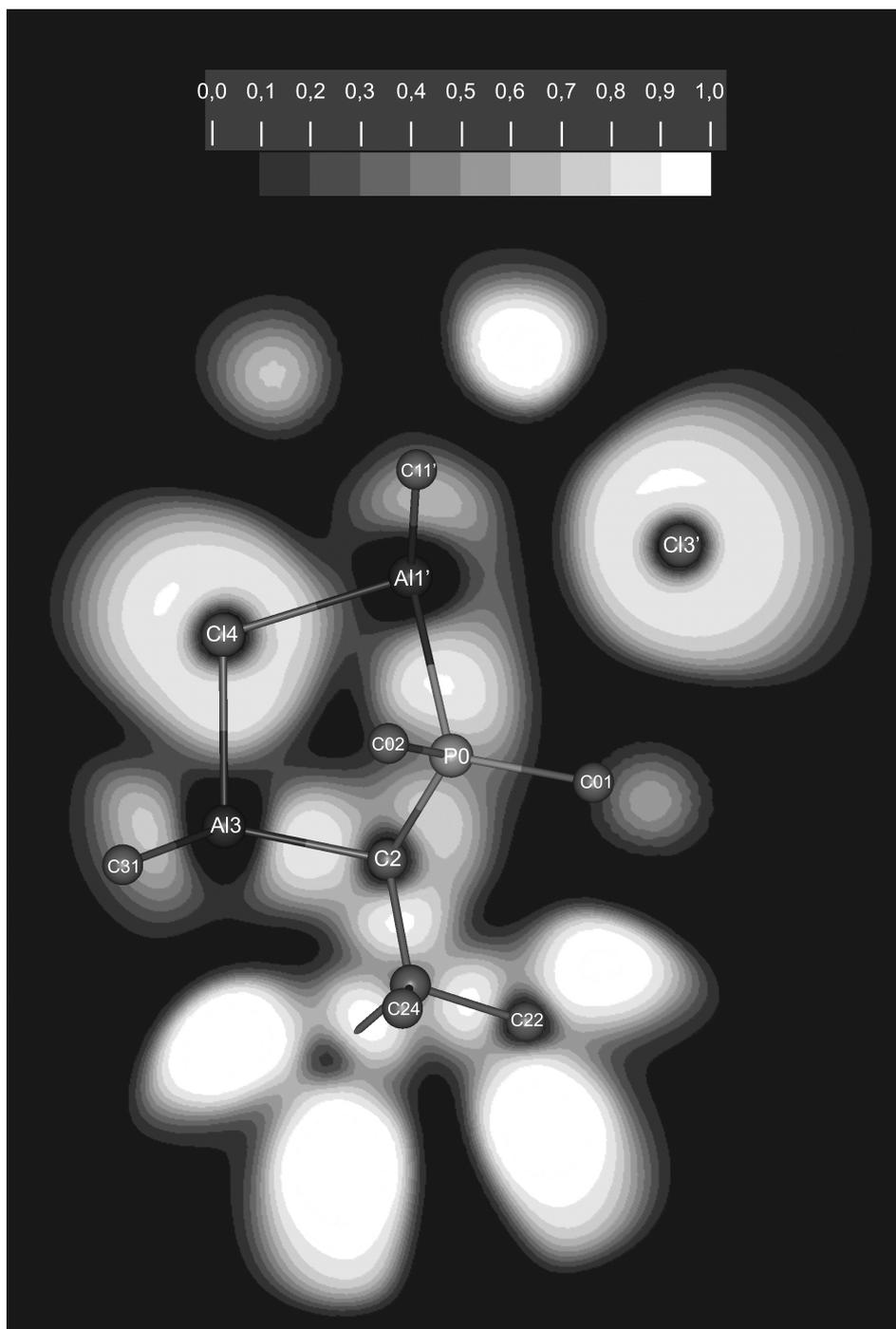
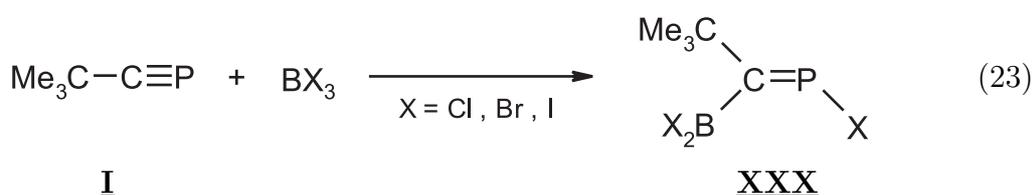


Abbildung 3.14: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die Ebene A13-Cl4-A11' des fünfgliedrigen Heterocyclus in Verbindung 2. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

3.4 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid

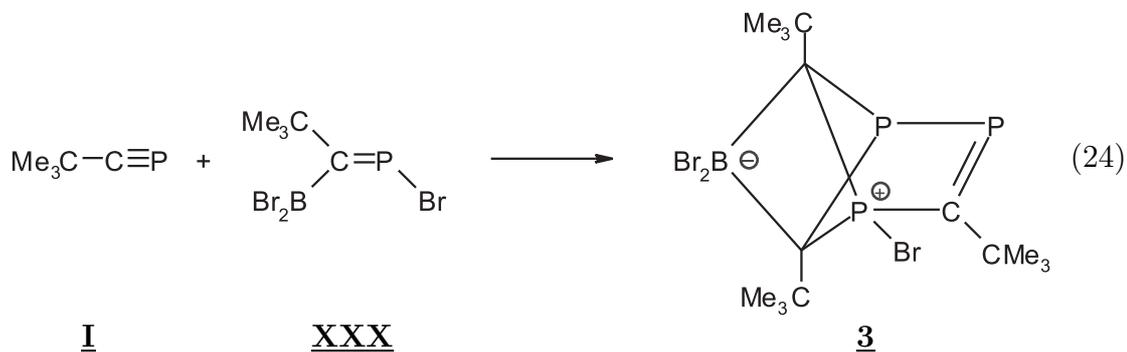
3.4.1 Einleitung

Seit langer Zeit findet die als Haloborierung bezeichnete Reaktion von Bor(III)-halogeniden mit Alkinen eine breite Anwendung [160]. Vor dem Hintergrund der in der Einleitung diskutierten Ähnlichkeit von λ^3 -Phosphaalkinen und Alkinen konnte in unserem Arbeitskreis die über eine Insertion von kinetisch stabilisiertem 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**I**) in Bor(III)-halogenide gebildeten Verbindungen **XXX** rein erhalten werden [161] (Gl. 23).



Im Gegensatz hierzu lassen sich mit den Halogeniden der höheren Homologen des Bors, den Al(III)- und Ga(III)-halogeniden, keine entsprechenden Additionsprodukte isolieren. Vielmehr entstehen, wie in Kapitel 2.1 für die Al(III)-halogenide ausführlich dargestellt, bei einem Überschuß an λ^3 -Phosphaalkin die Spiroverbindungen **X** [20,21,27–29].

Wird das aus der 1,2-Addition (Gl. 23) von Bor(III)-bromid an 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan erhaltene (E)-Brom[1-(dibromboryl-2,2-dimethyl)propyliden]phosphan mit weiterem λ^3 -Phosphaalkin im Molverhältnis 2:3 umgesetzt, so kann mit 40proz. Ausbeute 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid (**3**) isoliert werden [30] (Gl. 24).



Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse enthält Verbindung **3** ein Bor- und ein Phosphoratom der Koordinationszahl 4. So ist mit dem Vorliegen eines Boranat-Anions und eines Phosphonium-Kations im gleichen Molekül einerseits eine Betainstruktur gegeben; andererseits kann aber angesichts eines verhältnismäßig kurzen transannularen Kontaktes zwischen den Phosphoratomen P2 und P5 (vgl. Abb. 3.15; R=*tert*-Butyl) eine elektronische Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen und eine Verschiebung der positiven Ladung zum Phosphoratom P2 nicht ausgeschlossen werden. Dieser Kontakt ist mit 244 pm gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien auf das 0,66fache verkürzt und liegt in der Nähe des Standardwertes von 221 pm für eine Einfachbindung [162]. Vor diesem Hintergrund ergibt sich also das Problem, ob nicht die Formulierung einer Struktur mit einem pentavalenten Phosphoratom P5 diskutiert werden muß. Die zugrundeliegende Frage nach einer elektronischen Wechselwirkung und den damit verbundenen unterschiedlichen Bindungsverhältnissen wird im folgenden Abschnitt untersucht.

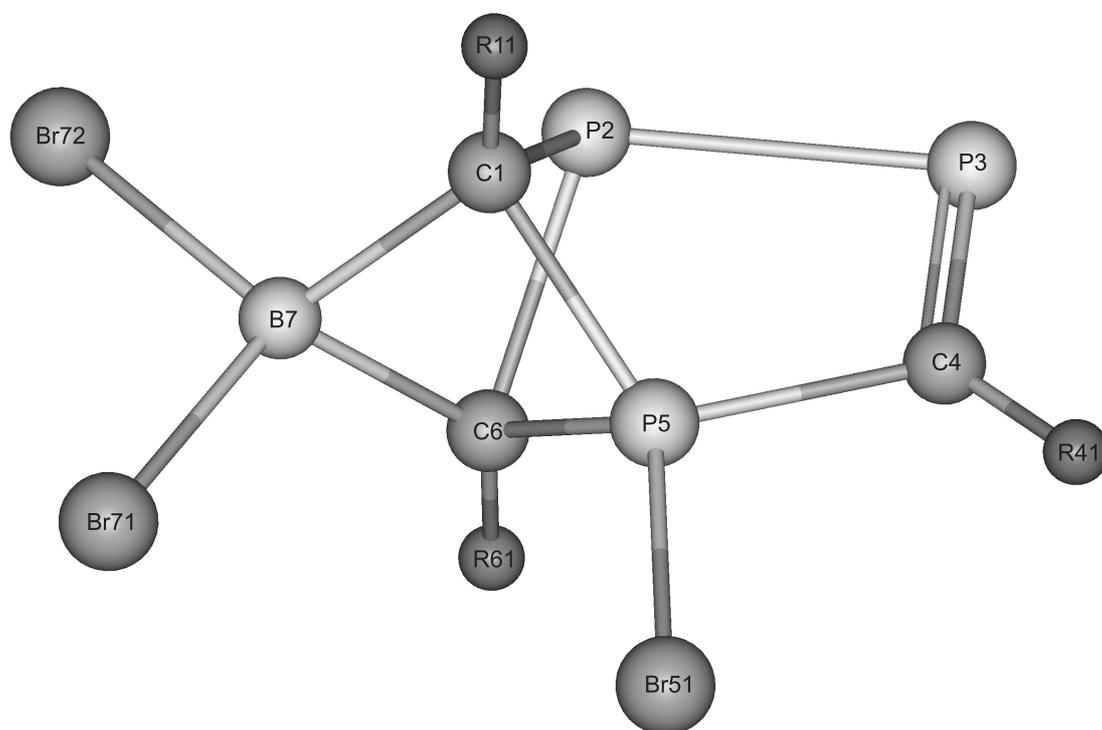


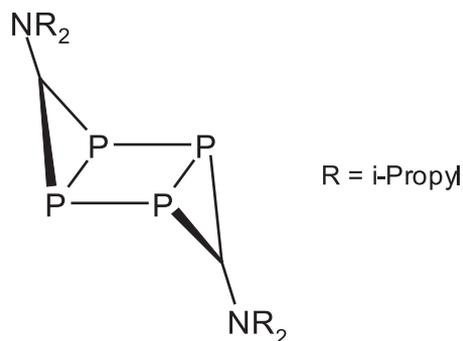
Abbildung 3.15: Auf MP2-Niveau optimierte Struktur des 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatcyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uids (**3**). Die eingezeichneten Bindungen entsprechen den Ergebnissen der NBO Analyse; die *tert*-Butyl-Substituenten wurden durch Wasserstoff (R = H) ersetzt.

In der Literatur findet man zahlreiche Verbindungen mit einem verhältnismäßig kurzen transanularen Kontakt zwischen zwei Phosphoratomen [163–171]. Zur Klärung der damit eventuell verbundenen elektronischen Wechselwirkung wendeten die Autoren mit Ausnahme einiger Veröffentlichungen, in denen nicht näher auf das Problem eingegangen wird [163–165], sehr unterschiedliche Methoden an. So beschreiben *Queisser* et al. [166] einen aus der Umsetzung von Triisopropylphosphan mit Nickeltetracarbonyl gebildeten Cluster, in dem zwei Triisopropylcyclotriphosphane vorliegen, die über eine Ni₃-Kette so miteinander verknüpft sind, daß die Phosphoratome für sich betrachtet eine Wannen-Konformation einnehmen. Die beiden endständigen Phosphoratome sind jeweils noch an Ni(CO)₃-Gruppen gebunden. Dieser Cluster weist mit 240,9 und 244,3 pm ähnlich kurze P-P-Abstände wie Verbindung **3** auf. Damit für jedes im Cluster enthaltene Nickelatom die „Edelgasregel“ erfüllt ist, müssen die beteiligten Phosphoratome als Dreielektronen-Donatoren fungieren. Diese Bedingung kann nach Aussage der Autoren aber nur dann erfüllt sein, wenn keine Bindung zwischen den Phosphoratomen besteht. Die gleiche Frage nach einer Phosphor-Phosphor-Bindung beantworten *Binger* et al. [167] sowie *Burford* und Mitarbeiter [168] mit kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an 3,6-*tert*-Butyl-1,2,4,5-tetraphosphabenzoldiy³⁰ und [Mes*NP-PPh₃][SO₃CF₃]. Aufgrund einer großen J_{PP}-Kopplung von 204 bzw. 405 Hz sprechen sie trotz der mit 244,5 und 262,5 pm weit über dem Standard für eine P-P-Einfachbindung liegenden Werte von einer Bindung. Ein zweiter, von *Binger* et al. [167] kristallstrukturanalytisch charakterisierter Komplex zeigt einen transanularen P···P-Kontakt von 254,9 pm. Obwohl dieser Abstand im Bereich der beiden letztgenannten Werte liegt, verneinen die Autoren das Vorliegen einer bindenden Wechselwirkung, da im ³¹P-NMR-Spektrum eine zugehörige J_{PP}-Kopplung fehlt. Mit Hilfe von semiempirischen Methoden wurden an Rhodium- [169] und Kobalt-Komplexe [170] gebundene P₄-Einheiten untersucht. Beide Male kommt es im Vergleich zum freien, tetraedrischen P₄-Molekül zu einer Schwächung der P-P-Bindung; diese hat dann eine Verlängerung der Bindung auf 246,2 bzw. 250,3 pm zur Folge. Die größte, bislang bekannte P-P-Bindungslänge findet sich mit einem Wert von 263,4 pm im Dimeren des Diphosphirenyl-Radikals **XXXI**. Wie *Schoeller* et al. [171] mit ab-initio MP2-Rechnungen zeigen konnten, liegt eine Einelektronen-Bindung vor; diese dürfte in Zukunft eine wichtige Rolle in der Phosphorchemie spielen.

3.4.2 Quantenchemische Diskussion

Nach formalem Austausch der drei *tert*-Butylgruppen an den Kohlenstoffatomen C1, C4 und C6 durch Wasserstoff wurde eine Strukturoptimierung auf MP2-Niveau durchgeführt. Die dabei erhaltenen Molekülparameter stimmen mit den Ergebnissen der Kristallstruktur weitgehend überein. Wie Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, weichen die Bindungslängen im Kerngerüst um durchschnittlich nur 1 pm von den experimentellen Werten ab.

³⁰Der sechsgliedrige Heterocyclus liegt zwischen (Cycloocta-1,5-dien)(η⁵-indenyl)rhodium-Liganden.



XXXI

Tabelle 3.3: Experimentelle und auf MP2-Niveau optimierte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des Kerngerüstes von Verbindung **3**.

	exp.	MP2		exp.	MP2
C1-P2	191,3	190,4	C1-B7-C6	85,3	83,1
P2-P3	228,0	232,2	C1-B7-Br71	121,4	117,1
P3-C4	167,6	168,2	C1-B7-Br72	112,7	114,7
C4-P5	182,7	180,9	P2-C1-P5	82,1	84,1
P5-C6	181,9	180,9	P2-C1-B7	83,0	84,6
C6-B7	167,0	168,0	P2-P3-C4	95,2	91,1
C1-P5	180,7	180,9	P2-C6-P5	81,6	84,1
C1-B7	168,0	168,0	P2-C6-B7	83,1	84,6
P2-C6	192,0	190,4	P3-P2-C6	101,7	102,6
P5-Br51	222,6	222,1	P3-C4-P5	106,0	111,9
B7-Br71	202,1	200,8	C4-P5-C6	113,1	111,5
B7-Br72	205,0	201,8	C4-P5-Br51	110,6	104,7
			P5-C1-B7	87,2	87,1
C1-P2-P3	102,8	102,6	P5-C6-B7	87,1	87,1
C1-P2-C6	72,6	102,6	C6-P5-Br51	121,0	125,6
C1-P5-C4	116,0	111,5	C6-B7-Br71	117,6	117,1
C1-P5-C6	77,4	76,0	C6-B7-Br72	— ^a	114,7
C1-P5-Br51	115,3	125,6	Br71-B7-Br72	105,2	108,5

^aVon *Knebl* in seiner Dissertation [30] nicht aufgeführt

Sehr gute Übereinstimmung ergibt sich auch für die Länge der weiter unten diskutierten Bindung P5-Br51 (222,6 vs. 222,3 pm). Für den intramolekularen Kontakt P2···P5 ergibt sich mit 244 vs. 249 pm ein allerdings größerer Unterschied von 5 pm. Aufgrund

der geometrischen Verhältnisse im Kerngerüst wird aber dieser transannuläre Abstand von den beiden Winkeln P3-C4-P5 und P2-P3-C4 bzw. deren Summe stark beeinflusst. Trotz einer Abweichung von 4 bzw. 6° in den Einzelwerten (Tabelle 3.3) differiert ihre Summe mit 201,2 vs. 203,0° nur sehr wenig (2°). Verkleinert man nun an der optimierten MP2-Struktur lediglich diese beiden Winkel um 1° auf 90,1 bzw. 110,9°, so erhält man bei einer Winkelsumme von 201,0° einen Abstand P2···P5 von 241 pm.

Die formale Änderung zeigt deutlich, daß der Abstand P2···P5 nicht von einer Übereinstimmung der für die beiden Winkel P2-P3-C4 und P3-C4-P5 experimentell bestimmten und quantenchemisch optimierten Werte abhängt, sondern nur von deren Summe. Eine solche gedanklich durchgeführte Winkeländerung ist aber nur für ein System mit zwei nicht aneinander gebundenen Atomen gerechtfertigt. Liegt nämlich eine Bindung vor, so führt die aus einer Winkeländerung resultierende Abstandsänderung zu einem starken Anstieg der Energie; die Energiehyperfläche des Systems ist in diesem Bereich stark gekrümmt. Bei ungebundenen Atomen hingegen ist der Verlauf der Energiehyperfläche flach, und es kommt zu keiner merklichen Energieänderung.

Die schon in der Einleitung zu diesem Kapitel und im Zusammenhang mit der gedanklich durchgeführten Änderung der beiden Winkel P2-P3-C4 und P3-C4-P5 gestellte Frage, ob es zu einer intramolekularen Wechselwirkung oder gar zu einer Bindung zwischen den beiden Phosphoratomen P2 und P5 kommt, wird mit der sich an die MP2-Strukturoptimierung anschließenden Natürlichen Bindungsorbital (NBO) Analyse beantwortet. Hierbei ergeben sich die bereits im rationellen Namen 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid widerspiegelnden Bindungsverhältnisse (Abb. 3.15); es kommt somit zu keiner bindenden Wechselwirkung zwischen den Atomen P2 und P5. Auffallend für die vom Atom P5 ausgehenden Bindungen ist jedoch die mit 13 % (0,26 Elektronen) signifikante Besetzung des in das Innere des Tricyclus weisenden σ^* -Orbitals der Bindung P5-Br51; sie rührt von der Wechselwirkung dieses zuvor unbesetzten Akzeptor-Orbitals mit den besetzten Donor-Orbitalen der vom gegenüberliegenden Phosphoratom P2 ausgehenden Bindungen C1-P2, P2-P3 und P2-C6 her (Abb. 3.16). Eine Wechselwirkung von bindenden σ - mit antibindenden σ^* -Orbitalen hat aufgrund der damit verbundenen geringeren Bindungsordnung eine Verlängerung der beteiligten Bindungen zur Folge. Folgedessen erklärt das hier erzielte Ergebnis in befriedigender Weise die gegenüber dem jeweiligen Standard zu beobachtende Verlängerung dieser Abstände. Wie *Knebl* in seiner Dissertation [30] ausführlich diskutiert, sind die Bindungen P2-P3 sowie C1-P2 und P2-C6 mit 228,0 bzw. 191,3 und 192,0 pm im Vergleich zum jeweiligen Standard von 221 und 185 pm deutlich verlängert. Ebenso ermittelt man gegenüber dem für gasförmiges Phosphor(III)-bromid publizierten Wert von 220 pm einen etwas größeren Abstand P5-Br51 von 222,6 pm.

Weiterhin ergibt die in der NBO Analyse ebenfalls enthaltene Natürliche Populationsanalyse (NPA) für die Atome P5 und Br51 eine jeweilige Partialladung von +1,6 bzw. -0,2 Elektronen, für die Phosphoratom P2 und P3 von +0,7 bzw. +0,5 Elektronen. Diese Werte bestätigen wiederum die Annahme eines vierfach koordinierten

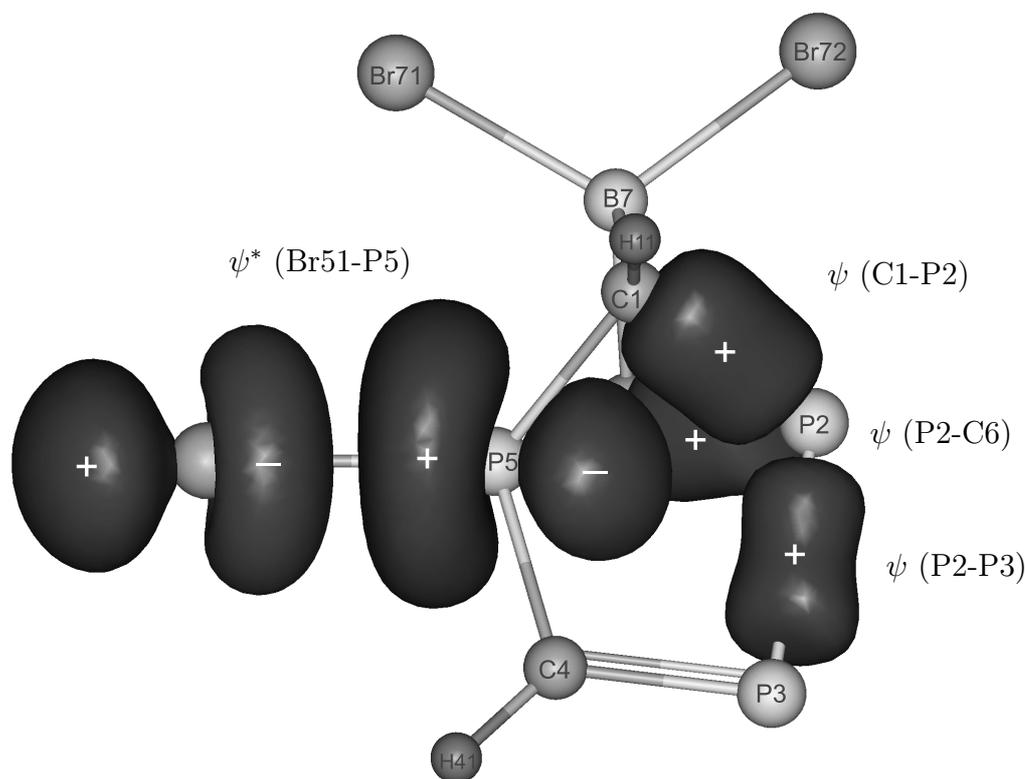


Abbildung 3.16: Graphische Darstellung der σ -Molekülorbitale der Bindungen C1-P2, P2-C6 und P2-P3 durch Isoflächen für $\psi = 0,325$ und des σ^* -Molekülorbitals Br51-P5 (Isofläche $\psi^* = 0,125$). Die Wahl unterschiedlicher ψ -Werte gewährleistet eine optimale Darstellung der Molekülorbitale. Die Bezeichnung ψ (P2-C6) bezieht sich auf das im Bildhintergrund sichtbare, aber teilweise verdeckte Molekülorbital.

Phosphoratom P5, an dem die positive Ladung des Betains **3** formal lokalisiert ist.

Zur weiteren Klärung zeigt Abbildung 3.17 einen ELF-Schnitt durch die Ebene P2-P3-C4-P5. Auf den Kernverbindungsachsen sind deutliche Maxima als helle, weiße Bereiche zu erkennen; sie entsprechen Bindungen zwischen den jeweiligen Atomen. In ähnlicher Weise können Maxima in den nach außen gerichteten Bereichen der Atome P2, P3, Br51, Br71 und Br72 als freie Elektronenpaare interpretiert werden³¹. Eine zwischen den Phosphoratomen P2 und P5 gedachte Verbindungslinie wird senkrecht durch ein dunkles ELF-Band gekreuzt; es läßt aufgrund der damit verbundenen niedrigen ELF-Werte den Schluß zu, daß keine signifikante (s. oben) Bindung zwischen diesen beiden Phosphoratomen vorliegt. Somit zeigen auch hier die topographische Analyse der ELF und die NBO Analyse übereinstimmende Ergebnisse.

³¹Das auf den ersten Blick ähnliche Maximum am Atom H41 ist typisch für Wasserstoffatome und nicht als freies Elektronenpaar zu interpretieren. Zur weiteren Interpretation dieses großen weißen Bereiches sei auf die Literatur [172] verwiesen.

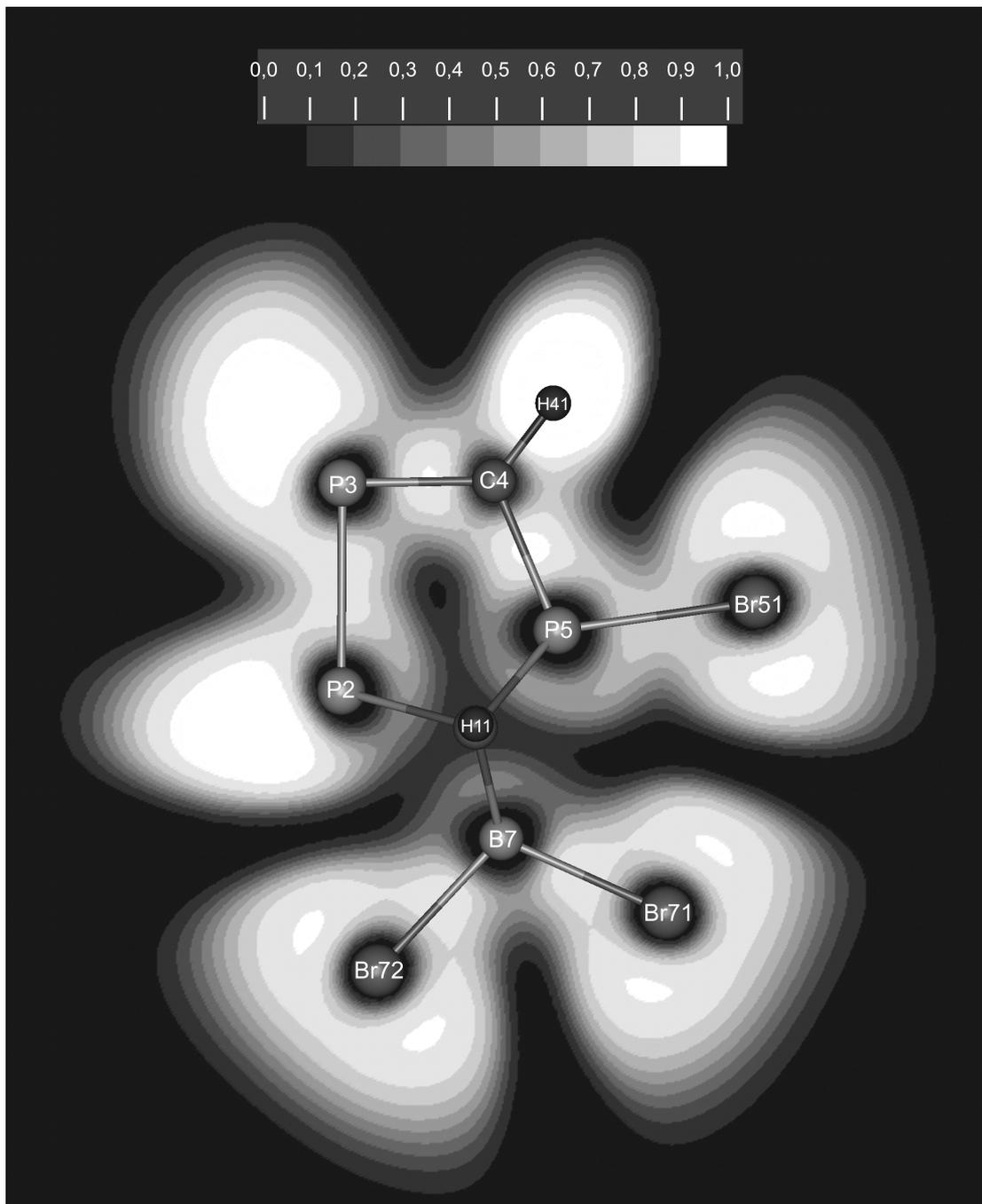
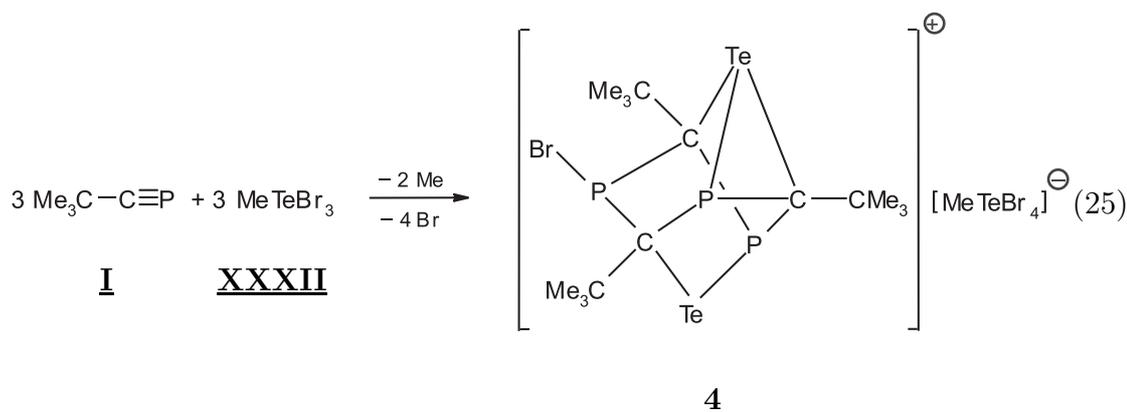


Abbildung 3.17: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die Ebene P2-P3-C4-P5 von **3**. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

3.5 (1 α ,4 α ,7 β)-8-Brom-1,4,7-tri-*tert*-butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditelluratetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]octan-2-ium-Kation

3.5.1 Einleitung

Aus der Umsetzung von Tribrommethyltelloran(IV) (**XXXII**) mit *tert*-Butyl- λ^3 -phosphaalkin (**I**) konnte *Merz* [31] aus unserem Arbeitskreis neben dem Hauptprodukt 1,2-Dibrom-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-dihydro-1,2-diphosphet in nur sehr geringer Menge die ionisch aufgebaute Verbindung **4** isolieren (Gl. 25). Aufgrund der Kristallstrukturanalyse wurde das bei dieser Reaktion gebildete 1,4,7-Triphospha-2,6-ditelluratricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-8-ium-Kation als oligocyclisches Carbenium-Kation angesprochen (Abb. 3.18). Hinsichtlich des rationellen Namens ist allerdings zu bemerken, daß *Merz* die Bezeichnung 5-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphospha-7,8-ditellura-tricyclo[2.2.1.1^{3,6}]octan-2-ium-Kation verwendete, während nach den Regeln der IUPAC-Kommissionen für die Nomenklatur heterocyclischer Systeme [173] der Name (3 β ,5 α)-4-Brom-3,5,8-tri-*tert*-butyl-1,4,7-triphospha-2,6-ditelluratricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-8-ium-Kation hätte lauten müssen.



Der ursprüngliche Name gründet sich auf die Tatsache, daß die Winkelsumme am Kohlenstoffatom C8 (Abb. 3.18) 357° und die Entfernung von der Ausgleichsebene P1-P7-C81 nur 19 pm beträgt. Somit liegt eine nahezu planare, für Carbenium-Kationen typische Umgebung vor. Jedoch läßt sich eine Wechselwirkung des „kationischen“ Kohlenstoffatoms C8 mit dem Telluratom Te6 nicht ausschließen, da im Vergleich mit den beiden anderen, zu 222 pm bestimmten Bindungslängen Te2-C3 und Te6-C5 ein um lediglich 5 pm längerer Abstand von 227 pm angetroffen wird. Die Diskussion einer Wechselwirkung sollte auch vor dem Hintergrund des erst kürzlich veröffentlichten Artikels von *Radom* und *Rasmussen* über vierfach koordinierte, planare Kohlenstoffatome [174] geführt werden. Nach Angabe der Autoren erfordert zwar die Umwandlung von beispielsweise „tetraedrischem“ (**XXXIII**) in „planares“ Methan (**XXXIV**) etwa 530 kJ·mol⁻¹, dennoch scheint aber das Ziel, Verbindungen

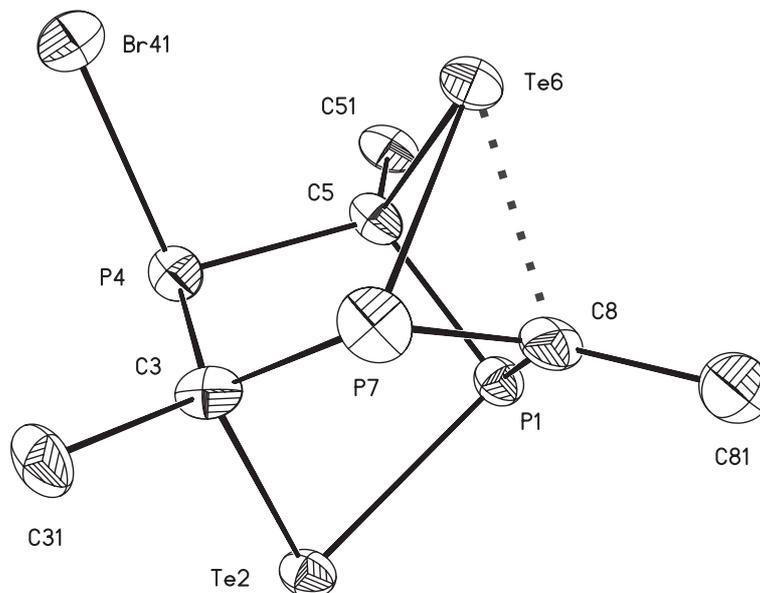
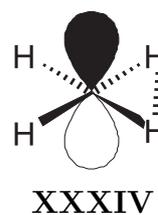
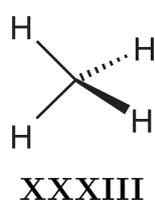


Abbildung 3.18: $(3\beta,5\alpha)$ -4-Brom-3,5,8-tri-*tert*-butyl-1,4,7-triphospha-2,6-ditellura-tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-8-ium-Kation von Verbindung **4**.

Die der Merzchen Formulierung [31] entsprechende Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL PLUS [110] erstellt. Die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 30 % skaliert. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Methyl-Kohlenstoffatome und der Wasserstoffatome verzichtet.

mit einem vierfach koordinierten, planaren Kohlenstoffatom darzustellen, mit Hilfe der beiden nachfolgend beschriebenen Ansätze greifbar nahe.



Der erste, als elektronisch³² zu bezeichnende Ansatz basiert auf der Tatsache, daß vierfach koordinierte, planare Kohlenstoffatome ein freies Elektronenpaar im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) besitzen. Da dieses HOMO einem $2p$ -Atomorbital entspricht, ist das Kohlenstoffatom reich an π -Elektronen. Mit insgesamt nur noch sechs

³²Richtungsweisende theoretische Arbeiten mit einem elektronisch begründeten Ansatz wurden bereits 1976 von *Schleyer, Pople* und Mitarbeitern veröffentlicht [175].

verbleibenden Elektronen zur Ausbildung der vier in der Ebene liegenden σ -Bindungen hat es hingegen ein Defizit an σ -Elektronen. Somit kann das Kohlenstoffatom durch Substituenten, die als π -Elektronen-Akzeptoren und σ -Elektronen-Donatoren fungieren können, stabilisiert werden.

Der zweite, als mechanisch zu bezeichnende Ansatz, basiert auf dem Erzwingen der Planarität durch entsprechende Ring- und Käfigstrukturen. Ein bekanntes Beispiel ist das von *Schulman* et al. postulierte [4.4.4.4]Fenestran [176]. Hinsichtlich weiterer Beispiele sei auf die Übersichtsartikel von *Siebert* et al. [177] sowie von *Stephan* [178] verwiesen.

Bereits diese beiden Ansätze für vierfach koordinierte, planare Kohlenstoffatome lassen vermuten, daß im Kation von Verbindung **4** eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen dem dreifach koordinierten, planaren Kohlenstoffatom C8 und dem Telluratom Te6 auftritt. Zur weiteren Klärung wurden eingehendere Untersuchungen über die Art dieser Wechselwirkung mit der Natürlichen Bindungsortital (NBO) Analyse und der graphischen Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) durchgeführt.

3.5.2 Quantenchemische Diskussion

Grundlage der nachfolgend aufgeführten Ergebnisse bildet die aus einer ab-initio SCF-Rechnung mit den kartesischen Koordinaten der Kristallstruktur (Tab. A.12) erhaltene Wellenfunktion. Nach der NBO Analyse liegt im Kation nicht ein dreifach, sondern ein vierfach koordiniertes Kohlenstoffatom C8 vor; die vierte Koordination ergibt sich durch Beteiligung eines p -Orbitals dieses Kohlenstoffatoms an der Bindung C8-Te6 (s. unten). Somit darf man nicht mehr von einem Carbenium-, sondern muß von einem Telluronium-Kation ausgehen und im weiteren Verlauf nur noch den rationellen Namen $(1\alpha,4\alpha,7\beta)$ -8-Brom-1,4,7-tri-*tert*-butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditelluratetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]octan-2-ium-Kation verwenden. Nach Umnummerierung entspricht der Kontakt C8··Te6 nun der Bindung C4-Te2 am vierbindigen Kohlenstoffatom (Abb. 3.19).

Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Partialladungen wider, die sich zu +1,0 und -1,0 Elektronen für das dreibindige Tellur- (Te2) bzw. vierbindige Kohlenstoffatom (C4) aus einer Natürlichen Populationsanalyse (NPA) [154] ergeben. Zur Bestätigung des Gesagten liefert das Verfahren Vergleichswerte von +0,5 und zweimal -1,1 Elektronen für die Atome Te6 und C1 bzw. C7. Bemerkenswert im Hinblick auf die Bindungen Te2-C4 und Te2-C1 sowie Te2-P3 ist die Abweichung der Bindungsortitalschwerpunkte von den Kernverbindungsachsen. Nach Abb. 3.20 kommt es zu „gebogenen“ Bindungen, den sogenannten Bananenbindungen. Weiterhin bietet die NBO Analyse eine Möglichkeit, die Hybridisierung eines Atoms anzugeben. So sind beispielsweise an den Bindungen zu den Atomen P3, P5 und C41 jeweils sp^2 -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms C4 beteiligt, zur Bindung Te2-C4 trägt hingegen im wesentlichen

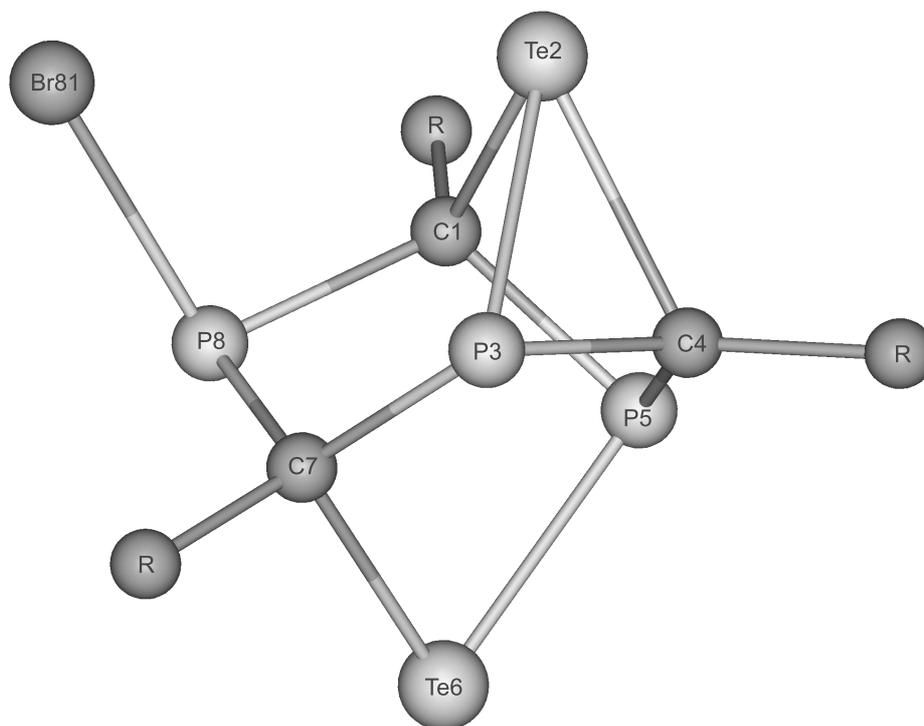


Abbildung 3.19: Bindungsverhältnisse im $(1\alpha,4\alpha,7\beta)$ -8-Brom-1,4,7-tri-*tert*-butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditelluratetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]octan-2-ium-Kation von Verbindung **4** (R = *tert*-Butyl).

Die aus der NBO Analyse zu folgernden und noch im einzelnen zu diskutierenden Bindungen wurden bereits berücksichtigt.

ein $2p$ -Atomorbital des Kohlenstoffs bei. Somit weist das Atom C4 wie die tetragonal-planar oder die trigonal-planar koordinierten, in Carbenium-Kationen vorkommenden Kohlenstoffatome ein nicht hybridisiertes $2p$ -Atomorbital auf; der Unterschied zwischen diesen Atomen besteht lediglich in der Besetzung dieses Atomorbitals mit Elektronen.

Zur weiteren Klärung zeigt Abb. 3.21 einen ELF-Schnitt durch die Ebene C1-Te2-C4. Auf den Kernverbindungsachsen Te2-C1, Te2-C4, C1-P5 und C4-P5 sind helle, weiße Bereiche zu erkennen; mit ELF-Werten größer 0,75 können sie als Bindungen zwischen den jeweiligen Atomen interpretiert werden. Wird aber die genaue Lage der vier für diese Bereiche charakteristischen Maxima ermittelt, so stellt man bei Te2-C1 und Te2-C4, nicht jedoch bei C1-P5 und C4-P5 deutliche Abweichungen von den Kernverbindungsachsen fest. Dieses Ergebnis entspricht den aus einer NBO Analyse erhaltenen „gebogenen“ Bindungen.

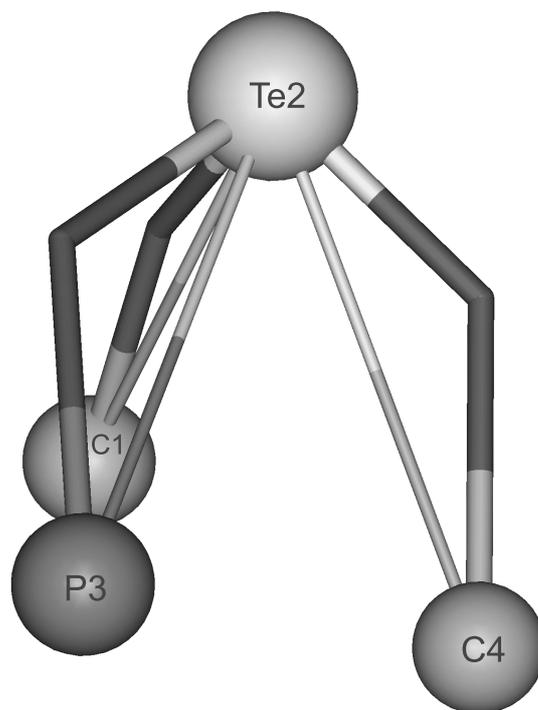


Abbildung 3.20: Graphische Darstellung der aus der NBO Analyse resultierenden „gebogenen“ Bindungen am Telluratom Te2. Die Kernverbindungsachsen sind als dünne Stäbe dargestellt.

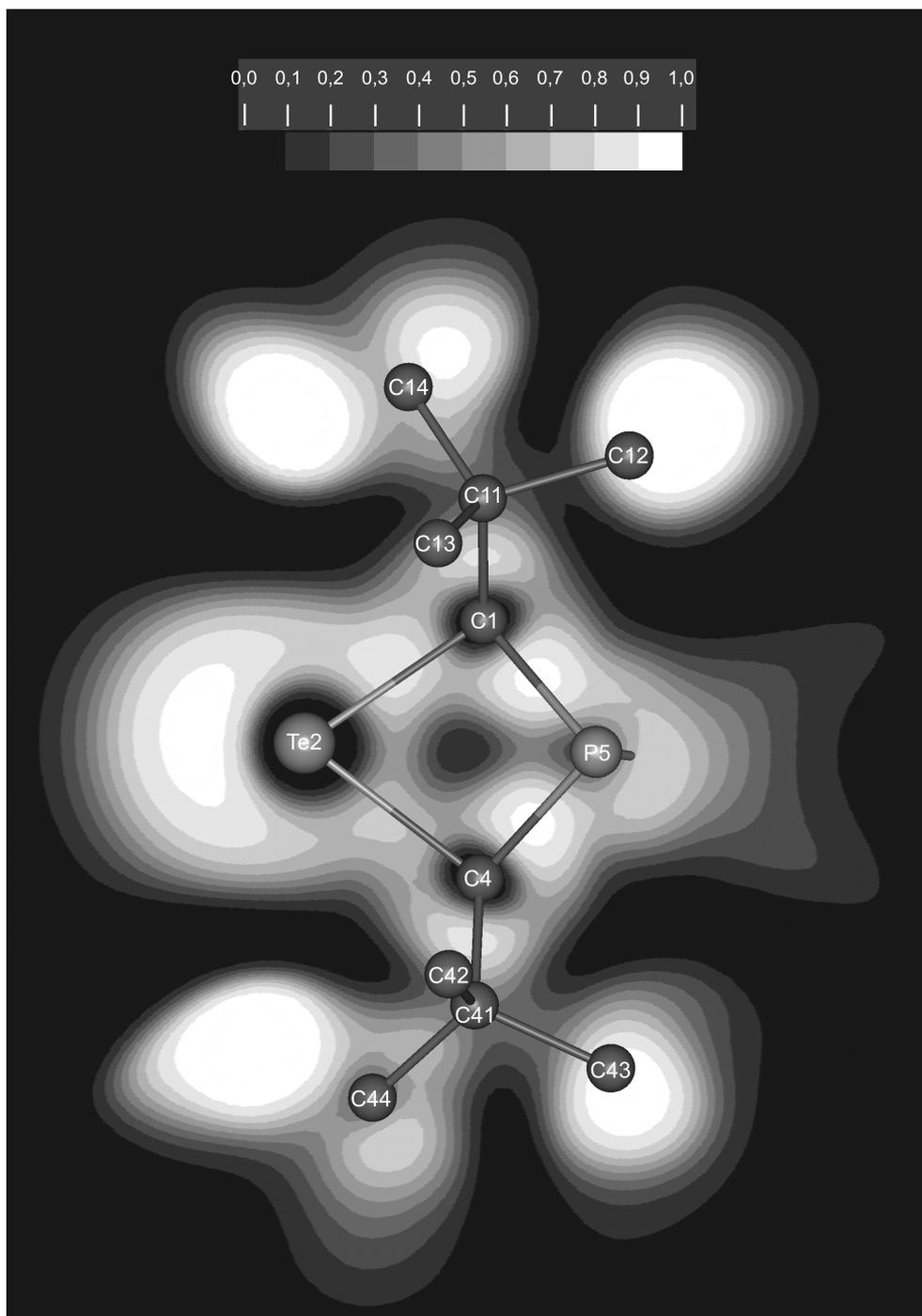


Abbildung 3.21: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit einem Schnitt durch die Ebene C1-Te2-C4 des Kations von Verbindung 4. Das jeweilige ELF-Maximum liegt nicht auf den Kernverbindungsachsen C1-Te2 und Te2-C4 sondern außerhalb. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

3.6 Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-chlorid

3.6.1 Einleitung

Bereits 1977 berichteten *Schäfer, Fritz* und *Hölderich* [179] über Metallierung von Phosphan mit Lithium-*n*-butanid und die anschließende Isolierung des präparativ außerordentlich wertvollen [180, 181], im Festkörper polymeren (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanids. Im Zuge weiterführender Untersuchungen über Synthese und Struktur unterschiedlich substituierter Lithium-pnikogenanide versuchten *Becker* und Mitarbeiter, das thermisch instabile Lithium-silylphosphanid [182] bei tiefer Temperatur zu isolieren, erhielten aber als Dismutierungsprodukt das bisher unbekannte Etherat Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid (**XXXV**) mit zwei Molekülen 1,2-Dimethoxyethan pro Formeleinheit. Überraschenderweise erwiesen sich von *Nöth, Waldhör* und *Schmidt* durch Metallierung von Arsan mit Lithium-*n*-butanid im gleichen Lösungsmittel gewonnene Kristalle als homologes Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-arsanid (**XXXVI**) [33]. Die zugehörigen Kristallstrukturen ergaben dabei eine Isotypiebeziehung zu der bereits seit einigen Jahren bekannten Struktur des Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-bromids (**XXXVII**) [183] und des von *Niecke* und Mitarbeitern als Nebenprodukt präparativer Umsetzungen im Umfeld von λ^3 -Phosphaalkenen und -alkinen erhaltenen Chlorids **5** [33]. Zu dieser isotypen Reihe gehört auch das von *Riffel, Neumüller* und *Fluck* [32] bei -133 °C untersuchte Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-iodid (**XXXVIII**).

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) der Neutralkomplexe $(\text{dme})_2\text{Li-EH}_2$ {E = P (**XXXV**); As (**XXXVI**)} und $(\text{dme})_2\text{Li-X}$ {X = Cl (**5**); Br (**XXXVII**); I (**XXXVIII**)}.

	X = P [33]	X = As [33]	X = Cl [33]	X = Br [33]	X = I [32]	Mittelwert
Li-X	260,4	269,8	238,6	256,3	287,8	–
Li-O1 (equat.)	205,7	205,4	207,4	205,5	203,6	205,5
Li-O2 (axial)	215,5	215,3	209,9	208,9	208,1	211,5
Li-O (Mittel)	210,6	210,4	208,7	207,2	205,9	208,5

Abb. 3.22 zeigt als Beispiel dieser isotypen Reihe ein Molekülmodell des Chlorids **5**. Hierbei bauen die vier Sauerstoffatome aus den beiden 1,2-Dimethoxyethan-Liganden sowie das Halogenid- oder Pnikogenanid-Anion eine verzerrte trigonale Bipyramide um das Lithium-Kation auf. Die symmetrieäquivalenten Atome O2 und O2' besetzen axiale, die Atome X, O1 und O1' die equatorialen Eckpunkte des Koordinationspolyeders. Die über alle Werte zu 208,5 pm gemittelte Li-O-Bindungslänge (Tab. 3.4) stimmt sehr gut mit dem von *Olsher, Izatt* und Mitarbeitern in einer Übersicht [184] für trigonal-bipyramidal koordinierte Etherkomplexe des Lithiums angegebenen Stan-

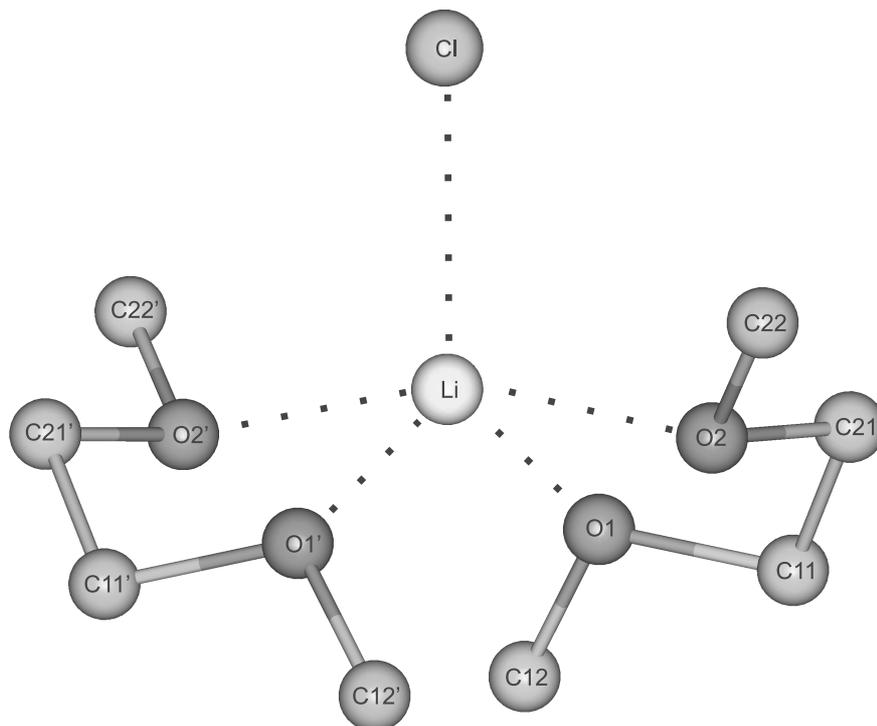


Abbildung 3.22: Molekülmodell des Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-chlorids (**5**). Einer besseren Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

dard von 209,9 pm überein. Im Detail stellt man aber fest, daß sich zwar die entsprechenden Daten der beiden Pnikogenanide **XXXV** und **XXXVI** mit 210,6 bzw. 210,4 pm nicht signifikant unterscheiden, daß aber bei den Halogeniden die Mittelwerte deutlich kleiner sind und von 208,7 im Chlorid **5** über 207,2 im Bromid **XXXVII** auf schließlich 205,9 pm im Iodid **XXXVIII** monoton abnehmen. Bereits *Fluck* und Mitarbeiter [32] haben auf die beim Übergang vom Bromid zum Iodid zu beobachtende Verkürzung hingewiesen und sie mit dem zunehmend ionischen Charakter des Neutralkomplexes begründet. Offensichtlich kann das harte Lithium-Kation im Sinne des Pearsonschen HSAB-Konzeptes [185] mit den harten Sauerstoffatomen der 1,2-Dimethoxyethan-Liganden wesentlich besser wechselwirken als mit dem weichen und zudem weiter entfernten Iodid-Anion. In diesem Sinne ergaben quantenchemische Berechnungen an den Monoammin-Komplexen $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Li-X}$ für den Übergang vom Fluorid ($\text{X} = \text{F}$) zum Chlorid ($\text{X} = \text{Cl}$) eine vergleichbare Änderung des $\text{N} \rightarrow \text{Li}$ -Abstandes von 207,3 auf 203,6 pm [186].

Die zueinander *trans*-ständigen axialen Bindungen Li-O2 und Li-O2' sind gegenüber den equatorialen Abständen Li-O1 und Li-O1' deutlich verlängert (Tab. 3.4); bei den Halogeniden **5**, **XXXVII** und **XXXVIII** ist jedoch der Unterschied mit nur 2,5 bzw. 3,4 und 4,5 pm erheblich geringer als bei den Pnikogenaniden **XXXV** und **XXXVI** mit 9,8 bzw. 9,9 pm. Nach Ansicht der Autoren [33] gibt sich in dieser Reihe zunehmender Werte die unterschiedliche Härte des jeweiligen Anions unmittelbar zu erkennen. Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen sollte nun am Beispiel des Chlorids **5** untersucht werden, ob neben elektrostatischen und sterischen Effekten auch Wechselwirkungen zwischen Bindungsoptionalen im Zusammenhang mit diesem noch ungeklärten Phänomen stehen.

3.6.2 Quantenchemische Diskussion

Bei der Durchführung der ab-initio SCF-Rechnung wurde der 6-31G*-Basissatz [153] für Lithium und Wasserstoff verwendet. Die übrigen Atome (C, O und Cl) haben wir, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, durch Pseudopotentiale [156] substituiert und den zugehörigen Valenzbasissatz [156] um eine Polarisationsfunktion [157] erweitert. Grundlage der nachfolgend aufgeführten Ergebnisse bildet die aus einer ab-initio SCF-Rechnung mit den kartesischen Koordinaten der Kristallstruktur (Tab. A.13) erhaltene Wellenfunktion.

Nach der NBO Analyse enthält Verbindung **5** ein Chlorid-Anion und zwei 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle, die mit dem Lithium-Kation keine Bindungsoptionale aufbauen. Somit muß von einem Neutralkomplex mit stark ionischem Charakter ausgegangen werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Partiaalladungen wider, die sich zu +0,9 bzw. -0,9 Elektronen für Lithium und Chlor aus einer Natürlichen Populationsanalyse (NPA) [154] ergeben. Die Sauerstoffatome der 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle zeigen gleichfalls eine signifikante Partiaalladung von -0,8 Elektronen und ermöglichen somit einen koordinativen Kontakt zum Kation. Eine Analyse der auf einer Störungstheorie 2. Ordnung beruhenden NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien liefert nun weitere Aussagen über die Art dieser Kontakte. Alle vier Sauerstoffatome wechselwirken über eines ihrer beiden freien Elektronenpaare, das sich in einem sp^2 -Hybridorbital befindet, mit dem $2s$ -Orbital des Lithium-Kations. Ebenfalls unter Beteiligung dieses Orbitals kommt es zu Wechselwirkungen mit einem freien Elektronenpaar des Chlorids. Das zugehörige Orbital setzt sich zu jeweils 60 bzw. 40 % aus dem $3s$ - und einem der drei $3p$ -Atomorbitale des Chlors zusammen. Unserer Ansicht nach dient die Beimischung eines $3p$ -Atomorbitals der Ausbildung einer Vorzugsrichtung am a priori kugelsymmetrischen $3s$ -Atomorbital und verstärkt somit die Wechselwirkung mit dem Lithium-Kation.

Der ELF-Schnitt durch die Ebene Li-Cl-O2 (Abb. 3.23) läßt deutlich eine nahezu kugelsymmetrische Hülle um das Lithiumatom erkennen, in der die ELF-Werte rasch vom Rand zum Zentrum hin ansteigen. Der verhältnismäßig große Bereich mit Werten nahe Eins bezieht sich auf das Elektronenpaar im $1s$ -Orbital. Da beim Chlor, wie auch

bei den übrigen Schweratomen, die Rumpfelektronenpaare durch Verwendung eines Pseudopotentials nicht explizit wiedergegeben werden, steigen die ELF-Werte nicht so extrem wie beim Lithiumatom vom Rand zum Zentrum hin an.

Im Gegensatz zum Lithium ist die a priori kugelsymmetrische Hülle am Chloratom schwach deformiert. Aus dieser Deformation läßt sich sowohl in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Natürlichen Populationsanalyse der stark anionische Charakter [187] als auch die Beimischung des $3p$ -Atomorbitals ableiten. Der ELF-Schnitt bestätigt auch die hinsichtlich der Bindungssituation aus der NBO Analyse erzielten Ergebnisse. Nicht nur zwischen Chlorid-Anion und Lithium-Kation erstreckt sich ein dunkles Band mit Werten nahe Null, sondern auch zwischen Lithium-Kation und dem Sauerstoffatom O2 des 1,2-Dimethoxyethan-Moleküls, so daß beide Male nicht von einer bindenden Wechselwirkung ausgegangen werden darf. Der Neutralligand koordiniert also ausschließlich aufgrund der Elektrostatik an das Lithium-Kation und trägt so zur Energieabsenkung des Systems bei. Diese Aussage deckt sich nicht nur mit den Resultaten aus der Analyse von NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien, sondern auch mit den Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen an einfachen $L \rightarrow Li-X$ -Komplexen [186]; nach *Scheiner* herrschen in derartigen Lithium-Brücken weitestgehend elektrostatische Wechselwirkungen vor.

Somit steht das anfangs erwähnte Phänomen verlängerter axialer (Li-O2 und Li-O2') und deutlich verkürzter equatorialer Bindungen (Li-O1 und Li-O1') bei den Halogeniden **5**, **XXXVII** und **XXXVIII** sowie den Pnikogenaniden **XXXV** und **XXXVI** nicht im Zusammenhang mit Wechselwirkungen von Bindungsorbitalen, sondern dürfte auf elektrostatische und sterische Effekte zurückzuführen sein.

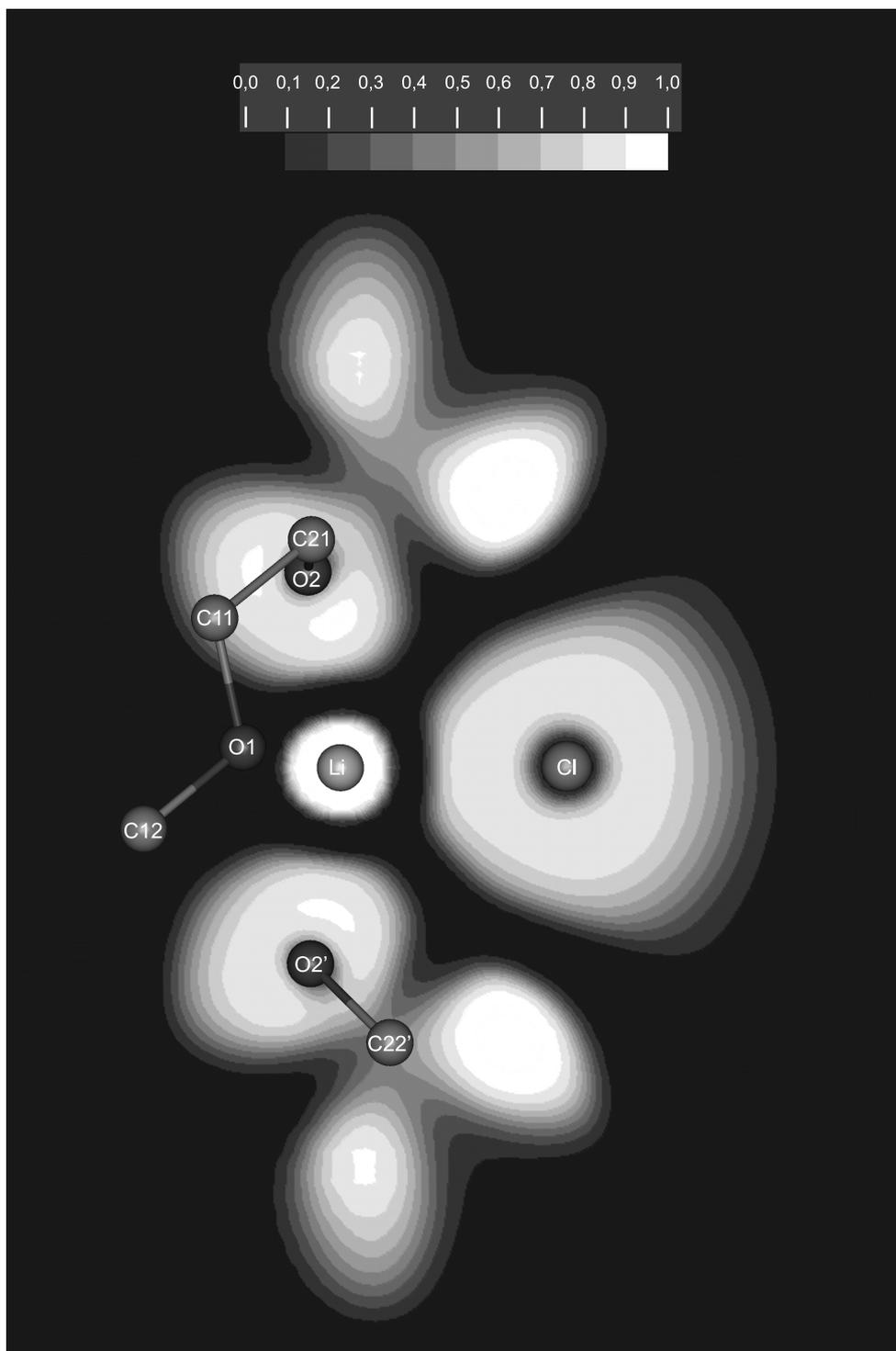


Abbildung 3.23: Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). Gezeigt ist ein Schnitt durch die Ebene Li-Cl-O₂ von Verbindung **5**. Nicht gekennzeichnete Maxima gehören zu Atomen, die für die Diskussion ohne Bedeutung sind.

4 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas³³ durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren [189] absolutiert und mit Argon gesättigt.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren standen folgende Geräte der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung:

AC 250	¹ H: 250,133 MHz
	¹³ C: 62,896 MHz
	³¹ P: 101,256 MHz
AM 400	¹ H: 400,136 MHz
	¹³ C: 100,614 MHz
	³¹ P: 161,977 MHz

Als Standard fanden Verwendung:

d ₆ -Benzol	$\delta(^1\text{H}) = 7,15 \text{ ppm}$ (intern)
	$\delta(^{13}\text{C}) = 128,0 \text{ ppm}$ (intern)
d ₈ -Toluol	$\delta(^1\text{H}) = 2,03 \text{ ppm}$ (intern)
	$\delta(^{13}\text{C}) = 137,5 \text{ ppm}$ (intern)
H ₃ PO ₄ (85proz. wäßrige Lösung)	$\delta(^{31}\text{P}) = 0,0 \text{ ppm}$ (extern)

Die NMR-Spektren wurden von Frau K. Török, Herrn Dr. G. Heckmann und Herrn P. Bergk aufgezeichnet und mit Hilfe des Programms WIN-NMR, Version 6.0, der Firma Bruker bearbeitet. Wenn nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei Zimmertemperatur und in d₆-Benzol als Lösungsmittel. Positive δ -Werte (ppm) stehen nach der üblichen Konvention für Tieffeldverschiebungen. Kopplungskonstanten (Hz) werden grundsätzlich nur betragsweise ohne Festlegung des absoluten Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung der Signalfineinstruktur dienen folgende Ausdrücke:

Singulett (s), Dublett (d), breit (br)

Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F. Bender am Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian aufgenommen.

Für die Schmelzpunktbestimmung nach Dr. Tottoli im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon wurde eine Apparatur der Firma Büchi, Flawil, verwendet.

Die Elementaranalysen führte Frau B. Förtsch an einem Perkin-Elmer-Analyser 2400, Serie II, durch.

³³Reinstargon, mit BTS-Katalysator [188] und P₄O₁₀ nachgereinigt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das Perkin-Elmer-FT-IR-Spektralphotometer Paragon 1000 PC zur Verfügung. Herr Prof. Dr. J. Weidlein nahm die Ramanspektren an einem Raman-Spektrometer DILOR XY Version 2.0 unter Anregung durch einen Kryptonlaser (Erregerwellenlänge 647,1 nm) auf. Für die Intensitäten bei den Schwingungsspektren werden folgende Abkürzungen verwendet:

vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark

Die Sammlung der Datensätze für die Strukturbestimmungen führten Herr Dr. W. Schwarz und Herr Dr. M. Niemeyer am rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer P3 der Firma Siemens Analytics, Madison (USA) durch. Die nachfolgenden Berechnungen erfolgten auf Personalcomputern des Instituts für Anorganische Chemie. Die Anfertigung der Molekül- und Zellbilder erfolgte mit der Zeichenroutine XP des Programmpaketes SHELXTL PLUS [110].

4.1 Ausgangsverbindungen

4.1.1 Dimethylaluminiumchlorid

Dimethylaluminiumchlorid wurde als 1,0 molare Lösung in Hexanfraktion (Aldrich, abgepackt unter Stickstoff in einer Sure/SealTM Flasche) ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

4.1.2 Tris(trimethylsilyl)phosphan

Eine unter vorsichtigem Erwärmen aus 88,5 g (2,3 mol) Kalium und 69,0 g (3,0 mol) Natrium erhaltene Legierung wird unter Rühren in eine Emulsion von 46,5 g (1,5 mol) weißem Phosphor in 2000 ml siedendem 1,2-Dimethoxyethan getropft. Während des 24stündigen Kochens unter Rückfluß entsteht schwarzes Kalium- bzw. Natriumphosphid. Zu dieser Suspension tropft man 530,0 g (4,9 mol) Chlortrimethylsilan und erhitzt weitere 24 h zum Sieden. Der gebildete Niederschlag wird filtriert und mehrmals mit 1,2-Dimethoxyethan gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließender fraktionierter Destillation erhält man Tris(trimethylsilyl)phosphan als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 256,6 g (1,0 mol); 68 % d. Th.

Siedepunkt: 55 °C/0,7 mbar

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆ extern; Meßfrequenz 101,256 MHz):

$\delta = -250,8$ ppm

¹H-NMR (C₆D₆ extern; Meßfrequenz 250,133 MHz):

$\delta = 0,5$ ppm, $^3J_{PH} = 4,5$ Hz

4.1.3 [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan

In eine Lösung aus 64,0 g (255 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan und 150 ml n-Pentan gibt man bei Zimmertemperatur unter Rühren 36,7 g (304 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid. Nach 24 h wird bei Unterdruck alles Flüchtige abdestilliert und das Isomerenmisch des Alkylidenphosphans durch fraktionierte Destillation als gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 52,8 g (201 mmol); 79 % d. Th.

Siedepunkt: 61-65 °C/0,3 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆ extern; Meßfrequenz 101,256 MHz):
δ = 122,5 ppm (92 %; (*Z*)-Isomer) und 107,3 ppm (8 %; (*E*)-Isomer)

4.1.4 2,2-Dimethylpropylidinphosphan

42,0 g (160 mmol) [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan tropft man bei 100 mbar und 140 °C langsam auf 9 g grobkörniges Natriumhydroxid. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen und anschließend über eine fraktionierte Destillation getrennt.

Ausbeute: 7,8 g (78 mmol); 49 % d. Th.

Siedepunkt: 60 °C

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆ extern; Meßfrequenz 101,256 MHz):
δ = -66,5 ppm

¹H-NMR (C₆D₆ extern; Meßfrequenz 250,133 MHz):
δ = 1,1 ppm, ⁴J_{PH} = 1,1 Hz

4.2 (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]-heptan

Zu 23,0 ml (23,0 mmol) einer 1,0 molaren Lösung von Dimethylaluminiumchlorid in Hexanfraktion wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,7 g (7,0 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinphosphan gegeben. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen; bereits nach 12 Stunden fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges Dimethylaluminiumchlorid wird nach 6 Tagen im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff mit n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 2,2 g (5,8 mmol); 83 % d. Th.

Schmelzpunkt: 118 $^{\circ}\text{C}$

Die aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (C_6D_6 intern; Meßfrequenz 161,977 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (C_6D_6 intern; Meßfrequenz 100,614 MHz) und ^1H -NMR-Spektren (C_6D_6 intern; Meßfrequenz 250,133 MHz) ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.5 auf S. 24 wiedergegeben.

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{Al}_3\text{Cl}_3\text{P}$

ber.:	C 34,99 %	H 7,21 %	Cl 28,17 %
gef.:	C 34,51 %	H 7,22 %	Cl 28,10 %

IR-Spektrum: Nujol-Verreibung der Reinsubstanz zwischen KBr-Platten; Angabe ohne Nujol-Banden; (cm^{-1})

1396 w, 1301 w, 1286 w, 1198 s, 1181 s, 1029 vw, 939 s, 889 vw, 868 vw, 837 m, 765 m, 680 vs, 581 w, 535 vw, 451 m

RE-Spektrum: Reinsubstanz in Glasküvette; (cm^{-1})

1468 vw, 1435 vw, 1412 vw, 1196 w, 1188 m, 937 vw, 914 vw, 890 vw, 870 vw, 837 vw, 767 vw, 720 w, 693 s, 663 w, 614 w, 582 s, 536 w, 452 vw, 423 w, 392 vw, 355 vw, 330 vs, 294 vs, 275 s, 258 w, 229 m, 201 s, 182 s, 155 s, 145 vs, 127 vs

Molmasse (kryoskopisch in Benzol [190]): $356,3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ber. $377,6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Massenspektrum: Probentemperatur 360 K, Quellentemperatur 420 K.

Masse [m/e]	Int. bei 70 eV	Prozeß/Zuordnung	Summenformel
367	0,79	$\{M\}^{\bullet+} - CH_3$	$C_{10}H_{24}Al_3P^{37}Cl_3$
365	6,16	$\{M\}^{\bullet+} - CH_3$	$C_{10}H_{24}Al_3P^{35}Cl^{37}Cl_2$
363	18,32	$\{M\}^{\bullet+} - CH_3$	$C_{10}H_{24}Al_3P^{35}Cl_2^{37}Cl$
361	19,10	$\{M\}^{\bullet+} - CH_3$	$C_{10}H_{24}Al_3P^{35}Cl_3$
345	1,74	$\{M\}^{\bullet+} - Cl$	$C_{11}H_{27}Al_3P^{37}Cl_2$
343	5,92	$\{M\}^{\bullet+} - Cl$	$C_{11}H_{27}Al_3P^{35}Cl^{37}Cl$
341	8,68	$\{M\}^{\bullet+} - Cl$	$C_{11}H_{27}Al_3P^{35}Cl_2$
288	1,99	$\{M\}^{\bullet+} - (H_3C)_2AlCl$	$C_9H_{21}Al_2P^{37}Cl_2$
286	11,26	$\{M\}^{\bullet+} - (H_3C)_2AlCl$	$C_9H_{21}Al_2P^{35}Cl^{37}Cl$
284	17,71	$\{M\}^{\bullet+} - (H_3C)_2AlCl$	$C_9H_{21}Al_2P^{35}Cl_2$
273	3,62	$\{M-CH_3\}^+ - (H_3C)_2AlCl$	$C_8H_{18}Al_2P^{37}Cl_2$
271	21,45	$\{M-CH_3\}^+ - (H_3C)_2AlCl$	$C_8H_{18}Al_2P^{35}Cl^{37}Cl$
269	33,43	$\{M-CH_3\}^+ - (H_3C)_2AlCl$	$C_8H_{18}Al_2P^{35}Cl_2$
266	13,93	$\{M\}^{\bullet+} - H_3CAICl_2$	$C_{10}H_{24}Al_2P^{37}Cl$
264	41,19	$\{M\}^{\bullet+} - H_3CAICl_2$	$C_{10}H_{24}Al_2P^{35}Cl$
251	21,01	$\{M-Cl\}^+ - (H_3C)_2AlCl$	$C_9H_{21}Al_2P^{37}Cl$
249	67,37	$\{M-Cl\}^+ - (H_3C)_2AlCl$	$C_9H_{21}Al_2P^{35}Cl$
157	73,78	$\{(H_3C)_3CCP(CH_3)_2Al\}^+$	$C_7H_{15}AlP$
79	6,06	$\{H_3CAICl\}^+$	$CH_3Al^{37}Cl$
77	19,01	$\{H_3CAICl\}^+$	$CH_3Al^{35}Cl$
57	100,14	$\{(H_3C)_3C\}^+$	C_4H_9
27	13,87	$\{Al\}^+$	Al

4.3 (1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan

Wird eine Lösung von 1,1 g (2,9 mmol) (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptan in 25 ml Toluol über eine Destillation bei 110 °C auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt, so scheiden sich während des Abkühlens farblose Kristalle ab.

Ausbeute: 0,7 g (1,2 mmol); 84 % d. Th.

Schmelzpunkt: 284 °C

³¹P{¹H}-NMR (d₈-Toluol intern; Meßfrequenz 161,977 MHz):

$\delta = -22,3$ ppm

¹H-NMR (d₈-Toluol intern; Meßfrequenz 400,136 MHz):

$\delta = 1,56$ ppm (d, P(CH₃)₂), ²J_{PH} = 9,6 Hz

$\delta = 1,17$ ppm (s, C(CH₃)₃)

$\delta = -0,08$ ppm (d, PAlCH₃), ³J_{PH} = 2,9 Hz

$\delta = -0,14$ ppm (s, Cl₂AlCH₃)

Die Aufnahme eines ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums gelang wegen zu geringer Löslichkeit in den gängigen deuterierten Solventien nicht.

Elementaranalyse: C₁₈H₄₂Al₄Cl₄P₂

ber.: C 37,91 % H 7,42 % Cl 24,87 %

gef.: C 37,51 % H 7,39 % Cl 24,82 %

IR-Spektrum: Nujol-Verreibung der Reinsubstanz zwischen KBr-Platten; Angabe ohne Nujol-Banden; (cm⁻¹)

1395 w, 1364 s, 1299 w, 1286 w, 1196 vs, 1180 vs, 1028 w, 934 vs, 885 w, 868 m, 838 w, 814 s, 757 vs, 670 vs, 624 vs, 531 w, 501 vw, 433 vs

RE-Spektrum: Reinsubstanz in Glasküvette; (cm⁻¹)

1472 vw, 1437 vw, 1420 vw, 1198 m, 1188 vw, 1035 vw, 1027 vw, 1003 vw, 941 vw, 920 w, 882 vw, 865 vw, 817 vw, 759 vw, 718 w, 703 vw, 682 s, 638 w, 619 w, 543 w, 424 w, 402 vw, 344 vw, 276 m, 263 s, 244 m, 192 vs, 172 m, 125 s, 107 m

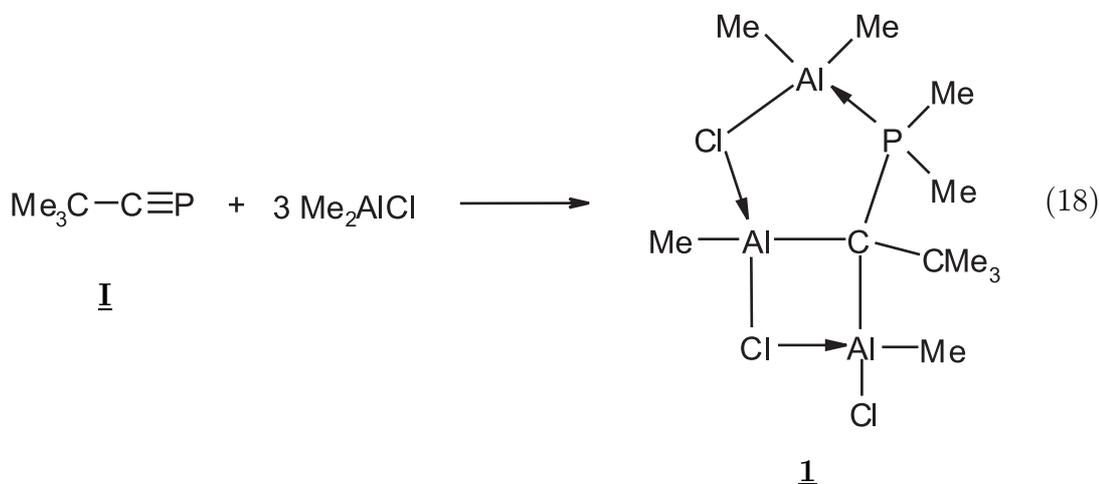
Massenspektrum: Probentemperatur 450 K, Quellentemperatur 420 K.

Masse [m/e]	Int. bei 70 eV	Prozeß/Zuordnung	Summenformel
561	0,08	{M} ^{•+} – CH ₃	C ₁₇ H ₃₉ Al ₄ P ₂ ³⁷ Cl ₄
559	0,80	{M} ^{•+} – CH ₃	C ₁₇ H ₃₉ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₃
557	3,57	{M} ^{•+} – CH ₃	C ₁₇ H ₃₉ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₂
555	7,18	{M} ^{•+} – CH ₃	C ₁₇ H ₃₉ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl
553	5,77	{M} ^{•+} – CH ₃	C ₁₇ H ₃₉ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ₄
539	0,08	{M} ^{•+} – Cl	C ₁₈ H ₄₂ Al ₄ P ₂ ³⁷ Cl ₃
537	0,65	{M} ^{•+} – Cl	C ₁₈ H ₄₂ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂
535	2,01	{M} ^{•+} – Cl	C ₁₈ H ₄₂ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl
533	1,94	{M} ^{•+} – Cl	C ₁₈ H ₄₂ Al ₄ P ₂ ³⁵ Cl ₃
460	6,52	{M} ^{•+} – H ₃ CAICl ₂	C ₁₇ H ₃₉ Al ₃ P ₂ ³⁷ Cl ₂
458	38,33	{M} ^{•+} – H ₃ CAICl ₂	C ₁₇ H ₃₉ Al ₃ P ₂ ³⁵ Cl ³⁷ Cl
456	60,07	{M} ^{•+} – H ₃ CAICl ₂	C ₁₇ H ₃₉ Al ₃ P ₂ ³⁵ Cl ₂
445	4,17	{M–H ₃ CAICl ₂ } ^{•+} – CH ₃	C ₁₆ H ₃₆ Al ₃ P ₂ ³⁷ Cl ₂
443	24,26	{M–H ₃ CAICl ₂ } ^{•+} – CH ₃	C ₁₆ H ₃₆ Al ₃ P ₂ ³⁵ Cl ³⁷ Cl
441	36,94	{M–H ₃ CAICl ₂ } ^{•+} – CH ₃	C ₁₆ H ₃₆ Al ₃ P ₂ ³⁵ Cl ₂
367	2,92	{M} ^{•+} – (H ₃ C) ₃ CP(CH ₃) ₃ AlCl	C ₁₄ H ₃₀ AlP ³⁷ Cl ₃
365	25,23	{M} ^{•+} – (H ₃ C) ₃ CP(CH ₃) ₃ AlCl	C ₁₄ H ₃₀ AlP ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂
363	79,46	{M} ^{•+} – (H ₃ C) ₃ CP(CH ₃) ₃ AlCl	C ₁₄ H ₃₀ AlP ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl
361	81,35	{M} ^{•+} – (H ₃ C) ₃ CP(CH ₃) ₃ AlCl	C ₁₄ H ₃₀ AlP ³⁵ Cl ₃
157	68,00	{(H ₃ C) ₃ CCP(CH ₃) ₂ Al} ⁺	C ₇ H ₁₅ AlP
57	92,94	{(H ₃ C) ₃ C} ⁺	C ₄ H ₉

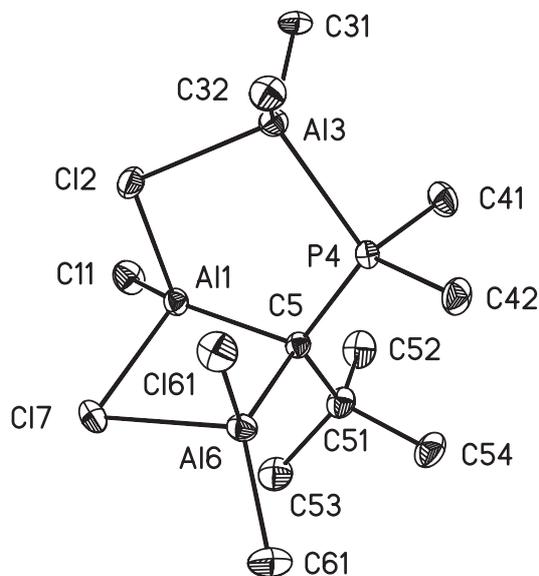
5 Zusammenfassung

Nach Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe sowie nach *Regitz* et al. führen Umsetzungen von Alkyldinphosphanen mit Element(III)-halogeniden und -organylen zu spirocyclischen Trimerkomplexen oder zu Phosphor-Kohlenstoff-Aluminium-Oligocyclen. In Fortführung dieser Untersuchungen befaßt sich die vorliegende Dissertation mit der bisher nicht bekannten Reaktivität des 2,2-Dimethylpropylidinphosphans gegenüber Organoelementhalogeniden des dreiwertigen Aluminiums und verbindet so die mit Aluminium(III)-organylen und -halogeniden erzielten Ergebnisse. Im Anschluß an die präparativen Arbeiten werden die Bindungsverhältnisse der aus diesen Umsetzungen isolierten Verbindungen mit Hilfe quantenchemischer Methoden näher untersucht.

Wird ein aus 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (**I**) und etwas mehr als drei Äquivalenten Dimethylaluminiumchlorid in n-Hexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bereiteter Ansatz langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, so fällt Verbindung **1** als farbloses Pulver mit 83proz. Ausbeute an (Gl. 18).



Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ($P2_1/c$; $Z = 4$; $wR_2 = 0,1124$) an einem aus Toluol erhaltenen Exemplar liegt in Übereinstimmung mit der Natürlichen Bindungsorbital (NBO) Analyse die nach der gängigen Nomenklatur als $(1\alpha,5\alpha,6\alpha)$ -5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosponia-1,3,6-trialuminata-bicyclo[3.2.0]heptan (**1**) zu bezeichnende Verbindung vor; sie stellt ein aus 1,1-Bis[chlor(methyl)alanyl]-2,2-dimethylpropyldimethylphosphan und Chlordimethylalan im Molverhältnis 1:1 gebildetes Addukt dar. Diesem Ergebnis zufolge inseriert die $\text{P}\equiv\text{C}$ -Einheit des 2,2-Dimethylpropylidinphosphans ausschließlich in die Al-C-Bindung von Dimethylaluminiumchlorid; die Al-Cl-Bindung bleibt hingegen intakt.



1

Der Bicyclus besteht aus einem vier- und einem fünfgliedrigen Ring, in dem jeweils zwei Aluminiumatome über Chlor verbrückt sind. Damit stellt das Auftreten von zwei Al-Cl-Al-Einheiten in unterschiedlich großen Heterocyclen eines Moleküls ein besonders hervorstechendes strukturelles Merkmal von Verbindung 1 dar. Der fünfgliedrige Ring weist mit Torsionswinkeln von 23, -11, -5, 21, -29° die *envelope*-Konformation auf und enthält mit 95,82° den fast rechten Winkel C12-Al3-P4. Daß dieser Wert allerdings nicht dem eigentlichen Bindungswinkel entspricht, zeigt ein Blick auf die NBO Analyse; diese liefert nämlich die Abweichung der Bindungsorbitalschwerpunkte von der Kernverbindungsachse und den hieraus zu 104,7° berechneten NBO-korrigierten Bindungswinkel. Ebenfalls zum Tetraederwinkel hin ändern sich die auffällig kleinen Bindungswinkel im viergliedrigen Heterocyclen, so daß folgende Werte einander gegenüberzustellen sind: Al1-C5-Al6 91,62 (XRD) vs. 106,8 (NBO); C5-Al6-Cl1 91,67 vs. 107,7; Al6-Cl1-Al1 76,45 vs. 111,3; Cl1-Al1-C5 95,45 vs. 109,7°.

In Anbetracht der teilweise erheblichen Unterschiede zwischen dem für einen Bindungswinkel experimentell bestimmten und dem NBO-korrigierten Wert darf der Kern-Kern-Abstand nicht ohne weiteres als eigentliche Bindungslänge angesprochen werden. Genaue Angaben zur Länge einer sogenannten „gebogenen“ Bindung sind zwar hier nicht möglich, sie wird aber einen im Vergleich zum Kern-Kern-Abstand größeren Wert aufweisen. So ist diese Korrektur auch bei der Diskussion der mit 199,3 und 199,2 pm zunächst übereinstimmenden Werte für die endocyclische Al1-C5- und die exocyclische Al3-C31-Bindung zu berücksichtigen. Durch die Aufweitung des Winkels Cl1-Al1-C5 auf 109,7° wird also die endocyclische Bindung Al1-C5 länger als ihr zu 199,3 pm bestimmter Kern-Kern-Abstand sein.

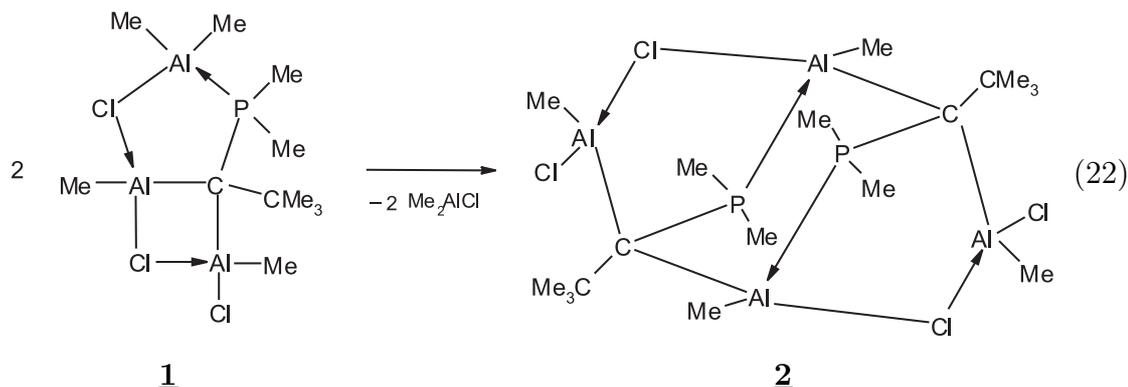
Für eine vom Erwartungswert abweichende Bindungslänge können aber auch elektronische Effekte verantwortlich sein. So sind die exocyclischen Bindungen P4-C41 und P4-C42 zu den Methylsubstituenten mit 183,0 und 182,7 pm gegenüber dem zu 182,2 pm ermittelten Abstand im gasförmigen Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3$ schwach verlängert. Nach einer auf der Störungstheorie 2. Ordnung beruhenden Analyse der NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien kommt es offenbar zwischen den σ -Molekülorbitalen der Bindungen C5-Al1 und C5-Al6 und den σ^* -Orbitalen von P4-C42 bzw. P4-C41 zu Wechselwirkungen. Da diese eine Verlängerung der beteiligten Bindungen zur Folge haben, wird mit dieser Analyse nicht nur der Unterschied in den oben angegebenen Werten verständlich; vielmehr verdeutlicht sie auch, daß sowohl die Berücksichtigung geometrischer als auch elektronischer Effekte für die Interpretation kristallstrukturanalytisch bestimmter Molekülparameter von entscheidender Bedeutung ist. Elektronische Effekte dürften unseres Erachtens auch für die auf 180,3 pm verkürzte Bindung P4-C5 verantwortlich sein. Offenbar ist das Kohlenstoffatom C5 durch die beiden benachbarten Aluminiumatome Al1 und Al6 stark negativiert, so daß hieraus eine stärkere Coulombsche Anziehung zum a priori partiell positiv geladenen Phosphoratom P4 und somit eine Verringerung des Abstandes resultiert.

Eine weitere quantenchemische Methode zur Analyse der Elektronenpaar-Verteilung in Verbindungen beruht auf der topographischen Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). So zeigt der ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl7-Al6 des viergliedrigen Ringes deutliche Maxima auf den Kernverbindungsachsen Al1-C11 und Al6-C61; diese hellen Bereiche sind als Bindungen zwischen Aluminium- und terminalem Kohlenstoffatom zu interpretieren. Demgegenüber finden sich bei den Bindungen C5-Al1 und C5-Al6 die entsprechenden Maxima nicht auf den jeweiligen Kernverbindungsachsen, sondern deutlich außerhalb des viergliedrigen Ringes. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem NBO-analytisch erhaltenen Befund einer Aufweitung der Bindungswinkel und stützt die Formulierung einer „gebogenen“ Bindung (Bananenbindung).

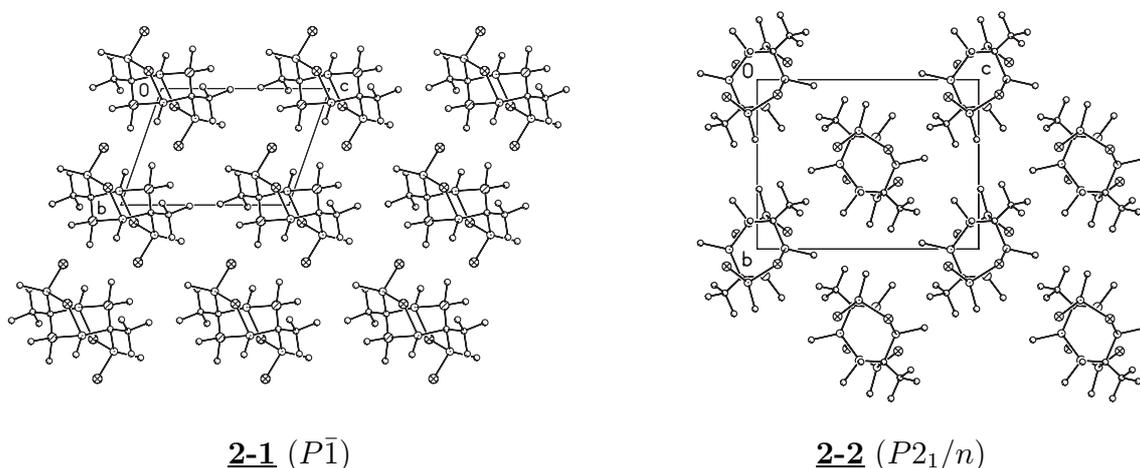
Der viergliedrige Ring weist wie der fünfgliedrige und andere derartige Heterocyclen eine deutlich unsymmetrische Al-Cl-Al-Brücke auf. Die beiden beteiligten Aluminiumatome Al1 und Al6 nähern sich dabei auf einen Abstand, der mit 289,3 pm nur geringfügig über der zu 286 pm angegebenen Summe der zugehörigen Metallatomradien liegt. Daß es hier zu keiner transannularen bindenden Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen kommt, läßt sich dem ELF-Schnitt durch die Ebene Al1-Cl7-Al6 des viergliedrigen Ringes entnehmen. Die Atome Al1 und Al6 verbindet nämlich ein dunkles ELF-Band, das zur linken und zur rechten Seite ein deutliches Ansteigen der Werte zeigt.

Seit einigen Jahren sind sechsgliedrige Heterocyclen bekannt, die sich aus zwei Al-C-P(III)-Einheiten über eine intermolekulare Lewis-Säure-Base-Reaktion aufbauen. Bei geeigneter Reaktionsführung läßt sich ein derartiger Heterocyclus auch aus Verbindung **1** erhalten. Entzieht man nämlich dem Komplex thermisch das angelagerte Äquivalent Dimethylaluminiumchlorid, so dimerisiert das verbleibende Molekül unter Öffnung des viergliedrigen Al-Cl-Al-C-Ringes (Gl. 22). Der Bildung von Verbindung **2**

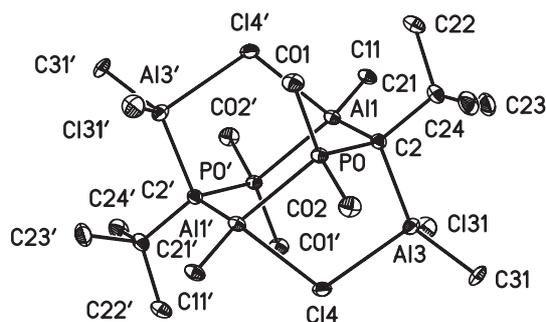
liegt wiederum eine Lewis-Säure-Base-Reaktion mit Aluminium als elektrophilem und dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom als nukleophilem Zentrum zugrunde. Diese Interpretation der Wechselwirkung wird durch die NBO Analyse insofern bestätigt, als das zu P-O-Al1' gehörende Bindung orbital zu 86 % aus Atomorbitalen des Phosphors aufgebaut ist.



Überraschenderweise kann Verbindung **2** unter weitgehend gleichen Bedingungen sowohl in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als auch in $P2_1/n$ kristallisieren; unterschiedlichen Ansätzen konnten somit quaderförmige oder stäbchenförmige Exemplare entnommen und strukturell untersucht werden. Im weiteren Verlauf der Diskussion ist deshalb stets nur ein Wertepaar in der Form **2-1**($P\bar{1}$)/**2-2**($P2_1/n$) angegeben. Da die beiden Modifikationen strukturell identische Moleküle enthalten, liegt keine konformative Polymorphie vor; der Unterschied liegt lediglich in der Packung. Während sich in der triklinen Modifikation die Moleküle ausschließlich translatorisch identisch anordnen, verlaufen in der monoklinen Form nicht mehr alle transannularen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Vektoren des sechsgliedrigen Heterocyclus parallel, sondern ändern in den entlang [010] laufenden Sequenzen beim Übergang von $c = 0$ nach $c = 1/2$ ihre Richtung.



Nach den Ergebnissen der beiden Kristallstrukturanalysen ($P\bar{1}$; $Z = 1$; $wR_2 = 0,0984$ bzw. $P2_1/n$; $Z = 2$; $wR_2 = 0,0879$) liegt die nach der gängigen Nomenklatur als $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminatetricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (**2**) zu bezeichnende Verbindung als zentrosymmetrisches Dimer des 1,1-Bis[chlor(methyl)alanyl]-2,2-dimethylpropyldimethylphosphans vor.



2

Der zentrale, aus zwei P-C-Al-Gruppen aufgebaute sechsgliedrige Heterocyclus (Al1-C2 201,2/201,6; P0-C2 180,3/180,3; P0-Al1' 243,31/243,41 pm; C2-Al1-P0' 120,04/119,30°) liegt in der Sessel-Konformation vor und wird um zwei Al-Cl-Brücken ergänzt, so daß zwei weitere, anellierte fünfgliedrige Ringe (C2-Al3 201,9/201,9; Al3-C14 233,8/233,95; C14-Al1' 237,2/238,16 pm) hinzukommen. Der voluminöse *tert*-Butyl-Substituent nimmt erwartungsgemäß die equatoriale Position ein; mit dieser Stellung wird die Voraussetzung zur Knüpfung der beiden fünfgliedrigen Ringe aus den axialen Positionen der Atome C2 und Al1' bzw. C2' und Al1 heraus geschaffen. Wie den Torsionswinkeln zu entnehmen ist, weisen sie die *envelope*-Konformation auf.

In Übereinstimmung mit der bei Verbindung **1** geführten Diskussion sind auch hier die kristallstrukturanalytisch bestimmten Winkel teilweise zu korrigieren. So vergrößert sich aufgrund einer NBO Analyse der Wert für C14-Al1'-P0 von 85,67/85,76 auf 97,3/97,2°; dies entspricht einer scheinbaren Aufweitung von 12°. Ein ebenfalls deutlich größerer Wert ergibt sich auch für den Winkel Al3-C14-Al1' (106,94/106,94 vs. 124,3/124,1°). Diese beiden Beispiele verdeutlichen noch einmal, daß die Diskussion der allein aus Atomlagen experimentell bestimmten Bindungswinkel zu fehlerhaften Aussagen führen kann. Auch hinsichtlich Hybridisierung und Bindungswinkel stehen die Resultate aus der Kristallstruktur- und der NBO Analyse zunächst im Widerspruch. So trägt das Aluminiumatom Al1' zu den Bindungsoptionalen C14-Al1' und P0-Al1' fast ausschließlich, nämlich zu 83/83 bzw. 76/76 % mit zwei *p*-Orbitalen bei; damit sollte der Bindungswinkel einen Wert größer und nicht kleiner als 90° aufweisen. Erst die bereits oben angesprochene Korrektur ergibt somit ein verständliches Bild. Weiterhin entspricht der *sp*²-Hybridisierung des Chloratoms Cl4, wie sie sich aus der NBO Analyse ergibt, ein korrigierter Winkel von 124,3/124,1° besser als der experimentell zu 106,94/106,94° bestimmte Wert.

Die Bindungslänge P0-C2 liegt mit 180,3/180,3 pm zwar im Bereich der an analogen Heterocyclen ermittelten Werte, ist jedoch gegenüber dem am gasförmigen Addukt $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ zu 182,2 pm bestimmten mittleren P-C-Abstand verkürzt. Als Erklärung führen wir dies auch hier auf die Negativierung des Kohlenstoffatoms C2 durch zwei benachbarte Aluminiumatome Al1 und Al3 zurück. Hinsichtlich der Länge der zu 182,2/182,5 und 183,7/183,9 pm bestimmten exocyclischen P-C-Bindungen gilt das bei Verbindung **1** Gesagte. Auch hier kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den σ -Molekülorbitalen der endocyclischen Al-C- und den σ^* -Orbitalen der exocyclischen P-C-Bindungen. Somit liefert die NBO Analyse auch eine Erklärung für die im Vergleich zu den exocyclischen Al-CH₃-Bindungen verlängerten endocyclischen Al-C-Abstände.

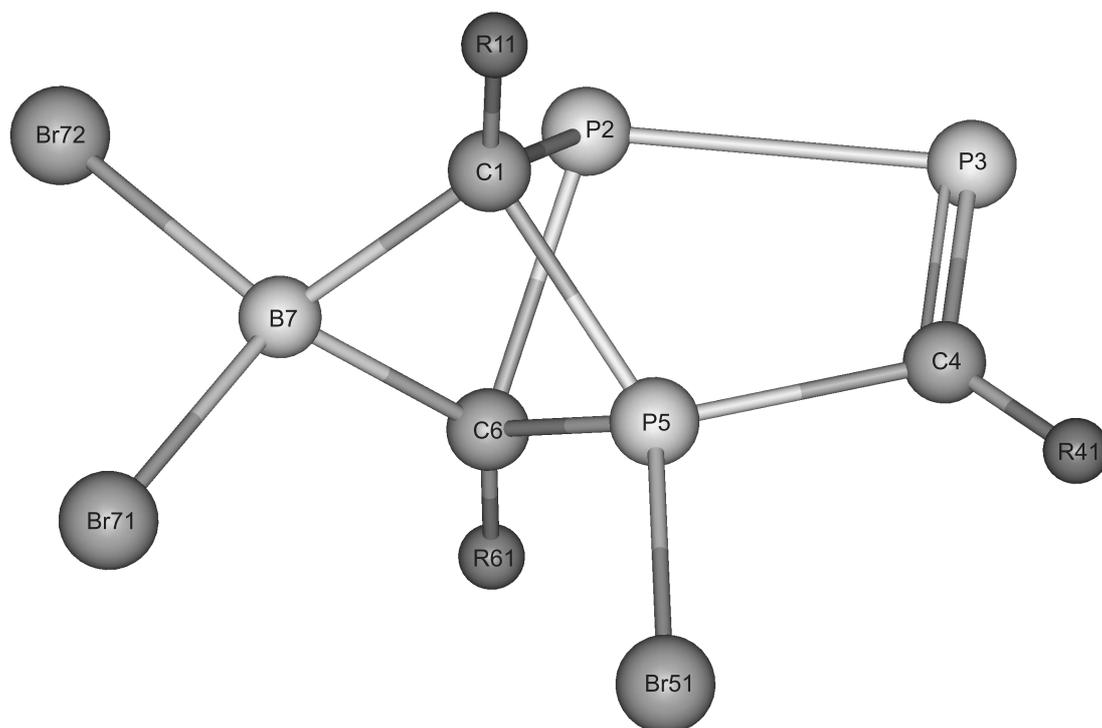
Wie ein Schnitt durch die zentrale, zum sechsgliedrigen Heterocyclus gehörende Ebene P0-Al1'-P0'-Al1 zeigt, ist das der Bindung P0-Al1' zuzuordnende ELF-Maximum deutlich in Richtung auf das Phosphoratom verschoben. Dieser Befund unterstützt die zuvor anhand der NBO Analyse getroffene Aussage über die Funktion des Phosphoratoms P0 als Elektronenpaar-Donator. Um die Al-Cl-Al-Brücke im fünfgliedrigen Heterocyclus von Verbindung **2** besser zu verstehen, wurde dimeres Methylaluminiumdichlorid als Standard für die topographische Darstellung der ELF herangezogen. Sehr ähnliche Konturen der Al-Cl-Al-Brücken in beiden Chloralanen rechtfertigen zweifelsfrei die Annahme eines Chlor-verbrückten fünfgliedrigen Ringes.

Parallel zu experimentellen und theoretischen Arbeiten an Heterocyclen aus der Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidiphosphan mit Dimethylaluminiumchlorid wurden weitere bemerkenswerte Verbindungen aus unserem Arbeitskreis in die quantenchemischen Untersuchungen einbezogen.

Das bei der Umsetzung von (E)-Brom[1-(dibromboryl-2,2-dimethyl)propyliden]phosphan mit 2,2-Dimethylpropylidiphosphan im Molverhältnis 2:3 gebildete 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatcyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid (**3**) enthält nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ein Bor- (B7) und ein Phosphoratom (P5) der Koordinationszahl 4. Ein Kugel-Stab-Modell des Moleküls ist mit den Substituenten R11, R41 und R61 für die *tert*-Butyl-Gruppen nachfolgend gezeigt.

Aus dem Vorliegen eines Boranat-Anions und eines Phosphonium-Kations ergibt sich zwangsläufig eine Betainstruktur. Angesichts eines verhältnismäßig kurzen transannularen Abstandes zwischen den Phosphoratomen P2 und P5 kann hier aber eine elektronische Wechselwirkung unter Verschiebung der positiven Ladung zum Phosphoratom P2 nicht völlig ausgeschlossen werden. Somit stellt sich vor diesem Hintergrund die Frage nach der Formulierung einer Struktur mit pentavalentem Phosphor.

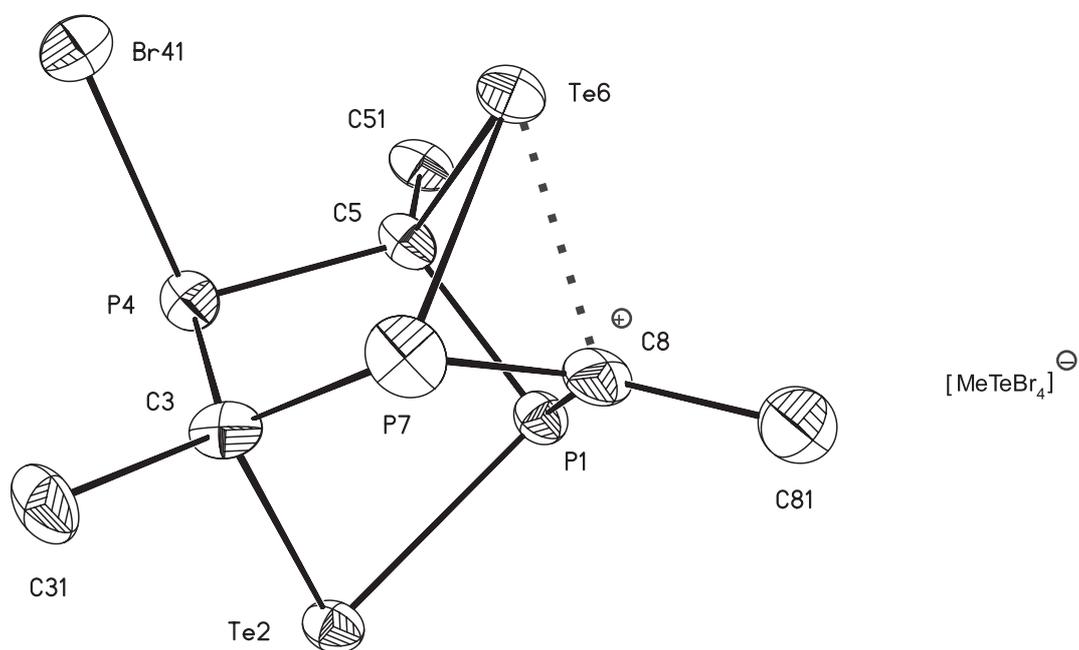
Zur weiteren Klärung dieses Sachverhaltes und zur Analyse der zugrundeliegenden Bindungsverhältnisse wurde zunächst eine Strukturoptimierung auf MP2-Niveau durchgeführt. Mit der sich anschließenden Natürlichen Bindungsorbital (NBO) Analyse ergeben sich die bereits aus dem rationalen Namen 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatcyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid resultierenden Bindungs-



3

verhältnisse; es kommt demnach zu keiner bindenden Wechselwirkung zwischen den Atomen P2 und P5. Auch die topographische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) stimmt mit diesen Ergebnissen überein. Eine zwischen den Phosphoratomen P2 und P5 gezogene Linie wird senkrecht von einem dunklen ELF-Band gekreuzt, so daß aufgrund der damit verbundenen verhältnismäßig niedrigen Werte eine Bindung zwischen diesen beiden Atomen zunächst ausgeschlossen werden kann. Hinsichtlich der elektronischen Verhältnisse am Atom P5 fällt jedoch eine mit 13 % (0,26 Elektronen) signifikante Besetzung des in das Innere des Tricyclus weisenden σ^* -Orbitals der Bindung P5-Br51 auf; sie rührt von der Wechselwirkung zwischen diesem zuvor unbesetzten Akzeptor-Orbital und den besetzten Donor-Orbitalen der vom gegenüberliegenden Phosphoratom P2 ausgehenden Bindungen P2-C1, P2-P3 und P2-C6 her. In befriedigender Weise erklärt dieser Befund auch die gegenüber dem jeweiligen Standard zu beobachtende Verlängerung der P-C-Abstände. Die in der NBO Analyse ebenfalls enthaltene Natürliche Populationsanalyse (NPA) zeigt für die Atome P5 und Br51 eine jeweilige Partiaalladung von +1,6 und -0,2 Elektronen sowie zum Vergleich für die Phosphoratome P2 und P3 von nur +0,7 bzw. +0,5 Elektronen. Auch diese Werte weisen eindeutig auf das Vorliegen einer vierfachen Koordination des Phosphoratoms P5 hin; hier ist die positive Ladung des Betains 3 lokalisiert.

Aus der Umsetzung von Tribrommethyltelluran(IV) mit *tert*-Butyl- λ^3 -phosphaalkin konnte *Merz* aus unserem Arbeitskreis neben dem Hauptprodukt 1,2-Dibrom-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-dihydro-1,2-diphosphet in nur sehr geringer Menge die ionisch aufgebaute Verbindung **4** isolieren. Aufgrund einer zunächst falsch interpretierten Kristallstrukturanalyse wurde das bei der Reaktion gebildete und nachfolgend gezeigte (3 β ,5 α)-4-Brom-3,5,8-tri-*tert*-butyl-1,4,7-triphospha-2,6-ditelluratricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-8-ium-Kation als oligocyclisches Carbenium-Kation angesprochen.

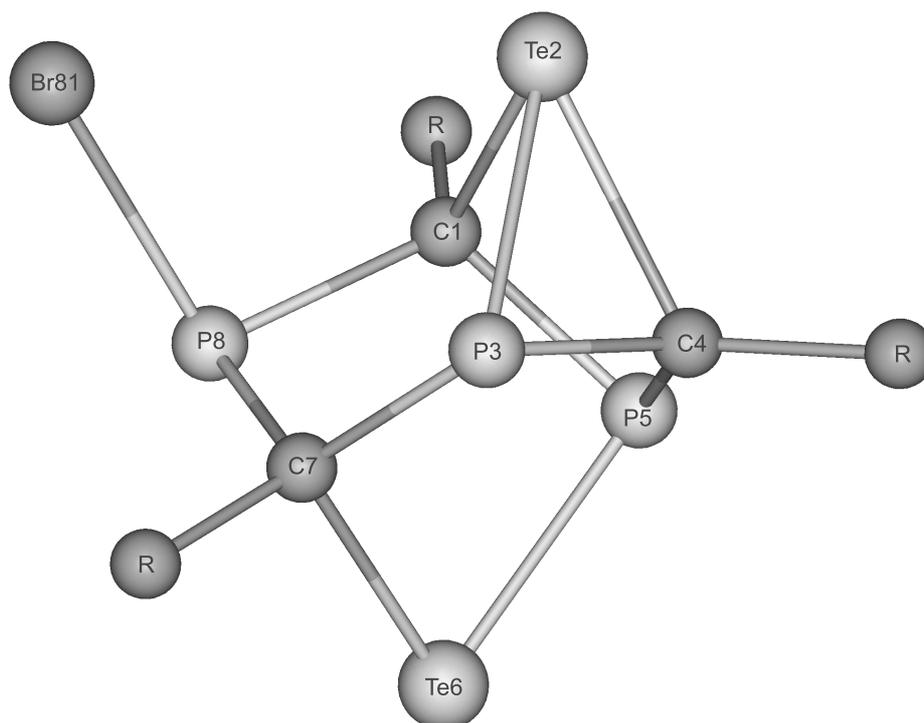


4

Der ursprüngliche Name gründete sich auf die Tatsache, daß das Kohlenstoffatom C8 eine Winkelsumme von 357° aufweist und sein Abstand zur Ausgleichsebene P1-P7-C81 lediglich 19 pm beträgt. Aufgrund dieser Befunde liegt eine nahezu planare, für Carbenium-Kationen typische Umgebung vor. Jedoch läßt sich nach erneuter Überprüfung der Strukturparameter eine elektronische Wechselwirkung des „kationischen“ Kohlenstoffatoms C8 mit dem Telluratom Te6 insofern nicht ausschließen, als im Vergleich zu den beiden anderen Tellur-Kohlenstoff-Bindungslängen Te6-C5 und Te2-C3 ein um lediglich 5 pm längerer Abstand von 227 pm angetroffen wird. Nach der NBO Analyse liegt im Kation kein dreifach, sondern ein vierfach koordiniertes, allerdings sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom C8 vor; zur Knüpfung der vierten Bindung C8-Te6 wird dann das noch verfügbare p -Orbital benutzt. Somit darf man nicht von einem Carbenium-, sondern muß von einem Telluronium-Kation ausgehen, das ratio-

nell als $(1\alpha,4\alpha,7\beta)$ -8-Brom-1,4,7-tri-*tert*-butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditelluratetracyclo-[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]octan-2-ium-Kation zu bezeichnen ist.

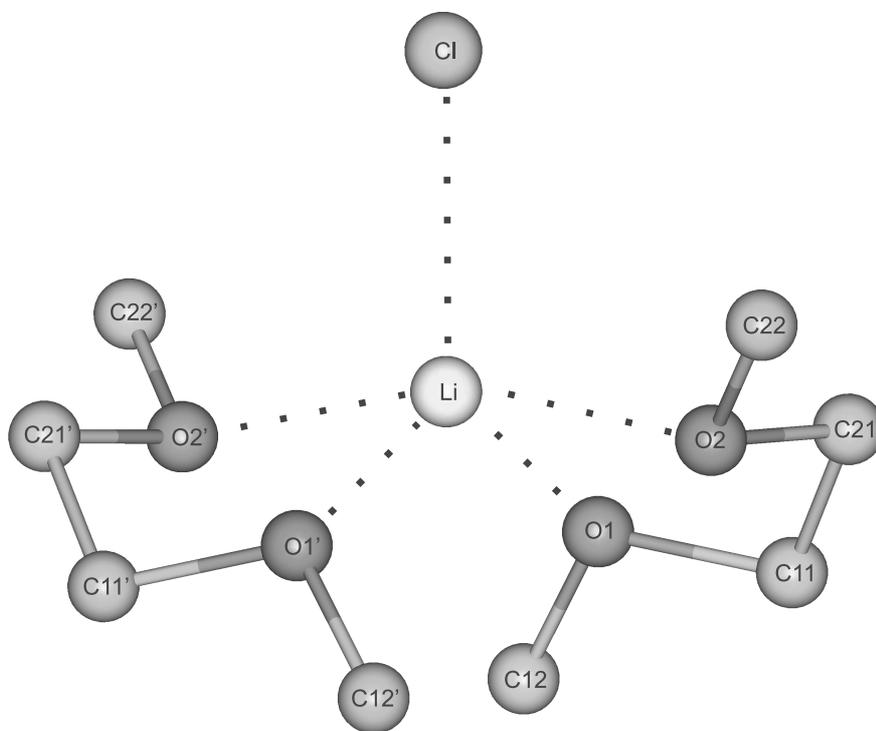
Entsprechend der nachfolgend gezeigten Ummumerierung entspricht der vormalige Kontakt $C8 \cdots Te6$ nun der Bindung $C4-Te2$. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den



Partiellladungen wider, die sich zu $+1,0$ und $-1,0$ Elektronen für das dreibindige Tellur- ($Te2$) bzw. vierbindige Kohlenstoffatom ($C4$) aus einer Natürlichen Populationsanalyse (NPA) ergeben. Zur Bestätigung des Gesagten liefert das Verfahren Vergleichswerte von $+0,5$ und zweimal $-1,1$ Elektronen für die Atome $Te6$ und $C1$ bzw. $C7$. Bemerkenswert für die vom Telluratom $Te2$ ausgehenden Bindungen $Te2-C1$, $Te2-C4$ und $Te2-P3$ ist die Abweichung der Bindungsortbahlschwerpunkte von den Kernverbindungsachsen; es treten „gebogene“ Bindungen, sogenannte Bananenbindungen, auf.

Die topographische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) als Schnitt durch die Ebene $C1-Te2-C4$ zeigt auf den Kernverbindungsachsen $Te2-C1$, $Te2-C4$, $C1-P5$ und $C4-P5$ helle, weiße Bereiche, die mit ELF-Werten größer $0,75$ als Bindungen zwischen den jeweiligen Atomen zu interpretieren sind. Wie eine genaue Analyse der vier für diese Bereiche charakteristischen Zentren zeigt, liegen diese nur hinsichtlich der Abstände $C1-P5$ und $C4-P5$ nahezu auf den Kernverbindungsachsen, bei $Te2-C1$ und $Te2-C4$ jedoch deutlich außerhalb. Diese Abweichung entspricht den als Ergebnis der NBO Analyse erhaltenen „gebogenen“ Bindungen.

In der isotypen Reihe der Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-halogenide $(\text{dme})_2\text{Li-X}$ und -pnikogenanide $(\text{dme})_2\text{Li-EH}_2$ sind bei insgesamt trigonal bipyramidaler Koordination die zueinander *trans*-ständigen axialen Bindungen des Lithium-Kations zu den Sauerstoffatomen der beiden 1,2-Dimethoxyethan-Liganden gegenüber den equatorialen deutlich verlängert; bei den Halogeniden ist jedoch der Unterschied mit nur 2,5 sowie 3,4 und 4,5 pm für Chlorid, Bromid und Iodid erheblich kleiner als beim Phosphanid und Arsanid mit 9,8 bzw. 9,9 pm. Bislang ging man davon aus, daß sich in dieser Reihe zunehmender Werte die unterschiedliche Härte des jeweiligen Anions unmittelbar zu erkennen gibt. Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen sollte nun am Beispiel des Chlorids untersucht werden, ob neben elektrostatischen und sterischen Effekten auch Wechselwirkungen zwischen Bindungsoberitalen im Zusammenhang mit diesem noch ungeklärten Phänomen stehen.



5

Einer NBO Analyse zufolge enthält Verbindung 5 ein Chlorid-Anion und zwei 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle, die mit dem Lithium-Kation keine Bindungsoberitalen aufbauen. Somit muß von einem Neutralkomplex mit stark ionischem Charakter ausgegangen werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Partialladungen wider, die sich zu +0,9 bzw. -0,9 Elektronen für Lithium und Chlor aus einer Natürlichen Populationsanalyse (NPA) ergeben. Die Sauerstoffatome der 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle zeigen

eine ebenfalls signifikante Partialladung von $-0,8$ Elektronen und ermöglichen somit einen koordinativen Kontakt zum Kation. Eine Analyse der auf einer Störungstheorie 2. Ordnung beruhenden NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungsenergien liefert nun weitere Aussagen über die Art dieser Kontakte. Alle vier Sauerstoffatome wechselwirken über eines ihrer beiden freien Elektronenpaare, das sich in einem sp^2 -Hybridorbital befindet, mit dem $2s$ -Orbital des Lithium-Kations. Ebenfalls unter Beteiligung dieses Orbitals kommt es zu Wechselwirkungen mit einem freien Elektronenpaar des Chlors. Das zugehörige Orbital setzt sich zu jeweils 60 bzw. 40 % aus dem $3s$ - und einem der drei $3p$ -Atomorbitale des Chlors zusammen. Unserer Ansicht nach dient die Beimischung eines $3p$ -Atomorbitals der Ausbildung einer Vorzugsrichtung am a priori kugelsymmetrischen $3s$ -Atomorbital und verstärkt somit die Wechselwirkung mit dem Lithium-Kation.

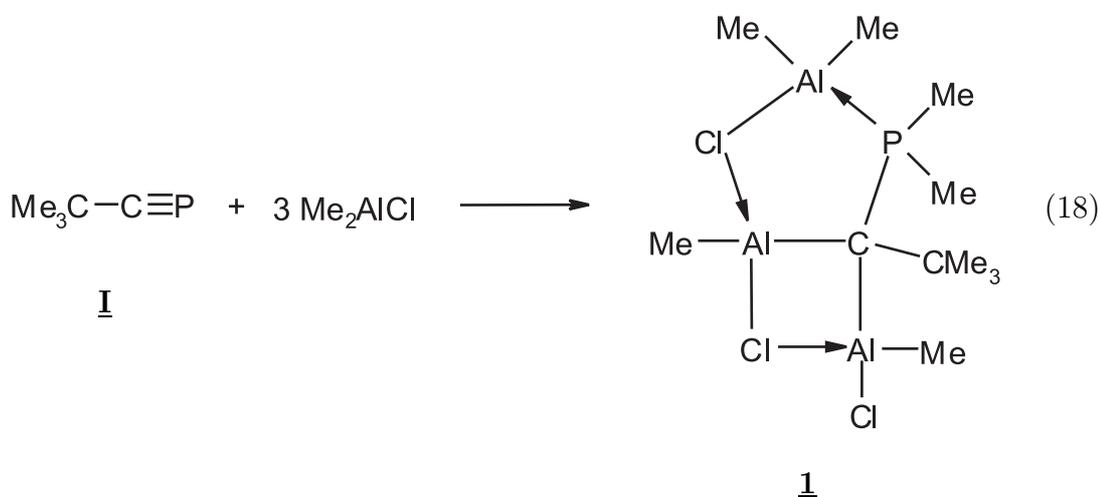
Der ELF-Schnitt durch die Ebene Li-Cl-O2 läßt deutlich eine nahezu kugelsymmetrische Hülle um das Lithiumatom erkennen, in der die ELF-Werte rasch vom Rand zum Zentrum hin ansteigen. Im Gegensatz hierzu ist die a priori kugelsymmetrische Hülle um das Chloratom schwach deformiert. Aus dieser Deformation läßt sich sowohl in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Natürlichen Populationsanalyse der stark anionische Charakter als auch die Beimischung des $3p$ -Atomorbitals ableiten. Der ELF-Schnitt bestätigt auch die hinsichtlich der Bindungssituation aus der NBO Analyse erzielten Ergebnisse. Nicht nur zwischen Chlorid-Anion und Lithium-Kation erstreckt sich ein dunkles Band mit Werten nahe Null, sondern auch zwischen Lithium-Kation und dem Sauerstoffatom O2 des 1,2-Dimethoxyethan-Moleküls, so daß beide Male nicht von einer bindenden Wechselwirkung ausgegangen werden darf. Der Neutralligand koordiniert also ausschließlich aufgrund der Elektrostatik an das Lithium-Kation und trägt so zur Energieabsenkung des Systems bei.

Somit steht die Verlängerung der axialen Abstände Li-O2 und Li-O2' gegenüber den equatorialen (Li-O1 und Li-O1') nicht im Zusammenhang mit Wechselwirkungen von Bindungsorbitalen; sie läßt sich lediglich auf elektrostatische und sterische Effekte zurückführen.

6 Abstract

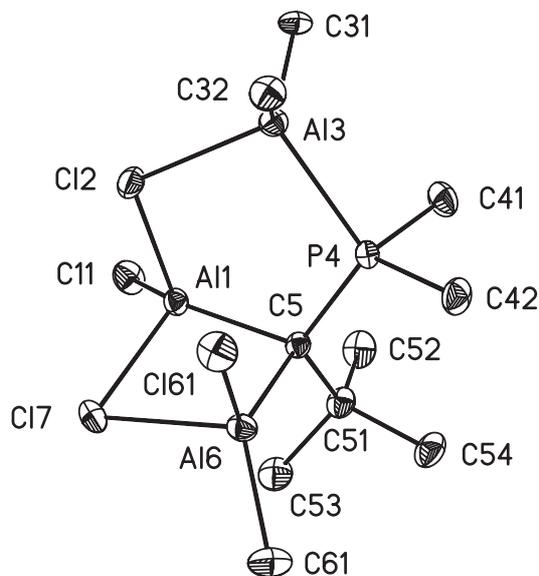
Research in our group as well as that of *Regitz et al.* has involved the reaction of alkyldynephosphines with element(III) halogenides and organylenes to form so-called spirocyclic trimer complexes or phosphorus-carbon-aluminium oligocycles. As a continuation of this work this dissertation examines the until now unknown reactivity of 2,2-dimethylpropylidynephosphine with organylenes of trivalent aluminium and reports the results of these investigations. Further to the experimental work, the bonding behavior of the isolated complexes was more closely examined with the aid of quantum mechanical methods.

When 2,2-dimethylpropylidynephosphine (**I**) and slightly more than three equivalents of dimethylaluminium chloride in n-hexane was allowed to warm from $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to room temperature, compound **1** precipitated out as a colorless powder in 83 % yield (eq. 18).



After solution of the crystal structure ($P2_1/c$; $Z = 4$; $wR_2 = 0.1124$) of a crystal obtained from a toluene solution and in agreement with the natural bond orbital (NBO) analysis, the product was confirmed as **1**, (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-butyl-6-chloro-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]heptane, as a 1:1 adduct of 1,1-bis[chloro(methyl)alanyl]-2,2-dimethylpropyldimethylphosphine and chlorodimethylalane. This result shows the $\text{P}\equiv\text{C}$ unit of 2,2-dimethylpropylidynephosphine inserts into the Al-C bond, whereas the Al-Cl bond remains unperturbed.

The molecule consists of two fused four- and five-membered rings which each contain two chlorine bridged aluminium atoms. Consequently **1** consists remarkably of two Al-Cl-Al units in heterocycles of different size within the same molecule. The five-membered ring is in the *envelope* conformation with torsion angles of 23, -11 , -5 , 21, -29° and an almost right angle Cl2-Al3-P4 (95.82°). That this value is not that



1

expected is shown by the NBO analysis; this produces the deviation of a bond orbital locus from the nucleus bond axis and a NBO-corrected bond angle of 104.7° . Similarly the rather small tetrahedron angles of the four-membered ring deviate, as can be seen by the following comparison: Al1-C5-Al6 91.62 (XRD) vs. 106.8 (NBO); C5-Al6-C17 91.67 vs. 107.7 ; Al6-C17-Al1 76.45 vs. 111.3 ; C17-Al1-C5 95.45 vs. 109.7° .

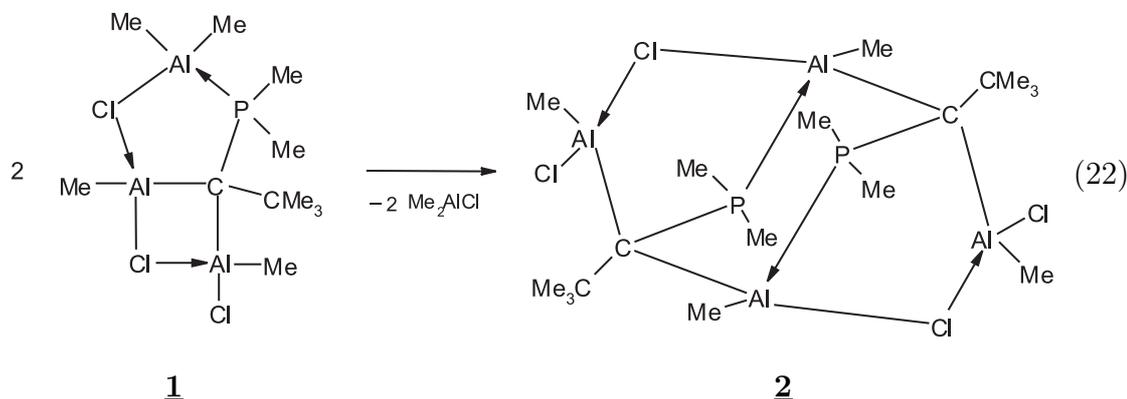
In view of the often substantial differences between the experimentally determined and the NBO-corrected values, the interatomic distances can only be ascribed to be of bonding length. More exact specification of the length of a so-called “bent” bond is not possible here; it would however exhibit a larger value in comparison to the internuclear distance. This correction should also be taken into consideration when regarding the lengths of the endocyclic Al1-C5 and exocyclic Al3-C31 bonds (199.3 and 199.2 pm, respectively). Through the widening of the angle C17-Al1-C5 to 109.7° , the endocyclic bond Al1-C5 would become longer than its value of 199.3 pm. Electronic effects could also be responsible for bond lengths that are larger than expected. The exocyclic bonds to the methyl substituents P4-C41 and P4-C42 (183.0 and 182.7 pm, respectively) are slightly longer than those of the reported distances in the adduct $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Al}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in the gas state (182.2 pm). From the imposition of a second order perturbation theory analysis of the NBO donor-acceptor interaction energies, it manifests itself as an interaction between the σ molecular orbitals of the bonds C5-Al1 and C5-Al6 and the σ^* orbitals of P4-C42 and P4-C41, respectively. That this results in a lengthening of the bonds involved is not the only difference to be taken from this analysis of the above values; to an even greater extent, consideration of the electronic as well as geometrical effects in the interpretation of crystallographically determined parameters is of critical importance. Electronic effects are in our opinion also responsible for the shortening

of the P4-C5 bond to 180.3 pm. Apparently, the carbon atom C5 is strongly negatively charged by both neighbouring aluminium atoms Al1 and Al6, such that a strong Coulombic attraction leading to an a priori partially positively charged phosphorus atom P4 and therefore a decrease of the distance results.

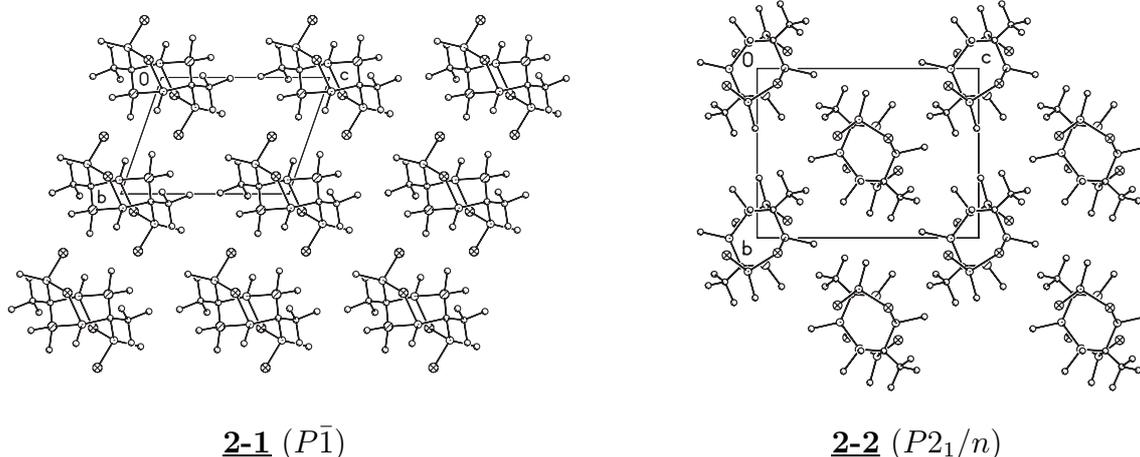
A further quantum mechanical method in the analysis of electron pair distribution in compounds is based on the topographical representation of the electron localization function (ELF). The ELF slice through the plane Al1-Cl7-Al6 of the four-membered ring shows clear maxima on the nuclear bond axes Al1-C11 and Al6-C61; these bright regions can be interpreted as bonds between aluminium and carbon atoms. In contrast the maxima for the bonds C5-Al1 and C5-Al6 are found not on the nuclear bond axes but clearly outside the four-membered ring. This result corresponds with the findings from the NBO analysis of a widening of the bond angle and supports the proposal of a "bent" or banana bond.

The four-membered ring shows, as for the five-membered ring and other such heterocycles a clearly asymmetric Al-Cl-Al bridge. Both aluminium atoms involved, Al1 and Al6, approach each other at a distance of 289.3 pm that is only marginally larger than the sum of the corresponding atomic radii. That here no transannular bonded interaction between both atoms is involved can be understood from the ELF slice through the plane Al1-Cl7-Al6 of the four-membered ring. The atoms Al1 and Al6 connect a dark ELF band that shows a clear increase of the values to the left and right.

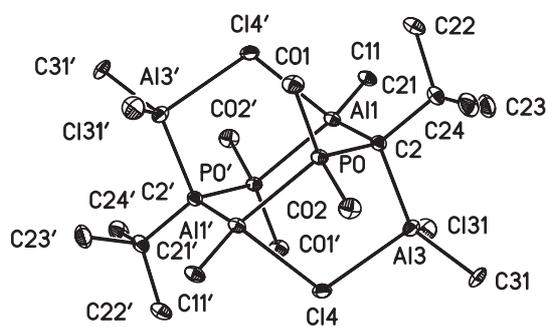
Six-membered heterocycles consisting of two Al-C-P(III) units assembled via an intermolecular Lewis acid-base reaction have been known for several years. Under suitable reaction conditions such a heterocycle can also be obtained from compound **1**. Thermal elimination of one equivalent of dimethylaluminium chloride is followed by dimerization of the resulting molecule via opening of the four-membered Al-Cl-Al-C ring (eq. 22). The formation of compound **2** is similarly a consequence of a Lewis acid-base reaction, with aluminium as electrophile and the electron pair at phosphorus as the nucleophile. This interpretation of the interaction was confirmed by the NBO analysis in as far as 86 % of the bond orbital belonging to P0-Al1' consists of atomic orbitals of the phosphorus atom.



Surprisingly, compound **2** can crystallize under very similar reaction conditions in either space group $P\bar{1}$ or $P2_1/n$; block- and needle-shaped crystals from different experiments were structurally characterized. In the rest of the discussion therefore a pair of values of the form **2-1**($P\bar{1}$)/**2-2**($P2_1/n$) are always given. That both the modifications contain structurally identical molecules means that no conformational polymorphism occurs; the difference is only due to packing. While the molecules in the triclinic modification are solely translationally orientated, in the monoclinic form all transannular carbon-carbon vectors of the six-membered heterocycles are not aligned parallel, but in the sequence along [010] they alter their direction from $c = 0$ to $c = 1/2$.



After the two crystal structure analyses ($P\bar{1}$; $Z = 1$; $wR_2 = 0.0984$, $P2_1/n$; $Z = 2$; $wR_2 = 0.0879$) the compound $(1\alpha,2\beta,3\beta,5\beta,6\alpha,7\alpha)$ -2,6-di-*tert*-butyl-3,7-dichloro-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosponia-1,3,5,7-tetraaluminata-tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decane (**2**) was confirmed as the centrosymmetric dimer of 1,1-bis[chloro(methyl)alanyl]-2,2-dimethylpropyldimethylphosphine.



2

The central six-membered heterocycle built up from two P-C-Al groups (Al1-C2 201.2/201.6, P0-C2 180.3/180.3, P0-Al1' 243.31/243.41 pm; C2-Al1-P0' 120.04/119.30°) is in the chair conformation and is completed by two Al-Cl bridges, so that two further anellated five-membered rings (C2-Al3 201.9/201.9, Al3-Cl4 233.8/233.95, Cl4-Al1' 237.2/238.16 pm) are formed. The bulky *tert*-butyl substituent occupies the equatorial position as expected; this then results in the attachment of the five-membered rings at the axial positions of the atoms C2 and Al1' or C2' and Al1. The torsion angles lead to the assignment of the *envelope* conformation.

As discussed with compound **1**, the angles determined from the crystal structure analysis need in part to be corrected. An NBO analysis of the value of angle Cl4-Al1'-P0 is increased from 85.67/85.76 to 97.3/97.2°; this is an apparent increase of 12°. A similar increase can be seen in the angle Al3-C14-Al1' (106.94/106.94 vs. 124.3/124.1°). These two examples once again illustrate how bond angles determined alone from experimental atomic positions can lead to erroneous results. The results of the crystal structure and NBO analysis regarding hybridization and bond angles also conflict. The aluminium atom Al1' contributes almost entirely two *p* orbitals to the Cl4-Al1' and P0-Al1' bond orbitals (83/83 and 76/76 %, respectively); this should result in a bond angle greater and not smaller than 90°. Only with the correction discussed above an understandable picture is obtained. The *sp*² hybridization of the chlorine atom Cl4 from the NBO analysis leads to a corrected angle of 124.3/124.1°, which correlates better than the experimentally determined value of 106.94/106.94°.

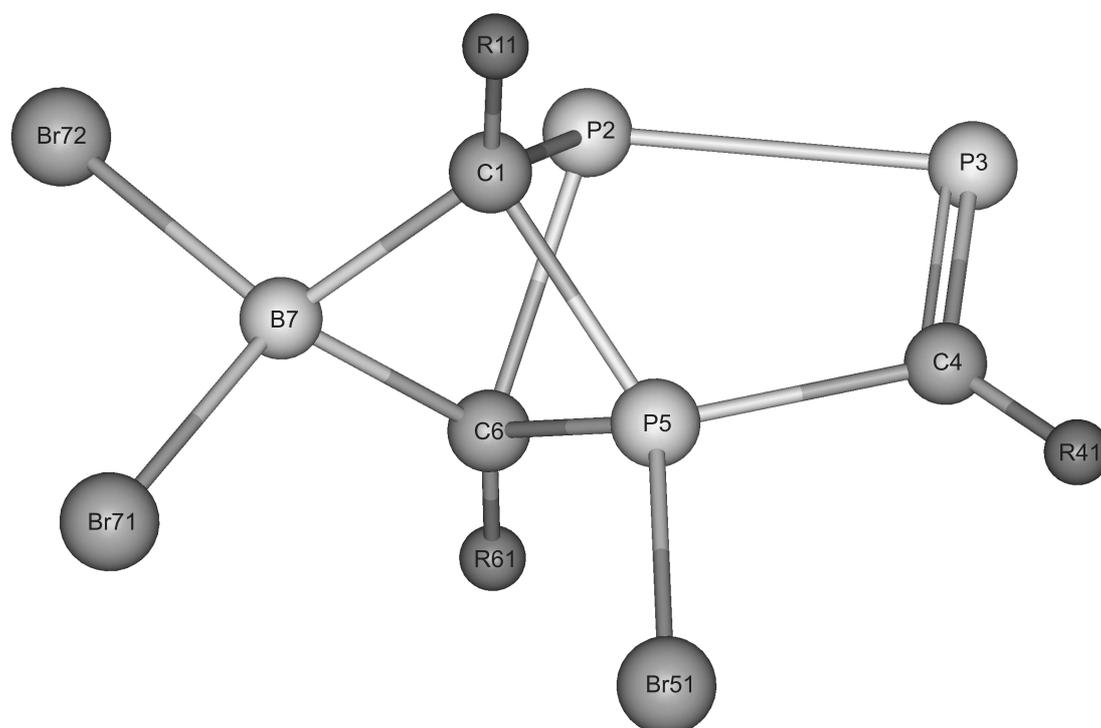
The bond length P0-C2 (180.3/180.3 pm) lies within the range for analogous reported heterocycles, but is shorter than the central P-C distance determined for the adduct (H₃C)₃P·Al(CH₃)₃ in the gas state (182.2 pm). We believe that here also the negative charging on carbon atom C2 from the two neighbouring aluminium atoms Al1 and Al3 is responsible. The length of the exocyclic P-C bonds at 182.2/182.5 and 183.7/183.9 pm is explainable as for compound **1**. Interaction between the σ -molecular orbitals of the endocyclic Al-C and the σ^* orbitals of the exocyclic P-C bonds is here also responsible. In this way the NBO analysis also explains how the endocyclic Al-C distances are lengthened relative to the exocyclic Al-CH₃ bonds.

A slice forming the plane P0-Al1'-P0'-Al1 through the central six-membered heterocycle shows that the ELF maximum assigned to bond P0-Al1' is clearly shifted in the direction of the phosphorus atom. This finding supports the prediction of the NBO analysis that the phosphorus atom functions as electron donor. In order to better understand the Al-Cl-Al bridge of the five-membered heterocycle of compound **2**, dimeric methylaluminium dichloride was chosen as a standard for the topographical description for the ELF. Very clear contours in both chloroalanes vindicate without doubt the choice of a chloro-bridged five-membered ring.

Parallel to the experimental and theoretical work on heterocycles from the reaction of 2,2-dimethylpropylidynephosphine with dimethylaluminium chloride, other noteworthy compounds from our group were investigated using quantum chemical methods.

5,7,7-tribromo-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hepta-3-ene-5-ium-7-uide (**3**), synthesized from (*E*)-bromo[1-(dibromoboryl-2,2-dimethyl)propylidene]phosphine and 2,2-dimethylpropylidynephosphine in mole ratio 2:3 contains, as evidenced by a crystal structure analysis, a boron (B7) and a phosphorus (P5) atom each with coordination number 4. A ball and stick model of the molecule (with R11, R41 and R61 representing the *tert*-butyl groups) is given below.

The existence of a boranate anion and a phosphonium cation results inevitably in the formation of a betaine structure. In view of the relatively short transannular distance between the phosphorus atoms P2 and P5, an electronic interaction by shift of positive charge to phosphorus atom P2 cannot be fully discounted. This gives rise to the question of whether a formulation with a pentavalent phosphorus is applicable.

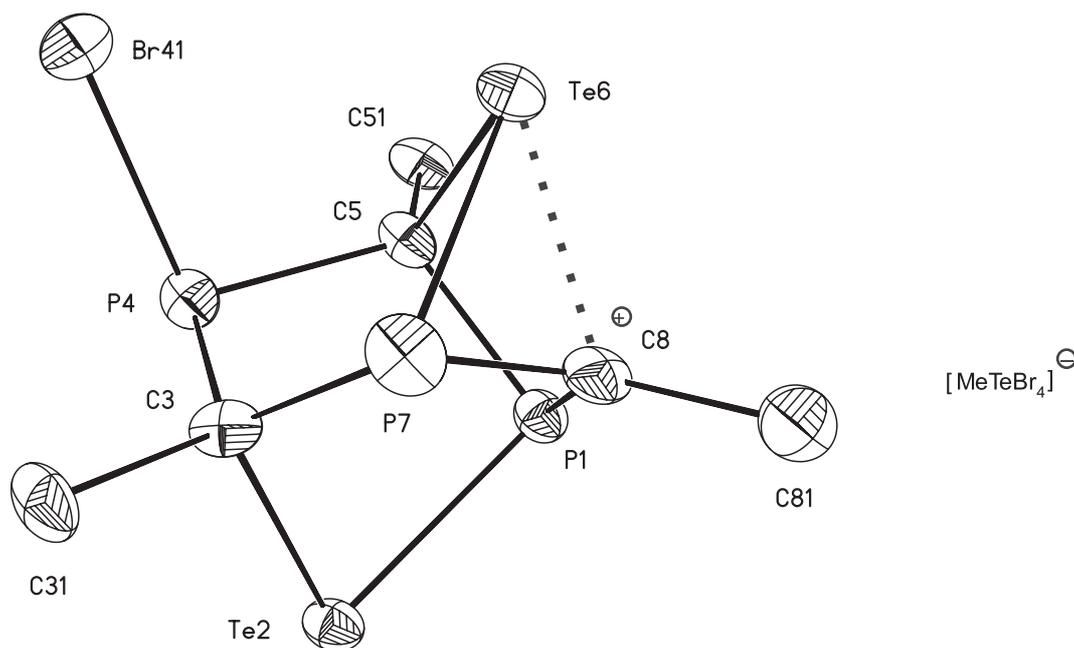


3

As further clarification of this question and analysis of the underlying bonding situation, a geometry optimization at the MP2 level was carried out. The resulting bonding relationship results already from 5,7,7-tribromo-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hepta-3-ene-5-ium-7-uide with the subsequent natural bonding orbital (NBO) analysis; no requirement of interaction between the atoms P2 and P5 is observed. The topographic representation from the electron localization function (ELF) also agrees with this result. A line drawn between the phosphorus atoms P2 and P5 is crossed perpendicularly by a dark ELF band, so that from the associated relatively

low value a bond between the two atoms can be discounted at this point. With respect to the electronic proportions at atom P5, attention is drawn to significant occupation (13 %, 0.26 electrons) of the σ^* orbital of the P5-Br51 bond pointing into the heterocycle; this stems from the interaction between this previously unoccupied acceptor orbital and the occupied donor orbitals of the bonds P2-C1, P2-P3 and P2-C6 extending from the opposing phosphorus atom P2. This also explains satisfactorily the observed lengthening of the P-C distances from the respective standard values. Similarly the natural population analysis (NPA) contained in the NBO analysis shows a partial charge of +1.6 and -0.2 electrons for the atoms P5 and Br51 and, as comparison, for the phosphorus atoms P2 and P3 a charge of only +0.7 and +0.5 electrons, respectively. These values also clearly show that fourfold coordination of the phosphorus atom occurs; here the positive charge of the betaine **3** is localized.

From the reaction of tribromomethyltellorane(IV) with *tert*-butyl- λ^3 -phosphaalkyne, Merz from our group could isolate, aside from the major product 1,2-dibromo-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-dihydro-1,2-diphosphete, the ionic compound **4** in only very small quantities. On the basis of the crystal structure analysis which was at the time falsely interpreted, the $(3\beta,5\alpha)$ -4-bromo-3,5,8-tri-*tert*-butyl-1,4,7-triphospha-2,6-ditelluratri-cyclo[3.3.0.0^{3,7}]octane-8-ium cation formed from the reaction was described as an oligocyclic carbenium cation.

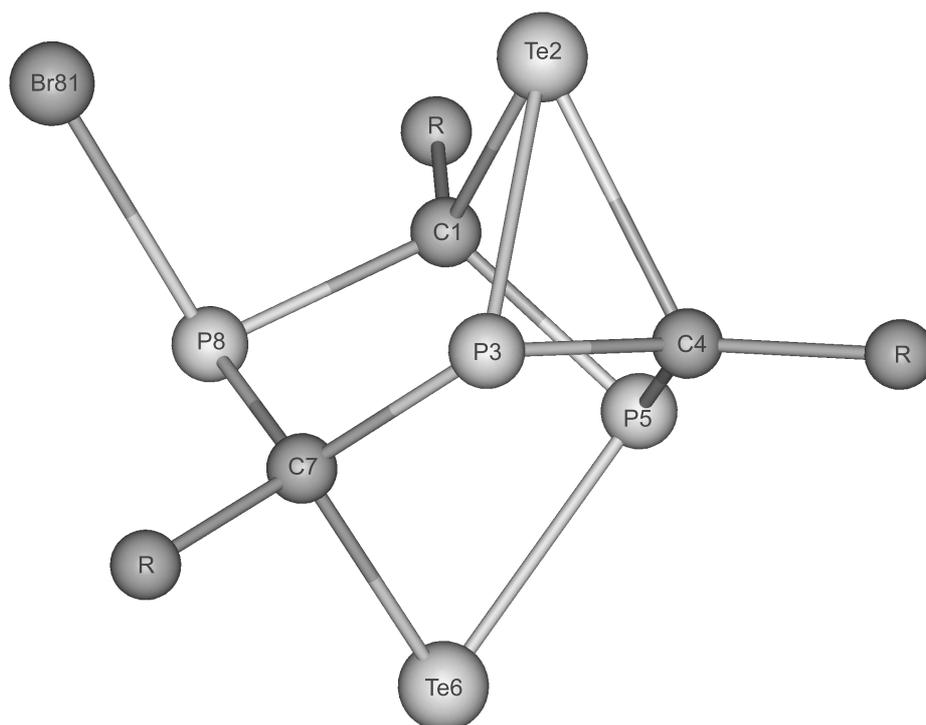


4

The original name was based on the fact that the carbon atom C8 has a sum of angles of 357° and lies only 19 pm above the plane of P1-P7-C81. This results in an almost planar environment typical for a carbenium cation. However, after renewed examination of the structure parameters an electronic interaction of the “cationic” carbon atom C8 with the tellurium atom Te6 could not be discounted, as this distance is only 5 pm longer than the other two tellurium-carbon distances Te6-C5 and Te2-C3.

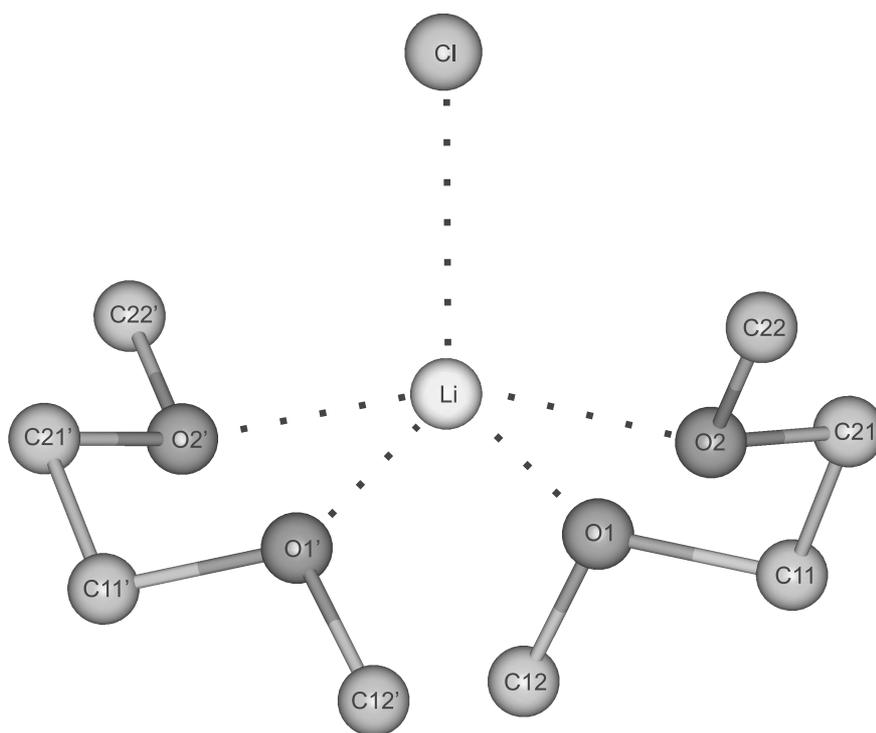
After NBO analysis the carbon atom C8 was found to be not threefold, rather fourfold coordinated, although sp^2 hybridized; attachment of the fourth bond C8-Te6 uses the available p orbital. Therefore the structure assumes the form not of a carbenium but of a telluronium cation, that is described as a $(1\alpha, 4\alpha, 7\beta)$ -8-bromo-1,4,7-tri-*tert*-butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditelluratetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]octane-2-ium cation.

In line with the resulting renumbering the contact C8··Te6 is now the bond C4-Te2 (see the ball and stick model below). This result is also reflected in the partial charges, with +1.0 and -1.0 electrons for the triply bonded tellurium (Te2) and fourfold bonded carbon atom (C4), respectively obtained from a natural population analysis (NPA). As conformation of this, comparison values of +0.5 and twice -1.1 electrons for the atoms Te6 and C1 and C7, respectively were obtained by this technique. Notably, a deviation of the bond orbital locus from the nucleus bond axis is observed for the bonds Te2-C1, Te2-C4 and Te2-P3 leading from the tellurium atom T2. This gives rise to “bent” or so-called banana bonds.



The topographical depiction of the electron localization function (ELF) as a slice through the plane C1-Te2-C4 indicates bright white regions on the nuclear bond axes Te2-C1, Te2-C4, C1-P5 and C4-P5 that, with ELF values of more than 0.75, are interpreted as bonds between the respective atom pairs. As an exact analysis of four characteristic centres for these regions shows, only the distances C1-P5 and C4-P5 of these lie near to the nuclear bond axes, whereas Te2-C1 and Te2-C4 lie clearly outside. This deviation correlates with the “bent” bond interpretation from the NBO analysis.

In the analogous series of bis(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithium halogenides (dme)₂Li-X and -pnicogenanides (dme)₂Li-EH₂, the relatively *trans* axial bonds from oxygen atoms of the two 1,2-dimethoxyethane ligands to the trigonal bipyramidal-coordinated lithium cation are clearly longer than those of the equatorial. The difference is substantially smaller for the halides (2.5, 3.4 and 4.5 pm for chloride, bromide and iodide, respectively) as for the phosphanide and arsenide, at 9.8 and 9.9 pm, respectively. Up till now, it was believed that in this series of increasing values the difference in hardness of the respective anions was directly indicated. With the help of quantum mechanical calculations the chloride example is examined to establish whether, beside electrostatic and steric effects, interactions between bonding orbitals are involved in this as yet unexplained phenomenon.



Following a NBO analysis, compound **5** contains a chloride ion and two 1,2-dimethoxyethane molecules that do not form bond orbitals with the lithium cation. Therefore a neutral complex with strong ionic character must be assumed. This result is reflected in the distribution of partial charge, with values from a natural population analysis (NPA) of +0.9 electrons for lithium and -0.9 electrons for chloride. The oxygen atoms of the 1,2-dimethoxyethane molecules likewise exhibit significant partial charge of -0.8 electrons and thereby make possible coordinative contact to the cation. A second order perturbation theory analysis of the NBO donor-acceptor interaction energies gives further information about the nature of these contacts. All four oxygen atoms interact via one of their two sp^2 hybridized electron pairs with the $2s$ orbital of the lithium cation. Likewise the participation of this orbital gives rise to interaction with an electron pair of the chloride. The respective orbital is composed of 60 % of the $3s$ and 40 % of one of the three $3p$ atomic orbitals of the chloride. In our opinion the intermixing of a $3p$ atomic orbital serves to form a preferential direction to the a priori spherically symmetrical $3s$ atomic orbital and thereby strengthens the interaction with the lithium cation.

The ELF slice through the plane Li-Cl-O2 shows clearly an almost spherically symmetric shell around the lithium atom in which the ELF values rapidly increase from the edge to the centre. In contrast however the a priori spherically symmetrical shell around the chlorine atom is weakly deformed. This deformation is in agreement with the result of the natural population analysis where the strongly anionic character also derives from the intermixing of the $3p$ atomic orbital. The ELF slice also verifies the results from the NBO analysis with respect to the bonding situation. A dark band with values near zero stretches not only between the chloride anion and the lithium cation but also between the lithium cation and the oxygen atom O2 of the 1,2-dimethoxyethane molecule, so that in both cases an effective interaction can not be assumed. The neutral ligand coordinates only electrostatically with the lithium cation and therefore contributes to the lowering of the energy of the system.

Therefore the lengthening of the axial distances Li-O2 and Li-O2' in contrast to the equatorial (Li-O1 and Li-O1') is not due to the involvement of interactions of bond orbitals but is ascribed solely to electrostatic and steric effects.

A Anhang

A.1 Atomare Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Die Verwendung von atomaren Einheiten („atomic units“, a.u.) wurde bereits 1928 von *Hartree* vorgeschlagen [44], um die in den Gleichungen der Quantenmechanik auftretenden Fundamentalkonstanten zu eliminieren. Durch ihre Eliminierung erreicht man, daß die Übersichtlichkeit der Gleichungen verbessert wird und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen unabhängig werden von Unsicherheiten in den Zahlenwerten für diese Fundamentalkonstanten.

Da seit dem Vorschlag von *Hartree* mehrere verschiedene Systeme atomarer Einheiten eingeführt und verwendet wurden [191], gab die IUPAC Kommission 1978 eine Empfehlung heraus [192]. An die Stelle der vier SI-Einheiten m (Länge), kg (Masse), s (Zeit) und C (Ladung) treten die Ruhemasse des Elektrons m_e , die Elementarladung e , die Plancksche Konstante \hbar und die Dielektrizitätskonstante $4\pi\epsilon_0$:

$$\begin{array}{ll} m_e & = 1 \text{ a.u.} \\ \hbar & = 1 \text{ a.u.} \end{array} \qquad \begin{array}{ll} e & = 1 \text{ a.u.} \\ 4\pi\epsilon_0 & = 1 \text{ a.u.} \end{array}$$

Daneben werden üblicherweise für die atomare Längeneinheit (bohr, a_0) und die atomare Energieeinheit (hartree, E_h) eigene Symbole definiert:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 1 \text{ a.u.}$$

$$E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 1 \text{ a.u.}$$

Mit diesen Definitionen und den Werten für die Fundamentalkonstanten von 1987 [193] ergeben sich die Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren und SI-Einheiten, die in Tabelle A.1 angegeben sind [192].

Tabelle A.1: Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren und SI-Einheiten.

Physikalische Größe	Formelzeichen	atomare Einheit	Wert in SI-Einheiten	
Länge	l	a_0	$5,291772 \cdot 10^{-11}$	m
Masse	m	m_e	$9,109390 \cdot 10^{-31}$	kg
Zeit	t	\hbar/E_h	$2,418884 \cdot 10^{-17}$	s
Impuls	p	\hbar/a_0	$1,992853 \cdot 10^{-24}$	kg·m/s
Energie	E	E_h	$4,359748 \cdot 10^{-18}$	J
Drehimpuls	L	\hbar	$1,054573 \cdot 10^{-34}$	J·s
Ladung	Q	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	C
Elektr. Dipolmoment	μ	ea_0	$8,478358 \cdot 10^{-30}$	C·m

A.2 (1 α ,5 α ,6 α)-5-*tert*-Butyl-6-chlor-1,3,3,4,4,6-hexamethyl-2,7-dichloronia-4-phosphonia-1,3,6-trialuminatabicyclo[3.2.0]-heptan (1)

Tabelle A.2: Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung. Vierkreisdiffraktometer P3 der Firma Siemens Analytics, Madison (USA); Mo-K α -Strahlung mit Graphitmonochromator; Wyckoff-Abtastung^a mit einer Breite von 1,6° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 4° und 29°/min; Kontrolle von Intensitäten und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Lösung (SHELXTL PLUS [110]) und Verfeinerung (SHELXL-97 [108]) der Struktur unter Anwendung direkter Methoden; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktorkurven der neutralen Atome C, Al, P und Cl nach *Cromer* und *Mann* [194], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [195]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$.

Kristallgestalt	farbloser Würfel
ungefähre Abmessung (mm)	0,4 x 0,4 x 0,4
Meßbereich und -temperatur	5° < 2 Θ < 60°; -100±3 °C
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-12 ≤ h ≤ 12 -38 ≤ k ≤ 34 -9 ≤ l ≤ 12
gemessene Reflexe	7084
symmetrieunabhängige Reflexe ^b	5784(n)
beobachtete Reflexe ^b	4230
I > 2 σ (I)	
Zahl der verfeinerten Parameter	249(p)
Gütefaktoren	
wR ₂ ^c und R ₁ ^d (alle Daten)	wR ₂ = 0,1244; R ₁ = 0,0696
wR ₂ ^c und R ₁ ^d (beobachtete Reflexe)	wR ₂ = 0,1124; R ₁ = 0,0451
Goodness of Fit S ^e	1,030
Wichtungsschema	w = [$\sigma^2(F_o^2) + (0,0548P)^2 + 1,0981P$] ⁻¹ mit P = [2F _c ² + Max(F _o ² , 0)]/3
maximale und minimale Restelektronendichte	0,66 und -0,73·10 ⁻³⁰ e·m ⁻³

^aRegistrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer.

^bReflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

$$^c wR_2 = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2}$$

$$^d R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^e S = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)}$$

Tabelle A.3: Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist auf Seite 17 erläutert oder Abb. 2.1 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-23} m²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2k \cdot l \cdot b^*c^* U_{23})]$; der äquivalente isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Bestimmung der Wasserstoff-Parameter wird im Text (S. 15) erläutert.

Atom	x/a·10 ⁴	y/b·10 ⁴	z/c·10 ⁴	U_{eq}		
Al1	7850,7(8)	1723,7(3)	7210,1(9)	263(2)		
Cl2	6061,0(7)	2028,0(3)	5077,2(8)	390(2)		
Al3	3654,5(8)	1751,2(3)	5480,5(9)	273(2)		
P4	4772,5(7)	1190,6(2)	7647,1(7)	242(1)		
C5	6890(3)	1144,3(8)	8038(3)	234(4)		
Al6	7463,6(9)	694,9(3)	6358,8(9)	287(2)		
Cl7	9323,5(7)	1273,2(3)	5828,4(8)	362(2)		
C11	9042(3)	2282(1)	8231(4)	423(6)		
C31	2917(3)	2338,1(9)	6485(3)	299(5)		
C32	2399(3)	1471(1)	3529(3)	361(6)		
C41	4016(4)	1436(1)	9304(4)	410(6)		
C42	3783(4)	594(1)	7382(4)	386(6)		
C51	7840(3)	1009(1)	9787(3)	323(5)		
C52	7740(4)	1403(1)	11033(3)	441(7)		
C53	9609(3)	956(1)	9809(4)	420(6)		
C54	7275(4)	514(1)	10355(4)	434(7)		
Cl61	5729,9(9)	704,8(3)	4147,5(8)	447(2)		
C61	8479(5)	56(1)	6696(5)	482(8)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al1	223(3)	284(3)	284(3)	15(3)	65(3)	-30(3)
Cl2	270(3)	431(3)	454(4)	209(3)	53(3)	-34(2)
Al3	228(3)	273(3)	299(4)	10(3)	22(3)	-15(3)
P4	238(3)	260(3)	242(3)	6(2)	88(2)	-23(2)
C5	235(10)	264(10)	197(9)	21(8)	36(8)	-3(8)
Al6	293(3)	293(4)	279(4)	-20(3)	70(3)	37(3)
Cl7	288(3)	455(4)	383(3)	-10(3)	159(2)	-1(2)
C11	348(13)	399(15)	529(17)	-95(13)	117(12)	-101(11)
C31	279(11)	231(10)	367(13)	-25(9)	30(10)	72(9)
C32	328(13)	400(15)	322(13)	-11(11)	7(11)	-22(11)
C41	413(15)	514(17)	360(14)	-22(13)	206(12)	13(13)
C42	362(14)	330(14)	463(16)	28(12)	89(12)	-123(11)
C51	340(12)	381(13)	220(10)	53(10)	9(9)	-15(10)
C52	504(18)	545(19)	247(13)	-40(13)	31(12)	-74(15)
C53	348(13)	530(18)	323(14)	63(13)	-44(11)	4(13)
C54	494(17)	453(16)	331(14)	161(13)	46(12)	-6(13)
Cl61	481(4)	512(4)	331(3)	-70(3)	58(3)	-3(3)
C61	486(18)	350(16)	583(20)	-38(15)	65(16)	120(14)

Atom	$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	U
H111	834,6	250,1	865,6	63,4
H112	948,7	246,1	744,8	63,4
H113	989,7	216,8	910,4	63,4
H311	256,8	259,2	567,3	44,9
H312	378,4	246,6	732,1	44,9
H313	203,7	224,5	695,5	44,9
H321	158,1(6)	165,1(2)	299,6(6)	105(2)
H322	200,4(4)	114,4(1)	366,6(5)	61(1)
H323	296,5(5)	141,2(2)	282,9(5)	80(1)
H411	421,8(4)	121,3(1)	1016,1(4)	43,0(9)
H412	285,2(4)	144,5(1)	893,3(4)	41,0(8)
H413	438,1(4)	173,2(1)	970,2(4)	51(1)
H421	402,1(5)	42,3(1)	655,1(5)	67(1)
H422	265,6(4)	65,6(1)	707,2(4)	41,2(8)
H423	411,9(5)	37,6(2)	819,0(5)	76(1)
H521	851,7(4)	132,6(1)	1208,1(4)	53(1)
H522	669,2(4)	139,7(1)	1115,6(4)	42,7(9)
H523	791,4(5)	166,9(1)	1065,2(5)	65(1)
H531	1002,9(4)	127,6(1)	956,2(4)	35,8(8)
H532	981,3(4)	69,5(1)	913,4(4)	51(1)
H533	1015,0(4)	88,2(1)	1087,0(5)	59(1)
H541	785,4(5)	38,9(1)	1136,8(5)	65(1)
H542	730,2(4)	21,0(1)	954,7(4)	38,9(8)
H543	614,9(4)	51,7(1)	1038,6(4)	38,8(8)
H611	938,5(6)	4,2(2)	738,6(7)	102(2)
H612	880,0(5)	-2,1(2)	591,0(5)	73(1)
H613	783,2(5)	-16,7(2)	686,9(5)	78(1)

Tabelle A.4: Kartesische Koordinaten (pm) von Verbindung 1 für die ab-initio SCF-Rechnung. Die Numerierung der Atome ist Abb. 2.1 auf Seite 18 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
Al1	-43,6846	-12,3410	169,4732
Cl2	165,7873	-100,8219	173,4894
Al3	275,2467	8,9870	-0,4384
P4	75,6227	111,4673	-94,3877
C5	-76,8990	59,4315	-13,4396
Al6	-127,3560	-125,7210	-83,2245
Cl7	-159,9620	-207,7528	137,6281
C11	-76,0229	57,1786	347,0291
C31	371,2420	152,9789	98,1558
C32	371,2568	-118,4666	-110,3384
C41	112,4727	290,1446	-80,3570
C42	70,5474	93,8501	-276,1483
C51	-200,8273	158,3592	-13,1215
C52	-242,0574	198,3798	-157,0845
C53	-322,1111	89,1355	53,0328
C54	-176,6530	286,6508	67,4828
Cl61	43,1281	-239,5341	-145,0722
C61	-282,6885	-173,5317	-189,3209

Atom	x	y	z
H111	-8,1057	138,8257	366,6479
H112	-60,2130	-21,0818	419,7571
H113	-177,8184	92,6119	353,8262
H311	454,8490	110,3990	151,6437
H312	303,7200	199,7876	168,2520
H313	407,2119	226,8092	28,0185
H321	478,7094	-120,7371	-99,7141
H322	349,3578	-109,8648	-215,7445
H323	339,5994	-219,9434	-91,2490
H411	39,3388	347,4039	-135,4630
H412	205,9580	306,4412	-131,9205
H413	116,9890	332,5079	18,8841
H421	52,2512	-8,5635	-305,1430
H422	168,9442	117,7314	-313,7215
H423	-12,9688	142,2109	-324,6274
H521	-331,2229	258,3966	-167,6411
H522	-261,3234	114,2422	-221,9986
H523	-163,2800	248,7005	-211,1761
H531	-300,1696	69,2455	156,8933
H532	-354,4924	1,4115	-1,0054
H533	-404,0244	159,5190	53,6954
H541	-269,1127	341,3640	78,5190
H542	-103,9028	343,9131	11,8745
H543	-134,0066	256,8728	162,1321
H611	-379,4066	-147,7602	-148,7583
H612	-296,0290	-280,6994	-188,2298
H613	-271,6375	-140,5940	-291,5811

A.3 (1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]-decan (2-1)

Tabelle A.5: Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung. Vierkreisdiffraktometer P3 der Firma Siemens Analytics, Madison (USA); Mo-K α -Strahlung mit Graphitmonochromator; Wyckoff-Abtastung^a mit einer Breite von 1,4° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 2° und 29°/min; Kontrolle von Intensitäten und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Lösung (SHELXTL PLUS [110]) und Verfeinerung (SHELXL-97 [108]) der Struktur unter Anwendung direkter Methoden; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktorkurven der neutralen Atome C, Al, P und Cl nach *Cromer* und *Mann* [194], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [195]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$.

Kristallgestalt	farbloser Quader
ungefähre Abmessung (mm)	0,5 x 0,3 x 0,3
Meßbereich und -temperatur	4° < 2 Θ < 60°; -100±3 °C
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-1 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 11 -15 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	4768
symmetrieunabhängige Reflexe ^b	4205(n)
beobachtete Reflexe ^b	3942
I > 2 σ (I)	
Zahl der verfeinerten Parameter	189(p)
Gütefaktoren	
wR ₂ ^c und R ₁ ^d (alle Daten)	wR ₂ = 0,1001; R ₁ = 0,0355
wR ₂ ^c und R ₁ ^d (beobachtete Reflexe)	wR ₂ = 0,0984; R ₁ = 0,0336
Goodness of Fit S ^e	1,096
Wichtungsschema	w = [$\sigma^2(F_o^2) + (0,0575P)^2 + 0,3425P$] ⁻¹ mit P = [2F _c ² + Max(F _o ² , 0)]/3
maximale und minimale Restelektronendichte	0,81 und -0,44·10 ⁻³⁰ e·m ⁻³

^aRegistrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer.

^bReflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

$$^c wR_2 = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2}$$

$$^d R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^e S = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)}$$

Tabelle A.6: Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist auf Seite 35 erläutert oder Abb. 2.3 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-23} m²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2k \cdot l \cdot b^*c^* U_{23})]$; der äquivalente isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Bestimmung der Wasserstoff-Parameter ist im Text (S. 30) erläutert.

Atom	x/a·10 ⁴	y/b·10 ⁴	z/c·10 ⁴	U_{eq}
P0	10467,2(4)	1383,7(4)	-1334,3(3)	176,4(9)
Al1	7567,2(5)	-1207,6(5)	-393,0(4)	188(1)
C2	8336(2)	-661(2)	-1950(1)	183(2)
Al3	8881,2(6)	-2566,8(6)	-2618,8(4)	223(1)
Cl4	11662,5(4)	-1509,9(4)	-1132,2(3)	237,3(9)
C01	10347(2)	3388(2)	-1030(2)	263(3)
C02	11738(2)	1713(2)	-2518(2)	282(3)
C11	5101(2)	-2833(2)	-429(2)	221(3)
C21	6769(2)	-820(2)	-3030(2)	252(3)
C22	5895(2)	162(2)	-2418(2)	300(3)
C23	5300(2)	-2774(3)	-3707(2)	358(4)
C24	7405(3)	-89(3)	-4109(2)	358(4)
Cl31	7185,8(6)	-4926,1(5)	-2209,4(5)	351(1)
C31	9310(2)	-3110(2)	-4346(1)	279(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P0	182(2)	172(2)	203(2)	82(1)	68(1)	100(1)
Al1	153(2)	202(2)	227(2)	90(2)	65(1)	95(2)
C2	178(5)	179(5)	194(6)	62(4)	40(4)	98(5)
Al3	269(2)	198(2)	214(2)	48(2)	80(2)	135(2)
Cl4	236(2)	240(2)	292(2)	76(1)	96(1)	165(1)
C01	284(7)	200(6)	349(8)	128(6)	99(6)	142(6)
C02	293(7)	324(8)	292(7)	159(6)	153(6)	162(6)
C11	128(5)	215(6)	326(7)	125(5)	76(5)	77(5)
C21	232(6)	291(7)	232(6)	98(5)	24(5)	145(6)
C22	254(7)	350(8)	369(8)	163(7)	65(6)	202(6)
C23	289(8)	319(8)	313(8)	31(7)	-53(6)	116(7)
C24	386(9)	496(10)	246(7)	183(7)	71(6)	253(8)
Cl31	337(2)	229(2)	443(2)	124(2)	91(2)	115(2)
C31	368(8)	267(7)	187(6)	-6(5)	122(6)	173(6)

Atom	$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	U
H011	965,2(3)	348,2(3)	-39,4(2)	31,1(5)
H012	976,4(3)	341,6(3)	-181,1(2)	36,3(6)
H013	1158,8(4)	437,2(3)	-70,4(3)	42,9(6)
H021	1278,1(3)	287,4(3)	-217,1(2)	41,5(6)
H022	1199,2(4)	89,0(4)	-272,6(3)	53,9(8)
H023	1115,5(4)	182,5(4)	-324,7(3)	54,3(8)
H111	487,1	-404,5	-64,7	33,1
H112	425,2	-277,8	-109,0	33,1
H113	495,6	-248,3	43,2	33,1
H221	666,1(4)	140,9(4)	-198,5(3)	42,7(6)
H222	534,4(3)	-32,7(3)	-179,4(2)	36,1(6)
H223	497,5(4)	6,8(3)	-307,8(3)	43,1(6)
H231	487,3(3)	-340,4(3)	-307,7(2)	38,1(6)
H232	431,7(3)	-292,4(3)	-427,9(2)	38,0(6)
H233	580,5(3)	-338,7(3)	-408,0(2)	38,3(6)
H241	826,4(3)	125,2(3)	-380,2(2)	32,7(5)
H242	802,8(3)	-59,7(3)	-446,9(2)	40,3(6)
H243	634,5(4)	-47,0(4)	-479,7(3)	47,1(7)
H311	822,1	-353,4	-505,1	41,8
H312	962,7	-402,6	-443,1	41,8
H313	1029,1	-203,5	-440,1	41,8

Tabelle A.7: Kartesische Koordinaten (pm) der Modifikation **2-1** für die ab-initio SCF-Rechnung. Die Numerierung der Atome ist Abb. 2.3 auf Seite 36 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
Al1	86,4887	-14,7046	160,0017
C2	210,8417	48,5706	14,9915
Al3	256,3580	-123,8513	-79,6155
Cl4	63,5385	-163,1540	-205,8183
P0	112,1464	143,0213	-102,7097
C11	140,8907	-75,1274	339,9710
C21	341,9829	116,2860	75,3958
C24	426,5307	188,2042	-30,7557
C23	432,0122	8,8377	138,1776
C22	307,3333	218,4879	185,8661
Cl3	252,7694	-288,2180	59,8948
C31	401,7688	-142,2819	-215,4256
C01	90,3950	319,2150	-61,5608
C02	191,6420	159,8190	-267,5069
Al1'	-86,4887	14,7046	-160,0017
C2'	-210,8417	-48,5706	-14,9915
Al3'	-256,3580	123,8513	79,6155
Cl4'	-63,5385	163,1540	205,8183
P0'	-112,1464	-143,0213	102,7097
C11'	-140,8907	75,1274	-339,9710
C21'	-341,9829	-116,2860	-75,3958
C24'	-426,5307	-188,2042	30,7557
C23'	-432,0122	-8,8377	-138,1776
C22'	-307,3333	-218,4879	-185,8661
Cl3'	-252,7694	288,2180	-59,8948
C31'	-401,7688	142,2819	215,4256
C01'	-90,3950	-319,2150	61,5608
C02'	-191,6420	-159,8190	267,5069
H011	45,7807	335,9034	35,3657
H012	186,3579	368,7465	-59,8382
H013	29,8316	360,4145	-140,9200
H021	132,7195	226,9326	-328,2369
H022	206,5346	63,6811	-314,4216
H023	283,0639	217,0059	-261,5181

Atom	x	y	z
H111	166,0101	-180,1112	336,6239
H112	226,9555	-18,5381	372,4501
H113	59,4717	-59,7744	409,2373
H221	246,6057	302,5896	155,8113
H222	257,2456	172,5280	269,7891
H223	397,2576	264,2305	224,3869
H231	379,5864	-54,3301	208,3567
H232	517,5451	50,2366	189,5015
H233	457,1726	-63,8549	62,3604
H241	379,7767	275,7394	-73,3564
H242	447,1258	122,5426	-113,9956
H243	521,3634	210,7515	15,7314
H311	497,2307	-122,7747	-168,8358
H312	401,0894	-242,5689	-255,4950
H313	385,5782	-71,4676	-295,3448
H011'	-45,7807	-335,9034	-35,3657
H012'	-186,3579	-368,7465	59,8382
H013'	-29,8316	-360,4145	140,9200
H021'	-132,7195	-226,9326	328,2369
H022'	-206,5346	-63,6811	314,4216
H023'	-283,0639	-217,0059	261,5181
H111'	-166,0101	180,1112	-336,6239
H112'	-226,9555	18,5381	-372,4501
H113'	-59,4717	59,7744	-409,2373
H221'	-246,6057	-302,5896	-155,8113
H222'	-257,2456	-172,5280	-269,7891
H223'	-397,2576	-264,2305	-224,3869
H231'	-379,5864	54,3301	-208,3567
H232'	-517,5451	-50,2366	-189,5015
H233'	-457,1726	63,8549	-62,3604
H241'	-379,7767	-275,7394	73,3564
H242'	-447,1258	-122,5426	113,9956
H243'	-521,3634	-210,7515	-15,7314
H311'	-497,2307	122,7747	168,8358
H312'	-401,0894	242,5689	255,4950
H313'	-385,5782	71,4676	295,3448

A.4 (1 α ,2 β ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Di-*tert*-butyl-3,7-dichlor-1,3,5,7,9,9,10,10-octamethyl-4,8-dichloronia-9,10-diphosphonia-1,3,5,7-tetraaluminatatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]-decan (2-2)

Tabelle A.8: Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung. Vierkreisdiffraktometer P3 der Firma Siemens Analytics, Madison (USA); Mo-K α -Strahlung mit Graphitmonochromator; Wyckoff-Abtastung^a mit einer Breite von 1,4° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 4° und 29°/min; Kontrolle von Intensitäten und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 198 Reflexen; Lösung (SHELXTL PLUS [110]) und Verfeinerung (SHELXL-97 [108]) der Struktur unter Anwendung direkter Methoden; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktorkurven der neutralen Atome C, Al, P und Cl nach *Cromer* und *Mann* [194], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [195]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$.

Kristallgestalt	farbloses Stäbchen
ungefähre Abmessung (mm)	0,8 x 0,6 x 0,2
Meßbereich und -temperatur	5° < 2 Θ < 60°; -100±3 °C
gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 0 -20 ≤ l ≤ 20
gemessene Reflexe	4393
symmetrieunabhängige Reflexe ^b	4147(n)
beobachtete Reflexe ^b	3685
I > 2 σ (I)	
Zahl der verfeinerten Parameter	189(p)
Gütefaktoren	
wR ₂ ^c und R ₁ ^d (alle Daten)	wR ₂ = 0,0928; R ₁ = 0,0385
wR ₂ ^c und R ₁ ^d (beobachtete Reflexe)	wR ₂ = 0,0879; R ₁ = 0,0327
Goodness of Fit S ^e	1,132
Wichtungsschema	w = [$\sigma^2(F_o^2) + (0,0512P)^2 + 0,4092P$] ⁻¹ mit P = [2F _c ² + Max(F _o ² , 0)]/3
maximale und minimale Restelektronendichte	0,58 und -0,35·10 ⁻³⁰ e·m ⁻³

^aRegistrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer.

^bReflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

$$^c wR_2 = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2}$$

$$^d R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^e S = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)}$$

Tabelle A.9: Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome ist auf Seite 35 erläutert oder Abb. 2.3 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-23} m²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2} U_{11} + \dots + 2k \cdot l \cdot b^*c^* U_{23})]$; der äquivalente isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Bestimmung der Wasserstoff-Parameter ist im Text (S. 33) erläutert.

Atom	x/a·10 ⁴	y/b·10 ⁴	z/c·10 ⁴	U_{eq}
P0	3891,8(4)	1578,2(3)	364,7(2)	179,7(9)
Al1	4979,9(5)	24,4(4)	-1259,0(3)	188(1)
C2	4875(2)	1669(1)	-719,3(9)	182(2)
Al3	7113,2(5)	1984,1(4)	-413,9(3)	216(1)
Cl4	7442,8(4)	880,0(3)	926,5(2)	225,6(9)
C01	1788(2)	1661(2)	313(1)	257(3)
C02	4265(2)	2868(2)	1104(1)	297(3)
C11	5318(2)	-357(2)	-2555(1)	267(3)
C21	4248(2)	2594(1)	-1456(1)	239(3)
C22	2775(2)	2134(2)	-1932(1)	293(3)
C23	5477(2)	2802(2)	-2199(1)	320(4)
C24	3872(2)	3815(2)	-1046(1)	334(4)
Cl31	8553,0(4)	1023,1(4)	-1371,4(3)	292(1)
C31	7984(2)	3534(2)	-92(1)	322(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P0	184(2)	178(2)	177(2)	-10(1)	-5(1)	24(1)
Al1	216(2)	201(2)	147(2)	-8(1)	-23(2)	19(2)
C2	183(6)	179(6)	185(6)	15(5)	-18(4)	17(5)
Al3	190(2)	212(2)	246(2)	-4(2)	-14(2)	-28(2)
Cl4	199(2)	269(2)	208(2)	-12(1)	-49(1)	-22(1)
C01	197(6)	282(7)	291(7)	13(6)	20(5)	58(5)
C02	364(9)	236(7)	290(8)	-84(6)	-5(7)	32(6)
C11	311(7)	319(8)	170(6)	-32(5)	-14(5)	-2(6)
C21	245(7)	230(7)	241(7)	74(5)	-11(5)	36(5)
C22	258(7)	349(8)	271(7)	88(6)	-58(6)	47(6)
C23	309(8)	351(9)	300(8)	136(7)	32(6)	22(7)
C24	378(9)	221(7)	404(9)	75(7)	8(7)	63(7)
Cl31	247(2)	353(2)	277(2)	-10(1)	26(1)	18(1)
C31	324(8)	233(7)	409(9)	-33(6)	-9(7)	-84(6)

Atom	$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	U
H011	139,6(2)	107,6(2)	-6,6(1)	25,4(5)
H012	142,8(3)	243,9(2)	10,7(2)	47,2(7)
H013	146,7(3)	156,8(2)	95,9(2)	36,3(6)
H021	373,1(3)	273,2(2)	161,6(2)	31,7(5)
H022	531,5(3)	297,6(2)	123,7(2)	49,6(7)
H023	385,7(3)	357,2(3)	86,9(2)	53,5(7)
H111	635,1	-9,4	-273,8	40,0
H112	454,0	4,9	-292,8	40,0
H113	523,0	-121,6	-264,4	40,0
H221	196,9(2)	203,8(2)	-153,5(1)	25,9(5)
H222	299,4(3)	141,7(2)	-229,6(2)	39,6(6)
H223	238,9(3)	270,7(2)	-238,7(2)	36,2(6)
H231	581,3(3)	202,5(2)	-249,7(2)	44,7(7)
H232	513,5(3)	334,6(2)	-267,2(2)	37,4(6)
H233	634,1(3)	315,3(2)	-196,7(2)	35,9(6)
H241	303,1(2)	384,3(2)	-64,9(1)	24,7(5)
H242	473,2(3)	412,2(2)	-78,7(2)	40,4(6)
H243	367,6(3)	434,8(3)	-155,0(2)	70,8(9)
H311	789,0	407,3	-61,5	48,3
H312	907,6	344,0	6,9	48,3
H313	742,1	386,2	43,1	48,3

Tabelle A.10: Kartesische Koordinaten (pm) der Modifikation **2-2** für die ab-initio SCF-Rechnung. Die Numerierung der Atome ist Abb. 2.3 auf Seite 36 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
Al1	89,1408	20,4051	159,8799
C2	210,0641	-47,3434	13,4610
Al3	254,2413	122,8392	-85,8337
Cl4	59,3073	158,9476	-210,0373
P0	111,0252	-145,6244	-100,6645
C11	146,9039	83,2640	336,9140
C21	341,1381	-113,6691	75,2790
C24	425,7041	-188,7747	-28,5265
C23	431,8939	-4,7819	135,2830
C22	306,6363	-213,0886	188,0274
Cl31	249,3549	288,1266	53,9046
C31	396,0834	142,5777	-219,4844
C01	90,0005	-321,2546	-55,7161
C02	191,0398	-166,8120	-264,9152
Al1'	-89,1408	-20,4051	-159,8799
C2'	-210,0641	47,3434	-13,4610
Al3'	-254,2413	-122,8392	85,8337
Cl4'	-59,3073	-158,9476	210,0373
P0'	-111,0252	145,6244	100,6645
C11'	-146,9039	-83,2640	-336,9140
C21'	-341,1381	113,6691	-75,2790
C24'	-425,7041	188,7747	28,5265
C23'	-431,8939	4,7819	-135,2830
C22'	-306,6363	213,0886	-188,0274
Cl31'	-249,3549	-288,1266	-53,9046
C31'	-396,0834	-142,5777	219,4844
C01'	-90,0005	321,2546	55,7161
C02'	-191,0398	166,8120	264,9152
H011	47,2270	-330,5857	43,0134
H012	183,1338	-375,7426	-60,3105
H013	26,0106	-359,9372	-133,6458
H021	122,2885	-226,4992	-323,0076
H022	211,3046	-73,2364	-314,8864
H023	281,7060	-225,3087	-260,2548

Atom	x	y	z
H111	206,7153	172,4859	325,6878
H112	205,5821	6,4115	385,0253
H113	60,1563	105,4332	397,3073
H221	248,4232	-296,9505	152,7800
H222	261,4999	-162,4591	272,0718
H223	395,6111	-257,9481	229,6829
H231	379,2780	55,0305	208,2073
H232	521,2413	-44,8148	180,8740
H233	469,1521	62,5212	59,4786
H241	381,9519	-278,6964	-69,3170
H242	455,8861	-120,4515	-106,5332
H243	519,2449	-214,6207	18,8672
H311	492,1090	126,6161	-172,7070
H312	392,5288	242,0778	-261,3310
H313	381,8312	69,9215	-298,1109
H011'	-47,2270	330,5857	-43,0134
H012'	-183,1338	375,7426	60,3105
H013'	-26,0106	359,9372	133,6458
H021'	-122,2885	226,4992	323,0076
H022'	-211,3046	73,2364	314,8864
H023'	-281,7060	225,3087	260,2548
H111'	-206,7153	-172,4859	-325,6878
H112'	-205,5821	-6,4115	-385,0253
H113'	-60,1563	-105,4332	-397,3073
H221'	-248,4232	296,9505	-152,7800
H222'	-261,4999	162,4591	-272,0718
H223'	-395,6111	257,9481	-229,6829
H231'	-379,2780	-55,0305	-208,2073
H232'	-521,2413	44,8148	-180,8740
H233'	-469,1521	-62,5212	-59,4786
H241'	-381,9519	278,6964	69,3170
H242'	-455,8861	120,4515	106,5332
H243'	-519,2449	214,6207	-18,8672
H311'	-492,1090	-126,6161	172,7070
H312'	-392,5288	-242,0778	261,3310
H313'	-381,8312	-69,9215	298,1109

A.5 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-7-bora-2,3,5-triphosphatricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hept-3-en-5-ium-7-uid (**3**)

Tabelle A.11: Kartesische Koordinaten (pm) der optimierten MP2-Struktur des Betains **3**. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.15 auf Seite 62 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
C1	-9,0276	69,6446	111,3598
P2	-35,4682	221,8572	-0,0001
P3	174,2774	321,4963	0,0001
C4	249,3875	171,0247	0,0003
P5	129,4383	35,6169	0,0002
C6	-9,0273	69,6445	-111,3597
B7	-107,0235	-9,1680	0,0001
Br51	253,0126	-148,9527	-0,0003
Br71	-102,3394	-209,8597	0,0003
Br72	-299,7998	50,4916	-0,0003
H11	-6,5011	70,5047	220,1188
H41	355,8426	149,6211	0,0005
H61	-6,5007	70,5043	-220,1186

A.6 $(1\alpha,4\alpha,7\beta)$ -8-Brom-1,4,7-tri-*tert*-butyl-3,5,8-triphospha-2,6-ditelluratetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]octan-2-ium-Kation

Tabelle A.12: Kartesische Koordinaten (pm) des Kations von Verbindung 4 für die ab-initio SCF-Rechnung. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.19 auf Seite 71 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
C1	7,4375	-116,2339	85,2468
Te2	84,7814	-153,5127	-119,9308
P3	38,4571	86,9916	-150,7493
C4	176,6852	40,4562	-46,1802
P5	136,7360	9,4011	130,6306
Te6	-8,5228	205,2410	153,1646
C7	-97,2552	115,1779	-29,4141
P8	-160,4789	-29,4773	66,8129
Br81	-260,0731	-165,6417	-89,7479
C11	1,1992	-239,6220	182,1899
C12	-18,0493	-177,6590	324,6717
C13	137,7731	-309,1272	177,7690
C14	-107,8079	-333,0223	160,5943
C41	326,0910	73,1588	-80,8234
C42	422,5509	-37,2947	-27,5332
C43	357,5839	205,9034	-8,6161
C44	345,0431	91,4964	-228,7921
C71	-207,9191	211,8013	-89,0522
C72	-149,0906	352,2070	-110,0994
C73	-325,9048	219,4790	5,3538
C74	-256,3826	162,4560	-230,5881

Atom	x	y	z
H121	65,4435	-113,0627	347,4805
H122	-23,3234	-256,8932	397,8696
H123	-109,5647	-120,3557	326,9829
H131	136,6405	-394,6585	243,7005
H132	214,3456	-240,0195	209,7823
H133	158,5476	-341,6870	76,9112
H141	-100,9639	-374,0281	60,9153
H142	-202,0962	-281,5990	171,9637
H143	-101,4365	-412,9657	232,9297
H421	397,0506	-132,1296	-72,4772
H422	413,1084	-44,6280	79,8036
H423	524,2889	-11,5690	-53,0594
H431	459,8594	234,4165	-28,3809
H432	343,6261	193,3461	97,7399
H433	291,0955	282,9356	-44,8024
H441	316,2693	1,5595	-281,2081
H442	448,6219	113,7972	-249,7230
H443	283,1643	173,6803	-261,6684
H721	-224,9987	417,4129	-150,7215
H722	-66,0764	346,3303	-178,9335
H723	-114,7351	391,4843	-15,5429
H731	-400,8264	285,3991	-35,9411
H732	-293,0402	257,6794	100,8765
H733	-368,0232	120,9109	18,5561
H741	-331,5637	230,0294	-268,6108
H742	-298,2936	63,3192	-221,6893
H743	-172,4419	160,0891	-298,5028

A.7 Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-chlorid (5)

Tabelle A.13: Kartesische Koordinaten (pm) von Verbindung 5 für die ab-initio SCF-Rechnung. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.22 auf Seite 75 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
Li	0,0003	-0,0013	29,7616
Cl	0,0018	-0,0061	267,8926
O1	81,9164	160,7475	-72,8757
O2	195,0655	-70,1656	-2,9750
C11	220,2256	140,2850	-101,3699
C12	18,0695	236,0983	-177,3967
C21	274,1769	47,7335	0,9839
C22	246,4116	-175,0615	79,9575
O1'	-81,9164	-160,7475	-72,8757
O2'	-195,0655	70,1656	-2,9750
C11'	-220,2256	-140,2850	-101,3699
C12'	-18,0695	-236,0983	-177,3967
C21'	-274,1769	-47,7335	0,9839
C22'	-246,4116	175,0615	79,9575
H111	273,2139	234,3375	-98,1303
H112	232,0386	97,7571	-199,9389
H121	-86,4630	249,2168	-153,6308
H122	27,3252	182,9062	-270,9329
H123	65,4019	332,7786	-186,1381
H211	377,3868	24,2646	-20,4832
H212	268,9136	93,0373	98,8808
H221	182,4797	-261,7508	72,0982
H222	249,2970	-141,6415	182,6162
H223	346,1949	-200,8798	47,6974
H111'	-273,2139	-234,3375	-98,1303
H112'	-232,0386	-97,7571	-199,9389
H121'	86,4630	-249,2168	-153,6308
H122'	-27,3252	-182,9062	-270,9329
H123'	-65,4019	-332,7786	-186,1381
H211'	-377,3868	-24,2646	-20,4832
H212'	-268,9136	-93,0373	98,8808
H221'	-182,4797	261,7508	72,0982
H222'	-249,2970	141,6415	182,6162
H223'	-346,1949	200,8798	47,6974

A.8 Bis(dichlormethylalan)

Tabelle A.14: Kartesische Koordinaten (pm) von Bis(dichlormethylalan) für die ab-initio SCF-Rechnung. Die Numerierung der Atome ist Abb. 3.5 auf Seite 49 zu entnehmen.

Atom	x	y	z
Al1	154,8154	45,3121	-1,5310
Cl2	-1,2947	11,9619	157,6847
Cl11	289,2726	-109,9989	5,1262
C11	203,8847	231,7351	-9,5892
Al1'	-154,8154	-45,3121	1,5310
Cl2'	1,2947	-11,9619	-157,6847
Cl11'	-289,2726	109,9989	-5,1262
C11'	-203,8847	-231,7351	9,5892
H11	277,0731	253,0425	66,9187
H12	245,8211	253,7563	-106,6481
H13	116,2358	292,7658	6,4366
H11'	-277,0731	-253,0425	-66,9187
H12'	-245,8211	-253,7563	106,6481
H13'	-116,2358	-292,7658	-6,4366

Literatur

- [1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769 (1961).
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **36B**, 16 (1981).
- [3] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2159 (1981).
- [4] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- [5] G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966).
- [6] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2140 (1948).
- [7] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4493 (1950).
- [8] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 884 (1955).
- [9] J. Goubeau, *Angew. Chem.* **69**, 77 (1957).
- [10] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1995, S. 748.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1995, S. 312.
- [12] H. G. Grimm, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **31**, 474 (1925).
- [13] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon: *Phosphorus: The Carbon Copy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, S. 40.
- [14] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **88**, 1327 (1988).
- [15] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100**, 1541 (1988).
- [16] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **45**, 6019 (1989).
- [17] M. Regitz, P. Binger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **37**, 896 (1989).
- [18] M. Regitz, *Chem. Rev.* **90**, 191 (1990).
- [19] J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **24**, 319 (1995).
- [20] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **104**, 1043 (1992).
- [21] B. Breit, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1993.
- [22] A. Hoffmann, B. Breit, M. Regitz, *Chem. Ber.* **130**, 255 (1997).

- [23] B. Breit, A. Hoffmann, U. Bergsträßer, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *Angew. Chem.* **106**, 1541 (1994).
- [24] A. Hoffmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1995.
- [25] A. Hoffmann, S. Leininger, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **539**, 61 (1997).
- [26] A. Hoffmann, A. Mack, R. Goddard, P. Binger, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1597 (1998).
- [27] B. Breit, M. Regitz, *Chem. Ber.* **129**, 489 (1996).
- [28] E. Hess, Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, 1989.
- [29] J. Dautel, Dissertation, Universität Stuttgart, 1992.
- [30] R. Knebl, Dissertation, Universität Stuttgart, 1988.
- [31] K. W. Merz, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [32] H. Riffel, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1682 (1993).
- [33] G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberner, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 469 (1998).
- [34] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
- [35] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926).
- [36] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 734 (1926).
- [37] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **80**, 437 (1926).
- [38] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **81**, 109 (1926).
- [39] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **33**, 879 (1925).
- [40] M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, *Z. Phys.* **35**, 557 (1926).
- [41] G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard: *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, Reidel Verlag, Boston, 1975, S. 1.
- [42] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [43] V. Fock, *Z. Phys.* **62**, 795 (1930).
- [44] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).

- [45] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 111 (1928).
- [46] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 426 (1928).
- [47] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **25**, 310 (1929).
- [48] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [49] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 541 (1951).
- [50] H. Stoll, A. Savin in: R. M. Dreizler (Hrsg.), J. da Providência: Density Functional Methods in Physics, NATO ASI Series B: Physics, Vol. 123, Plenum Press, London, 1985, S. 177.
- [51] R. G. Parr, W. Yang: Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 16, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [52] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [53] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **B45**, 13244 (1992).
- [54] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [55] N. C. Handy in: B. O. Roos (Hrsg.): Lecture Notes in Quantum Chemistry II, Springer Verlag, Berlin, 1994, S. 91.
- [56] P. M. W. Gill, *Mol. Phys.* **89**, 433 (1996).
- [57] L. Zülicke: Quantenchemie - Ein Lehrgang, Band 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.
- [58] W. Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1994.
- [59] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quarterly Rev., Chem. Soc.* **11**, 339 (1957).
- [60] R. J. Gillespie: Molekülgeometrie: Elektronenpaar-Abstoßung und molekulare Struktur, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [61] R. J. Gillespie, I. Hargittai: The VSEPR Model of Molecular Geometry, Allyn and Bacon, Boston, 1991.
- [62] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [63] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [64] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

- [65] R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- [66] W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **58**, 1017 (1973).
- [67] W. Meyer, *Theor. Chim. Acta* **35**, 277 (1974).
- [68] W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **64**, 2901 (1976).
- [69] R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Ehrhardt, *J. Chem. Phys.* **82**, 890 (1985).
- [70] W. Kutzelnigg in: H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Methods of Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*, Plenum Press, London, 1977, S. 129.
- [71] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [72] P. R. Taylor in: B. O. Roos (Hrsg.): *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Springer Verlag, Berlin, 1994, S. 125.
- [73] R. J. Bartlett, J. F. Stanton in: K. B. Lipkowitz (Hrsg.), D. B. Boyd: *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 50*, VCH, New York, 1994, S. 65.
- [74] T. J. Lee, G. E. Scuseria in: S. R. Langhoff (Hrsg.): *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995, S. 47.
- [75] C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996).
- [76] J. Gauss in: P. v. R. Schleyer (Hrsg.): *Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. 1*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, S. 615.
- [77] B. L. Hammond, W. A. Lester, P. J. Reynolds: *Monte Carlo Methods in ab initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, 1994.
- [78] A. Szabo, N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1989, S. 350.
- [79] L. Brillouin, *Actual. Sci. Ind.* **71**, 159 (1934).
- [80] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct., Theochem* **169**, 41 (1988).
- [81] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7211 (1980).
- [82] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **78**, 4066 (1983).
- [83] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [84] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 1736 (1985).

- [85] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [86] F. Weinhold in: P. v. R. Schleyer (Hrsg.): *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, S. 1792.
- [87] R. F. W. Bader: *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [88] R. F. W. Bader in: P. v. R. Schleyer (Hrsg.): *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, S. 64.
- [89] R. F. W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* **80**, 1943 (1984).
- [90] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1594 (1984).
- [91] R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7391 (1975).
- [92] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7329 (1988).
- [93] A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 1915 (1983).
- [94] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- [95] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **109**, 1892 (1997).
- [96] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **103**, 421 (1991).
- [97] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1993, S. 95.
- [98] K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.-R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 121 (1960).
- [99] G. Wilke, H. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 222 (1960).
- [100] H. Hogeveen, R. F. Kingma, D. M. Kok, *J. Org. Chem.* **47**, 989 (1982).
- [101] J. B. Koster, G. J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis* **1971**, 139 (1971).
- [102] C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. B. Koster, *J. Organomet. Chem.* **78**, 69 (1974).
- [103] H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **281**, 33 (1985).
- [104] R. D. Rogers, W. J. Cook, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **18**, 279 (1979).

- [105] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **20**, 4119 (1981).
- [106] T. Hahn (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [107] J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.): International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 47.
- [108] SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1997.
- [109] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [110] SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-ray-Instruments Inc., Madison, WI (USA), 1989.
- [111] R. Allmann in: A. L. Rheingold (Hrsg.): Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Elsevier, Amsterdam, 1977, S. 33.
- [112] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II: Atomic and Molecular Physics, Vol. 7, Springer Verlag, Berlin, 1976.
- [113] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II: Atomic and Molecular Physics, Vol. 15, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [114] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II: Molecules and Radicals, Vol. 23, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [115] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II: Molecules and Radicals, Vol. 25, Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [116] A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haaland, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **145**, 109 (1978).
- [117] K. K. Chatterjee, J. R. Durig, S. Bell, *J. Mol. Struct.* **265**, 25 (1992).
- [118] D. R. Lide, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **29**, 914 (1958).
- [119] B. Beagley, A. R. Medwid, *J. Mol. Struct.* **38**, 229 (1977).
- [120] L. S. Bartell, L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.* **32**, 512 (1960).
- [121] W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 431 (1995).
- [122] H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1151 (1997).

- [123] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **176**, 211 (1998).
- [124] G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **110**, 1989 (1998).
- [125] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
- [126] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Chem. Commun.* **1969**, 644 (1969).
- [127] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1937 (1971).
- [128] A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **97**, 115 (1983).
- [129] J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.* **1971**, 911 (1971).
- [130] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1995, S. 146.
- [131] A. Haaland in: G. H. Robinson (Hrsg.): Coordination Chemistry of Aluminum, Verlag Chemie, Weinheim, 1993, S. 7.
- [132] P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. Z. Zasorin, *Kristallografiya* **4**, 186 (1959).
- [133] W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **589**, 175 (1990).
- [134] I. Hargittai, M. Hargittai, *J. Chem. Phys.* **60**, 2563 (1974).
- [135] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **35**, 3262 (1996).
- [136] W. Walter, W. Francke, Lehrbuch der Organischen Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1998, S. 427.
- [137] J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **8**, 506 (1989).
- [138] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 791 (1996).
- [139] K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095 (1998).
- [140] H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **4**, 231 (1985).
- [141] H. H. Karsch, K. Zellner, J. Lachmann, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **409**, 109 (1991).
- [142] J. Bernstein, A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 673 (1978).
- [143] A. T. Hagler, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6349 (1978).
- [144] J. Bernstein, A. T. Hagler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 223 (1979).

- [145] I. Bar, J. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **86**, 3223 (1982).
- [146] A. Gavezzotti, M. Simonetta, *Chem. Rev.* **82**, 1 (1982).
- [147] I. Bar, J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **B39**, 266 (1983).
- [148] I. Bar, J. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **88**, 243 (1984).
- [149] J. Bernstein in: G. R. Desiraju (Hrsg.): Organic Solid State Chemistry, Studies in Organic Chemistry, Vol. 32, Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 471.
- [150] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 8.
- [151] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, 1996, S. 24.
- [152] J. D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* **28**, 193 (1995).
- [153] GAUSSIAN 94, Revision D.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [154] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- [155] DGRID, M. Kohout, Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart.
- [156] A. Bergner, M. Dolg W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
- [157] d-Exponenten: B = 0,388; C = 0,600; O = 1,154; Al = 0,198; P = 0,550; Cl = 0,514; Br = 0,389; Te = 0,237.
- [158] T. H. Dunning, P. J. Hay in: H. F. Schaefer III (Hrsg.): Methods of Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1977, S. 1.
- [159] p-Exponent: H = 1,000.
- [160] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band 13/3a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- [161] J. Schüler, Zulassungsarbeit, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, 1996.

- [162] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [163] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **2**, 238 (1996).
- [164] R. B. King, N. K. Bhattacharyya, E. M. Holt, *J. Organomet. Chem.* **394**, 305 (1990).
- [165] M. Scheer, M. Dargatz, K. Schenzel, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **435**, 123 (1992).
- [166] J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1821 (1994).
- [167] P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, R. Benn, A. Ruffínska, P. Betz, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1771 (1990).
- [168] N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylishen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **35**, 5460 (1996).
- [169] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 403 (1986).
- [170] M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **34**, 3117 (1995).
- [171] Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **279**, 2080 (1998).
- [172] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 875 (1996).
- [173] H. Reimlinger, *Nomenklatur organisch-chemischer Verbindungen*, Walter de Gruyter, Berlin, 1997.
- [174] L. Radom, D. R. Rasmussen, *Pure Appl. Chem.* **70**, 1977 (1998).
- [175] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5419 (1976).
- [176] J. M. Schulman, M. L. Sabio, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 743 (1983).
- [177] W. Siebert, A. Gunale, *Chem. Soc. Rev.* **28**, 367 (1999).
- [178] D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **112**, 511 (2000).
- [179] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 222 (1977).

- [180] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **612**, 72 (1992).
- [181] G. Becker, K. Hübler, M. Niemeyer, N. Seidler, B. Thinus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 197 (1996).
- [182] G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 266 (1974).
- [183] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **14**, 29 (1984).
- [184] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **91**, 137 (1991).
- [185] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1995, S. 245.
- [186] S. Scheiner in: A.-M. Sapse (Hrsg.), P. v. R. Schleyer: *Lithium Chemistry, A Theoretical and Experimental Overview*, John Wiley & Sons, New York, 1995, S. 67.
- [187] M. Kohout, persönliche Mitteilung.
- [188] M. Schütze, *Angew. Chem.* **70**, 697 (1958).
- [189] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [190] W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1998, S. 15.
- [191] H. Shull, G. G. Hall, *Nature* **184**, 1559 (1959).
- [192] D. H. Whiffen, *Pure Appl. Chem.* **50**, 75 (1978).
- [193] V. Kose, W. Wöger, *Phys. Bl.* **43**, 397 (1987).
- [194] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [195] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).

Die vorliegende Dissertation wurde von Oktober 1994 bis Juni 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. G. Becker und Prof. Dr. H. Stoll für die Themenstellung und die Schaffung der damit verbundenen Rahmenbedingungen. Ihr stetes Interesse, die ständige Diskussionsbereitschaft und die mir gewährten Freiheiten bei der Anfertigung dieser Arbeit haben dazu beigetragen, die Vorteile einer Symbiose aus experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen aufzuzeigen.

Mein Dank gilt ferner:

Prof. Dr. J. Weidlein für die Aufnahme der Ramanspektren,

Herrn Dr. W. Schwarz und Herrn Dr. M. Niemeyer für die Sammlung der Datensätze am Diffraktometer,

Frau K. Török, Herrn Dr. G. Heckmann und Herrn P. Bergk für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Frau B. Förtsch für die Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F. Bender für die Anfertigung der Massenspektren,

Herrn Dr. S. Horner für die Mithilfe bei der Übersetzung ins Englische,

Herrn Dr. O. Mundt für die Durchführung der Literaturrecherchen,

Frau G. Weckler für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen weiteren Mitarbeitern der Institute für Anorganische und Theoretische Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit. Dabei möchte ich besonders Herrn Dr. S. Plank, Herrn T. Mauer, Herrn Dr. U. Eberle, Herrn Dr. K. W. Klinkhammer, Herrn Dr. H. Kraft, Herrn R. Ruf, Herrn H. Richard, Herrn H. Lenz und Herrn D. Wesch hervorheben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung und der Universität Stuttgart für die Gewährung von Mitteln für Rechenzeit.