

**„Synthese und Eigenschaften von Additionsverbindungen des  
2,2-Dimethylpropylidolphosphans“**

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

vorgelegt von  
**Reiner Ruf**  
aus Ludwigsburg

Hauptberichter:	Prof. Dr. G. Becker
Mitberichter:	Prof. Dr. A. Schmidt
Tag der mündlichen Prüfung:	14. Dezember 2000

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart 2000





Diese Werke sind wie die Spiegel: Wenn ein Affe hineinblickt, kann kein Apostel herausschauen.

G. Chr. Lichtenberg

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	5
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	8
<b>1 Einleitung</b>	9
<b>2 Gang der Untersuchungen</b>	13
2.1 Umsetzungen von $\lambda^3$ -Phosphaalkinen mit Bor(III)-halogeniden	13
2.1.1 Einleitung	13
2.1.2 Dihalogenboranylmethyliden- <i>P</i> -halogenphosphane <b>1a</b> , <b>1b</b> und <b>1c</b>	16
2.1.2.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an <b>1a</b> , <b>1b</b> und <b>1c</b>	18
2.1.2.2 Isotopieeffekte in den Verbindungen <b>1a</b> , <b>1b</b> und <b>1c</b>	21
2.1.3 Pyridinaddukte der 1-Halogen-(dihalogenboranyl)-methyliden-phosphane <b>2a</b> , <b>2b</b> und <b>2c</b>	24
2.1.3.1 ( <i>E</i> )-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropyliden- <i>P</i> -chlor- $\lambda^3$ -phosphan ( <b>2a</b> )	26
2.1.3.1.1 Molekül- und Kristallstruktur	26
2.1.3.1.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an <b>2a</b> und <b>2b</b>	37
2.2 Umsetzungen von $\lambda^3$ -Phosphaalkinen mit Amino-chlorarsanen	39
2.2.1 Einleitung	39
2.2.2 Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit Bis(diethylamino)chlorarsan	42
2.2.2.1 Reaktion, Nomenklatur und vermuteter Bildungsmechanismus	42
2.2.2.2 Molekül- und Kristallstruktur von 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosphonia-tetracyclo-[2.2.0.1. <sup>2,6</sup> 0. <sup>3,5</sup> ]heptan-dichloro-bis(diethylamino)arsenat (III) ( <b>3</b> )	46
2.2.2.2.1 Struktur des Kations	49
2.2.2.2.2 Struktur des Anions	55
2.2.2.2.3 Kristallstruktur von <b>3</b>	66
2.2.3 Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit Dichlor-diethylamino-arsan	69
2.2.3.1 Darstellung, Nomenklatur und Bildungsmechanismus	69
2.2.3.2 Molekül- und Kristallstruktur des 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl-3-chlor-1-diethylamino-1 $\lambda^5$ $\sigma^4$ ,3 $\lambda^3$ $\sigma^3$ ,5 $\lambda^3$ $\sigma^2$ -triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-1,5-diens ( <b>4</b> )	72

2.2.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen an <b>4</b>	88
2.2.4	Reaktionen von 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan mit anderen Aminohalogenarsanen	93
2.2.4.1	Reaktion mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazarsolidin	93
2.2.4.2	Versuche zur Umsetzung von mit sperrigen Aminoresten substituierten Chlorarsanen	96
2.3	1,2,4-Chalkogenadiphosphole	97
2.3.1	Einführung	97
2.3.1.1	Ein neuer Zugang zu 1,2,4-Chalkogenadiphospholen	98
2.3.2	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-telluradiphosphol <b>5a</b>	99
2.3.2.1	Darstellung und vermuteter Reaktionsmechanismus	99
2.3.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen an <b>5a</b>	102
2.3.3	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-selenadiphosphol <b>5b</b>	105
2.3.3.1	Darstellung	105
2.3.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen an <b>5b</b>	105
2.3.4	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-thiadiphosphol <b>5c</b>	107
2.3.4.1	Darstellungsmethoden	107
2.3.4.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen an <b>5c</b>	109
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	110
3.1	Tris(trimethylsilyl)phosphan	112
3.2	[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidender]trimethylsilylphosphan	113
3.3	2,2-Dimethylpropylidinderphosphan	114
3.4	( <i>E</i> )-Chlor[1-(dichlorboranyl)-2,2-dimethylpropylidender]phosphan <b>1a</b>	114
3.5	( <i>E</i> )-Brom[1-(dibromboranyl)-2,2-dimethylpropylidender]phosphan <b>1b</b>	115
3.6	( <i>E</i> )-Iod[1-(diiodboranyl)-2,2-dimethylpropylidender]phosphan <b>1c</b>	116
3.7	( <i>E</i> )-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropylidender-P-chlor- $\lambda^3$ -phosphan <b>2a</b>	116
3.8	( <i>E</i> )-1-[Pyridin-dibromboranyl]-2,2-dimethylpropylidender-P-brom- $\lambda^3$ -phosphan <b>2b</b>	117
3.9	Bis(diethylamino)chlorarsan	119
3.10	Diethylamino-dichlorarsan	119
3.11	2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazarsolidin	120
3.12	Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)chlorarsan	120

3.13	2,4,6-Trimethylphenyl-amino-dichlorarsan	121
3.14	Bis[bis(trimethylsilyl)amino]chlorarsan	122
3.15	Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorarsan	122
3.16	7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5,7-arsa-triphospha-tetracyclo- [2.2.0.1 <sup>2,6</sup> .0. <sup>3,5</sup> ]heptan-7-ium-bis(diethylamino)-dichlorarsenid (III) ( <b>3</b> )	123
3.17	1-Diethylamino-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-tri-phospha-bicyclo[2.2.0]hexa- 2,5-dien-1-ium-chlorid ( <b>4</b> )	124
3.18	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-telluradiphosphol ( <b>5a</b> )	125
3.19	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-selenadiphosphol ( <b>5b</b> )	127
3.20	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-thiadiphosphol ( <b>5c</b> )	128
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	131
	<b>Abstract</b>	139
<b>5</b>	<b>Anhang</b>	147
5.1	( <i>E</i> )-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropyliden-P-chlor- $\lambda^3$ - phosphan ( <b>2a</b> )	147
5.2	7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5,7-arsa-triphospha-tetracyclo- [2.2.0.1 <sup>2,6</sup> .0. <sup>3,5</sup> ]heptan-7-ium-bis(diethylamino)-dichlorarsenid (III) ( <b>3</b> )	149
5.3	1-Diethylamino-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5- dien-1-ium-chlorid ( <b>4</b> )	152
	<b>Literaturverzeichnis</b>	156

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ad, 1-Ad	1- Adamantyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
DME, dme	1,2-Dimethoxyethan
Et	Ethyl
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
Ph	Phenyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl; 4-Methylphenyl



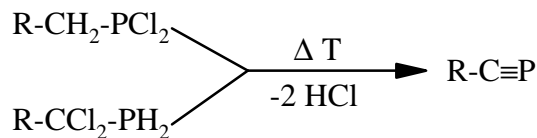
# Kapitel 1 Einleitung

Die Chemie der Elemente der zweiten Periode unterscheidet sich signifikant von der der dritten und der höheren; dies gilt insbesondere für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die sehr häufig (p-p)p-Bindungen ausbilden. Bei deren höheren Homologen Silicium, Phosphor und Schwefel wird dies dagegen weniger oft beobachtet. Darüberhinaus versucht man sogar, die Formulierung solcher Mehrfachbindungen durch die Anwendung besonderer Modelle zu umgehen, wie beispielsweise *Lowry* im Jahre 1923 [1a, b], der sogenannte „semipolare Doppelbindungen“ einführte, um u.a. die Überschreitung des Elektronenoktetts am Stickstoffatom in Aminoxiden zu vermeiden oder unsinnig hohe formale Ladungen am Zentralatom von Perchlorat- oder Sulfat-Anionen zu umgehen.

Schließlich gipfeln diese Modelle in der „Doppelbindungsregel“ [2; 3a, b; 4; 5; 6] nach der die Elemente aus höheren als der zweiten Periode nicht befähigt sein sollten, (p-p)p-Bindungen auszubilden. Insbesondere aber beim Schwefel fand man schon früh Beispiele wie das Kohlenstoffdisulfid oder die Perthiokohlensäure [7], deren Bindungsverhältnisse ohne Annahme von Doppelbindungen zum Schwefelatom nur unzulänglich erklärbar wären.

*H. Albers* [8] fand 1950, daß die bereits 80 Jahre zuvor von *A.W. v. Hoffmann* [9] gesuchten Carbonsäurephosphide  $R-C(O)PH_2$  und -arside  $R-C(O)AsH_2$  nach den üblichen Acylierungsmethoden nicht darstellbar sind, aber Hinweise auf die Existenz der des Cyanwasserstoffs analogen Verbindungen  $H-C\equiv P$  bzw.  $H-C\equiv As$  gewonnen werden konnten. Auch gelang seinen Angaben zufolge die Isolierung des Bromwasserstoff-Addukts des „Methyl-isoarsils“  $CH_3As\equiv C$ . *Gier* berichtete schließlich über die erfolgreiche Darstellung des Phosphaacetylen [10], das er beim Durchleiten von Phosphan durch einen Lichtbogen und nachfolgenden Abfangen bei  $-196\text{ °C}$  in geringer Ausbeute erhielt. Diese Verbindung neigt allerdings bereits weit unterhalb Zimmertemperatur zur Polymerisation, weshalb ihre Reaktivität bis heute weitestgehend unerforscht geblieben ist.

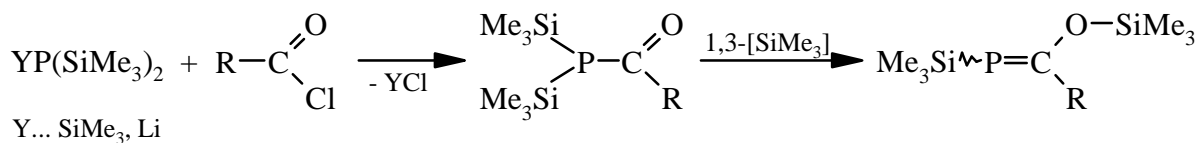
Kinetisch nicht stabilisierte Phosphaalkine  $R-C\equiv P$  ( $R...H, Me, Et, Me_3Si, Cl$  usw.) sind heute besser durch Blitz-Vakuum-Thermolyse der entsprechend substituierten Methyl-dichlorphosphane  $R-CH_2PCl_2$  [11 – 15] oder eine schonendere Thermolyse von (Dichlormethyl)-phosphanen  $R-CCl_2-PH_2$  [16], allerdings beidesmal in stark wechselnden Ausbeuten, zugänglich.



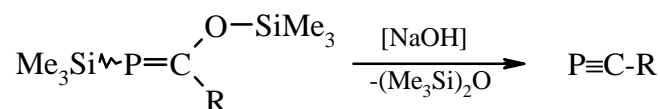
Aus Tris(trimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan kann bei Temperaturen zwischen 300 und 600 ° C und einem Druck von  $6 \cdot 10^{-5}$  mbar durch zweimalige Trimethylchlorsilan-Eliminierung das Trimethylsilyl-Phosphaacetylen dargestellt werden [17, 18].

1981 schließlich stellten erstmals *Becker* u. Mitarb. [19] mit dem 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan das erste bei Zimmertemperatur beständige Alkylidindiphosphan dar. Damit sowie mit der Darstellung weiterer alkyl- und arylsubstituierter Phosphaalkine war der Zugang zu einem völlig neuen Gebiet der elementorganischen Chemie geschaffen.

Die allgemeine Darstellungsweise geht aus vom Tris(trimethylsilyl)phosphan, das mit einem Carbonsäurechlorid zunächst zu einem Acyl-bis(trimethylsilyl)phosphan reagiert. Dieses lagert im allgemeinen schnell unter 1,3-Verschiebung eines Trimethylsilylrestes zu einem stabileren 1-Trimethylsiloxy-alkylidindiphosphan um. Bei sehr voluminösen organischen Resten des Säurechlorids kann man das Tris(trimethylsilyl)phosphan nicht mehr verwenden, sondern muß auf das sehr viel nucleophilere Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid ausweichen.

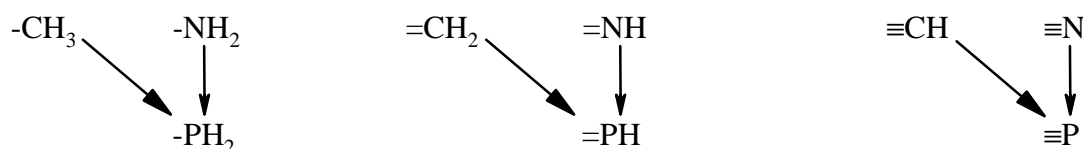


Durch Katalyse mit festem Natriumhydroxid (*Cowley* u.a. [20] berichten von einer katalytischen Wirkung des Eisennonacarbonyls; auch auf Kieselgel aufgetragenes Tetrabutylammoniumfluorid findet gelegentlich Verwendung [21]) wird die Eliminierung von Hexamethyldisiloxan erreicht, und man kommt so zu den gewünschten alkyl- bzw. arylsubstituierten Phosphaacetylenen [19, 22].



In ihrem Reaktionsverhalten ähneln die Alkylidindiphosphate weniger den homologen Nitrilen als vielmehr den Alkinen. Dies kann zum einen durch die nur geringe Elektronegativitätsdifferenz (Kohlenstoff: 2,5; Phosphor: 2,1 [23]) erklärt werden, was sich auch in, verglichen mit Nitrilen, sehr kleinen Dipolmomenten (Me<sub>3</sub>C-C≡P: 1,24 ± 0,05 D [24]; Me<sub>3</sub>C-C≡N: 3,61 D; Me<sub>3</sub>C-C≡CH: 0,661 D [25]) äußert. Zum anderen bietet der Grimmsche Hydridverschiebungssatz [26] in Kombination mit der Schrägbeziehung im Periodensystem [27] eine verständliche Erklärung für dieses Verhalten.

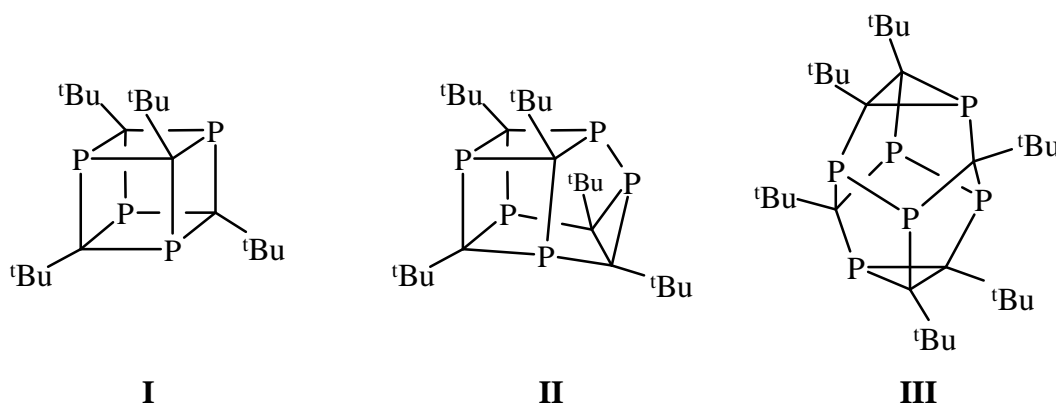
Auch die auf *R. Hoffmann* [28] zurückgehende Isolobalbeziehung zeigt die prinzipielle Austauschbarkeit der Fragmente  $\equiv\text{CH}$  und  $\equiv\text{P}$ , hier vor allem was die Energien und die Geometrie der Grenzorbitale anbelangt. Somit ist es nicht allzu verwunderlich, daß beispielsweise Oligomere der Alkylidinderphosphane in ihrer Konstitution oft ihren isolobalen, „rein organischen“ Stammverbindungen sehr stark ähneln.



Diphosphete sind als Dimere der Phosphaacetylene in freier Form nicht bekannt, werden aber immer wieder, insbesondere auf dem Weg zu größeren Oligomeren beschrieben [29 – 33]. Als Komplexliganden von Übergangsmetallen weisen diese Diphospha-cyclobutadiene aber eine bemerkenswert hohe Stabilität auf [34, 35].

Das von *Binger* u. Mitarb. erstmals in freier Form isolierte 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphaenzol sowie das entsprechende Triphospha-Dewarbenzol konnten 1995 als die einzigen stabilen Trimeren eines Phosphaalkins dargestellt werden [32].

Tetramere von Phosphaalkinen sind in größerer Zahl bekannt; als herausragend ist hier wohl die Darstellung des 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-1,3,5,7-tetraphosphacubans **I** [36, 37] anzusehen, aber auch die dazu isomeren Verbindungen wie Tetraphosphabarrelen [32], -semibullvalen und -bishomoprismen [38] sowie -cunean [39] konnten isoliert und teilweise mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse untersucht werden.



Von den größeren Oligomeren sind dagegen nur das Pentamer **II** und das Hexamer **III** des 2,2-Dimethylpropylidinderphosphans bekannt. Das erstere leitet sich vom schon erwähnten Tetraphosphacuban ab, bei dem eine Ecke durch einen C-P-C-Dreiring ersetzt ist [40, 41], wobei noch angemerkt werden sollte, daß der hierzu analoge Kohlenwasserstoff bislang noch nicht bekannt ist. Anders beim 1994 dargestellten Hexameren [42], das eine dem nur ein Jahr zuvor

in einer vielstufigen Synthese erhaltenen  $p$ -[4<sup>2</sup>,5<sup>8</sup>]Decahedran [43] entsprechende Struktur aufweist.

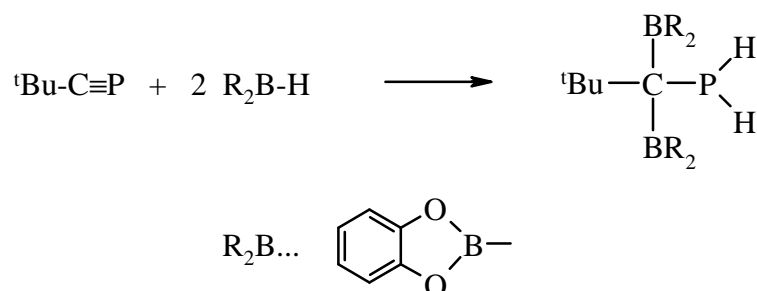
Die Reaktionen der Alkyldinphosphane wurden in vielen Übersichtsartikeln zusammengefaßt [29 – 33; 44 – 48]. Darin wird das außerordentlich große Spektrum dieses Gebiets der elementorganischen Chemie überdeutlich, besonders was Additions- bzw. Cycloadditionsreaktionen sowie die Komplexchemie an Übergangselementen anbelangt; nachgerade deshalb sollen weite Teile erst in den Einführungen zu den einzelnen Gebieten dieser Arbeit Erwähnung finden.

## Kapitel 2 Gang der Untersuchungen

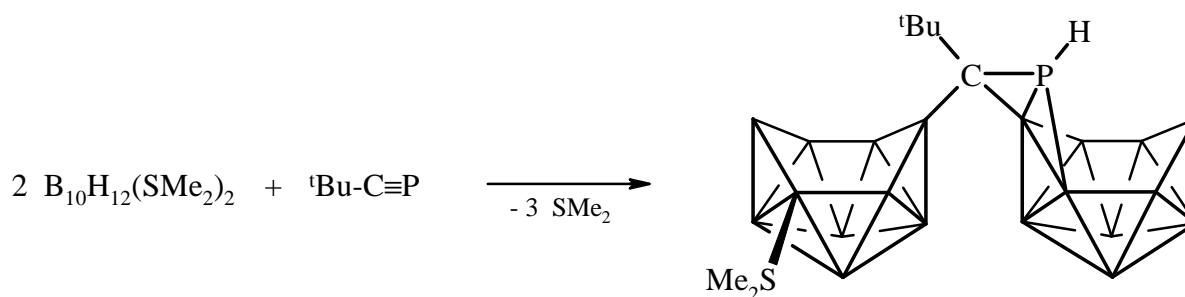
### 2.1 Umsetzungen von $\lambda^3$ -Phosphaalkinen mit Bor(III)-halogeniden

#### 2.1.1 Einleitung

Reaktionen von Boranen mit Alkylidolphosphanen sind bislang kaum erforscht; unseres Wissens sind zur Zeit lediglich zwei diesbezügliche Publikationen mit Verbindungen, die B-H-Gruppen aufweisen, erschienen. Zuerst untersuchten *Ionkin* u. Mitarb. [49] die Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidolphosphan mit Katecholboran im Molverhältnis 1:2 und erhielten als Hydroborierungsprodukt ausschließlich das entsprechende 1,1-Diboranylphosphan.

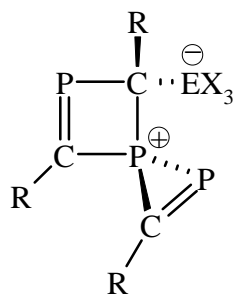


*Paetzold* et al. [50] wandten sich dem Bis(dimethylsulfan)-Addukt des Decaborans  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$  zu; überraschenderweise wurde als Produkt das nur teilweise hydroborierte *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin, welches zwei Decaboran-Einheiten verbrückt, isoliert.



Die Reaktivität von Alkylidolphosphanen mit Halogeniden der 13. Gruppe ist, was die Elemente Bor, Aluminium und Gallium anbelangt, wesentlich besser bekannt. Mit Indium- und Thalliumhalogeniden konnten aber bislang keine Reaktionen beobachtet werden.

Sowohl Aluminium(III)- als auch Gallium(III)-halogenide [51 – 54] ergeben in analoger Weise Spiroverbindungen, die Addukte der Halogenide an trimere  $\lambda^3$ -Phosphaalkine darstellen. Bei diesen Reaktionen können die als primäre Additionsprodukte zunächst gebildeten  $\lambda^3$ -Phosphaalkene jedoch bislang weder isoliert noch nachgewiesen werden. *Koster* et al. [55] berichten über Umsetzungen von Alkinen mit Aluminium(III)-chlorid; sie erhalten als Cyclisierungsprodukte substituierte Cyclobutanderivate. Während 1-Adamantyl-methylidiphosphan mit Bor-tris(triflat) zum selben Trimeren [53] reagiert, können entsprechende Verbindungen mit den *Halogeniden* des Bors nicht nachgewiesen werden; vielmehr gelingt bei Durchführung der Reaktion mit äquimolaren Mengen an Edukten die Synthese der entsprechenden Halogen-1-(dihalogenboranyl)-phosphane, [51, 52, 58 – 60].



**a:** E = B; X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

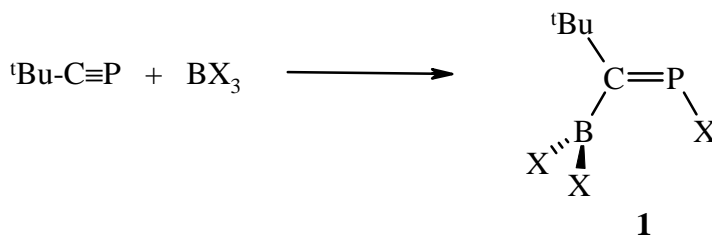
**b, c, d:** E = Al; X = Cl, Br, I

**e, f:** E = Ga; X = Cl, Br

#### IV

Reaktionen von *Alkylverbindungen* des Aluminiums und des Galliums [56, 57] führen dagegen stets zu kompliziert gebauten Oligocyclen, von denen einige mit kristallstrukturanalytischen Methoden charakterisiert wurden. Auch hier liegt der Bildungsmechanismus noch völlig im Dunkeln, da keinerlei Zwischenverbindungen identifiziert werden konnten.

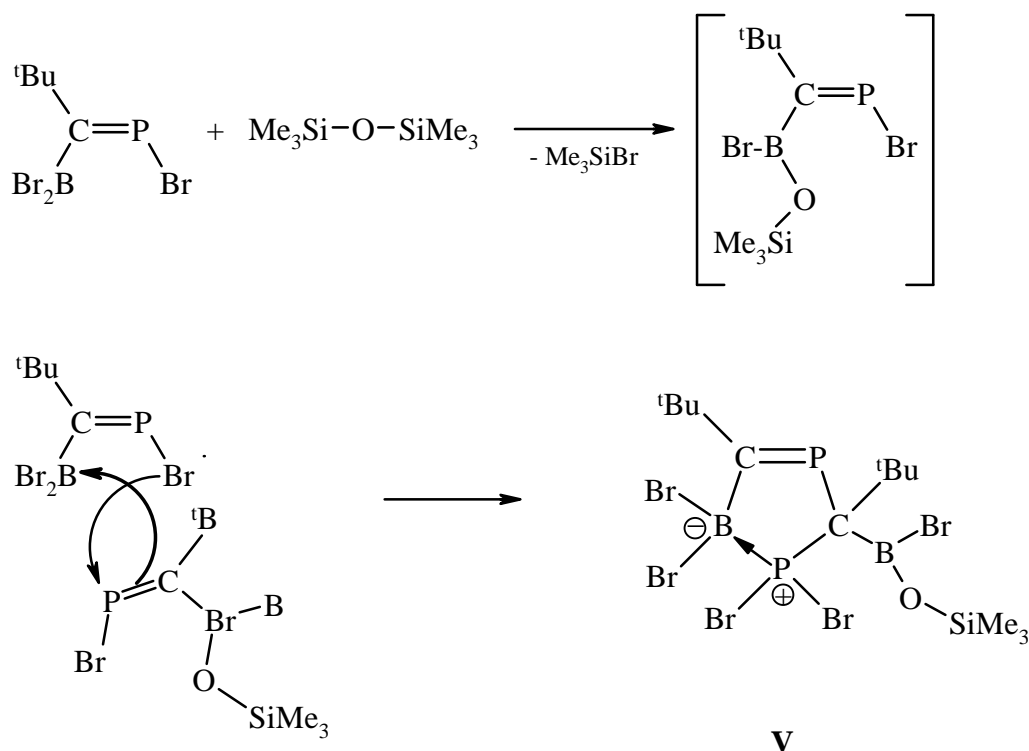
An der aus 2,2-Dimethylpropylidiphosphan und Bor(III)-bromid dargestellten Verbindung **1b** konnte dann erstmals das Produkt einer 1:1-Addition aus  $\lambda^3$ -Phosphaalkin und Elementhalogenid röntgenstrukturanalytisch untersucht werden [58 – 60].



X = Cl (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**)

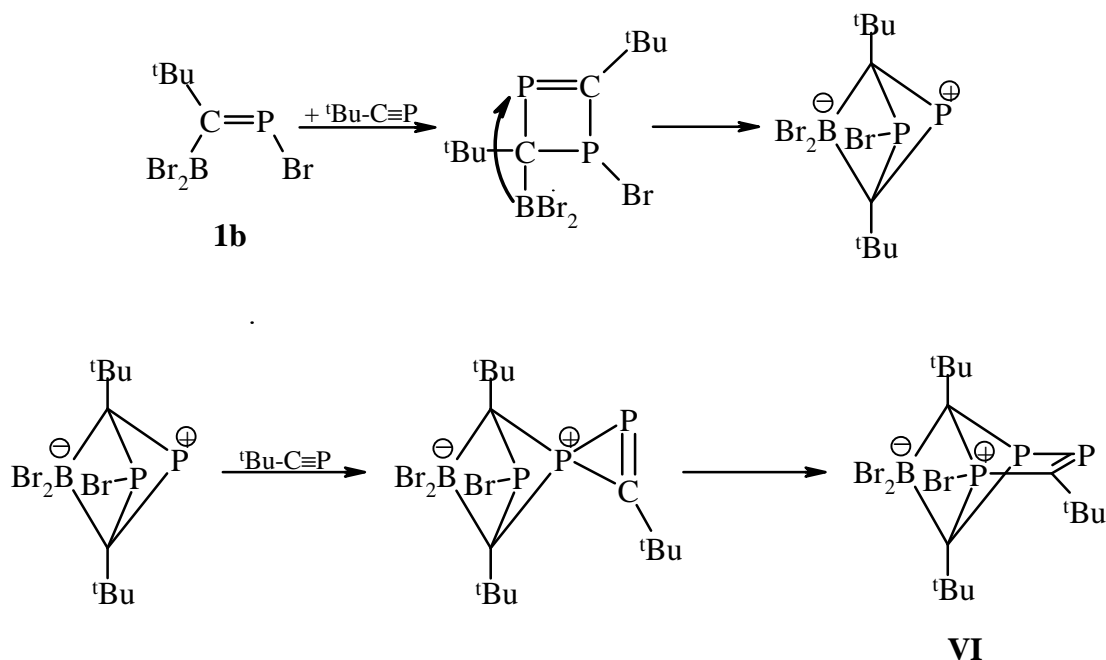
Aufgrund der Molekülstruktur von Verbindung **1b** lassen sich *a priori* naheliegende Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des P=C-Fragments und dem leeren p-Orbital am Boratoms nahezu ausschließen, da sich im Festkörper die von den Atomen des Dibromboranyl-Substituenten einerseits und der  $\lambda^3$ -Phosphaalkengruppe einschließlich des quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butyl-Einheit andererseits aufgespannten Ebenen nicht koplanar zueinander ausrichten.

Auf eine unerwartete Eigenschaft des Brom-(1-dibromboranyl)-2,2-dimethylpropyliden-phosphans muß noch besonders hingewiesen werden: Der Verbindung ist es möglich, die als besonders energiearm bekannte Si-O-Bindung des Hexamethyldisiloxans zu spalten. Vermutlich wird dabei zunächst das spektroskopisch nicht nachweisbare Trimethylsiloxyboranyl-Derivat gebildet; dieses schließt dann mit einem weiteren Äquivalent  $\lambda^3$ -Phosphaalken unter Insertion der P=C-Einheit des einen in die P-Br-Gruppe des zweiten Eduktes ein ungewöhnliches, cyclisches Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt. An  $\lambda^3$ -Phosphaalkenen wurde eine derartige Steigerung der Reaktivität – durch Austausch eines Halogenatoms durch eine Trimethylsiloxy-Gruppe – bislang noch nicht beobachtet.



Ein cyclisches Betain gänzlich anderer Konstitution isolierte *Knebl* [61] bei der Umsetzung von drei Äquivalenten 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit Bor(III)-bromid. Dabei reagiert das zunächst gebildete  $\lambda^3$ -Phosphaalken **1b** unter Addition von Phosphaalkin zu einem nicht

nachweisbaren  $1\lambda^3$ - $2\lambda^3$ -1,2-Dihydro-diphosphet. Dieses lagert – wohl aufgrund der hohen Lewis-Acidität des lediglich dreifach koordinierten Boratoms – zunächst in ein bicyclisches Phospheniumion als äußerst reaktive Zwischenstufe um.



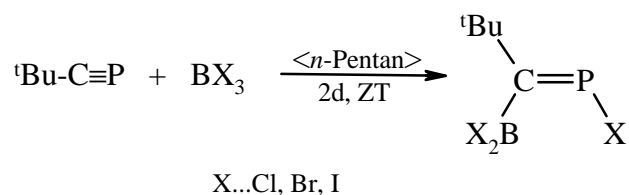
Noch vorhandenes 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan addiert bereitwillig an das stark elektrophile Zentrum. Ähnliche Umsetzungen von Phosphenium-Kationen mit Alkinen wurden zuerst von *Hogveen* u.a. [62] beschrieben; 1984 griffen *Breslow* und *Duering* [63] diese Untersuchungen wieder auf und stellten auf diese Weise verschiedene Phosphirenium-Ionen dar. Valenzisomerisierung der spirocyclischen Zwischenverbindung führt schließlich zum 5,7,7-Tribrom-1,4,6-tri-*tert*-butyl-2,3,5-triphospha-7-bora-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,6</sup>]hept-3-en-5-ium-7-uid **VI**.

### 2.1.2 Dihalogenboranylmethyliden-*P*-halogenphosphane **1a**, **1b** und **1c**

Die für nachfolgende Untersuchungen verwendeten, aus 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan und dem jeweiligen Bor(III)-halogenid leicht zugänglichen Verbindungen *P*-Chlor-(dichlorboranyl)- und *P*-Brom-(dibromboranyl)-methylidenphosphane **1a** und **1b** lassen sich in donorfreien Lösungsmitteln in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen; demgegenüber ist *P*-Iod-(diiodboranyl)-methylidenphosphan **1c** aufgrund seiner geringen Beständigkeit nur kurze



Zeit kernresonanzspektroskopisch nachweisbar, stellt aber anfänglich das einzig nachweisbare Produkt der Umsetzung dar.



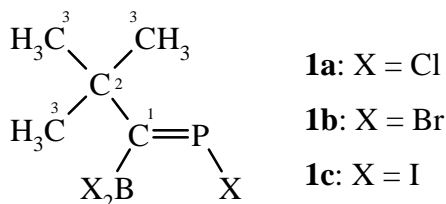
Wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zu 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan in *n*-Pentan langsam eine Lösung des Bor(III)-halogenids im selben Solvens getropft, so beobachtet man bereits nach einigen Minuten eine Gelbfärbung, die das Einsetzen der Reaktion anzeigt. Insbesondere bei Zugabe des Bor(III)-*chlorids* muß wegen dessen niedrigen Siedepunkts ( $12,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) auf eine stets ausreichende Kühlung geachtet werden. Nach zweitägigem Rühren sind sowohl im  $^{11}\text{B}$ - als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Edukte mehr nachzuweisen. Eine geringe Menge eines nicht charakterisierbaren, farblosen bis hellbeige-farbenen Feststoffs wird von der Reaktionslösung abgetrennt.

Man entfernt anschließend unter reduziertem Druck alle bei Zimmertemperatur flüchtigen Bestandteile, zurück bleibt ein gelber (**1a**), beige-(**1b**) bzw. orangefarbener (**1c**), öliges Rückstand, der im Fall der Verbindungen **1b** und **1c** bei  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  erstarrt. Das Chlorderivat **1a** bleibt dagegen zunächst bis zu einer Temperatur von ca.  $-30$  bis  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  flüssig, kristallisiert aber schließlich im Verlauf von mehreren Monaten nach Lagerung bei  $-13\text{ }^\circ\text{C}$  aus.

*Regitz* u.a. [53] erwähnen die Darstellung des  $\lambda^3$ -Phosphaalkens **1a** im Rahmen einer im dortigen Arbeitskreis durchgeführten Dissertation; allerdings werden lediglich Angaben zur kernresonanzspektroskopischen Charakterisierung gemacht. *J. Schüler* [58] konnte die Kristallstruktur von Verbindung **1b** im Rahmen ihrer Staatsexamensarbeit bestimmen. Da – wie bereits erwähnt – hier erstmals der Strukturbeweis für ein primäres Additionsprodukt aus dem Elementhalogenid und dem  $\lambda^3$ -Phosphaalkin erbracht werden konnte, ist dieses Ergebnis von besonderer Bedeutung. *J. Schüler* zeigte, daß ausschließlich das *E*-Isomer gebildet wird; dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten, insbesondere mit ausgewählten Kopplungskonstanten (s. unten).

### 2.1.2.1 NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1a**, **1b** und **1c**

Betrachtet man zunächst die in Tabelle 2.1.1 aufgeführten chemischen Verschiebungen, so fällt auf, daß von der Änderung des Halogenatoms im Phosphaalken im wesentlichen das Phosphoratom betroffen ist, während sich die jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen kaum voneinander unterscheiden.



**Tabelle 2.1.1.** Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) der Dihalogenboranylmethyliden-*P*-halogenphosphate **1a**, **1b** und **1c** in  $d_6$ -Benzol bei 27 °C

X		$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )	$\delta$ ( $^{13}\text{C}^1$ )	$\delta$ ( $^{13}\text{C}^2$ )	$\delta$ ( $^{13}\text{C}^3$ )	$\delta$ ( $^{11}\text{B}$ )	$\delta$ ( $^1\text{H}$ )
Cl	<b>1a</b>	270,2	215,0	45,3	31,7	57,1	1,20
Br	<b>1b</b>	262,0	218,0	46,4	31,5	55,9	1,00
I	<b>1c</b>	237,0	220,6	46,9	31,1	55,0	0,98

Beim Übergang von Verbindung **1a** nach **1c** verschiebt sich das Phosphorsignal hochfeld um 33 ppm; auffällig ist hierbei vor allem die mit 25 ppm besonders starke Abstufung vom Brom- zum Iodderivat. Der Gang in diesen Werten könnte mit einer zunehmenden Aufweitung des C-P-X-Winkels am Phosphoratom zum schwereren Halogen einhergehen; diese Vermutung müßte aber noch durch eine Kristallstrukturanalyse untermauert werden.

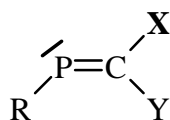
Die Ermittlung der richtigen Konformation ist in unsymmetrisch substituierten Phosphaalkenen noch immer schwierig. Bereits 1976 wies *G. Becker* [64] das aus der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan und Pivaloylchlorid leicht darstellbare [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan kernresonanzspektroskopisch nach; die Konformation der Verbindung konnte aber auf diese Weise nicht nachgewiesen werden. Gemessen

an der Bedeutung dieser Verbindungsklasse sind Strukturdaten von Phosphaalkenen bislang nicht sehr zahlreich.

So bestimmten beispielsweise *Appel* u. Mitarb. 1981 die Kristallstruktur des *E*-Di-*tert*-butylphosphino-phenyl-trimethylsilyl-methylidenphosphans [65], und vierzehn Jahre später fand *Merz* [66] daß die Vorstufe des *tert*-Butyl-phosphaacetylen, das 2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)-propyliden-trimethylsilylphosphan vorwiegend in der *Z*-Form vorliegt.

Abgesehen von einigen wenigen Fällen, in denen diese Konformation durch eine Kristallstruktur zweifelsfrei belegt werden konnte [67 – 72], basiert deren Bestimmung üblicherweise ausschließlich auf kernresonanzspektroskopischen Befunden, und zwar mit Hilfe der Regel, daß in einem Stereoisomeren-Paar  $RP=CXY$  diejenigen Kerne Q, die in der Gruppe X beinhaltet und *cis*-ständig zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms angeordnet sind, größere  $^2J_{PQ}$ - und  $^3J_{PQ}$ -Kopplungen aufweisen als die entsprechenden Kerne der *trans*-ständigen Gruppe Y [73 – 87]. Obgleich *Appel* u. Mitarb. dies zunächst nicht ausdrücklich erwähnten [73], verwendeten sie ganz offensichtlich diese Regel, um die Konfigurationen von [(2,4,6-Tri-*tert*-butyl)-phenyl]-1-halogen-methylidenphosphanen zuzuordnen. Andererseits stellten sie aber auch die damit ganz unmittelbar im Widerspruch stehenden Ergebnisse bei jeweils beiden Konformeren der [(2,4,6-Tri-*tert*-butyl)-phenyl]-phenyl-methyliden- und [(2,4,6-Tri-*tert*-butyl)-phenyl]-phenyl-trimethylsilyl-methylidenphosphane [67] heraus, bei denen sowohl eine Aufnahme kernresonanzspektroskopischer als auch kristallstrukturanalytischer Parameter jeweils beider Konformere gelang. Die Kopplungen zum  $^{31}P$ -Kern wiesen dabei aber immer auf das andere, der Regel widersprechende Isomer hin.

*Goede* und *Bickelhaupt* [88] beschäftigten sich 1991 erneut mit dieser Problematik und faßten die bis dahin erzielten Ergebnisse unter der Bezeichnung *cis*-Regel zusammen. Gleichzeitig erweiterten und verallgemeinerten sie diese, wobei für Phosphaalkene  $RP=CXY$  in deren Kopplung zwischen dem Phosphor und den Kernen Q in der Gruppe X die Kopplungskonstante  $J_{PQ}$  größer als die in den entsprechenden Kernen der Gruppe Y ist, falls die beiden folgenden Bedingungen gleichzeitig entweder erfüllt oder nicht erfüllt sind:



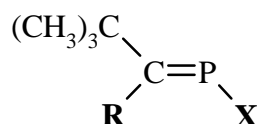
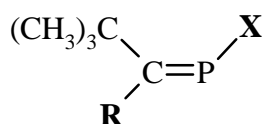
- 1) Die Gruppe X weist dieselbe oder eine niedrigere Elektronegativität auf als Y,
- 2) X ist *cis*-ständig zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms angeordnet.

Die „alte“ *cis*-Regel von *Appel* war offensichtlich widerspruchsfrei anwendbar, solange man sich auf Monohalogen-Phosphaalkene ( $X = H$ ;  $Y = \text{Halogen}$ ) oder solche mit zwei organi-

schen Gruppen am  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom beschränkte. Damit war die erste Bedingung jedesmal erfüllt, und die Größe der Kopplung zum  $^{31}\text{P}$ -Kern hing ausschließlich von der Konfiguration des Phosphaalkens ab. Hingegen wird nun klar, daß die frühere Regel bei silylierten Alkylidenphosphanen ( $\text{X}=\text{H}$ ;  $\text{Y}=\text{Si}$ ) aufgrund der niedrigen Elektronegativität des Siliciumatoms zwangsläufig versagen mußte.

Betrachtet man die Verbindungen **1a** bis **1c** hinsichtlich der darin auftretenden Kopplungskonstanten und wendet die beschriebene *cis*-Regel darauf an, so findet man, gestützt auf die angefertigte Kristallstrukturanalyse von **1b**, daß diese Regel auch hier vollständig erfüllt ist. Auch der Vergleich mit anderen Phosphaalkenen, deren Konformation bekannt ist, führt zu demselben Ergebnis.

**Tabelle 2.1.2.** Signifikante Kopplungskonstanten (Hz) der Verbindungen **1a**, **1b** und **1c**, gemessen in  $d_6$ -Benzol bei Zimmertemperatur im Vergleich zu entsprechenden Werten aus anderen  $\lambda^3$ -Phosphaalkenen.



$\text{R} = \text{SnX}_3$  (*E*-**VII**),  $\text{GeX}_3$  (*E*-**VIII**),  
 $\text{SeC}_6\text{H}_5$  (*E*-**IX**)

$\text{R} = \text{SnX}_3$  (*Z*-**VII**),  $\text{GeX}_3$  (*Z*-**VIII**),  $\text{BX}_3$  (*E*-**1a**, **1b**, **1c**)

	<b>X</b>	Konformation <sup>b)</sup>	$^1J_{\text{CP}}$	$^2J_{\text{CP}}$	$^3J_{\text{CP}}$	$^4J_{\text{HP}}$	Lit.
<b>VII</b>	Cl	<i>trans</i>	102,5	11,0	7,3	1,1	[61]
		<i>cis</i>	90,6	15,6	18,3	4,2	[61]
<b>VIII</b>	Cl	<i>trans</i>	107,5	9,6	5,3	0,6	[61]
		<i>cis</i>	97,5	20,0	19,8	4,7	[61]
<b>IX</b>	Cl	<i>trans</i>	99,4	14,0	4,7	<0,5	[66]
	Br	<i>trans</i>	98,0	14,6	4,5	<0,5	[66]
<b>1a</b>	Cl	<i>cis</i>	75,9	19,7	15,6	2,6	[61] <sup>a)</sup>
<b>1b</b>	Br	<i>cis</i>	80,0	19,8	15,5	3,3	[61] <sup>a)</sup>
<b>1c</b>	I	<i>cis</i>	82,0	19,8	15,3	3,6	-

<sup>a)</sup> Die Kopplungskonstanten wurden in dieser Arbeit neu bestimmt und sind gegebenenfalls korrigiert.

<sup>b)</sup> Die Bezeichnungen *cis* und *trans* beziehen sich auf die jeweilige Stellung von *tert*-Butyl-Substituent und freiem Elektronenpaar.

Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** zeigen breite Singuletts mit chemischen Verschiebungen von 57,1; 55,9 und 55,0 ppm. Ähnliche  $\delta$ -Werte trifft man, wie Tabelle 2.1.3 zu entnehmen ist, auch bei den analogen Monoorganyl-dihalogenboranen an; in der Regel zeigen Halogenborane mit Boratomen der Koordinationszahl drei Resonanzen im Bereich zwischen etwa 40 und 80 ppm.

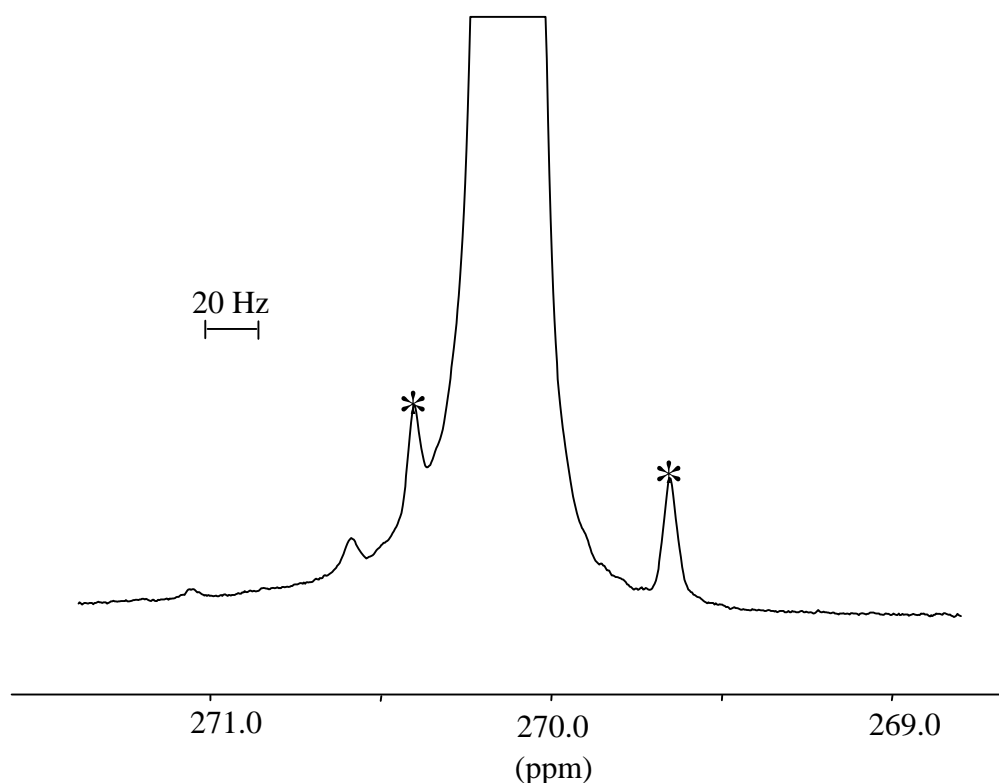
**Tabelle 2.1.3** Chemische Verschiebungen  $\delta$  von Monoorganyl-dihalogenboranen (ppm)

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$	Literatur
$\text{CH}_3\text{BCl}_2$	62,3	[93]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$	63,4	[93]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	54,8	[93]
$\text{CH}_2=\text{CHBCl}_2$	52,4	[94]
$\text{CH}_3\text{BBr}_2$	62,5	[95]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$	65,6	[95]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$	60,1	[95]
$\text{CH}_2=\text{CHBBr}_2$	54,7	[96]
$\text{CH}_3\text{BI}_2$	50,5	[95]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{BI}_2$	55,9	[95]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BI}_2$	44,6	[97]

### 2.1.2.2 Isotopieeffekte in den Verbindungen **1a**, **1b** und **1c**

Die hier diskutierten Dihalogenboranyl-phosphaalkene fallen weiterhin durch vergleichsweise große Isotopeneffekte, insbesondere hinsichtlich der im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu beobachtenden  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung auf;  $\lambda^3$ - und  $\lambda^5$ -Phosphoratome zeigen im allgemeinen Werte im Bereich um 10 ppb [89]. In den Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** liegen die Effekte mit Verschiebungen von -85, -95 und -96 ppb jedoch sehr deutlich über diesem Richtwert. Die Zentren der von den *mono*- $^{13}\text{C}$ -Isotopomeren herrührenden  $^{13}\text{C}$ -Satelliten sind dabei gegenüber dem Hauptsignal der sehr viel häufigeren *per*- $^{12}\text{C}$ -Verbindung deutlich zu höherem Feld verschoben. Abb. 2.1.1 zeigt stellvertretend für die 1-Halogen-(dihalogenboranyl)-methylidenphosphane das  $^{31}\text{P}$ -Signal der Chlorverbindung **1a** mit den deutlich erkennbaren  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des vom Phos-

phoratom durch eine Bindung getrennten Kohlenstoffatoms.  $^2J_{PC}$ - und  $^3J_{PC}$ -Kopplungen werden aufgrund der Breite des Hauptsignals nicht beobachtet; diese erkennt man nur in Verbindungen mit sehr schmalen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen wie in Phosphaalkinen und deren Vorstufen, den Alkyl- bzw. [Aryl-1-(trimethylsiloxy)methyliden]trimethylsilylphosphanen. Außerdem ist es aufgrund der geringen Häufigkeit der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Vergleich zu denen des Isotops  $^{12}\text{C}$  von lediglich 0,1 % nicht möglich, im NMR-Signal Isotopomere mit mehr als einem  $^{13}\text{C}$ -Kern zu beobachten.

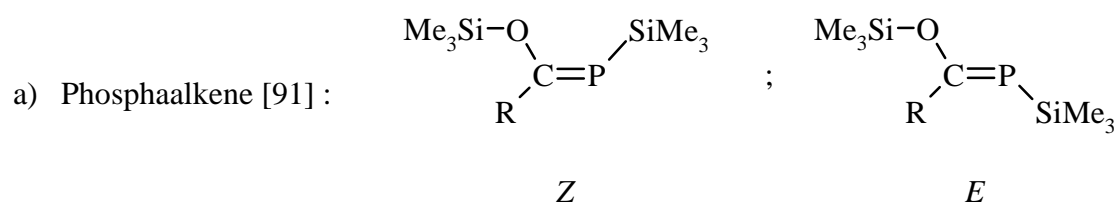


**Abb. 2.1.1**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der Verbindung **1a**; die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des dem Phosphoratom direkt benachbarten Kohlenstoffkerns sind mit Sternen (\*) gekennzeichnet.

Starke Isotopieverschiebungen wurden in unserem Arbeitskreis schon an anderen Phosphaalkinen beobachtet, fanden aber bis in die neuere Zeit nur wenig Beachtung. Erst am kürzlich von *H. Kraft* dargestellten Triisopropylsiloxy-methylidinphosphan ließ sich dann ein außergewöhnlich großer Isotopeneffekt der  $^1J_{PC}$ -Kopplung nachweisen [90]. Ein Grund für die bisherige Vernachlässigung dieses äußerst bemerkenswerten Effekts liegt sicher darin, daß  $^{31}\text{P}$ ( $^{13}\text{C}$ )-Isotopieverschiebungen nur dann zuverlässig gemessen werden können, wenn das Resonanzsignal des zugehörigen Phosphoratoms eine so geringe Breite aufweist, daß die begleitenden  $^{13}\text{C}$ -Satelliten außerhalb des Hauptsignals liegen; dies ist aber sehr oft nicht der

Fall. In Tabelle 2.1.4 sind einige ausgewählte und kürzlich intensiver untersuchte Phosphaalkene und –alkine mit nennenswerten Hochfeldverschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten aufgeführt. Die Alkyldenphosphane waren zwar bereits bekannt, mußten aber, da ihre Isotopieverschiebungen noch nicht untersucht worden waren, mit Ausnahme des Mesitylderivates, zur Einordnung in die unten stehende Tabelle nochmals dargestellt werden.

**Tabelle 2.1.4** Chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Isotopieeffekte an ausgewählten Phosphaalkenen und –alkinen



R	Konformation	$\delta (^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J_{\text{CP}}$ [Hz]	$^1\Delta^{31}\text{P}(^{13}\text{C})$ (ppb) <sup>a)</sup>
<sup>t</sup> Bu	<i>Z</i>	121,7	80,1	- 157
	<i>E</i>	106,7	69,1	- 163
Mes	<i>Z</i>	122,2	63,2	- 176
	<i>E</i>	125,2	54,8	-165
1-Ad	<i>Z</i>	120,2	78,6	- 156
	<i>E</i>	102,3	n. b. <sup>b)</sup>	n. b. <sup>b)</sup>
Ph <sub>3</sub> C	<sup>c)</sup>	152,9	51,5	- 145

## b) Phosphaalkine R-C≡P

R	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ ) [ppm]	$^1J_{\text{CP}}$ [Hz]	$^1\Delta^{31}\text{P}(^{13}\text{C})$ (ppb) <sup>a)</sup>	Literatur
<sup>t</sup> Bu	-67,21	38,2	-146	[19], [90]
1-Ad	-68,21	38,4	-148	[90]
Ph <sub>3</sub> C	-47,62	40,2	-142	[90]
(dme) <sub>2</sub> Li-O	-382,75	41,4	-207	[90]
(dme) <sub>2</sub> Li <sup>+</sup> S <sup>-</sup>	-116,61	15,3	-156	[90]
Me <sub>3</sub> SiO	-369,86	91,9	-209	[90]

a) Da die Schwerpunkte der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten gegenüber dem Signal der *per*- $^{12}\text{C}$ -Verbindung hochfeldverschoben sind, wird der Isotopieverschiebung  $\Delta$  ein negatives Vorzeichen zugeordnet [92].

b) n. b.: nicht beobachtet

c) Die Konformation des untersuchten Phosphaalkens konnte bislang noch nicht mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse zugeordnet werden; die Anwendung der oben erwähnten *cis*-Regel führt allerdings zur Annahme, daß es sich um das *Z*-Isomer handelt.

### 2.1.3 Die Pyridinaddukte **2a**, **2b** und **2c** der 1-Halogen-(dihalogenboranyl)-methyliden-phosphane

Die durch Addition der Bor(III)-halogenide an 2,2-Dimethylpropylidolphosphan entstandenen Verbindungen, die Phosphaalkene **1a**, **1b** und **1c**, können aus unterschiedlichen Gründen nur schwer zur Kristallisation gebracht werden. Während **1a** bis etwa  $-30^\circ\text{C}$  flüssig bleibt und bei tieferen Temperaturen zu einem polykristallinen Festkörper erstarrt, zersetzt sich **1c** bereits beim Aufarbeiten sowie beim Versuch einer Umkristallisation merklich; daher konnten Einkristalle bislang nicht in einer für eine Röntgenstrukturanalyse hinreichenden Größe und Reinheit erhalten werden. Darüberhinaus können diese Phosphaalkene aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit nicht durch Sublimation gereinigt oder zur Kristallisation gebracht werden.

*M. Rackl* gelang im Rahmen seiner Dissertation die Darstellung von Dibrom-tri-*tert*-butylsilylboran aus Bis(tri-*tert*-butylsilyl)zink und Bor(III)-bromid. Allerdings konnte dieses erste haltbare Trialkylsilylboran nur nach Zugabe von Pyridin in Form von Einkristallen des Pyridin-Addukts isoliert und strukturell untersucht werden [98].



Aufgrund dieser Arbeiten lag die Überlegung nahe, die Phosphaalkene **1a** bis **1c** ebenfalls durch Adduktbildung mit Pyridin leichter zum Auskristallisieren zu bringen und danach die strukturellen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen **2a** bis **2c** untereinander zu vergleichen. Weiterhin war beabsichtigt, durch Vergleich von Bindungslängen und -winkeln in den Verbindungen **1a** und **2a** sowie **1b** und **2b** Hinweise auf eventuelle Wechselwirkungen zwischen dem leeren *p*-Orbital am Bor und dem  $\pi$ -Molekülorbital der C=P-Doppelbindung zu erhalten, da im Addukt **2a** dieses *p*-Orbital unter  $sp^3$ -Hybridisierung bereits zur Bindung an das Stickstoffatom des Pyridin-Liganden herangezogen wird und somit für eine eventuelle Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Orbital nicht mehr zur Verfügung steht.

Die Komplexe **2a** und **2b** konnten durch Umsetzung der stöchiometrischen Menge Pyridin leicht und in hoher Ausbeute dargestellt werden; beim Diiod-Derivat wurde die Bildung von Verbindung **2c** nicht beobachtet. Wie bereits oben erwähnt, zersetzt sich die Vorstufe **1c** rasch, so daß die erwartete Verbindung **2c** möglicherweise gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen entsteht und daher selbst ein spektroskopischer Nachweis scheitert.

Da vom Phosphaalken **1a** keine Einkristalle erhalten werden konnten, war ein Vergleich der unkomplexierten mit der pyridinkoordinierten Verbindung nicht möglich. Insbesondere scheiterten alle Versuche, mit einem laserunterstützten Zonenschmelzverfahren Einkristalle aus dem flüssigen Alkylidenphosphan direkt am Vierkreisdiffraktometer zu züchten.

Überraschenderweise gelingt zwar die Darstellung des Dibrom-Derivats **2b** ohne erkennbare Schwierigkeiten, die Verbindung fällt allerdings stets als mikrokristallines Pulver an. Wegen des Fehlens geeigneter Einkristalle bzw. thermischer Instabilität war es somit bei keinem der drei Phosphaalken-Paare **1a/2a**, **1b/2b** oder **1c/2c** möglich, über den direkten Vergleich der Bindungsparameter, insbesondere der jeweiligen Länge der C=P-Doppelbindung, eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System und dem unbesetzten *p*-Orbital am Bor nachzuweisen. Infolgedessen konnten lediglich andere strukturell bekannte Alkylidenphosphate zum Vergleich der Strukturparameter herangezogen werden.

### 2.1.3.1 (*E*)-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropyliden-P-chlor- $\lambda^3$ -phosphan **2a**

#### 2.1.3.1.1 Molekül- und Kristallstruktur

Nach Aufnahmen von Verbindung **1a** in Toluol und Zugabe der äquimolaren Menge Pyridin fällt das Addukt **2a** bereits nach Lagern bei  $-13\text{ °C}$  über Nacht in Form farbloser, länglicher Quader an; sie können der Reaktionslösung direkt entnommen werden. Ein geeignetes Exemplar wurde unter dickflüssigem Paraffin mit einem Glasfaden aufgenommen und sofort am Diffraktometer auf  $-100\text{ °C}$  abgekühlt. Die mit den Positionen von 45 Reflexen im Bereich  $9,1^\circ < \Theta < 13,6^\circ$  bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.1.5 zusammengestellt. Das Fehlen systematischer Auslöschungen sowie die Metrik der Elementarzelle weisen auf die triklinen Raumgruppen P1 (Nr. 1 [99]) bzw.  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [99]) hin. Statistische Tests zur E-Wert-Verteilung führen zur zentrosymmetrischen Variante  $P\bar{1}$ ; die korrekte Wahl wurde durch den weiteren Verlauf der Verfeinerung bestätigt. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.1.1 entnommen werden.

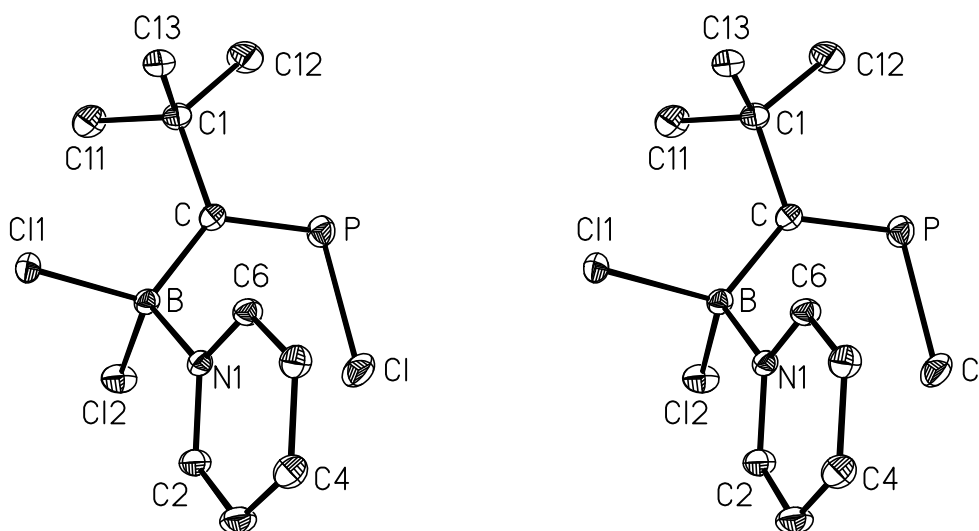
**Tabelle 2.1.5** Kristalldaten des (*E*)-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropyliden-P-chlor- $\lambda^3$ -phosphans **2a**

$C_{10}H_{14}BCl_3NP$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [99]);  $Z = 2$  Moleküle; Meßtemperatur  $-100 \pm 3\text{ °C}$ ; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii*<sup>a)</sup> [100] 70 %; Schmelzpunkt  $104,8\text{ °C}$

$a = 861,34(17)\text{ pm}$	$b = 869,03(17)\text{ pm}$	$c = 942,96(19)\text{ pm}$
$\alpha = 93,83(3)^\circ$	$\beta = 91,63(3)^\circ$	$\gamma = 100,81(3)^\circ$
FM <sup>b)</sup> 296,35	F(000) = 304	$V = 691,2(2) \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$
$d_{\text{ber}} = 1,424 \cdot 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\mu_{\text{ber}}^{\text{c})} = 0,751 \cdot 10^3\text{ m}^{-1}$	

<sup>a)</sup> Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 2.1.8, ein CH-Abstand von 96 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 186, Cl 175, C 170, B 165, N 155, H 120 pm [101, 102];

<sup>b)</sup> Formelmasse; <sup>c)</sup> linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = \sum \sigma_i / V_c$  [103].



**Abb. 2.1.2** Molekülbild des Pyridinaddukts **2a** in stereoskopischer Darstellung. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30 % skaliert, die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL Version 5.10 [104] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich die Lagen des Phosphoratoms sowie der Atome Cl1 und Cl2. Nachfolgend durchgeführte Verfeinerungszyklen führten zu den Positionen der übrigen schwereren Atome. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter sank der Gütefaktor  $wR_2$  von 0,4175 auf 0,1575. In diesem Stadium der Verfeinerung konnten die Lagen aller Wasserstoffatome problemlos einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und mit ihren isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden; der abschließend berechnete  $wR_2$ -Wert unter Berücksichtigung aller Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  betrug 0,0896, der  $R_1$ -Wert 0,0364. In Tabelle 5.1.2 sind die Lage- und Auslenkungsparameter aller Atome zusammengestellt.

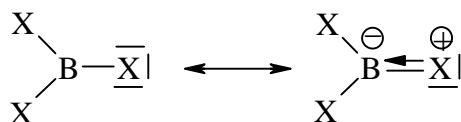
Der für das substituierte Alkylidenphosphan **2a** charakteristische P=C-Abstand liegt zwar mit 167,1(2) pm im unteren Bereich der für derartige Verbindungen in der Literatur üblicherweise angegebenen Werte von 168 bis 170 pm [65, 105, 106]; da aber für die Stammverbindung  $H_2C=P\sim H$  eine Länge von 167,3 pm experimentell bestimmt wurde [84], wäre dieser Wert wohl besser geeignet. Die entsprechenden Abstände in den wenigen bislang zugänglichen *chlorsubstituierten*  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphanen, wie dem von *Kroto* [84] mit Hilfe von Mikrowellenspektroskopie identifizierten Chlor-methylidinphosphan **X** oder dem von *Schüler* [107] kristallstrukturanalytisch untersuchten Chlor-1-(trichlorstannyl-2,2-dimethylpropyliden)-phosphan **XI** wurden zu 165,8 und 166,7 pm bestimmt, so daß sich eine gute Korrelation mit den zuvor aufgeführten Daten ergibt.

Auch der P-Cl-Abstand weicht mit 207,8(1) pm nur unwesentlich von den an den Verbindungen **X** und **XI** zu 205,9 und 205,4(2) pm ermittelten Werten ab. Eine nur geringfügig kürzere Bindungslänge von 204,3(3) pm wurde für kristallines Phosphor(III)-chlorid publiziert [108];

offenbar bewirken die stark elektronegativen Chlorsubstituenten eine Verkleinerung des kovalenten Radius am Phosphoratom.



Der C-P-Cl-Winkel mit  $108,20(6)^\circ$  stimmt innerhalb der Standardabweichungen mit dem entsprechenden Wert im ähnlichen Trichlorstannylderivat **XI**  $108,0(2)^\circ$  überein; in den Phosphaalkenen **1b** und **X** treten dagegen kleinere Bindungswinkel von  $103,7$  und  $103,0^\circ$  auf. Die Anwesenheit sterisch wenig anspruchsvoller Substituenten wie des Wasserstoffatoms (**X**) und der planaren  $\text{Br}_2\text{B}$ -Gruppe am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom (**1b**) führt offensichtlich zu einer merklichen Verengung des C-P-Cl-Winkels.



**Abb. 2.1.3** Bindungsverkürzungen in einem Bor(III)-halogenid durch Rückbindungen und damit einhergehender Resonanzstabilisierung

Der am Pyridin-Addukt **2a** zu  $161,7(2)$  pm bestimmte B-C-Abstand ist im Vergleich zum Phosphaalken **1b** um  $6,6$  pm verlängert; in Verbindung **VI**, mit einem vierfach koordinierten Boratom als anionischem Zentrum betragen die entsprechenden Abstände sogar  $167(1)$  und  $168(1)$  pm. Hieraus läßt sich folgern, daß eine Erhöhung der Ladungsdichte am Boratom durch Elektronendonatoren wie Stickstoffatome oder Chloridionen bei gleichzeitiger Erhöhung der Koordinationszahl die Ordnung der B-C-Bindung herabsetzt und somit zur Verlängerung führt.

In der Koordinationssphäre des Boratoms fällt am stärksten die auf eine Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf vier zurückzuführende Verlängerung der B-Cl-Bindungen auf einen Mittelwert von  $186,9$  pm auf; das Bor(III)-chlorid-Molekül weist demgegenüber einen entsprechenden, durch Mikrowellenspektroskopie einerseits zu  $172$  pm und mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden andererseits zu  $174,2$  pm bestimmten Wert [108 – 111] auf; die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen streuen im Bereich von  $170,8$  bis  $177,4$  pm [112, 113]. Dabei bestätigte sich, daß die  $\pi$ -Donor-Eigenschaften der freien Elektronenpaare der Chloratome einen beträchtlichen Beitrag zur Verkürzung der B-Cl-Bindung leisten [114]: Dreifachkoordinierte

Boratome sind mit Hilfe ihres unbesetzten  $p$ -Orbitals in der Lage, Halogenatome durch  $(p-p)_\pi$ -Rückbindungen fester an sich zu binden und damit die Bindungslänge merklich zu verkürzen. Abb. 2.1.3 zeigt dies am Beispiel eines Bor(III)-halogenids.

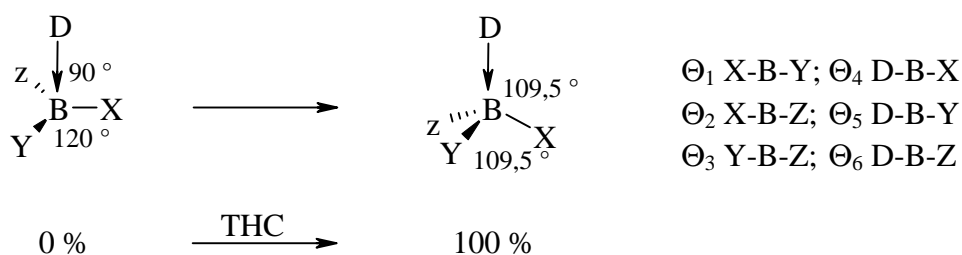
Aus den genannten Gründen erscheint es weit sinnvoller, zum Vergleich Lewis-Säure/Base-Addukte heranzuziehen. Die Bindungslängen B-Cl1 und B-Cl2 stimmen sehr gut mit den von nur wenigen Beispielen her bekannten, entweder experimentell bestimmten ( $\text{Me}_3\text{N}\rightarrow\text{BCl}_3$ : 183,6 pm [112];  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BCl}_3$  183,3 pm [113]) oder berechneten B-Cl-Abständen [114] (183,3 pm in  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BCl}_3$ ;  $\text{Me}_3\text{N}\rightarrow\text{BCl}_3$ : 184,1 pm;  $\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{BCl}_3$ : 182,3 pm) in Komplexen des Bor(III)-chlorids überein. Auch hinsichtlich des zu 160,2(2) pm bestimmten B-N-Abstands an Verbindung **2a** findet man ähnliche Werte in folgenden Verbindungen:  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ : 165,7 [115] u. 164,8 [114]\*;  $\text{Me}_3\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ : 165,6 [112] u. 162,8 [114]\*;  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BCl}_3$ : 160,6 [114]\*;  $\text{Me}_3\text{N}\rightarrow\text{BCl}_3$ : 165,2 [112, 113] u. 163,4 [114] pm.

In Verbindung **2a** streuen die Winkel am tetraedrisch koordinierten Boratom zwar zwischen 101,2(1) und 117,4(1) °, der durchschnittliche Wert beträgt aber 109,4 °. Donor-Akzeptor-Komplexe mit koordinativer oder dativer  $\text{N}\rightarrow\text{B}$ -Bindung sind bereits seit über 100 Jahren, als *E. Frankland* [116] den Komplex  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BMe}_3$  isolierte, bekannt. Man fand alsbald heraus, daß die Stärke der dativen  $\text{N}\rightarrow\text{B}$ -Bindung stark von den Substituenten an beiden Atomen abhängt. Dabei ist die Lewis-Acidität am Boratom in Gegenwart elektronenziehender Substituenten am höchsten; auch die Lewis-Basizität des Stickstoffatoms nimmt durch den +I-Effekt elektronenschiebender Alkylsubstituenten zu, allerdings können beide Male sterische Ansprüche der Substituenten diesen elektronischen Effekten entgegenwirken [117 – 123].

Meist wird der  $\text{N}\rightarrow\text{B}$ -Abstand zur Interpretation der Bindungsstärke herangezogen; diese kann aber in einem Bereich von über 100  $\text{kJ mol}^{-1}$  schwanken, wie aus von *H.C. Brown* u.a. an Aminboranen in der Gasphase zwischen 52 und 152  $\text{kJ mol}^{-1}$  streuenden Dissoziationsenergien hervorgeht [117, 118]. Die  $\text{N}\rightarrow\text{B}$ -Bindung kann Längen zwischen 157 pm, dem Wert für kubisches Bornitrid [124], und 291 pm, der Summe der van-der-Waals-Radien von Stickstoff und Bor [125], annehmen. Aussagen über den Übergang zwischen van-der-Waals- und kovalenter Bindung sind zunächst aufgrund von Kristallstrukturanalysen an Verbindungen mit vierfach- und fünffachkoordinierten Boratomen sowohl mit Hauptgruppen- als auch mit Übergangsmetallatomen erhalten worden. Hierzu gehören beispielsweise neben amino- und hydridosubstituierten Boranen auch Vergleiche zwischen halogen- und sauerstoffs-substituierten Trichloralanat-Anionen und Trichlorstannanen auch schwefel-, iod- und sauerstoffkoordinierte Thiocadmate sowie aquokoordinierte Amino-Nickelat-Komplexe. Derartige Untersuchungen zeigen, daß Bindungslängen und -winkel zwischen denselben Elementen einen Bereich umfassen, der sowohl im Sinne von nur schwach

bindenden van-der-Waals-artigen Wechselwirkungen einerseits bis hin zu vollwertigen kovalenten Bindungen andererseits interpretiert werden kann [126 – 129].

Vor einigen Jahren führte *M. Oki* einen neuen, als „Tetraedrischer Charakter“ (THC) bekannten Parameter für die Bewertung der Geometrie von Borkomplexen mit einer dativen N→B-Bindung ein [130]. Dieser Parameter wird aus den Bindungswinkeln am Boratom berechnet, falls die Molekülstruktur der zu untersuchenden Verbindung bereits bekannt ist (zu den Winkeln  $\Theta_n$  siehe Abb. 2.1.4):



**Abb. 2.1.4** Veränderung der Geometrie am Boratom bei trigonal-planarer (schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung) und tetraedrischer Koordination (starke Wechselwirkung mit dem Donor).

Da in der Näherungsformel von *Oki* lediglich die Winkel zwischen den kovalenten Bindungen herangezogen werden, kann der  $\text{THC}_{\text{OKI}}$ -Parameter auch unsinnige, über 100 % liegende Werte annehmen. Aus diesem Grund haben *Höpfel* in einem Übersichtsartikel [131] diesen Parameter neu definiert, so daß nun alle sechs Bindungswinkel am vierfachkoordinierten Boratom, also auch die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, berücksichtigt werden und die Werte stets zwischen 0 und 100 % liegen. Da es sich hierbei um eine rein mathematische Betrachtungsweise handelt und lediglich die Bindungswinkel an einem speziellen Atom miteinbezogen werden, ist die veränderte Gleichung sicherlich auch auf andere Molekülstrukturen anwendbar, bei denen die Koordination an einem Zentralatom nicht quantitativ eingeordnet werden kann.

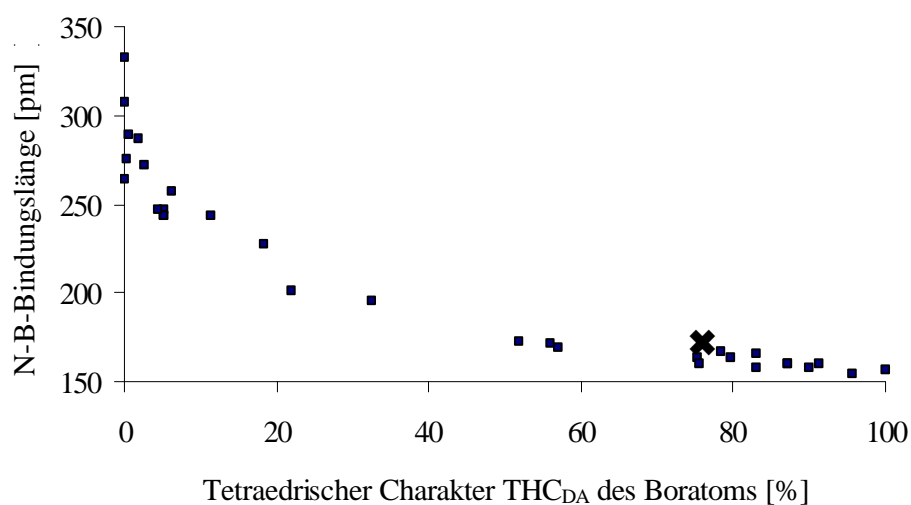
Wie aus Abb. 2.1.4 hervorgeht, liegen in Donorkomplexen mit vierfach koordiniertem Bor die Winkel am zentralen Boratom zwischen den jeweiligen Substituenten X, Y und Z im Bereich von 109,5 bis 120 °, Donor D und die Substituenten schließen am Zentralatom Winkel von 90 bis 109,5 ° ein. Daraus ergibt sich zur Herleitung einer allgemeinen Formel des tetraedrischen Charakters die folgende Gleichung:

$$\text{THC}_{\text{DA}} [\%] = \left[ 1 - \frac{\sum_{n=1-6} |109,5 - \Theta_n|^\circ}{3(120 - 109,5)^\circ + 3(109,5 - 90)^\circ} \right] \times 100$$

$$= \left[ 1 - \frac{\sum_{n=1-6} |109,5 - \Theta_n|^\circ}{90^\circ} \right] \times 100.$$

Die Anwendbarkeit der so erhaltenen Gleichung kann anhand zweier Extremfälle demonstriert werden: Das auch als „anorganischer Graphit“ bekannte *hexagonale* Bornitrid besteht aus Schichten, die aus B-N-Sechsringen mit N-B-N-Winkeln von  $120^\circ$  aufgebaut sind; dabei sind die Schichten derart angeordnet, daß in einem wesentlich größeren Abstand ober- und unterhalb eines jeden Atoms eines der jeweils anderen Atomsorte senkrecht auf den Schichten liegt. Diese zweite Wechselwirkung ist vergleichsweise schwach; die Bindungsverhältnisse entsprechen daher dem *linken* Teil in Abb. 2.1.4. Setzt man die entsprechenden Bindungswinkel des Boratoms ( $120^\circ$  innerhalb,  $90^\circ$  zwischen den Schichten), ergibt sich ein tetraedrischer Charakter von 0 %.

Im *kubischen* Bornitrid („anorganischer Diamant“) sind die Boratome dagegen tetraedrisch von Stickstoffatomen umgeben, und umgekehrt. Diese Situation findet somit ihre Entsprechung im *rechten* Teil von Abb. 2.1.4; der  $\text{THC}_{\text{DA}}$ -Wert beträgt hier 100 %, da alle Bindungswinkel  $109,5^\circ$  betragen.



**Abb. 2.1.5** Zusammenhang zwischen dem tetraedrischen Charakter  $\text{THC}_{\text{DA}}$  am Boratom und der N→B-Bindungslänge in verschiedenen bereits bekannten Verbindungen (■) [131] und in **2a** (✕).

Trägt man die N-B-Bindungslängen in der erwähnten Publikation von *Höpfel* [131] gegen den tetraedrischen Charakter  $\text{THC}_{\text{DA}}$  auf, so ergibt sich eine hyperbelartige Kurve, die aus den erwähnten Gründen bei den Extremwerten für hexagonales Bornitrid mit einem tetraedrischen Charakter von 0 % (N-B: 333 pm) einerseits und für kubisches Bornitrid mit  $\text{THC}_{\text{DA}} = 100$  % (N-B: 157 pm) andererseits endet.

Mit den in Tabelle 2.1.8 aufgeführten Bindungswinkeln ergibt die Gleichung von *Höpfel*, trotz einer Streuung der Absolutwerte von nahezu  $\pm 7,5^\circ$  einen mit 76,4 % hohen Wert für den tetraedrischen Charakter. Auch für andere, bislang strukturell untersuchte Pyridinaddukte von Halogen- und Organoboranen wurden stets hohe Werte publiziert; sie variieren zwischen 77,6 % im Komplex 9*H*-Carbazol-boran←Pyridin [132] und 96,7 % im Pyridinaddukt des 1-Bora-adamantans [133]. Wie im Addukt **2a** liegen dabei die Bindungslängen nur unwesentlich oberhalb 160 pm; infolgedessen fügt sich die Verbindung gut in das in Abb. 2.1.5 gezeigte Diagramm ein. Erwartungsgemäß ist der Pyridin-Ligand mit einer Winkelsumme von  $720^\circ$  planar; seine Geometrie weicht nur wenig von der des *freien* Moleküls [134] ab. Der Innenwinkel am Stickstoffatom ist um 2,4 auf  $119,0^\circ$  leicht aufgeweitet; ganz offensichtlich verliert das zuvor freie Elektronenpaar durch Ausbildung einer  $\sigma$ -Donorbindung zum Boratom an sterischem Einfluß. Jedoch werden auch die anderen Ringinnenwinkel durch die Koordination beeinflusst (Tabelle 2.1.6); allerdings sind hier die Änderungen noch viel schwächer und am *para*-ständigen Atom C4 kaum noch zu bemerken.

**Tabelle 2.1.6** Ring-Innenwinkel im freien Pyridin-Molekül [96] und im Liganden von Verbindung **2a** [ $^\circ$ ]

Winkel	[135] <sup>a)</sup>	[136] <sup>b)</sup>	<b>2a</b>
C6-N1-C2	116,6	116,1	119,0
N1-C2-C3	123,7	124,6	121,8
C2-C3-C4	118,6	117,8	119,3
C3-C4-C5	118,8	119,1	119,0
C4-C5-C6	118,6	117,8	119,0
C5-C6-N1	123,7	124,6	121,8

<sup>a)</sup> Röntgenstrukturanalyse am Einkristall; die Winkel an den Atomen C2 und C6 sowie an C3 und C5 sind symmetriebedingt identisch.

<sup>b)</sup> Mikrowellenspektroskopisch in Verbindung mit quantenchemischen Berechnungen ermittelte Werte; auch hier wurde die Molekülsymmetrie  $\text{C}_{2v}$  zugrundegelegt.

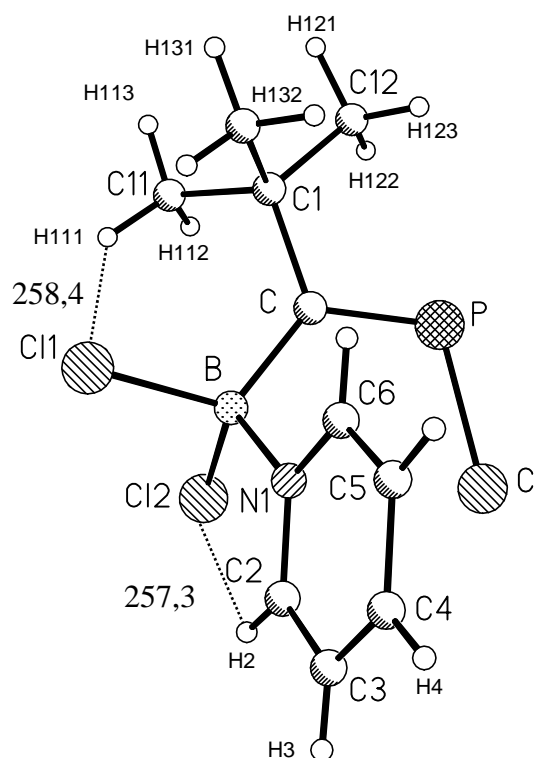
Nach den in Tabelle 2.1.7 zusammengestellten Daten liegen die Atome B, C, C1, P und Cl in einer Ebene; die größte Abweichung weist mit 2,4 pm das Kohlenstoffatom C auf. Im Gegen-



satz hierzu ragt in Verbindung **1a** das Halogenatom um 18,6 pm aus der zugehörigen Ausgleichsebene heraus. Der Pyridinring schließt mit der Ebene A einen Winkel von 79,1 ° ein; durch diese Stellung wird ein Kontakt von 257,3 pm zwischen dem Wasserstoffatom H2 und dem Chloratom Cl2 ermöglicht. Ein mit 258,4 pm ähnlich kurzer Abstand tritt weiterhin zwischen dem Atom Cl1 und dem Methyl-Wasserstoffatom H111 auf (Abb. 2.1.6). Beide Male liegen die Werte merklich unter der für Chlor und Wasserstoff zu 295 pm angegebenen [101, 102] Summe der van-der-Waals-Radien.

**Tabelle 2.1.7** Bezeichnung der berechneten Ausgleichsebenen in Verbindung **2a** und die Abstände der jeweiligen Atome (pm) zu den Ebenen

A	Cl*	P*	C*	C1*	B*	C11	C12	C13	Cl1	Cl2	N1
	-1,1	0,7	2,4	-1,8	-0,3	-121,0	-19,2	130,3	34,4	-166,5	114,9
B	N1*	C2*	C3*	C4*	C5*	C6*	B	Cl1	Cl2	C	
	-0,2	0,2	-0,1	0,1	-0,1	0,2	12,6	197,7	-28,9	-85,2	
		H2	H3	H4	H5	H6					
		2,2	-1,4	0,1	1,6	-3,9					



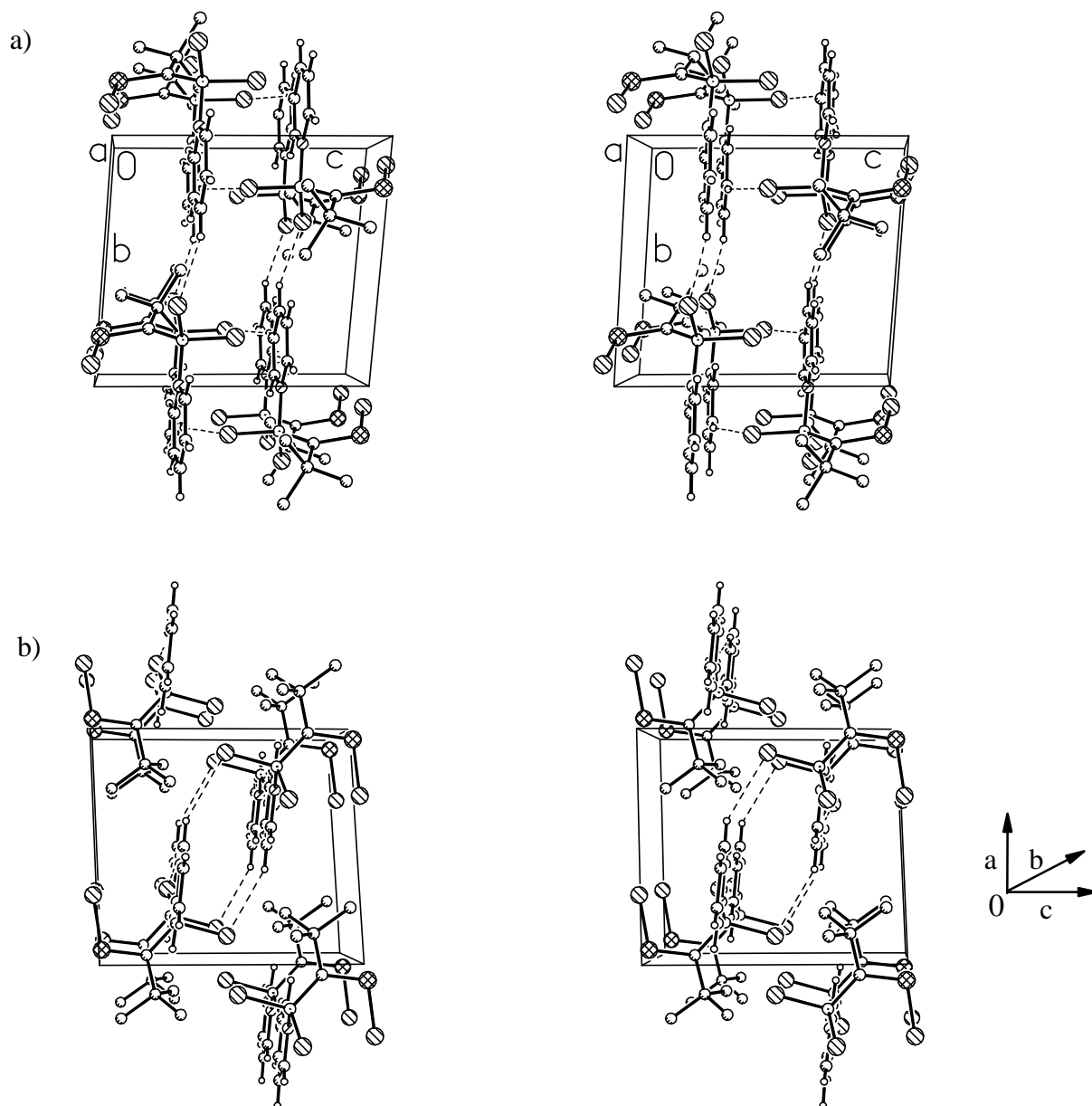
**Abb. 2.1.6** Intramolekulare H...Cl-Kontakte [pm] in Verbindung **2a** zwischen den Atomen Cl1 und H111 bzw. Cl2 und H21

Der Torsionswinkel P-C-C1-C12 von lediglich  $5,2^\circ$  zeigt, daß die Methylgruppe des Atoms C12 im *tert*-Butyl-Substituenten kaum einem merklichen sterischen Einfluß des freien Elektronenpaars am Phosphoratom unterliegt. Aus dem Wert von  $168,9^\circ$  für P-C-B-C11 läßt sich entnehmen, daß die Bindungen P=C und B-C11 nahezu kollinear sind; gleiches gilt für C11-B-C-C1 ( $15,0^\circ$ ). Weiterhin zeigt der Torsionswinkel C12-B-N1-C2 von  $-15,0^\circ$  eine nahezu parallele Anordnung der Bindung zwischen C12 und B zur Ebene des Pyridin-Liganden.

Betrachtet man die Kristallstruktur der Verbindung **2a**, lassen sich verschiedene H...Cl-Kontakte ermitteln, deren Länge etwa dem 0,96-fachen der Summe der van-der-Waals-Radien entspricht. Sie treten *intermolekular* zwischen den Chloratomen C11 und den Pyridin-Wasserstoffatomen H3 eines Moleküls sowie C12 und H4 von benachbarten Molekülen auf, so daß sich eine dreidimensionale Verknüpfung ergibt und das Kristallgitter einen erheblich größeren Zusammenhalt erfährt.

Abb. 2.1.7 verdeutlicht diesen Sachverhalt nochmals anhand von Packungsbildern mit Blickrichtung entlang zweier kristallographischer Richtungen.

Bei einem Blick entlang [100] erkennt man, daß sich die Pyridinringe in Ebenen senkrecht zu (001) anordnen. Über H...Cl-Kontakte bilden sich mit einem Abstand von 351 pm Doppelschichten aus, wobei die zugehörigen Phosphaalken-Fragmente nach außen weisen; ihr Raumbedarf bedingt, daß entlang [001] die nächste Doppelschicht erst in einem Abstand von 592 pm folgt. Auf beiden Seiten ragt daraus die P-Cl-Gruppen hervor, deren Raumbedarf dafür sorgt, daß die nächste dazu parallele Schicht erst in einem größeren Abstand dazu angeordnet werden kann. In Abb. 2.1.7b erkennt man bei einer Blickrichtung entlang [010] deutlich die durch H...Cl-Kontakte bedingte Anordnung von Molekülen zu „Kanälen“.



**Abb. 2.1.7** Kristallstruktur von Verbindung **2a** in stereoskopischer Darstellung bei Blick entlang  $[100]$  (a) und  $[010]$  (b). Die intermolekularen  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte sind durch unterbrochene Linien wiedergegeben, die Wasserstoffatome aus den Methylgruppen nicht eingezeichnet; der Übersichtlichkeit wegen wurden außerdem die Achsen der Elementarzelle getrennt dargestellt.

**Tabelle 2.1.8** Bindungslängen (pm) und –winkel (°) sowie ausgewählte Torsionswinkel (°) in Verbindung **2a**.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 5.1.2) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 2.1.5). Das Vorzeichen des Winkels  $\theta$  (A-B-C-D) ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [137].

a) Bindungslängen							
P-C	167,1(2)	C1-C12	154,1(2)	C11-H111	100(3)	C13-H133	95(2)
P-C1	207,8(1)	C1-C13	153,7(2)	C11-H112	92(3)	C2-H2	92(2)
B-C	161,7(2)	N1-C2	134,4(2)	C11-H113	95(3)	C3-H3	91(2)
B-C11	188,0(2)	N1-C6	134,3(2)	C12-H121	103(3)	C4-H4	95(3)
B-C12	185,9(2)	C2-C3	137,5(2)	C12-H122	96(3)	C5-H5	97(2)
B-N1	160,2(2)	C3-C4	137,8(2)	C12-H123	98(2)	C6-H6	92(2)
C-C1	155,1(2)	C4-C5	138,3(2)	C13-H131	99(2)		
C1-C11	153,6(2)	C5-C6	137,7(2)	C13-H132	99(2)		
b) Bindungswinkel							
C-P-C1	108,2(1)	N1-C2-C3	121,8(2)	C1-C13-H131	110,8(14)		
P-C-B	124,2(1)	C2-C3-C4	119,3(2)	C1-C13-H132	111,1(13)		
P-C-C1	112,3(1)	C3-C4-C5	119,0(2)	C1-C13-H133	111,9(13)		
B-C-C1	123,4(1)	C4-C5-C6	119,0(2)	H131-C13-H132	106,2(19)		
C-B-C11	117,4(1)	C5-C6-N1	121,9(1)	H131-C13-H133	109,0(19)		
C-B-C12	109,3(1)	C1-C11-H111	113,6(15)	H132-C13-H133	107,7(19)		
C-B-N1	111,7(1)	C1-C11-H112	108,2(17)	N1-C2-H2	116,8(14)		
C11-B-C12	107,2(1)	C1-C11-H113	108,3(18)	C3-C2-H2	121,4(14)		
C11-B-N1	101,2(1)	H111-C11-H112	109(2)	C2-C3-H3	116,3(15)		
C12-B-N1	109,8(1)	H111-C11-H113	111(2)	C4-C3-H3	124,3(15)		
C-C1-C11	109,3(1)	H112-C11-H113	107(2)	C3-C4-H4	122,0(14)		
C-C1-C12	113,8(1)	C1-C12-H121	107,0(15)	C5-C4-H4	119,0(14)		
C-C1-C13	109,5(1)	C1-C12-H122	111,8(15)	C4-C5-H5	121,8(13)		
C11-C1-C12	106,7(2)	C1-C12-H123	111,0(14)	C6-C5-H5	119,2(13)		
C11-C1-C13	110,9(2)	H121-C12-H122	106(2)	C5-C6-H6	121,0(13)		
C12-C1-C13	106,6(2)	H121-C12-H123	109(2)	N1-C6-H6	117,1(13)		
B-N1-C2	123,2(1)	H122-C12-H123	112(2)				
B-N1-C6	117,5(1)						
C2-N1-C6	119,0(1)						
c) Torsionswinkel							
P-C-C1-C12	5,2(2)	C1-C-B-N1	-131,2(1)				
P-C-B-C11	168,9(1)	C2-N1-B-C11	94,4(2)				
C1-C-B-C11	-15,0(2)	C2-N1-B-C12	-18,6(2)				

### 2.1.3.1.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an **2a** und **2b**

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Adduktes **2a** beobachtet man ein Singulett; mit einer chemischen Verschiebung von 298,5 ppm stimmt seine Lage gut mit Werten aus Phosphaalkenen überein und ist gegenüber pyridinfreiem  $\lambda^3$ -Alkylidenphosphan um 28 ppm tieffeldverschoben. Auch Addukt **2b** zeigt derartige Änderungen in noch stärkerem Maße; die Lage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ist gegenüber Verbindung **1b** mit über 41 ppm zu tieferem Feld verschoben. Auch hier erkennt man wie bei den  $\lambda^3$ -Alkylidenphosphanen **1a** und **1b** die Satelliten des *mono*- $^{13}\text{C}$ -substituierten Isotopomers und entnimmt den Spektren zunächst eine  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung von 88,5 Hz für die Chlor- und von 98,7 Hz für die Brom-Verbindung. Im *E*-Isomer des [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)-propyliden]-trimethylsilylphosphans findet man eine entsprechende Kopplungskonstante von 80,1 Hz; in den Phosphaalkenen des Typs *E*- $^t\text{Bu}(\text{R})\text{C}=\text{P}\sim\text{Cl}$  treten Werte von 107,5 beim Trichlorgermyl- [61], 102,5 beim Trichlorstannyl- und 99,4 Hz beim Phenylselanyl-Derivat [66] auf.

Weiterhin läßt sich auch bei diesen Verbindungen ein großer  $^1\Delta(^{13}\text{C})$ -Isotopeneffekt nachweisen; der Schwerpunkt der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten ist gegenüber dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der *per*- $^{12}\text{C}$ -Verbindung mit –90 ppb (**2a**) bzw. –82 ppb (**2b**) wiederum zu hohem Feld verschoben. Mit –85, –95 und –96 ppb liegen die entsprechenden Werte der pyridinfreien Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** im selben Bereich.

Das  $^{11}\text{B}$ -Signal erfährt aufgrund einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf vier gegenüber den  $\lambda^3$ -Alkylidenphosphanen **1a** und **1b** eine deutliche Hochfeldverschiebung: Während das Chlor-Derivat **1a** einen  $\delta(^{11}\text{B})$ -Wert von 57,1 ppm aufweist, zeigt sich die entsprechende Resonanz des Adduktes **2a** bei 7,8 ppm. Die Verbindungen **1b** und **2b** weisen Werte von 55,9 ppm und 7,0 ppm auf. In Tabelle 2.1.3 sind die chemischen Verschiebungen ausgewählter Alkyl-, Phenyl- und Vinyl-dihalogenborane zusammengestellt. Insbesondere die letztgenannte Gruppe von Verbindungen ist dabei, da der Vinylsubstituent als isoelektronisches Äquivalent zur Phosphaalken-Einheit angesehen werden kann, von besonderer Bedeutung. Bemerkenswerterweise stimmen die  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte beider Dichlor- und Dibrom-Derivate mit Abweichungen von etwa 5 ppm gut überein.

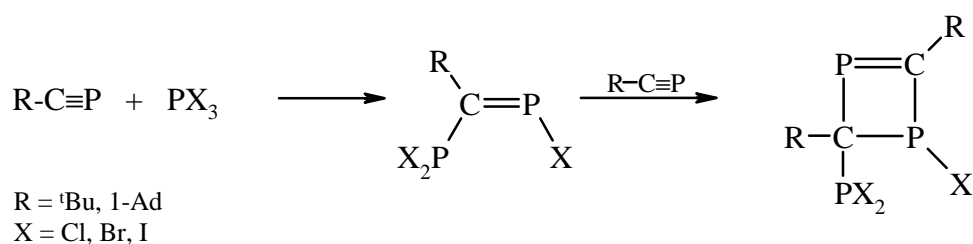
Das  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein sehr breites Signal bei etwa  $\delta = 219$  ppm. Die Breite des Signals rührt von den hohen Quadrupolmomenten der  $^{10}\text{B}$ - und der  $^{11}\text{B}$ -Kerne her; die  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung kann daher nicht mehr aufgelöst werden.

Die bereits oben erwähnte *cis*-Regel findet eine erneute Bestätigung darin, daß sowohl das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe als auch die Methyl-Kohlenstoffatome mit 29,0 und 22,9 Hz große  $^2J_{CP}$ - bzw.  $^3J_{CP}$ -Kopplungen aufweisen; hinsichtlich der Größe zeigen sie sich hierbei übereinstimmend mit den entsprechenden Kopplungen in den pyridinfreien Verbindungen **1a** bis **1c**. Läge das Phosphaalken hingegen in der *Z*-Form vor, müßten beide Werte deutlich niedriger sein. Ebenso ist die  $^4J_{HP}$ -Konstante mit 5,3 Hz auffallend groß; die entsprechenden Kopplungen der *Z*-Isomeren liegen im allgemeinen unterhalb 1 Hz [61, 66, 91].

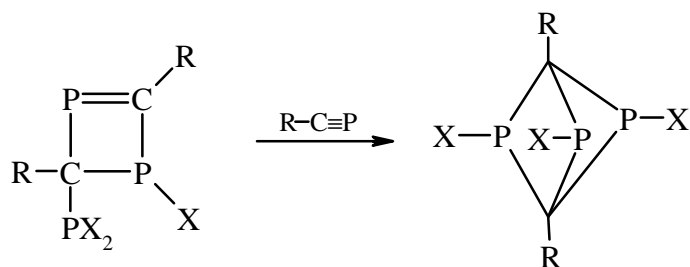
## 2.2 Umsetzungen von $\lambda^3$ -Phosphaalkinen mit Amino-chlorarsanen

### 2.2.1 Einleitung

Phosphor(III)-chlorid, -bromid und -iodid setzen sich in Analogie zu anderen Nichtmetallhalogeniden leicht mit Alkylidindiphosphanen [61, 138] um. Dabei nimmt die Reaktivität mit der Ordnungszahl der Halogenatome stark zu; eine weitere Steigerung beobachtet man beim Übergang vom *tert*-Butyl- zum 1-Adamantyl- $\lambda^3$ -phosphaacetylen. Hinsichtlich des zugrundeliegenden Mechanismus kann man davon ausgehen, daß zunächst eine Addition des Phosphor(III)-halogenids an die P=C-Dreifachbindung unter Bildung des entsprechenden  $\lambda^3$ -Phosphaalkens erfolgt; dieses lagert schnell ein weiteres Molekül Alkylidindiphosphan an und geht in ein 1,2-Dihydro-1 $\lambda^3$ , 3 $\lambda^3$ -diphosphet über.



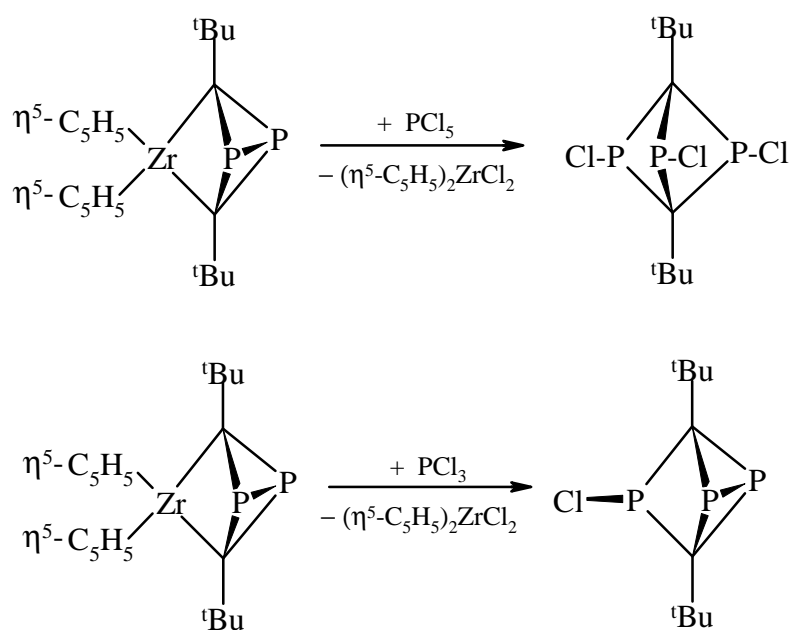
Bei den Umsetzungen mit Phosphor(III)-halogeniden erwiesen sich beide Zwischenstufen als so reaktiv, daß sie bislang nicht aufgefunden werden konnten. Im Gegensatz hierzu kann man bei den meisten Reaktionen mit anderen Elementhalogeniden die Bildung der  $\lambda^3$ -Phosphaalkene als primäre Produkte nicht nur annehmen, sondern ihr Auftreten auch kernresonanzspektroskopisch [139, 140] nachweisen und in einigen wenigen Beispielen sogar über eine Kristallstrukturanalyse an der isolierten Zwischenverbindung sichern. Entsprechende Untersuchungen wurden bereits in Kapitel 2.1 dieser Arbeit beschrieben.



Die bislang einzige kristallstrukturanalytische Aufklärung des aus einer derartigen Umsetzung – und zwar der Reaktion von Germanium(IV)-chlorid mit 2,2-Dimethylpropylidindiphos-

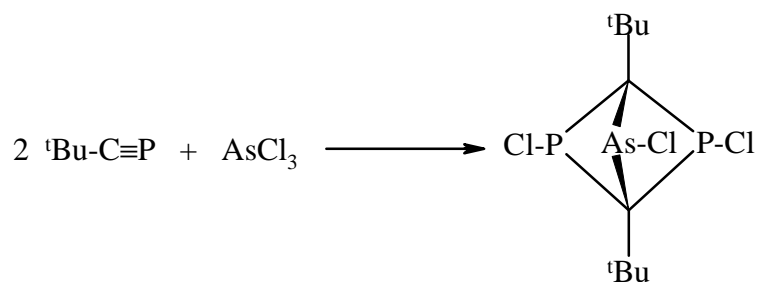
phan – erhaltenen 1,2-Dihydro- $1\lambda^3, 3\lambda^3$ -diphosphets gelang *Knebl* im Rahmen seiner Dissertation [61]; dieses Ergebnis kann problemlos auf die zuvor geschilderten Ansätze mit Phosphor(III)-halogeniden übertragen werden. Das dabei gebildete 2,4-Di-*tert*-butyl-2-dihalogenphosphanyl-1,2-dihydro- $1\lambda^3, 3\lambda^3$ -diphosphet reagiert dann bereitwillig mit einem weiteren Äquivalent 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan unter Addition zum 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3,5-trihalogen- $1\lambda^3, 3\lambda^3, 5\lambda^3$ -triphospha-bicyclo[1.1.1]pentan.

Gleichartige Verbindungen erhielten *Binger et al.* [138], als sie das aus 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan und Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid in Gegenwart von Magnesium oder *n*-Butyllithium als jeweiligem Enthalogenerungsmittel [29] leicht zugängliche 2,4-Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)zirconium- $1\lambda^3, 3\lambda^3$ -diphospha-bicyclo[1.1.0]butan mit Phosphor(V)-chlorid sowie Phosphor(III)-bromid und -iodid reagieren ließen. Bei der Verwendung von Phosphor(III)-chlorid isolierten die Autoren überraschenderweise 2,4-Di-*tert*-butyl-3-chlor- $1\lambda^3, 3\lambda^3, 5\lambda^3$ -triphospha-tricyclo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentan; bei ansonsten gleichem Molekülgerüst liegt in dieser Verbindung eine P-P-Brücke vor.



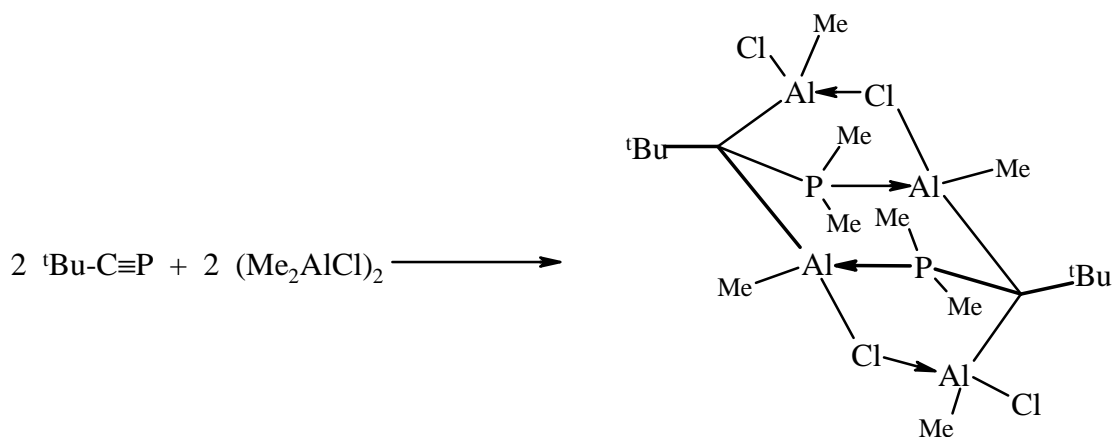
Schließlich gelang durch Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit Arsen(III)-chlorid die Synthese des 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3,5-trichlor- $1\lambda^3$ -arsa- $3\lambda^3, 5\lambda^3$ -diphospha-bicyclo[1.1.1]pentans [61]. *Dautel* [52] konnte die Kristallstruktur der Verbindung aufklären; allerdings ergaben sich dabei insofern Schwierigkeiten, als zwischen den Positionen der Arsen- und Phosphoratome kristallographisch nicht unterschieden werden konnte und darüberhinaus die Pniktogenatome auf jeweils zwei Lagen fehlgeordnet waren.





Im Unterschied zu den Reaktionen mit Arsen(III)-halogeniden bleiben bei den Umsetzungen des 2,2-Dimethylpropylidindiphosphans mit den Halogeniden der schwereren Triele die Element-Halogen-Bindungen erhalten (vgl. S. 12). Wie bereits im Abschnitt 2.1.1 dargestellt, konnten *Hess* [59], *Dautel* [58] sowie *Regitz et al.* [51] aus der Umsetzung des *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaacetylen mit Aluminium(III)- und Gallium(III)-halogeniden spirocyclische zwitterionische Verbindungen isolieren, die als Addukte der Element(III)-halogenide an Trimere des Alkylidindiphosphans beschrieben werden können.

*Löw* hat diese Arbeiten im Rahmen seiner Dissertation [60] fortgeführt und berichtet über die Reaktion desselben  $\lambda^3$ -Phosphaalkins mit Chlordimethylalan im Molverhältnis 2:4 sowie die Isolierung der nachfolgend gezeigten tricyclischen Verbindung. Bei der Umsetzung überträgt jedes Molekül Chlordimethylalan nur eine Methylgruppe an das Phosphoratom des Alkylidindiphosphans, während die Al-Cl-Bindung wiederum erhalten bleibt.

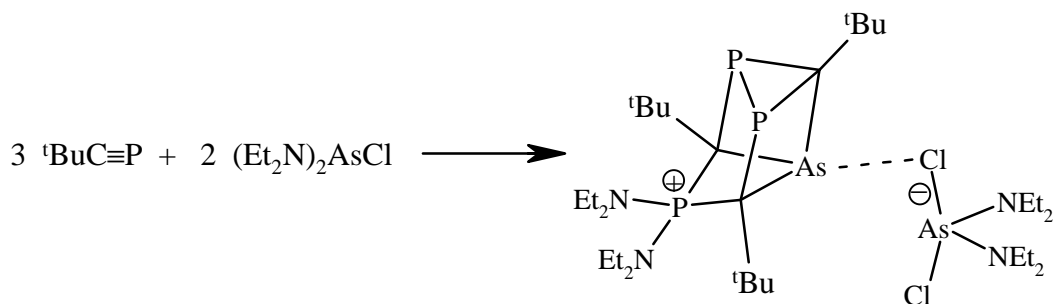


Vor dem Hintergrund der bislang erzielten Ergebnisse sollte nun im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst versucht werden, mit geeigneten Chlorarsanen zu unsymmetrisch substituierten  $1\lambda^3$ -Arsa- $3\lambda^3,5\lambda^3$ -diphospha-bicyclo[1.1.1]pentanen zu gelangen, in denen die kristallographische Ununterscheidbarkeit der Pniktogenatome aufgehoben ist. Um zugleich die Reaktivität der As-N-Bindung zu überprüfen, wählten wir Chlor-diorganyl-aminoarsane für unsere Untersuchungen aus.

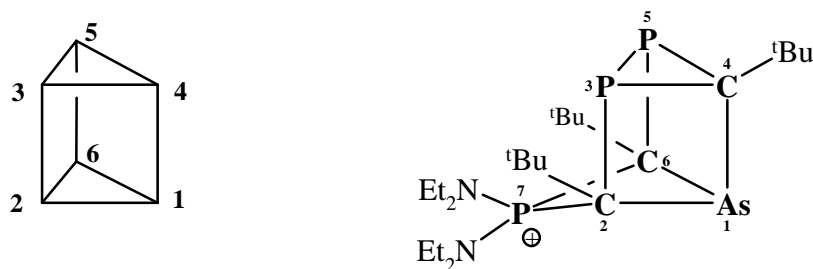
## 2.2.2 Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit Bis(diethylamino)-chlorarsan

### 2.2.2.1 Reaktion, Nomenklatur und plausibler Bildungsmechanismus

Setzt man *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin mit Bis(diethylamino)chlorarsan im Molverhältnis 3:2 bei Zimmertemperatur in *n*-Pentan um, so färbt sich die Reaktionslösung im Laufe von drei Tagen intensiv blauviolett. Die Herkunft der Farbe ist noch nicht bekannt; das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Ansatzes zeigt mehrere, bislang nicht zuzuordnende Signale. Nach etwa drei Wochen hat sich in farblosen Quadern eine mit schließlich 66proz. Ausbeute isolierte Verbindung abgeschieden, deren Unlöslichkeit in den gängigen Solventien und mangelnde Flüchtigkeit im Hochvakuum keine NMR-spektroskopische bzw. massenspektroskopische Charakterisierung zuließ. Die Ergebnisse der daraufhin an einem Einkristall durchgeführten Röntgenstrukturanalyse ließen sich zunächst mit dem Vorliegen eines Kokristallisats vereinbaren; auch die Elementaranalyse stimmte mit diesem Befund überein. Einer gegen Ende der Strukturbestimmung sorgfältig geführten Diskussion der Bindungslängen zufolge ist aber das Chlorid-Anion nicht dem Heterocyclus, sondern der Chlor-bis(diethylamino)arsan-Einheit zuzuordnen.

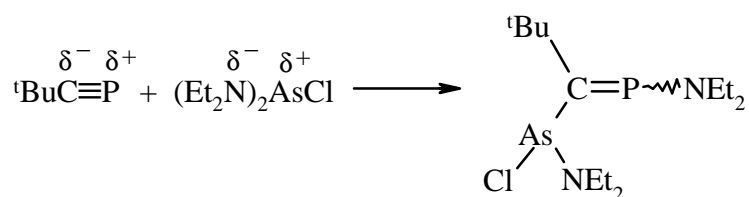


Bei der korrekten Bezeichnung der Verbindung kann man ohne weiteres vom systematischen Namen des als *Ladenburg-Benzol* bekannten Prismans, nämlich vom Tetracyclo[2.2.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]hexan [141], ausgehen und in Erweiterung dieses Ansatzes das Kation nach den Nomenklaturregeln der Organischen Chemie [142] als Homoprisman mit einer die Basiskante verbrückenden  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}$ -Einheit ansehen (Abb. 2.2.1). Allerdings haben wir uns im Rahmen der Arbeit für den Namen 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosphonia-tetracyclo-[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptan-dichloro-bis(diethylamino)arsenat (III) entschieden.



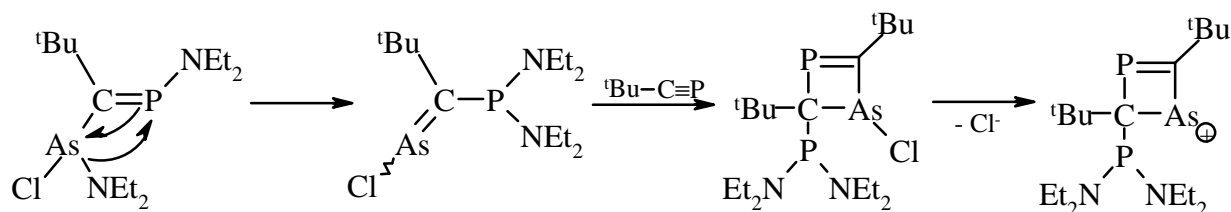
**Abb. 2.2.1** Numerierungsschema im Prisma und im Kation von Verbindung **3** (Homoprismen)

Obwohl der Bildungsmechanismus der hier isolierten ionischen Verbindung **3** noch nicht eindeutig geklärt ist, können mögliche Zwischenstufen aus ähnlichen Umsetzungen des Dichlor-diethylaminoarsans oder von Elementhalogeniden mit 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan und den Strukturen der dabei erhaltenen Produkte abgeleitet werden: Demzufolge dürfte der primäre Reaktionsschritt als Insertion der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Einheit in eine der beiden  $\text{As-N}$ -Bindungen zu formulieren sein. Bereits aufgrund der Elektronegativitäten der beteiligten Atome nach Allred-Rochow (P: 2,06; C: 2,50; As: 2,20; N: 3,07) [143 a] ist davon auszugehen, daß das Stickstoffatom einer Diethylaminogruppe an den Phosphor, das Arsenatom dagegen an den  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoff des Alkylidindiphosphans bindet. Auch wenn man berücksichtigt, daß entsprechend der Mulliken-Jaffé-Skala die Elektronegativität eines  $sp$ - gegenüber einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom von 2,48 deutlich auf 3,29 Pauling-Einheiten ansteigt [143 b], dürfte derselbe Effekt auch auf das hier ebenfalls  $sp$ -hybridisierte Phosphoratom zutreffen; allerdings sind Literaturdaten hierüber nicht bekannt. Dennoch ist anzunehmen, daß sich die dem postulierten Bildungsmechanismus zugrunde liegenden Vorzeichen der Partialladungen in den entsprechenden Verbindungen nicht ändern.

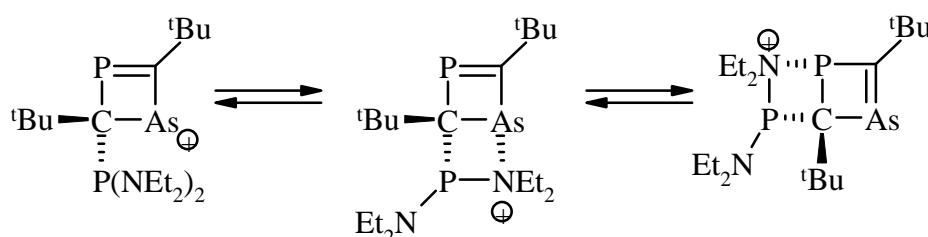


Weiterhin unterscheiden sich die Bindungsdissoziationsenergien  $D_{298}^0$  der  $\text{As-N}$ - und  $\text{P-N}$ -Bindung erheblich: Beträgt erstere lediglich  $489\pm 2$  kJ/mol, so ist die  $\text{P-N}$ -Bindung mit  $617,1\pm 21$  kJ/mol wesentlich stärker [144]. Angesichts dieses Befundes darf man annehmen, daß im zunächst auftretenden  $\lambda^3$ -Phosphaalken auch die zweite Diethylaminogruppe vom Arsen- zum Phosphoratom wandert und ein  $\lambda^3$ -Arsaalken gebildet wird. Dieses addiert in einer  $[2+2]$ -

Cycloaddition ein Molekül  $\lambda^3$ -Phosphaalkin und geht in ein 1,2-Dihydro-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ -phosphet über.

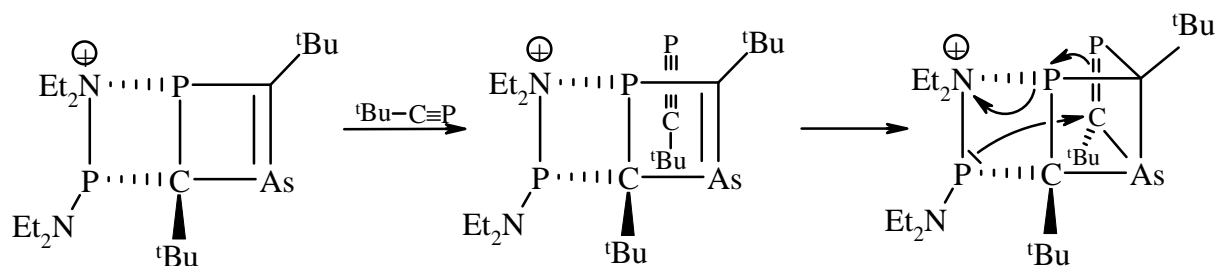


Da in diesem bislang nicht nachweisbaren Intermediat mit As-Cl eine Element-Halogen-Einheit an die P=C-Gruppe gebunden ist, liegt die Annahme nahe, daß bereits in diesem frühen Stadium unter Austritt eines Chlorid-Ions und gleichzeitigem nucleophilen Angriff eines



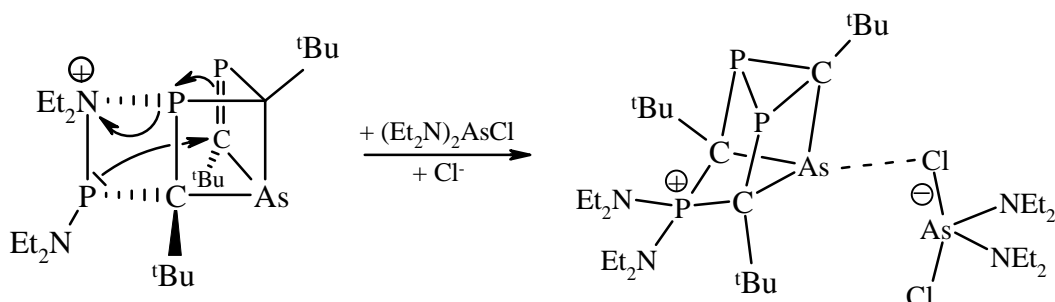
Stickstoffatoms aus dem zum Arsen  $\beta$ -ständigen Bis(diethylamino)phosphanyl-Rest sich ineinander umwandelnde viergliedrige Ringe (s. u.) gebildet werden. Derartige Intermediate stellen verkaptete 1 $\lambda^3$ -Arsa-3 $\lambda^3$ -phosphaallyl-Kationen dar, die ihre positive Ladung auf die in einen Heterocyclus eingebaute Diethylamino-Gruppe übertragen können und die demzufolge elektronisch besonders stabilisiert sein sollten.

Die dabei auftretende As=C-Einheit addiert erneut ein Äquivalent  $\lambda^3$ -Phosphaalkin; der daraus resultierende, sehr reaktive Tricyclus stabilisiert sich dann unter Lösen der N-P-Bindung bei gleichzeitiger Ringverengung, Wanderung der positiven Ladung vom Stickstoff- zum Phosphoratom der  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}$ -Einheit und Ausbildung eines Homoprisman-Systems.

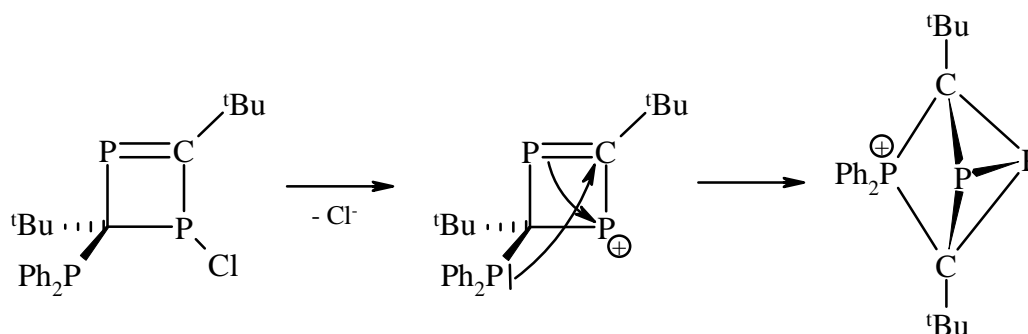


Die zuvor diskutierten [2+2]-Cycloadditionen und nachfolgenden Umlagerungen sind als Folge der Komplexbildung des austretenden Chlorid-Ions durch die Lewis-Säure Chlorbis(diethylamino)arsan und dessen Umwandlung in ein Dichloro-bis(diethylamino)-

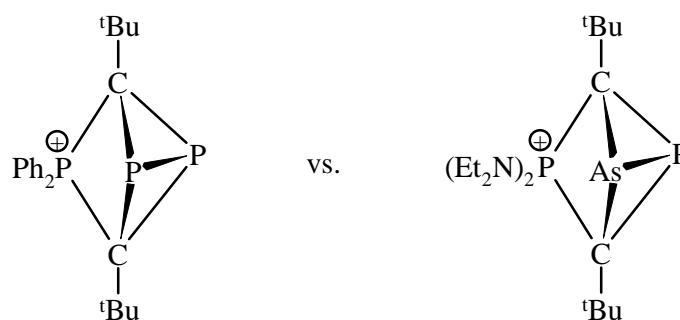
arsenat(III) sowie die Ausbildung eines langen As...Cl-Kontaktes zwischen Anion und Kation zusätzlich begünstigt.



Die Bildung eines analogen  $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphaallyl-Kations dürfte auch der von *Dautel* [52] ausgearbeiteten Synthese des 2,4-Di-*tert*-butyl-3,3-diphenyl- $1\lambda^3,5\lambda^3$ -diphospha-3-phosphonia-tricyclo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentan-chlorids zugrunde liegen. Wir vermuten, daß das in gleicher Weise gebildete, aber ebenfalls nicht nachweisbare 2,4-Di-*tert*-butyl-1-chlor-2-diphenylphosphanyl-1,2-dihydro- $1\lambda^3,3\lambda^3$ -diphosphet ein Chlorid-Ion abspaltet. Das daraus resultierende Intermediat stabilisiert sich wie zuvor unter nucleophilem Angriff der Diphenylphosphanyl-Einheit am gegenüberliegenden, positivierten Kohlenstoffatom und unter transannularer Knüpfung einer P-P-Bindung.



Die Addition eines weiteren Äquivalents  $\lambda^3$ -Phosphaalkin unterbleibt, da der gebildete, eine P-P-Bindung enthaltende Tricyclus thermodynamisch offenbar hinreichend stabil ist. Bei der Umsetzung mit Chlor-bis(diethylamino)arsan ließ sich das analoge Kation mit einer P-As-Bindung bislang nicht nachweisen.



### 2.2.2.2 Molekül- und Kristallstruktur des 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosponia-tetracyclo[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptan-dichloro-bis(diethylamino)arsenats (III) (3)

Farblose Einkristalle der Verbindung fielen nach etwa dreiwöchiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur in bis zu einem Kubikmillimeter großen Quadern an. Sie ließen sich der Lösung direkt entnehmen und wurden vorsichtshalber nach dem von *Veith* u. Mitarb. beschriebenen Verfahren [145] auf einer mit Stickstoff gekühlten Rinne bei ca.  $-60\text{ °C}$  in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Auf dem Diffraktometer wurde sodann ein für die geplante Kristallstrukturanalyse geeignetes Exemplar auf  $-100\text{ °C}$  abgekühlt. Die dort mit den Positionen von 36 Reflexen zwischen  $8,9\text{ °} < \Theta < 13,7\text{ °}$  bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.2.1 zusammengestellt. Bereits das Fehlen systematischer Auslöschungen sowie die Metrik der Elementarzelle deuteten auf das triklin Kristallsystem hin; statistische Tests zur E-Wert-Verteilung führten dann zur zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [99]) – die korrekte Wahl wurde durch den weiteren Verlauf der Verfeinerung bestätigt. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.2.1 im Anhang entnommen werden.

**Tabelle 2.2.1** Kristalldaten des 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosponia-tetracyclo[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptan-dichloro-bis(diethylamino)arsenats (III) **3**

$C_{31}H_{67}As_2Cl_2N_4P_3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [99]);  $Z = 2$  Ionenpaare; Meßtemperatur  $-100 \pm 3\text{ °C}$ ; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii*<sup>a)</sup> [100] 69 %; Schmelzpunkt  $124,5\text{ °C}$  (Zers.)

$a = 1149,1(2)\text{ pm}$	$b = 1186,7(2)\text{ pm}$	$c = 1657,8(2)\text{ pm}$
$\alpha = 87,45(1)\text{ °}$	$\beta = 81,20(1)\text{ °}$	$\gamma = 71,57(1)\text{ °}$
$FM^b) = 809,54$	$F(000) = 852$	$V = 2119,3(5) \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$
$d_{\text{ber}} = 1,269 \cdot 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\mu_{\text{ber}}^c) = 1,840 \cdot 10^3\text{ m}^{-1}$	

<sup>a)</sup> Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 2.2.2, ein CH-Abstand von 96 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: As 200, P 185, C 180, Cl 178, N 143, H 120 pm [101, 102].

<sup>b)</sup> Formelmasse; <sup>c)</sup> linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = \Sigma\sigma_i / V_c$  [103].

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL [104] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich die Lagen des Arsens und aller Phosphoratome. Nachfolgend durchgeführte Verfeinerungszyklen führten zu den Positionen der übrigen schwereren Atome. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter sank der unter Be-

rücksichtigung aller Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  berechnete Gütefaktor  $wR_2$  von 0,3193 auf 0,1989. Die Lagen der Wasserstoffatome aus den Methyl- und Methylen-Gruppen wurden nach dem „Riding“-Modell unter Vorgabe idealer Tetraedergeometrie, einer C-H-Bindungslänge von 96 bzw. 97 pm sowie einer freien Drehbarkeit um die jeweilige C-C- oder C-N-Bindung ermittelt; ihren isotropen Auslenkungsparametern wurde dabei der 1,5fache bzw. programmbedingt der 1,3fache  $U_{eq}$ -Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zugeordnet. Anschließend sank der bereits zuvor eingeführte  $wR_2$ -Wert weiter auf 0,1490. In Tabelle 5.2.2 des Anhangs sind die Lage- und Auslenkungsparameter aller Atome zusammengestellt.

**Tabelle 2.2.2** Bindungslängen (pm) und –winkel ( $^\circ$ ) in Verbindung **3**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 5.2.1) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 2.2.1).

a) Bindungslängen im Kation			
As1-C2	212,2(6)	C21-C213	156,3(9)
As1-C4	203,5(7)	C41-C411	155,2(9)
As1-C6	210,2(6)	C41-C412	156,1(9)
C2-C21	158,5(9)	C41-C413	153,5(9)
P3-C2	197,9(7)	C61-C611	154,3(9)
P3-C4	194,3(6)	C61-C612	155,2(9)
P3-P5	227,8(2)	C61-C613	156,2(9)
C4-C41	156,7(8)	N71-C711	150,3(8)
P5-C4	188,5(6)	N71-C713	151,4(7)
P5-C6	193,0(7)	N72-C721	151,3(7)
C6-C61	159,7(8)	N72-C723	151,2(8)
P7-C2	186,0(6)	C711-C712	154,0(9)
P7-C6	186,7(6)	C713-C714	151,9(10)
P7-N71	165,8(5)	C721-C722	152,6(9)
P7-N72	168,3(5)	C723-C724	154,5(9)
C21-C211	153,7(10)	As1··Cl1	366,1(2)
C21-C212	156,3(9)	As1··As2	390,7(1) <sup>a)</sup>

b) Bindungslängen im Anion			
As2-Cl1	286,7(2)	N9-C91	148,9(9)
As2-Cl2	249,8(2)	N9-C93	147,6(8)
As2-N8	186,1(6)	C81-C82	152,1(11)
As2-N9	184,4(5)	C83-C84	153,0(9)
N8-C81	147,5(9)	C91-C92	152,4(10)
N8-C83	148,9(8)	C93-C94	153,4(9)

## c) Bindungswinkel im Kation

C2-As1-C4	82,0(3)	As1-C6-P7	90,6(3)	C6-C61-C612	111,2(5)
C2-As1-C6	76,8(2)	C2·C6-P5	85,9(3)	C6-C61-C613	107,7(5)
C4-As1-C6	81,0(2)	P5-C6-C61	113,0(4)	C611-C61-C612	109,1(6)
As1-C2-C21	120,8(4)	P5-C6-P7	107,5(3)	C611-C61-C613	107,3(5)
As1-C2-P3	93,0(3)	P7-C6-C61	128,4(4)	C612-C61-C613	107,5(5)
As1-C2-P7	90,2(2)	C2-P7-C6	89,5(3)	P7-N71-C711	125,8(4)
P3-C2-C21	109,5(4)	C2-P7-N71	116,0(3)	P7-N71-C713	119,8(4)
P3-C2-P7	105,0(3)	C2-P7-N72	112,8(3)	C711-N71-C713	114,4(5)
C6·C2-P3	83,9(3)	C6-P7-N71	114,5(3)	C721-N72-C723	114,7(5)
P7-C2-C21	131,1(4)	C6-P7-N72	116,6(3)	P7-N72-C721	122,3(4)
C2-P3-C4	88,1(3)	N71-P7-N72	107,0(3)	P7-N72-C723	121,5(4)
C2-P3-P5	95,0(2)	C2-C21-C211	114,1(6)	N71-C711-C712	113,9(6)
C4-P3-P5	52,3(2)	C2-C21-C212	110,6(6)	N71-C713-C714	114,4(6)
As1-C4-P3	96,8(3)	C2-C21-C213	107,8(5)	N72-C721-C722	115,2(5)
As1-C4-C41	127,0(4)	C211-C21-C212	107,9(6)	N72-C723-C724	114,6(5)
As1-C4-P5	96,5(3)	C211-C21-C213	107,5(6)	Cl1·As1·As2	44,4(1)
P3-C4-C41	124,7(5)	C212-C21-C213	108,8(6)	C2-As1·As2	114,7(2)
P3-C4-P5	73,0(2)	C4-C41-C411	107,8(5)	C2-As1·Cl1	154,8(2)
P5-C4-C41	124,1(5)	C4-C41-C412	109,2(5)	C4-As1·As2	133,6(2)
P3-P5-C6	95,2(2)	C4-C41-C413	110,1(5)	C4-As1·Cl1	103,6(2)
C4-P5-P3	54,7(2)	C411-C41-C412	109,4(6)	C6-As1·As2	143,3(2)
C4-P5-C6	89,5(3)	C411-C41-C413	110,1(6)	C6-As1·Cl1	128,1(2)
As1-C6-P5	93,0(3)	C412-C41-C413	110,2(6)		
As1-C6-C61	117,0(4)	C6-C61-C611	113,8(5)		

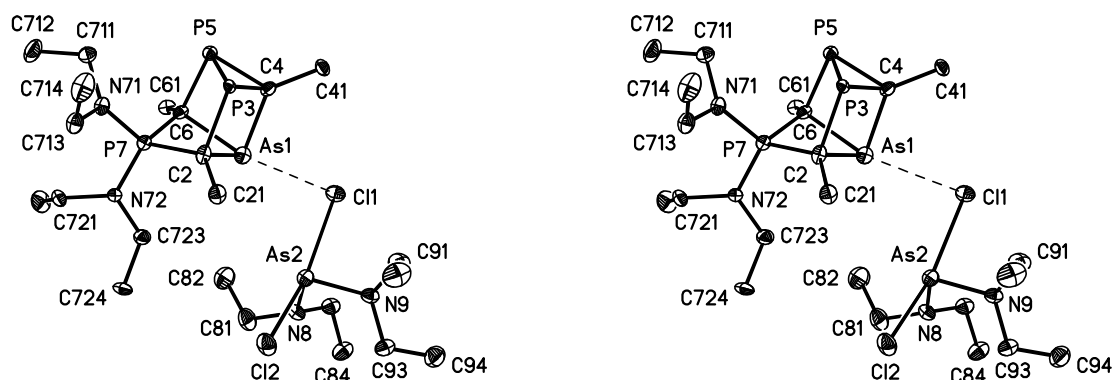
## d) Bindungswinkel im Anion

Cl1-As2-Cl2	169,4(1)	C91-N9-C93	115,9(6)
Cl1-As2-N8	94,2(2)	N8-C81-C82	115,8(7)
Cl1-As2-N9	90,4(2)	N8-C83-C84	114,0(6)
Cl2-As2-N8	92,0(2)	N9-C91-C92	114,8(7)
Cl2-As2-N9	97,5(2)	N9-C93-C94	113,6(6)
N8-As2-N9	96,7(2)	As1·Cl1-As2	72,4(1)
As2-N8-C81	116,6(5)	As1·As2-Cl1	63,3(1) <sup>a)</sup>
As2-N8-C83	119,0(4)	As1·As2-Cl2	106,2(1) <sup>a)</sup>
C81-N8-C83	114,9(5)	As1·As2-N8	128,5(2) <sup>a)</sup>
As2-N9-C91	114,5(4)	As1·As2-N9	126,7(2) <sup>a)</sup>
As2-N9-C93	120,8(4)		

<sup>a)</sup>Die Atome As1 und As2 sind in Abb. 2.2.2 trotz eines kurzen Abstandes nicht über eine gepunktete Linie miteinander verbunden.



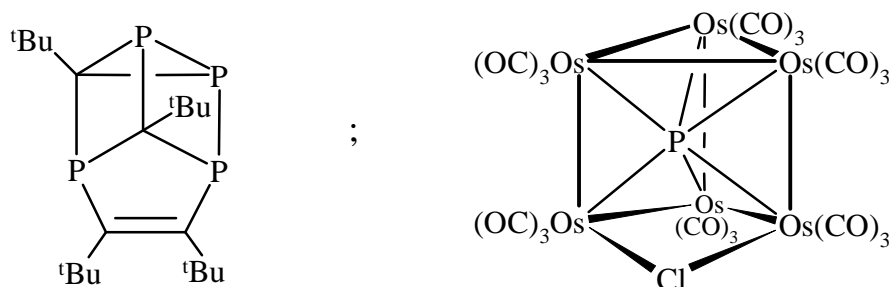
Wie Abb. 2.2.2 zeigt, baut sich Verbindung **3** aus einem kationischen und einem anionischen Teil auf; beide weisen eine ungewöhnliche Struktur auf und sollen nachfolgend auch getrennt diskutiert werden.



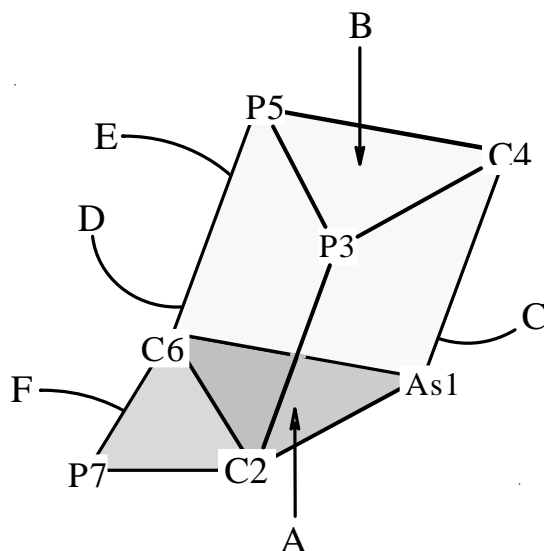
**Abb. 2.2.2** Stereoskopische Darstellung des 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl- $1\lambda^3$ -arsa- $3\lambda^3,5\lambda^3$ -diphospha-7-phosphonia-tetracyclo[2.2.0.1. $^{2,6}0^{3,5}$ ]heptan-dichloro-bis(diethylamino)arsenats(III) **3**. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert, die Methylgruppen der *tert*-Butylsubstituenten und die Wasserstoffe aus den Ethylgruppen der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Das im Kation verwendete Numerierungsschema stimmt mit dem rationellen Namen weitgehend überein; fehlende Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

### 2.2.2.2.1 Struktur des Kations

Polyeder vom Typ des Homoprismans waren in der Strukturchemie der Hauptgruppenelemente bislang unbekannt. Allerdings lassen sich ähnliche Oligocyclen bei der Thermolyse des 2,2-Dimethylpropylidindiphosphans isolieren; dort handelt es sich aber stets um *Bis*-homoprismare [30]. Eine Verbindung – und zwar  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{PCl}]$  – mit prinzipiell ähnlicher Homoprismen-Struktur konnten aber *Housecroft, Lewis* u. a. [146] im Bereich der Übergangsmetalle ermitteln. Im zugrunde liegenden Koordinationspolyeder umgeben sechs Tricarbonylosmium-Liganden ein Phosphoratom in Form eines trigonalen Prismas; eine der beiden Grundseiten ist durch ein Chloratom zusätzlich überbrückt:



Die Atome As1, C2, P3, C4, P5, C6 und P7 bilden ein von den Ausgleichsebenen A bis F begrenztes *Homoprism* (Abb. 2.2.3); unter ihnen nimmt die Dreiecksfläche F insofern eine Sonderstellung ein, als das zugehörige Phosphonium-Atom P7 die Kante C2...C6 überbrückt. Ergänzend führt Tabelle 2.2.3 die Ausgleichsebenen mit ihren Eckpunkten und zur Beschreibung der Struktur wichtige Abstände zu charakteristischen Atomen detailliert auf.



**Abb. 2.2.3** Seitenflächen des von den Atomen As1, C2, P3, C4, P5, C6 und P7 gebildeten  $1\lambda^3$ -Arsa- $3\lambda^3,5\lambda^3,7\lambda^3$ -triphospha-2,6-homoprismans.

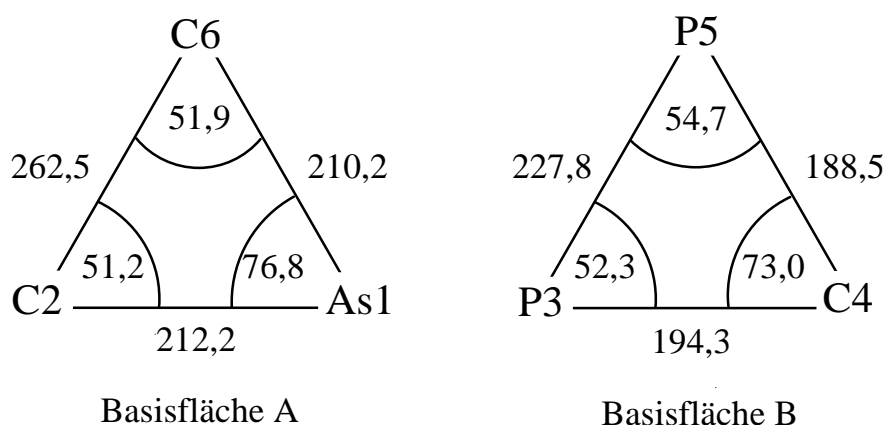
**Tabelle 2.2.3** Ausgleichsebenen des  $1\lambda^3$ -Arsa- $3\lambda^3,5\lambda^3,7\lambda^3$ -triphospha-2,6-homoprismans mit weiteren Abständen zu charakteristischen Atomen (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) zwischen den Flächennormalen.

a) Definition der Ebenen und Abstände												
Fläche A	As1*	C2*	C6*	P3	C4	P5	C21	C61	P7	N71	N72	C11
	0	0	0	-194,5	-199,8	-191,1	34,4	49,2	79,4	33,2	247,5	20,4
Fläche B	P3*	P5*	C4*	C41	As1	C2	C6	P7				
	0	0	0	-111,4	201,3	196,0	191,7	268,3				
Fläche C	As1*	C2*	P3*	C4*	C21	C41	P5	C6	P7	C11	As2	
	2,4	-2,5	2,7	-2,6	-129,3	-81,6	178,0	203,6	175,8	-139,8	-241,5	
Fläche D	P3*	P5*	C2*	C6*	C21	C61	C4	As1	P7	N71	N72	
	1,7	-1,8	-1,5	1,5	-17,6	-15,0	-153,2	-163,9	115,8	267,2	136,6	
Fläche E	As1*	P5*	C4*	C6*	C41	C61	P3	C2	P7			
	1,1	1,3	-1,2	-1,2	-80,1	-128,7	184,4	205,8	175,9			
Fläche F	P7*	C2*	C6*	N71	N72	As1	P3	P5	C4			
	0	0	0	-132,5	135,9	99,3	-173,6	-167,0	-83,7			

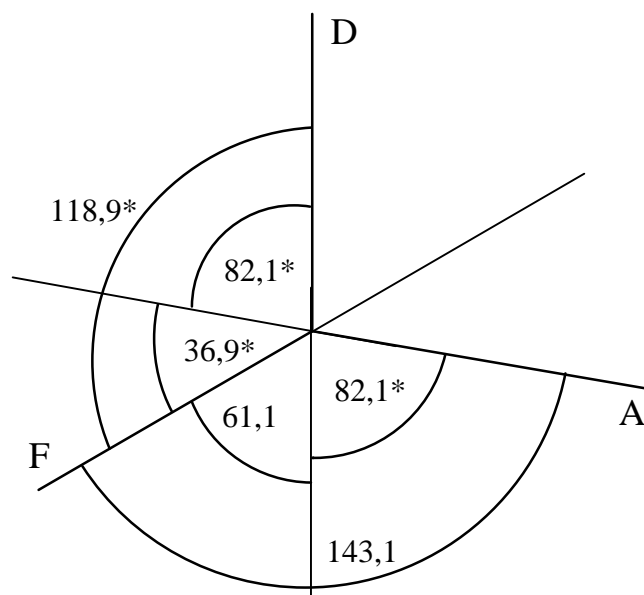
  

b) Winkel zwischen den Flächennormalen									
A/B	2,8	A/C	81,3	A/D	82,1	A/E	83,2	A/F	36,9
B/C	83,6	B/D	84,7	B/E	84,1	B/F	34,3	C/D	51,3
C/E	103,8	C/F	103,9	D/E	52,8	D/F	118,9	E/F	105,5

Die Basisflächen A und B des Prismengerüsts liegen mit einem Winkel von lediglich  $2,8^\circ$  zwischen den Flächennormalen nahezu parallel. Betrachtet man nun innerhalb dieser beiden Ebenen die zugehörigen Atomabstände (Abb. 2.2.4), so folgt bereits aus den erheblich größeren Werten von 262,5 bzw. 227,8 pm für C2···C6 und P3–P5 eine mit  $76,8$  bzw.  $73,0^\circ$  über  $60^\circ$  deutlich hinausgehende Winkelöffnung an den gegenüberliegenden Atomen As1 und C4. Diese beiden Atome liegen direkt übereinander, und die Flächennormalen der Ebenen C und E schneiden sich unter einem Winkel von  $76,2^\circ$ , während bei den Paaren C und D sowie D und E entsprechende Werte von nur  $51,3$  und  $52,8^\circ$  angetroffen werden.



**Abb. 2.2.4** Bindungslängen (pm) und –winkel ( $^\circ$ ) in den Basisflächen A und B.



**Abb. 2.2.5** Seitenriß auf die Ebenen A, D und F mit Blickrichtung entlang den Atomen C2→C6. Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Winkel wurden mit dem Programm XP des Programmpakets SHELXTL [104] berechnet.

Der in Tab. 2.2.3 mit  $103,8^\circ$  angegebene und bereits von der Prisma-Struktur her als korrekt einzustufende Winkel zwischen den Flächennormalen der beiden Ebenen C und E macht deutlich, daß der jeweilige, vom Programmsystem SHELXTL [104] angegebene Wert nicht kritiklos zur Beschreibung eines räumlichen Körpers übernommen werden darf. Je nach Lage der Flächen erhält man räumlich entweder den Innen- oder aber – wie zuvor geschehen – den entsprechenden Ergänzungswinkel zu  $180^\circ$ . Demzufolge ist in jedem Einzelfall anhand der Bindungswinkel an den Atomen As1 bis C6 zu überprüfen, um welchen der beiden Werte es sich jeweils handelt (Tabelle 2.2.4).

Diese Vorgehensweise ist insbesondere bei den Winkeln zwischen den aneinandergrenzenden Polyederflächen A/C, A/D und A/E sowie B/C, B/D und B/E unumgänglich, da sie sich nicht augenfällig von  $90^\circ$  unterscheiden und somit eine einfache Zuordnung nicht möglich ist. Noch einmal anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Winkel zwischen den Flächen F und A einerseits sowie F und D andererseits angeben will. Die zugehörigen Ebenennormalen schneiden sich nach Angabe des Programmsystems SHELXTL [104] in einem Winkel von  $36,9^\circ$  bzw.  $118,9^\circ$ . Abb. 2.2.5 zeigt, wie daraus sinnvolle Werte zu erhalten sind.

**Tabelle 2.2.4** Winkel ( $^\circ$ ) zwischen den Flächen des Homoprismans

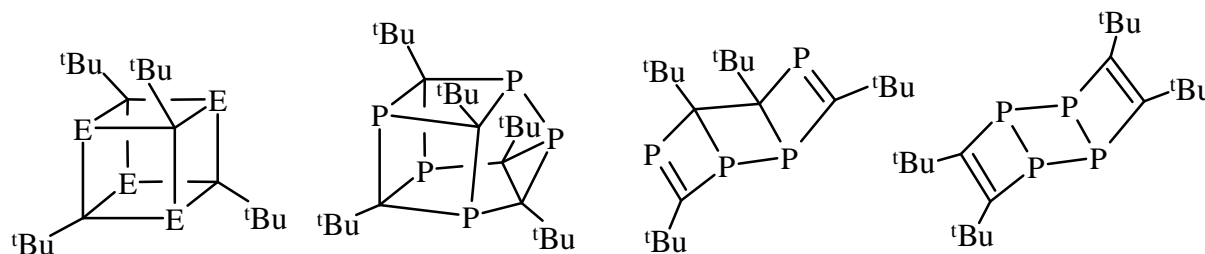
	Vom Programm angegebener Winkel	Tatsächlicher Innenwinkel		Vom Programm angegebener Winkel	Tatsächlicher Innenwinkel
A/B	2,8	2,8	B/E	84,1	95,9
A/C	81,3	81,3	C/D	51,3	51,3
A/D	82,1	97,9	C/E	103,8	76,2
A/E	83,2	83,2	D/E	52,8	52,8
B/C	83,6	96,4	A/F	36,9	143,1
B/D	84,7	84,7	D/F	118,9	118,9

In den Ebenen C und E (Abb. 2.2.3) weisen die Winkel an den Kohlenstoffatomen C2, C4 und C6 mit durchschnittlich  $94,0^\circ$  den größeren Wert auf und übertreffen das an den Phosphoratomen P3 und P5 zu  $88,8^\circ$  bestimmte Mittel um mehr als  $6^\circ$ . Dieser Befund ist, wie Tabelle 2.2.5 zeigt, in völliger Übereinstimmung mit entsprechenden, an anderen Phosphor-Kohlenstoff-Oligocyclen angetroffenen Molekülparametern. In Anbetracht eines Standards von 185 pm [147] für eine C–P-Einfachbindung ist der mittlere C–P-Abstand mit 191,1 pm ungewöhnlich lang; der größte Einzelwert findet sich zwischen den Atomen P3 und C2 und

beträgt 197,9 pm. Derartige Verlängerungen können am ehesten mit großen Spannungen im Polyeder, nicht aber mit einer hohen sterischen Beanspruchung durch die *tert*-Butylgruppen erklärt werden, denn in den zum Vergleich herangezogenen Oligocyclen dürften letztere entsprechend hoch sein, ohne daß dort die Bindungslängen nennenswert über 190 pm liegen. Ob darüberhinaus elektronische Verhältnisse für die langen Abstände verantwortlich sind, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht entschieden werden.

**Tabelle 2.2.5** Mittlere E-C-Bindungslängen (pm) sowie E-C-E-, C-E-C- und C-P-P-Winkel ( $^{\circ}$ ) in ausgewählten Oligocyclen <sup>a)</sup> (E = P, As)

Verbindung	E-C	E-C-E	C-E-C	C-P-P	Literatur
<b>3</b> (E = P)	191,1	95,2	89,0	95,1	
(E = As)	208,6		79,9		
<b>I</b>	188,1	94,4	85,6	-	[36]
<b>II</b>	189,3	94,3	85,7	-	[66]
<b>III</b>	201,6	95,8	83,9	-	[148]
<b>IV</b>	185-190 <sup>b)</sup>	92,5	85,4	-	[40]
<b>V</b>	187,6	94,7	85,3	95,8	[29]
<b>VI</b>	201,6	95,8	83,9	-	[29]



**I:** E=P; R=<sup>t</sup>Bu

**II:** I·C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**III:** E=As; R=<sup>t</sup>Bu

**IV**

**V**

**VI**

<sup>a)</sup> Strukturformeln der Oligocyclen

<sup>b)</sup> Mittelwert nicht angegeben

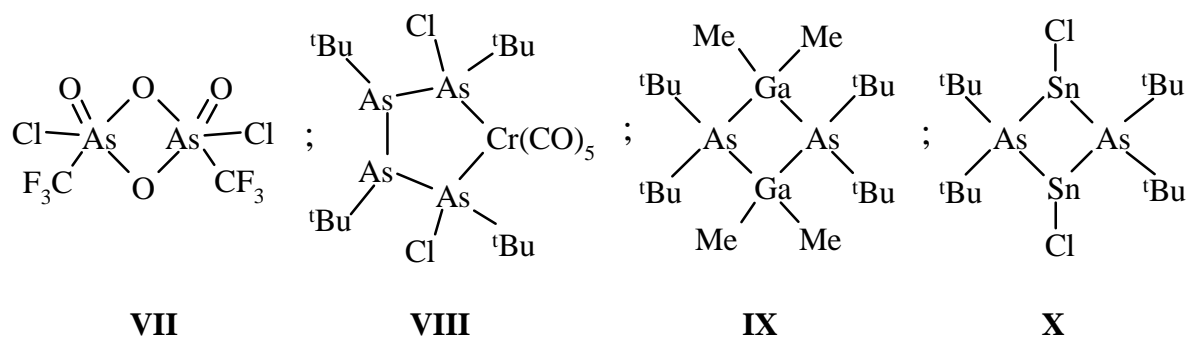
Auch der zu 208,6 pm bestimmte mittlere As–C-Abstand liegt erheblich über den jeweiligen Werten, wie sie am 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ ,7 $\lambda^3$ -tetraarsacuban (**III**, Tab. 2.2.5) und den in Tab. 2.2.6 zum Vergleich zusammengestellten Verbindungen ermittelt wurden. Offensichtlich wirkt sich die mit 366,1 pm sicherlich nur schwache, aber trotzdem zu be-

achtende Wechselwirkung  $\text{As1}\cdots\text{Cl1}$  zwischen Kation und Anion (s.u.) bindungsverlängernd aus. Bemerkenswerterweise liegen die beiden mit 212,2 und 210,2 pm längsten Bindungen  $\text{As1-C2}$  und  $\text{As1-C6}$  mit dem Kontakt  $\text{As1}\cdots\text{Cl1}$  in einer Ebene (Tab. 2.2.3, Fläche A) und können somit etwa als *trans*-ständig angesehen werden. Die hierzu orthogonal ausgerichtete Bindung  $\text{As1-C4}$  weist einen wesentlich kürzeren Abstand von 203,5 pm auf, ist aber gegenüber dem als Standard anzusehenden Wert des Trimethylarsans von 198 pm [149] immer noch verlängert.

**Tabelle 2.2.6** As-C-Abstände (pm) in einigen ausgewählten Verbindungen

Verbindung	As-C	Literatur
<b>3</b>	203,5; 210,2; 212,2	
$\text{Me}_3\text{As}$	198	[149]
$\text{Et}_3\text{As}\cdot\text{AsCl}_3$	193,8; 193,9; 195,9	[150]
$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{AsCl}$	196; 197	[151]
$(p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C})_3\text{As}$	199,8	[152]
$(^t\text{Bu-CH}_2)_3\text{As}$	199,8	[153]
$(^t\text{Bu-CH}_2)_3\text{AsBr}_2$	196,8; 197,1; 198,9	[153]
$^t\text{Bu}_2\text{Ga-As}^t\text{Bu}_2$	198,2	[154]
<b>VII</b> <sup>a)</sup>	200,8	[155]
<b>VIII</b> <sup>a)</sup>	200,4; 201,6; 202,1; 206,5	[156]
<b>IX</b> <sup>a)</sup>	204,6	[157]
<b>X</b> <sup>a)</sup>	202,1; 203,2	[158]

a)



Das vierfach koordinierte Phosphoratom P7 aus der Bis(diethylamino)phosphonium-Gruppe weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Aufgrund der Brückenfunktion ist der Winkel  $\text{C2-P7-C6}$  mit  $89,5^\circ$  stark verkleinert, während die anderen mit Ausnahme von

N71-P7-N72 ( $107,0^\circ$ ) gegenüber dem Idealwert auf  $112,8$  bis  $116,6^\circ$  aufgeweitet sind. Zur Berechnung des sogenannten tetraedrigen Charakters wird wiederum die bereits im vorigen Kapitel auf Verbindungen des Bors angewandte mathematische Gleichung von Höpfl [131]:

$$\text{THC} [\%] = \left[ 1 - \frac{\sum_{n=1-6} |109,5 - \Theta_n|^\circ}{90^\circ} \right] \times 100$$

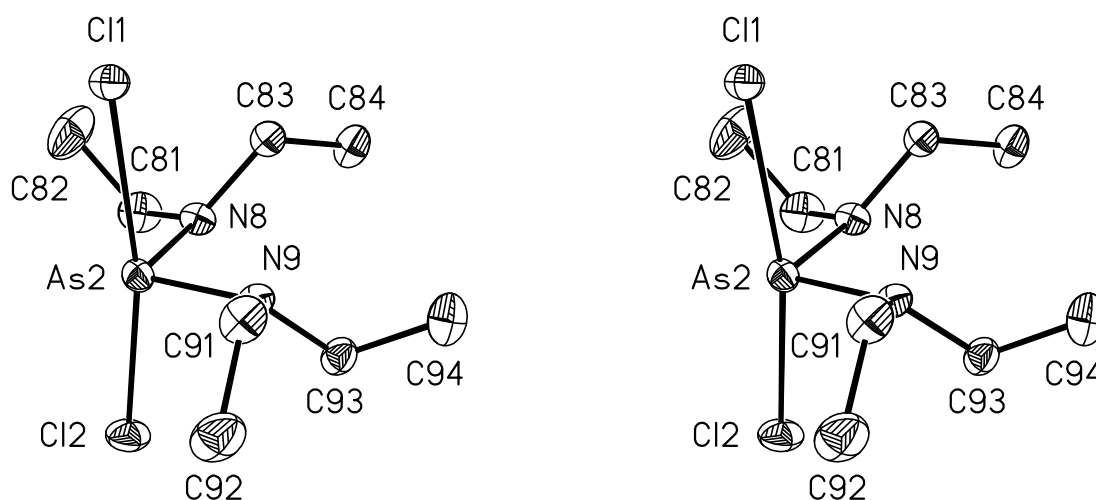
THC : tetraedrischer Charakter  
 $\Theta_n$  : Bindungswinkel am vierfach koordinierten Zentralatom

Der Wert des tetraedrigen Charakters THC ergibt sich für das Phosphoratom P7 zu lediglich 51 % – ein bei den starken Verzerrungen durchaus verständliches Ergebnis. Die benachbarten Stickstoffatome N71 und N72 sind mit Winkelsummen von  $360,0$  und  $358,5^\circ$  trigonal planar koordiniert; eine derartige Umgebung wird an Aminophosphanen häufig beobachtet.

#### 2.2.2.2.2 Struktur des Anions

Verbindung **3** weist mit dem in 2,6-Stellung bis(diethylamino)phosphonium-verbrückten Prisman nicht nur ein bemerkenswertes Kation, sondern mit dem Dichloro-bis(diethylamino)-arsenat(III) ein gleichfalls ungewöhnliches Anion auf.

Wie die stereoskopische Darstellung (Abb. 2.2.6) zeigt, kann das von den vier Substituenten aufgespannte Koordinationspolyeder entweder als verzerrte  $\psi$ -trigonale Bipyramide oder als ein um zwei benachbarte Eckpunkte reduziertes Oktaeder beschrieben werden. Im erstgenannten Fall würden die beiden *cis*-ständigen Diethylamino-Gruppen mit dem nichtbindenden Elektronenpaar die äquatorialen und die beiden *trans*-ständigen Chloro-Liganden die axialen Positionen besetzen. Dieser aus der Literatur und vom Grundunterricht her gut bekannten und im folgenden eingehend diskutierten Möglichkeit ist jedoch die alternative Beschreibung als reduziertes Oktaeder insofern vorzuziehen, als die N-As-Cl- und der N-As-N-Winkel mit maximal  $4,2^\circ$  nur wenig vom Erwartungswert  $90^\circ$  abweichen und zur Bindungsknüpfung im wesentlichen die zueinander orthogonalen *p*-Orbitale verwendet werden.



**Abb. 2.2.6** Stereoskopische Darstellung des Bis(diethylamino)dichlorarsenat(III)-Anions. Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30% skaliert; der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Das zu Verbindung **3** gehörende Anion verdient insofern besondere Beachtung, als unseres Wissens ein diorganylamino-*substituiertes* Chloroarsenat(III) bislang nicht beschrieben worden ist. Dieser Befund läßt sich im Hinblick auf die gegenwärtig nur geringe Zahl an strukturell untersuchten Amino- und Amino-chlorarsanen gut verstehen. Um die Bildung eines derartigen Anions mit vierfach koordiniertem Zentralatom zu erklären, geht man am besten von der trisubstituierten Verbindung, im vorliegenden Fall also vom Chlorbis(diethylamino)arsan, aus und läßt ein Chloridion am Arsenatom nucleophil angreifen.

Obwohl seit langem bekannt ist, daß mit Ausnahme entsprechender Verbindungen des Stickstoffs die Trihalogenide von Elementen der 15. Gruppe weitere Halogenid-Anionen unter Ausbildung unterschiedlicher Halogenpniktogenate der Zusammensetzung  $[EX_{3+n}]^{n-}$  anlagern können, wurden bislang nur wenige  $[AsX_4]^-$ -Spezies strukturell untersucht. Während beim Phosphor einkernige, aber ein- bis dreifach negativ geladene Anionen überwiegen [202 – 205], treten bei den höheren Homologen in der Regel mehrkernige Vertreter auf, in denen  $n$  formal die Werte  $1/4$ ,  $1/2$ ,  $2/3$  und  $3/2$  annimmt.

Bereits *W. Petzold* [170 – 172] gelang 1933 die Darstellung von Chloro- und Bromoarsenaten(III) in Gegenwart von Organylammonium-Kationen. Während aber dieses Gebiet in der Folgezeit weitgehend unbearbeitet blieb, wurden demgegenüber die verwandten Halogenoantimonate(III) intensiver untersucht [173]. Erst *W.S. Sheldrick* u. Mitarb. [174] berichteten 1988 am Beispiel der Iod-Derivate erneut über die Darstellung und Struktur verschiedener



Halogenoarsenate(III); die wiederum mit organyl-substituierten Ammoniumionen gut kristallisierenden Verbindungen belegen überzeugend die aus dem Grundunterricht her bekannte Regel, daß voluminöse Kationen große und a priori zum Zerfall neigende Anionen stabilisieren können.

Die bislang einzigen bekannten Beispiele von Tetrachloroarsenat(III)-Anionen [223] kristallisieren zusammen mit den ebenfalls sehr voluminösen 3,5-Dichlor-2,4,6-tris(triphenylphosphorandiyl)-1,3,5-triarsinenium- bzw. 3,5,7-Trichlor-2,6,8-tris(triphenylphosphorandiyl)-4-triphenylphosphonio-1,3,5,7-tetraarsabarrelan-Kationen. Die Struktur dieser Tetrachloroarsenat-Anionen soll weiter unten ausführlicher diskutiert werden.

Der weiteren Diskussion sei die Beobachtung vorausgeschickt, daß mehr oder minder ausgeprägte interatomare Kontakte zwischen Molekülen und Ionen ein für Verbindungen des dreiwertigen Arsens und seiner Homologen charakteristisches Strukturelement sind [174, 175, 180 – 185]. Diese „sekundären Bindungen“ – in der Regel deutlich kürzer als die Summe der zugehörigen van-der-Waals-Radien – treten häufig in Verlängerung der primären Bindungen auf [186]. Auch in Verbindung **3** kann zwischen dem Atom As1 aus dem kationischen Teil und Cl1 aus dem Anion ein mit 366,1 pm sehr langer Kontakt ermittelt werden. Allerdings sind Abstände dieser Länge höchst ungewöhnlich; darüberhinaus beobachtet man in der hier diskutierten Verbindung eine in ihren Auswirkungen noch detailliert zu analysierende nahezu orthogonale Ausrichtung zwischen der Kation-Anion-Wechselwirkung und der Bindung As2-Cl1. Für die Gestalt der Anionen ist weiterhin die Frage von Bedeutung, in wieweit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Zentralatom eine stereochemische Aktivität zukommt. Auf diesen bereits zuvor angesprochenen Bereich soll im folgenden zunächst eingegangen werden.

#### *Stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares bei Koordinationszahl 6*

In nahezu allen röntgenstrukturanalytisch untersuchten Halogenoarsenaten(III) findet man Koordinationszahlen an den Arsenatomen von fünf oder sechs. Beispielsweise sind in dem von W.S. Sheldrick et al. publizierten (s.o.) Pyridinium-Tetraiodarsenat(III) [174] die  $\text{AsI}_4^-$ -Einheiten über jeweils zwei Iodatome so zu unendlichen  $^1[\text{AsI}_2(\mu_2 - \text{I})_2]^-$ -Ketten verknüpft (s. Anm. zu Tabelle 2.2.7), daß sich eine – hier unter der am Arsenatoom häufig zu beobachtenden Verletzung des Gillespie-Nyholm-Konzepts [158 – 160] – verzerrt *oktaedrische* Koordination ergibt.

Somit gehört dieses Anion trotz der Formel  $\text{AsI}_4^-$  zu einer Vielzahl von Vertretern mit der Koordinationszahl sechs am Zentralatom. Bekannte Beispiele von *einkernigen* Anionen der Zusammensetzung  $\text{EX}_6^{n-}$  sind etwa  $\text{SnCl}_6^{4-}$  [161],  $\text{SbCl}_6^{3-}$  [162, 163] oder  $\text{BrF}_6^-$  [164]; das freie Elektronenpaar ist hierin stereochemisch inaktiv und wird erstmals von *Pykkö* [165] als „inertes Paar“ bezeichnet. In diesen Spezies wird es offensichtlich durch den hohen sterischen Anspruch der Valenzelektronenpaare bzw. der Liganden in eine kugelförmige Anordnung gezwungen; dabei sind alle Abstände zwischen dem Zentralatom und den Substituenten mit 283 ( $\text{SnCl}_6^{4-}$  [161]), 265 ( $\text{SbCl}_6^{3-}$  [162, 163]) und 185 pm ( $\text{BrF}_6^-$  [164]) gegenüber den in der Literatur angegebenen Kovalenzradien der jeweiligen Bindungspartner (Sn: 140; Sb: 141; Br: 114 ; Cl: 99 [166]; F: 54 pm [167]) erheblich bis deutlich verlängert.

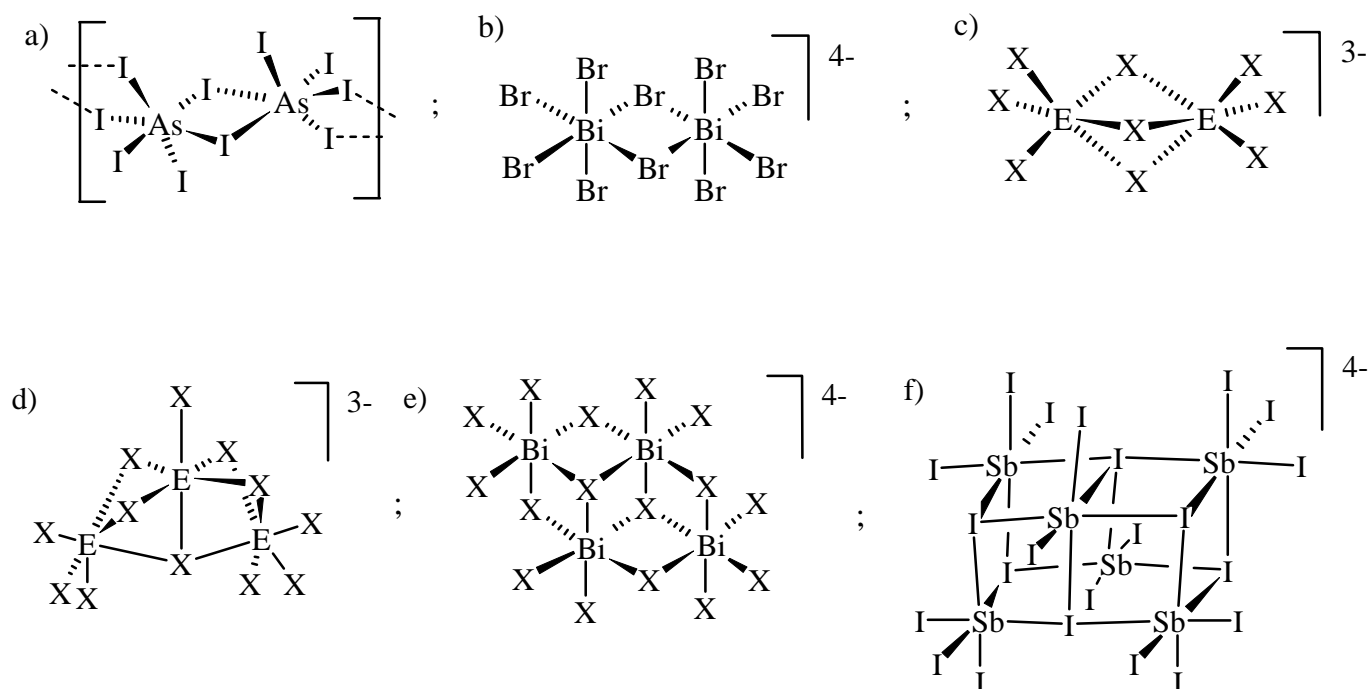
Weiterhin läßt sich aus den Beobachtungen, daß einerseits das Anion  $\text{BrF}_6^-$  ein oktaedrisches Koordinationspolyeder aufweist, daß andererseits im  $\text{IF}_6^-$  [168] und  $\text{XeF}_6$  [169] – wohl wegen der größeren Atomrümpfe der Zentralatome und der damit geringeren räumlichen Überladung – verzerrt oktaedrische Strukturen mit dem freien Elektronenpaar in überdachender Position auftreten, folgern, daß für die stereochemische Aktivität der freien Elektronenpaare vorwiegend sterische Gründe verantwortlich sind. Steigert man nämlich die Zahl der Liganden am Xenon, wie etwa im Anion  $\text{XeF}_8^{2-}$  [170], noch weiter, so wird das freie Elektronenpaar stereochemisch inaktiv. Daher weist dieses Anion die bei Spezies der Zusammensetzung  $\text{EX}_8$  stets zu erwartende unverzerrte, quadratisch-antiprismatische Struktur mit hohem *s*-Charakter des freien Elektronenpaares auf.

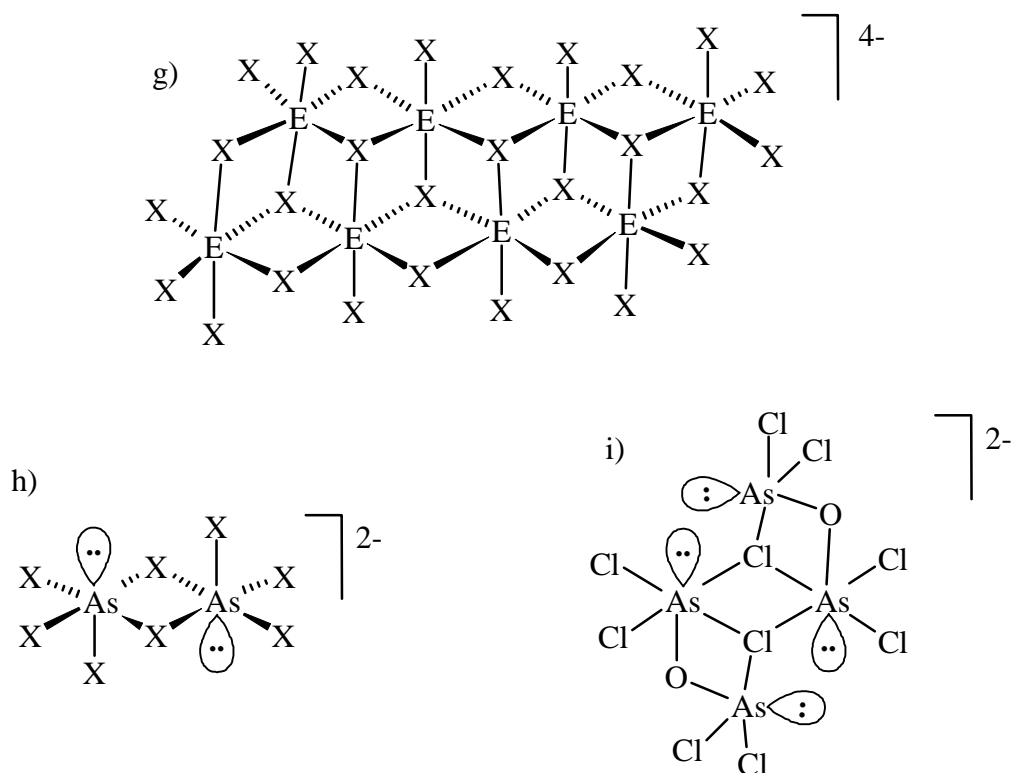
Tabelle 2.2.7 enthält eine Reihe weiterer, allerdings mehrkerniger Spezies mit Pniktogen-Atomen der Koordinationszahl 6. Derartigen Anionen liegt eine zunächst als regelmäßig oktaedrische Spezies  $\text{AsX}_6^{3-}$  zu betrachtende Struktur zugrunde, bei der häufig, aber nicht immer ( $\text{AsI}_4^-$ ,  $\text{Bi}_2\text{Br}_{10}^{4-}$ ), *drei* faciale Pniktogen-Halogen-Bindungen unter gleichzeitiger Verkürzung der gegenüberliegenden primären Bindungen gestreckt werden. Im Gegensatz hierzu enthalten die Anionen  $\text{E}_2\text{X}_8^{2-}$  (E = As, Sb; X = Cl, Br, I) sowie  $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  und  $\text{Sb}_2\text{OCl}_6^{2-}$  Arsen- bzw. Antimonatome der Koordinationszahl fünf. In derartigen Spezies kommt es zu einer verzerrt quadratisch pyramidalen Anordnung, in der die apikale Position durch eine Pniktogen-Halogen-Einfachbindung besetzt ist; in alternativer Darstellung läßt sich die Umgebung des Zentralatoms auch als  $\psi$ -oktaedrisch beschreiben.

**Tabelle 2.2.7** Zusammenstellung ausgewählter Halogenopniktogenat-Anionen (E = As, Sb, Bi; X = Cl, Br, I) mit Angaben zur Struktur und zur Koordinationszahl (CN) der zentralen Pniktogenatome

Anion	CN(E)	Literatur	Anion	CN(E)	Literatur
$\text{AsCl}_4^-$	4	[223]	$\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4-}$	6 <sup>f)</sup>	[193]
${}^1[\text{AsI}_4^-]$	6 <sup>a)</sup>	[174]	$\text{As}_8\text{Cl}_{28}^{4-}$	6 <sup>g)</sup>	[194]
$\text{Bi}_2\text{Br}_{10}^{4-}$	6 <sup>b)</sup>	[184]	$\text{As}_8\text{I}_{28}^{4-}$	6 <sup>g)</sup>	[174]
$\text{As}_2\text{X}_9^{3-}$	6 <sup>c)</sup>	[176, 180]	$\text{Sb}_8\text{Br}_{28}^{4-}$	6 <sup>g)</sup>	[195]
$\text{Sb}_2\text{X}_9^{3-}$	6 <sup>c)</sup>	[181]	$\text{Sb}_8\text{I}_{28}^{4-}$	6 <sup>g)</sup>	[178, 185, 194]
$\text{Bi}_2\text{X}_9^{3-}$	6 <sup>c)</sup>	[181, 183, 185]	$\text{Bi}_8\text{I}_{28}^{4-}$	6 <sup>g)</sup>	[195]
$\text{As}_3\text{Bi}_{12}^{3-}$	6 <sup>d)</sup>	[124]	$\text{As}_2\text{X}_8^{2-}$	5 <sup>h)</sup>	[175]
$\text{Sb}_3\text{I}_{12}^{3-}$	6 <sup>d)</sup>	[190]	$\text{Sb}_2\text{X}_8^{2-}$	5 <sup>h)</sup>	[175]
$\text{Bi}_3\text{I}_{12}^{3-}$	6 <sup>d)</sup>	[185]	$\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$	5 <sup>i)</sup>	[190]
$\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}^{4-}$	6 <sup>e)</sup>	[191]	$\text{Sb}_2\text{OCl}_6^{2-}$	5	[190]
$\text{Bi}_4\text{Br}_{16}^{4-}$	6 <sup>e)</sup>	[192]			

a) bis i): s. unten

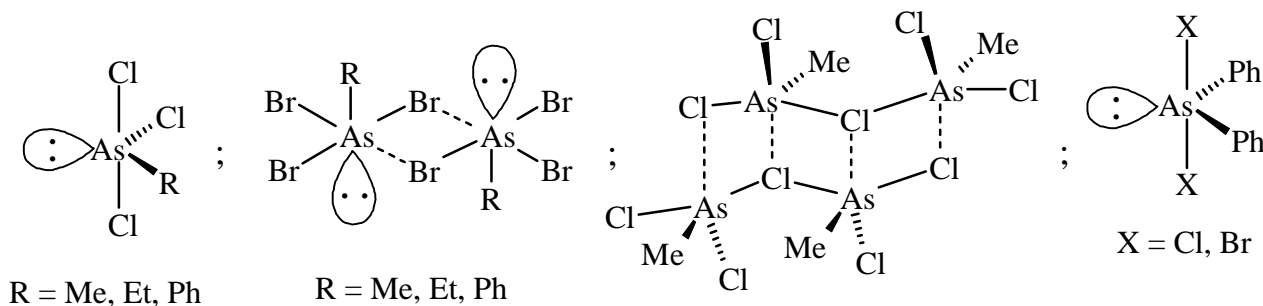




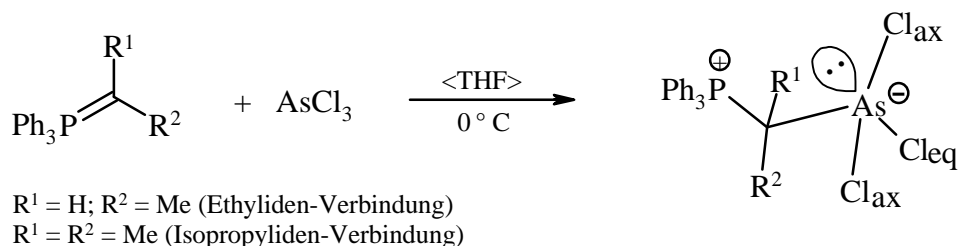
### Halogenoarsenate(III)

Einer neueren Veröffentlichung aus dem Jahre 1998 zufolge untersuchten *W.S. Sheldrick* u. Mitarb. [196] die Kristallstrukturen von Alkyl- und Aryl-halogenoarsenaten(III); zum Ladungsausgleich wurden Tetraphenylphosphonium-, Tetra-*n*-butyl-ammonium- und Phenyltrimethylammonium-Ionen herangezogen. Dabei stellten die Autoren fest, daß das einkernige Methyl-, Ethyl- und Phenyltrichloroarsenat(III) als  $\psi$ -trigonal-bipyramidales Anion mit dem Organyl-Rest in equatorialer Position vorliegt, während die entsprechenden Tribromoarsenate(III) über schwache  $\text{As}\cdots\text{Br}$ -Wechselwirkungen zu zweikernigen,  $\psi$ -oktaedrischen Anionen der Zusammensetzung  $[\text{R}_2\text{As}_2\text{Br}_6]^{2-}$  dimerisieren. Allerdings kann es auch beim Methyltrichloro-Derivat bei entsprechender – jedoch nicht näher beschriebener – Reaktionsführung zur Ausbildung eines zweikernigen Anions  $[\text{Me}_2\text{As}_2\text{Cl}_5]^-$  kommen; dieses wiederum assoziiert zu Paaren mit langen  $\text{As}\cdots\text{Cl}$ -Kontakten (312,6 und 336,5 pm). Demgegenüber wurden in den Strukturen des Dibromo-diphenyl- sowie des Dichloro-diphenylarsenats(III) bislang nur isolierte Anionen ermittelt [197, 198]. Offensichtlich nimmt in der Reihe der hier diskutierten Halogenoarsenate(III) die Tendenz, die Koordinationszahl des Zentralatoms zu

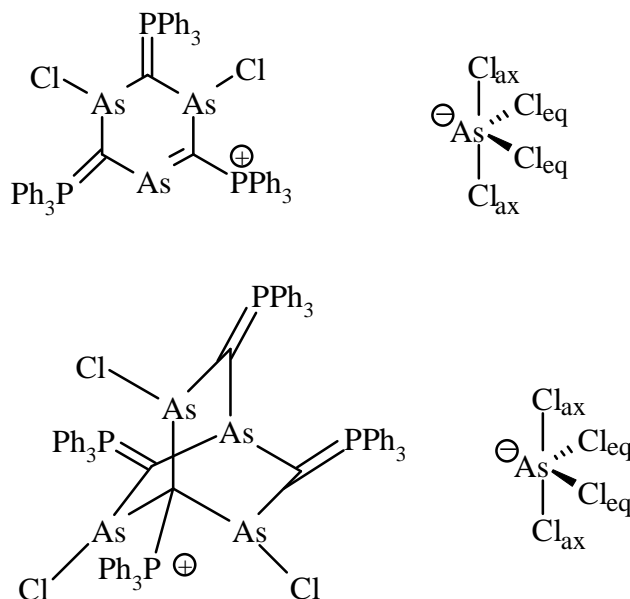
erhöhen, mit steigender Ordnungszahl des Halogens zu und mit wachsender Zahl sowie einem größeren Platzbedarf der organischen Reste wieder ab.



Kürzlich berichteten *Schmidpeter* et al. [199] über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse der aus Ethyliden- oder Isopropyliden-triphenylphosphoran und Arsen(III)-chlorid dargestellten zwitterionischen Trichloroarsenate(III). Beide Addukte weisen Arsenatome in  $\psi$ -trigonal-bipyramidaler Umgebung auf. Während aber bei der aus Ethyliden-triphenylphosphoran ( $R^1 = H$ ;  $R^2 = Me$ ) gebildeten Verbindung die beiden As-Cl-Bindungen mit 239,2 und 254,4 pm gegenüber den entsprechenden Abständen im kristallinen oder gasförmigen Arsen(III)-chlorid (216,7 bzw. 216,1 pm [200, 201]) stark verlängert sind, muß der Unterschied von hier 15,2 pm als noch gering angesehen werden (s. u.). Die Abstände des Arsenatoms von 218,8 pm zum equatorialen Chlorsubstituenten mit 218,8 pm und von 202,9 pm zum direkt gebundenen Kohlenstoffatom entsprechen im wesentlichen den Werten des bereits angesprochenen Arsen(III)-chlorids und des Trimethylarsans mit einem As-C-Abstand von 199 pm [149]. Demgegenüber beobachtet man bei dem aus Isopropyliden-triphenylphosphoran dargestellten Produkt ( $R^1 = R^2 = Me$ ) entsprechende Bindungslängen von 227,9 und 286,7 pm; diese beiden Werte differieren also mit 58,8 pm wesentlich stärker. Die equatoriale As-Cl-Bindungslänge von 217,3 pm entspricht auch hier ebenso wie der As-C-Abstand von 195,1 pm dem Standardwert.



*Schmidpeter* und *Nöth* publizierten kürzlich zwei Beispiele von im Festkörper auftretenden Tetrachloroarsenat (III)-Anionen [223]. Darin liegen zwar Arsenatome mit der Koordinationszahl vier vor, dennoch kann von einem  $\psi$ -trigonal-bipyramidalen Aufbau nicht gesprochen werden. Vielmehr stimmen die Cl-As-Cl-Bindungswinkel viel eher mit einem in axialer Richtung gestreckten, pseudo-oktaedrischen Koordinationspolyeder überein, bei dem zwei equatoriale Substituenten entfernt wurden.



In der ersten Verbindung, dem 3,5-Dichlor-2,4,6-tris(triphenylphosphorandiyl)-1,3,5-triarsinenium-tetrachloroarsenat (III), ist das Arsenatom mit einem Winkel von  $177,8^\circ$  linear von den axialen Chloratomen (Cl<sub>ax</sub>) umgeben. Die equatorialen Chloratome (Cl<sub>eq</sub>) schließen mit dem Arsenatom einen Winkel von  $100,7^\circ$  ein; der Winkel zwischen den axialen und den equatorialen Chlorsubstituenten am Arsenatom liegt im Bereich zwischen  $90,6$  und  $91,0^\circ$ . Die beiden axialen Chloratome weisen mit  $237,8$  und  $251,0$  pm zwar gegenüber den equatorialen As-Cl-Abständen von  $217,2$  bzw.  $219,6$  pm vergleichsweise lange Bindungen auf, sind aber gegenüber dem Anion von Verbindung **3** ( $249,8$  und  $286,7$  pm) um  $12,0$  bzw.  $35,7$  pm verkürzt.

Die zweite Verbindung, 3,5,7-Trichlor-2,6,8-tris(triphenylphosphorandiyl)-4-triphenylphosphonio-tetraarsabarrelan-tetrachloroarsenat (III), weist eine Fehlordnung der Tetrachloroarsenat (III)-Anionen in zwei Positionen auf. Dennoch treten auch hier ähnliche Verhältnisse wie in der vorangegangenen Verbindung zutage. Mit  $171,6$  bzw.  $172,0^\circ$  ist das Arsenatom ebenfalls nahezu linear von den axialen Chloratomen umgeben, und auch hier betragen die Winkel am Arsenatom zwischen den axialen und den equatorialen Chlor-Substituenten

zwischen  $88,1$  und  $97,2^\circ$ . Der Winkel zwischen den equatorialen Chloratomen ist im Vergleich zur ersteren Verbindung mit Werten von  $88,2$  und  $88,8^\circ$  noch kleiner und entspricht hier am ehesten der Koordination eines gestreckten Oktaeders, bei dem zwei benachbarte equatoriale Liganden entfernt wurden. Die axialen As-Cl-Bindungslängen sind mit Werten von  $243,8$  bis  $249,1$  pm nahezu gleich lang; eine große Asymmetrie wie in der vorangegangenen Verbindung und auch in **3** liegt hier nicht vor; dennoch sind auch hier die equatorialen As-Cl-Abstände mit Werten zwischen  $215,0$  und  $235,5$  pm deutlich kürzer.

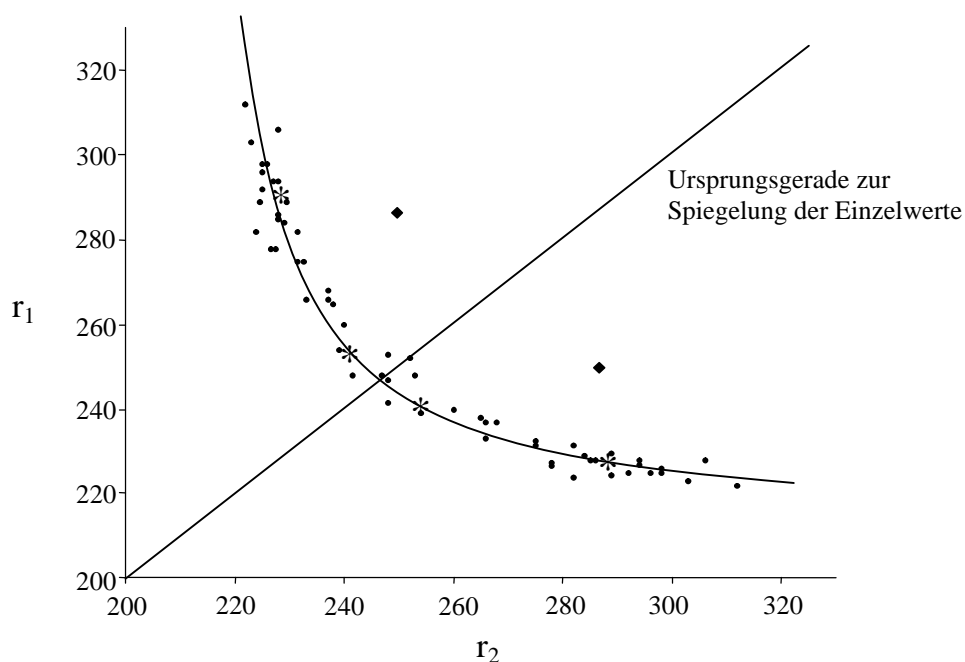
### *Abstände und Bindungsverhältnisse in Halogenoarsenaten (III)*

Das Anion von Verbindung **3** weist in Anbetracht der zu  $286,7$  und  $249,8$  pm ermittelten As-Cl-Bindungslängen eine mit fast  $37$  pm hohe, noch eingehender zu analysierende Asymmetrie auf. Zwar liegt der kleinere der beiden Werte in dem für die zuvor erwähnten Chloro-organylar-senate(III) angegebenen Bereich; bei der sehr langen und schwer einzuordnenden Bindung As2-Cl1 muß man aber einen zusätzlichen Einfluß der mit  $366,1$  pm sehr langen sekundären Bindung As1...Cl1 zwischen Anion und Kation in Betracht ziehen. Unter der Voraussetzung, daß die Summe aller Bindungsordnungen konstant bleibt, müßte sich aufgrund einer derartigen Wechselwirkung die Ordnung dieser Bindung erheblich erniedrigen; dies hat dann eine Verlängerung des zugehörigen Abstandes zur Folge. Demgegenüber beobachteten jedoch *Schmidpeter* u. Mitarb. – wie bereits erwähnt – im Addukt aus Isopropyliden-triphenylphosphoran und Arsen(III)-chlorid eine dem Anion von Verbindung **3** entsprechende Asymmetrie der axialen As-Cl-Bindungslängen.

Bemerkenswerterweise stimmt der mit  $286,7$  pm längere Abstand völlig mit dem an Dichloro-bis(diethylamino)arsenat (III) ermittelten Wert überein. Über weitere intermolekulare Wechselwirkungen dieses Chloratoms wird aber nicht berichtet, so daß nach Ansicht der Autoren als Erklärung ausschließlich sterische Einflüsse des organischen Substituenten in Betracht kämen. In diesem Zusammenhang sei abschließend angemerkt, daß in den Phosphoran-AsCl<sub>3</sub>-Addukten der Platzbedarf des organischen Substituenten auch den Winkel zwischen den beiden axialen Chloratomen beeinflußt. Beim Übergang von der Ethyliden- zur Isopropyliden-Verbindung verkleinert sich dieser Wert deutlich von  $176,4$  auf  $163,4^\circ$ ; der entsprechende, am Anion von Verbindung **3** zu  $169,4^\circ$  bestimmte Parameter entspricht dabei dem Mittel.

Da die Struktur von Halogenoantimonaten(III) und -phosphaten(III) inzwischen ausgiebig untersucht und auch der Aufbau einer hinreichenden Zahl von Halogenoarsenaten(III) bekannt ist, lassen sich quantitative Aussagen hinsichtlich der Bindungsverhältnisse treffen. Beispielsweise

ermittelten *Sheldrick* u.a. [179, 198, 200], daß die Längen zweier zueinander *trans*-ständig angeordneter Pniktogen-Halogen-Bindungen E-X in einem annähernd hyperbolischen Zusammenhang stehen. Abb. 2.2.7 gibt die an Chloroarsenaten(III) ermittelten Ergebnisse detailliert wieder; auch gemischte Spezies wie beispielsweise Phenyltrichloro- und Diphenyldichloroarsenat(III) wurden in diesem Diagramm mit berücksichtigt. Im Hinblick auf diese gegenseitige Abhängigkeit von As-Cl-Bindungslängen sei ergänzend angemerkt, daß Abstände von 216,7 pm am kristallinen Arsen(III)-chlorid und 216,1 pm [201] am gasförmigen Molekül mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie ermittelt wurden.



**Abb. 2.2.7** Korrelation der axialen As-Cl-Abstände (pm)  $r_1$  bzw.  $r_2$  in Chloroarsenaten(III) bei *trans*-ständiger Anordnung der Bindungen. Durch Vertauschung der jeweiligen Einzelwerte ergibt sich eine Anordnung der Wertepaare entlang einer hyperbolischen Kurve; graphisch wird dies durch Spiegelung an der eingezeichneten Ursprungsgerade dargestellt. Bereits publizierte Abstände wurden mit Kreisflächen (?), das an Verbindung **3** ermittelte Wertepaar mit Rauten (?) gekennzeichnet. Die durch Sternchen (\*) repräsentierten neueren Werte von *Schmidpeter* u. Mitarb. [199] fügen sich gut in den hyperbolischen Zusammenhang ein.

Beim Anion von Verbindung **3** überrascht nun die Beobachtung, daß die beiden As-Cl-Bindungslängen auffällig weit außerhalb der bislang beobachteten hyperbolischen Ausgleichskurve liegen. Mit 286,7 pm ist die Bindung As<sub>2</sub>-Cl<sub>1</sub> im Vergleich zu As<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> (249,8 pm) viel zu lang; nach Abb. 2.2.7 sollte man einen Abstand von etwa 250 pm erwarten. Da man weiterhin davon ausgehen darf, daß die im  $\psi$ -trigonal-bipyramidalen Anion axial angeordneten Stick-



stoffatome die As-Cl-Bindungslänge nicht beeinflussen, bleibt zur Erklärung dieses ungewöhnlichen Befundes der Hinweis auf den bereits angeführten zusätzlichen Kontakt As1··Cl1 zwischen Kation und Anion und der hohe sterische Anspruch der Bis(diethylamino)-Gruppen.

Die am Anion von Verbindung **3** bestimmte mittlere As-N-Bindungslänge beträgt 185,3 pm und entspricht somit dem von *Allen* [208] zu 185,8 pm angegebenen Standard sowie dem mit Elektronenbeugungsmethoden am gasförmigen Tris(diethylamino)arsan [195] bestimmten Mittelwert von 186,0 pm. Die Winkel zwischen den equatorialen und axialen Bindungen variieren zwischen 90,4 ° für Cl1-As2-N9 und 97,5 ° für Cl2-As2-N9. Somit treten wie beim Tetrachloro- [202], Tetrabromo- [203] und Tricyanobromophosphat(III) [202] Werte größer 90 ° auf – ein Befund, der im Widerspruch zum VSEPR-Konzept steht, das die abstoßende Wirkung des freien Elektronenpaares am Zentralatom auf die übrigen Liganden als besonders groß einstuft. In diesem Zusammenhang sei jedoch angeführt, daß das trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder mit längeren axialen und kürzeren equatorialen Bindungen gegenüber einer quadratisch-pyramidalen Anordnung zwar bevorzugt, daß aber der Energieunterschied nur gering sein kann [202]. Diese Folgerung beruht auf der Beobachtung, daß die quadratische Pyramide den Übergangszustand bei der in der Regel leicht eintretenden Berry-Pseudorotation [203, 204] trigonal-bipyramidaler Moleküle darstellt. Hiernach wäre zu erwarten, daß auch ohne den sterischen Einfluß des freien Elektronenpaares am Arsenatom die axialen Chloratome in Richtung auf die beiden Diethylamino-Gruppen hin geneigt sein sollten. Eine derartige Verzerrung läßt sich jedoch nicht beobachten; vielmehr sind die beiden Chloratome so ausgelenkt, daß der Winkel Cl1-As2-Cl2 mit 169,4 ° in Richtung auf die dem freien Elektronenpaar am Arsenatom zuzuordnende Koordinationsstelle hin erniedrigt ist. Wie beim Tetrabromophosphat(III) [203] gibt sich auch hier eine Verzerrung der  $\psi$ -trigonalen Bipyramide in Richtung auf ein Tetraeder zu erkennen.

Ein verminderter sterischer Einfluß des freien Elektronenpaares, wie er bei Anionen der Zusammensetzung [EX<sub>4</sub>]<sup>-</sup> offenbar häufiger auftritt, ließ sich auch am Tetra-*n*-propylammonium-tetrachlorophosphat(III) [202] beobachten. Das Phosphoratom zeigt zwar eindeutig die erwartete  $\psi$ -trigonal-bipyramidale Koordination mit zwei axial und zwei equatorial angeordneten Chloratomen; der Cl-P-Cl-Winkel zwischen dem Zentralatom und den axialen Chlor-Liganden ist aber mit 171,4 ° auf das freie Elektronenpaar am Phosphor hin verengt. Zusätzlich beobachtet man eine erhebliche Verlängerung einer P-Cl-Bindung: Der zugehörige Abstand zu einem der beiden axialen Chloratome liegt mit 285,0 pm zwischen dem Wert für eine P-Cl-Einfachbindung, wie er im kristallinen Phosphor(III)-chlorid (204,3 pm [108]) angetroffen wird, und der mit 364 pm [101, 102] angegebenen Summe der van-der-Waals-Radien. Die

gegenüberliegende, zu 211,8 pm bestimmte axiale P-Cl-Bindung ist demgegenüber nur schwach verlängert; leider geben die Autoren keine Begründung für die ungewöhnliche Gestalt des Anions.

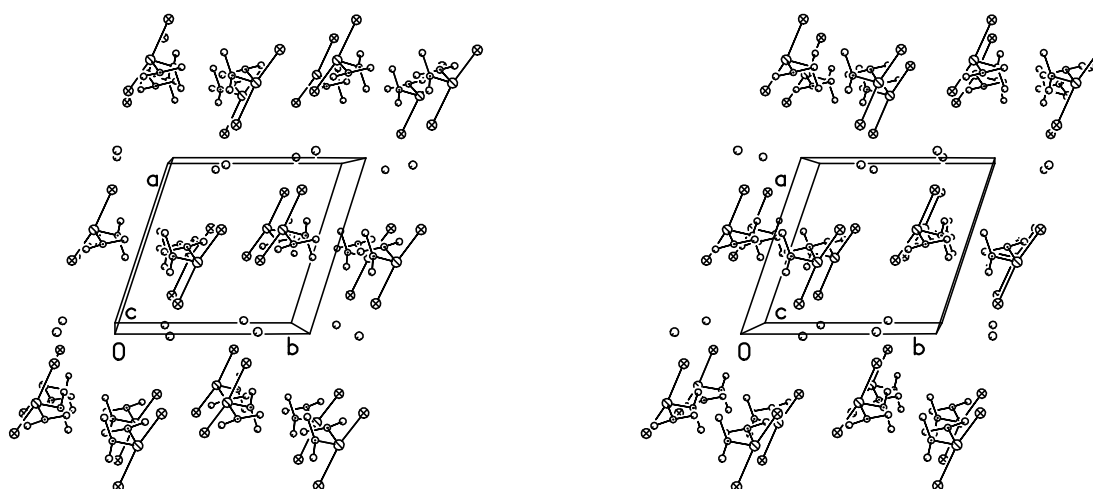
Einer neueren Publikation von *Gillespie* und *Robinson* aus dem Jahr 1996 [206a] zufolge, in der dem Einfluß bindender Elektronenpaare besonders großes Gewicht beigemessen wird, sollte die abstoßende Wirkung von Bindungselektronen in der Valenzschale des Zentralatoms und damit der Winkel zwischen den Bindungen umso kleiner sein, je größer die Differenz in den Elektronegativitäten von Substituent und Zentralatom ist. Da sowohl Stickstoff als auch Chlor eine gegenüber Arsen sehr hohe Elektronegativität aufweisen (Cl: 2,83; N: 3,07; As: 2,20) [23], müßten die Winkel zwischen den Substituenten kleiner als die für eine trigonale Bipyramide erwarteten Werte sein. Dieser Argumentation folgt jedoch mit  $96,7^\circ$  lediglich der equatoriale Winkel N8-As2-N9, nicht aber die bereits erwähnten, auf Werte über  $90^\circ$  vergrößerten Winkel zwischen den As-N- und den As-Cl-Bindungen.

In der vorausgegangenen Diskussion wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Chloratom Cl1 nicht nur an das Atom As2 gebunden ist, sondern auch einen langen Kontakt zum Arsenatom As1 des Kations ausbildet. Mit 366,1 pm bleibt dieser unter der zu  $(200 + 178)$  pm angegebenen Summe der van-der-Waals-Radien. Ähnlich große Werte von 336,3 bzw. 357,5 pm finden sich beispielsweise in den Kristallstrukturen des 1-Chlor-2,5-dimethyl-1,2,5-arsa-diazolidins und des 1-Chlor-2,6-dimethyl-1,2,6-arsa-diazinans sowie dem von *W.S. Sheldrick* et al. [196] publizierten und bereits diskutierten Dimeren des Anions  $[\text{Me}_2\text{As}_2\text{Cl}_5]^-$  (312,6 bzw. 336,5 pm). Allerdings können wir gegenwärtig den unbestrittenen Einfluß dieser Wechselwirkung auf die benachbarte Bindung As2-Cl1 etwa mit einem einfachen Molekülorbital-Modell nicht erklären.

### 2.2.2.2.3 Kristallstruktur von 3

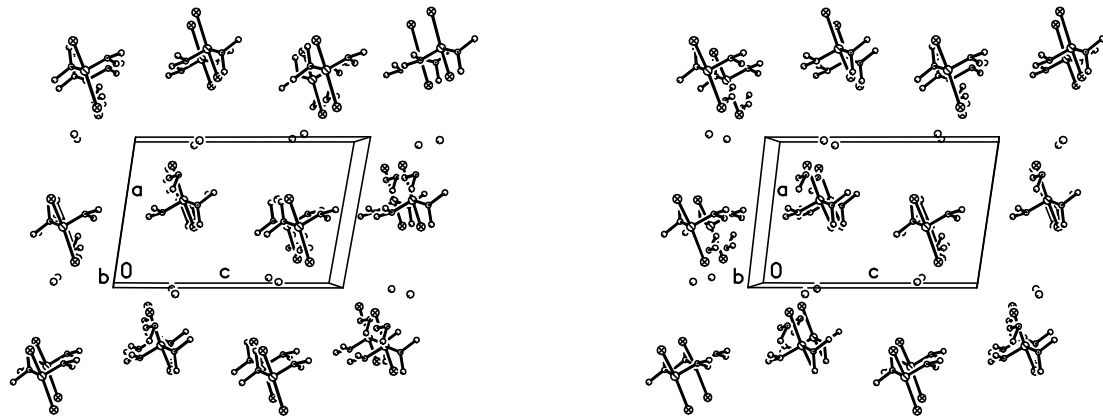
Abb. 2.2.8a zeigt in alternierender Abfolge die Anordnung von Kationen und Anionen in der (b,c)-Ebene; diese bilden jeweils zueinander parallele Schichten. Die Arsenatome der Anionen liegen dabei auf Höhen von  $x = 0,41$  und  $0,59$ . Die durch die Eckpunkte As1, C2, P3, C4, P5, C6 und P7 des Homoprismans repräsentierten Schwerpunkte der Kationen werden in der Abbildung durch offene Kreise dargestellt; sie besetzen nahezu exakt die Höhe  $x = 0$ . Arsenatome in den Anionen werden mit durchgestrichenen Kreisen ( $\otimes$ ), Chloratome mit durchkreuzten Kreisflächen ( $\otimes$ ) dargestellt.

Die Arsenatome der Anionen liegen auf Doppelschichten parallel zur  $(a,c)$ -Ebene. Wie die Abbildung zeigt, treten dabei verschiedene Abstände auf, je nachdem, ob diese einander direkt gegenüberstehen oder durch die Diethylaminogruppen voneinander getrennt sind. Im ersteren Fall beträgt der Abstand 503 pm, im letzteren sind die Ebenen um 684 pm voneinander entfernt.



**Abb. 2.2.8a** Packungsbild der Anionen von Verbindung **3** in Richtung  $[001]$  in stereoskopischer Darstellung; zur Erklärung siehe Text. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Auch in  $c$ -Richtung findet man einen ähnlichen Aufbau der Anionen. Die zugehörigen Arsenatome besetzen darin Schichten parallel zur  $(a, b)$ -Ebene. In dieser Blickrichtung ragen die Diethylaminogruppen beiderseits aus diesen Ebenen heraus, so daß die Schichtabstände mit 819 und 838 pm nahezu identisch sind. Abb. 2.2.8b verdeutlicht diesen Sachverhalt; auch in diesem Bild sind die Schwerpunkte der Homoprisman-Kationen wieder durch offene Kreise dargestellt, auch die Bezeichnung der übrigen Atome folgt derjenigen aus Abb. 2.2.8a.



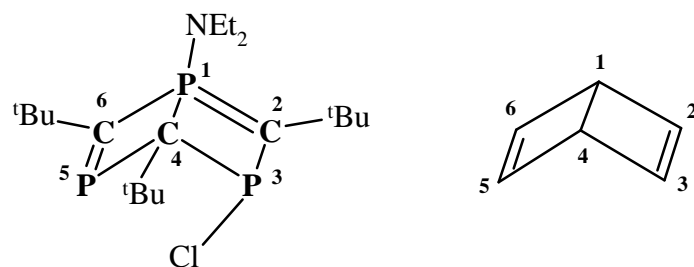
**Abb. 2.2.8b** Stereoskopisches Packungsbild der Anionen von Verbindung **3** in Richtung  $[010]$ , aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Darstellung der Methylgruppen; zur weiteren Erklärung siehe Text.

### 2.2.3 Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit Dichlor(diethylamino)-arsan

Da sich *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin mit Arsen(III)-chlorid zum 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4,5-trichlor-2 $\lambda^3$ -arsa-4 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-bicyclo[1.1.1]pentan (vgl. S. 39) umsetzt, mit Chlorbis(diethylamino)arsan aber die ionisch aufgebaute Verbindung 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosphonium-tetracyclo[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptan-dichloro-bis(diethyl-amino)arsenat (III) **3** gebildet wird, lag die Reaktion des gleichen Alkylidenphosphans mit Dichlor(diethylamino)arsan nahe.

#### 2.2.3.1 Darstellung, Nomenklatur und Bildungsmechanismus

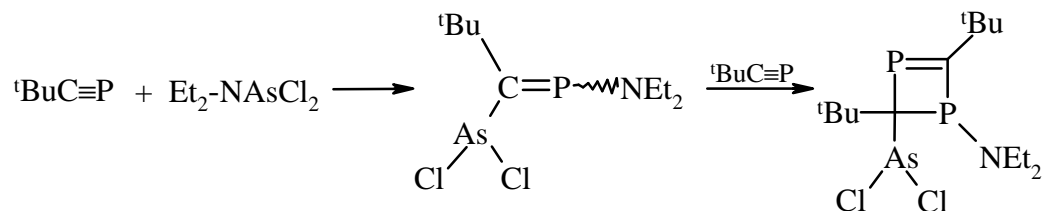
Setzt man Dichlor(diethylamino)arsan mit *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin im Molverhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur in *n*-Pentan um, so färbt sich die Reaktionslösung innerhalb einiger Stunden rot. Der sich dann in beträchtlicher Menge langsam abscheidende Festkörper ist anfangs nahezu farblos; im Laufe von fünf Tagen bei 20° C färbt er sich aber nach und nach hellbraun. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die Resonanz des  $\lambda^3$ -Phosphaalkins verschwunden; die beiden stärksten Signale zeigen bei einem Intensitätsverhältnis von 2:1 chemische Verschiebungen von etwa +285 und +50 ppm. Unter der Annahme, daß der Festkörper keinen Phosphor enthält, läßt sich durch Integration aller  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Anteil der beiden dem Hauptprodukt **4** zuzuordnenden Phosphoratome zu etwa 70% bestimmen. Nach Filtration des Feststoffes und Abdestillieren aller im Vakuum bei +20° C flüchtigen Bestandteile bleibt ein dunkelroter, öliges Rückstand; hieraus kristallisieren dann im Verlauf mehrerer Monate tiefrote, mit 44proz. Ausbeute isolierte Quader aus. Nach den noch zu diskutierenden Ergebnissen vor allem der Röntgenstrukturanalyse, der Molmassenbestimmung, der Elementaranalyse und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegt ein Alkylidenphosphoran vor; ihm kommt daher der rationale Name 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-chlor-1-diethylamino-1 $\lambda^5\sigma^4$ ,3 $\lambda^3\sigma^3$ ,5 $\lambda^3\sigma^2$ -triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-1,5-dien **4** zu. Die Benennung der Verbindung folgt dem systematischen Namen Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien [100] für Dewarbenzol, Abb. 2.2.9 gibt das in beiden Verbindungen verwendete Numerierungsschema wieder.



**Abb. 2.2.9** Zur Nomenklatur des als Alkylidenphosphoran vorliegenden Triphospha-dewarbenzols **4** (links) im Vergleich zum zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff.

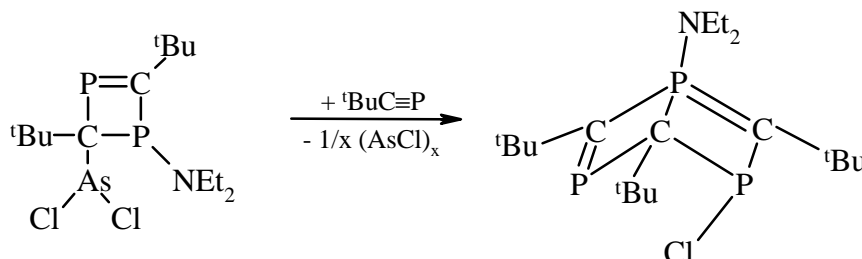
Zunächst sei auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, daß Verbindung **4** trotz einer befriedigenden, jedoch bislang nicht optimierten Ausbeute von 44% kein Arsen enthält. Auch bei der Einwirkung von Bis(dichlorarsanyl)methan auf 2,2-Dimethylpropylidinphosphan im Molverhältnis 1:10 erhielt *Merz* [66] den ähnlichen, gleichfalls erstaunlichen Befund, daß das  $\lambda^3$ -Phosphaalkin zum 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ ,7 $\lambda^3$ -tetraphosphacuban tetramerisiert und dem Halogenarsan im wesentlichen die Funktion eines „Katalysators“ zukommt. Allerdings wird die Arsenkomponente während der Reaktion verbraucht; weitere Einzelheiten sind aber noch nicht bekannt.

Hinsichtlich eines der Bildung von Verbindung **4** zugrundeliegenden Mechanismus kann man annehmen, daß wie beim Aufbau des Oligocyclus **3** zunächst eine Addition an die  $P\equiv C$ -Dreifachbindung erfolgt. Dabei greift im ersten Schritt der Diethylamino-Rest am Phosphor- und die Dichlorarsanyl-Gruppe am Kohlenstoffatom an. Das intermediär gebildete  $\lambda^3$ -Phosphaalken kann jedoch nicht nachgewiesen werden; vermutlich reagiert es mit einem weiteren Äquivalent Alkylidinphosphan rasch in einer [2+2]-Cycloaddition zu einem 1-Diethylamino-2-dichlorarsanyl-1,2-dihydro-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$  $\sigma^2$ -diphosphet weiter. Allerdings ist auch diese Zwischenverbindung bislang nicht faßbar.

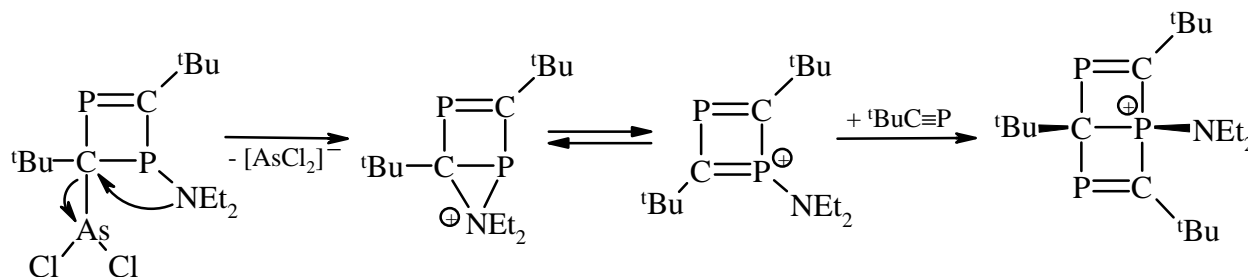


Im Gegensatz zur bereits früher diskutierten Umsetzung mit Arsen(III)-chlorid (s. S. 39) unterbleibt nun aber die intramolekulare Insertion der  $P=C$ -Einheit in die  $As-Cl$ -Bindung. Man muß vielmehr annehmen, daß eine weitere Formeleinheit  $\lambda^3$ -Phosphaalkin an das 1,2-Dihydro-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$  $\sigma^2$ -diphosphet addiert (s.u.) und so als Alkylidenphosphoran ein Derivat des

$1\lambda^5\sigma^4,3\lambda^3\sigma^3,5\lambda^3\sigma^2$ -Triphospha-dewarbenzols – höchstwahrscheinlich unter Eliminierung eines sich langsam polymerisierenden Arsen(I)-chlorids unbekannter Zusammensetzung – entsteht.



Über die dem letzten Reaktionsschritt im einzelnen zugrunde liegenden Abläufe läßt sich bislang nur spekulieren. Denkbar wäre beispielsweise der eventuell diethylamino-unterstützte Austritt eines Dichloroarsenat(I)-Anions, die Addition von  $\lambda^3$ -Phosphaalkin an das so gebildete 1-Aza-2-phosphir-1-onium- oder – in alternativer Darstellung –  $1\lambda^3$ -Phosphonio- $3\lambda^3$ -phosphet-Kation, die Rückführung des Chlorid-Anions zum Phosphoratom in 3-Stellung und die anschließende Abscheidung von Arsen(I)-chlorid.



Binger u. Mitarb. gelang 1995 die Darstellung des 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- $1\lambda^3,3\lambda^3,5\lambda^3$ -triphospha-dewarbenzols aus 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan und dem Komplex  $[\eta^4\text{-Butadien-}\eta^8\text{-1,4-bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen}]$ hafnium [32]. Da die Verbindung bislang nur als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten werden konnte, steht eine Kristallstrukturanalyse noch aus; lediglich kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen ließen sich durchführen. Zwei Jahre später publizierte derselbe Arbeitskreis Diels-Alder-Folgeprodukte mit dem Ergebnis, daß die Reaktion sowohl mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als auch mit Tri-*tert*-butyl-azacyclobutadien einkristalline Produkte lieferten, deren Konstitution die Molekülstruktur des Edukts im Nachhinein bestätigte [210].

### 2.2.3.2 Molekül- und Kristallstruktur des 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-chlor-1-diethylamino-11<sup>5</sup>S<sup>4</sup>,31<sup>3</sup>S<sup>3</sup>,51<sup>3</sup>S<sup>2</sup>-triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-1,5-diens (4)

#### *Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung*

Aus dem nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden, öligen Rückstand scheiden sich im Laufe mehrerer Monate bei  $-13\text{ °C}$  intensiv rote, längliche Quader ab. Ausgewählte Exemplare werden mit einem perfluorierten Polyether hoher Viskosität (RS 3000 der Firma Riedel-de-Haën) bedeckt, bei Zimmertemperatur in eine Glaskapillare eingeschmolzen, zur Messung auf das Diffraktometer umgesetzt und dort auf  $-100 \pm 3\text{ °C}$  abgekühlt. Die mit den Positionen von 35 Reflexen zwischen  $7,6^\circ < \theta < 12,6^\circ$  ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.2.8 aufgeführt. Die Abmessungen der Elementarzelle sowie das Fehlen systematischer Auslöschungen weisen auf das triklone Kristallsystem, statistische Tests zur Verteilung der E-Werte auf die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [99]) hin; diese Wahl bestätigte sich im weiteren Verlauf der Berechnungen. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.3.1 im Anhang entnommen werden.

**Tabelle 2.2.8** Kristalldaten des 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-chlor-1-diethylamino-11<sup>5</sup>S<sup>4</sup>,31<sup>3</sup>S<sup>3</sup>,51<sup>3</sup>S<sup>2</sup>-triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-1,5-diens (4)

C<sub>19</sub>H<sub>47</sub>ClNP<sub>3</sub>; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [99]); Z = 4 Moleküle; Meßtemperatur  $-100 \pm 3\text{ °C}$ ; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii*<sup>a)</sup> [100] 70 %; Schmelzpunkt  $144\text{ °C}$  (Zers.)

a = 968,9 (8) pm	b = 1527,3(11) pm	c = 1687,8(10) pm
$\alpha = 104,28(5)\text{ °}$	$\beta = 100,17(6)\text{ °}$	$\gamma = 94,94(6)\text{ °}$
FM <sup>b)</sup> = 417,96	F(000) = 920	V = $2360 \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$
$d_{\text{ber}} = 1,176 \cdot 10^3\text{ kg m}^{-3}$	$\mu_{\text{ber}}^{\text{c})} = 3,69 \cdot 10^2\text{ m}^{-1}$	

<sup>a)</sup>Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 2.2.10, ein CH-Abstand von 96 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 185, C 180, Cl 178, N 143, H 120 pm [101, 102].

<sup>b)</sup> Formelmasse;

<sup>c)</sup>linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = \sum \sigma_i / V_c$  [103].

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL [104] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich zunächst die Lagen der meisten Phosphor- und der Chloratome. Doch stieß bereits in diesem frühen Stadium die sich anschließende Strukturverfeinerung infolge erheblicher Fehlernungen auf unerwartet große Schwierigkeiten; hierauf soll im folgenden detailliert eingegangen werden.



Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle; jedoch ließ sich nur eines (**4-I**) der beiden Strukturmodelle um die noch fehlenden Atome Kohlenstoff und Stickstoff ergänzen und zunächst ohne Berücksichtigung einer Fehlordnung verfeinern. Beim anderen (**4-II**) kommt es zur Besetzung zweier unterschiedlicher Lagen im Verhältnis von ungefähr 0,6 : 0,4; hier wurden – soweit chemisch sinnvoll (s. u.) – die zugehörigen Bindungslängen und –winkel dem ersten der beiden Strukturmodelle entnommen und mit diesen Vorgaben (restraints) die Lagen der zur zweiten Formeleinheit gehörenden Atome auf mehr oder minder großen Umwegen bestimmt. Allerdings erwies sich auch beim ersten der beiden Strukturmodelle (**4-I**) die Berücksichtigung einer Lagestatistik im Bereich der Methylgruppen des an das Kohlenstoffatom C6 gebundenen *tert*-Butyl-Substituenten als sinnvoll.

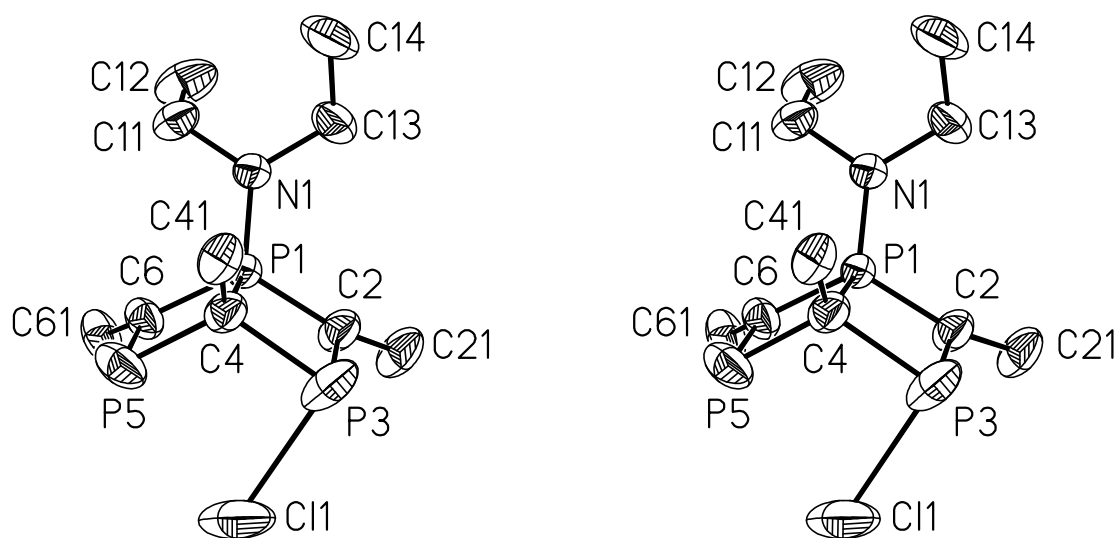
Die zunächst unter Zuordnung isotroper Auslenkungsparameter durchgeführten Berechnungen konvergierten bei einem Gütefaktor  $R_1$  von 0,183 ( $wR_2 = 0,405$  mit allen Reflexintensitäten  $I > 2\sigma(I)$ ). Die Einführung anisotroper  $U_{ij}$ -Werte hatte dann zwar eine erhebliche Absenkung dieses Faktors auf  $R_1 = 0,0755$  ( $wR_2 = 0,184$ , s. o.) zur Folge; ein derart ungewöhnlicher Sprung ist aber bei vielen Kohlenstoff- und Phosphoratomen sowie bei einem der beiden kristallographisch unabhängigen Chloratome mit einer erheblichen Anisotropie der ohnehin bereits großen Auslenkungsellipsoide und einem physikalisch sinnlosen Anwachsen der Komponenten auf beispielsweise  $475 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$  beim Kohlenstoffatom C211 verbunden. Infolgedessen muß die nachstehende Diskussion der Bindungslängen und –winkel auf die weitgehend unverfälschten Bereiche des Strukturmodells **4-I** beschränkt bleiben und sehr vorsichtig geführt werden.

Die Lagen der Wasserstoffatome wurden schließlich unter Vorgabe idealer Tetraedergeometrie und bei den Methylgruppen unter Anwendung des „Riding“-Modells bei zusätzlicher Berücksichtigung einer freien Drehbarkeit um die C-C-Bindungen berechnet und ihren isotropen Auslenkungsparametern die 1,5fachen bzw. 1,2fachen Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome aus den Methyl- und Methylen-Einheiten zugeordnet. Auf diese Weise ließen sich endgültige Gütefaktoren  $R_1$  und  $wR_2$  (s. o.) von 0,0584 bzw. 0,1303 erzielen.

## Verbindung 4 – ionisch oder molekular?

### Diskussion von Bindungslängen und –winkeln

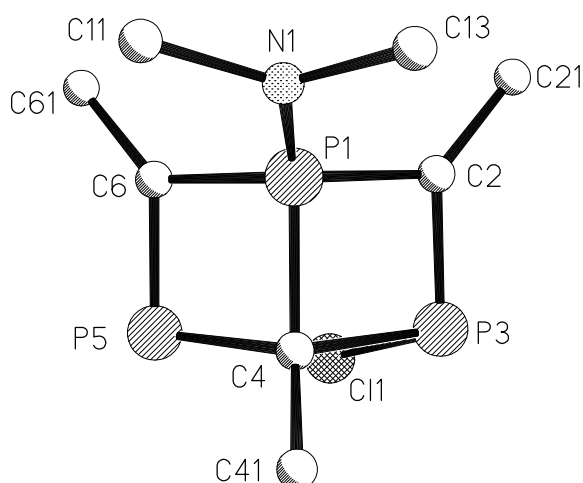
Abb. 2.2.10 zeigt als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse nur das im Bereich der Gerüst-atome nicht fehlgeordnete Molekülmodell **4-I** des 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-chlor-1-diethyl-amino- $1\lambda^5\sigma^4,3\lambda^3\sigma^3,5\lambda^3\sigma^2$ -triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-1,5-diens; aus verständlichen Gründen haben wir auf die graphische Darstellung der an **4-II** ermittelten, stark fehlerbehafteten Ergebnisse verzichtet. Bei der Kennzeichnung der Atome wird die im Bicyclus entsprechend Abb. 2.2.9 von P1 nach C6 durchlaufende Numerierung zunächst um N1 und C11 für den Stickstoff der Diethylamino-Gruppe bzw. das an Phosphor gebundene (s. u.) Chloratom erweitert. Alle Kohlenstoffatome aus den Ethyl-Einheiten und im Zentrum der *tert*-Butyl-Substituenten erhalten eine zweite Laufzahl; bei den nun noch verbleibenden Methylresten kommt dann eine dritte Laufzahl hinzu. Schließlich unterscheiden sich die zum jeweils gleichen Fragment gehörenden Wasserstoffatome in der letzten Ziffer. Darüberhinaus wird zur Kennzeichnung gleichartiger Atome aus dem auf zwei Positionen fehlgeordneten Molekülmodell **4-II** der Buchstabe A oder B, bei den zu C211 bis C213 gehörenden Methylgruppen ein Apostroph nachgestellt.



**Abb. 2.2.10** Stereoskopische Darstellung des Strukturmodells **4-I**. Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30 % skaliert; der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der Methylgruppen der teilweise fehlgeordneten *tert*-Butylsubstituenten verzichtet.

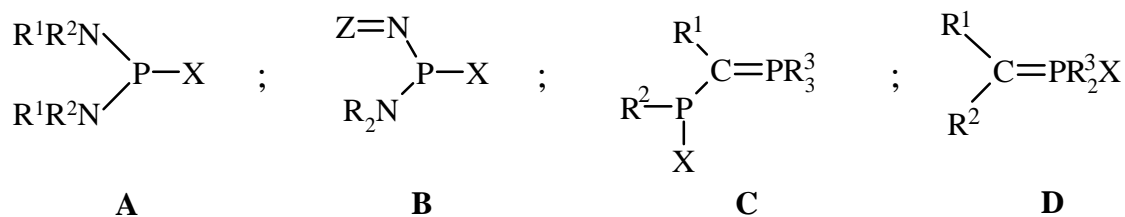
Aufgrund der guten Löslichkeit von Verbindung **4** in unpolaren Solventien wie beispielsweise Benzol ergaben sich bereits zu einem frühen Zeitpunkt erhebliche Zweifel an einem infolge der Strukturbestimmung zunächst naheliegenden ionischen Aufbau. Zwar fände das Atom C11

auch als Chlorid-Anion mit einem Radius von 167 pm [211] eine offensichtlich günstige Position zwischen den beiden Phosphoratomen in 3,5-Stellung, wäre aber, wie die in Abb. 2.2.11 (s. u.) wiedergegebene Projektion zeigt, eindeutig dem Atom P3 zugeordnet. Mit 245,0 pm ist dieser Abstand gegenüber der am Phosphor(III)-chlorid [211] oder Chlordimethylphosphan [211] zu 204,3 bzw. 205,6 pm [212] bestimmten P-Cl-Bindungslänge erheblich verlängert, bleibt jedoch weit unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 363 pm [101, 102]. Auffälligerweise entsprechen die zugehörigen Winkel C4-P3-Cl1 und C2-P3-Cl1 mit  $91,8^\circ$  bzw.  $109,8^\circ$  Werten, wie sie in der Regel von Chlororganylphosphanen her bekannt sind – so weisen nach Angaben von *Schmidpeter* et al. [213] unter anderem die noch eingehend zu diskutierenden 1-(Dihalogenphosphanyl)alkyliden-triphenylphosphorane nur geringfügig um  $95^\circ$  bzw.  $104^\circ$  variierende X-P-X und C-P-X-Winkel auf. In Anbetracht all dieser Befunde dürfte Verbindung **4** als Molekül mit extrem langer kovalenter P-Cl-Bindung vorliegen.



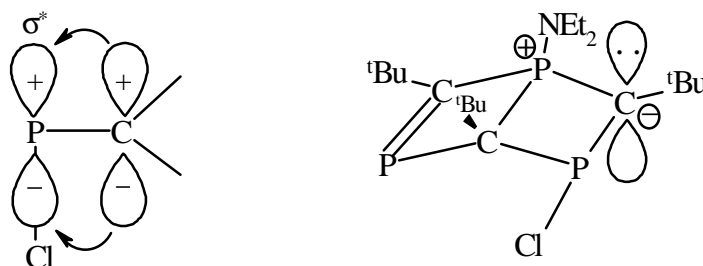
**Abb. 2.2.11** Projektion von **4** (ohne Methylgruppen) auf die durch die Atome C2, P3, P5 und C6 aufgespannte Ebene.

Eine zur weiteren Absicherung dieser Annahme durchgeführte Literaturrecherche mit Hilfe der Cambridge Structural Database [214] ergab eine Reihe weiterer Verbindungen mit teilweise ähnlich ungewöhnlichem P-Cl- oder auch P-Br-Abstand. Dabei handelt es sich zum einen um an den Stickstoffatomen substituierte Diamino- (**A**) oder Amino(imino)halogenphosphane (**B**) sowie zum anderen um 1-(Halogenphosphanyl)alkyliden-triorganyl- (**C**) und Alkyliden-(*P*-halogen)diorganylphosphorane (**D**). Die für diese Verbindungsklassen typischen Formelbilder sind nachfolgend wiedergegeben; die Strukturen besonders charakteristischer Vertreter werden später zum Vergleich herangezogen.



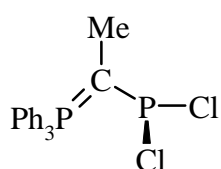
Bei der Diskussion ungewöhnlich langer P-X-Bindungslängen wird in der Regel auf den von Kirby [215, 216] an Verbindungen von Elementen der zweiten Periode entwickelten „anomeren Effekt“ und auf den von v. Schleyer und Kos [217] in die Literatur eingeführten Begriff der „negativen Hyperkonjugation“ verwiesen. In einer allerdings bereits vor einigen Jahren erschienenen Publikation von Grützmaier und Pritzkow [218] finden sich diesbezüglich zahlreiche, Verbindungen des Phosphors und des Siliciums betreffende Literaturzitate; darüberhinaus erinnern die Autoren an eine bemerkenswerte, auf Strukturdaten beruhende Analyse der Bindungssituation in Phosphankomplexen der Übergangsmetalle [219].

Legt man nun, wie in Alkylidenphosphoranen allgemein üblich, einer Diskussion der Bindungsverhältnisse die stark polare, durch ein Carbanion und ein Phosphonium-Kation gekennzeichnete Ylid-Form  $\text{R}_2\text{C}^\ominus-\text{PR}_3^\oplus$  zugrunde, so weisen die oben aufgeführten Verbindungsklassen **A** bis **D** als gemeinsames Strukturmerkmal eine P-X-Einheit in Nachbarschaft zu einem trigonal-planar koordinierten Stickstoff- oder Kohlenstoffatom auf. Das verbleibende, mit zwei Elektronen besetzte  $p$ -Orbital steht auf der durch die  $sp^2$ -Hybridisierung festgelegten Ebene senkrecht und kann bei ekliptischer Ausrichtung der P-X-Bindung mit dem zugehörigen  $\sigma^*$ -Orbital offenbar optimal wechselwirken. Diese Verschiebung der Elektronendichte (Abb. 2.2.12) hat dann eine Verlängerung des P-X- und eine Verkürzung des P-N bzw. P-C-Abstandes zur Folge.



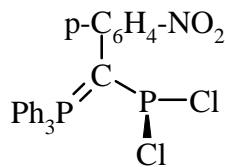
**Abb. 2.2.12** Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Carbanion mit dem  $\sigma^*$ -Molekülorbital einer benachbarten P-Cl-Bindung (links) sowie eine der mesomeren Grenzstrukturen von Verbindung **4** mit carbanionischem Kohlenstoffatom (rechts).

Vor einigen Jahren konnten *Schmidpeter, Nöth* et al. [213, 220, 221, 222; s. auch 223] mit Strukturuntersuchungen an verschiedenen, aus den entsprechenden Alkylden-triphenylphosphoranen und dem jeweiligen Phosphor(III)-halogenid in Gegenwart eines HX-Akzeptors gut zugänglichen 1-(Dihalogenphosphanyl)alkylden-Verbindungen die Auswirkungen der „negativen Hyperkonjugation“ eindrucksvoll bestätigen. Ihren Ergebnissen zufolge besteht eine starke Abhängigkeit zwischen der Verlängerung einer der beiden P-X-Bindungen und dem für die ekliptische Stellung zum freien Elektronenpaar maßgeblichen Torsionswinkel P-C-P-X (Abb. 12 in [213]). So weisen bei den Dichlorphosphanyl-Verbindungen das Ethyliden- (**E**) und das p-Nitrophenylmethyliden-Derivat **F** mit 209,9 und 218,8 bzw. 208,5 und 216,3 pm die größten Unterschiede in den P-Cl-Abständen auf; die zugehörigen Torsionswinkel betragen 113,5° und 120,2°. Bei den Dibromphosphanyl-Abkömmlingen macht sich, wie entsprechende Daten des Ethyliden- (**G**) und des Trimethylsilylmethyliden-Derivats (**H**) zeigen, der Einfluß der „negativen Hyperkonjugation“ noch stärker bemerkbar; in diesem Zusammenhang sei auch auf die Struktur des aus Benzyltriphenylphosphonium-bromid und Phosphor(III)-bromid erhältlichen 1,2-Dibrom-3-triphenylphosphoranylid-1,2-diphosphaindans (**I**) [221] sowie auf das in unserem Arbeitskreis aus *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin und Bis(dibromphosphanyl)methan synthetisierte 1,2,4,4-Tetrabrom-3-*tert*-butyl-1,2-dihydro-5*H*-1 $\lambda^3$ ,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^5$ -triphosphol (**J**) [224] hingewiesen.



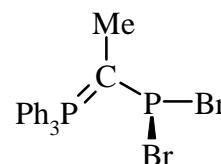
P-Cl: 209,9 pm  
218,8 pm

**E** [213]



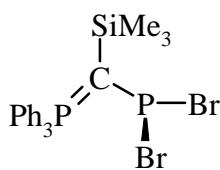
P-Cl: 208,5 pm  
216,3 pm

**F** [213]



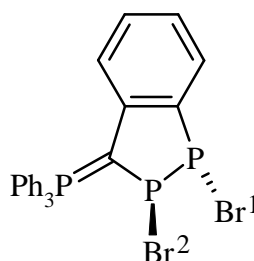
P-Br: 226,2 pm; 223,8 pm  
243,6 pm; 248,9 pm

**G** [213]



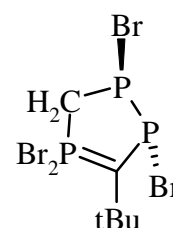
P-Br: 228,2 pm  
240,1 pm

**H** [213]



P-Br<sup>1</sup>: 230,3 pm  
P-Br<sup>2</sup>: 242,3 pm

**I** [222]

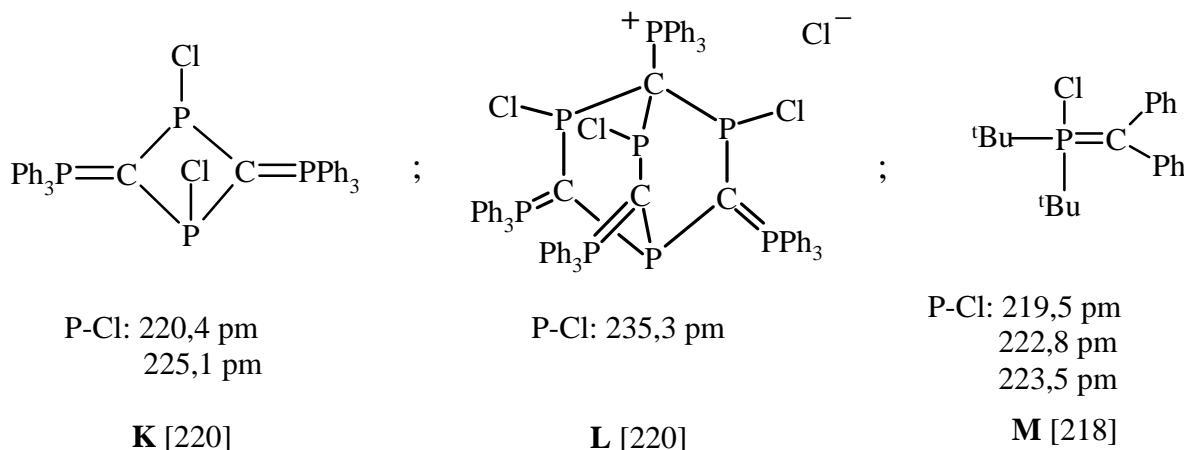


P-Br: 224,3 pm  
237,3 pm

**J** [224]

Besonders wichtig für das Verständnis der im hier diskutierten Bicyclus **4** vorherrschenden Bindungsverhältnisse sind jedoch die ebenfalls von *Schmidpeter, Nöth* et al. [220] aufgeklärten Strukturen von Folgeprodukten des aus der entsprechenden Bis(trimethylsilyl)methylen-Verbindung und Phosphor(III)-chlorid dargestellten (Dichlorphosphanyl)trimethylsilyl-triphenylphosphorans. Unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan entsteht hieraus bei Zimmertemperatur das offenbar sehr instabile und nicht nachweisbare *P*-Chlor-*C*-triphenylphosphoranyliden- $\lambda^3$ -phosphaalken ( $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}-\text{Cl}$ ); dieses bildet dann in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Oligomere, von denen das Dimer (**K**) und das Tetramer (**L**), nicht jedoch das Trimer einkristallin isoliert und untersucht werden konnten.

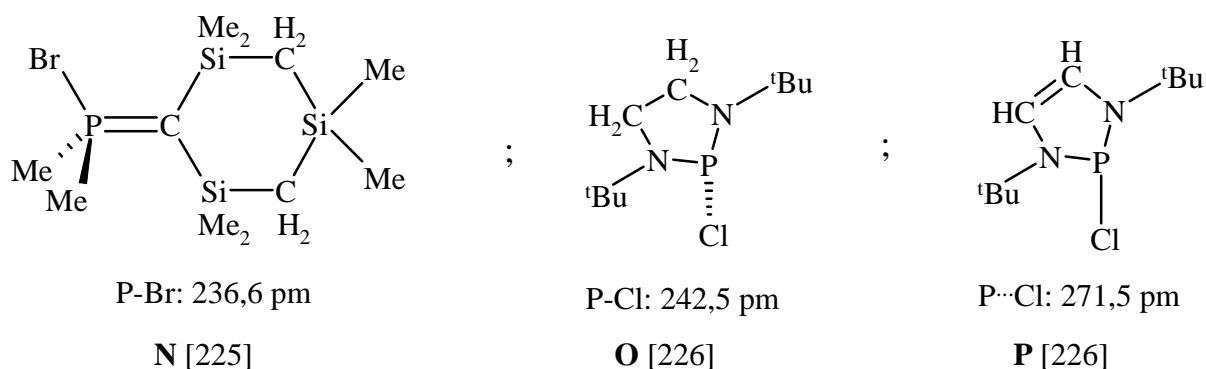
1,3-Dichlor- $2\lambda^3,4\lambda^3$ -bis(triphenylphosphoranyliden)-1,3-diphosphetan (**K**) liegt als Molekül vor; die beiden P-Cl-Bindungen sind auf 220,4 und 225,1 pm verlängert, die benachbarten P-C-Bindungen auf Werte zwischen 175,9 und 178,1 pm verkürzt. Im Gegensatz hierzu ist das Tetramer (**L**) ionisch aufgebaut und weist in Form eines Barrelans das durch eine dreizählige Drehachse charakterisierte 1,5,7-Trichlor-6-triphenylphosphonio-2,4,8-tris(triphenylphosphoranyliden)- $1\lambda^3,3\lambda^3,5\lambda^3,7\lambda^3$ -tetraphospha[2.2.2]cyclooctan-Kation auf. Der zu 235,3 pm bestimmte P-Cl-Abstand erreicht fast den im Bicyclus **4** vorgefundenen Wert von 245,0 pm; die benachbarte P-C-Bindung ist mit 171,1 pm in einer zu **4** ähnlichen Weise (172,8 pm) stark verkürzt.



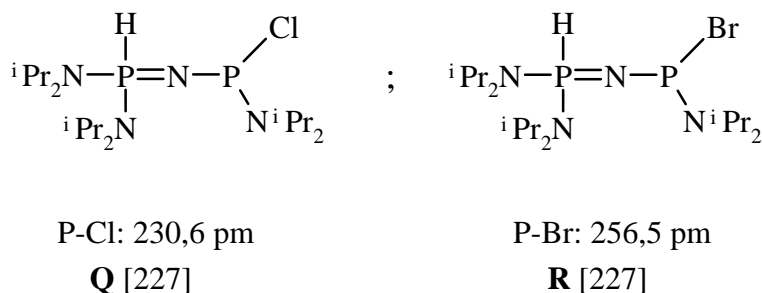
Wie aus der nur geringen Zahl kristallstrukturanalytisch belegter Beispiele zu folgern ist, wird die zuletzt aufgeführte extreme Verlängerung des P-Cl-Abstandes in der Verbindungsklasse der Alkylden-chlordiorganylphosphorane bislang nicht erreicht. So konnten *Grützmacher* und *Pritzkow* [218] am Di-*tert*-butylchlor(diphenylmethylen)phosphoran (**M**) lediglich Werte zwischen 219,5 und 223,5 pm ermitteln. Da jedoch die asymmetrische Einheit der Elementarzelle drei kristallographisch unabhängige, in ihrer Konformation geringfügig von-

einander abweichende Moleküle enthält, gelang auch hier der Nachweis, daß im Sinne der „negativen Hyperkonjugation“ eine Verlängerung der P-Cl-Bindung und eine möglichst ekliptische Ausrichtung zum besetzten *p*-Orbital am Methylen-Kohlenstoffatom miteinander einhergehen. Auch das von *Fritz, v. Schnering* u.a. [225] untersuchte 2-(Bromdimethylphosphoranyliden)-1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,3,5-trisila-cyclo-hexan **N** weist eine auf 236,6 pm verlängerte P–Br-Bindung auf, während der am sehr ähnlichen 2-(Chlordimethylphosphoranyliden)-1,1,3,3,5,5-hexachlor-Derivat zu 204,7; 205,0 und 205,4 pm dreifach bestimmte P–Cl-Abstand keine Besonderheiten zeigt.

Vertreter mit ungewöhnlich langer Phosphor-Halogen-Bindung finden sich auch in den Verbindungsklassen der am Stickstoff substituierten Diamino- und Amino(imino)halogenphosphane. Nach Untersuchungen von *Cowley* und Mitarbeitern [226] beträgt der P-Cl-Abstand im 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-1,3-diaza-2-phospholan (**O**) 242,5 pm; bislang ist jedoch unklar, ob die entsprechende, in Toluol offenbar gut lösliche Dehydro-Verbindung **P** in Anbetracht eines P-Cl-Abstandes von 271,5 pm bereits als ionisch angesprochen werden kann.



Das von *Niecke* et al. [227] veröffentlichte {[Bis(diisopropylamino)hydrogenphosphoranyliden]imino}chlor-diisopropylaminophosphan **Q** sowie die entsprechende Brom-Verbindung (**R**) weisen mit 230,6 und 256,5 pm sehr lange P-X-Bindungen (X = Cl bzw. Br) auf. In diesem Zusammenhang sei auch auf die bereits 1974 mit Elektronenbeugungsuntersuchungen am gasförmigen Chlor-bis(dimethylamino)phosphan zu 218,0 [228] und über Röntgenstrukturanalysen am Dichlor-dimethylaminophosphan zu 209,3 (Mittel) [229] sowie am 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dichlor-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -diphosphetan [230] und am Chlor[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)imino]phosphan [231] zu 209,6/211,4 bzw. 214,2 pm bestimmten P-Cl-Abstände verwiesen.



Den bisherigen Ausführungen zufolge liegt Verbindung **4** eindeutig molekular als Alkylidenphosphoran mit einem Diethylamino-Substituenten am vierfach koordinierten Phosphor- (P1) und einer P-Cl-Gruppe am benachbarten,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom C2 vor. Das Chloratom Cl1 wird von dem Gerüst des  $1\lambda^4,3\lambda^3,5\lambda^3$ -Triphospha-dewarbenzols überdacht, liegt mit 197,2 pm weit außerhalb der durch die Positionen der Atome C2, P3, P5 und C6 definierten Projektionsebene (Tab. 2.2.9 a) und ist um 75,1 pm aus der Ebene P3/C4/C5 herausgerückt (Tab. 2.2.9 b). Mit 245,0 pm im Molekül **4-I** sowie 241,5 und 239,6 pm in der fehlgeordneten Spezies **4-II** ist die zugehörige P-Cl-Bindung aufgrund einer „negativen Hyperkonjugation“ außerordentlich stark verlängert und übertrifft den in dieser Substanzklasse bisher längsten, von *Schmidpeter, Nöth* et al. [220] am Kation von Verbindung **L** (s. S. 74) zu 235,3 pm bestimmten Abstand um 4 bis 10 pm; lediglich der von *Cowley* und Mitarb. [226] für 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-1,3-diaza-2-phospholan (**O**) publizierte Wert von 242,5 pm reiht sich bei den hier ermittelten Daten ein.

Mit der starken Verlängerung des P-Cl-Abstandes geht eine ebenso drastische Verkürzung der benachbarten Einfachbindung C2-P3 einher. Mit Werten von 172,7 und 173,0 pm nähert sie sich nicht nur dem für  $\lambda^3$ -Phosphaalkene typischen Bereich um 168 pm [65, 105, 106], sondern entspricht in ihrer Länge auch der nachfolgenden, für das Alkylidenphosphoran charakteristischen Doppelbindung P1-C2. Dieser Abstand variiert nur geringfügig zwischen 171,2 und 172,8 pm, ist aber gegenüber den an den beiden Grundkörpern Trimethyl- und Triphenylmethylenphosphoran ermittelten Daten deutlich verlängert. So weist nach *Mitzel, Rankin* u.a. [232] die erstgenannte Verbindung in der Gasphase und im Festkörper einen entsprechenden Wert von 165,6 bzw. 167,8 pm auf; ab-initio-Rechnungen auf MP2/6-311G\*-Niveau ergeben eine Länge von 167,7 pm. Einer Publikation von *Schmidbaur* et al. [233] zufolge wurde am Triphenyl-Derivat ein mit 169,7 bzw. 168,8 pm sehr ähnlicher P-C-Abstand bestimmt. Unseres Erachtens erniedrigt sich durch die zuvor diskutierte „negative Hyperkonjugation“ (Abb. 2.2.12) die Partialladung am carbanionischen Kohlenstoffatom der häufig mit  $\text{P}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}$  angegebenen Doppelbindung, so daß bereits aus der verminderten elektrostatischen Anziehung unmittelbar eine Verlängerung dieses Abstandes folgt. Insofern erge-



ben sich für die Sequenz Cl-P-C-P sowohl in dem bereits oben erwähnten Kation des von *Schmidpeter, Nöth* et al. [220] synthetisierten Alkylidenphosphorans **L** als auch in der hier diskutierten Verbindung **4** nahezu gleiche Bindungslängen:

Cl-P-C-P: 235,3 / 171,1 / 174,0 (**L**)

245,0 / 172,7 / 172,8 (**4-I**)

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch 1-Acylalkylidenphosphorane mit Werten um 176 pm deutlich verlängerte P–C-Doppelbindungen aufweisen. Charakteristische Beispiele sind unter anderem (1-Ethoxycarbonyl-2-oxo-propyliden)triphenylphosphoran {P–C(O) 175,3} und sein Essigsäure-Addukt (175,9) [234], [(2-Methoxycarbonylbenzoyl)methoxycarbonylmethyliden]triphenylphosphoran (175,9) und das gleichfalls isolierte Kokristallisat mit einem halben Molekül Ethanol (176,3) [235] sowie je eine aus der Umsetzung von Kohlenstoffsuboxid mit (Cyanmethyliden)- und (Methoxycarbonylmethyliden)triphenylphosphoran isolierte acyclische (175,4; 174,6) bzw. cyclische Verbindung (178,7 pm) [236].

Auch auf die von russischen Autoren [237] veröffentlichten quantenmechanischen Berechnungen auf MNDO-Basis an (1-Ethoxycarbonyl-2-oxopropyliden)triphenylphosphoran {ber. 175,4 bzw. 175,9 je nach Konformation für H<sub>2</sub>OC und Et<sub>2</sub>OC; exp. 175,3 (s.o.)} und 1,3-Diethyl-2,4,6-trioxo-1*H*,3*H*,5*H*-pyrimidin-5-yliden)triphenylphosphoran (ber. 172,6 für HN statt EtN; exp. 174,2 pm) sei hingewiesen.

Sowohl das an den vierfach koordinierten Phosphor gebundene Stickstoffatom N1 als auch die benachbarten Kohlenstoffatome C2 (s. oben) und C6 weisen, wie den für das nicht fehlgeordnete Molekül **4-I** zu 359,1° sowie zweimal 358,4° ermittelten Winkelsummen entnommen werden kann, eine trigonal-planare Umgebung auf. Demgegenüber findet sich das Kohlenstoffatom C4 im Zentrum eines stark verzerrten Tetraeders; im Übereinstimmung mit dieser unterschiedlichen Koordination [238, 239] ist die Einfachbindung P1–C4 gegenüber P1–C6 mit Werten von 181,1 und 178,2 pm um 2,9 pm deutlich verlängert. Allerdings zeichnen sich die entsprechenden Abstände P3–C4 durch deutlich größere Werte von 188,9 bzw. 189,3 pm aus. Die in beiden viergliedrigen Heterocyclen engen Winkel variieren nicht nur an den Phosphoratomen P1, P3 und P5, sondern auch an den Kohlenstoffatomen C2, C4 und C6 nur geringfügig um 90°. Zum Ausgleich gegenüber dem Erwartungswert von 120° bzw. 109,5° sind die vom Phosphoratom P1 zu den quartären Kohlenstoffatomen C<sub>n</sub>1 (*n* = 2, 4 oder 6) führenden Winkel P1–C<sub>n</sub>–C<sub>n</sub>1 mit Werten zwischen 130,0 und 136,3° stark aufgeweitet.

Zur Beurteilung der zum vierfach koordinierten Phosphoratom gehörenden Bindungslängen eignen sich aus der großen Zahl bereits bekannter Phosphonium-Kationen vor allem solche Beispiele, die sowohl eine P–N- als auch eine P–C-Einheit aufweisen. Verbindungen dieser

Art wie etwa (Dimethylamino)triphenylphosphonium-tribromid [240] sowie Benzyltris(diethylamino)phosphonium- [241] und *p*-Brombenzyltris(di-*n*-propylamino)phosphonium-bromid [242] oder das entsprechende Tribromid wurden insbesondere im Hinblick auf die Frage, ob eine wegen der oft beobachteten  $sp^2$ -Hybridisierung der Stickstoffatome naheliegende (d-p) $\pi$ - oder ( $\sigma^*$ -p) $\pi$ -Rückbindung zur Verkürzung des P-N-Abstandes beiträgt und ob sich dieser Effekt in den Kationen eventuell verstärkt bemerkbar macht, strukturell untersucht. Allerdings findet man in der Literatur für die bei der ähnlichen Si-N-Einfachbindung unterschiedliche Angaben für den aus kovalenten Radien zu ermittelnden Standard. Sicherlich ist der unter Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur berechnete Wert von 176 pm [243] zu groß; vor einiger Zeit haben aber *Blom* und *Haaland* [244] mit der Beziehung

$$R(A-B) = r_A + r_B - c|x_A - x_B|^n$$

( $r_A$ ;  $r_B$ : Kovalenzradien;  $x_A$ ;  $x_B$ : Pauling-Elektro negativitäten der bindenden Atome A und B;  $c = 8,5$  pm;  $n = 1,4$ ) ein verbessertes allgemeingültiges Verfahren entwickelt und geben eine den experimentellen Befunden besser entsprechende Länge von 173 pm an. Allerdings bestimmten beispielsweise *Tarassoli*, *Haltiwanger* und *Norman* [245] am Trianilinophosphan und am *N,N*-Bis(dianilinophosphanyl)anilin eine signifikant kürzere P-N-Bindungslänge von 169,7 bzw. ein Mittel von 169(1) pm. Tris(dimethylamino)phosphan weist nach *Haaland* u.a. [246, 247] über Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase ermittelte Werte zwischen 170,2 und 173,8 pm auf; gleichzeitig durchgeführte quantenmechanische ab initio-Rechnungen führen zu nahezu denselben Ergebnissen. Somit läßt sich die verbleibende, mit bis zu 3 pm verhältnismäßig große Differenz nur im Sinne der zuvor angesprochenen Rückbindungen deuten.

Bekanntermaßen geht mit der Bildung von Phosphonium-Kationen aus Trialkyl- und Triarylphosphanen eine Änderung des mittleren P-C-Abstandes von 185 auf 181 bzw. von 183 auf 179 pm einher. Diese in Anbetracht einer *Erhöhung* der Koordinationszahl von drei auf vier ungewöhnliche Verkürzung um durchschnittlich 4 pm findet sich mit Werten um 180,5 [241, 242] und 179,4 pm [240] auch bei den zuvor aufgeführten Aminophosphonium-Kationen; bereits 1980 hatten *Kyba* u.a. [248] dieses seit langem bekannte Phänomen mit einer Polarisierung der  $\sigma$ -Bindung erklärt. Beim Übergang zur P-N-Bindung läßt nun die gegenüber Kohlenstoff stärkere Elektro negativität des Stickstoffs zunächst einen etwas schwächeren Effekt erwarten; an den obigen Beispielen wird jedoch eine wesentlich stärkere Verkürzung von etwa 170 pm auf im Mittel 163,2 [241, 242] bzw. 162,9 pm [240] beobachtet – dieser überraschende Befund weist zweifelsohne auf eine verstärkte Rückbindung in Aminophosphonium-Kationen hin. Da aber das im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierte Molekül **4-I** einen

mit 162,7 pm (Tab. 2.2.10) fast identischen Abstand P1–N1 aufweist, kann man eine elektronische Wechselwirkung zwischen dieser Bindung und dem benachbarten, bereits ausführlich erörterten P-C-P-Cl-Fragment weitestgehend ausschließen. Auch die gegenüberliegende Doppelbindung P5=C6 muß in Anbetracht eines Abstandes von 170,0 pm, der gegenüber den für  $\lambda^3$ -Phosphaalkene typischen Werten um 168 pm nur leicht verlängert ist, als nahezu isoliert eingestuft werden.

**Tabelle 2.2.9** Abweichungen (pm) der Atome von charakteristischen Ausgleichsebenen und Winkel ( $^\circ$ ) zwischen zugehörigen Flächennormalen im Molekül **4-I**. Die Ausgleichsebenen sind durch die Positionen der durch einen Stern (\*) versehenen Atome festgelegt.

a) Projektionsebene A

C2*	P3*	P5*	C6*	C11	P1	C4	C21	C41	C61	N1
-2,1	2,0	-2,1	2,1	197,2	-86,2	-103,2	76,4	-230,5	86,8	-285,1

b) Ebene B

P3*	C4*	P5*	C11	P1	C2	C6	C21	C41	C61	N1
0	0	0	75,1	-180,8	-172,3	-169,9	-270,8	92,1	-264,9	-207,4

c) Ebene des viergliedrigen Rings (C)

P1*	C4*	P3*	C2*	C4	P5	C11	C21	C41	C61	N1
3,7	-3,3	3,5	-3,9	160,4	165,3	237,4	12,9	-110,3	274,9	-100,5

d) Ebene des viergliedrigen Rings (D)

P1*	P5*	C6*	C4*	P3	C2	C11	C21	C41	C61	N1
2,2	2,2	-2,3	-2,1	169,5	153,0	276,0	260,1	-103,0	18,4	-110,3

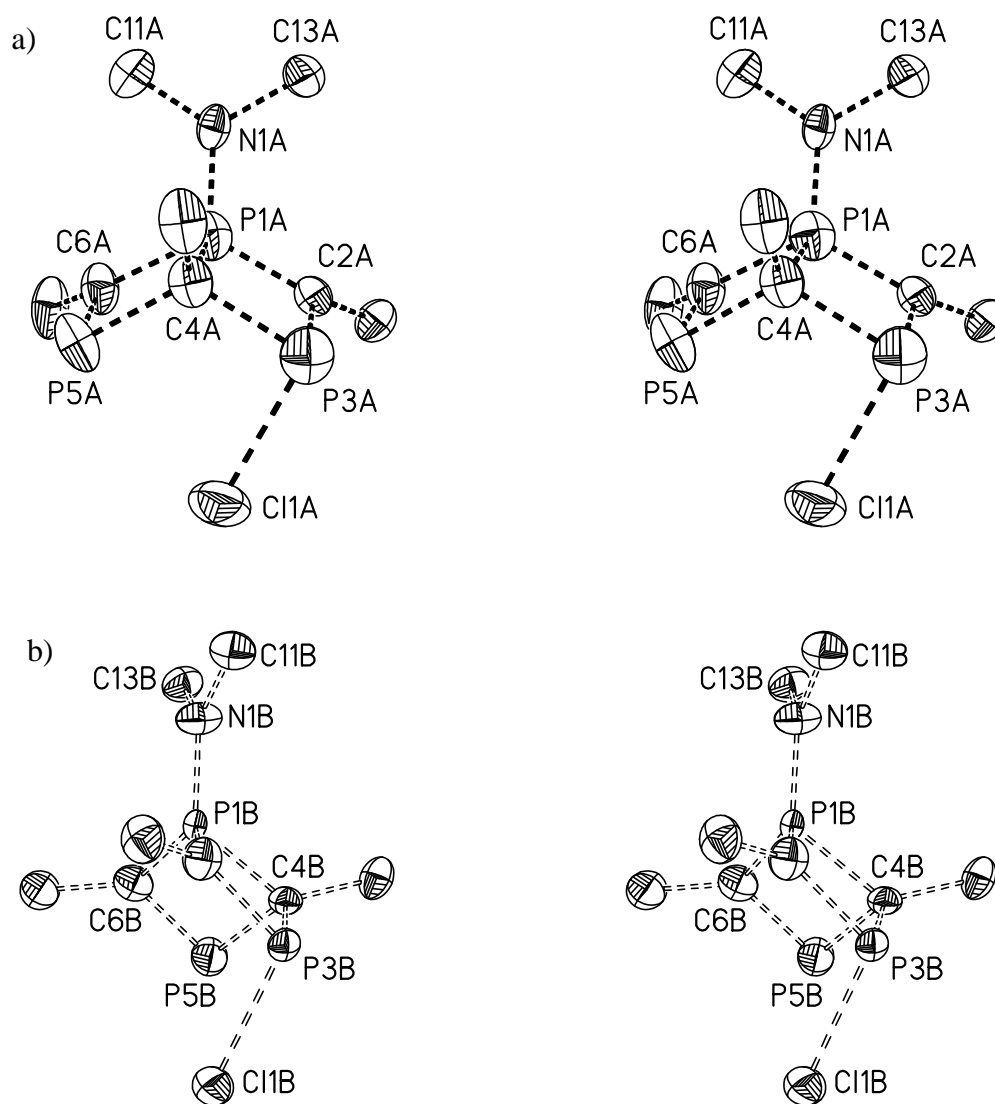
e) Winkel zwischen den Flächennormalen

A/B	A/C	A/D	B/C	B/D	C/D
91,9	31,9	31,7	89,5	88,1	63,3

Die beiden viergliedrigen Ringe P1/C2/P3/C4 und P1/C4/P5/C6 des Dewarbenzol-Gerüsts sind weitestgehend planar; nur einzelne Atome sind geringfügig aus den zugehörigen Ausgleichsebenen C und D herausgerückt (Tabelle 2.2.9 c und d); die jeweilige Faltung an den beiden transannularen Vektoren P1·P3 und P1·P5 beträgt lediglich 6,7 bzw. 4,1°. Beide Ausgleichsebenen schließen mit ihren Flächennormalen einen Winkel von 116,6° ein; die zugehörigen Winkel C2-P1-C6 und P3-C4-P5 zeigen Werte von 120,5 und 113,3°.

In Abb. 2.2.13a und b sind die beiden Einheiten A und B aus genau demselben Blickwinkel dargestellt. Die Atombezeichnung wurde dabei in allen Bestandteilen der asymmetrischen

Einheiten so gewählt, daß die Doppelbindung im Bicyclus am  $\lambda^3$ -Phosphoratom zwischen den jeweiligen Atomen P5 und C6 zustandekommt. Bei der Betrachtung der beiden Strukturbilder fällt dann sofort auf, daß die beiden Einheiten nicht nur um etwa  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind, sondern daß darüberhinaus die Ringatome in den Einheiten A und B einen gegensätzlichen Orientierungssinn aufweisen. Somit verhalten sie sich zueinander wie Bild und Spiegelbild, sind also Enantiomere. Blickt man nun so auf das Triphospha-dewarbenzol, daß das bicyclische System nach unten abknickt, so sind die Ringatome in der Formeleinheit, deren Gerüstatome nicht fehlgeordnet sind sowie im Bicyclus **4-IIA** im Uhrzeigersinn angeordnet, in Einheit **4-IIB** dagegen erfolgt entsprechend die Anordnung *entgegen* dem Uhrzeigersinn.



**Abb. 2.2.13** Fehlgeordnete Moleküle **4-IIA** (a) und **4-IIB** (b) in stereoskopischer Darstellung. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert; auf die Wiedergabe der Methylgruppen und aller Wasserstoffatome wurde der besseren Übersicht wegen verzichtet.

**Tabelle 2.2.10** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] sowie Torsionswinkel [°] in Verbindung **4**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 5.3.1) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 2.2.8). Das Vorzeichen des Winkels  $\theta$  (A-B-C-D) ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [137]. Die erste Spalte der jeweiligen Werte bezieht sich auf diejenige Formeleinheit, deren bicyclisches System nicht fehlgeordnet ist; die mit A und B bezeichneten Spalten dagegen bezeichnen die bereits im Text erwähnten Einheiten, deren Atomnumerierung ebenfalls noch entsprechend mit A bzw. B ergänzt wurde.

## a) Bindungslängen

Strukturmodell	I	IIA	IIB
C11-P3	245,0(3)	241,5(5)	239,6(5)
P1-C2	172,8(4)	171,8(7)	171,2(7)
P1-C4	181,1(4)	182,1(7)	182,9(7)
P1-C6	178,2(3)	179,2(6)	178,4(6)
P1-N1	162,7(3)	163,0(5)	164,3(5)
N1-C11	147,9(4)	148,3(7)	148,5(8)
N1-C13	148,0(4)	146,3(7)	147,5(8)
C2-P3	172,7(4)	173,0(7)	173,0(8)
C2-C21	152,2(5)	151,8(8)	152,1(9)
P3-C4	188,9(4)	189,3(7)	189,6(7)
C4-C41	154,8(5)	154,8(8)	155,2(8)
P5-C4	186,6(4)	186,9(7)	186,8(8)
C6-P5	170,0(4)	169,5(5)	169,4(6)
C6-C61	152,7(5)	151,6(7)	152,1(8)
C11-C12	152,4(5)	152,7(9)	151,9(9)
C13-C14	152,5(6)	152,1(9)	151,6(10)
C21-C211	150,7(7)	150,6(8)	151,2(10)
C21-C212	150,7(6)	152,6(7)	151,9(9)
C21-C213	152,3(7)	152,3(8)	152,0(9)
C41-C411	152,4(5)	151,7(8)	152,1(8)
C41-C412	153,3(5)	153,9(8)	154,3(8)
C41-C413	153,9(5)	153,4(8)	153,4(9)
C61-C611	156,2(8)	153,2(10)	154,1(10)
C61-C612	147,6(9)	147,3(9)	147,5(10)
C61-C613	152,5(8)	153,0(10)	153,6(10)
C61-C611 <sup>‘</sup>	144(2)	-	-
C61-C612 <sup>‘</sup>	161,8(18)	-	-
C61-C613 <sup>‘</sup>	144,9(12)	-	-

## b) Bindungswinkel

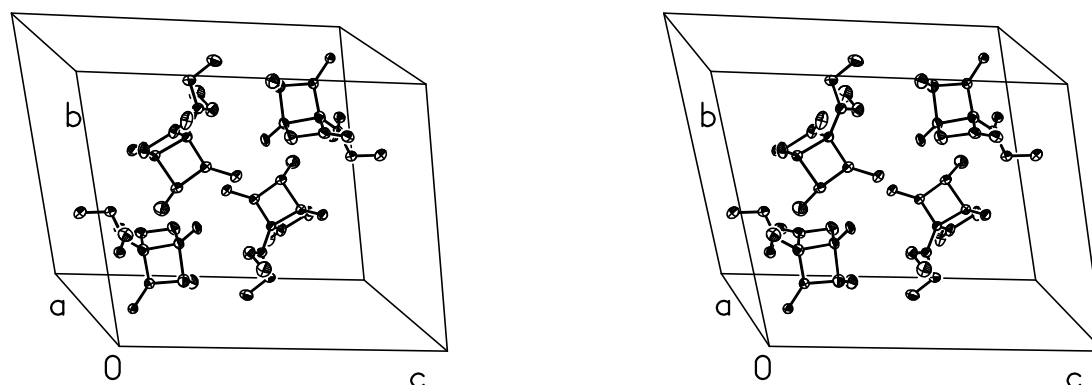
Strukturmodell	I	IIA	IIB
C2-P1-C6	120,5(2)	122,1(4)	122,6(5)
C2-P1-C4	89,4(2)	89,9(3)	89,3(3)
C4-P1-C6	87,8(2)	85,9(3)	86,5(3)
C2-P1-N1	115,7(2)	116,0(4)	116,7(5)
C4-P1-N1	126,4(2)	125,1(5)	123,2(6)
C6-P1-N1	113,2(2)	113,1(3)	113,0(4)
P1-C6-P5	95,0(2)	96,8(3)	96,4(3)
P1-C6-C61	136,3(3)	136,7(5)	135,4(6)
P5-C6-C61	127,1(3)	124,9(4)	125,3(5)
C6-P5-C4	88,5(2)	87,2(3)	87,9(3)
P1-C4-P3	87,6(2)	87,0(3)	87,1(3)
P1-C4-P5	88,6(2)	89,9(3)	89,0(3)
P3-C4-P5	113,3(2)	114,8(4)	114,1(4)
P1-C4-C41	130,0(3)	128,1(5)	128,9(6)
P3-C4-C41	115,3(3)	116,0(5)	116,5(5)
P5-C4-C41	117,2(2)	116,2(5)	116,3(5)
C4-P3-C2	86,9(2)	87,2(3)	86,7(3)
C4-P3-C11	91,8(1)	93,8(3)	94,3(3)
C2-P3-C11	109,8(2)	107,6(4)	111,8(5)
P1-C2-P3	95,7(2)	95,7(3)	96,4(4)
P1-C2-C21	135,7(3)	135,7(6)	134,7(7)
P3-C2-C21	127,0(3)	126,3(5)	127,8(6)
P1-N1-C11	121,9(2)	119,7(4)	120,6(6)
P1-N1-C13	121,2(3)	123,2(5)	124,0(6)
C11-N1-C13	116,0(3)	116,8(5)	115,0(5)
N1-C11-C12	112,4(3)	113,4(7)	115,1(9)
N1-C13-C14	113,8(3)	112,7(7)	113,7(9)
C6-C61-C611	110,1(4)	112,2(6)	111,5(7)
C6-C61-C612	113,1(5)	111,8(8)	112,2(9)
C6-C61-C613	111,0(6)	107,6(6)	107,8(7)
C6-C61-C611'	113,7(8)	-	-
C6-C61-C612'	101,8(9)	-	-
C6-C61-C613'	107,9(7)	-	-
C611-C61-C612	107,9(7)	111,2(8)	111,0(8)
C611-C61-C613	106,1(6)	106,2(9)	106,7(9)
C612-C61-C613	108,4(7)	107,5(8)	107,3(9)
C611'-C61-C612'	107,6(10)	-	-
C611'-C61-C613'	118,8(12)	-	-
C612'-C61-C613'	105,2(11)	-	-
C4-C41-C411	109,6(3)	111,2(6)	111,9(6)
C4-C41-C412	111,4(3)	110,8(6)	108,1(6)
C4-C41-C413	108,0(3)	108,8(6)	110,6(8)
C411-C41-C412	109,1(4)	108,2(7)	109,1(5)
C411-C41-C413	109,6(3)	110,9(7)	110,0(8)
C412-C41-C413	109,0(4)	106,9(6)	107,0(8)
C2-C21-C211	108,4(4)	110,9(6)	109,4(8)
C2-C21-C212	112,5(3)	111,0(6)	112,6(8)
C2-C21-C213	108,6(4)	108,3(6)	107,9(8)
C211-C21-C212	108,3(5)	108,7(7)	107,8(8)
C211-C21-C213	110,9(5)	110,3(8)	110,1(9)
C212-C21-C213	108,3(5)	107,7(6)	109,1(9)

## c) Torsionswinkel

Strukturmodell	I	IIA	IIB
P1-C2-P3-C4	-4,7	-4,0	5,5
P1-C2-P3-C11	86,1	89,1	-87,8
P1-C4-P3-C11	-105,3	-103,7	106,5
P1-C6-P5-C4	2,9	3,9	-3,6
C6-P1-C2-P3	-82,1	-80,9	79,7
C6-P1-C4-P3	116,1	118,5	-117,5
C6-P5-C4-P3	-89,6	-90,5	89,8
P5-C6-P1-C2	85,0	83,2	-83,3
P5-C4-P1-C2	-117,8	-118,6	119,4
P5-C4-P3-C2	91,9	92,2	-92,8

In den obenstehenden Tabellen wurden die Bindungsparameter der drei unterschiedlichen Formeleinheiten, aus der die Elementarzelle zusammengesetzt ist, gemeinsam aufgeführt; zumal diejenigen der fehlgeordneten Einheiten nicht signifikant von denen der nicht fehlgeordneten Einheit abweichen, erübrigt sich eine zusätzliche, ausführliche Diskussion.

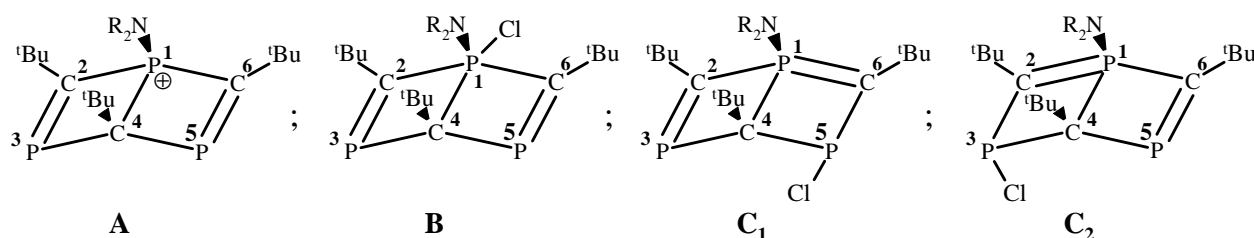
Abb. 2.2.14 zeigt ein Packungsbild der Elementarzelle von Verbindung **4**, mit Struktureinheit **I** und **IIA**. Das Strukturmodell **IIB** wurde nicht eingezeichnet.



**Abb. 2.2.14** Abbildung der Elementarzelle von Verbindung **4** ohne Formeleinheit **IIB**. Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Methylgruppen sowie die Wasserstoffatome der Methylengruppen nicht eingezeichnet. Aus demselben Grund erfolgte die Skalierung der Auslenkungsellipsoide auf nur 20%. Zur Unterscheidung der Struktureinheiten wurden zusätzlich bei **IIA** die Methylgruppen nicht eingezeichnet.

### 2.2.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Verbindung 4

Die gute Löslichkeit von Verbindung **4** in unpolaren organischen Solventien wie beispielsweise Benzol ist nur mit dem Vorliegen einer molekularen Spezies vereinbar und schließt das Auftreten getrennter Ionen weitestgehend aus. Demzufolge muß das Chloratom entweder dem diethylamino-substituierten Phosphoratom P1 in Brückenkopf-Position oder einem der beiden äußeren Phosphoratome P3 und P5 zugeordnet werden. Abb. 2.2.15 gibt die Möglichkeiten einschließlich des Kations **A** und dem nachfolgend benötigten Numerierungsschema im Detail wieder. Allerdings zeigt eine genauere Betrachtung, daß das Phosphoran **B** wegen der unmittelbaren Nachbarschaft von zwei *tert*-Butyl-Gruppen und einem gleichfalls voluminösen Diethylamino-Substituenten – sie nehmen equatoriale Positionen am trigonal-bipyramidalen Phosphoratom P1 ein – zum axial-ständigen, in Verlängerung der Richtung C4–P1 angeordneten Chloratom wohl nicht auftreten kann. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde der Diethylamino-Substituent von der *tert*-Butyl-Gruppe am Kohlenstoffatom C4 zu stark aus der Äquatorebene in Richtung auf das Halogen herausgedrängt, so daß bereits aus diesem Grund eine 1,3-Verschiebung dieses Atoms zum sterisch kaum belasteten Phosphoratom P3 oder P5 naheliegt. Hier wiederum weisen aber schon die Formelbilder **C**<sub>1</sub> und **C**<sub>2</sub> auf einen raschen Austausch des Chloratoms zwischen den Positionen P3 und P5 sowie auf eine gegenseitige Umwandlung der beiden enantiomeren Formen hin.



**Abb. 2.2.15** Kation und molekulare Spezies von Verbindung **4** einschließlich des zur Diskussion der NMR-Spektren benötigten Numerierungsschemas. Man beachte die im Vergleich zum Molekülmodell von Abb. 2.2.10 unterschiedliche Beschriftung.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der in Benzol gelösten Verbindung zeigt im Intensitätsverhältnis von 1:2 ein Triplet und ein Dublett bei 52,0 bzw. 280,9 ppm. Aufgrund ihrer Feinstruktur sind sie dem Phosphoratom P1 in Brückenkopf-Position und den beiden äußeren Phosphoratomen P3 und P5 zuzuordnen. Wenn man das Isomer **B** aus den zuvor diskutierten Gründen ausschließt, kann die Isochronie der letztgenannten Phosphoratome nur mit einem raschen Austausch des Chloratoms (s.o.) erklärt werden. Somit würden die beobachteten NMR-Daten das Mittel aus dem für die beiden unterschiedlichen Molekülhälften charakteristischen Werte darstellen. Im Vergleich mit der von *Binger et al.* [32] für 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1λ<sup>3</sup>,3λ<sup>3</sup>,5λ<sup>3</sup>-triphosphadewar-

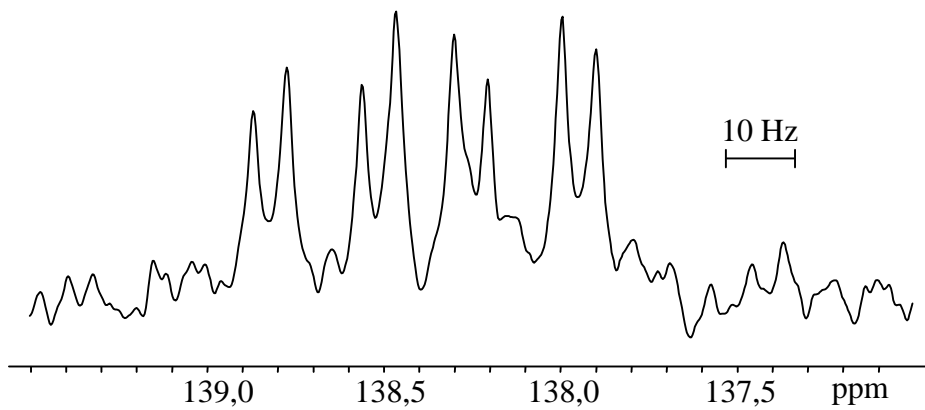


benzol zu 23,5 Hz angegebenen  ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten nimmt dieser Parameter einen mit 12,7 Hz recht niedrigen Wert an, korreliert aber gut mit  ${}^2J_{PP}$ -Kopplungen in anderen oligocyclischen Phosphorverbindungen [38, 41].

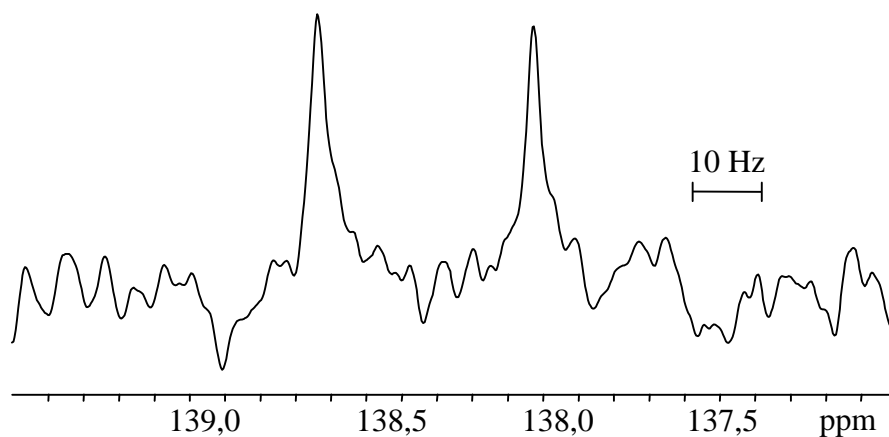
Die Zuordnung der im  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auftretenden Signale erscheint zwar auf den ersten Blick einfach, bei genauer Betrachtung aber handelt es sich aber um komplizierte Spinsysteme, auch wenn sich nach Meinung von *Binger* et al. [32] die  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Multipletts des unsubstituierten 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- $1\lambda^3,3\lambda^3,5\lambda^3$ -triphospha-dewarbenzols „annähernd als Signale erster Ordnung analysieren lassen“. Die hier zunächst betrachteten  $sp^2$ -hybridisierten, endocyclischen Kohlenstoffatome C2 und C6 weisen ein Multiplett bei 183,3 ppm auf, das bei vordergründiger Betrachtung den *Anschein* eines Dubletts von Dubletts von Dubletts (ddd) erweckt (Abb. 2.2.16a). Es stellt aber den X-Teil eines AA'MX- – oder in alternativer Sicht eines ABMX-Spektrums dar, da die beiden Phosphoratome zwar weitestgehend isochron, aber magnetisch keinesfalls äquivalent sind.

Die weitere Analyse der Spektren mit einer Zuordnung der einzelnen Kopplungen war nur mit Hilfe von Tripelresonanzexperimenten möglich. Bei diesem Verfahren wurde während der Aufnahme des  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums zusätzlich zur Breitband-Protonenentkopplung noch jeweils die Resonanzfrequenz entweder des Phosphoratoms P1 oder P3 bzw. des isochronen Kerns P5 eingestrahlt und ihre Kopplung mit den betreffenden Kohlenstoffkernen *selektiv* unterbunden. Dadurch vereinfacht sich das in Abb. 2.2.16a dargestellte Multiplett, so daß zunächst dem bei Entkopplung von P3 bzw. P5 verbleibenden AX-Spektrum (Abb. 2.2.16b) die Kopplung  $J_{C2P1}$  bzw.  $J_{C6P1}$  mit 30,9 Hz direkt entnommen werden konnte.

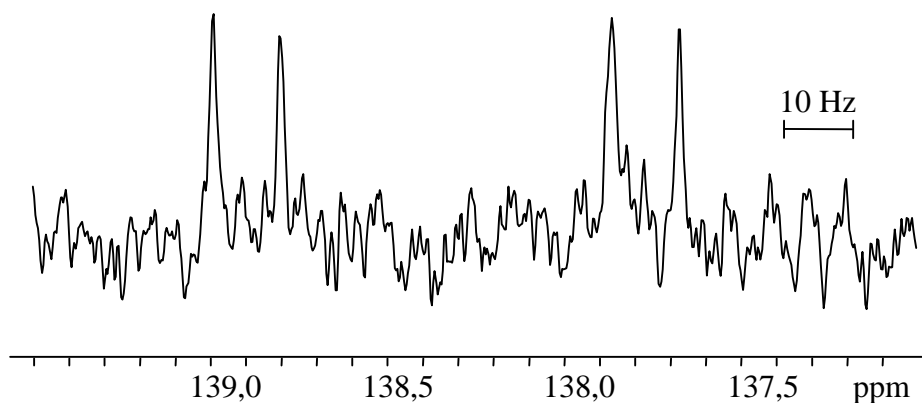
Die nun noch ausstehende Ermittlung weiterer Kopplungskonstanten gestaltet sich äußerst schwierig und ist, wie nachfolgend ausgeführt, aus prinzipiellen Gründen teilweise nicht möglich. So stellt einerseits das nach Entkopplung des Phosphorkerns P1 aufgezeichnete und in Abb. 2.2.17c wiedergegebene Multiplett den X-Teil eines AA'X- bzw. ABX-Spinsystems (s.o.) dar. Andererseits überlagern sich die Kopplung des Kohlenstoffatoms C2 bzw. C6 zum jeweils benachbarten Kern P3 bzw. P5 und die über unterschiedliche Wege, aber jeweils drei P-C-Bindungen vermittelte Kopplung zum entfernteren Kern P5 bzw. P3; die Parameter lassen sich weder experimentell noch rechnerisch voneinander trennen, so daß lediglich die Summe aus den Kopplungskonstanten  ${}^1J_{C2P3}$  und  ${}^3J_{C2P5}$  ( $\hat{=}$   ${}^1J_{C6P5}$  und  ${}^3J_{C6P3}$ ) ermittelt werden kann.



**Abb. 2.2.16a** Multipllett der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome C2 und C6. Die Kopplung mit den drei magnetisch nicht äquivalenten, aber nur teilweise anisochronen Phosphoratomen führt zum X-Teil eines  $AA'MX$ - bzw.  $ABMX$ -Spektrums (siehe Text).



**Abb. 2.2.16b** Tripelresonanzexperiment mit Entkopplung des Phosphorkerns P1. Das zu beobachtende Multipllett stellt den X-Teil eines  $AA'X$ - bzw.  $ABX$ -Spinsystems dar

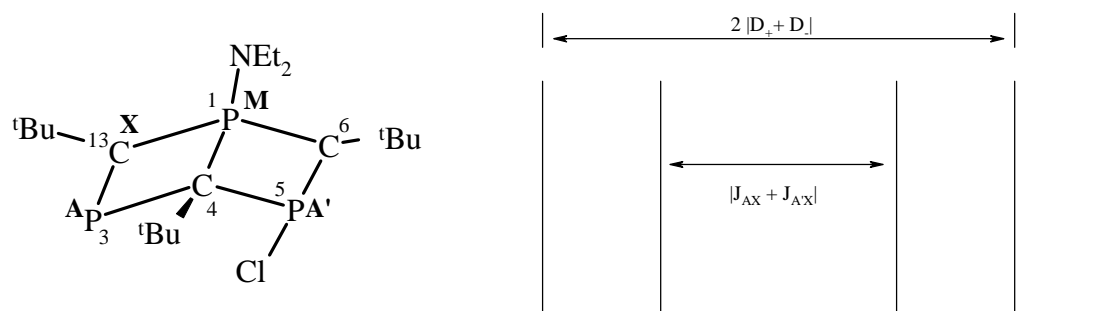


**Abb. 2.2.16c** Tripelresonanzexperiment mit Entkopplung der Phosphoratome P3 und P5. Zu beobachten ist nur noch die vom Atom P1 herrührende Kopplung.

Lehrbüchern der Kernresonanzspektroskopie zufolge [249] weist der jeweilige X-Teil eines AA'X- oder ABX-Spinsystems sechs Linien auf. Allerdings lassen sich in Abhängigkeit von den individuellen NMR-Parametern häufig nur vier Resonanzen beobachten; die restlichen heben sich wegen zu geringer Intensität nicht vom Untergrund ab. Auch beim hier vorliegenden Spektrum ist diese Möglichkeit offensichtlich verwirklicht; hinzu kommt eine stets geringe Intensität bei Spektren, deren zugehörigen Kohlenstoffatome keine direkte Bindung an Wasserstoff aufweisen. Abb. 2.2.16 zeigt nun, wie bei der rechnerischen Auswertung eines aus vier Linien bestehenden X-Teiles eines AA'X-Spektrums vorzugehen ist [250]. Zunächst läßt sich die Summe der entsprechenden Kopplungskonstanten  $J_{C_2P_3}$  und  $J_{C_2P_5}$  (bzw.  $J_{C_6P_5}$  und  $J_{C_6P_3}$ ) als Betrag dem Abstand des inneren Linienpaares direkt entnehmen. Die beiden äußeren Linien sind über die Gleichung

$$2 |D_+ + D_-| = \{ \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{A'X})^2 + (J_{AA'})^2 \}^{1/2}$$

miteinander verbunden. Wie man leicht sieht, können wegen der zu großen Zahl von Variablen dem X-Teil eines AA'X-Spektrum allein die Kopplungskonstanten  $J_{AX}$ ,  $J_{A'X}$  und  $J_{AA'}$  – dies entspricht  $J_{C_2P_3}$ ,  $J_{C_2P_5}$  (bzw.  $J_{C_6P_5}$ ,  $J_{C_6P_3}$ ) und  $J_{P_3P_5}$  – nicht entnommen werden; zur vollständigen Analyse benötigt man die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

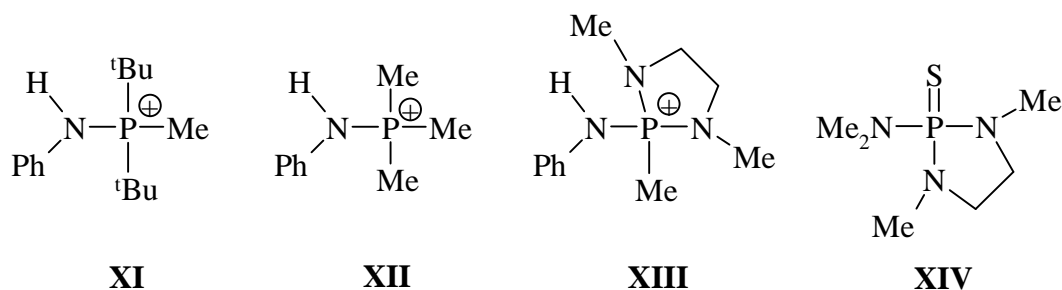


**Abb. 2.2.16** Analyse des X-Teiles eines AA'X-Spektrums (siehe Text). Die Zuordnung der Kerne ist dem Formelbild zu entnehmen. Der Einfachheit halber sind Mehrfachbindungen nicht eingezeichnet; das Chloratom fluktuiert zwischen den beiden Phosphoratomen  $P^A$  und  $P^{A'}$ .

Das Signal des Kohlenstoffatoms C4 stellt den, hier nicht dargestellten, X-Teil eines  $A_2MX$ -Spektrums dar; man beobachtet somit ein Dublett von Triplets bei einer chemischen Verschiebung von 64,6 ppm. Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz der Phosphoratome P3 bzw. P5 erhält man ein Dublett mit einer  $J_{P_1C_4}$ -Konstante von 57,2 Hz. Strahlt man dagegen die Frequenz des Brückenkopf-Phosphoratoms ein, beobachtet man wie erwartet ein Triplett mit einer Kopplungskonstante  $J_{C_4P_3}$  bzw.  $J_{C_4P_5}$  von 32,0 Hz.

Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum tritt die Resonanz bei einem  $\delta$ -Wert von  $-264,5$  ppm auf. Die wenigen bisher untersuchten stickstoffsubstituierten Phosphoniumverbindungen weisen Signale auf, die gegenüber dem in **4** hochfeldverschoben sind. Die gemessenen chemischen Verschiebungen liegen dort zwischen  $-315,7$  und  $-370,7$  ppm [251, 252], wobei einschränkend erwähnt werden muß, daß es sich dabei entweder um phenylamino- oder um Tris[dimethylamino]-substituierte Phosphoniumionen handelt, so daß eine quantitative Einordnung des Wertes von **4** nicht sinnvoll erscheint.

Weiterhin fällt auf, daß die erwartete  $^1\text{J}_{\text{NP}}$ -Kopplung *nicht* zu beobachten ist; möglicherweise ist diese betragsmäßig zu klein um noch aufgelöst werden zu können. Kopplungen dieser Art liegen bei alkylsubstituierten Aminophosphanen gewöhnlich in der Größenordnung von 60 bis 80 Hz; Phosphoratome mit höheren Koordinationszahlen als drei koppeln dagegen mit direkt gebundenen Stickstoffatomen weitaus weniger stark. Die  $^1\text{J}_{\text{NP}}$ -Werte in den Kationen bzw. Verbindungen **XI** bis **XIV** betragen lediglich  $-2,3$ ;  $+4,1$ ;  $-3,3$  und  $+2,6$  Hz [253], so daß eine betragsmäßig kleine Kopplung bei Verbindung **4**, die der Beobachtung nicht zugänglich ist, angenommen werden muß. Allerdings gilt auch hier das bereits für die chemischen Verschiebungen bereits Erwähnte, daß aus Mangel an Vergleichswerten eine Einordnung sehr schwierig bleibt und nur zu unbefriedigenden Ergebnissen führt.



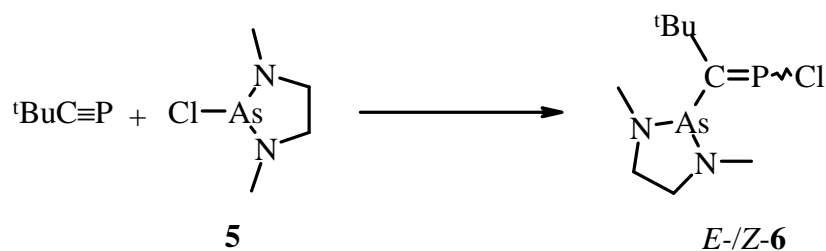
## 2.2.4 Reaktionen von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit anderen Amino-halogenarsanen

Beim Versuch, die Umsetzungen von Bis(diethylamino)chlor- und Diethylamino-dichlorarsan mit 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mechanistisch zu klären, stellt sich zwangsläufig die Frage, wie die Addition an die P≡C-Dreifachbindung vonstatten geht. Dabei ist zunächst unklar, ob in einem ersten Schritt der Amino- oder aber der Chlorsubstituent addiert, oder ob die Reaktion konzertiert abläuft. Unsicherheit besteht auch hinsichtlich der Additionsrichtung; allgemeine Überlegungen sprechen zwar für einen Angriff des Stickstoffatoms der Amino-Gruppe am Phosphor, letztendlich fehlt aber noch immer der experimentelle Nachweis.

Möglichkeiten zur Klärung des Sachverhalts wären insofern gegeben, als die Reaktion durch Einführung geeigneter Substituenten in eine bestimmte Richtung gelenkt oder auf der ersten Stufe angehalten werden könnte. Aus diesem Grund wurde das  $\lambda^3$ -Phosphaalkin mit weiteren Amino-chlorarsanen umgesetzt und der Reaktionsverlauf untersucht.

### 2.2.4.1 Reaktion mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazarsolidin

Das aus 1,2-Bis(methylamino)ethan und Arsen(III)chlorid leicht darstellbare 2-Chlor-1,3,2-diazarsolidin setzt sich mit *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin dem Alkylidinphosphan in *n*-Pentan rasch um, so daß bereits nach etwa zehn Minuten bei Zimmertemperatur eine deutliche Rotfärbung des Ansatzes sowie die Abscheidung eines farblosen, wegen seiner Unlöslichkeit in den gängigen organischen Solventien nicht weiter untersuchten Feststoffs zu beobachten ist. Das nach fünf Stunden aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt mit einer chemischen Verschiebung von 134,8 ppm lediglich ein noch sehr schwaches Signal. Da dieser Bereich für  $\lambda^3$ -Phosphaalkene typisch ist, kann eine Addition an die P≡C-Einheit angenommen werden. Weiterhin darf man bei einer aufgrund des Chelateffektes thermodynamisch hohen Stabilität des fünfgliedrigen 1,3,2-Diazarsolidin-Heterocyclus lediglich von einer Insertion in die As-Cl- und nicht in eine der beiden As-N-Bindungen ausgehen; dabei dürfte im Hinblick auf die bereits diskutierten Elektronegativitätsunterschiede das Arsenatom an den Kohlenstoff und das Chloratom an den Phosphor binden.

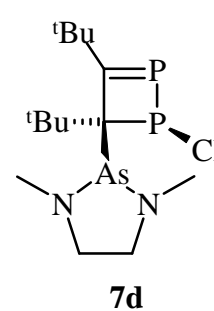
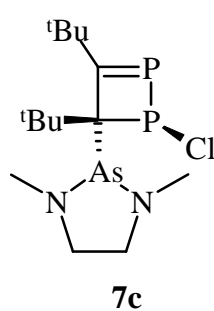
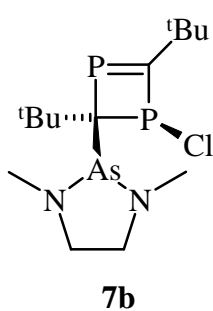
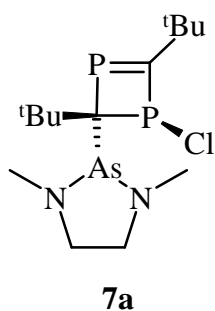


Allerdings läßt sich der Raumbedarf des 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazarsolidinyl-Substituenten im Vergleich zur *tert*-Butylgruppe nicht abschätzen, so daß die Frage nach der primären Bildung eines *E*- oder *Z*-Isomers nicht entschieden werden kann. In der Tat findet man nach 24 Tagen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 125,9 ppm ein weiteres Singulett mit erheblich geringerer Intensität; es könnte vom zweiten Isomer stammen. Zusätzlich lassen sich im Ansatz die Resonanzen von drei AB- bzw. AX-Spinsystemen beobachten. Man darf folgedessen die Bildung von drei Verbindungen, die jeweils anisochronen Phosphoratomen enthalten, annehmen (Tabelle 2.2.11).

Offenbar addieren die beiden zunächst gebildeten, aber bislang nicht isolierbaren  $\lambda^3$ -Phosphaalken-Isomere jeweils ein weiteres Äquivalent *tert*-Butyl- $\lambda^3$ -phosphaalkin. Da derartige [2+2]-Cycloadditionen zu 1,2-Dihydro-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ - und 1,2-Dihydro-1 $\lambda^3$ ,2 $\lambda^3$ -diphospheten führen können, muß mit dem Auftreten der vier nachfolgend unter **7a** bis **7d** dargestellten Verbindungen gerechnet werden; von diesen lassen sich, wie bereits diskutiert, drei nachweisen. Aus der Größe der  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten läßt sich jedoch nicht ableiten, ob eine P-P- oder eine P-C-Bindung geknüpft worden ist.

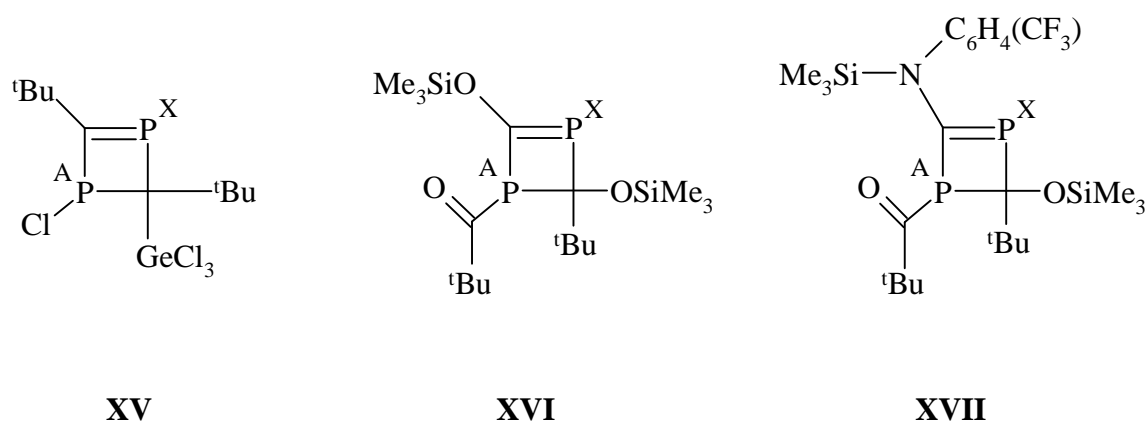
**Tabelle 2.2.11** Beobachtete AB- bzw. AX-Spinsysteme im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 24tägiger Reaktionsdauer

AB-/AX-System	$\delta(\text{P}^1)$ (ppm)	$\delta(\text{P}^2)$ (ppm)	$J_{\text{PP}}$ (Hz)	
AB	56,1	64,7	137,0	
AB	71,9	83,1	177,0	
AX	20,3	64,1	104,0	Halbwertsbreite ca. 40 Hz



Die bisherige Diskussion hat die Bildung eines  $\lambda^3$ -Phosphaalkens mit einem an Phosphor gebundenen 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazarsolinidyl-Substituenten ausgeschlossen. Die mit 40 Hz große Halbwertsbreite der beiden zum AX-Spinsystem gehörenden Dubletts bei 20,3 und 64,1 ppm könnte man nun über die direkte Nachbarschaft eines NMR-aktiven Kerns mit sehr hohem Quadrupolmoment zum Phosphoratome und der Knüpfung einer P-As-Bindung erklären. Während nämlich die Kerne der Isotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  ein Quadrupolmoment von  $-7,9 \cdot 10^{-30}$  bzw.  $-6,21 \cdot 10^{-30} \text{ e} \cdot \text{m}^2$  aufweisen, zeigt der  $^{75}\text{As}$ -Kern einen mit  $3 \cdot 10^{-29} \text{ e} \cdot \text{m}^2$  vergleichsweise höheren Wert [254]. Allerdings sollte sich die Anwesenheit des Arsenatoms nur bei den Resonanzen des direkt mit ihm verbundenen Phosphoratoms bemerkbar machen; ansonsten müßte – wie im vorliegenden Fall – mit Austauschphänomenen gerechnet werden.

Die wenigen, bisher bekannten 1,3-Diphosphete weisen teilweise erheblich voneinander abweichende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen und  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten auf. Tabelle 2.2.12 führt die Verbindungen **XV** bis **XVII** als Beispiele an; erwartungsgemäß ist das Dublett des  $\sigma^2$ -Phosphoratoms im Vergleich zum anderen erheblich zu tieferem Feld verschoben.



**Tabelle 2.2.14** Chemischen Verschiebungen  $\delta$  (ppm) und  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) von 1,2-Dihydro-1,3-diphospheten

Verbindung	Chem. Verschiebung		$^2J_{\text{PP}}$	Literatur
	$\delta \text{ P}^{\text{A}}$	$\delta \text{ P}^{\text{B}}$		
<b>XV</b>	27,4	271,0	113,5	[61]
<b>XVI</b>	104,1	279,1	16,2	[255]
<b>XVII</b>	104,5	240,8	16,9	[255]

#### 2.2.4.2 Versuche zur Umsetzung von Aminochlorarsanen mit sperrigen Amino-Substituenten

Da Versuche, durch geeignet substituierte Aminochlorarsane die Regioselektivität der Addition an das  $\lambda^3$ -Phosphaalkin zu steuern, nicht zu eindeutigen und isolierbaren Zwischenstufen geführt hatten, lag nun die Überlegung nahe, die Reaktion durch sterisch besonders anspruchsvolle Substituenten am Stickstoffatom auf der Stufe des  $\lambda^3$ -Phosphaalkens anzuhalten. In Erwägung gezogen wurden Umsetzungen mit den Verbindungen Chlor-bis(mesitylamino)- und Bis[bis(trimethylsilyl)amino]chlorarsan einerseits sowie Dichlor(mesitylamino)- und Dichlor-bis(trimethylsilyl)-aminoarsan andererseits.

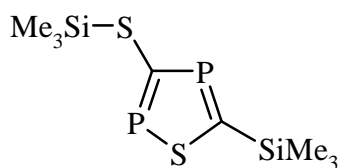
Nach Aussage der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Diamino-chlorarsane gegenüber 2,2-Dimethylpropylidiphosphan selbst unter drastischen Bedingungen wie einem mehrstündigen Erhitzen in Toluol unter Rückfluß und Lagern in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei Temperaturen von bis zu 150° C keinerlei Reaktivität. Offenbar verhindert der räumliche Anspruch *zweier* ausladender Aminosubstituenten einen Angriff an der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Einheit. Aber auch bei den zuvor erwähnten Amino-dichlorarsanen mit nur einer voluminösen Aminogruppe war selbst nach mehrwöchigem Rühren bei Zimmertemperatur NMR-spektroskopisch keine Veränderung festzustellen. Erst nach zweistündigem Erhitzen in Toluol unter Rückfluß beobachtet man eine orangerote Färbung des Ansatzes. Allerdings zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, daß wohl ein Gemisch aus sehr vielen verschiedenen Verbindungen entstanden ist. Hierbei dürfte es sich um Zersetzungsprodukte handeln, die nicht näher untersucht wurden.



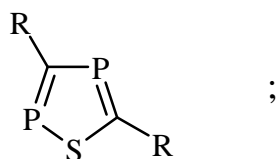
## 2.3 1,2,4-Chalkogenadiphosphole

### 2.3.1 Einführung

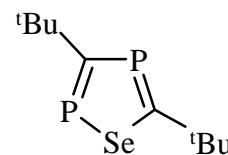
1986 berichteten *Appel* und *Moors* [256] über die Darstellung des 5-Trimethylsilyl-3-trimethylsilylsulfanyl-1,2,4-thiadiphosphols **XVIII**; die Verbindung bildet sich bei der Reaktion von Chlortrimethylsilan mit dem aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid und Kohlenstoffdisulfid dargestellten Bis(trimethylsilyl)phosphanyl-dithioformiat. *Märkl* und *Hölzl* [257, 258] setzten 1988 in 5-Stellung substituierte 1,3,4-Oxathiazol-2-one mit Chlor(phenyl-trimethylsilylmethylen)phosphan um und isolierten dabei u.a. in geringer Menge 3,5-Diphenyl-1,2,4-thiadiphosphol **XIXa**. Durch Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit dem Komplex Tetracarbonyl( $\eta^2$ -thiodialkylphosphinito)mangan erhielten *Lindner* u.a. [259] 1993 in 78proz. Ausbeute 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol **XIXb**; 1996 untersuchte dieselbe Arbeitsgruppe die adamantylsubstituierte Verbindung **XIXc** röntgenstrukturanalytisch [260].



**XVIII**



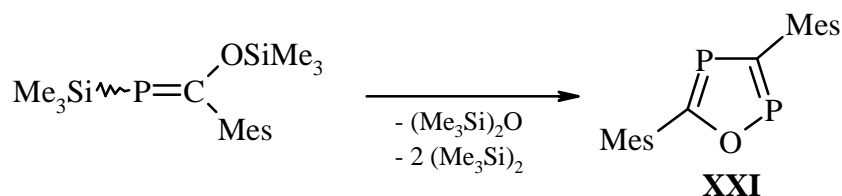
**XIX** a: R = Ph  
b: R = <sup>t</sup>Bu  
c: R = 1-Ad



**XX**

Die analoge Selenverbindung **XX** stellten erstmals *Regitz* und *Krill* [261] aus einem 1,2,3-Selenadiazol und zwei Äquivalenten 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan bei 120 °C unter Abspaltung von elementarem Stickstoff dar; die Ausbeute allerdings betrug lediglich 17%. *Nixon* et al. [262] verwendeten demgegenüber 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,5-di-*tert*-butyl-1,2,4-triphosphol als Ausgangsverbindung. Dieses Edukt reagiert mit elementarem Selen unter Triethylamin-Katalyse in 27proz. Ausbeute zum 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-selenadiphosphol **XX**. *Nyulaszi*, *Regitz* u.a. [263] bestimmten die Ionisierungsenergien dieser Verbindung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie sowie über quantenchemische Rechnungen und konnten so eine diesbezügliche Ähnlichkeit zwischen den p-Elektronen aus C=C- und P=C- Gruppen mit einem  $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphoratom feststellen. Diese Ergebnisse stehen in völligem Einklang mit der ähnlichen chemischen Reaktivität von  $\lambda^3$ -Phosphaalkenen und Alkenen [264, 265].

In einer neueren Veröffentlichung berichteten *Regitz et al.* [266] über die Darstellung des 3,5-Dimesityl-1,2,4-oxadiphosphols **XXI**; die Verbindung entsteht mit 20proz. Ausbeute bei der Vakuumthermolysen von [Mesityl-1-(trimethylsilyloxy)methyliden]trimethylsilylphosphan.



Mit diesem Heterocyclen wurde die Reihe der chalcogensubstituierten 2,4-Diphosphole zu den leichteren Homologen hin geschlossen. Doch läßt sich diese Darstellungsmethode nicht auf Tellur als schwerstes stabiles Chalcogen ausdehnen, da bereits das zur Darstellung des Alkylidenphosphans benötigte Edukt, ein tellursubstituiertes Carbonsäurechlorid, unbekannt ist.

### 2.3.1.1 Ein neuer Zugang zu 1,2,4-Chalcogenadiphospholen

Die oben aufgeführten Darstellungsmethoden weisen – allenfalls mit Ausnahme der Synthese von Verbindung **XVIII** – gravierende Nachteile auf. Entweder gehen sie von schlecht zugänglichen, teilweise aufwendig darzustellenden Edukten aus, oder aber die Ausbeute am gesuchten 1,2,4-Chalcogenadiphosphol ist gering. Auch sind die jeweiligen, als Ausgangsverbindungen benötigten Tellur-Derivate bislang nicht bekannt und dürften für Weiterreaktionen nicht hinreichend stabil sein, so daß bereits von hier aus der Weg zu 1,2,4-Telluradiphospholen versperrt ist.

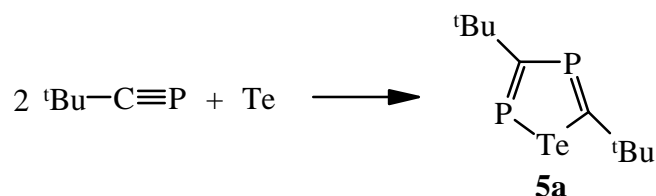
Folgedessen wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, über eine Reaktion der Elemente Schwefel, Selen und Tellur mit 2,2-Dimethylpropylidiphosphan einen neuen Zugang zu chalcogenhaltigen Phosphorheterocyclen zu ermöglichen. Eine Schwierigkeit stellt dabei sicherlich die Löslichkeit dieser Elemente in Solventien, die sich gegenüber dem  $\lambda^3$ -Phosphaalkin inert verhalten, dar. Schwefel ist in organischen Lösungsmitteln vor allem in der Wärme [267] und unter Lichtausschluß [268, 269] noch mäßig löslich, wohingegen Selen und Tellur nur als Suspension in heterogener Reaktion bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden können. Unerwarteterweise reagiert aber auch Kohlenstoffdisulfid in einer nicht völlig geklärten Reaktion leicht und mit hoher Selektivität zum entsprechenden 1,2,4-Thiadiphosphol; die Umsetzung mit elementarem Schwefel erfolgt dagegen überraschend langsam.

Nach Beendigung des präparativen Teils dieser Arbeit veröffentlichten *Regitz et al.* [270] die auf demselben Weg durchgeführte Synthese unterschiedlich substituierter 1,2,4-Thia-, Selen- und 1,2,4-Telluradiphosphole; der Arbeitsgruppe gelang darüberhinaus, entsprechende Penta-carbonylwolfram-Komplexe darzustellen und deren Konstitution röntgenstrukturanalytisch abzusichern [271].

## 2.3.2 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-telluradiphosphol **5a**

### 2.3.2.1 Darstellung und zu vermutender Reaktionsmechanismus

Setzt man 2,2-Dimethylpropylidiphosphan mit überschüssigem, frisch gepulvertem Tellur in siedendem 1,2-Dimethoxyethan um, so erhält man nach 16stündigem Erhitzen 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-telluradiphosphol **5a**. Äußerst bemerkenswert ist die hohe Selektivität der Reaktion; im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich nämlich Signale von Nebenprodukten mit einer allenfalls sehr geringen Intensität; das  $\lambda^3$ -Phosphaalkin war dagegen nicht mehr nachweisbar.

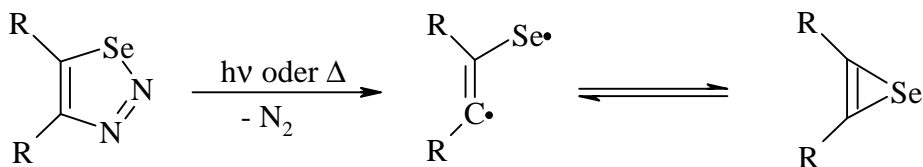


Überraschenderweise läßt sich die Ausbeute an 1,2,4-Telluradiphosphol nicht beliebig steigern; selbst nach tagelangem Erhitzen unter Rückfluß liegt noch immer etwa die Hälfte des  $\lambda^3$ -Phosphaalkins in der Reaktionslösung unverändert vor. Dies deutet auf eine bislang nicht näher untersuchte Desaktivierung des elementaren Tellurs hin.

Zur Diskussion des Bildungsmechanismus können cyclische Verbindungen mit Chalkogenatomen im dreigliedrigen Ring herangezogen werden; solche Zwischenstufen spielen möglicherweise eine entscheidende Rolle. 1996 untersuchten *Callear und Tyerman* [272] die Reaktion von blitzlichtphotolytisch aus Kohlenstoffdiselenid erzeugtem atomarem Selen mit Olefinen und wiesen UV-spektroskopisch beispielsweise die Bildung des *cis*-2,3-Dimethylselenirans nach. Neun Jahre zuvor hatten *Krantz und Laurenzi* [273] gefunden, daß durch Bestrahlung von 1,2,3-Thia- und 1,2,3-Selenadiazol bei 8 K in Argon-Matrix Thiiren bzw. Seleniren entsteht.

Phosphirane mit Chalkogenen aus der 3. bis 5. Periode wurden erst 1981 in präparativem Maßstab zugänglich, als *Baudler* et al. [274] Bis(*tert*-butyl-chlor)diphosphan mit Bis(trimethylstannyl)sulfan bzw. –selan zu den dreigliedrigen Heterocyclen 2,3-Di-*tert*-butyl-1,2,3-thia- und –1,2,3-selenadiphosphiran umsetzten. Einen Zugang zur analogen Tellurverbindung fanden kurz darauf *duMont* und Mitarb. [275] in der Reaktion desselben Eduktes mit Dinatriumtellurid; unter Abscheidung von Natriumchlorid bildet sich Di-*tert*-butyl-1,2,3-telluradiphosphiran. Ein weiterer Weg zur Darstellung dieser Verbindung ergab sich nach wiederum *duMont* et al. in der Reaktion von Tri-*tert*-butyl-*cyclo*-triphosphan mit elementarem Tellur [276]. Der Arbeitskreis von *Jutzi* berichtete über die Addition von Selen und Tellur an die P=P-Doppelbindung des Bis(pentamethyl-*cyclo*-pentadienyl)diphosphens [277] und der damit einhergehenden Bildung eines P-P-Se- bzw. eines P-P-Te-Heterocyclus.

Bereits 1987 diskutierten *Ando, Kumamoto und Tokitoh* [278] die Bildung und Reaktivität von Selenirenen, wenn derartige Spezies als Zwischenprodukte durch Photolyse, wie oben mit einer Veröffentlichung von *Krantz und Lauren*i [273] bereits erwähnt, oder aber thermisch aus geeignet substituierten 1,2,3-Selenadiazolen *in situ* erzeugt werden. Dabei nahmen die Autoren anhand der Produktverteilung in einer nachfolgenden Diels-Alder-Reaktion mit Furan ein Gleichgewicht zwischen offener diradikalischer und geschlossener Form an [278]:

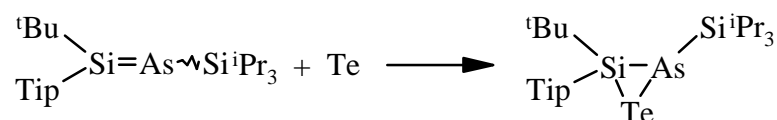


*Flammang, Wong, Wentrup* u.a. [279] fanden 1996 in der Gasphase das unter dissoziativer Ionisierung eines Amino-thiatriazols gebildete Radikalkation eines aminosubstituierten Thiazirins. Allerdings konnte diese bemerkenswerte Spezies bislang nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Um die Bildungsweise der 1,2,4-Chalkogenadiphosphole besser zu verstehen, sollten auch Reaktionen zwischen Chalkogenen und Verbindungen mit einer Mehrfachbindung zwischen Kohlenstoff bzw. Silicium und einem Element der 15. Gruppe herangezogen werden. So berichteten 1985 *Appel und Casser* [280] über die Addition von Schwefel und Selen an die C=P-Doppelbindung von Trimethylsilylethinyl-bis(trimethylsilyl)methylidenphosphan. Im selben Jahr setzten *Yoshifuji* und Mitarb. 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-3,3-diphenyl-1 $\lambda^3$ -phosphaallen mit Schwefel um; dabei kommt es selektiv zu einer Addition an die P=C-Doppelbindung [281]. Bei Zugabe von Schwefel zu 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,5-di-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,2 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -triphosphol beobachteten *Nixon* u.a. [262] einerseits die Triethylamin-katalysierte

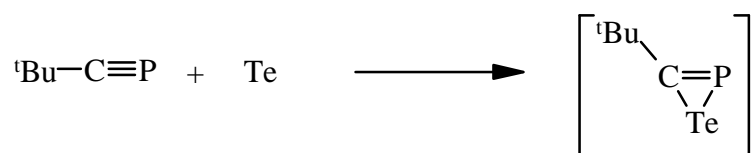
Addition eines Schwefelatoms an eine der C=P-Doppelbindungen, andererseits weitere, für Chalkogene typische Einschub- und Oxidationsreaktionen (s. S. 93).

Fünf Jahre zuvor war *Van den Winkel, Bastiaans* und *Bickelhaupt* [282, 283] die Umsetzung eines Phoshasilens mit Schwefel, Selen und Tellur gelungen; auch *Drieß* u. *Pritzkow* [284] addierten Tellur an eine derartige Spezies. Beide Arbeitsgruppen stabilisierten die Produkte durch sehr sperrige Aryl-, Alkyl- und Silylsubstituenten und ermöglichten so die Isolierung kristalliner Verbindungen. Schließlich berichteten *Drieß* und *Pritzkow* 1992 über die Synthese eines aus Arsen, Silicium und Tellur aufgebauten dreigliedrigen Heterocyclus [285]. Dabei wurde [(*tert*-Butyl-2,4,6-triisopropylphenyl)silyliden]triisopropylsilylarsan mit Tellur zum entsprechenden Additionsprodukte umgesetzt und kurze Zeit darauf die Bildung einer derartigen Spezies kristallstrukturanalytisch gesichert [286].



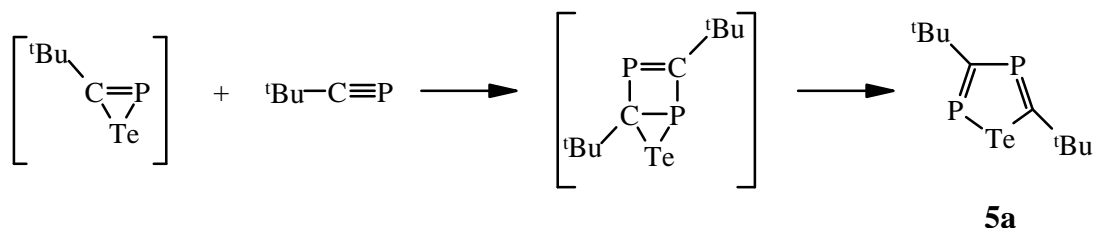
Tip: 2,4,6-Triisopropylphenyl

In Analogie zu all diesen Umsetzungen darf man sicherlich bei der Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit Tellur eine Addition und die Bildung eines *tert*-Butyl-tellura-1 $\lambda^3$ -phosphirens als Zwischenstufe annehmen. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten, durch sehr sperrige Substituenten abgeschirmten dreigliedrigen Heterocyclen ist aber der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe am dreifach koordinierten Kohlenstoffatom als vergleichsweise gering zu erachten. Auch *Märkl* und *Hölzl* [258] gehen bei der Umsetzung von 5-Aryl-1,3,4-oxathiazol-2-onen mit Chlor(phenyl-trimethylsilylmethyliden)- oder Chlor[bis(trimethylsilyl)methyliden]phosphan von der intermediären Bildung eines Thiaphosphirens aus.

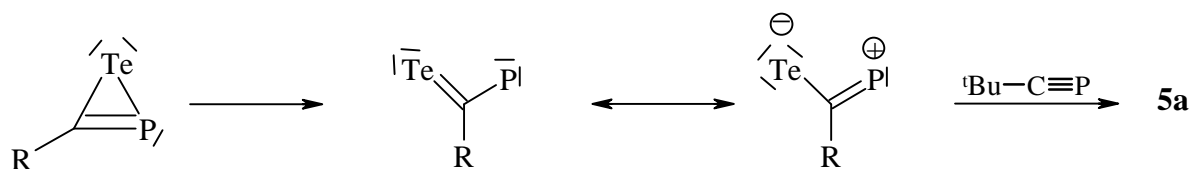


Die für eine Weiterreaktion der Zwischenverbindung in Betracht zu ziehende C=P-Einheit kann somit leicht eine [2+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Molekül  $\lambda^3$ -Phosphaalkin eingehen; das hierbei gebildete, einseitig mit einem Telluratome überbrückte 1,3-Diphosphet la-

gert dann unter Spaltung einer C-P-Bindung in das wesentlich spannungsärmere 1,2,4-Telluradiphosphol um.



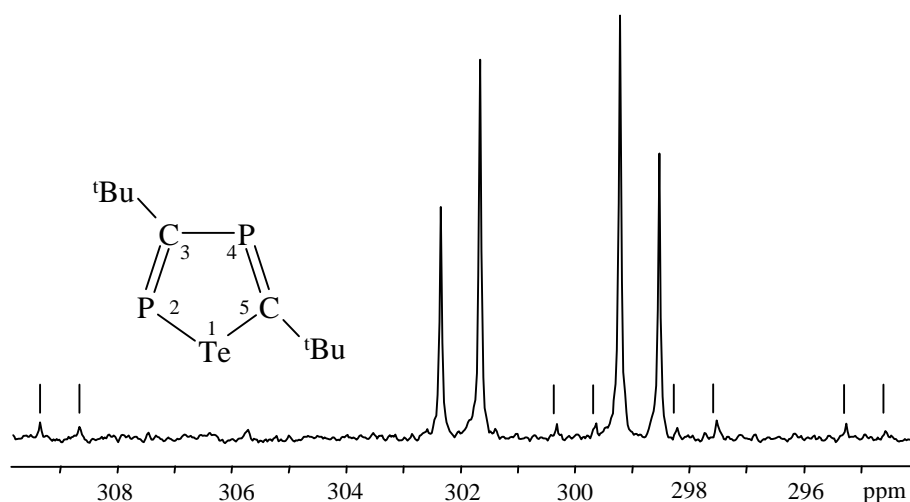
*Regitz* et al. postulieren für diesen zweiten Reaktionsschritt zunächst die Ringöffnung zu einem ebenfalls instabilen, zwitterionischen Intermediat; dieses geht dann als 1,3-dipolare Verbindung mit dem  $\lambda^3$ -Phosphaalkin eine regioselektive [3+2]-Cycloaddition ein.



R...<sup>t</sup>Bu

### 2.3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Verbindung 5a

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **5a** die Signale eines AB-Spinsystems (Abb. 2.3.1); die rechnerische Auswertung [287] ergibt chemische Verschiebungen von 302,0 und 299,1 ppm und eine  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 49,8 Hz. Weiterhin können die Signale den jeweiligen Phosphoratomen sehr einfach und eindeutig über die  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten zugeordnet werden. Während das zuerst aufgeführte Dublett bei 302,0 ppm eine  $^1J_{^{31}\text{P}^{125}\text{Te}}$ -Kopplung von 1016,0 Hz aufweist, beträgt die  $^2J_{\text{PTe}}$ -Kopplung lediglich 154,2 Hz. Somit rührt das Dublett bei tieferem Feld von dem an Tellur gebundenen Phosphor P2, das bei höherem Feld vom Atom P4 her.



**Abb. 2.3.1**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des 1,2,4-Telluradiphosphols **5a**; senkrechte Striche (|) kennzeichnen  $J_{\text{PTe}}$ -Kopplungen

Kopplungskonstanten zwischen Phosphor und Tellur sind bislang in einer für eine ausführliche Diskussion nur unzureichenden Zahl verfügbar; sie überstreichen außerdem einen bemerkenswert großen Bereich und variieren bei direkter Bindung zwischen etwa 80 und 2300 Hz. Die größten Werte findet man bei den Phosphantelluriden  $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ ; trotz eines Telluratoms der Koordinationszahl eins und eines  $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphors sollen diese Kopplungen hier dennoch Erwähnung finden.

**Tabelle 2.3.1**  $^1J_{\text{PTe}}$ -Kopplungskonstanten in Phosphantelluriden  $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$

R	$^1J_{\text{PTe}}$ [Hz]	Lit.	R	$^1J_{\text{PTe}}$ [Hz]	Lit.
Et	1743	[288, 289]	<sup>t</sup> Bu	1600	[288]
<sup>i</sup> Pr	1735	[288]	Me <sub>2</sub> N	2100	[288]
				2045	[290]

Kleinere Werte von ca. 350 bis 530 Hz treten bei den Tellanylphosphanen  $\text{R}-\text{Te}-\text{P}^t\text{Bu}_2$  (Tab. 2.3.2) auf. Wie in Verbindung **5a** liegt hier ein Telluratom der Koordinationszahl zwei vor; der Phosphor ist jedoch dreibindig und dreifach koordiniert. Zur weiteren Interpretation des mit den Substituenten variierenden Parameters wird die Winkelaufweitung am Telluratom herangezogen [289], wodurch der *s*-Anteil in der Phosphor-Tellur-Bindung größer wird.

**Tabelle 2.3.2**  $^1J_{\text{PTe}}$ -Kopplungskonstanten in Tellanylphosphanen R-Te-P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>

R	$^1J_{\text{PTe}}$ (Hz)	Lit.
p-Tol	532	[291, 292]
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> P	451	[291, 292]
Me <sub>3</sub> Si	384	[291, 292, 293]

Die an Verbindung **5a** bestimmte Kopplung von 1016,0 Hz läßt sich insofern schwierig einordnen, als sie sich zwischen beiden Bereichen befindet. Vom Betrag her ist der Wert zwar zum einen weitaus geringer als in den Phosphantelluriden, aber dennoch beträchtlich größer als in den Tellanylphosphanen. Zur Begründung könnte man sowohl die im Vergleich zu den angeführten Beispielen mit zwei niedrige Koordinationszahl des Phosphoratoms P2 sowie eine nach  $sp^2$  einhergehende Hybridisierung als auch einen durch die cyclische Struktur erzwungenen, gegenüber den Tellanylphosphanen vergrößerten C-P-Te-Bindungswinkel annehmen.

Aus der Literatur sind nur wenige  $^2J_{\text{PTe}}$ -Kopplungen bekannt; dies gilt insbesondere für Verbindungen mit  $\lambda^3$ -gebundenen Phosphoratomen. *DuMont* et al. [275] geben für Tri-*tert*-butyltelluratriphosphetan eine diesbezügliche Kopplung von lediglich 10,7 Hz an. Da aber die zugehörige  $^1J_{\text{PTe}}$ -Kopplung mit 84 Hz bereits zu den niedrigsten bisher gemessenen Werten zählt, ist fraglich, ob diese sehr kleine  $^2J$ -Kopplung als repräsentativ anzusehen ist. Die Verbindungen [<sup>i</sup>Pr-O)<sub>2</sub>P(O)S]<sub>2</sub>Te und [<sup>i</sup>Pr-O)<sub>2</sub>P(O)Se]<sub>2</sub>Te weisen nach *Glidewell* [294] Werte von 50,7 bzw. 61,1 Hz auf. Somit stellt der an Verbindung **5a** mit 154,2 Hz ermittelte  $^2J_{\text{PTe}}$ -Parameter die bei weitem größte der bislang bekannten Kopplungen dar. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, daß bei der Kopplung zwischen den Atomen Te1 und P4 aufgrund unterschiedlicher Wege der  $^2J_{\text{PTe}}$ - eine  $^3J_{\text{PTe}}$ -Kopplung überlagert ist. Dennoch wird aber der Einfachheit halber häufig nur der kürzeste Kopplungsweg angegeben.

Noch seltener als Spin-Spin-Kopplungen zwischen den Kernen der Isotope <sup>31</sup>P und <sup>125</sup>Te werden  $^nJ_{^{31}\text{P}^{123}\text{Te}}$ -Kopplungen beobachtet. Während das Isotop <sup>125</sup>Te noch mit einer Häufigkeit von 7 % auftritt, beträgt diese bei Tellurkernen mit der Massenzahl 123 nur 0,89 % [295]; daher dürften bei den meisten Standardmessungen die Intensitäten der <sup>123</sup>Te-Satelliten für eine Beobachtung zu gering ausfallen. Allerdings ist auch die Aussagekraft der <sup>123</sup>Te-Kopplungen gering, wenn gleichzeitig <sup>125</sup>Te-Satelliten beobachtet werden können, da das Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten dem Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne entspricht:

$$\frac{J_{^{31}\text{P}^{125}\text{Te}}}{J_{^{31}\text{P}^{123}\text{Te}}} = \frac{g_{^{125}\text{Te}}}{g_{^{123}\text{Te}}}$$



Die chemische Verschiebung des  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -Signals ist mit 1363,0 ppm gegenüber anderen Tellur-Heterocyclen sehr stark nach tiefem Feld verschoben. Zum Vergleich sei auf die d-Werte von 719 ppm für Tellurophen und 727 ppm bei Benzo[b]tellurophen verwiesen [296 – 298].

Die chemischen Verschiebungen des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums liegen mit 210,4 ppm bzw. 228,8 ppm für die Kohlenstoffatome C3 und C5 in dem für Verbindungen dieser Art charakteristischen Tieffeldbereich; durch die Phosphoratome P2 und P4 spalten diese Signale jeweils in Dubletts von Dubletts auf. Die dabei zu ermittelnden  $^1\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungen liegen mit Werten zwischen 66,0 und 86,8 Hz im Bereich entsprechender Parameter in  $\lambda^3$ -Phosphaalkenen. Aufgrund der bei Ringkohlenstoffatomen üblichen äußerst geringen Signalintensität und des daraus resultierenden kleinen Signal/Rausch-Verhältnisses lassen sich die a priori zu erwartenden  $\text{J}_{\text{CTe}}$ -Kopplungen nicht beobachten.

### 2.3.3 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-selenadiphosphol **5b**

#### 2.3.3.1 Darstellung

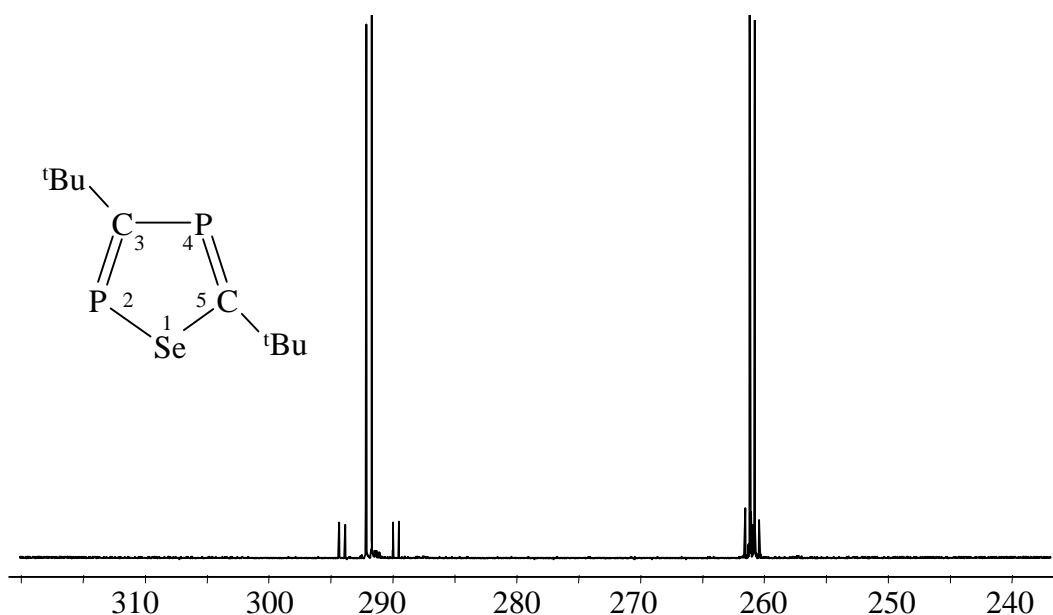
Nach 64stündigem Erhitzen von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit einem Überschuß an gepulvertem grauem Selen in 1,2-Dimethoxyethan unter Rückfluß stellt man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum den vollständigen Verbrauch des  $\lambda^3$ -Phosphaalkins fest; neben einer sehr geringen Menge nicht näher identifizierbarer Nebenprodukte treten nur die Signale des 1,2,4-Selenadiphosphols **5b** auf. Der Bildungsmechanismus dürfte höchstwahrscheinlich dem der Tellurverbindung **5a** entsprechen, so daß sich aus den bereits dort diskutierten Gründen auch hier keine Zwischenverbindung feststellen läßt. Vielmehr stellen sowohl das intermediär gebildete Selenaphosphiren als auch das mit einem Selenatom überbrückte 1,3-Diphosphet hochreaktive Spezies dar und reagieren daher sehr schnell mit dem Alkylidindiphosphan weiter.

#### 2.3.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen an **5b**

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten, wie Abb. 2.3.2 zeigt, die beiden Signale eines AX-Spin-systems mit chemischen Verschiebungen von 261,1 und 292,0 ppm auf; sie sind in Dubletts mit einer  $^2\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplung von 49,1 Hz aufgespalten. Aufgrund ihrer  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten lassen sich diese

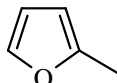
Phosphorresonanzen zudem eindeutig den Atomen P4 und P2 zuordnen: Das Dublett mit einem  $\delta$ -Wert von 292 ppm weist nämlich vom Betrag her eine  $J_{31\text{P}77\text{Se}}$ -Kopplung von 440,3 Hz, das andere, hochfeldverschobene Phosphorsignal aber von lediglich 49,1 Hz auf. Der zuerst genannte Parameter entspricht somit einer  $^1J_{\text{PSe}}$ -, der nachfolgende einer  $^2J_{\text{PSe}}$ -Kopplung.

Kopplungen zwischen direkt miteinander verbundenen Phosphor- und Selenatomen überstreichen einen Bereich von ca. 200 bis 1200 Hz und sind stets negativ [291]. Wiederum können in Anlehnung an Abschnitt 2.3.2 zunächst Triorganylphosphanselenide  $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$  (Tab. 2.3.3) und Organylselanylphosphane mit  $\lambda^5$ - oder  $\lambda^3$ -koordinierten Phosphoratomen gut voneinander unterschieden werden. Bei Selanylphosphanen mit einer P-Se-Einfachbindung treten üblicherweise zahlenmäßig kleinere  $^1J$ -Werte auf; Tabelle 2.3.4 führt hierzu einige Beispiele an.

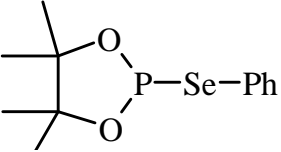
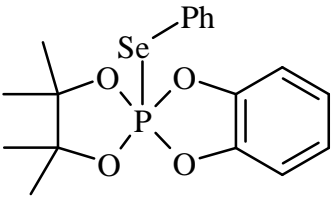
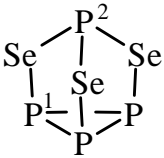


**Abb. 2.3.2**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des 1,2,4-Selenadiphosphols **5b**

**Tabelle 2.3.3**  $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstanten in Triorganylphosphanseleniden  $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$

R	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]	Literatur	R	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]	Literatur
Et	-691	[299]	$\text{Me}_2\text{N}$	-784	[303]
<i>n</i> -Bu	-693	[300]		-795	[299]
Ph	-732	[301]	MeO	-954	[303]
	-735,4	[302]			
	-793	[301]			

**Tabelle 2.3.4**  $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstanten in Selanylphosphanen

Verbindung	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]	Literatur
$\text{Me}_2\text{P-Se-Me}$	-205	[304]
$\text{Me}_2\text{P(S)-Se-Me}$	-341	[299]
$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P(O)-Se-Me}$	-472	[305]
	-342	[306]
	-459	[306]
	-314,4 ( $^1J_{\text{P}^1\text{Se}}$ ) -256,5 ( $^1J_{\text{P}^2\text{Se}}$ )	[307]

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kohlenstoffatome C3 und C5 zeigt zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta$ -Werten von 222,2 bzw. 215,8 ppm. Die zugehörigen  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungen betragen 61,6 und 78,5 einerseits sowie 66,2 Hz andererseits, die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung liegt bei 7,1 Hz. Auch hier sind wegen einer zu geringen Intensität der Signale keine  $J_{\text{CSe}}$ -Kopplungen beobachtbar.

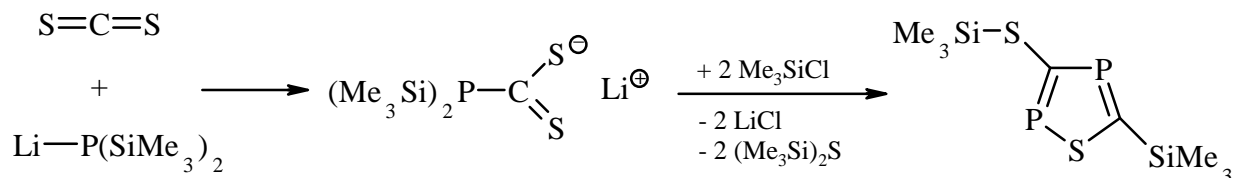
## 2.3.4 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol 5c

### 2.3.4.1 Darstellungsmethoden

Wie die Verbindungen **5a** und **5b** läßt sich auch der Heterocyclus **5c** durch Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit elementarem Schwefel in siedendem 1,2-Dimethoxyethan darstellen. Allerdings verläuft die Reaktion nur sehr langsam und unvollständig, so daß ein geeigneteres Edukt für die Synthese gefunden werden mußte.

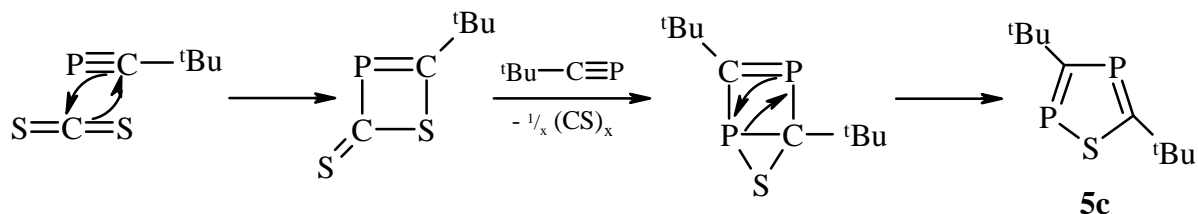
Wie bereits erwähnt, gingen *Appel* et al. [256] bei der Darstellung von 5-Trimethylsilyl-3-trimethylsilylsulfanyl-1,2,4-thiadiphosphol **XVIII** von Kohlenstoffdisulfid und Lithium-

bis(trimethylsilyl)phosphanid in Diethylether aus und setzten das zunächst gebildete Bis(trimethylsilyl)phosphanyl-dithioformiat mit Chlortrimethylsilan um. Der Bildungsmechanismus des Heterocyclus **XVIII** ist bislang nicht verstanden; eine wesentliche Triebkraft dürfte aber die Bildung von unlöslichem Lithiumchlorid und sehr stabilem Bis(trimethylsilyl)sulfan sein.



In ähnlicher Weise wurde versucht, auch Verbindung **5c** darzustellen; in der Tat reagiert das  $\lambda^3$ -Phosphaalkin mit dem in *n*-Pentan gelösten Kohlenstoffdisulfid bereits innerhalb weniger Stunden bei Zimmertemperatur. Dabei fällt nach kurzer Zeit ein gelber, unlöslicher Feststoff unbekannter Zusammensetzung aus. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol als gelbes Öl mit 92proz. Ausbeute.

Der Reaktion könnte folgender Mechanismus zugrunde liegen: In einer [2+2]-Cycloaddition bildet sich zunächst ein 1,3 $\lambda^3$ -Thiaphosphet, dessen P=C-Gruppe ein weiteres Äquivalent  $\lambda^3$ -Phosphaalkin anlagert und dann unter Abspaltung einer CS-Einheit zu einem Bicyclus reagiert. Ein derartiges Intermediat dürfte auch bei der Synthese von Verbindung **5c** aus Alkyldiphosphan und elementarem Schwefel entstehen und entspricht ganz allgemein den heterocyclischen Systemen, die den Produkten **5a** und **5b** vorausgehen. Dieses um eine C=P-Gruppe erweiterte Thiaphosphiran verringert dann durch Öffnen der P-C-Bindung die Ringspannung, so daß man nach anschließender Valenzisomerisierung das 1,2,4-Thiadiphosphol **5c** erhält.

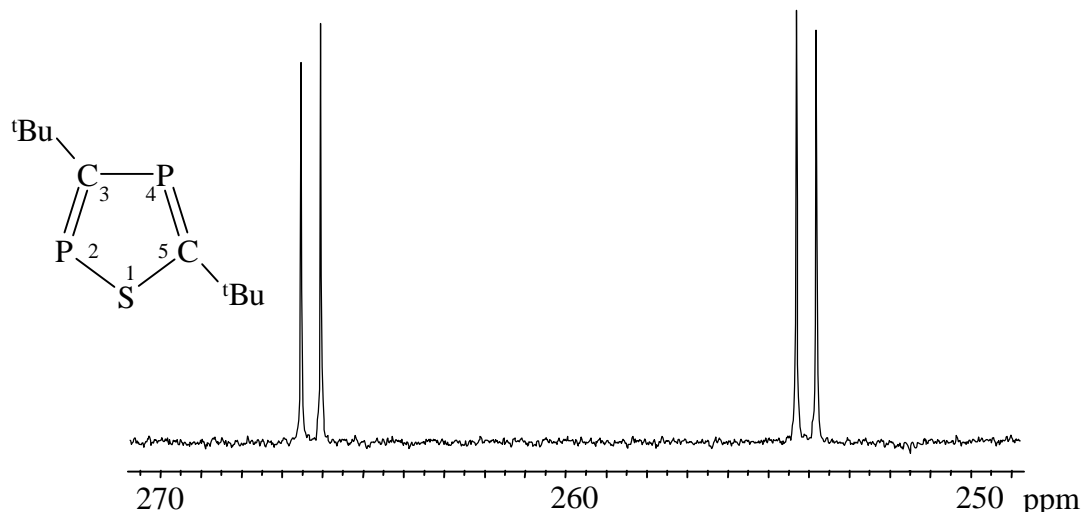


Infolge der formalen Abspaltung von polymerem „Kohlenstoffmonosulfid“ entspricht Kohlenstoffdisulfid dem weniger geeigneten Edukt Schwefel. Es ergibt sich hier eine bemerkenswerte Analogie zu den von *Lindner* et al. [259, 260] als Schwefelquelle eingesetzten Tetracarbonyl( $\eta^2$ -thiodialkylphosphinito)mangan-Komplexen. Inwieweit aber der gleiche Mechanismus vorliegt – die Autoren formulieren im Unterschied zu uns ein 4,5-De-

hydro-2-mangana-1-thia-3 $\lambda^4$ , 4 $\lambda^3$ -diphosphol als zunächst gebildetes Intermediat –, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

### 2.3.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Verbindung 5c

Wie Abb. 2.3.3 zu entnehmen ist, treten im protonenkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 49,6 Hz auf. Die Signale zeigen zwar noch einen schwachen „Dacheffekt“ [287]; in der rechnerischen Auswertung als AB- oder AX-Spinsystem besteht aber kein nennenswerter Unterschied. Da Schwefel lediglich einen kernresonanzaktiven Kern mit nur geringer Häufigkeit besitzt – der Anteil des Isotops  $^{33}\text{S}$  beträgt 0,74 % – und dieser darüberhinaus mit einem hohen Quadrupolmoment behaftet ist [308], bereitete die Zuordnung der Signale aufgrund des Fehlens von Satelliten zunächst Schwierigkeiten. Zieht man aber in Betracht, daß in allen bislang synthetisierten 1,2,4-Chalkogenadiphospholen das Tieffeldsignal von dem direkt am Chalkogenatom gebundenen Phosphor herrührt, so kann man mit einem hohen Maß an Sicherheit die Resonanz bei 266,3 ppm dem Atom P2 und die bei 254,1 ppm P4 zuordnen.



**Abb. 2.3.4**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des 1,2,4-Thiadiphosphols **5c**

Auch dieser Heterocyclus zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei jeweils zu Dubletts von Dubletts aufgespaltene Signale bei 221,0 und 208,9 ppm; sie rühren von den Ringkohlenstoffatomen C3 und C5 her. Die  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungen liegen auch hier mit Werten von 77,7 und 69,5 sowie 66,7 Hz in einem Bereich, welcher für direkt an  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratomen gebundene Kohlenstoffatome typisch ist; die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung beträgt 6,6 Hz.

## Kapitel 3 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von Reinstargon (99,998 %), welches mit BTS-Katalysator [309] von Sauerstoffspuren befreit und mit Phosphor(V)-oxid getrocknet wurde, an einer Stockschen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Alle Geräte wurden zunächst bis zu einem Druck von  $10^{-3}$  mbar evakuiert und danach mit Argon gefüllt.

Das *n*-Pentan wurde mit Lithiumalanat, alle anderen verwendeten Lösungsmittel mit Natrium/Benzophenonketyl getrocknet, bei unpolaren Lösungsmitteln wurde zur Erhöhung der Löslichkeit des Benzophenonketyls Tetraglyme zugegeben [310]. Die über Kaliumhydroxid vorgetrockneten als Edukte eingesetzten Aminoverbindungen wurden, ebenso wie das Pivaloylchlorid, über Calciumhydrid destilliert. Bor(III)-bromid sowie Arsen(III)-chlorid wurden zur Entfernung von Halogenwasserstoff-Spuren über Nacht bei Zimmertemperatur mit Aluminium-Spänen gerührt, anschließend filtriert und fraktioniert [311]. Bor(III)iodid wurde vor der Verwendung frisch sublimiert. Trimethylchlorsilan wurde vor der Verwendung im Argon-Gegenstrom destilliert.

Alle Kernresonanzspektren wurden nach der Fourier-Transform-Methode aufgenommen; dabei standen die folgenden Geräte der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten zur Verfügung:

$^1\text{H}$	AM 200	200,132 MHz	Standard: $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , intern; $\delta = 7,15$ ppm
	AC 250	250,133 MHz	
	AM 400	400,134 MHz	
$^{11}\text{B}$	AM 200	64,210 MHz	Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , extern; $\delta = 0$ ppm
	AM 400	128,379 MHz	
$^{13}\text{C}$	AM 200	50,323 MHz	Standard: $\text{C}_6\text{D}_6$ , intern; $\delta = 128,0$ ppm
	AC 250	62,896 MHz	
	AM 400	100,614	
$^{29}\text{Si}$	AM 200	39,761 MHz	Standard: Tetramethylsilan, extern; $\delta = 0$ ppm
$^{31}\text{P}$	AM 200	81,015 MHz	Standard: 85% wäßrige $\text{H}_3\text{PO}_4$ , extern; $\delta = 0$ ppm

	AC 250	101,256 MHz	
	AM 400	161,977 MHz	
<sup>77</sup> Se	AM 200	38,168 MHz	Standard: Dimethylselan, extern; $\delta = 0$ ppm
<sup>125</sup> Te	AM 200	63,141 MHz	Standard: Dimethyltellan, extern; $\delta = 0$ ppm

Die Kernresonanzspektren wurden von Herrn Dr. G. Heckmann, Frau K. Török und Herrn P. Bergk aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur. Bei den chemischen Verschiebungen  $\delta$  stehen positive Werte für Tieffeldverschiebungen. Kopplungskonstanten (Hz) sind, wenn nicht anders angegeben, betragsweise aufgeführt, ohne Berücksichtigung des absoluten Vorzeichens. Für die Multiplizität der Feinstrukturen der Resonanzsignale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; m: Multiplett; dd: Dublett von Dubletts; dt: Dublett von Triplets; ddd: Dublett von Dubletts von Dubletts.

Alle Infrarot-Spektren wurden mit einem rechnergesteuerten FT-IR-Spektrometer Paragon 1000 PC der Firma Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, gemessen. Dabei werden die folgenden Abkürzungen für die Höhe bzw. Gestalt der Banden verwendet:

vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark, br: breit, sh: Schulter.

Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F. Bender mit einem Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian, Palo Alto, Kalifornien, aufgenommen.

Die Elementaranalysen führte Frau B. Förtsch mit einem Verbrennungsanalysator der Firma Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut durch.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte stand eine Apparatur der Firma Büchi, Flawil, Schweiz zur Verfügung. Alle Bestimmungen wurden in abgeschlossenen Röhren unter Argon vorgenommen.

Die Sammlung der Datensätze für die Kristallstrukturbestimmungen führte Herr Dr. W. Schwarz an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> der Firma Syntex, Cupertino, Kalifornien durch. Nachfolgende Berechnungen erfolgten mit einem

Personalcomputer mit dem Softwarepaket SHELXTL Version 5.10 [104]; Molekül- und Zellbilder wurden mit dem darin enthaltenen Graphikprogramm XP angefertigt.

### 3.1 Tris(trimethylsilyl)phosphan

55 g (2,4 mol) Natrium und 72 g (1,8 mol) Kalium werden, nachdem die Metalle von ihrer Kruste befreit und unter tiefsiedendem Petrolether in kleine Stücke geschnitten wurden, in einem Kolben mit seitlich angesetzter Glasfritte unter vermindertem Druck und vorsichtigem Erwärmen zu einer Legierung zusammengeschmolzen, filtriert und in einen Tropftrichter überführt. Diese tropft man unter starkem Rühren in eine ca. 50 ° C heiße Suspension von 40 g (1,3 mol) weißem Phosphor in einem Liter 1,2-Dimethoxyethan. Dabei entsteht schwarzes Natrium- bzw. Kaliumphosphid; nach 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß ist die Reaktion beendet. Bei wiederum 50 ° C tropft man zu dieser Suspension 500 ml (3,9 mol) Chlortrimethylsilan; danach wird nochmals 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit insgesamt 1,5 Liter 1,2-Dimethoxyethan gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck und anschließender fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man Tris(trimethylsilyl)phosphan als zunächst farblose, viskose Flüssigkeit, welche im Verlauf mehrerer Stunden erstarrt.

Ausbeute: 211 g (0,84 mol); 65 % d. Th.

#### Charakterisierung:

**Siedepunkt:** 35 ° C/10<sup>-3</sup> mbar

**NMR** (Lösung ca. 40 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 101,256 MHz): δ = -251,5 ppm (s); <sup>1</sup>J<sub>PSi</sub> = 25,1 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11,1 Hz

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 39,761 MHz): δ = 0,4 ppm (d); <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 25,0 Hz

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 62,896 MHz): δ = 4,2 ppm (d); <sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 49,8 Hz; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11,2 Hz

<sup>1</sup>H (Meßfrequenz: 250,133 MHz): δ = 0,44 ppm (d); <sup>1</sup>J<sub>HC</sub> = 121,3 Hz; <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub> = 6,5 Hz;  
<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 4,1 Hz



### 3.2 [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan

Zu einer Lösung von 80 ml (0,25 mol) Tris(trimethylsilyl)phosphan in 150 ml *n*-Pentan gibt man bei Zimmertemperatur 37 ml (0,3 mol) Pivaloylchlorid. Die Lösung färbt sich schnell gelb, und nach 24stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Phosphaalken wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt; man erhält ein *E/Z*-Isomerenmisch des [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphans als zitronengelbe, viskose Flüssigkeit, welches direkt für die weiteren Umsetzungen verwendet wird.

Ausbeute: 50,6 g (0,19 mol); 77 % d. Th.

#### Charakterisierung:

**Siedepunkt:** 46 – 50 °C/10<sup>-3</sup> mbar

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; Werte gelten für *Z*-Isomer, wenn nicht anders angegeben):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 101,256 MHz): δ = 121,7 ppm (s, *Z*-Isomer); <sup>1</sup>J<sub>PSi</sub> = 51,9 Hz; <sup>3</sup>J<sub>PSi</sub> = 3,0 Hz; δ = 106,9 ppm (s, *E*-Isomer)

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 39,761 MHz): δ = -4,9 ppm; <sup>1</sup>J<sub>SiC</sub> = 48,2 Hz (PSiC);  
δ = 13,9 ppm; <sup>1</sup>J<sub>SiC</sub> = 57,7 Hz (OSiC)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 62,896 MHz): δ = 224,4 ppm; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 79,9 Hz (P=C)  
δ = 2,0 ppm; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9,5 Hz (PSiC)  
δ = 3,0 ppm; (OSiC)  
δ = 30,5 ppm; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24,8 Hz (PCC)  
δ = 45,2 ppm; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13,2 Hz (PCCC)

<sup>1</sup>H (Meßfrequenz: 250,133 MHz): δ = 1,12 ppm; <sup>1</sup>J<sub>HC</sub> = 122,5 Hz; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1,48 Hz  
(**(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C**)  
δ = 0,20 ppm; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 3,81 Hz (**H<sub>3</sub>CSiP**)  
δ = 0,25 ppm (**H<sub>3</sub>CSiO**)

### 3.3 2,2-Dimethylpropylidenphosphan

50,6 g (0,19 mol) [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan wird langsam bei einem Druck von ca. 10 mbar und einer Temperatur von 140 – 160 °C auf etwa 5 g grob gemörseretes Natriumhydroxid getropft. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen und anschließend über eine Drehbandkolonne bei Normaldruck fraktioniert destilliert. Man erhält das Alkylidenphosphan als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 11,4 g (0,114 mol); 60 % d. Th.

#### Charakterisierung:

**Siedepunkt:** 54 – 57 °C/1013 mbar

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 101,256 MHz): δ = -68,8 ppm

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 62,896 MHz): δ = 184,7 ppm; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 38,6 Hz (P≡C)

δ = 37,2 ppm; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20,5 Hz (PCC)

δ = 31,2 ppm; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6,2 Hz (PCCC)

<sup>1</sup>H (Meßfrequenz: 250,133 MHz): δ = 1,17 ppm; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1,0 Hz

### 3.4 (E)-Chlor[1-(dichlorboranyl)-2,2-dimethylpropylidenphosphan 1a

Zu 3,75 ml (30 mmol) 2,2-Dimethylpropylidenphosphan, gelöst in 25 ml *n*-Pentan, wird unter Rühren bei -30 °C eine Lösung von 2,6 ml (30 mmol) flüssigen Bor(III)-chlorids in 25 ml desselben Lösungsmittels innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur rührt man noch weitere drei Tage, danach wird von einer geringen Menge eines farblosen Feststoffes unbekannter Zusammensetzung abfiltriert und das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur unter reduziertem Druck abdestilliert. Zurück bleibt eine gelbe, leicht ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 6,0 g (27,6 mmol); 92 % d. Th.

#### Charakterisierung:

**Elementaranalyse:** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>BCl<sub>3</sub>P ber.: C 27,64 %; H 4,18 %

gef.: C 26,95 %; H 3,99 %

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 101,256 MHz): d = 270,2 ppm

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 64,210 MHz): d = 57,1 ppm

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 31,7 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15,6 Hz; CH<sub>3</sub>-C)

d = 45,3 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20,3 Hz; CH<sub>3</sub>-C)

d = 220,6 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 75,9 Hz; C=P)

<sup>1</sup>H: (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 1,20 ppm (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2,6 Hz)

### 3.5 (E)-Brom[1-(dibromboranyl)-2,2-dimethylpropylidenphosphan 1b

Zu einer Lösung von 1,25 ml (10 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan in 5 ml *n*-Pentan wird bei einer Temperatur von -50 °C unter Rühren 0,96 ml (10 mmol) Bor(III)-bromid, gelöst in 10 ml desselben Lösungsmittels zugetropft. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur färbt sich die Reaktionslösung rasch gelb. Nach weiterem zweitägigem Rühren wird das Solvens unter reduziertem Druck entfernt; es bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück, die bei -4 °C langsam erstarrt und in Form nahezu farbloser Nadeln kristallisiert.

Ausbeute: 3,5 g (9,9 mmol); 99 % d. Th.

Charakterisierung:

**Elementaranalyse:** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>BBr<sub>3</sub>P ber.: C 17,13 %; H 2,59 %

gef.: C 17,41 %; H 2,27 %

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 101,256 MHz): d = 262,0 ppm

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 64,210 MHz): d = 55,9 ppm

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 31,5 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15,5 Hz; CH<sub>3</sub>-C)

d = 46,4 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19,8 Hz; CH<sub>3</sub>-C)

d = 186,3 ppm ((d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 80,0 Hz; C=P)

<sup>1</sup>H: (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 1,00 ppm (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3,3 Hz)

### 3.6 (*E*)-Iod[1-(diiodboranyl)-2,2-dimethylpropylidenphosphan 1c

Zu einer Lösung von 0,8 ml (6,4 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan in 10 ml *n*-Pentan tropft man unter Rühren bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 2,5 g (6,4 mmol) Bor(III)iodid in 20 ml desselben Solvens. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur rührt man noch zwei Tage und entfernt das Lösungsmittel bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es bleibt ein zähes, orangerotes Öl zurück, das bei  $+7\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von drei Tagen erstarrt.

Ausbeute: 2,9 g (5,9 mmol); 92 % d. Th.

#### Charakterisierung:

**NMR** : (Lösung ca. 50 vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 101,256 MHz):  $d = 237,0\text{ ppm}$  (s,  $^1J_{\text{PC}} = 82,0\text{ Hz}$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 64,210 MHz):  $d = 55,0\text{ ppm}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 62,896 MHz):  $d = 31,1\text{ ppm}$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 15,3\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3\text{-C}$ )

$d = 46,9\text{ ppm}$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 19,8\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3\text{-C}$ )

$d = 220,6\text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 82,0\text{ Hz}$ ;  $\text{C=P}$ )

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz):  $d = 0,98\text{ ppm}$  (d,  $^4J_{\text{HP}} = 3,6\text{ Hz}$ )

### 3.7 (*E*)-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropyliden-P-chlor-l<sup>3</sup>-phosphan 2a

In eine Lösung von 1 ml (6,2 mmol) **1a** in 20 ml Toluol tropft man bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 0,6 ml (7,4 mmol) Pyridin, dabei fällt innerhalb weniger Minuten ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag aus, welcher sich bei Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder vollständig auflöst. Nach anschließendem zweitägigem Lagern bei  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt die Verbindung in Form von farblosen, länglichen Quadern an.

Ausbeute: 1,65 g (5,6 mmol); 90 % d. Th.

#### Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:**  $104,8\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BCl}_3\text{NP}$  ber.: C 40,53 %; H 4,76 %; N 4,73 %  
gef.: C 40,65 %; H 4,83 %; N 4,67 %

**NMR** (Lösung ca. 20 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 101,256 MHz): d = 298,5 ppm (s, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 88,5 Hz)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 64,210 MHz): d = 7,8 ppm (s)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 31,9 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 22,9 Hz; CH<sub>3</sub>-C)

d = 44,7 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 29,0 Hz; CH<sub>3</sub>-C)

d = 214,9 ppm (breites Signal, C=P)

d = 145,1 ppm (s, Pyridin, *o*-C)

d = 135,2 ppm (s, Pyridin, *p*-C)

d = 125,4 ppm (s, Pyridin, *m*-C)

<sup>1</sup>H: (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 1,75 ppm (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5,3 Hz)

**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (Ionisierungsenergie 70 eV, Proben-temperatur 370K, Quellentemperatur 470 K):

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
57,1	28,6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>
79,1	100,0	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup>
100,1	72,3	( <sup>t</sup> BuC≡P) <sup>+</sup>
116,0	4,9	BCl <sub>3</sub>
160,1	42,2	( <b>1a</b> - <sup>t</sup> Bu) <sup>+</sup>
181,1	1,4	( <b>1a</b> - Cl) <sup>+</sup>
219,1	0,9	<b>1a</b> <sup>+</sup>
260,1	2,1	M <sup>+</sup> -Cl
297,0	1,6	M <sup>+</sup>

**IR** (Verreibung in Nujol zwischen CsBr-Scheiben; Angabe ohne Nujol-Banden  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):

1625 m; 1303 m; 1203 m; 1160 m; 1117 w; 1097 m; 1027 w; 1003 w; 980 m; 816 w; 647 m; 617 m; 548 w; 510 w; 477 m; 467 m; 431 m; 351 m; 324 m.

### 3.8 (*E*)-1-[Pyridin-dibromboranyl]-2,2-dimethylpropyliden-P-brom-1<sup>3</sup>-phosphan **2b**

Zu einer Lösung von 1 ml (3,8 mmol) **1b** in 20 ml Toluol tropft man bei -30 °C unter Rühren 0,4 ml (5 mmol) Pyridin, dabei fällt zunächst eine geringe Menge eines sehr feinen, gelben Niederschlags aus, welcher abfiltriert wird. Nach dem Einengen auf das halbe Volumen und

anschließender einwöchiger Lagerung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt die Verbindung in Form eines hellgelben Pulvers an.

Ausbeute: 1,39 g (3,2 mmol); 85 % d. Th.

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:**  $93,7\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BBr}_3\text{NP}$  ber.: C 27,95 %; H 3,28 %; N 3,26 %  
gef.: C 28,24 %; H 3,11 %; N 2,95 %

**NMR** (Lösung ca. 20 vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 81,015 MHz):  $d = 303,1\text{ ppm}$  (s,  $^1J_{\text{PC}} = 98,7\text{ Hz}$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 64,210 MHz):  $d = 7,0\text{ ppm}$  (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 50,323 MHz):  $d = 31,5\text{ ppm}$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 20,8\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3\text{-C}$ )

$d = 44,0\text{ ppm}$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 27,6\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3\text{-C}$ )

$d = 210,9\text{ ppm}$  (breites Signal,  $\text{C}=\text{P}$ )

$d = 144,8\text{ ppm}$  (s, Pyridin, *o*-C)

$d = 137,8\text{ ppm}$  (s, Pyridin, *p*-C)

$d = 125,0\text{ ppm}$  (s, Pyridin, *m*-C)

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 200,132 MHz):  $d = 1,79\text{ ppm}$  (d,  $^4J_{\text{HP}} = 5,4\text{ Hz}$ )

**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (Ionisierungsenergie 70 eV, Proben-temperatur 330K, Quelltemperatur 440 K):

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
57,1	18,3	$\text{C}_4\text{H}_9^+$
79,1	100,0	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$
100,1	45,9	$(^t\text{BuC}\equiv\text{P})^+$
251,0	6,2	$\text{BBr}_3^+$
272,0	0,2	$(\mathbf{1b} - \text{Br})^+$
294,1	31,6	$(\mathbf{1b} - ^t\text{Bu})^+$
351,0	3,5	$\mathbf{1b}^+$
352,1	1,1	$\text{M}^+ - \text{Br}$
431,0	2,9	$\text{M}^+$

**IR** (Verreibung in Nujol zwischen CsBr-Scheiben; Angabe ohne Nujol-Banden  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )):

1711 w; 1621 w; 1302 w; 1214 w; 1167 sh; 1157 w; 1099 m; 1089 sh; 1023 w; 968 m, br; 685 m; 632 w, br; 603 w; 576 w; 497 w; 408 w; 372 m.

### 3.9 Bis(diethylamino)chlorarsan

In 500 ml *n*-Pentan werden 12,6 ml (0,15 mol) Arsen(III)-chlorid gelöst und hierzu unter starkem Rühren bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 62 ml (0,6 mol) Diethylamin im selben Lösungsmittel zugetropft. Nach weiterem 16stündigem Rühren filtriert man das entstandene Diethylammoniumchlorid ab, entfernt das *n*-Pentan bei Normaldruck und fraktioniert den leicht öligen Rückstand unter reduziertem Druck.

Ausbeute: 18,34 g (72 mmol); 61 % d. Th.; farbloses, leicht viskose Flüssigkeit

Charakterisierung:

**Siedepunkt:**  $35 - 37\text{ }^{\circ}\text{C} / 10^{-2}\text{ mbar}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{AsClN}_2$  ber.: C 37,74 %; H 7,92 %; N 11,00 %  
gef.: C 37,01 %; H 7,54 %; N 10,69 %

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 15,6 ppm (s;  $\text{CH}_3$ )

d = 43,2 ppm (s;  $\text{CH}_2$ )

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 0,81 ppm (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2\text{ Hz}$ )

d = 3,11 ppm (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2\text{ Hz}$ )

### 3.10 Diethylamino-dichlorarsan

Die Verbindung wird nach derselben Methode wie Bis(diethylamino)chlorarsan dargestellt; dabei werden 12,6 ml (0,15 mol) Arsen(III)chlorid mit 31 ml (0,3 mol) Diethylamin umgesetzt, die Lösung nach Beendigung der Reaktion filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach fraktionierender Destillation erhält man Diethylamino-dichlorarsan als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 17,88 g (82 mmol); 55 % d. Th.; farblose, leicht viskose Flüssigkeit

Charakterisierung:

**Siedepunkt:**  $35 - 37\text{ }^{\circ}\text{C} / 10^{-2}\text{ mbar}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{AsCl}_2\text{N}$  ber.: C 22,04 %; H 4,62 %; N 6,43 %  
gef.: C 21,62 %; H 4,00 %; N 5,89 %

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 15,0 ppm (s;  $\text{CH}_3$ )

d = 42,6 ppm (s;  $\text{CH}_2$ )

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 0,89 ppm (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,1\text{ Hz}$ )

d = 3,02 ppm (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,1\text{ Hz}$ )

### 3.11 2-Chlor-1,3dimethyl-1,3,2-diazarsolidin

Zu einer Lösung von 11,8 ml (0,14 mol) Arsen(III)-chlorid in 200 ml Diethylether werden 25 g (0,28 mol) N,N'-Dimethylethylendiamin, gelöst in 100 ml desselben Lösungsmittels, unter starkem Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft. Die Temperatur wird dabei noch einer weitere Stunde auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gehalten, danach wird noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird anschließend abfiltriert und der Diethylether aus dem klaren Filtrat bei Normaldruck abdestilliert. Der zähe Rückstand wird aus *n*-Pentan ( $20/-60^{\circ}\text{C}$ ) umkristallisiert.

Ausbeute: 14,58 g (74 mmol); 53 % d. Th.; farbloser, wachsartig kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:**  $19 - 21^{\circ}\text{C}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{AsClN}_2$  ber.: C 24,45 %; H 5,13 %; N 14,26 %  
gef.: C 23,77 %; H 4,64 %; N 13,62 %

**NMR** (Lösung ca. 30 vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 15,9 ppm (s;  $\text{CH}_3$ )

d = 44,6 ppm (s;  $\text{CH}_2$ )

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 0,96 ppm (s)

d = 3,0 – 3,2 ppm (m, AA'BB'-Spektrum)

### 3.12 Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)chlorarsan

Eine Lösung von 56,2 ml (0,4 mol) (2,4,6-Trimethylphenyl)amin in 500 ml Diethylether wird auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu werden unter starkem Rühren 8,4 ml (0,1 mol) Arsen(III)-chlorid, ebenfalls in Diethylether gelöst, zugetropft. Dabei scheidet sich ein gelber Feststoff ab, von welchem die Reaktionslösung nach 16stündiger Reaktion abfiltriert wird. Das Filtrat wird auf etwa ein Drittel des Volumens eingengt und bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der hierbei ausfallende Feststoff wird aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 16,67 g (44 mmol); 44 % d. Th.; gelber, feinkristalliner Feststoff

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:**  $143,8^{\circ}\text{C}$



**Elementaranalyse:**  $C_{18}H_{24}AsClN_2$  ber.: C 57,08 %; H 6,39 %; N 7,40 %  
gef.: C 56,22 %; H 5,80 %; N 6,89 %

**NMR** (Lösung ca. 20 vol% in  $C_6D_6$ ):

$^{13}C\{^1H\}$ : (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 17,5 ppm (s; *o*-CH<sub>3</sub>)  
d = 20,6 ppm (s; *p*-CH<sub>3</sub>)  
d = 126,6 ppm (s; *ipso*-C)  
d = 127,8 ppm (s; *p*-C)  
d = 128,3 ppm (s; *m*-C)  
d = 129,2 ppm (s; *o*-C)

$^1H$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 1,90 ppm (s; *o*-CH<sub>3</sub>)  
d = 2,20 ppm (s; *p*-CH<sub>3</sub>)  
d = 2,92 ppm (s; *m*-H)  
d = 6,72 ppm (s; N-H)

### 3.13 2,4,6-Trimethylphenyl-amino-dichlorarsan

Die Verbindung stellt man entsprechend dem Verfahren für das Bis(2,4,6-trimethylphenyl-amino)chlorarsan aus 28,1 ml (0,2 mol) 2,4,6-Trimethylphenylamin und 8,4 ml (0,1 mol) Arsen(III)-chlorid in insgesamt 500 ml Diethylether dar. Nach Abtrennen des ausgefallenen Ammoniumchlorids wird das Filtrat wiederum auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt, das Produkt bei  $-60^\circ C$  abgeschieden und schließlich aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 14,85 g (53 mmol); 53 % d. Th; feinkristalliner, gelber Feststoff

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:** 102,3 °C

**Elementaranalyse:**  $C_9H_{12}AsCl_2N$  ber.: C 38,60 %; H 4,32 %; N 5,00 %  
gef.: C 36,80 %; H 3,57 %; N 4,29 %

**NMR** (Lösung ca. 20 vol% in  $C_6D_6$ ):

$^{13}C\{^1H\}$ : (Meßfrequenz: 62,896 MHz): d = 18,1 ppm (s; *o*-CH<sub>3</sub>)  
d = 21,9 ppm (s; *p*-CH<sub>3</sub>)  
d = 125,0 ppm (s; *ipso*-C)  
d = 127,3 ppm (s; *p*-C)  
d = 129,0 ppm (s; *m*-C)  
d = 132,9 ppm (s; *o*-C)

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz):  
 d = 1,83 ppm (s; *o*- $\text{CH}_3$ )  
 d = 2,22 ppm (s; *p*- $\text{CH}_3$ )  
 d = 2,87 ppm (s; *m*-H)  
 d = 6,99 ppm (s; N-H)

### 3.14 Bis[bis(trimethylsilyl)amino]chlorarsan

Zu aus 84,4 ml (0,4 mol) Bis(trimethylsilyl)amin und 160 ml einer 2,5-molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (0,4 mol) bei  $-10^\circ\text{C}$  in 400 ml Diethylether hergestelltem Lithium-bis(trimethylsilyl)amid tropft man langsam unter starkem Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Lösung von 16,7 ml (0,2 mol) Arsen(III)-chlorid in 150 ml des gleichen Solvens'. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird noch eine Stunde weitergerührt und danach der Ether bei Normaldruck entfernt. Zur Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorids versetzt man den Rückstand mit 250 ml *n*-Pentan und filtriert von den festen Bestandteilen ab. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel wiederum bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 61,24 g (142 mmol); 71 % d. Th.; leicht hellgelbe, schwach viskose Flüssigkeit

#### Charakterisierung:

**Siedepunkt:**  $127^\circ\text{C} / 2,5\text{ mbar}$

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{AsClN}_2\text{Si}_4$  ber.: C 33,43 %; H 8,42 %; N 6,50 %  
 gef.: C 32,11 %; H 7,68 %; N 5,41 %

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 39,761 MHz): d = 6,6 ppm (s;  $^1\text{J}_{\text{SiC}} = 56,7\text{ ppm}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : (Meßfrequenz: 50,323 MHz): d = 5,6 ppm (s;  $^1\text{J}_{\text{Csi}} = 56,7\text{ ppm}$ )

$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 0,30 ppm (s)

### 3.15 Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorarsan

Nach derselben Vorgehensweise wie beim Bis[bis(trimethylsilyl)amino]chlorarsan wird die Verbindung aus 42,2 ml (0,2 mol) Bis(trimethylsilyl)amin, 80 ml 2,5-molarer *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan (0,2 mol) und 16,7 ml (0,2 mol) Arsen(III)-chlorid in insgesamt 500 ml

Diethylether dargestellt. Nach Abtrennen des ausgefallenen Lithiumchlorids wird abschließend fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 41,04 g (135 mmol); 67 % d. Th.; fast farblose, schwach viskose Flüssigkeit

Charakterisierung:

**Siedepunkt:** 110 ° C / 2,5 mbar

**Elementaranalyse:** C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>AsCl<sub>2</sub>NSi<sub>2</sub> ber.: C 23,53 %; H 5,93 %; N 4,57 %  
gef.: C 21,42 %; H 5,24 %; N 3,68 %

**NMR** (Lösung ca. 50 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 39,761 MHz): d = 7,3 ppm (s; <sup>1</sup>J<sub>SiC</sub> = 57,4 ppm)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 50,323 MHz): d = 5,6 ppm (s; <sup>1</sup>J<sub>C<sub>Si</sub></sub> = 57,5 ppm)

<sup>1</sup>H: (Meßfrequenz: 250,133 MHz): d = 0,33 ppm (s; <sup>3</sup>J<sub>H<sub>Si</sub></sub> = 7,0 Hz; <sup>1</sup>J<sub>HC</sub> = 120,5 Hz)

### 3.16 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-11<sup>3</sup>-arsa-3l<sup>3</sup>,5l<sup>3</sup>-diphospha-7-phosphonia-tetracyclo[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptan-dichloro-bis(diethylamino)-arsenat (III) 3

Zu einer Lösung von 1,2 ml (10 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan in 10 ml *n*-Pentan wird bei einer Temperatur von -30° C eine Lösung von 1 ml (6,7 mmol) Bis(diethylamino)chlorarsan in 5 ml desselben Solvens' zugetropft. Nach dreiwöchigem Rühren bei Zimmertemperatur sind aus der intensiv blauvioletten Reaktionslösung farblose, quaderförmige Kristalle ausgefallen. Diese sind in allen Lösungsmitteln, die der Verbindung gegenüber inert sind, unlöslich, daher werden sie abgetrennt und mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1,78 g (2,2 mmol); 66 % d. Th.; farblose Quader

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:** 124,5 ° C (Zers.)

**Elementaranalyse:** C<sub>31</sub>H<sub>67</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub> ber.: C 45,99 %; H 8,34 %; N 6,92 %  
gef.: C 45,21 %; H 7,66 %; N 5,99 %

**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (70 eV, Proben temperatur 340K, Quellentemperatur 410 K):

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
58,0	100,0	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>
72,1	64,8	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>

117,9	9,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AsN <sup>+</sup>
219,0	26,6	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> AsN
254,0	3,9	AsH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>

**IR** (Verreibung in Nujol zwischen CsBr-Scheiben;  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):

2481 w; 1292 w; 1194 m; 1159 m; 1144 m; 1105 w; 1053 m; 1013 s; 947 m; 928 sh; 807 m; 496 w.

### 3.17 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-chlor-1-diethylamino-1l<sup>5</sup>S<sup>4</sup>,3l<sup>3</sup>S<sup>3</sup>,5l<sup>3</sup>S<sup>2</sup>-triphosphabicyclo[2.2.0]hexa-1,5-dien 4

In 10 ml Cyclopentan werden 1,2 ml (10 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinphosphan gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0,5 ml (3,3 mmol) Diethylamino-dichlorarsan in 5 ml in *n*-Pentan zugetropft. Innerhalb einer Stunde färbt sich die Reaktionslösung bereits merklich rot, und es kann die Bildung eines feinen, hellbraunen Niederschlags beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen sind NMR-spektroskopisch keine Edukte mehr nachzuweisen; der Niederschlag hat dabei eine dunkle Farbe angenommen. Nach Entfernen der Lösungsmittel bleibt ein tiefrotes Öl zurück, aus dem im Verlauf mehrerer Monate bei – 13 ° C die Verbindung in Form großer, roter Quader auskristallisiert.

Ausbeute: 0,62 g ( 1,5 mmol); 44% d. Th.; tiefrote Quader

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:** 143,7 ° C (Zers.)

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>47</sub>ClNP<sub>3</sub> ber.: C 55,95 %; H 9,14 %; N 3,43 %  
gef.: C 55,68 %; H 9,05 %; N 3,33 %

**Molmasse** (kryoskopisch in Benzol; 2,5·10<sup>-2</sup> mol·l<sup>-1</sup>): ber. 417,94 gef. 399,5

**NMR** (Lösung ca. 20 vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 81,015MHz): d = 52,0 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 12,7 Hz; **P1**)

d = 280,9 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 12,7 Hz; **P3/P5**)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: (Meßfrequenz: 50,323 MHz): d = 13,1 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3,1 Hz; N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

d = 29,4 ppm (dt, <sup>3</sup>J<sub>CCPN</sub> = 9,7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>CCC-P3/P5</sub> = 5,7 Hz; C2/C6-C-CH<sub>3</sub>)

d = 33,1 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>CCPN</sub> = 6,3 Hz; <sup>2</sup>J<sub>CC-P3/P5</sub> = 11,2 Hz; C4-C-CH<sub>3</sub>)

d = 33,4 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sub>CCPN</sub> = 7,7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>CCCP3/P5-C</sub> = 4,9 Hz; C4-C-CH<sub>3</sub>)

	d = 36,0 ppm (dd, $^2J_{\text{CCPN}} = 2,6$ Hz; $^2J_{\text{CC-P3/P5}} = 5,7$ Hz; C2/C6-C-CH <sub>3</sub> )
	d = 40,6 ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 3,4$ Hz; N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
	d = 64,5 ppm (dt, $^1J_{\text{CP1}} = 57,2$ Hz; $^1J_{\text{C-P3/P5}} = 32,0$ Hz; C4)
	d = 138,5 ppm (m, $J_{\text{C-P3/P5-C}} = 30,9$ Hz; C2/C6)
$^1\text{H}$ : (Meßfrequenz: 200,132 MHz):	d = 0,73 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz; CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -N)
	d = 1,08 ppm (s, CH <sub>3</sub> -C-P1)
	d = 1,37 ppm (s, CH <sub>3</sub> -C-C-P3/P5)
	d = 2,96 ppm (br, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -N)

**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (70 eV, Proben­temperatur 410 K, Quellentemperatur 420 K):

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung	Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
103,1	10,3	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NP <sup>+</sup>	372,1	18,6	M <sup>+</sup> -Cl
169,1	100,0	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> P <sup>+</sup>	392,2	34,0	M <sup>+</sup> -Me
236,0	6,8	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> CIP <sub>2</sub> <sup>+</sup>	407,1	43,5	M <sup>+</sup>
292,1	11,1	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> CINP <sub>3</sub> <sup>+</sup>	442,1	1,1	[( <sup>t</sup> BuC≡P) <sub>5</sub> - <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>
321,0	9,9	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> CINP <sub>3</sub> <sup>+</sup>	485,1	0,3	[( <sup>t</sup> BuC≡P) <sub>5</sub> -Me] <sup>+</sup>
335,1	16,4	M <sup>+</sup> -NEt <sub>2</sub>	500,0	0,4	( <sup>t</sup> BuC≡P) <sub>5</sub> <sup>+</sup>

**IR** (Verreibung in Nujol zwischen CsBr-Scheiben; Angaben ohne Nujol-Banden;  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)): 2482 s; 2389 m; 1343 s; 1288 s; 1189 vs; 1166 vs; 1099 s; 1074 m; 1058 s; 1008 vs; 956 m; 920 s; 897 vs; 629 sh; 608 s; 567 w; 460 m; 429 m; 382 vs; 326 br, s.

### 3.18 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-telluradiphosphol 5a

In einer Lösung von 1,0 g (1,2 ml; 10 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan suspendiert man 3,2 g (25 mmol) frisch pulverisiertes Tellur und erhitzt den Ansatz 16 h unter Rückfluß. Nach Filtration werden die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck bei Zimmertemperatur entfernt und der dunkelrote Rückstand über eine Kurzweg-Apparatur destilliert.

Ausbeute: 1,18 g (3,6 mmol); 36 % d. Th. (bez. auf 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan); grünlich-gelbe, ölige Flüssigkeit

Charakterisierung:**Siedepunkt:** 90° C / 10<sup>-2</sup> mbar**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>P<sub>2</sub>Te      ber.: C 36,64 %; H 5,53 %  
gef.: C 36,55 %; H 5,40 %**Molmasse** (kryoskopisch in Benzol; 1,8·10<sup>-2</sup> mol·l<sup>-1</sup>): ber. 327,8; gef. 300**NMR:** (Lösung ca. 20 Vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):<sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz 63,141 MHz): d = 1363,0 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>TeP</sub> = 1015,8; <sup>2</sup>J<sub>TeP</sub> = 154,0 Hz)<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz: 81,015 MHz): d = 302,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49,8; <sup>1</sup>J<sub>PTe</sub> = 1016,0; **P-Te**);d = 299,1 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49,8; <sup>2</sup>J<sub>PTe</sub> = 154,2 Hz; **P-C-Te**)<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz 50,323 MHz): d = 30,4 (dd, <sup>3</sup>J<sub>CCC=P</sub> = 6,2; <sup>3</sup>J<sub>CCC=P</sub> = 5,0; **C-C-C=P-Te**);d = 31,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CCC=P</sub> = 6,2; <sup>4</sup>J<sub>CCCTeP</sub> n. b.; **C-C-C-Te**);d = 35,1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CC=P</sub> = 14,6; <sup>2</sup>J<sub>CC=P=C</sub> = 10,5;**C-C=P-Te**);d = 37,0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CC=P</sub> = 12,8; <sup>3</sup>J<sub>CCTeP</sub> = 4,9; **C-C=P-C**);d = 210,4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C=P</sub> = 66,0; <sup>2</sup>J<sub>CTeP</sub> = 8,1; **C-Te**);d = 228,8 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>C=PTe</sub> = 86,8; <sup>1</sup>J<sub>CP=C</sub> = 82,1 Hz;**C=P-Te**)<sup>1</sup>H (Meßfrequenz 400,134 MHz): d = 1,16 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3,1; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3,6; **H<sub>3</sub>C-C-C-P-Te**)d = 1,28 ppm (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2,7 Hz; **H<sub>3</sub>C-C-C-Te**)**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (Ionisierungsenergie 70 eV, Proben-temperatur 295 K, Quellentemperatur 430 K)

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung	Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
41,0	51,4	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	160,8	8,7	(Me <sub>2</sub> Te) <sup>+</sup>
57,1	16,3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	169,0	100,0	[( <sup>t</sup> BuC) <sub>2</sub> P] <sup>+</sup>
69,1	61,3	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	191,8	7,7	TeP <sub>2</sub> <sup>+</sup>
85,0	15,9	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> P <sup>+</sup>	230,0	27,6	M <sup>+</sup> – <sup>t</sup> BuC≡P
99,0	88,4	( <sup>t</sup> BuC≡P – H) <sup>+</sup>	314,8	4,1	M <sup>+</sup> – Me
100,1	7,8	<sup>t</sup> BuC≡P <sup>+</sup>	330,0	41,8	M <sup>+</sup>

**IR** (in Nujol zwischen CsBr-Scheiben; Angabe ohne Nujol-Banden;  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)):

2398 w, br; 2296 w, br; 1711 w; 1302 m; 1170 w; 1155 w; 1099 m; 1089 sh; 967 m, br; 934 m, br; 919 sh; 890 w; 845 w; 620 sh; 612 w; 568 w, br.

### 3.19 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-selenadiphosphol 5b

Man suspendiert 0,79 g (10 mmol) frisch pulverisiertes Selen in einer Lösung von 2,0 g (2,4 ml; 20 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan und erhitzt den Ansatz 64 h unter Rückfluß. Dabei wird das Chalkogen vollständig aufgelöst, die Reaktionslösung nimmt eine dunkelrote Farbe an. Man entfernt nun alle flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck und kristallisiert das zurückbleibende rote Öl mehrfach zunächst aus *n*-Pentan und anschließend aus Toluol um. Das 1,2,4-Selenadiphosphol fällt dabei in Form orangefarbener Plättchen an.

Ausbeute: 2,21 g (7,9 mmol); 79 % d. Th. (bez. auf Selen)

Charakterisierung:

**Schmelzpunkt:** 147 ° C

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>P<sub>2</sub>Se      ber.: C 43,03 %; H 6,50 %  
                                                                                          gef.: C 42,88 %; H 6,53 %

**Molmasse** (kryoskopisch in Benzol; 2,5·10<sup>-2</sup> mol·l<sup>-1</sup>): ber. 279,2; gef. 269

**NMR:** (Lösung ca. 20 Vol% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

<sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz 38,168 MHz): d = 775,5 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 440,5; <sup>2</sup>J<sub>SeP</sub> = 62,8 Hz)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz 81,015 MHz): d = 292,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49,1; <sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> = 440,3; **P-Se**);  
                                                                                          d = 261,1 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49,1; <sup>2</sup>J<sub>PSe</sub> = 63,2 Hz; **P-C-Se**)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Meßfrequenz 50,323 MHz): d = 31,3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>CCC=P</sub> = 6,3; <sup>3</sup>J<sub>CCC-P</sub> = 2,5 ; **C-C-C=P-Se**);  
                                                                                          d = 33,4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CCC=P</sub> = 6,0; <sup>4</sup>J<sub>CCCSeP</sub> = 1,9; **C-C-C-Se**);  
                                                                                          d = 35,7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CC=P</sub> = 13,9; <sup>2</sup>J<sub>CC-P=C</sub> = 9,5; **C-C=P-Se**);  
                                                                                          d = 35,9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CC=P</sub> = 12,0; <sup>3</sup>J<sub>CCSeP</sub> n. b.; **C-C-Se**);  
                                                                                          d = 215,8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C=P</sub> = 66,2; <sup>2</sup>J<sub>CSeP</sub> = 7,1; **C-Se**);  
                                                                                          d = 222,2 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-PSe</sub> = 78,5; <sup>1</sup>J<sub>CP=C</sub> = 61,6 Hz;  
**C=P-Se**)

<sup>1</sup>H (Meßfrequenz 400,134 MHz): d = 1,49 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2,1; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2,0; **H<sub>3</sub>C-C-C-P-Se**);  
                                                                                          d = 1,58 ppm (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1,6 Hz; **H<sub>3</sub>C-C-C-Se**)

**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (Ionisierungsenergie 70 eV, Proben-temperatur 390 K, Quelltemperatur 400 K):

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung	Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
41,0	40,0	$C_3H_5^+$	280,0	8,8	$M^+$
57,1	29,8	$C_4H_9^+$	348,9	7,8	$[(^tBuC\equiv P)_2Se_2]^+$
69,1	38,6	$C_5H_9^+$	400,2	5,1	$(^tBuC\equiv P)_4^+$
85,0	16,2	$C_4H_5P^+$	459,9	5,0	$[(^tBuC\equiv P)_3Se_2]^+$
99,0	19,8	$(^tBuC\equiv P - H)^+$	480,0	39,4	$[(^tBuC\equiv P)_4Se]^+$
100,1	3,6	$^tBuC\equiv P^+$	559,9	5,0	$[(^tBuC\equiv P)_4Se_2]^+$
160,8	1,7	$(Me_2Se)^+$	635,7	2,9	$[(^tBuC\equiv P)_2Se_3]^+$
169,0	100,0	$[(^tBuC)_2P]^+$			

**IR** (Verreibung in Nujol zwischen CsBr-Scheiben; Angabe ohne Nujol-Banden;  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)):

1610 w; 1330 w; 1212 vs; 1197; vs; 1076 w; 1022 w; 947 w; 929 w; 899 w; 832 w; 811 s; 799 s; 786 s; 699 sh; 647 w; 578 sh; 566 s; 550 m; 538 s; 517 m; 497 vs; 450 w; 439 m; 430 m; 422 m; 382 m.

### 3.20 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol 5c

#### a) Aus Schwefel und 2,2-Dimethylpropylidiphosphan

Man erhitzt eine Suspension von 0,35 g (11 mmol) Schwefel in einer Lösung von 1,0 g (1,2 ml; 10 mmol) 2,2-Dimethylpropylidiphosphan in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan unter Rückfluß; dabei löst sich der Schwefel vollständig auf. Nach insgesamt 40stündigem Rühren wird die Lösung wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, überschüssiger Schwefel scheidet sich dabei



in langen Nadeln wieder ab. Man filtriert und entfernt allen flüchtigen Bestandteilen unter reduziertem Druck. Der Rückstand, ein gelbes Öl, ist praktisch reines 1,2,4-Thiadiphosphol.

Ausbeute: 0,26 g (1,2 mmol); 24 % d. Th. (bez. auf 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan)

### b) Aus Kohlenstoffdisulfid und 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan

Zu 1,0 g (1,2 ml; 10 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan in 10 ml *n*-Pentan tropft man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0,4 g (0,3 ml; 5 mmol) Kohlenstoffdisulfid in 5 ml desselben Lösungsmittels. Nach fünfstündigem Rühren färbt sich die Lösung langsam rot, und nach weiteren 16 h beobachtet man die Bildung eines gelben, pulvrigen Feststoffs. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Ansatzes zeigt nach insgesamt 3 d kein  $\lambda^3$ -Phosphaalkin mehr; nach Filtration des Feststoffs unbekannter Zusammensetzung werden alle flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck entfernt. Das 1,2,4-Thiadiphosphol **5c** bleibt als gelbe, viskose Flüssigkeit zurück.

Ausbeute: 1,07 g (4,6 mmol); 92 % d. Th. (bez. auf 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan)

#### Charakterisierung:

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{S}$  ber.: C 51,71 %; H 7,81 %

gef.: C 51,60 %; H 7,66 %

**Molmasse** (kryoskopisch in Benzol;  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ): ber. 232,3; gef. 227

**NMR** (Lösung ca. 20 Vol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Meßfrequenz 81,015 MHz): d = 266,3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 49,6$ ; **P-S**);

d = 254,1 ppm (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 49,6$  Hz; **P-C-S**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Meßfrequenz 50,323 MHz): d = 31,4 (dd,  $^3\text{J}_{\text{CCC}=\text{P}} = 6,2$ ;  $^3\text{J}_{\text{CCC}-\text{P}} = 4,0$ ; **C-C-C=P-S**);

d = 32,2 (d,  $^3\text{J}_{\text{CCC}=\text{P}} = 6,2$ ;  $^4\text{J}_{\text{CCCSP}}$  n. b.; **C-C-C-S**);

d = 35,5 (dd,  $^2\text{J}_{\text{CC}=\text{P}} = 13,3$ ;  $^2\text{J}_{\text{CC}-\text{P}=\text{C}} = 9,3$ ; **C-C=P-S**);

d = 36,2 (dd,  $^2\text{J}_{\text{CC}=\text{P}} = 11,5$ ;  $^3\text{J}_{\text{CCSP}}$  n. b.);

d = 208,9 (dd,  $^1\text{J}_{\text{C}=\text{P}} = 66,7$ ;  $^2\text{J}_{\text{CSP}} = 6,6$ ; **C-S**);

d = 221,0 ppm (dd,  $^1\text{J}_{\text{C}=\text{PS}} = 77,7$ ;  $^1\text{J}_{\text{CP}=\text{C}} = 69,5$  Hz;

**C=P-S**)

$^1\text{H}$  (Meßfrequenz 400,134 MHz): d = 1,50 (dd,  $^4\text{J}_{\text{HP}} = 2,2$ ;  $^4\text{J}_{\text{HP}} = 2,8$ ; **H<sub>3</sub>C-C-C-P-S**);

d = 1,57 ppm (d,  $^4\text{J}_{\text{HP}} = 2,0$  Hz; **H<sub>3</sub>C-C-C-S**)

**Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum** (Ionisierungsenergie 70 eV, Proben-temperatur 295 K, Quelltemperatur 400 K):

Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung	Signal (m/z)	Rel. Int. (%)	Zuordnung
41,0	31,1	$C_3H_5^+$	169,0	41,7	$[(^tBuC)_2P]^+$
57,1	42,4	$C_4H_9^+$	217,0	72,8	$M^+ - Me$
62,9	12,2	$Me_2S$	232,0	100,0	$M^+$
69,0	28,3	$C_5H_9^+$	332,0	0,2	$[(^tBuC\equiv P)_3S]^+$
85,0	9,5	$C_4H_5P^+$	400,1	0,3	$(^tBuC\equiv P)_4^+$
99,0	8,1	$(^tBuC\equiv P - H)^+$	432,0	1,4	$[(^tBuC\equiv P)_4S]^+$
100,1	1,1	$^tBuC\equiv P^+$	464,0	0,1	$[(^tBuC\equiv P)_4S_2]^+$
131,0	21,0	$M^+ - S$			

**IR** (in Nujol zwischen CsBr-Scheiben; Angabe ohne Nujol-Banden;  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)):

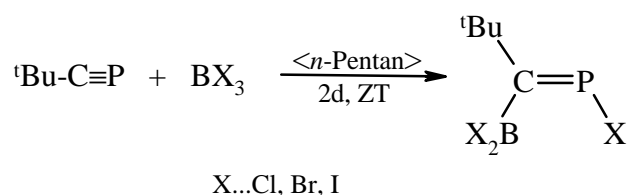
1726 w; 1231 s, br; 1199 s; 1162 w; 1099 w; 1081 m; 1028 w; 924 m; 809 w; 800 w; 612 w;  
563 m; 549 s; 523 m; 466 w.

## Kapitel 4 Zusammenfassung

Alkyl- und arylsubstituierte Alkylidolphosphane des Typs  $R-C\equiv P$  ähneln den entsprechenden Alkinen hinsichtlich ihres Additionsverhaltens. Dies bestätigt einmal mehr nicht nur die elektronische, sondern auch die chemische Analogie der C-H-Gruppe mit dem Phosphoratom in der Oxidationsstufe +3. Leider läßt sich die Addition beispielsweise von Elementhalogeniden an die  $C\equiv P$ -Dreifachbindung nur unvollständig beobachten, da nur in seltenen Fällen das einfache Additionsprodukt isoliert werden kann. Vielmehr sind die daraus resultierenden Phosphaalkene meist derart reaktiv, daß sie unter Cycloaddition weitere Moleküle des Phosphaacetylens angreifen und so oligocyclische Verbindungen bilden.

Die wenigen bislang isolierten und charakterisierten Phosphaalkene, die bei einer solchen Addition entstehen, beschränken sich auf die Reaktionen mit Aryl-selanyl-halogeniden sowie mit Zinn(IV)- und Bor(III)-halogeniden. In einigen anderen Fällen, wie zum Beispiel bei Umsetzung mit Aluminium(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-halogeniden, können durch das Auftreten von  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzsignalen im charakteristischen Bereich von Alkylidolphosphanen Rückschlüsse über den Verlauf der Additionsreaktionen gezogen werden; genaue Untersuchungen stehen aber immer noch aus.

Bor(III)-halogenide reagieren mit Phosphaalkinen leicht und äußerst selektiv zu den entsprechenden Additionsverbindungen. Strukturelle Untersuchungen an Einkristallen waren allerdings lange Zeit nicht möglich.

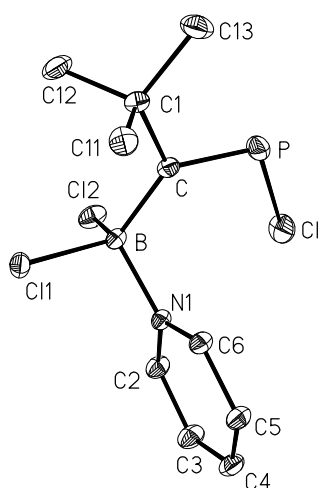


Die Umsetzungen von 2,2-Dimethylpropylidolphosphan mit Bor(III)-chlorid und -bromid wurde bereits vor einigen Jahren von *Knebl* untersucht, allerdings gelang der Strukturnachweis mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden nicht; erst *Schüler* wies anhand der Reaktion mit  $\text{BBr}_3$  nach, daß mit dem 1-Brom-(dibromboranyl)-methylidolphosphan ausschließlich ein Phosphaalken entsteht, welches die *E*-Konformation annimmt. Darüberhinaus lieferte die Kri-

stallstruktur der Verbindung einen der wenigen gesicherten Beiträge zur Untermauerung der kernresonanzspektroskopischen *cis*-Regel.

In der vorliegenden Dissertation werden die Reaktionen von 2,2-Dimethylpropylidolphosphan mit Bor(III)-halogeniden erneut untersucht, insbesondere hinsichtlich ihrer NMR-spektroskopischen Eigenschaften, wobei es erstmals gelingt, die äußerst instabile Iodverbindung **1c** vollständig zu charakterisieren. Besondere Aufmerksamkeit wird der Beobachtung von Isotopenverschiebungen in **1a** bis **1c** in ihren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gewidmet, da solche Untersuchungen sehr oft an der großen Linienbreite der Signale scheitern. Hier gelingt es aber ohne weiteres, solche Effekte an allen drei Verbindungen nachzuweisen. Diese liegen betragsmäßig fast eine Größenordnung über denen in den meisten bisher untersuchten  $\lambda^3$ - und  $\lambda^5$ -Phosphorverbindungen und werden nur noch von den etwa doppelt so großen Effekten in heteroatomsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphaalkinen übertroffen.

Versuche, die Chlorverbindung **1a** in Einkristallen zu erhalten und deren Kristallstruktur mit derjenigen des Bromderivats zu vergleichen, scheitern aber trotz Anwendung verschiedener Kristallzuchtmethoden; auch die Zucht direkt auf dem Vierkreisdiffraktometer mit Hilfe eines Zonenschmelzverfahren führt nicht zum Erfolg. Um dennoch die Molekülstruktur der Verbindung nachzuweisen, kann man durch Anlagerung von Pyridin an das dreifachkoordinierte Boratom ein donorsubstituiertes Boran isolieren, welches leicht zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle liefert.



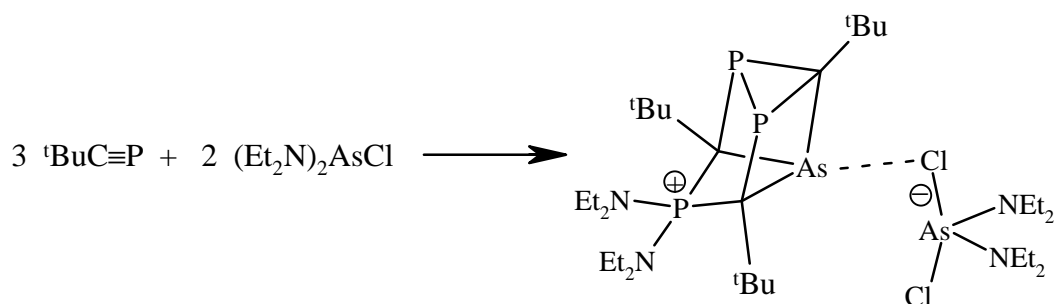
Die Kristallstruktur des Pyridinadduktes **2a** ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $wR_2 = 0,0896$ ) zeigt, daß es sich um ein Phosphaalken handelt, dessen C=P-Abstand mit 167,1 pm etwa im Bereich der üblichen Bindungslängen für eine Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung liegt. Das Boratom, welches in der strukturell bekannten Verbindung **1b** und vermutlich auch in **1a** noch völlig planar koordiniert ist, erfährt durch das Pyridin eine Verzerrung in Richtung auf eine tetraedrische

Koordination. Ebenso leicht wie **2a** lässt sich die Verbindung **2b** darstellen, allerdings gelang bisher die Isolierung von für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristallen nicht, sie lässt sich aber mit den üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden eindeutig nachweisen. Beide Verbindungen gehorchen der bereits erwähnten *cis*-Regel und zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Isotopieeffekte, die denen der nichtkoordinierten Phosphaalkene **1a** und **1b** entsprechen.

Weiterführend wäre von größtem Interesse, aus Röntgenbeugungsdaten von Verbindung **1a** durch eine Differenz-Fourieranalyse die Elektronendichte zwischen den Atomen zu bestimmen, um die Frage zu klären, ob das leere *p*-Orbital am Boratom mit dem  $\pi$ -Molekülorbital der C=P-Doppelbindung in Wechselwirkung tritt. Ferner wäre auch die Untersuchung der Reaktivität der Phosphaalkene selbst sowohl als elektrophile Verbindung wie auch als Partner in Cycloadditionsreaktionen eine sicher dankenswerte Aufgabe, ebenso wie Versuche, die übrigen Pyridinaddukte, vor allem **2b**, vielleicht sogar die Iodverbindung **2c**, kristallstrukturanalytisch zu untersuchen.

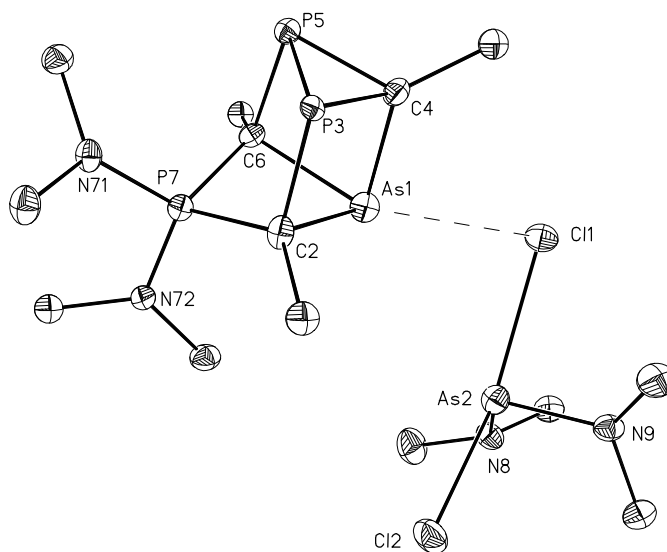
Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Reaktivität von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan gegenüber aminosubstituierten Chlorarsanen. Insbesondere Bis(diethylamino)chlorarsan und Diethylamino-dichlorarsan reagieren mit *tert*-Butyl-phosphaacetylen zu völlig neuartigen Produkten, deren Bildungsmechanismen aber bislang nicht bekannt sind.

Setzt man 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan mit Bis(diethylamino)chlorarsan um, bildet sich sehr überraschend als Hauptprodukt 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosphonium-tetracyclo-[2.2.0.1. $^{2,6}0$ . $^{3,5}$ ]heptan-dichloro-bis(diethylamino)arsenat (III), eine ionische Verbindung mit dem äußerst ungewöhnlichen Grundgerüst eines Arsa-triphospha-*homoprismans* als Kation, dem ein ebenfalls bislang unbekanntes Anion, Bis(diethylamino)dichlorarsenat (III), gegenübergestellt ist.



Bislang ist die Verbindung keiner spektroskopischen Methode zugänglich, insbesondere ist es noch nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, worin eine Zersetzung nach Auflösen der Kristalle, die nach mehreren Wochen die direkt aus der Reaktionslösung als farblose Quader ausfallen, ausbleibt. Somit bleibt für die Untersuchung eine Kristallstrukturanalyse als einzige Methode, um die Eigenschaften von **3** zu beschreiben. Die Strukturbestimmung ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $wR_2 = 0,1514$ ) zeigt, daß im kationischen Teil die Bindungslängen und -winkel unter Berücksichtigung der hohen Spannung innerhalb des Polyeders in den erwarteten Grenzen liegen.

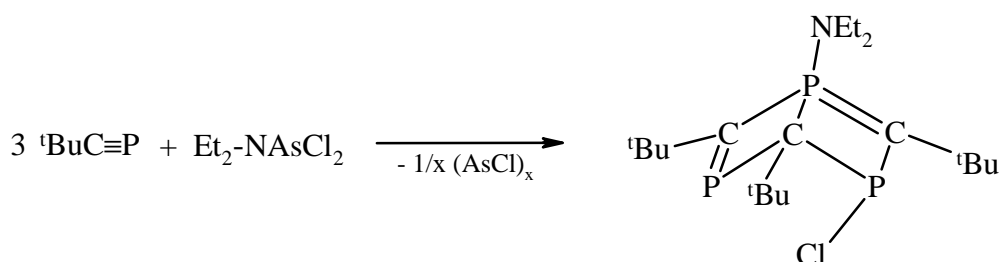
Das Gerüst des Kations von Verbindung **3** stellt ein bislang strukturell noch nicht bekanntes *Homo*-prisman dar, welches sich als ein an einer Grundseite mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl vier überbrücktes Arsa-triphosphaprisman beschreiben läßt. Insbesondere der im Mittel 191,1 pm ungewöhnlich lange P-C-Abstand ist gegenüber dem Standard von 185 pm stark verlängert und kann wohl auf große Spannungen innerhalb des Oligocyclus zurückgeführt werden. Auch die zu 208,6 pm bestimmte mittlere As-C-Bindungslänge liegt erheblich über den entsprechenden Werten, die beispielsweise mit 198 pm im Trimethylarsan



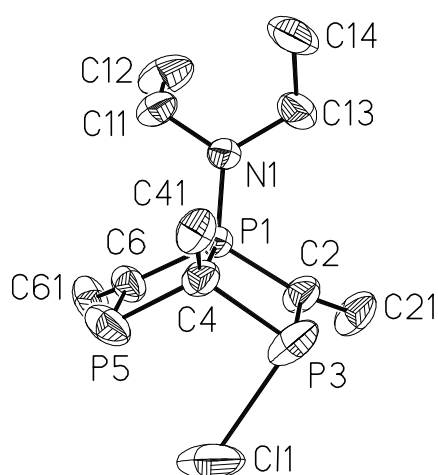
bzw. im 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ ,7 $\lambda^3$ -tetraphosphacuban mit durchschnittlich 201,6 pm vorgefunden werden. Das vierfach koordinierte Phosphoratom der Bis(diethylamino)phosphonium-Gruppe weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf; die diesem Phosphor benachbarten Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert.

Auch das Anion ist in vielerlei Hinsicht als ungewöhnlich zu bezeichnen. Erstens treten Halogenarsenate (III) meist nur als mehrkernige Anionen auf, in denen die Koordinationszahl am Arsenatom von vier auf fünf oder sechs erhöht ist. Zweitens sind gemischtsubstituierte Arsenate (III) nur in kleiner Zahl bekannt; dabei handelt es sich meist um Alkyl- bzw. Aryl-chlor-

arsenate (III) unterschiedlicher Zusammensetzung oder um mehrkernige, sauerstoffverbrückte Oligoarsenate (III). Schließlich wurden bisher Wechselwirkungen, die den sogenannten „sekundären“ Bindungen entsprechen, in der Chemie des Antimons und des Wismuts teilweise sehr ausführlich untersucht, Arsen scheint aber im allgemeinen, wie sich aus der geringen Zahl der bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt bekannt gewordenen Beiträge ableiten läßt, solchen schwachen Wechselwirkungen weit weniger zugänglich zu sein; die Tatsache, daß ein Chloratom mit 366,1 pm zum Arsenatom des kationischen Polyeders einen zwar langen, aber dennoch die Struktur des Anions mit beeinflussenden Kontakt aufweist, ist daher umso bemerkenswerter.

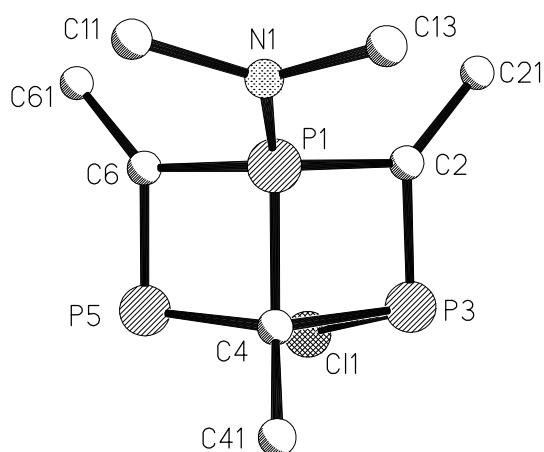


Setzt man 2,2-Dimethylpropylidinderivativ mit Diethylamino-chlorarsan im Molverhältnis 3:1 um, erhält man als Hauptprodukt 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-3-chlor-1-diethyl-amino-1 $\lambda^5\sigma^4$ ,3 $\lambda^3\sigma^3$ ,5 $\lambda^3\sigma^2$ -triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-1,5-dien **4**, welches im Laufe einiger Monate schließlich in Form tiefroter Quader auskristallisiert. Die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung ( $P\bar{1}$ ,  $Z=4$ ,  $wR_2 = 0,1393$ ) zeigt, daß es sich um ein Tri-*tert*-butyl-triphospha-dewarbenzol-Derivat handelt, welches am verbrückenden Phosphoratom noch mit einer Diethylaminogruppe substituiert ist. Unsubstituiertes Tri-*tert*-butyl-triphospha-dewarbenzol wurde im Jahre 1995 von *Binger* aus 2,2-Dimethylpropylidinderivativ durch Reaktion mit einem Hafniumkomplex dargestellt, allerdings steht die Bestätigung der Molekülstruktur durch Röntgenbeugungsmethoden bislang noch aus.



Betrachtet man das Strukturbild von Verbindung **4** (s.o.), so erkennt man ein vierfach koordiniertes Phosphoratom P1; darüberhinaus ist der Abstand P3-Cl1 mit 254,0 pm für eine übliche P-Cl-Bindung – insbesondere im Vergleich zum entsprechenden Wert im Phosphor(III)-chlorid (204,3 pm) – außergewöhnlich lang. Hieraus könnte man zunächst folgern, daß ein Phosphonium-Kation vorliegt, zu dessen Ladungsausgleich ein Chlorid-Ion (Cl1) dient. Allerdings traten aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol Zweifel an deren ionischem Charakter auf. Solche besonders großen Verlängerungen von Phosphor-Halogen-Bindungen wurden bislang nur sehr selten beobachtet; meist handelt es sich dabei aber um ylidische Spezies, wie sie vor allem von den Arbeitskreisen von *Schmidpeter, Nöth, Fritz* und *Cowley* berichtet wurden.

Der Grund für diese besonders großen Abstände liegt in der von *Schleyer* und *Kos* eingeführten „negativen Hyperkonjugation“ bzw. im zuerst von *Kirby* beschriebenen „anomeren Effekt“. Das antibindende  $\sigma^*$ -Molekülorbital der P-Cl- oder P-Br-Bindung tritt in diesem Fall mit einem freien Elektronenpaar entweder eines benachbarten Heteroatoms wie beispielsweise Stickstoff oder eines carbanionischen Kohlenstoffatoms in Wechselwirkung. Hieraus resultieren die erwähnten erheblichen Bindungsverlängerungen von teilweise mehr als 40 pm. Auch die Position des Chloratoms weist auf einen nicht ionogenen Aufbau der Verbindung hin, denn es kann seiner Position nach nicht dem vierfach koordinierten Phosphoratom P1, sondern vielmehr dem Atom P3 zugeordnet werden, wie eine Projektion auf die durch die



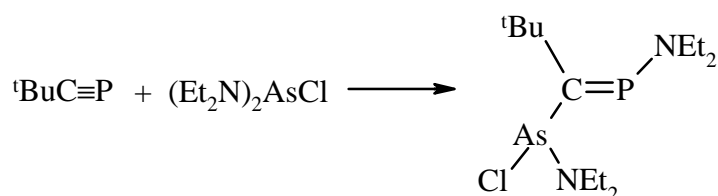
Atome C2, P3, P5 und C6 aufgespannte Ebene deutlich zeigt. Wäre dagegen Verbindung **4** ionisch, würde P1 die positive Ladung tragen, welche durch ein räumlich viel näher angeordnetes Chlorid-Anion kompensiert werden müßte.

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung führt dagegen zu dem Ergebnis, daß in Lösung die Unsymmetrie, die im Festkörper vorliegt, aufgehoben ist. Sowohl das  $^{31}\text{P}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann nur von einer Konformation von Verbindung **4** herrühren,



deren Gerüstatome symmetrisch angeordnet sind, d.h. die Verbindung liegt tatsächlich als Triphospha-dewarbenzol-Derivat mit zwei C=P-Doppelbindungen an den beiden „Außenkanten“ vor. Diese „Fluktuation“ des Chloratoms Cl1 ist aber durch das vergleichsweise große Zeitfenster der NMR-Spektroskopie prinzipiell nicht beobachtbar.

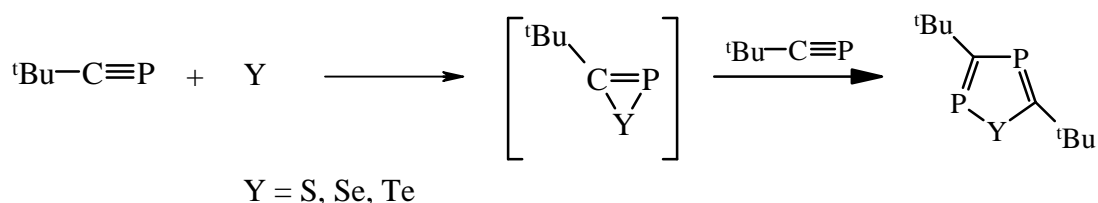
Hinsichtlich des Bildungsmechanismus konnte nur wenig in Erfahrung gebracht werden. Lediglich aufgrund bindungsenergetischer Daten liegt es auf der Hand, daß zunächst die schwachen As-N-Bindungen zugunsten der thermodynamisch stark bevorzugten P-N-Bindungen gespalten werden, bevor die wohl zunächst gebildeten Phosphaalkene weiterreagieren. Am Beispiel der Reaktion von Bis(diethylamino)chlorarsan mit 2,2-Dimethylpropylidinphosphan lautet der erste Schritt dann folgendermaßen:



Somit wäre von größtem Interesse, diesen ersten Reaktionsschritt nachzuvollziehen. Dies könnte beispielweise mit nicht zu sperrigen, monoaminierten Dialkyl- oder Diarylarsanen versucht werden, welche möglichst kristallatrukturanalytisch untersucht werden müßten. Auch die Frage, auf welche Weise mit drei Aminogruppen substituierte Arsane reagieren, ist noch nicht geklärt.

Der dritte Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Darstellung von in 1-Position chalogensubstituierten 2,4-Diphosphen, die in einfacher Weise aus 2,2-Dimethylpropylidinphosphan und Schwefel, Selen und Tellur dargestellt werden können. *Regitz* erwähnte in einer neuen Veröffentlichung dieselben Erkenntnisse und veröffentlichte darüberhinaus die Kristallstruktur von Übergangsmetallkomplexen der Selen- und Tellurverbindung.

Die Reaktion führt sehr wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines, äußerst reaktiven, Chalogena-phospha-cyclopropenderivats, welches durch Addition eines weiteren Moleküls Phosphaalkin zum entsprechenden Diphosphen reagiert.



Völlig unterschiedlich fallen die Ergebnisse der Umsetzungen der einzelnen Chalkogene aus, was deren Ausbeuten anbelangt. Während die Reaktion mit Selen in nur wenigen Stunden praktisch quantitativ zum Selena-diphosphol führt, kann man die Ausbeute bei der Reaktion mit Tellur nicht über etwa 50 % (bezogen auf das Phosphaalken) steigern. Auch elementarer Schwefel zeigt nur eine unvollständige Reaktion, die zudem recht langsam verläuft.

Besonders überraschend erscheint daher das Ergebnis, daß Kohlenstoffdisulfid mit 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan sowohl in hoher Ausbeute als auch sehr selektiv das Thiadiphosphol **5c** liefert. Dabei fällt ein bislang unbekannter, feinpulvriger Stoff aus, welcher noch nicht identifiziert werden konnte. Möglicherweise handelt es sich dabei um ein, wahrscheinlich polymeres Kohlenstoff-Subsulfid, das sich aber aufgrund seiner Unlöslichkeit in allen herangezogenen Lösungsmitteln einer spektroskopischen Untersuchung entzieht.

Betrachtet man ausschließlich die Valenzelektronen der Ringatome in den Chalkogena-Diphospholen, erkennt man, daß diese Verbindungen isoelektronisch zum Cyclopentadien sind. Somit eröffnet sich eine Fülle von Reaktionen, wie sie aus der Organischen Chemie bekannt sind, wie beispielsweise Diels-Alder- oder En-Reaktionen. Auch liegt die Vermutung nahe, daß deren Anionen aromatischen Charakter aufweisen und eine mindestens ebenso reichhaltige Koordinationschemie wie der Kohlenwasserstoff selbst erwarten lassen; beispielsweise ist die Darstellung und die Untersuchung der Reaktivität von Metallocenen denkbar, bei denen die Chalkogena-diphosphole die Funktion der Donor-Liganden übernehmen.

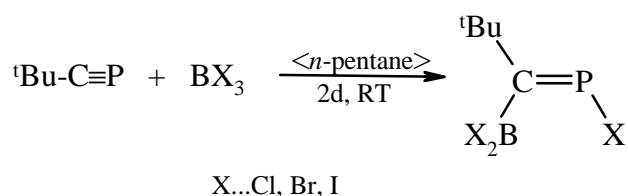
## Abstract

In regard to their addition reactions, alkyl and aryl substituted alkylidynephosphanes of the type  $R-C\equiv P$  show a chemical behavior which is widely similar to the corresponding alkynes. This once more affirms the analogy between the C-H group and the phosphorus atom in the oxidation state +3, concerning both electronic and chemical influence. Unfortunately, addition reactions, for example of element halides, to the  $C\equiv P$  triple bond can only be performed incompletely, because the addition product can only be isolated in special, infrequent cases. The resultant phosphalkenes are rather highly reactive towards the element halide or the phosphalkyne itself, so that oligocyclic compounds are readily, and rapidly, formed before the primary addition product can be isolated or even detected by spectroscopic methods.

The small number of alkylidynephosphanes isolated in such addition reactions so far are limited to those where aryl substituted selenyl halides as well as with tin(IV) and boron(III) halides are involved. In some other cases, in reactions with aluminum(III), arsenic(III), and antimony(III) halides, for instance, conclusions about the progression of the reactions can be drawn from the appearance of signals in the phosphorus nmr spectra, corresponding to the range of chemical shifts usually occupied by signals from phosphalkenes. Deeper investigations and further attempts to determine these intermediates still have to be performed.

Boron(III) halides react readily and in an exceedingly selective manner with phosphalkynes to form the corresponding addition products. Structural investigations of single crystals were, however, not possible for a long time. Some reactions of 2,2-dimethylpropylidynephosphane with boron(III) chloride and bromide were already investigated by *Knebl* some years ago, but the verification of the molecular structure of the resulting alkylidynephosphane with X-ray methods could not be carried out until *Schüler* proved with the reaction of the above-mentioned phosphalkyne with  $BBr_3$  in the molar ratio of 1:1 that the only product, 1-bromo-(dibromoboranyl)-methylidynephosphane, is a phosphalkene which occurs solely in its *E* conformation. Beyond this, the crystal structure of the compound provided one of few hitherto known examples for the confirmation of the so-

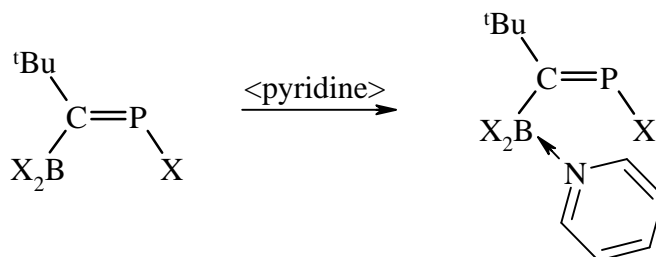
called *cis* rule which was first published by *Appel* and further improved by *Goede* and *Bickelhaupt*. This rule provides a useful tool to determine the conformation of phosphoalkenes, but due to the small number of the structurally investigated compounds known so far, it is mostly demonstrated by nuclear magnetic resonance methods measuring the magnitude of the coupling constants to the  $^{31}\text{P}$  nucleus.



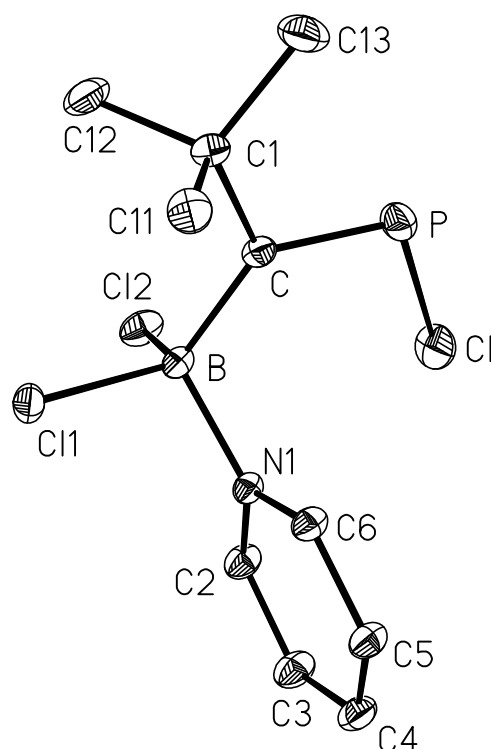
In the present dissertation, investigations of the reactions between 2,2-dimethylpropylidynephosphane and boron(III) halides are resumed, particularly in respect to their nmr spectroscopic properties, where the complete characterization of the extremely unstable iodo compound could be performed successfully. Special attention was dedicated to the observation of isotope shifts in **1a** to **1c** in their  $^{31}\text{P}$  nmr spectra, as with most other phosphorus compounds. Such effects are normally not observable because of the line width of their signals is usually too high, and particularly  $^{13}\text{C}$  satellites are covered by the signals of the *per*- $^{12}\text{C}$  isotopomers. In the present cases, such effects can easily be demonstrated such effects in all of the three compounds. They are larger for almost one order of magnitude larger than those studied so far in  $\lambda^3$  and  $\lambda^5$  phosphorus compounds and are solely exceeded by the isotope shifts found in heteroatom substituted  $\lambda^3$  phosphoalkynes, which in turn appear to be twice as high.

Attempts to obtain single crystals of the chloro compound and to compare its molecular and crystal structure with that in the bromo derivative have failed so far despite the application of various crystal growth methods. Even attempts to grow single crystals on a four circle diffractometer directly by means of laser-beam zone-melting were not as yet successful. To prove the molecular structure of the chloro compound, however, a donor-coordinated borane could be synthesized by agglomeration of pyridine to the three-coordinate boron

atom. This novel compound can be isolated as large colorless cuboid-shaped single crystals directly suitable for crystal structure analysis.



The crystal structure of the pyridine adduct **2a** ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $wR_2 = 0.0896$ ) appears to be a phosphorane with its C=P distance (167.1 pm) definitely within the common range of bond lengths for a phosphorus-carbon double bond. The boron atom in the structurally



determined compound **1b**, and certainly in **1a** as well, is embedded in an absolutely planar environment. The reaction with pyridine, however, results in a tetrahedral coordination of

the boron atom. In the same facile manner as **2a**, compound **2b** can be formed, but isolation of single crystals suitable for structure analysis so far failed. Spectroscopic and analytical methods definitely evidence the existence of **2b**. Both compounds obey the above-mentioned *cis* rule according to the analogical non-pyridine-coordinated phosphalkenes **1a** and **1b**, as far as the nmr properties could be observed.

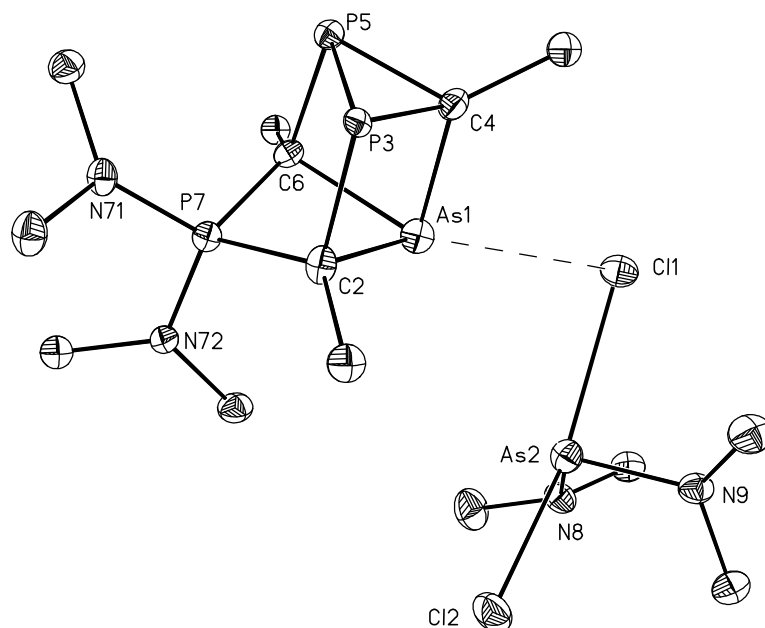
Continuing, it would be of great interest to determine the electron density between the atoms by a differential Fourier analysis to finally clarify the whether or not the empty p-orbital of the boron atom interacts with the  $\pi$ -orbital of the C=P double bond. The use of phosphalkynes with more bulky alkyl or aryl substituents could possibly solve this problem. Moreover, the investigation of the reactivity of the phosphalkenes themselves both as electrophilic reagents and as partners in cycloaddition reactions might be a promising task.

In the second part of this work, the reactivity of 2,2-dimethylpropylidynephosphane towards amino-substituted chloroarsanes was examined. Particularly, bis(diethylamino)chloroarsane and diethylamino-dichloroarsane react with *tert*-butyl-phosphaacetylene to form completely novel products, for each of which the mechanism of formation could not be determined up to now, nor was it possible to isolate intermediates such as phosphalkenes as the proposed primary addition products.

By the reaction of 2,2-dimethylpropylidynephosphane with bis(diethylamino)chloroarsane, surprisingly, 7,7-bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ -arsa-3 $\lambda^3$ ,5 $\lambda^3$ -diphospha-7-phosphonium-tetracyclo-[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptane-dichloro-bis(diethylamino)arsenate (III) **3** is formed as the main product when the reactants are employed in the molar ratio of 3:2. Compound **3** is ionic with the exceptional basic structure of an arsa-triphospha-*homoprism*ane as the cation, paired to an anion that is also unknown up to now, bis(diethylamino)chloroarsenate (III).

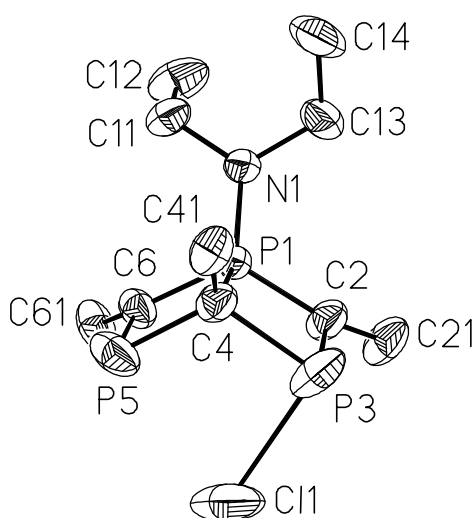
So far, compound **3** is not accessible to any spectroscopic method; in particular, no solvent could be found yet in which decomposition does not occur. The compound crystallizes readily from a deep violet solution after a reaction time of several weeks to form colorless cuboids. Therefore, crystal structure analysis remains the only appropriate method to describe the properties of **3**. The structure analysis ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $wR_2 = 0.1514$ ) shows the bond lengths and angles in the cationic part to be within the range of the anticipated limits, when the high strain inside the polyhedron is taken into consideration.

The anion can be called exceptional in many respects. Firstly, haloarsenates (III), like haloantimonates and bismutates, mostly occur as oligonuclear anions, in which the coordination number of the arsenic atom has increased to five or even six. Secondly, only a small number of heteroleptic arsenates (III) are known, where mostly alkyl or aryl substituted chloroarsenates (III) of different composition or oligonuclear oxygen-bridged oligoarsenates (III) are involved. Finally, interactions according to the so-called “secondary” bonds were described in detail in the chemistry of antimony and bismuth, whereas arsenic seems to be much less responsive to these modes of weak interaction, which may be deduced from the small number of contributions to this subject. The fact that one chlorine atom in compound **3** shows a comparatively long contact of 366.1 pm towards the arsenic ion of the cation seems not to be remarkable *prima facie*, but this secondary bond largely affects the structure of the entire compound and so becomes still more noteworthy.

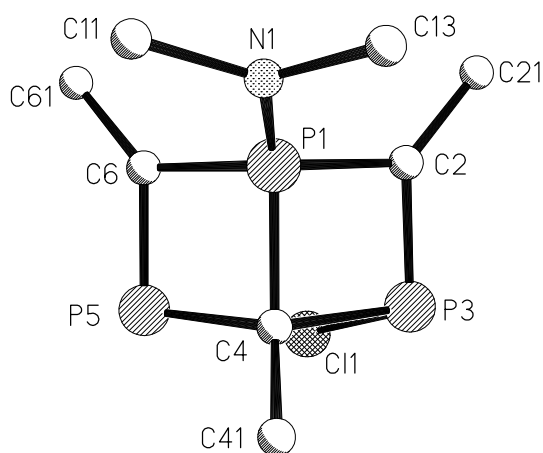


After the reaction of 2,2-dimethylpropylidynephosphane with diethylamino-dichloroarsane in the molar ratio of 3:1, the main product, 1-diethylamino-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene-1-ium chloride (**4**) can be obtained in deep red cuboids, which crystallize in the progression of several months. Crystal structure analysis of this compound ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$ ,  $wR_2 = 0.1393$ ) shows a tri *tert*-butyl-triphospha-Dewar benzene derivative in which the bridging phosphorus atom is additionally substituted with a diethylamino group to form a phosphonium ion.

Surveying the structure of compound **4**, a four-coordinate phosphorus atom, P1, can be recognized; beyond it, the distance P3-C11 of 245.0 pm is with respect to a normal P-Cl bond exceptionally long – particularly when compared to the appropriate value in phosphorus(III) chloride (204.3 pm). From this, the existence of a phosphonium cation could be deduced with the chloride anion C11 as compensation of the positive charge. However, the ionic character of the compound had to be doubted due to its good solubility in non-polar solvents such as benzene. Elongations of phosphorus-halogen bonds of this magnitude are rarely observed; in most cases, phosphorus ylides are concerned, as reported from the research groups of *Schmidpeter, Nöth, Fritz, and Cowley*.



The reason for these particularly large distances is based on the “negative hyperconjugation”, introduced by *Schleyer* and *Kos*, and on the “anomeric effect” first described by *Kirby*. The antibonding  $\sigma^*$  molecular orbital of the P-Cl or the P-Br bond interacts with a lone pair of either an adjacent heteroatom as nitrogen or of a carbanionic carbon atom. As a result of this, the aforementioned significant bond elongations of sometimes more than 40 pm can be observed.

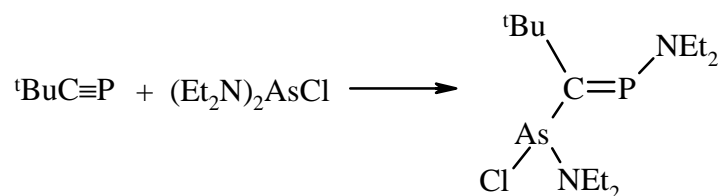




The position of the chlorine atom also indicates a non-ionic structure of the compound, for it cannot be allocated to the four-coordinate phosphorus atom P1, but rather to the atom P3, as a plot projected onto the P1-C2-P5-C6 plane shows clearly. If compound **4** were ionic, P1 would carry the positive charge, which would have to be compensated by a chloride anion positioned much nearer to the phosphonium ion.

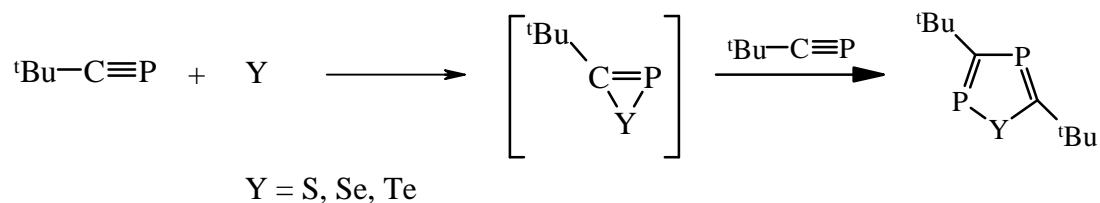
As a result of nmr spectroscopic investigation of the compound, a totally symmetric structure can be detected, in contrast to the structure in the solid state. Both the  $^{31}\text{P}$  and the  $^{13}\text{C}$  nmr spectra can be derived only from a conformation of compound **4** with a symmetric arrangement of the framework atoms, i.e. the compound virtually is a Dewar benzene derivative containing two C=P double bonds in the opposite edges. As a matter of principle, this “fluctuation” of the chlorine atom Cl1, however, is not detectable due to the relatively large time frame of nmr spectroscopy.

In regard to the possible mechanism of formation, only few facts could be observed. Solely, as a result of bond energy data, the cleavage of the comparatively weak arsenic-nitrogen bonds can be postulated in favor of the formation of very strong phosphorus-nitrogen bonds to be the first step before the resulting, highly reactive, phosphalkenes undergo further reactions. The formation of an alkylidene phosphane from 2,2-dimethylpropylidynephosphane and bis(diethylamino)arsane may exemplify the first step according to the following scheme:



The third part of the present work investigates the synthesis and characterization of 2,4-diphospholes substituted with chalcogen atoms in 1-position. The formation of these compounds can be achieved in a simple manner from the reaction of 2,2-dimethylpropylidynephosphane with sulfur, selenium, and tellurium. In a recent publication, *Regitz* mentioned the same results and, further, published the crystal structures of some transition metal complexes of the selenium and tellurium compound.

Very likely, the initial step of the reaction is the formation of a highly reactive chalcogena-phospha-cyclopropene derivative which by addition of another phosphalkyne molecule results in the formation of the according diphosphole.



Reactions of the chalcogens of the third, fourth, and fifth period lead to completely different results concerning the yields. Whereas 2,2-dimethylpropylidynephosphane reacts with selenium completely, the yield of the reaction with tellurium does not exceed 50 percent (with respect to the phosphalkyne).

The result that carbon disulfide forms the thiadiphosphole **5c** with 2,2-dimethylpropylidynephosphane, therefore, seems to be particularly remarkable. During the reaction, a powdery, pale yellow solid forms, which could not yet be identified. Its low solubility in all solvents used so far made it impractical to identify its composition by spectroscopic methods.

If only the valence electrons of the ring atoms are considered, the chalcogena-diphospholes are obviously isoelectronic with cyclopentadiene. Thus, a wide spectrum of reactions known from organic chemistry such as Diels-Alder or Ene reactions are imaginable. Furthermore, the corresponding diphospholides can be assumed to be aromatic, so that coordination chemistry at least as interesting as for the corresponding hydrocarbon itself could be expected. For instance, formation and investigation of metallocenes may be of interest, wherein the chalcogena-diphospholides take over the function of the donor ligands.

## Kapitel 5 Anhang

### 5.1 (E)-1-[Pyridin-dichlorboranyl]-2,2-dimethylpropyliden-P-chlor-l<sup>3</sup>-phosphan 2a

**Tabelle 5.1.1 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung**

Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> der Firma Syntex Cupertino (USA); Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung mit Graphitmonochromator; Wyckoff-Abtastung mit einer Breite von 1,6 ° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 2 ° und 29 ° pro Minute<sup>a)</sup>; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen im Intervall von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten sowie Ermittlung und Verfeinerung der Struktur unter Anwendung statistischer Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL, Version 5.10, der Firma Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin [104]; Atomformfaktoren der neutralen Atome B, C, N, P, Cl nach *Cromer* und *Mann* [312], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [313]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)$

Kristallgestalt	Farblose Quader
ungefähre Abmessungen (mm)	0,3 × 0,3 × 0,4 mm
Meßbereich und -temperatur	2,17 ° < Θ < 29,99 °; -100 ± 3 ° C
gemessener Bereich des reziproken Raums	-1 ≤ h ≤ 12; -12 ≤ k ≤ 12; -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	4776
symmetrieunabhängige und beobachtete Reflexe <sup>b)</sup>	4033 (m) ; 3462
I > 2σ(I)	
Zahl der verfeinerten Parameter	201 (n)
Gütefaktoren wR <sub>2</sub> und R <sub>1</sub> <sup>c)</sup> (alle Daten)	0,0958; 0,0462
Gütefaktoren wR <sub>2</sub> und R <sub>1</sub> <sup>c)</sup> (beobachtete Reflexe)	0,0896; 0,0364
Gütefaktor S <sup>d)</sup>	1,048
Wichtungsschema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0477P) <sup>2</sup> + 0,26P] <sup>-1</sup> mit P = 1/3 (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,491; -0,365 · 10 <sup>-30</sup> e · m <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer.

<sup>b)</sup> Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

<sup>c)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$

<sup>d)</sup> Goodness of Fit:  $S = \sum w|F_o - F_c|^2 / (m - n)$

**Tabelle 5.1.2 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit**

Das Numerierungsschema der Atome ist dem Text zu entnehmen oder in Abb. 2.1.2 dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $10^{-23}$  m<sup>2</sup>] beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot U_{23})]$ ; der äquivalente isotrope  $U_{eq}$ -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x/a·10 <sup>4</sup>	y/b·10 <sup>4</sup>	z/c·10 <sup>4</sup>	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P	541(1)	7958(1)	98(1)	32(1)	36(1)	37(1)	22(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C	295(2)	7647(2)	1813(2)	23(1)	24(1)	18(1)	25(1)	2(1)	2(1)	1(1)
B	1699(2)	8045(2)	3033(2)	22(1)	22(1)	19(1)	26(1)	2(1)	2(1)	4(1)
Cl	2897(1)	8963(1)	-140(1)	43(1)	40(1)	55(1)	32(1)	1(1)	14(1)	7(1)
C1	-1419(2)	6834(2)	2096(2)	28(1)	24(1)	26(1)	30(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C11	-1377(2)	5320(2)	2837(2)	40(1)	37(1)	25(1)	53(1)	-6(1)	0(1)	8(1)
C12	-2481(2)	6356(3)	735(2)	43(1)	34(1)	49(1)	39(1)	-6(1)	-8(1)	-4(1)
C13	-2215(2)	7963(2)	3019(2)	32(1)	24(1)	38(1)	34(1)	6(1)	3(1)	4(1)
Cl1	1114(1)	7963(1)	4936(1)	29(1)	30(1)	33(1)	25(1)	1(1)	1(1)	10(1)
Cl2	3098(1)	6677(1)	2744(1)	34(1)	29(1)	22(1)	54(1)	9(1)	1(1)	3(1)
N1	2629(1)	9824(1)	3031(1)	21(1)	21(1)	20(1)	23(1)	2(1)	2(1)	4(1)
C2	4207(2)	10243(2)	3232(2)	28(1)	22(1)	25(1)	39(1)	4(1)	0(1)	6(1)
C3	4957(2)	11792(2)	3339(2)	34(1)	22(1)	29(1)	49(1)	-2(1)	-2(1)	8(1)
C4	4070(2)	12950(2)	3247(2)	32(1)	33(1)	22(1)	39(1)	-3(1)	0(1)	5(1)
C5	2446(2)	12521(2)	3042(2)	28(1)	30(1)	20(1)	35(1)	4(1)	1(1)	4(1)
C6	1762(2)	10950(2)	2942(2)	24(1)	21(1)	21(1)	30(1)	3(1)	1(1)	4(1)

	x/a·10 <sup>3</sup>	y/b·10 <sup>3</sup>	z/c·10 <sup>3</sup>	$U_{eq}$		x/a·10 <sup>3</sup>	y/b·10 <sup>3</sup>	z/c·10 <sup>3</sup>	$U_{eq}$
H111	-74(3)	550(3)	376(3)	49(7)	H132	-231(3)	891(3)	252(2)	40(6)
H112	-95(3)	466(3)	223(3)	53(7)	H133	-164(2)	830(3)	389(2)	32(5)
H113	-243(3)	482(4)	297(2)	62(8)	H2	476(2)	945(3)	331(2)	33(5)
H121	-356(3)	579(3)	104(3)	55(7)	H3	602(3)	1196(3)	346(2)	41(6)
H122	-209(3)	560(3)	12(3)	52(7)	H4	454(3)	1403(3)	332(2)	44(6)
H123	-262(3)	728(3)	24(3)	42(6)	H5	177(3)	1330(3)	299(2)	36(5)
H131	-331(3)	746(3)	323(3)	46(6)	H6	69(2)	1063(2)	276(2)	27(5)

**5.2 7,7-Bis(diethylamino)-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1l<sup>3</sup>-arsa-3l<sup>3</sup>,5l<sup>3</sup>-diphospha-7-phosphonia-tetracyclo[2.2.0.1.<sup>2,6</sup>0.<sup>3,5</sup>]heptan-dichloro-bis(diethylamino)-arsenat (III) (3)**

**Tabelle 5.2.1 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung**

Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> der Firma Syntex Cupertino (USA); Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung mit Graphitmonochromator; Wyckoff-Abtastung mit einer Breite von 1,6 ° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 2 ° und 29 ° pro Minute<sup>a)</sup>; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten sowie Ermittlung und Verfeinerung der Struktur unter Anwendung statistischer Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL, Version 5.10, der Firma Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin [104]; Atomformfaktoren der neutralen Atome C, N, P, Cl, As nach *Cromer* und *Mann* [312], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [313]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion  $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$

Kristallgestalt	Farblose Quader
ungefähre Abmessungen (mm)	0,3 × 0,2 × 0,3
Meßbereich und –temperatur	1,81 ° < Θ < 26,00 °; –100 ± 3 ° C
gemessener Bereich des reziproken Raums	-6 ≤ h ≤ 14; -13 ≤ k ≤ 14; -20 ≤ l ≤ 20
gemessene Reflexe	8678
symmetrieunabhängige und beobachtete Reflexe <sup>b)</sup>	8249 ( <i>m</i> ); 4384
I > 2σ(I)	
Zahl der verfeinerten Parameter	405 ( <i>n</i> )
Gütefaktoren wR <sub>2</sub> und R <sub>1</sub> <sup>c)</sup> (alle Daten)	0,1645; 0,1197
Gütefaktoren wR <sub>2</sub> und R <sub>1</sub> <sup>c)</sup> (beobachtete Reflexe)	0,1490; 0,0598
Gütefaktor S <sup>d)</sup>	1,015
Wichtungsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0683P)^2]^{-1}$ mit $P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2)$
Maximale und minimale Restelektronendichte	1,194; -1,206 · 10 <sup>-30</sup> e · m <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer.

<sup>b)</sup> Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

<sup>c)</sup>  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$

<sup>d)</sup> Goodness of Fit:  $S = \Sigma w|F_o - F_c|^2 / (m - n)$

**Tabelle 5.2.2 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit**

Das Numerierungsschema der Atome ist dem Text zu entnehmen oder in Abb. 2.2.2 dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $10^{-23}$  m<sup>2</sup>] beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot U_{23})]$ ; der äquivalente isotrope  $U_{eq}$ -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x/a·10 <sup>4</sup>	y/b·10 <sup>4</sup>	z/c·10 <sup>4</sup>	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C11	1793(2)	2620(2)	8202(1)	41(1)	36(1)	48(1)	39(1)	-13(1)	-7(1)	7(1)
C12	5925(2)	3512(2)	6822(1)	54(1)	60(1)	61(1)	51(1)	-38(1)	7(1)	-2(1)
As1	1208(1)	5704(1)	7529(1)	39(1)	37(1)	35(1)	45(1)	-11(1)	-5(1)	-2(1)
As2	4120(1)	2884(1)	7471(1)	35(1)	38(1)	32(1)	34(1)	-10(1)	-6(1)	4(1)
C2	1447(6)	7074(5)	6717(4)	29(2)	44(4)	24(3)	19(3)	-11(3)	-2(3)	2(3)
P3	-203(2)	7391(1)	6374(1)	20(1)	21(1)	26(1)	13(1)	-9(1)	-2(1)	-7(1)
C4	-414(6)	6085(5)	7067(4)	30(2)	28(4)	23(3)	35(4)	-1(3)	-5(3)	-3(3)
P5	-1243(2)	7495(1)	7668(1)	25(1)	26(1)	24(1)	24(1)	-6(1)	-6(1)	1(1)
C6	199(6)	7262(5)	8197(4)	26(1)	24(4)	24(3)	27(4)	-2(3)	-5(3)	0(3)
P7	1178(2)	8090(1)	7597(1)	24(1)	27(1)	25(1)	19(1)	-8(1)	-2(1)	1(1)
N71	437(5)	9510(4)	7444(3)	29(1)	39(4)	25(3)	24(3)	-11(3)	-5(3)	4(2)
C711	-848(6)	10189(5)	7840(4)	36(2)	33(4)	33(4)	40(4)	-6(3)	-10(3)	3(3)
C712	-896(8)	11213(6)	8396(5)	62(3)	59(6)	37(4)	78(6)	-13(4)	25(5)	-22(4)
C713	1041(7)	10219(6)	6833(4)	38(2)	51(5)	31(3)	32(4)	-15(3)	0(4)	2(3)
C714	321(8)	10723(6)	6134(4)	62(3)	102(8)	45(4)	34(5)	-14(5)	-15(5)	11(4)
N72	2495(5)	8033(4)	7946(3)	27(1)	21(3)	25(3)	34(3)	-6(2)	-5(2)	-2(2)
C721	2673(6)	9107(6)	8306(4)	34(2)	33(4)	36(4)	39(4)	-17(3)	-8(3)	-5(3)
C722	2689(7)	9061(7)	9226(4)	51(2)	62(6)	65(5)	32(4)	-25(4)	-13(4)	-11(4)
C723	3444(6)	6862(6)	8106(4)	36(2)	30(4)	40(4)	39(4)	-6(3)	-10(3)	-6(3)
C724	4804(6)	6856(6)	7916(5)	45(2)	17(4)	56(5)	62(5)	-11(4)	-2(4)	-13(4)
N8	4949(5)	2154(5)	8329(3)	35(1)	32(3)	42(3)	36(3)	-17(3)	-10(3)	4(3)
C81	5219(8)	2941(7)	8889(5)	56(2)	66(6)	66(5)	47(5)	-32(5)	-13(4)	-8(4)
C82	4141(9)	3593(9)	9525(6)	88(3)	68(7)	89(7)	102(8)	-19(6)	6(6)	-51(6)
C83	4676(6)	1094(6)	8721(4)	38(2)	37(4)	44(4)	31(4)	-6(4)	-12(3)	5(3)
C84	5821(7)	117(6)	8933(4)	50(2)	51(5)	52(5)	37(4)	4(4)	-16(4)	-3(4)
N9	4460(5)	1528(5)	6858(3)	34(1)	27(3)	43(3)	31(3)	-9(3)	-7(3)	1(3)
C91	3622(7)	1629(7)	6237(5)	53(2)	44(5)	66(5)	46(5)	-9(4)	-18(4)	-2(4)
C92	4020(9)	2138(8)	5420(5)	74(3)	74(7)	91(7)	44(5)	-7(6)	-9(5)	1(5)
C93	5746(7)	744(6)	6638(4)	42(2)	36(5)	43(4)	41(4)	-3(4)	-5(4)	-1(3)
C94	5861(8)	-578(7)	6621(5)	62(2)	59(6)	51(5)	70(6)	-5(4)	-18(5)	-8(4)
C21	2483(7)	6787(6)	5939(4)	37(2)	42(5)	41(4)	28(4)	-17(4)	4(3)	-6(3)
C211	3802(7)	6580(8)	6129(5)	56(2)	34(5)	84(6)	42(5)	-14(4)	12(4)	-12(4)
C212	2204(8)	7815(7)	5304(4)	57(2)	73(6)	66(5)	26(4)	-23(5)	8(4)	4(4)
C213	2469(8)	5623(6)	5540(5)	55(2)	66(6)	53(5)	41(5)	-20(4)	21(4)	-25(4)
C41	-1059(6)	5178(5)	6850(4)	33(2)	35(4)	31(3)	38(4)	-15(3)	-17(3)	1(3)
C411	-2177(6)	5872(6)	6417(4)	40(2)	30(4)	38(4)	56(5)	-12(3)	-15(4)	0(3)
C412	-1535(7)	4622(6)	7654(4)	45(2)	49(5)	38(4)	56(5)	-18(4)	-25(4)	10(3)
C413	-141(7)	4200(6)	6285(5)	54(2)	50(5)	40(4)	76(6)	-13(4)	-23(5)	-15(4)
C61	-79(6)	7137(5)	9164(4)	30(2)	28(4)	34(3)	25(4)	-7(3)	-2(3)	6(3)
C611	1098(6)	6644(6)	9574(4)	37(2)	40(5)	45(4)	32(4)	-18(4)	-15(3)	12(3)
C612	-884(7)	8343(6)	9568(4)	46(2)	51(5)	53(4)	27(4)	-9(4)	0(4)	-3(3)
C613	-840(7)	6249(6)	9346(4)	43(2)	42(5)	59(5)	33(4)	-24(4)	-7(4)	18(3)

	$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	$U_{eq}$		$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	$U_{eq}$
H2111	438	641	563	84	H7141	82	1105	573	93
H2112	401	592	649	84	H7142	-43	1134	634	93
H2113	384	728	638	84	H7143	12	1010	589	93
H2121	280	760	482	85	H7211	201	981	819	41
H2122	225	853	553	85	H7212	345	920	804	41
H2123	139	795	517	85	H7221	287	975	939	76
H2131	308	544	506	83	H7222	332	835	936	76
H2132	166	573	540	83	H7223	189	906	950	76
H2133	266	498	592	83	H7231	334	625	778	44
H4111	-188	615	590	60	H7232	328	666	868	44
H4112	-270	654	675	60	H7241	535	605	790	68
H4113	-265	536	634	60	H7242	498	729	834	68
H4121	-196	409	753	67	H7243	493	723	740	68
H4122	-209	524	801	67	H811	551	353	857	67
H4123	-84	418	792	67	H812	589	247	917	67
H4131	19	456	581	80	H821	441	409	985	132
H4132	-56	368	612	80	H822	386	303	987	132
H4133	53	375	657	80	H823	347	408	926	132
H6111	87	656	1015	56	H831	428	77	836	46
H6112	158	718	949	56	H832	409	134	922	46
H6113	158	588	934	56	H841	557	-49	924	75
H6121	-104	824	1015	69	H842	627	45	925	75
H6122	-166	861	936	69	H843	635	-22	844	75
H6123	-45	892	945	69	H911	280	213	646	63
H6131	-104	617	993	65	H912	357	85	614	63
H6132	-36	549	911	65	H921	345	214	505	111
H6133	-159	654	911	65	H922	484	166	520	111
H7111	-121	964	816	43	H923	402	294	550	111
H7112	-136	1051	742	43	H931	625	87	703	51
H7121	-168	1146	874	93	H932	608	97	611	51
H7122	-80	1187	807	93	H941	671	-104	646	93
H7123	-24	1095	872	93	H942	537	-71	624	93
H7131	186	971	661	46	H943	558	-82	716	93
H7132	114	1087	712	46					

### 5.3 1-Diethylamino-2,4,6-tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphospha-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1-ium-chlorid (4)

**Tabelle 5.3.1 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung**

Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> der Firma Syntex Cupertino (USA); Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung mit Graphitmonochromator; Wyckoff-Abtastung mit einer Breite von 1,6 ° und einer variablen Geschwindigkeit zwischen 2 ° und 29 ° pro Minute<sup>a)</sup>; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten sowie Ermittlung und Verfeinerung der Struktur unter Anwendung statistischer Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL, Version 5.10, der Firma Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin [104]; Atomformfaktoren der neutralen Atome C, N, P, sowie Cl nach *Cromer* und *Mann* [312], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [313]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion  $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$

Kristallgestalt	tiefrote Quader
ungefähre Abmessungen (mm)	0,3 × 0,5 × 0,3
Meßbereich und -temperatur	1,61 ° < Θ < 27,03 °; -100 ± 3 ° C
gemessener Bereich des reziproken Raums	-1 ≤ h ≤ 10; -19 ≤ k ≤ 19; -21 ≤ l ≤ 21
gemessene Reflexe	10760
Symmetrieunabhängige und beobachtete Reflexe <sup>b)</sup>	9488 ( <i>m</i> ) ; 6251
I > 2σ(I)	
Zahl der verfeinerten Parameter	707 ( <i>n</i> )
Gütefaktoren wR <sub>2</sub> und R <sub>1</sub> <sup>c)</sup> (alle Daten)	0,1563; 0,0972
Gütefaktoren wR <sub>2</sub> und R <sub>1</sub> <sup>c)</sup> (beobachtete Reflexe)	0,1303; 0,0584
Gütefaktor S <sup>d)</sup>	0,974
Wichtungsschema	w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0557P) <sup>2</sup> + 1,8708P] <sup>-1</sup> mit P = 1/3 (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,279; -0,332 · 10 <sup>-30</sup> e · m <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer.

<sup>b)</sup> Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

<sup>c)</sup>  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$

<sup>d)</sup> Goodness of Fit:  $S = \Sigma w|F_o - F_c|^2 / (m - n)$



**Tabelle 5.3.2 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit**

Das Numerierungsschema der Atome ist dem Text zu entnehmen oder in Abb. 2.2.10 dargestellt. Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $10^{-23}$  m<sup>2</sup>] beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot U_{23})]$ ; der äquivalente isotrope  $U_{eq}$ -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x/a·10 <sup>4</sup>	y/b·10 <sup>4</sup>	z/c·10 <sup>4</sup>	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C11	2114(2)	14244(1)	8538(1)	168(1)	153(1)	195(2)	104(1)	-103(1)	2(1)	3(1)
P1	-682(1)	12315(1)	6988(1)	57(1)	56(1)	61(1)	51(1)	-3(1)	7(1)	20(1)
C2	-185(4)	13258(2)	6659(2)	78(1)	99(3)	70(2)	66(2)	-11(2)	21(2)	23(2)
P3	-184(2)	14050(1)	7588(1)	108(1)	160(1)	66(1)	94(1)	-28(1)	55(1)	10(1)
C4	-884(4)	13065(2)	7963(2)	70(1)	83(2)	66(2)	59(2)	-8(2)	17(2)	17(2)
P5	540(1)	12555(1)	8520(1)	97(1)	72(1)	158(1)	54(1)	2(1)	2(1)	28(1)
C6	602(3)	11836(3)	7585(2)	74(1)	56(2)	111(3)	62(2)	8(2)	11(2)	40(2)
N1	-1898(3)	11551(2)	6329(2)	66(1)	65(2)	69(2)	60(2)	-7(1)	1(1)	21(1)
C21	425(6)	13422(3)	5929(3)	102(2)	150(4)	83(3)	81(3)	-15(3)	46(3)	30(2)
C211	-300(11)	14147(5)	5624(5)	233(5)	479(16)	141(6)	185(7)	122(8)	190(9)	123(6)
C212	201(6)	12577(3)	5210(3)	105(2)	134(4)	113(4)	80(3)	4(3)	46(3)	36(3)
C213	2011(7)	13727(6)	6228(4)	228(5)	214(8)	314(11)	104(4)	-166(8)	71(5)	0(5)
C41	-2220(4)	13198(2)	8341(2)	78(1)	94(3)	70(2)	80(2)	12(2)	34(2)	28(2)
C411	-2869(4)	12288(3)	8424(3)	88(1)	83(3)	87(3)	112(3)	19(2)	45(2)	44(2)
C412	-3326(5)	13577(3)	7796(3)	102(2)	124(4)	86(3)	116(4)	43(3)	42(3)	40(3)
C413	-1768(6)	13879(3)	9211(3)	109(2)	150(5)	94(3)	87(3)	11(3)	54(3)	15(2)
C61	1703(4)	11197(4)	7403(3)	100(2)	63(3)	172(5)	96(3)	47(3)	27(2)	73(3)
C611	1337(11)	10302(7)	7657(8)	137(4)	111(8)	156(9)	213(13)	73(7)	78(8)	127(10)
C612	1801(13)	10942(9)	6515(6)	112(4)	94(7)	161(10)	112(8)	65(7)	46(6)	58(7)
C613	3166(8)	11627(9)	7924(8)	144(4)	61(5)	221(14)	145(10)	20(7)	1(5)	54(9)
C611'	1200(20)	10424(17)	6693(11)	212(15)	240(30)	310(40)	119(16)	210(30)	52(16)	32(19)
C612'	2890(20)	11840(20)	7160(20)	252(18)	114(15)	430(50)	370(40)	120(20)	130(20)	300(40)
C613'	2380(20)	11045(15)	8186(9)	149(7)	131(15)	220(20)	135(14)	105(15)	29(12)	87(15)
C11	-2172(5)	10616(2)	6418(2)	82(1)	89(3)	63(2)	88(3)	-11(2)	20(2)	13(2)
C12	-2188(6)	9889(3)	5613(3)	127(2)	147(5)	86(3)	125(4)	-28(3)	47(4)	-16(3)
C13	-2961(4)	11805(3)	5710(3)	96(1)	79(3)	129(4)	72(2)	-7(3)	-12(2)	40(2)
C14	-4486(4)	11571(4)	5787(3)	127(2)	65(3)	187(6)	117(4)	-6(3)	-18(3)	50(4)
C11A	4546(6)	8973(5)	6532(4)	110(2)	130(3)	116(4)	83(2)	24(2)	-10(2)	44(3)
P1A	5520(4)	7498(3)	8064(3)	75(2)	66(3)	80(3)	77(3)	14(2)	22(2)	12(2)
C2A	6526(8)	8528(5)	8203(4)	54(2)	44(4)	61(4)	57(4)	11(3)	10(3)	14(3)
P3A	6576(5)	8384(3)	7159(3)	95(2)	97(4)	106(4)	82(3)	5(3)	23(3)	22(3)
C4A	5585(7)	7201(5)	6959(4)	67(3)	64(6)	77(5)	56(4)	4(4)	14(4)	7(3)
P5A	3614(2)	7124(2)	6685(1)	89(1)	55(1)	120(2)	75(1)	7(1)	-6(1)	8(1)
C6A	3635(5)	7329(4)	7720(3)	71(2)	47(3)	73(4)	84(4)	3(3)	18(3)	3(3)
N1A	6064(6)	6907(5)	8713(5)	56(4)	58(7)	50(6)	47(6)	-10(4)	8(5)	0(4)
C21A	6909(7)	9418(4)	8887(4)	63(2)	71(5)	55(4)	64(4)	5(3)	25(4)	13(3)
C211A	6980(16)	9251(8)	9735(6)	112(6)	199(15)	55(6)	61(6)	17(7)	14(7)	-11(4)
C212A	5825(7)	10067(4)	8768(4)	84(2)	81(4)	60(4)	100(5)	11(3)	9(4)	6(3)
C213A	8335(7)	9875(5)	8830(5)	92(2)	75(5)	79(5)	99(5)	-12(4)	15(4)	-8(4)
C41A	6244(8)	6405(6)	6467(4)	78(3)	70(6)	102(7)	49(4)	-3(4)	23(4)	-5(4)
C411A	5656(9)	5499(5)	6576(7)	86(3)	77(6)	81(5)	82(5)	10(5)	18(5)	-13(4)
C412A	7862(6)	6542(6)	6766(5)	93(2)	69(4)	102(6)	88(5)	10(4)	27(4)	-15(4)
C413A	5954(10)	6399(7)	5542(4)	111(3)	125(8)	141(9)	52(4)	7(6)	20(5)	-1(4)
C61A	2365(7)	7508(7)	8117(5)	90(8)	51(12)	88(11)	117(14)	-7(7)	43(9)	-10(8)
C611A	2771(11)	7807(10)	9073(5)	204(7)	120(9)	340(20)	140(10)	74(11)	82(8)	-7(11)
C612A	1243(11)	6718(8)	7823(9)	226(10)	108(9)	179(12)	330(20)	-70(9)	140(12)	-90(13)
C613A	1758(15)	8307(9)	7850(10)	233(9)	226(16)	219(16)	360(30)	164(14)	191(18)	126(17)
C11A	5176(7)	6142(4)	8826(4)	78(2)	92(5)	62(4)	78(4)	-3(3)	25(3)	16(3)
C12A	5140(20)	6225(9)	9739(8)	116(6)	159(13)	92(8)	102(8)	-17(9)	49(7)	32(7)
C13A	7570(6)	7070(4)	9148(4)	68(2)	64(4)	69(4)	63(3)	5(3)	-1(3)	17(3)
C14A	8294(14)	6210(9)	9016(9)	98(5)	99(7)	84(9)	109(9)	33(7)	8(6)	24(7)

Tabelle 5.3.2 (Fortsetzung)

	$x/a \cdot 10^4$	$y/b \cdot 10^4$	$z/c \cdot 10^4$	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C11B	4582(5)	9153(6)	6669(6)	69(1)	54(2)	77(2)	86(3)	12(1)	12(2)	37(2)
P1B	5563(3)	7508(2)	8081(2)	28(1)	26(2)	27(2)	27(2)	-3(2)	7(2)	3(2)
C2B	6002(13)	7303(5)	7119(5)	56(3)	53(7)	63(6)	56(6)	5(5)	21(5)	16(5)
P3B	6528(4)	8429(3)	7167(2)	37(1)	41(2)	44(2)	29(2)	1(2)	11(2)	14(2)
C4B	6253(8)	8713(5)	8282(5)	43(3)	39(6)	42(5)	56(6)	13(4)	11(4)	23(4)
P5B	4455(2)	9010(1)	8393(2)	62(1)	52(1)	53(1)	78(2)	10(1)	13(1)	13(1)
C6B	3930(6)	7888(4)	8265(5)	58(2)	57(5)	64(5)	55(5)	15(4)	13(4)	18(4)
N1B	6155(11)	6865(9)	8680(7)	60(7)	72(12)	60(10)	66(12)	29(8)	29(9)	31(8)
C21B	5762(12)	6480(6)	6364(6)	66(4)	70(8)	58(6)	58(6)	5(5)	8(5)	-2(5)
C211B	7175(13)	6239(8)	6181(8)	121(5)	148(14)	102(9)	103(10)	-9(9)	72(11)	-13(8)
C212B	4968(12)	5646(7)	6500(9)	82(4)	87(10)	54(6)	87(8)	-11(6)	16(8)	-6(5)
C213B	4908(18)	6732(8)	5626(7)	141(7)	207(19)	98(9)	73(8)	38(11)	-51(10)	-8(7)
C41B	7513(8)	9291(5)	8963(5)	57(3)	62(8)	41(5)	62(6)	-2(5)	22(5)	-1(4)
C411B	8915(6)	8955(4)	8843(6)	71(2)	45(5)	77(6)	80(6)	-5(4)	1(4)	12(5)
C412B	7575(7)	10287(4)	8909(6)	75(3)	93(8)	47(5)	78(6)	-2(5)	17(6)	9(4)
C413B	7274(17)	9289(11)	9837(7)	65(4)	68(7)	74(10)	48(6)	-19(6)	11(5)	16(6)
C61B	2402(8)	7443(8)	8091(7)	82(11)	53(18)	68(13)	130(20)	16(12)	13(14)	36(13)
C611B	2310(12)	6485(6)	8238(9)	112(5)	72(8)	82(7)	184(14)	-21(6)	35(9)	42(8)
C612B	1528(13)	8018(8)	8575(11)	145(7)	85(9)	91(9)	240(20)	-6(7)	89(11)	-27(10)
C613B	1775(13)	7315(10)	7161(7)	133(5)	79(8)	168(14)	124(11)	-28(9)	-25(8)	34(10)
C11B	7321(8)	6325(6)	8498(5)	64(2)	71(6)	64(5)	59(5)	21(4)	14(4)	18(4)
C12B	8581(14)	6484(13)	9218(9)	73(5)	96(10)	81(10)	58(7)	33(8)	30(7)	29(7)
C13B	5725(9)	6860(5)	9475(5)	61(2)	68(5)	58(5)	65(5)	14(4)	25(4)	25(4)
C14B	5270(20)	5913(9)	9546(11)	80(5)	76(8)	83(11)	103(11)	18(7)	27(8)	54(10)

	$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	$U_{eq}$		$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	$U_{eq}$
H111	-308	1054	658	99	H2122A	34	693	771	339
H112	-145	1053	686	99	H2123A	125	640	825	339
H121	-230	930	571	191	H2131A	240	886	811	350
H122	-131	998	543	191	H2132A	87	837	801	350
H123	-296	993	519	191	H2133A	163	819	725	350
H131	-286	1149	515	115	H4111A	612	502	629	129
H132	-277	1246	578	115	H4112A	466	538	635	129
H141	-511	1181	541	191	H4113A	582	553	716	129
H142	-458	1183	635	191	H4121A	824	602	648	139
H143	-473	1092	565	191	H4122A	809	661	736	139
H2111	47	997	730	205	H4123A	827	708	665	139
H2112	123	1045	823	205	H4131A	638	592	523	167
H2113	209	994	760	205	H4132A	635	698	549	167
H2121	314	1176	851	216	H4133A	495	630	533	167
H2122	345	1218	779	216	H6111A	610	892	975	167
H2123	384	1121	781	216	H6112A	715	983	1015	167
H2131	91	1061	618	168	H6113A	774	891	985	167
H2132	254	1057	644	168	H6121A	491	978	878	126
H2133	201	1148	634	168	H6122A	581	1021	824	126
H2111'	264	1181	658	379	H6123A	608	1062	921	126
H2112'	379	1165	729	379	H6131A	859	1044	926	137
H2113'	292	1246	748	379	H6132A	827	999	829	137
H2121'	67	996	686	318	H6133A	904	948	891	137
H2122'	198	1019	648	318	H111B	765	647	803	76
H2123'	59	1061	627	318	H112B	694	568	833	76
H2131'	167	1082	845	223	H121B	933	618	902	110
H2132'	289	1161	855	223	H122B	831	625	965	110
H2133'	302	106	808	223	H123B	890	713	943	110
H4111	-318	1187	788	131	H131B	495	722	953	73
H4112	-366	1238	869	131	H132B	651	715	993	73
H4113	-217	1204	875	131	H141B	499	596	1007	121
H4121	-359	1316	725	154	H142B	604	556	952	121
H4122	-293	1416	776	154	H143B	448	562	910	121
H4123	-415	1364	804	154	H2111B	252	654	883	168
H4131	-259	1403	943	163	H2112B	298	615	798	168
H4132	-125	1442	917	163	H2113B	137	617	800	168
H4133	-118	1361	958	163	H2121B	176	801	915	218
H6111	-130	1395	545	350	H2122B	55	779	835	218
H6112	7	1426	516	350	H2123B	171	863	854	218
H6113	-13	1470	607	350	H2131B	90	691	700	199
H6121	-80	1239	499	157	H2132B	243	706	683	199
H6122	61	1210	540	157	H2133B	161	790	707	199
H6123	65	1270	478	157	H4111B	967	933	928	106
H6131	241	1334	655	343	H4112B	908	899	831	106
H6132	217	1435	657	343	H4113B	888	833	887	106
H6133	245	1369	575	343	H4121B	675	1053	906	112
H111A	763	732	974	81	H4122B	761	1031	835	112
H112A	808	752	895	81	H4123B	841	1064	929	112
H121A	929	637	925	147	H4131B	637	947	990	98
H122A	815	592	843	147	H4132B	800	971	1025	98
H123A	790	580	929	147	H4133B	730	869	991	98
H131A	553	558	860	93	H6111B	771	676	611	181
H132A	422	611	852	93	H6112B	703	575	568	181
H141A	445	575	978	174	H6113B	768	605	664	181
H142A	488	681	998	174	H6121B	536	558	704	123
H143A	605	617	1003	174	H6122B	506	511	608	123
H2111A	372	812	924	306	H6123B	399	572	646	123
H2112A	271	728	929	306	H6131B	544	723	551	211
H2113A	214	821	929	306	H6132B	403	691	576	211
H2121A	141	632	732	339	H6133B	472	622	515	211

## Literaturverzeichnis

- [1] a) T.M. Lowry, *Trans. Farad. Soc.*, 1923, **83**, 285; b) T.M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 822
- [2] K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2140
- [3] a) R.S. Mullikan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4493; b) R.S. Mullikan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 884
- [4] B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, **11**, 249
- [5] L.D. Pettit, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1971, **25**
- [6] J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, New York 1972, S. 132
- [7] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Auflage, de Gruyter, Berlin 1976, S. 511
- [8] H. Albers, *Angew. Chem.*, 1950, **62**, 451
- [9] A.W. v. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1871, **4**, 430
- [10] T.E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1769
- [11] T.A. Cooper, H.W. Kroto, J.F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 333
- [12] B. Pellerin, J.M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrié, *Tetrahedr. Lett.*, 1986, **27**, 5723
- [13] E.P.O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **338**, 329
- [14] M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon, N.P.C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **42**, 460
- [15] M. Hermesdorf, M. Birkel, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur Silicon Related Elem.*, 1989, **46**, 31
- [16] J.C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac, J.M. Denis, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 191
- [17] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedr. Lett.*, 1981, **22**, 2159
- [18] G. David, E. Niecke, M. Nieger, J. Radseck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2191
- [19] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.*, 1981, **36b**, 16
- [20] A.R. Barron, A.H. Cowley, S.W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 980
- [21] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis*, 1986, 31

- [22] W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **306**, 39
- [23] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976; S. 123
- [24] E.A. Ishmaeva, I.I. Patsanovskij, Yu.Z. Stepanova, G. Becker, R. Knebl, U. Beber, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1986, **288**, 160
- [25] A.L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Bd. 1, El Cerrito, San Francisco 1963
- [26] H. Grimm, *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.*, 1925, **31**, 474
- [27] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985; S. 149
- [28] R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 1982, **94**, 725
- [29] B. Geißler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis*, 1994, 1337
- [30] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträßer, M. Slany, J. Durkin, P.B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J.F. Nixon, P.v.R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 485
- [31] B. Breit, M. Regitz, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 489
- [32] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, P. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2411
- [33] M. Regitz, T. Wettling, B. Breit, M. Birkel, B. Geißler, U. Bergsträßer, S. Barth, P. Binger, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 1993, **76**, 1
- [34] J.F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 320
- [35] J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 1327
- [36] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C.G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1989 **101**, 1035
- [37] T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1992 **104**, 761
- [38] A. Mack, B. Breit, T. Wettling, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1997 **109**, 1396
- [39] M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergsträßer, *Modern Acetylene Chemistry*, P.J. Stang, F. Diederich, (Hrsgg.); VCH, Weinheim 1995, S. 173
- [40] D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 929

- [41] R. Bartsch, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **375**, C31
- [42] V. Caliman, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, M. Hofmann, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 2284
- [43] C.-H. Lee, S. Liang, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 611
- [44] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 1541
- [45] L.N. Markovskij, V.D. Romanenko, *Tetrahedron*, 1989, **45**, 6019
- [46] M. Regitz, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 191
- [47] J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 1327
- [48] J.F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **145**, 201
- [49] A.S. Ionkin, S.N. Ignat'eva, B.A. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1990, 1452
- [50] F. Meyer, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.*, 1994, **127**, 93
- [51] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 1043
- [52] J. Dautel, Dissertation, Univ. Stuttgart 1992
- [53] K. Laali, B. Geißler, M. Regitz, J.J. Houser, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 6362
- [54] B. Breit, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1992
- [55] J.B. Koster, G.J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis*, 1971, 139
- [56] B. Breit, A. Hoffmann, U. Bergsträßer, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 1541
- [57] A. Hoffmann, A. Mack, R. Goddard, P. Binger, M. Regitz, *Eur. J. Chem.*, 1998, 1597
- [58] G. Becker, J. Dautel, R. Knebl, R. Löw, R. Ruf, J. Schüler, *Advances in Boron Chemistry*, W. Siebert, (Hrsg.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997, S. 248
- [59] E. Hess, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1989
- [60] R. Löw, Dissertation, Univ. Stuttgart 2000
- [61] R. Knebl, Dissertation, Stuttgart 1988
- [62] K.A. Fangers, H.H. Hogeveen, R.F. Kingsma, *Tetrahedr. Lett.*, 1983, **24**, 643
- [63] R. Breslow, L.A. Duering, *Tetrahedr. Lett.*, 1984, **25**, 1345
- [64] G. Becker, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1976, **423**, 242
- [65] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 1981, **93**, 771

- [66] K. Merz, Dissertation, Univ. Stuttgart, 1995
- [67] R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, **534**, 100
- [68] G. Becker, O. Mundt, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1978, **443**, 53
- [69] V.D. Romanenko, A.V. Ruban, A.N.Chernega, M.I. Povolotskij, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, L.N. Markovskij, *J. Gen. Chem. USSR*, 1990, **60**, 1528
- [70] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur*, 1987, **30**, 515
- [71] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1984, **517**, 89
- [72] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.*, 1988, **121**, 655
- [73] R. Appel, M. Immenkeppel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1987, **553**, 7
- [74] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, 1983, 1653
- [75] A.A. Prishchenko, A.V. Gromov, Yu.N. Luzikov, A.A. Borisenko, E.I. Lazhko, K. Klaus, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR*, 1984, **54**, 1354
- [76] R.J. Thoma, C.A. Prieto, R.H. Neilson, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 784
- [77] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Tetrahedr. Lett.*, 1985, **26**, 3551
- [78] R. Appel, C. Casser, *Tetrahedr. Lett.*, 1984, **25**, 4109
- [79] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 1990, **49/50**, 281
- [80] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 905
- [81] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedr. Lett.*, 1985, **26**, 1727
- [82] B. Pellerin, J.-M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrie, *Tetrahedr. Lett.*, 1986, **27**, 5723
- [83] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur*, 1983, **14**, 267
- [84] H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.*, 1982, **11**, 462
- [85] V.D. Romanenko, L.S. Kachkovskaya, M.I. Povolotskij, A.N. Chernega, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, L.N. Markovskij, *J. Gen. Chem. USSR*, 1988, **58**, 849
- [86] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 2317
- [87] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1981, **473**, 7
- [88] S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.*, 1991, **124**, 2677
- [89] G. Heckmann, F. Rosche, F.Weller, E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, 1996, **115**, 3
- [90] G. Heckmann, G. Becker, H. Kraft, *Magn. Res. Chem.*, 1999, **37**, 667
- [91] G. Becker, G. Heckmann, R. Ruf, *Z. Naturforsch. B*, in Vorbereitung
- [92] M. Gombler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6616

- [93] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 1049
- [94] C.D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1162
- [95] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **11**, 399
- [96] L.W. Hall, J.D. Odom, P.D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4527
- [97] F.C. Nahm, E.F. Rothgery, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **35**, 9
- [98] M. Rackl, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Univ. München 1998
- [99] N.F.M. Henry, K. Lonsdale (Hrsgg.), *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I: Symmetry Groups*, Kynoch Press, 3. Aufl., Birmingham (UK) 1976, S. 74 f.
- [100] A.I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, 1. Aufl., New York 1961
- [101] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin 1988, S. 278
- [102] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441
- [103] J.A. Ibers, W.C. Hamilton (Hrsgg.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, Kynoch Press, Birmingham (UK) 1974, S. 74
- [104] Programmpaket SHELXTL, Version 5.10, Firma Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin
- [105] L.N. Markovskij, V.D. Romanenko, *J. Gen. Chem. USSR*, 1986, **56**, 2433
- [106] R. Appel in: M. Regitz, O. Scheerer (Hrsgg.), *Multiple Bonds in Low Coordination Phosphorus Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart 1990, S. 160
- [107] J. Schüler, unveröffentlichte Mitteilung
- [108] J.W. George in: F.A. Cotton (Hrsg.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. II, Interscience Publishers, New York 1960, S. 33
- [109] R.C. Weast (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69. Aufl., CRC Press, Boca Raton 1988, S. F167
- [110] S. Konaka, Y. Marata, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem Soc. Jpn.*, 1966, **39**, 1134
- [111] A.G. Gershikov, V.P. Spiridonov, E.Z. Zasorin, *J. Mol. Struct.*, 1983, **99**, 1
- [112] M.J.S. Dewar, C. Jie, E.G. Zoebisch, *Organometallics*, 1988, **7**, 513
- [113] V. Branchadell, A. Oliva, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1991, **236**, 75
- [114] V. Jonas, G. Frenking, M.T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8741
- [115] B. Beagley, A.R. Medwid, *J. Mol. Struct.*, 1977, **38**, 229
- [116] E. Frankland, *Liebigs Ann.*, 1862, **124**, 129



- [117] H.C. Brown, H. Bartholomay Jr., M.D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 435
- [118] H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 378
- [119] H.K. Zimmermann, *Adv. Chem. Ser.*, 1963, **42**, 23
- [120] F. Santiesteban, M.A. Campos, H. Morales, R. Contreras, *Polyhedron*, 1984, **3**, 589
- [121] H. Höpfl, M. Galván, N. Farfán, R. Santillan, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1998, **427**, 1
- [122] H. Höpfl, N. Farfán, D. Castillo, R. Santillan, R. Contreras, F. Martínez-Martínez, M. Galván, R. Alvarez, L. Fernández, S. Halut, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **544**, 175
- [123] A. Haaland, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1017
- [124] S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1569
- [125] M.A. Dvorak, R.S. Ford, R.D. Suenram, F.J. Lovas, K.R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 108
- [126] H.B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2321
- [127] H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5065
- [128] P. Murray-Rust, H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 921
- [129] H.P. Bürgi, J.D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**, 153
- [130] S. Toyota, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1992, **65**, 1832
- [131] H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **581**, 129
- [132] I. Padilla-Martínez, M. Rosales-Hoz, H. Tlahuext, C. Camacho-Camacho, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 441
- [133] L.G. Vorontsova, O.S. Chizhov, V.N. Smirnov, B.M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1981, 595
- [134] P. Helminger, F.C. De Lucia, W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.*, 1971, **39**, 94
- [135] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem Phys.*, 1981, **75**, 1517
- [136] W. Pyckhout, N. Horemans, C. van Alsenoy, H.J. Geise, D.W.H. Rankin, *J. Mol. Struct.*, 1987, **156**, 315
- [137] R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.*, 1966, **78**, 413
- [138] P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 208
- [139] R. Appel, G. Maier, H.P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.*, 1981, **93**, 215
- [140] K.K. Laali, W. Fiedler, M. Regitz, *Chem. Commun.*, 1997, 1641

- [141] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S. 387
- [142] D. Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur in der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1982, S. 70
- [143] a) A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264; b) J. Hintze, H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **84**, 540
- [144] D.R. Lide, H.P.R. Frederikse (Hrsgg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Aufl., CRC Press, Boca Raton 1996, S. 9-51
- [145] M. Veith, W. Frank, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 81
- [146] B. Colbran, C.E. Housecroft, B.F.G. Johnson, J. Lewis, S.M. Owen, P.R. Raithby, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1759
- [147] R. Appel in: *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, M. Regitz, O. Scherer (Hrsgg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990, S. 193
- [148] P.B. Hitchcock, J.A. Johnson, J.F. Nixon, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 86
- [149] H.D. Springall, L.O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 996
- [150] G. Baum, A. Greiling, W. Massa, B.C. Hui, J. Lorberth, *Z. Naturforsch.*, 1989, **44b**, 560
- [151] J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 1590
- [152] D. Mootz, W. Look, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1968, **356**, 244
- [153] J.C. Pazik, C. George, *Organometallics*, 1989, **8**, 482
- [154] K.T. Higa, C. George, *Organometallics*, 1990, **9**, 275
- [155] R. Bohra, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 2011
- [156] R.A. Jones, B.R. Whittlesey, *Organometallics*, 1984, **3**, 469
- [157] A.M. Arif, B.L. Benac, A.H. Cowley, R. Geerts, R.A. Jones, K.B. Kidd, J.M. Power, S.T. Schwaab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1543
- [158] A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn, J.M. Power, W.W. duMont, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1317
- [159] R.J. Gillespie, R.S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 1957, **11**, 339
- [160] R.J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn, and Bacon, Boston 1991
- [161] T. Kimura, T. Sakurai, *J. Solid State Chem.*, 1980, **34**, 369

- [162] K. Prassides, P. Day, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3366
- [163] K. Prassides, P. Day, A.K. Cheetham, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 545
- [164] A.R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1528
- [165] P. Pykkö, J.P. Descaux, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 276
- [166] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976; S. 133
- [167] R.J. Gillespie, E.A. Robinson, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1960
- [168] A.R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 309
- [169] a) R.M. Gavin, L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 2460; b) S.W. Peterson, J.H. Holloway, J. M. Williams, *Science*, 1971, **173**, 128
- [170] W. Petzold, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1933, **214**, 355
- [171] W. Petzold, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1933, **214**, 365
- [172] W. Petzold, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1933, **215**, 92
- [173] I.D. Brown, *J. Solid State Chem.*, 1974, **11**, 214
- [174] W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, J. Kaub, *Z. Naturforsch.*, 1988, **43b**, 789
- [175] J.Kaub, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, 1984, **39b**, 1252
- [176] W.S.Sheldrick, C.Horn, *Z. Naturforsch.*, 1989, **44b**, 405
- [177] A.T. Mohammed, U. Müller, *Acta Crystallogr.*, 1985, **C41**, 329
- [178] S. Pohl, W. Saak, D. Haase, *Z. Naturforsch.*, 1987, **42b**, 1493
- [179] W.S. Sheldrick, J. Kiefer, *Z. Naturforsch.*, 1992, **47b**, 1079
- [180] A. Kallel, J.W. Bats, *Acta Crystallogr.*, 1985, **C41**, 1022
- [181] H. Ishihara, K. Watanabe, A. Iwata, K. Yamada, Y. Inoshita, T. Okuda, V.G. Krishnan, S.Q. Dou, A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, 1992, **47a**, 65
- [182] K. Kihara, S. Sudo, *Acta Crystallogr.*, 1974, **B30**, 1088
- [183] M. Geyer, A. Schönemund, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1980, **468**, 185
- [184] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.*, 1977, **B33**, 1954 und 2686; 1980, **B36**, 2745 und 2748
- [185] C.J. Carmalt, L.J. Ferrugia, N.C. Norman, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1995, **621**, 47
- [186] W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 1184
- [187] B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1991, **596**, 55
- [188] G.R. Willey, A. Asab, M.T. Lakin, N.W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 365

- [189] G.R. Willey, H. Collins, M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 961
- [190] A.L. Rheingold, A.D. Uhler, A.G. Landers, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3255
- [191] S. Pohl, D. Haase, R. Lotz, W. Saak, *Z. Naturforsch.*, 1988, **43b**, 1033
- [192] W. Willing, U. Müller, J. Eicher, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, **537**, 145
- [193] W. Czado, U. Müller, *Z. Naturforsch.*, 1996, **51b**, 1245
- [194] S. Pohl, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch.*, 1988, **43b**, 1144
- [195] H. Krautscheid, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1995, **621**, 2049
- [196] S. Grewe, T. Häusler, M. Mannel, B. Roßenbeck, W.S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1998, **624**, 613
- [197] N.W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1972, **15**, 1
- [198] J. Kaub, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, 1984, **39b**, 1257
- [199] F. Breitsameter, H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, H. Nöth, S. Rojas-Lima, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1999, **625**, 1293
- [200] W.S. Sheldrick, J. Kiefer, *Z. Naturforsch.*, 1989, **44b**, 609
- [201] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.*, 1982, **44**,1
- [202] K.B. Dillon, A.W.G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W.S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1982, **488**, 7
- [203] W.S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F.Zwaschka, K.B. Dillon, A.W.G. Platt, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 413
- [204] A. Schmidpeter, F.Zwaschka, *Angew. Chem.*, 1979, **91**, 441
- [205] W.S. Sheldrick, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, 1979, **91**, 1000
- [206] R.J. Gillespie, E.A. Robinson, *Angew. Chem.*, 1996, **108**, 539; b) R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 933
- [207] R.S. Berry, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 447
- [208] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, S1
- [209] A.V. Belyakov, P.E. Bashkakova, A. Haaland, L.K. Krannich, O. Swang, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, **67**, 245
- [210] P. Binger, S. Leininger, M. Regitz, U. Bergsträßer, J. Bruckmann, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **529**, 215

- [211] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley & Sons, New York 1988, S. 1388
- [212] J.W. Goerge in: *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. II, F.A. Cotton (Hrsg.), Interscience Publishers, New York 1960; V.A. Naumov, O.A. Kataeva, *J. Struct. Chem.*, 1983, **24**, 312
- [213] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.*, 1995, **128**, 379
- [214] Cambridge Structural Database Version 5.18; Fa. CCDC, Cambridge
- [215] A.J. Kirby, *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Vol. 15: The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1983, S. 71
- [216] A.J. Kirby, *Pure Appl. Chem.*, 1987, **59**, 1605
- [217] P.v.R. Schleyer, A.J. Kos, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 1141
- [218] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 92
- [219] B.J. Dune, R.B. Morris, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 653
- [220] H.-P. Schrödel, G. Jochem, A. Schmidpeter, H. Nöth, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2006
- [221] H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch. B*, 1997, **52**, 162
- [222] G. Jochem, A. Schmidpeter, M. Thomann, H. Nöth, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 708
- [223] F. Breitsameter, A. Schmidpeter, H. Nöth, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 3531
- [224] K. Merz, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1991
- [225] G. Fritz, W. Schick, W. Hönle, H.G. v. Schnering, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1984, **511**, 95
- [226] C.J. Carmalt, V. Lomeli, B.G. McBurnett, A.H. Cowley, *Chem. Commun.*, 1997, 2095
- [227] G. Schick, A. Loew, M. Nieger, E. Niecke, *Heteroatom Chem.*, 1996, **7**, 427
- [228] N.M. Zaipov, V.A. Naumov, *Phosphorus*, 1974, **4**, 179
- [229] N.W. Mitzel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 3239
- [230] K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 259
- [231] N. Burford, P. Losier, C.L.B. Macdonald, T.M. Parks, V. Kyrimis, P.K. Bakshi, T.S. Cameron, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1434

- [232] N.W. Mitzel, D.H. Brown, S. Parous, P.T. Train, C.R. Pulham, D.W.H. Rankin, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 1767
- [233] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D.L. Wilkinson, G. Müller, *New J. Chem.*, 1989, **13**, 341
- [234] A.D. Abell, B.M. Clark, W.T. Robinson, *Aust. J. Chem.*, 1989, **42**, 1161
- [235] F.D. Rochon, R. Melanson, M.M. Kayser, *Acta Crystallogr.*, 1994, **C50**, 1165
- [236] L. Pandolfo, G. Facchin, R. Bertani, P. Ganis, G. Valle, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 586
- [237] V.A. Naumov, V.S. Reznik, Podzigun, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1996, **66**, 444
- [238] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 214
- [239] H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, *Structure Correlation*, Vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1994, S. 406
- [240] L. Chiche, H. Cristol, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1984, 753
- [241] H. Vogt, V. Quaschnig, B. Ziemer, M. Meisel, *Z. Naturforsch. B*, 1997, **52**, 1175
- [242] J. Nolte, P. Neubauer, H. Vogt, M. Meisel, *Z. Naturforsch. B*, 1999, **54**, 113
- [243] E. Wiberg, *Holleman-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., deGruyter, Berlin 1976, S. 128
- [244] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, 1985, **128**, 21
- [245] A. Tarassoli, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2684
- [246] P.E. Baskakova, A.V. Belyakov, T. Colacot, L.K. Krannich, A. Haaland, H.V. Volden, O. Swang, *J. Mol. Struct.*, 1998, **445**, 311
- [247] A.V. Belyakov, P.E. Baskakova, A. Haaland, O. Swang, L.V. Vilkov, A.V. Golubinskii, E.T. Bogoradovskii, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1998, **68**, 244
- [248] E.P. Kyba, A.M. John, S.B. Brown, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki, R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 139
- [249] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1983, S. 155
- [250] E.D. Becker, *High Resolution NMR*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1980, S. 150
- [251] W. McFarlane, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1978, 2351
- [252] S. Poignant, J.R. Gavreau, G.J. Martin, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 946

- [253] G.J. Martin, M.L. Martin, J.-P. Gouesnard, *<sup>15</sup>N-NMR Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin 1981, S. 310
- [254] G.A. Gray, *Applications of Multinuclear NMR*, Varian Associates, Palo Alto 1978, S. 78
- [255] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 938
- [256] R. Appel, R. Moors, *Angew. Chem.*, 1986, **98**, 570
- [257] G. Märkl, W. Hözl, *Tetrahedr. Lett.*, 1988, **29**, 4535
- [258] G. Märkl, W. Hözl, *Tetrahedr. Lett.*, 1989, **30**, 4501
- [259] E. Lindner, C. Haase, H.A. Mayer, M. Kemmler, R. Fawzi, M. Steimenn, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 1521
- [260] E. Lindner, E. Bosch, C. Maichle-Moessmer, U. Abram, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **524**, 67
- [261] M. Regitz, S. Krill, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1996, **115**, 99
- [262] V. Caliman, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, N. Sakarya, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1996, **105**, 675
- [263] L. Nyulaszi, P. Varnai, S. Krill, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 1995, 315
- [264] R. Appel, *Pure Appl. Chem.*, 1987, **59**, 977
- [265] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 90
- [266] A. Mack, U. Bergsträßer, G.J. Reiß, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 587
- [267] B. Meyer, *Sulfur, Energy, and Environment*; Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1977, S. 48
- [268] G. Nickless, (Hrsg.): *Inorganic Sulphur Chemistry*; Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1968, S. 99
- [269] a) G.A. Rankin, *J. Phys. Chem.*, 1907, **11**, 1; b) A. Wigand, *Z. Phys. Chem.*, 1911, **77**, 423
- [270] a) S.F.M. Asmus, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis*, 1999, **9**, 1642; S.E. d'Arbeloff-Wilson, P.B. Hitchcock, S. Krill, J.F. Nixon, L. Nyulászy, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4557
- [271] M.D. Francis, D.E. Hibbs, P.B. Hitchcock, M.B. Hursthouse, C. Jones, T. Mackewitz, J.F. Nixon, L. Nyulaszi, M. Regitz, N. Sakarya, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **580**, 156
- [272] A.B. Callear, W.J.R. Tyerman, *Trans. Farad. Soc.*, 1996, **62**, 371

- [273] A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4842
- [274] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.*, 1981, **93**, 1087
- [275] W.-W. duMont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.*, 1983, **95**, 1025
- [276] W.-W. duMont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange, T. Severengiz, *Phosphorus, Sulfur*, 1988, **38**, 85
- [277] P. Jutzi, N. Brusdeilins, U. Meyer, S. Opiela, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 1993, **76**, 53
- [278] W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedr. Lett.*, 1987, **28**, 2867
- [279] R. Flammang, P. Gerboux, E.H. Mørkved, M.W. Wong, C. Wentrup, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17452
- [280] R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.*, 1985, **118**, 3419
- [281] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, T., S. Nagase, *Phosphorus Sulfur*, 1985, **25**, 237
- [282] Y. Van den Winkel, H.M.M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 1990, **49/50**, 333
- [283] Y. Van den Winkel, H.M.M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **405**, 183
- [284] M. Drieß, H. Pritzkow, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1993, **76**, 57
- [285] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 350
- [286] M. Drieß, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 253
- [287] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim 1988, S.98
- [288] W.W. duMont, H.J. Kroth, *Z. Naturforsch.*, 1981, **36b**, 332
- [289] W. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.*, 1987, **42b**, 674
- [290] P.A.W. Dean, *Can. J. Chem.*, 1979, **57**, 754
- [291] S. Berger, S. Braun, H.O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, Thieme Verlag, Stuttgart 1993, S. 160
- [292] M. Drieß, A.D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1087
- [293] H. Dreeskamp, C. Schumann, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 671
- [294] C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **24**, 255



- [295] C. Brevard, P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley & Sons, New York 1981, S. 172
- [296] H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, in P. Laszlo (Hrsg.): *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Bd. 2, Academic Press, New York 1983, S. 275
- [297] N.P. Luthva, J.P. Odom, in S. Patai, Z. Rappoport, (Hrsgg.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Bd. 1, Wiley & Sons, Chichester 1986, S. 189
- [298] H. Duddeck, in D.M Grant, R.K. Harris, (Hrsgg.): *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Bd 7, Wiley & Sons, Chichester 1996, S. 4623
- [299] W. McFarlane, J.A. Nash, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1969, 913
- [300] I.J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1981, 658
- [301] D.W. Allen, B.F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1982, 51
- [302] R.P. Pinnell, C.A. Megerle, S.L. Mannatt, P.A. Kroon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 977
- [303] D. Kroshefsky, R. Weiss, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 469
- [304] G. Bulloch, R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, 1113
- [305] B. Borecka, J. Chojnowski, M. Cypryk, J. Michalski, J. Szielinska, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **171**, 17
- [306] M. Johnson, S. Trippett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1981, 3074
- [307] B.W. Tattershall, R. Blachenik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2035
- [308] G.A. Gray, *Applications of Multinuclear NMR*, Varian Associates, Palo Alto 1978, S. 58
- [309] M. Schütze, *Angew. Chem.*, 1958, **70**, 97
- [310] D. Perrin, W.L.F. Amarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, New York S. 133
- [311] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1990
- [312] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Cryst A*, 1968, **24**, 321
- [313] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 3175

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. G. Becker für den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas sowie seine großzügige Unterstützung und die Möglichkeit der Nutzung von Institutseinrichtungen.

Weiter möchte ich Herrn Dr. K.W. Klinkhammer für seine große Geduld und seine Hilfsbereitschaft bei der Lösung schwieriger kristallstrukturanalytischer Probleme danken.

Mein Dank gilt ferner:

Herrn Dr. W. Schwarz für die Sammlung der Datensätze am Diffraktometer;

Frau K. Török und Herrn P. Bergk für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Herrn Dr. G. Heckmann ebenfalls für die Aufnahme von NMR-Spektren, darüberhinaus für die Diskussion schwieriger kernresonanzspektroskopischer Probleme;

Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F. Bender für die Aufnahme der Massenspektren;

Frau B. Förtsch für die Durchführung der Elementaranalysen.

Insbesondere möchte ich noch Herrn H. Kraft für seinen unermüdlichen Einsatz für die Etablierung moderner Informationstechnologie am Institut und für unzählige wichtige und wertvolle Diskussionen nicht nur fachspezifischer Art sowie allen nicht namentlich genannten Kollegen für das gute Arbeitsklima danken.

Abschließend danke ich noch meiner Familie sowie allen Freunden und Bekannten für ihre große Geduld während der Anfertigung der Dissertation und ihre unermüdliche Unterstützung.