

Reaktionen von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der dreizehnten, fünfzehnten und sechzehnten Gruppe

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

vorgelegt von
Ronald Ochs
aus Stuttgart - Bad Cannstatt

Hauptberichter:	Prof. Dr. G. Becker
Mitberichter:	Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer
Tag der mündlichen Prüfung:	6. August 2004

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	3
1. Einleitung	5
2. Gang der Untersuchungen	18
2.1. Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 13. Gruppe	18
2.1.1. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukt	19
2.1.2. Umsetzung mit Chlorboran-Dimethylsulfid-Komplex	26
2.1.3. Umsetzung mit Bis(bis(trimethyl)silyl)aminoboran	27
2.2. Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 15. Gruppe	28
2.2.1. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan	29
2.2.2. Umsetzung mit Phosphortrichlorid	38
2.2.3. Umsetzung mit Dibromphenylphosphan	38
2.2.4. Umsetzung mit Bromdiphenylphosphan	38
2.3. Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 16. Gruppe	39
2.3.1. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(<i>para</i> -tolylsulfanyl)diphosphan	40
2.3.2. (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan	50
2.3.3. 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- 2 λ ⁵ ,4 λ ⁵ ,6 λ ⁵ ,8 λ ⁵ ,10 λ ⁵ ,12 λ ⁵ -hexaphosphacyclododecan	68
3. Experimenteller Teil	93
3.1. Phenylphosphan	95
3.2. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan	95
3.3. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukt	96
3.4. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan	96
3.5. <i>para</i>-Toulolsulfinylchlorid	97
3.6. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(<i>para</i>-tolylsulfanyl)diphosphan	97
3.7. Adamantansulfinsäure-(1)-chlorid	98
3.8. (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan	98

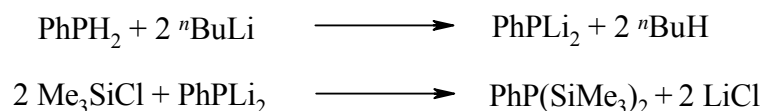
3.9. 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan.....	99
4. Zusammenfassung.....	101
5. Abstract.....	112
6. Liste der verwendeten Abkürzungen	123
7. Anhang.....	124
7.1. Allgemeine Angaben	124
7.2. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukt	125
7.3. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan.....	127
7.4. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(para-tolylsulfanyl)diphosphan	129
7.5. 1-Adamantansulfinsäurechlorid.....	131
7.6. (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan	133
7.7. 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan.....	136
8. Literatur	138

1. Einleitung

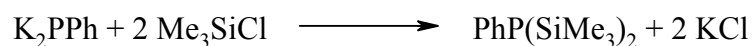
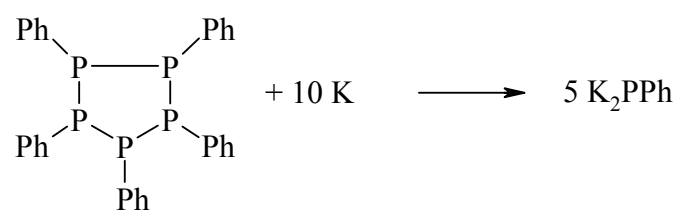
Die äußerst vielseitige und relativ leicht zugängliche Verbindung Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan fand unserer Meinung nach in der Anorganischen Chemie nicht die ihr zukommende Beachtung, wohingegen die Organische Chemie sich ausgiebig mit ihr befasste. Genutzt wurde die Tatsache, dass Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan seine Reaktivität vor allem den beiden Trimethylsilylgruppen verdankt, die im Allgemeinen gute Austrittsgruppen sind.

Darstellung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan

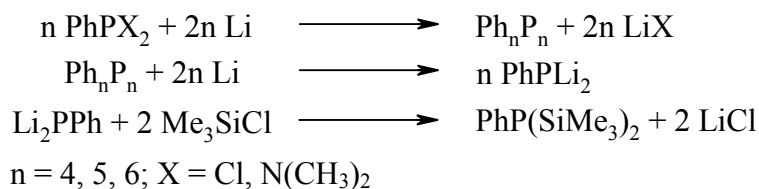
1969 stellten K. Itoh et al. [1] Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan aus Chlortrimethylsilan und Phenylphosphan im Molverhältnis 2:1 dar; das Phosphan hatten sie zuvor mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in das entsprechende Dilithium-Derivat überführt.



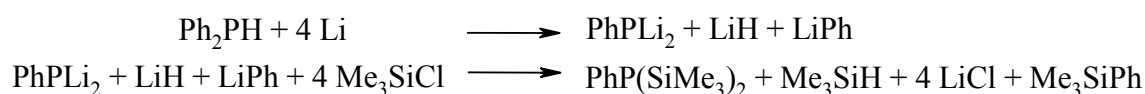
1973 erhielten M. Baudler und A. Zarkadas [2] Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan durch Umsetzung des, durch Ringspaltung von Pentaphenylpentaphosphan mit Kalium, verhältnismäßig leicht zugänglichen Dikaliumphenylphosphanids mit Chlortrimethylsilan.



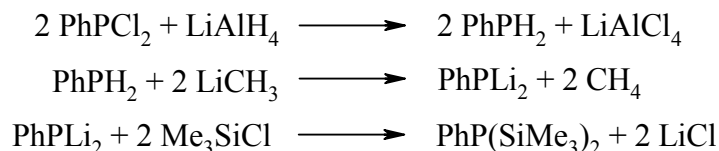
1976 gelang es R. Appel und K. Geisler [3], aus Dichlorphenylphosphan bzw. Bis(dimethylamino)phenylphosphan mit Lithium und Chlortrimethylsilan Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan darzustellen. Auch hier geht der eigentlichen Umsetzung die Bildung des Dilithiumphenylphosphanids voraus.



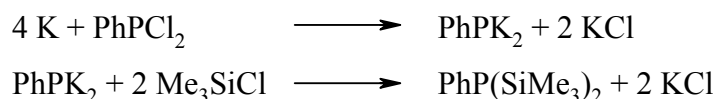
Für besonders geeignet hielten sie aber die Umsetzung von Diphenylphosphan mit Lithium und Chlortrimethylsilan. Neben der Umwandlung einer PH- in eine PLi-Einheit wird hier zusätzlich eine Phenylgruppe vom Phosphor reduktiv unter Bildung von Phenyllithium abgetrennt. Bemerkenswert ist auch das Auftreten von Lithiumhydrid, das dann Chlortrimethylsilan teilweise in Trimethylchlorsilan überführt.



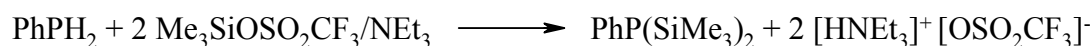
1978 veröffentlichten G. Becker et al. [4] eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung von P-alkyl- und P-arylsubstituierten Trimethylsilylphosphanen. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan erhielten sie aus Dichlorphenylphosphan durch Reduktion mit Lithiumalanat, zweifacher Metallierung des Phenylphosphans mit Methyllithium und anschließender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan.



1986 stellten J. Hahn und T. Nataniel [5] Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan aus Ultraschall-suspendiertem Kalium, Dichlorphenylphosphan und Chlortrimethylsilan in Toluol dar.



1989 gelang W. Uhlig und A. Tzschach [6] die Darstellung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan durch Umsetzung von Phenylphosphan mit einer etherischen Trimethylsilyltrifluormethansulfonat-Lösung in Gegenwart von Triethylamin.



Nach den Darstellungsmethoden für Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan sollen nun die mit dieser Verbindung bisher durchgeführten Reaktionen betrachtet werden. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über die bisher veröffentlichten Umsetzungen. Auf Einzelheiten wird im Verlauf des folgenden Textes näher eingegangen.

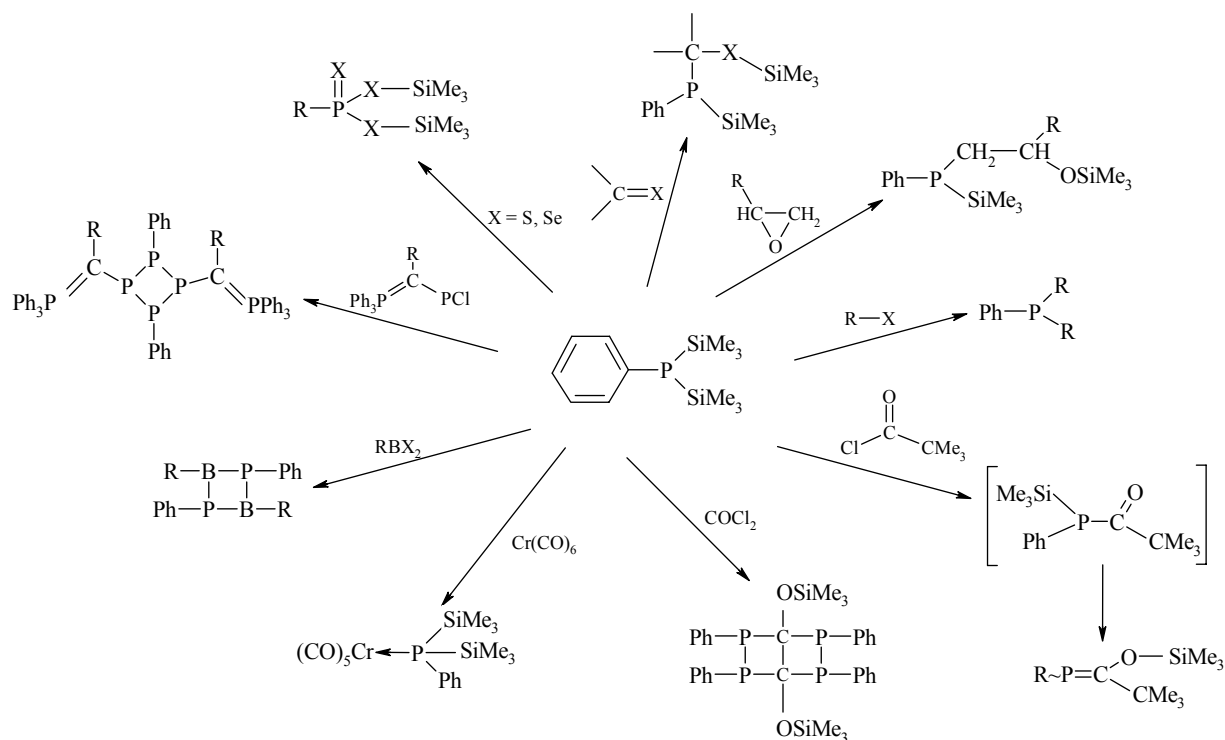
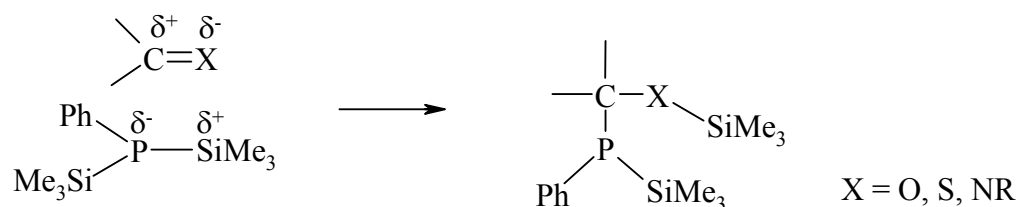
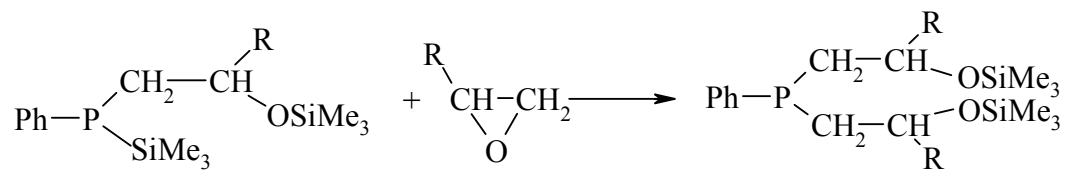
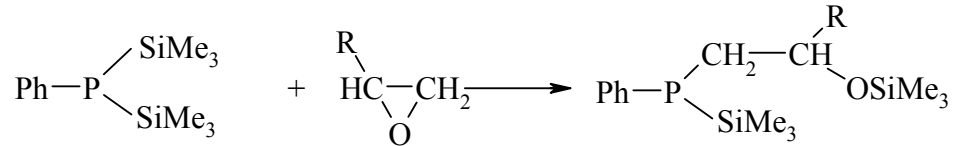


Abbildung 1 Übersicht über einige bisher veröffentlichte Reaktionen des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans.

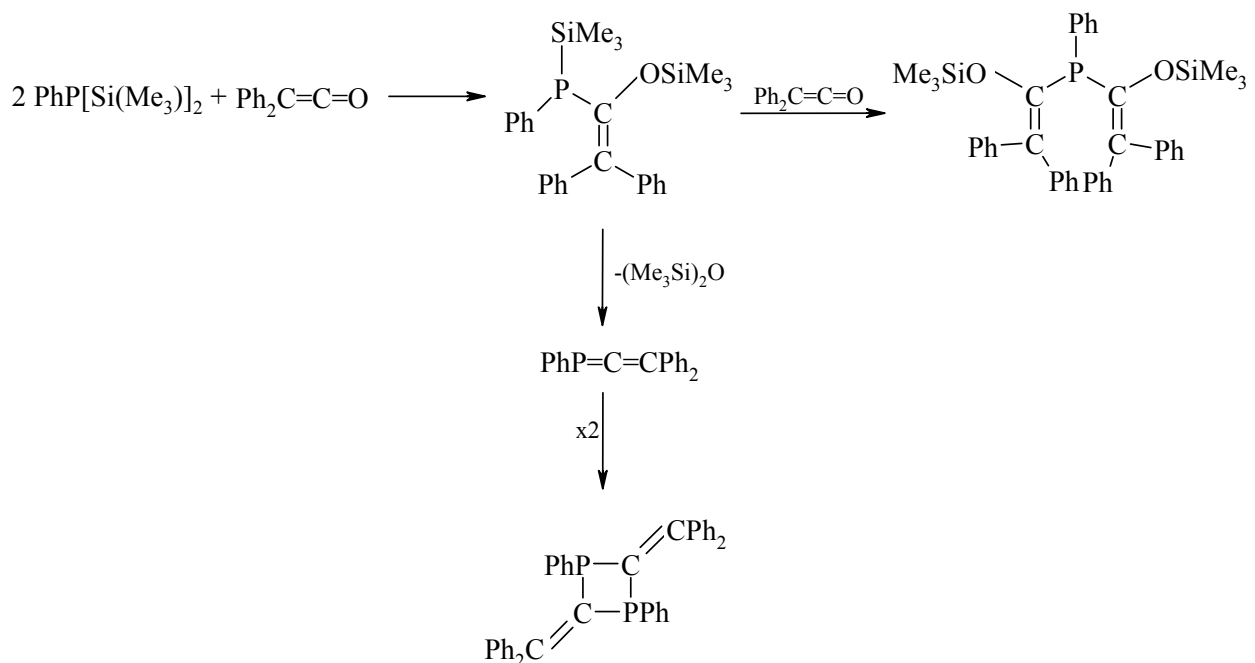
In die P–Si-Einheit des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans insertieren C=O-, C=S- und C=N-Doppelbindungen entsprechend ihrer Polarität. Die Reaktion erfolgt dabei unter Bildung einer P–C-Bindung einerseits und einer Si–O-, Si–S- bzw. Si–N-Bindung andererseits {[7] - [16]}.



Analoges Verhalten zeigt sich auch gegenüber dreigliedrigen Ringsystemen, da diese im Allgemeinen den Doppelbindungen ähnlich reagieren. Allerdings wurde Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan bislang nur mit 1,2-Epoxyalkanen [16] umgesetzt.



Allerdings kann es auch unter Ausbildung sehr stabiler Si-O- bzw. Si-S-Bindungen (787 bzw. 619 kJ mol⁻¹ [17]) zur Abspaltung von Hexamethyldisiloxan [9] bzw. Bis(trimethylsilyl)sulfid [13] kommen.

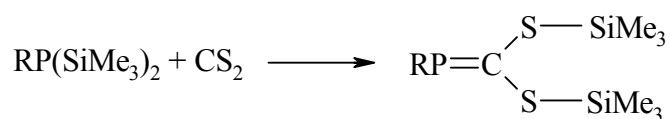


Besonders hervorgehoben seien hier einige Reaktionen aus dem Arbeitskreis von G. Becker. So setzten G. Becker und O. Mundt [10] Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Formaldehyd im

Molverhältnis 1:2 um und erhielten das Insertionsprodukt Phenylbis(trimethylsiloxymethyl)phosphan.

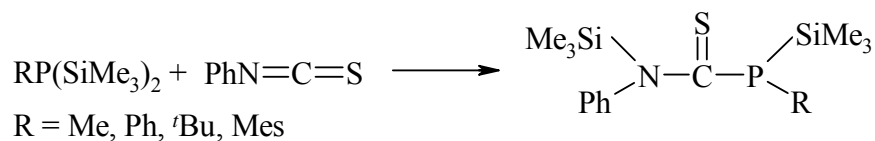


Weiterhin erhält man aus Bis(trimethylsilyl)phosphanen und Kohlenstoffdisulfid Bis(trimethylsilylsulfano)methylidenphosphane {[11], [12]}.

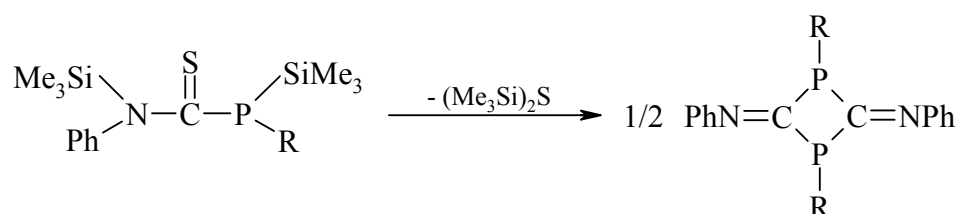


R = Ph, ^tBu, Mes, Me

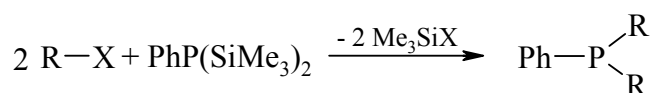
Im wiederum gleichen Arbeitskreis [13] konnten aus alkyl- oder arylsubstituierten Bis(trimethylsilyl)phosphanen und Phenylisothiocyanat [(N-Phenyl,N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphane dargestellt werden.

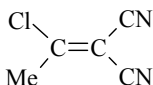
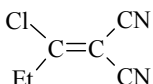


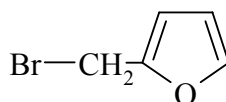
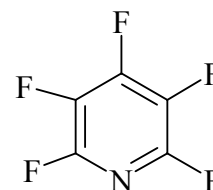
Auf verschiedenen Wegen gelang es ihnen diese Verbindungen unter Eliminierung von Bis(trimethylsilyl)sulfid in 2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane zu überführen. So erfolgt mit den Substituenten R = ^tBu, Mes die Dimerisierung bereits bei Zimmertemperatur, ansonsten nach Zugabe von wenig festem Natriumhydroxid [13].



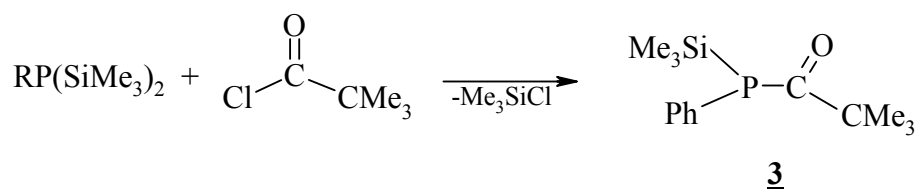
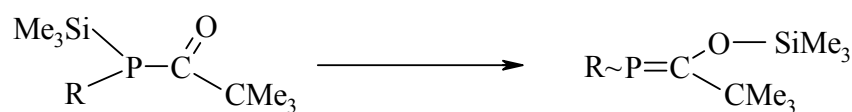
Mit Alkyl- und Arylhalogeniden reagiert Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan unter Bildung von zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan, und Dialkyl- bzw. Diarylphenylphosphanen {[18] - [21]}.



R-X	Literatur
ClCH ₂ CN	[18]
	[19]
	[19]
<u>1</u>	[20]
<u>2</u>	[21]

12

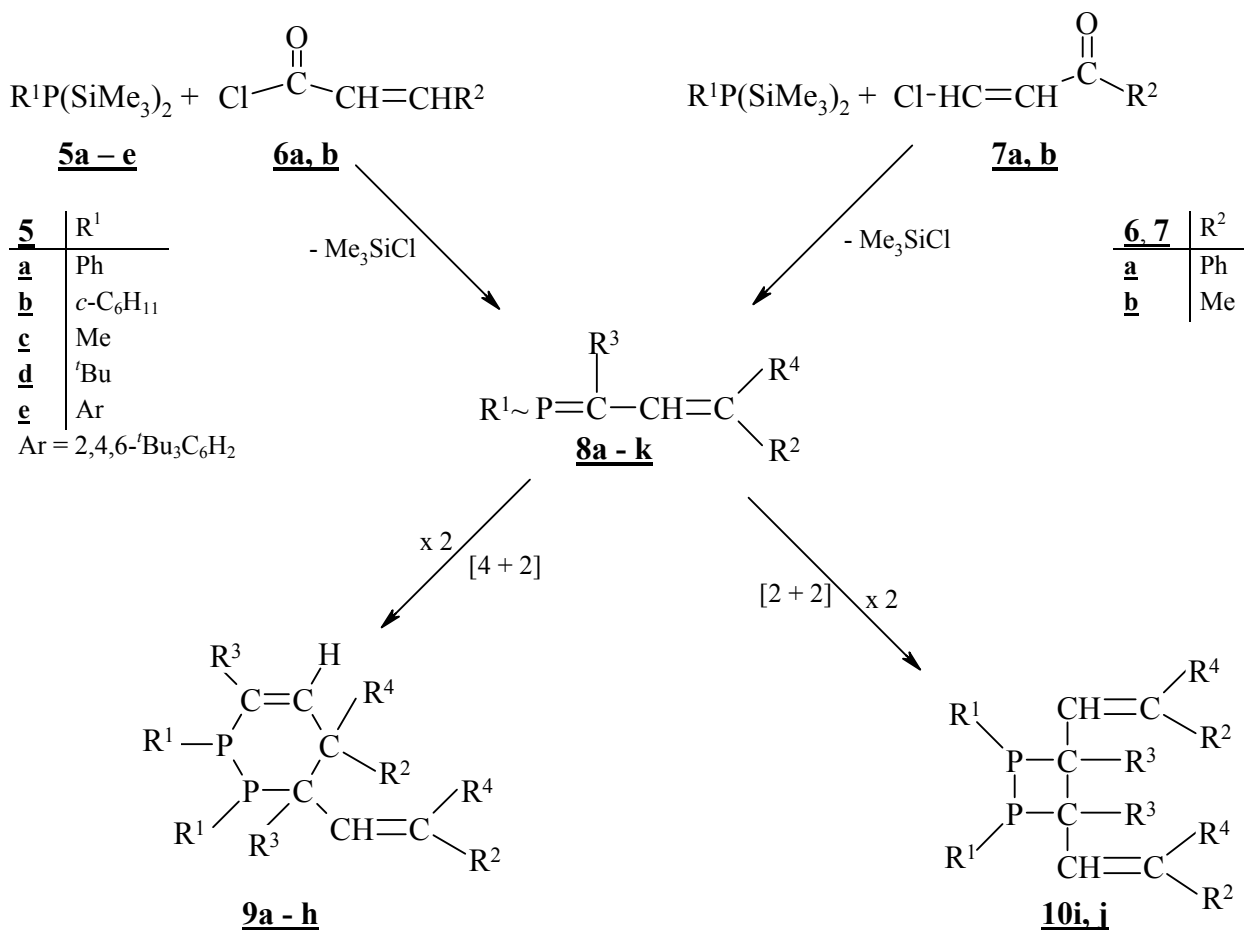
Bei der Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden kommt es, nach G. Becker [22] in einem ersten Schritt zur Abspaltung von einem Äquivalent Chlortrimethylsilan. Die dabei gebildeten, thermisch instabilen Keto-Formen 3 ließen sich NMR-spektroskopisch nachweisen. Bei Temperaturerhöhung erfolgt dann in einem weiteren, nur wenig langsameren Schritt die 1,3-Verschiebung der zweiten Trimethylsilylgruppe vom Phosphor- zum Sauerstoffatom. Das Auftreten der Enol-Form 4, ist an die Bildung einer P=C-Doppelbindung gebunden.

3

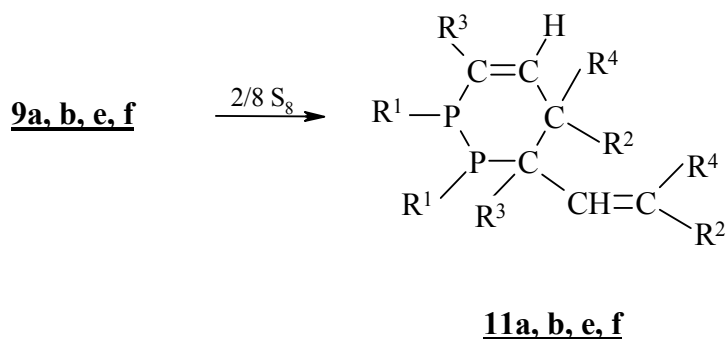
R = Me, *tert*-Bu, *cyclo*-Hexyl, Ph

4

Dass sich an diese Umlagerung noch weitere Reaktionsschritte anschließen können, zeigten R. Appel et al. [23] bei der Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit α,β -ungesättigten Carbonsäurechloriden und β -Chlorvinylketonen.

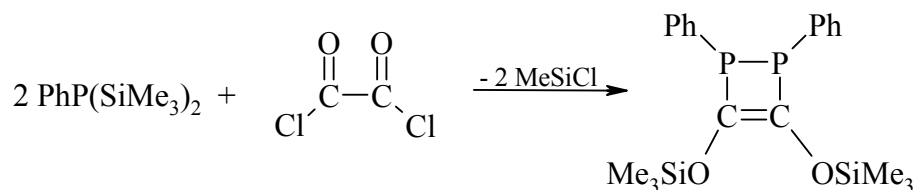


8, 9, 10, 11	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
R ¹	Ph	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Me	Ph	Ph	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Me	Ph	^t Bu	^t Bu	Ar
R ²	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph
R ³	OSiMe ₃	OSiMe ₃	OSiMe ₃	OSiMe ₃	H	H	H	H	OSiMe ₃	H	OSiMe ₃
R ⁴	H	H	H	H	OSiMe ₃	OSiMe ₃	OSiMe ₃	OSiMe ₃	H	OSiMe ₃	H

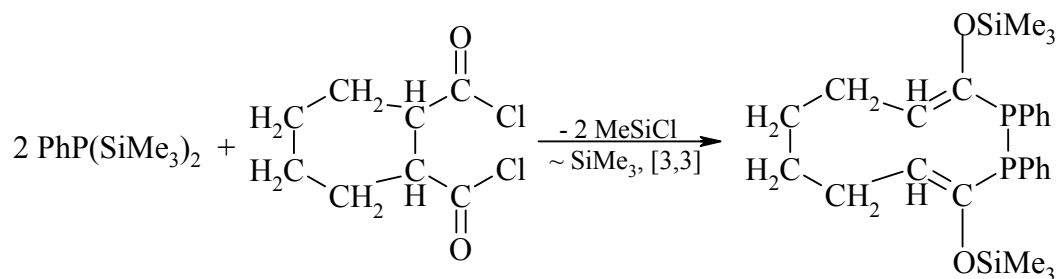


Mit Dicarbonsäuredihalogeniden kommt es unter Knüpfung einer Phosphor-Phosphor-Bindung zur Bildung von Heterocyclen. R. Appel et al. erhielten mit Oxalsäuredichlorid {[24], [25]} un-

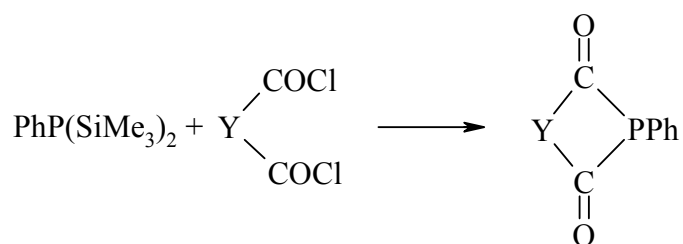
ter zweifacher Chlortrimethylsilanabspaltung und Silylgruppenwanderung ein 1,2-Diphosphacyclobuten.



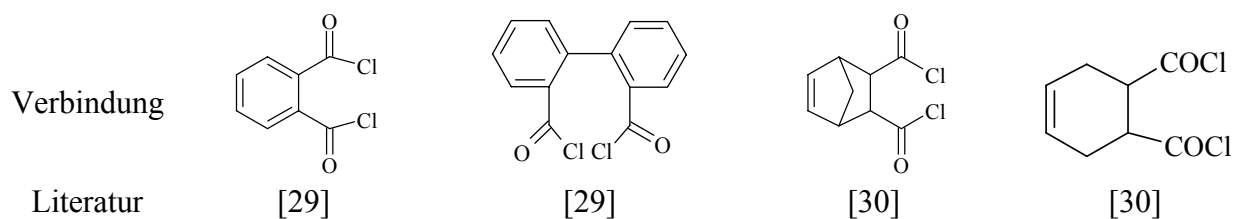
Durch Einsatz von *Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredichlorid* entsteht ein zehngliedriges Ringsystem {[26] - [28]}.



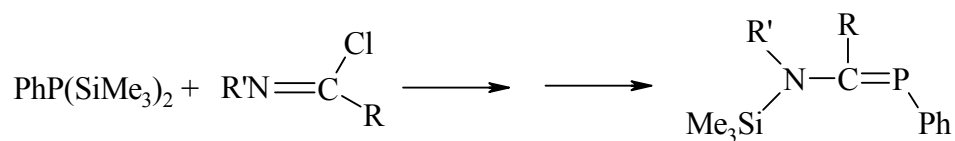
Einen völlig anderen Verlauf nehmen die von D. Fenske et al. [29] sowie R. Appel et al. [30] beschriebenen Reaktionen. Auch hier werden zwei Äquivalente Chlortrimethylsilan abgespalten, es kommt aber nicht zur Knüpfung einer Phosphor-Phosphor-Bindung, sondern das Phosphoratom bindet in einem mehrgliedrigeren Ring an die beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome.



Folgende Verbindungen wurden bei dieser Reaktion eingesetzt:

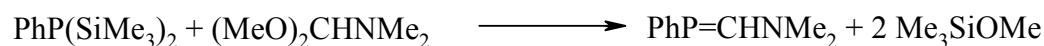


Carbonsäureimidchloride setzen sich mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan unter Ausbildung einer C=P-Doppelbindung um, wobei eine Trimethylsilylgruppe zum Stickstoff [31] wandert.

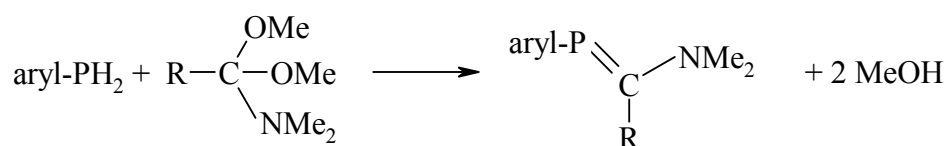


R = Ph, *t*Bu, Mes; R' = Ph, Me, 2,6-Et₂Ph, *c*-C₆H₁₁

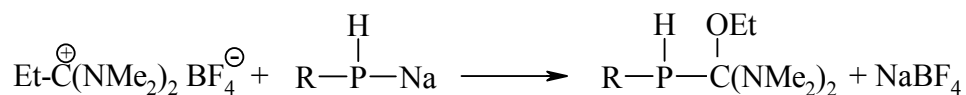
Mit Bis(methoxy)methyl-dimethylamin bilden sich neben zwei Äquivalenten Methoxytrimethylsilan die durch eine gehinderte Rotation an der C–N-Bindung gekennzeichneten (Dimethylaminomethyliden)phosphane [32].



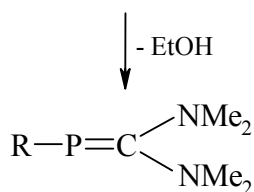
Bereits 1980 veröffentlichten H. Oehme et al [33] diese Art von Reaktion, allerdings verwendeten sie primäre Phosphane statt Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, ein Jahr später beschleunigten sie das Verfahren, indem sie auf die Darstellung der Amidacetale verzichteten und unmittelbar die durch Umsetzung der Carbonsäureamide mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat zugänglichen Ethoxy-dialkylamino-carbenium-tetrafluoroborate mit den entsprechenden Natriumphosphiden umsetzten [34].



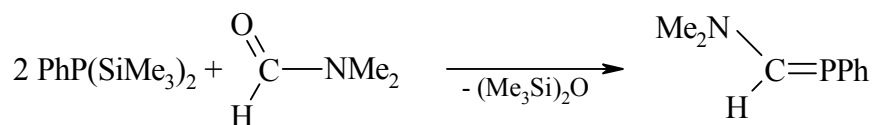
aryl	Ph	Mesityl	Ph
R	H	H	CH ₃



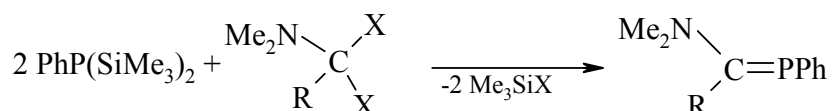
R = Ph, Mesityl



Vertreter dieser Verbindungsklasse können auch mit Dimethylformamid erhalten werden [10].

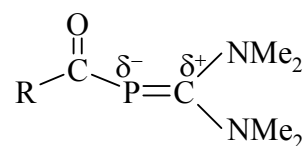


In ähnlicher Weise reagieren Dichlor- und Difluormethyldimethylamine sowie Bis(dimethylamino)dichlormethan und -difluormethan [35].

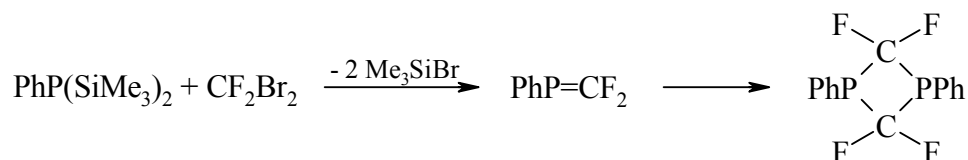


X = F, Cl; R = Me₂N, H

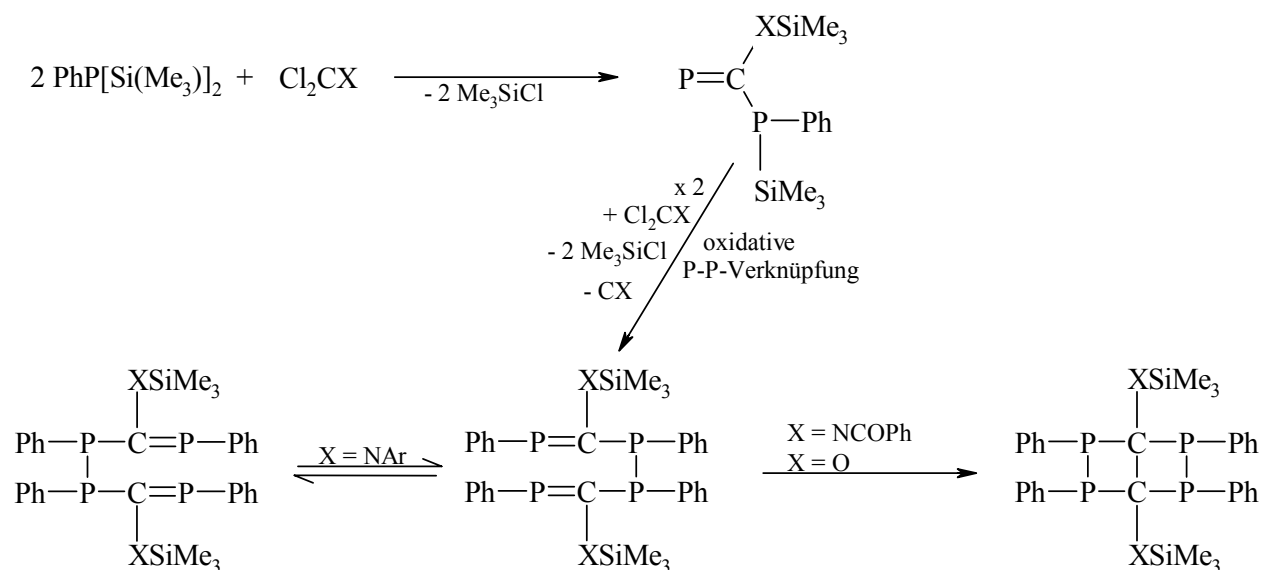
Die von Weber et al. [36] 1999 untersuchten „inversen“ Alkyldenphosphane weisen eine große Ähnlichkeit zu den o. g. Verbindungen auf. Die Bezeichnung „invers“ bezieht sich auf die ungewöhnlich polarisierte P=C-Doppelbindung:



Mit Kohlenstoffverbindungen der Oxidationsstufe (+IV) erfolgt in einem ersten Schritt die Ausbildung einer P=C-Doppelbindung. Im Fall von CF₂Br₂ {[37], [38]} dimerisiert das zuerst gebildete Produkt zu einem 1,3-Diphosphetan.

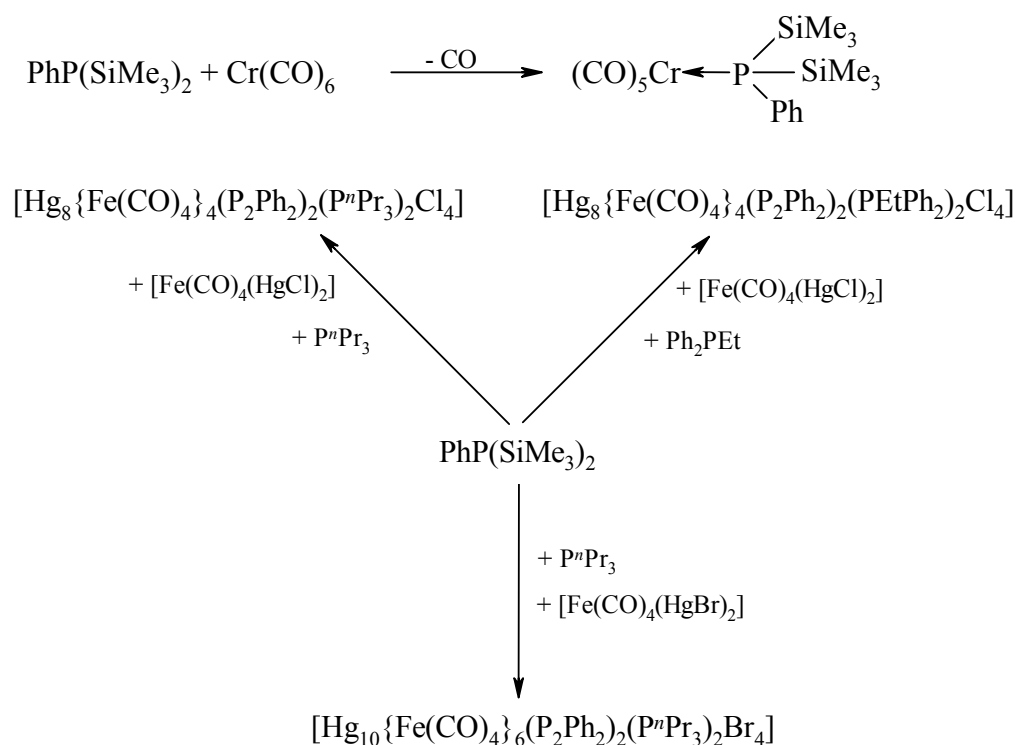


Bei Reaktanden der Form XCCl₂ erfolgt ebenfalls zuerst die Ausbildung einer P=C-Doppelbindung {[39] - [42]}, bzw. die Bildung von P-P-Bindungen {[39], [40], [43] - [45]}.

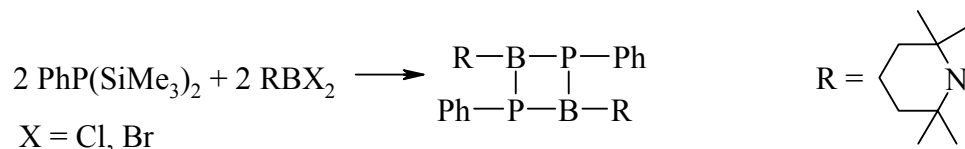


X = C₅H₅N; *m*-ClC₆H₄N; *p*-ClC₆H₄N; C₆H₅CON; O

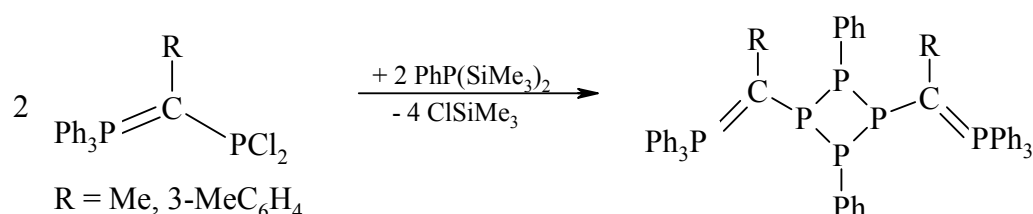
Durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom kann Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan auch als Komplexligand [46] fungieren, wobei es allerdings zusätzlich noch zur Abspaltung von Trimethylsilylgruppen kommen kann {[47] - [53]}, da Metallchloride als Edukte eingesetzt wurden. Explizit seien hier die Umsetzungen von H. Schumann et al. [46] und D. Fenske et al. [53] angeführt.



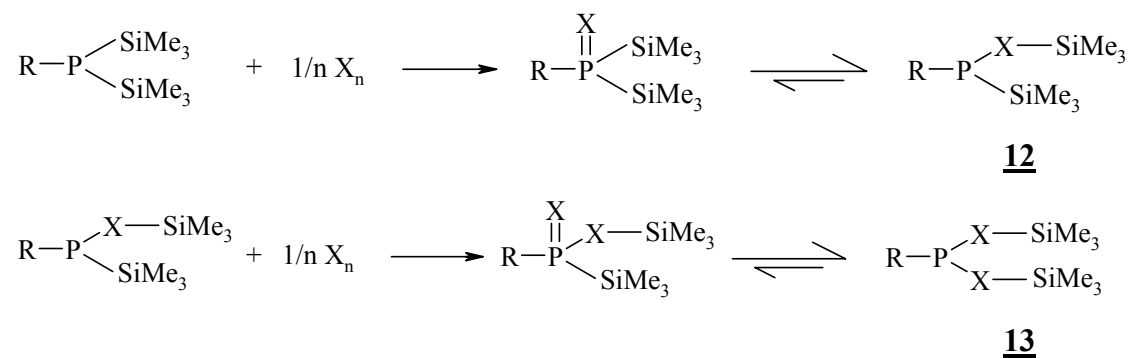
Mit Organylbordihalogeniden reagiert Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, wie folgendes Beispiel zeigt [54], unter Abspaltung von zwei äquivalenten Trimethylhalogensilan und anschließender formaler Dimerisierung zu substituierten 2,4-Dibora-1,3-diphosphetanen.

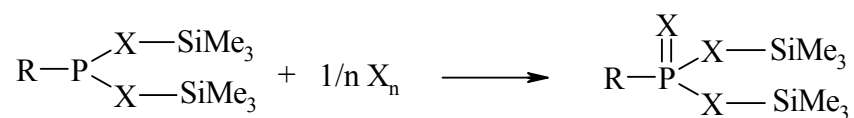


Bei der Umsetzung mit Alkyl- und Aryl-dichlorphosphanen erfolgt unter Ausbildung von P–P-Bindungen Reaktion zu polymeren oder cyclischen Organylphosphanen {[55] - [58]}. Kurz vorgestellt sei hier die von G. Jochem, A. Schmidpeter et al. {[57], [58]} publizierte Reaktion eines (Dichlorphosphanylalkyliden)triphenylphosphorans.



Nach J. Hahn et al. {[5], [59]} reagieren Schwefel und Selen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan schrittweise zunächst unter Oxidation des Phosphoratoms und nachfolgendem Einschub weiterer Chalkogenatome in die P–Si-Bindungen. Die Zwischenstufen **12** und **13** wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen; die Verbindungen $\text{PhPS}(\text{SSiMe}_3)_2$, $\text{tBuP}(\text{SSiMe}_3)_2$ und $\text{PhP}(\text{SeSiMe}_3)_2$ konnten als Reinsubstanz isoliert werden, die anderen fallen immer im Gemisch mit den um ein S-Atom reicheren bzw. ärmeren Molekülen an.





R = Me, Ph, ^tBu

X = S, Se

Trotz der hier kurz vorgestellten vielfältigen Reaktivität des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans dürfte das chemische Verhalten dieser Verbindung keinesfalls vollständig bekannt sein. Insbesondere die Publikation von D. Fenske und Mitarbeitern [29] lassen auf eine Reihe unerwarteter Ergebnisse hoffen. In Analogie zu den Umsetzungen mit Carbonsäurehalogeniden und verwandten Verbindungen standen Reaktionen mit Organyl-Derivaten unterschiedlicher Säurehalogenide des Schwefels im Mittelpunkt; sie wurden um einige weitere Umsetzungen einfacherer Art ergänzt.

2. Gang der Untersuchungen

Abbildung 2 zeigt eine Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans mit Verbindungen der 13., 15. und 16. Gruppe. Auf die Untersuchungen im Einzelnen wird nachfolgend näher eingegangen.

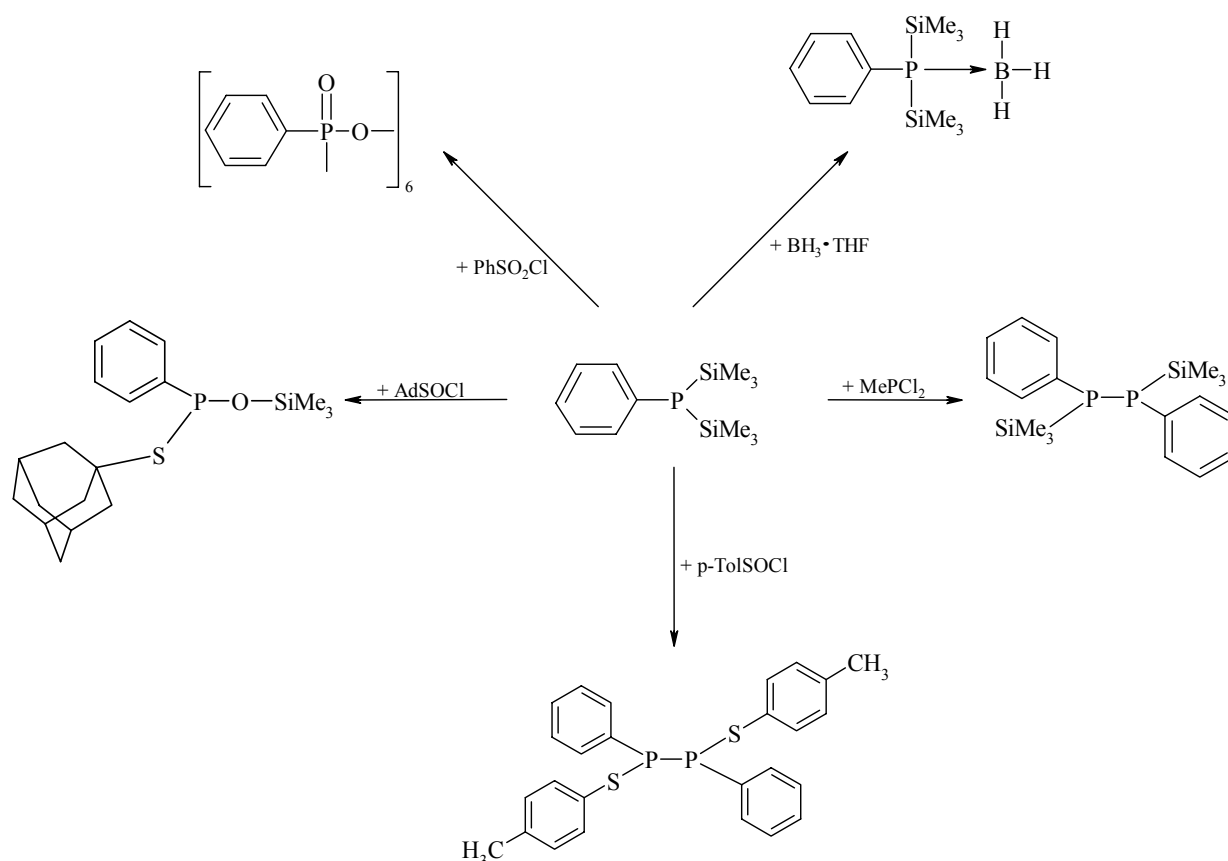
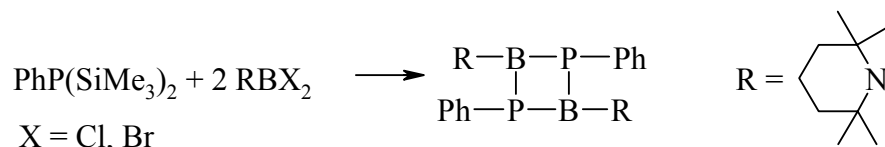


Abbildung 2 Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans mit Verbindungen der 13., 15. und 16. Gruppe.

2.1. Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 13. Gruppe

Wie in der Einleitung bereits kurz erwähnt, veröffentlichten 1987 J. Escudie et al. [54] die Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Dichlor- und Dibrom-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boran. Hierbei reagiert die Verbindung wie erwartet unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Halogen-trimethylsilan zu einem 2,4-Diphospha-1,3-diboretan.



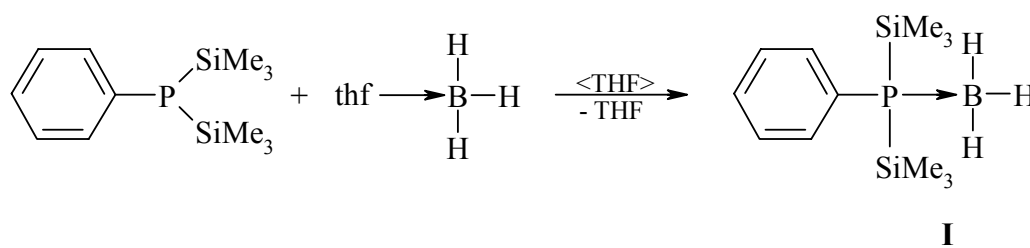
Eine einfache Borkomponente ist das dem Dimer B_2H_6 zugrunde liegende Boran (BH_3). Um das Monomer zu stabilisieren, wird üblicherweise eine Lewis-Base wie beispielsweise THF zugegeben, das dann gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Tris(trimethylsilyl)phosphan wurde 1959 von G. W. Parshall und R. V. Lindsey, Jr. [60] mit Diboran umgesetzt. Diese Reaktion griffen einige Monate später A. J. Leffler und E. G. Teach [61] auf. Sie erhielten das Mono-Boran-Addukt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_3$, das sie durch eine Elementaranalyse charakterisierten. H. Nöth und W. Schräge [62] setzten 1964 Trimethylsilyldiethylphosphan mit Diboran um; es entstand ebenfalls ein Mono-Boran-Addukt $(\text{MeSi})(\text{Et})_2\text{P} \rightarrow \text{BH}_3$. Über Umsetzungen von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit donorstabilisiertem Monoboran sind bislang keine Publikationen bekannt geworden. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, die Reaktivität dieser Verbindung dementsprechend zu untersuchen und das erhaltene Reaktionsprodukt zu charakterisieren. In der organischen Chemie werden viele Phosphane und Posphanide als Bor-stabilisierende Addukte eingesetzt. Die BH_3 -Gruppe muss dann wieder entfernt werden – zumeist mit einem Amin {[63] - [66]}.

2.1.1. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukt

2.1.1.1. Darstellung

Man tropft in Tetrahydrofuran gelöstes BH_3 -THF-Addukt bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan im selben Lösungsmittel und rührt anschließend zwei Stunden weiter. Nach Einengen auf etwa ein Viertel und Abkühlen des Ansatzes auf 8°C erhält man im Laufe von 24 Stunden als Produkt feine nadelförmige Kristalle.

Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan reagiert als Lewis-Base und ersetzt im Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, das Tetrahydrofuran-Molekül, das über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms an BH_3 gebunden ist.



2.1.1.2. Kernresonanzspektroskopische Eigenschaften

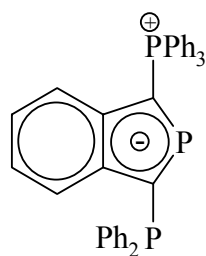
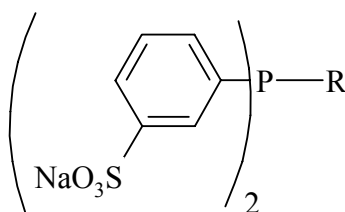
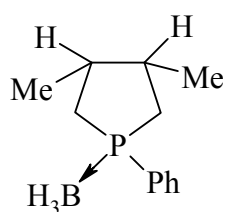
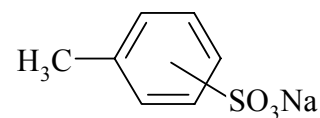
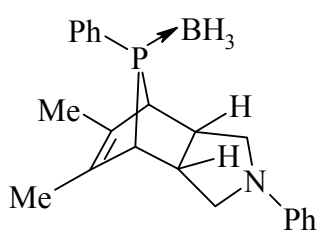
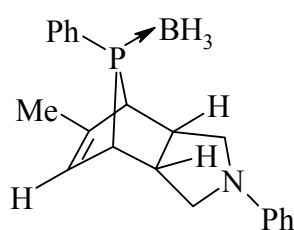
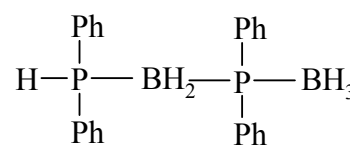
Im Vergleich zum Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit einer Chemischen Verschiebung von $\delta^{31}\text{P}$ von -136,7 ppm findet sich das Boran-Addukt mit -88,8 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Ähnliche Änderungen sind auch von anderen ähnlichen P–B-Verbindungen bekannt (Tabelle 1). Beispielsweise verschiebt sich bei Verbindung **14** durch Anlagerung von BH_3 der δ -Wert von -21,4 nach 9,4 ppm; Entsprechendes beobachtet man bei den Verbindungen **15 a - f**.

Die BH_3 -Gruppe entschirmt den Phosphor, so dass im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **I** ein Signal bei -88,8 ppm auftritt. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine Resonanz bei -34,3 ppm. Die ^{11}B -NMR-Signale anderer ausgewählter Boran-Addukte von λ^3 -Phosphanen weisen ebenfalls Werte in diesem Bereich auf (Tabelle 1). Mit -20,1 bzw. -0,6 ppm finden sich die Chemischen Verschiebungen der im Handel erhältlichen Boran-Addukte $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{SMe}_2$ und $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{THF}$ im Vergleich mit den Phosphan-Addukten bei deutlich niedrigerem Feld. Diese Abfolge entspricht der in der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Phosphor abnehmenden Elektronegativität und zunehmenden Polarisierbarkeit [67]. Im HSAB-Konzept werden diese Größen bei den Elektronenpaar-Donoren als Maß für die Härte der Basen verwendet [68]. Die große Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals spiegelt die geringere Elektronegativität und die größere Polarisierbarkeit von Schwefel gegenüber Sauerstoff wider [67].

Tabelle 1 Vergleich der $\delta^{31}\text{P}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte [ppm] ausgewählter Boran-Addukte von λ^3 -Phosphanen.

Verbindung ^{a)}	$\delta^{31}\text{P}$	Boran-Addukt	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{11}\text{B}$	Lit.
I	-136,7	I x BH_3	-88,8	47,2	-34,3	
14 ^{b)}	-21,4	14 x BH_3	9,4	30,8	-28,5	[69]
15a	-22,5	15a x BH_3	13,6	36,1	-	[70]
15b	-10,2	15b x BH_3	21,9	32,1	-	[70]
15c	-14,6	15c x BH_3	19,6	34,2	-	[70]
15d	19,5	15d x BH_3	55,1	35,6	-	[70]
15e	-3,0	15e x BH_3	24,4	27,4	-	[70]
15f	-5,0	15f x BH_3	21,9	26,9	-	[70]
-	- ^{c)}	16	28,3	-	-33,8	[71]
-	-	17	124,4	-	-34,9	[71]
-	-	18	130,6	-	-35,2	[71]
-	-	19 ^{d)}	-17,7	-	-37,3	[72]
$\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{SMe}_2$	-	-	-	-	-20,1	[73]
$\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{THF}$	-	-	-	-	-0,6	[74]

a)

**14****15 a - f****15a:** R = Me**15b:** R = Et**15c:** R = ⁿBu**15d:** R = ^tBu**15e:** R = ^cHexyl**15f:** R =**16****17****18****19**

^{b)} Nur das Phosphoratom des Diphenylphosphanyl-Substituenten koordiniert an BH₃. ^{c)} Die Darstellung der BH₃-Addukte **16** bis **18** erfolgte aus den Phosphanoxiden. In der Literatur lassen sich für das jeweilige zugehörige Phosphan keine ³¹P-NMR-Daten ausfindig machen. ^{d)} BH₃-Addukt eines *B*-Diphenylphosphan-komplexierten Boranyldiphenylphosphans. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Einheit Ph₂P→BH₃.

2.1.1.3. Molekül- und Kristallstruktur des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukts

Zur Gewinnung von Einkristallen setzt man in THF gelösten Boran-THF-Komplex mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan um, engt den Ansatz ein und isoliert zunächst feine nadelförmige Kristalle. Sie werden in *n*-Pentan gelöst; aus einer derartigen Lösung scheiden sich bei 8°C wiederum Nadeln ab, die nun aus THF umkristallisiert werden und als Nadeln erst jetzt für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Die mit Θ -Werten von 35 zentrierten Reflexen im Bereich $10,03 \leq \Theta \leq 14,99^\circ$ am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dem Datensatz entnommene systematische Auslöschungen ($hkl: h + k = 2n + 1$; $h0l: l = 2n + 1$) und statistische Tests zur Verteilung der E-Werte in Verbindung mit der Metrik der Elementarzelle sprechen für die azentrische monokline Raumgruppe Cc (Nr. 9) [75]. Die korrekte Wahl ließ sich dann in den nachfolgenden Berechnungen mit Hilfe des Programm-

paketes SHELXTL [76] bestätigen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich im Anhang in Tabelle 29.

Tabelle 2 Kristalldaten des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukts.

$C_{12}H_{26}BPSi_2$; monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9) [75]; $Z = 4$; Messtemperatur 293(2) K; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [77]: 71% ^{a)}; Schmp. 70°C.

$a = 1020,0(2) \text{ pm}$	$b = 1372,7(3) \text{ pm}$	$c = 1236,6(3) \text{ pm}$	$MM = 268,3$	$V = 1715,3(6) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
	$\beta = 97,84(3)^\circ$		$F(000) = 584$	$\rho_{\text{ber}} = 0,260 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

^{a)} Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 3, ein C–H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 185, Si 210, B 165, C 180, H 117 pm [78].

Das Phasenproblem ließ sich mit den im Programmsystem SHELXTL [76] vorgesehenen statistischen Methoden lösen. Dabei ergaben sich zunächst die Lagen der Atome Phosphor und Silicium; auch die Kohlenstoffatome des Arenrings konnten lokalisiert werden. Aus nachfolgenden Verfeinerungszyklen ermittelte man dann die Positionen der noch fehlenden schwereren Atome.

Die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für alle schwereren Atome hatte eine Verbesserung des Gütefaktors R_1 von 0,075 auf 0,052 zur Folge. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen und mit ihren isotropen U-Werten sinnvoll verfeinert werden; dabei verbesserte sich der Gütefaktor R_1 auf 0,035. In Tabelle 30 des Anhangs sind die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller Atome, in Tabelle 3 die Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zusammengestellt.

In Abbildung 3 ist ein Molekül von Verbindung **I** stereoskopisch dargestellt. Die Siliciumatome werden mit Si1 und Si2 bezeichnet, den daran gebunden Kohlenstoffatomen wird als zweite Laufzahl eine weitere, zwischen 1 und 3 variierende Ziffer, den zugehörigen Wasserstoffatomen eine dritte Laufzahl zugeordnet. Bei den drei direkt an Bor gebundenen Wasserstoffatomen folgt auf das Elementsymbol zunächst die Ziffer Null und nachfolgend eine Laufzahl zwischen 1 und 3. Bei den Kohlenstoffatomen des Arenrings werden die Bezeichnungen C1 bis C6 verwendet und die Bezeichnungen auf die daran gebundenen Wasserstoffatome übertragen.

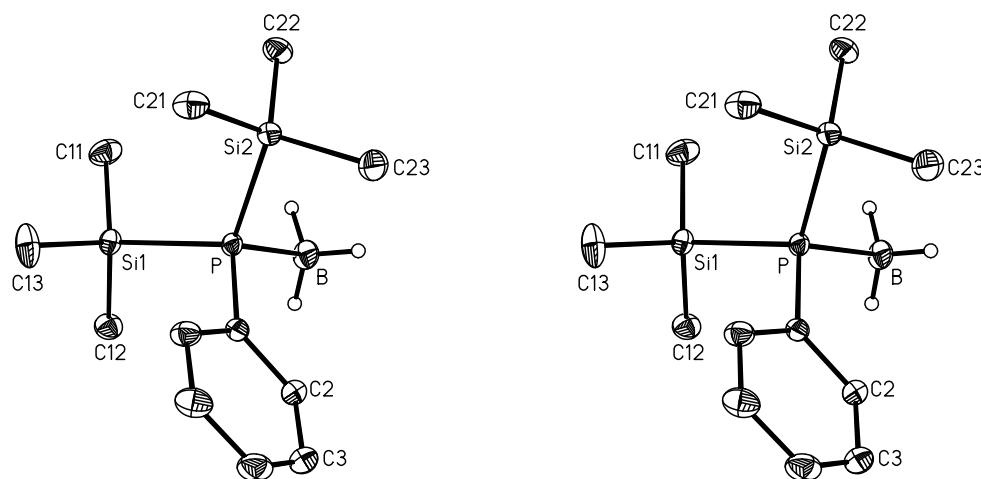


Abbildung 3 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells von **I**.

Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30% skaliert. Mit Ausnahme der BH_3 -Gruppe wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Tabelle 3 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) sowie charakteristische Torsionswinkel in Verbindung **I**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tabelle 30 im Anhang) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tabelle 2). Die Mittelwerte berechnen sich aus den einzelnen Abständen der jeweiligen Gruppe. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [79].

a) Bindungslängen ^{a)}

	MW.		MW.	MW.
P–C1	183,6(2)	-	Si1–C11	185,7(3)
P–B	196,7(3)	-	Si1–C12	186,0(3)
P–Si1	227,2(1)	227,2	Si1–C13	186,5(3)
P–Si2	227,2(1)		Si2–C21	186,2(3)
			Si2–C22	185,7(3)
			Si2–C23	187,0(3)
			C1–C2	139,7(3)
			C1–C6	140,0(4)
			C2–C3	139,5(4)
			C4–C3	138,5(5)
			C4–C5	139,0(5)
			C5–C6	139,4(4)

b) Bindungswinkel

	MW.		MW.	MW.
C1–P–B	113,3(1)	-	P–Si2–C21	112,6(1)
C1–P–Si1	107,9(1)	105,3	P–Si2–C22	107,2(1)
C1–P–Si2	102,6(1)		P–Si2–C23	103,0(1)
B–P–Si1	108,6(1)	108,5	C11–Si1–C12	111,9(2)
			C1–Si1–C12	111,2
			P–C1–C2	119,4(2)
			P–C1–C6	121,4(2)
			C2–C1–C6	119,2(2)
			C1–C2–C3	119,8(3)

b) Bindungswinkel	MW.	MW.	MW.
B–P–Si2	108,3(1)	C11–Si1–C13	110,3(2)
Si1–P–Si2	116,2(1)	C12–Si1–C13	111,2(2)
P–Si1–C11	106,4(1)	C21–Si2–C22	109,7(1)
P–Si1–C12	104,8(1)	C21–Si2–C23	110,8(2)
P–Si1–C13	112,0(1)	C22–Si2–C23	113,3(2)
c) Torsionswinkel			
Si1–P–C1–C2	120,5(2)	C1–P–Si1–C11	169,9(2)
Si2–P–C1–C2	-116,3(2)	C1–P–Si2–C22	173,2(1)
B–P–C1–C2	0,3(3)	Si1–P–Si2–C23	170,8(2)

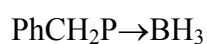
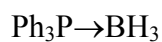
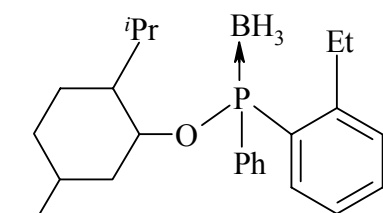
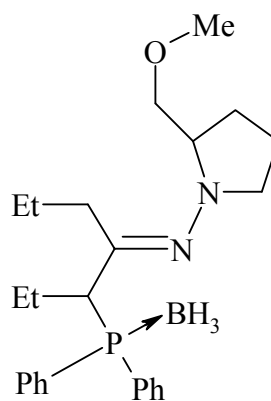
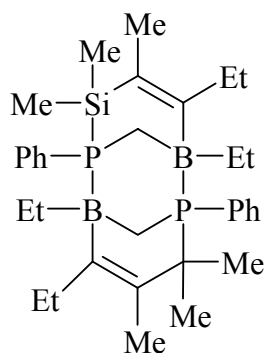
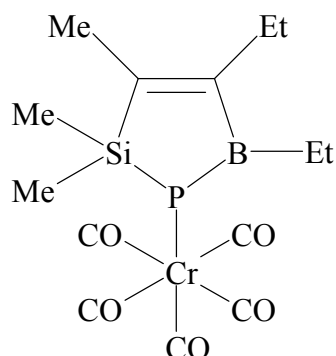
^{a)} Die C–H-Abstände in den Phenyl-Substituenten und den Methylgruppen variieren zwischen 84(5) und 93(5) (MW. 88 pm) bzw. 87(7) und 106(6) pm (MW. 94 pm), die zugehörigen C–C–H(Aren)- sowie die Si–C–H- und H–C–H-Winkel zwischen 116(3)° und 124(3)° (MW. 120°) bzw. 104(5)° und 118(4)° (MW. 112°) bzw. 95(5)° und 114(6)° (MW. 107°). Die B–H-Abstände liegen zwischen 95(5) und 108(5) pm (MW. 101 pm), die zugehörigen P–B–H- und H–B–H-Winkel zwischen 104(3)° und 110(3)° (MW. 108°) bzw. 109(4)° und 114(4)° (MW. 111°).

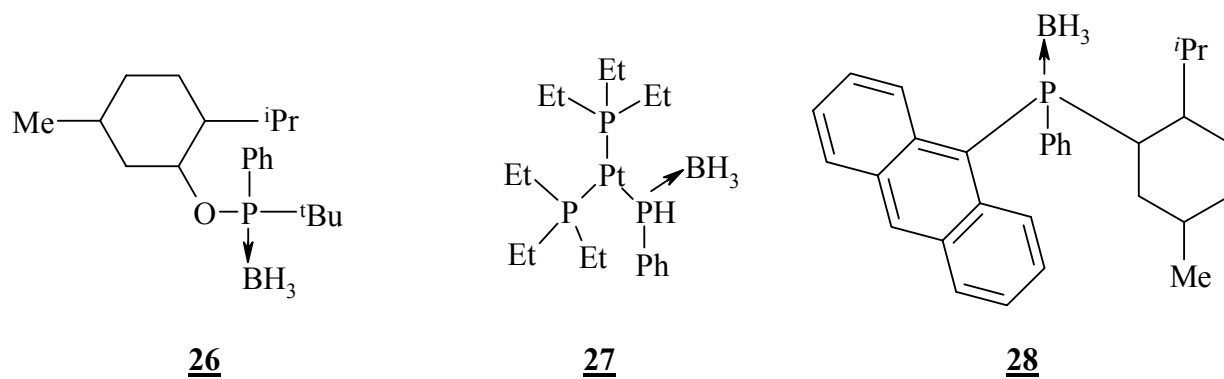
Die C–P-Bindungslänge liegt mit 183,6(2) pm zwischen den Literaturwerten von 177,9 pm bzw. 189,1 pm in den Verbindungen **22** und **23** (siehe Legende zu Tabelle 4) und ist damit etwas länger als bei den Verbindungen Phenylphosphan-Boran-Addukt (**20**) (180,5 pm) bzw. Triphenylphosphan-Boran-Addukt (**21**) (181,8), bei denen die Phosphoratome sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten tragen. Mit durchschnittlich 227,2 pm ist der P–Si-Abstand nur geringfügig über den Literaturwerten, die zwischen 224,8(1) pm (**24**) und 225,1(2) pm (**25**) variieren. Der P–B-Abstand ist mit 196,7(3) pm etwas länger als die in der Literatur angegebenen Werte die zwischen 185,7 pm (**26**) und 195,3 pm (**27**) variieren; auch die Werte der Verbindungen **20** und **21** sind mit 192,4 und 193 pm deutlich kürzer. Der C–P–B-Winkel von 113,3(1)° liegt im Bereich zwischen 106,5° in Verbindung **28** und 116,7° in Verbindung **23**. Verglichen mit dem entsprechenden Winkel in Verbindung **20** (117,3°) ist der C–P–B-Winkel von **I** etwas kleiner aber kaum größer als der C–P–B-Winkel in Verbindung **21** (112,5°).

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in ausgewählten Verbindungen.

Verbindung ^{a)}	C–P	P–Si	P–B	C–P–B	Literatur
I	183,6(2)	227,2 (MW.)	196,7(3)	113,3(1)	
20	180,5 ^{b)}	-	192,4(4)	117,3	[80]
21	181,8 ^{c)}	-	193(1)	112,5(5)	[81]
22	177,9	-	191,4	109,7	[82]
23	189,1	-	192,6	116,7	[83]
24	181,7(1)	224,8(1)	224,8(3)	114,5(1)	[84]
25	184,4(6)	225,1(2)	193,2(7)	111,3	[85]
26	181,0(6)	-	185,7(8)	113,8(4)	[86]
27	183	-	195,3	111,3	[87]
28	180,1(9)	-	192(1)	106,5(6)	[88]

a)

**20****21****23****24****25**



^{b)} Werte ohne Standardabweichung stammen aus [89], da sich in der Originalliteratur dazu keine Angaben finden. Die P–C-Abstände beziehen sich auf die Kohlenstoffatome im Phenylring.

^{c)} Mittelwert; die Werte streuen zwischen 180(1) bis 185(1) pm.

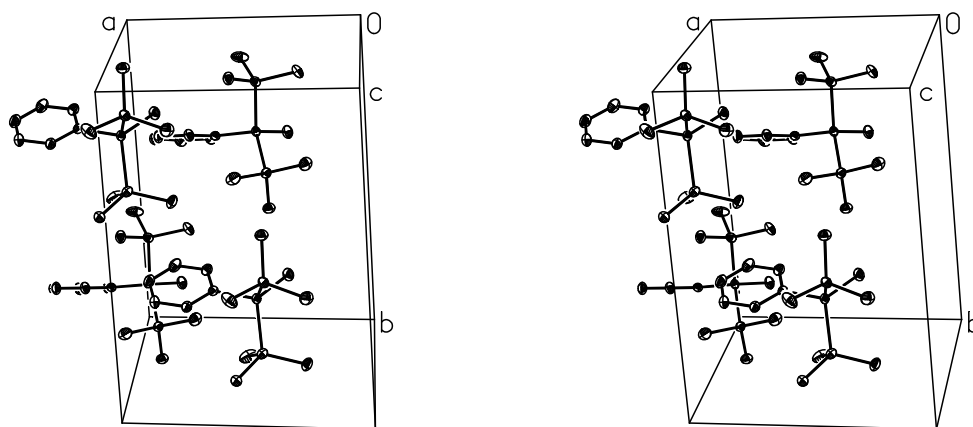


Abbildung 4 Packungsbild der Moleküle von Verbindung **I** in stereoskopischer Darstellung. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

2.1.2. Umsetzung mit Chlorboran-Dimethylsulfid-Komplex

Die Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit $\text{BH}_2\text{Cl}\times\text{SMe}_2$ führt zu einer Reihe von Produkten, die aber weder spektroskopisch noch mit analytischen Methoden bestimmt werden können. Auch war es nicht möglich, das Produktgemisch etwa durch Umkristallisation oder destillativ zu trennen. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale im Bereich zwischen 0 und -150 ppm, deren Zuordnung aber nicht möglich ist. Bei -136 ppm ist kein Signal zu finden, d. h. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan wurde vollständig umgesetzt. $\text{BH}_2\text{Cl}\times\text{SMe}_2$ bietet Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan zwei Angriffsmöglichkeiten. Zum einen kann Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan das Dimethylsulfid ersetzen, zum anderen, kann das Chloratom als Chlortri-

methylosilan abgespalten werden. Daraus ergeben sich für dieses Reaktionsgemisch eine große Anzahl möglicher Produkte.

2.1.3. Umsetzung mit Bis(bis(trimethyl)silyl)aminoboran

Der Versuch Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BH}$ zur Reaktion zu bringen schlug bei Zimmertemperatur in THF fehl. Ebenso wenig führte mehrstündiges Erhitzen unter Sieden zum Erfolg. Im ^{31}P -NMR findet sich nur das Signal des Eduktes bei -136 ppm. Im Gegensatz zum BH_3 -THF-Addukt ist Bis(bis(trimethyl)silyl)aminoboran weniger reaktiv. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da es sich hierbei nicht um ein Boran-Addukt handelt. Zur Stabilisierung des Elektronen-Sextett am Boratom trägt eine B–N-Rückbindung bei, die zu einer Resonanzstabilisierung führt.

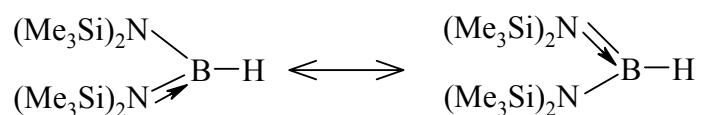
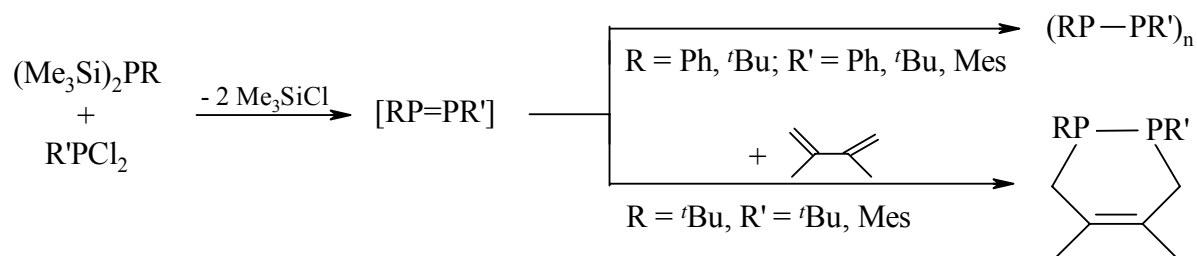


Abbildung 5 Resonanzstabilisierung von Bis(bis(trimethyl)silyl)aminoboran.

2.2. Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 15. Gruppe

J. Satge et al. [55] setzten 1986 Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Dichlororganylphosphanen um und erhielten Diphosphene, die sie durch anschließende Cycloadditionsreaktionen charakterisierten. Dabei spaltet die Verbindung zwei Trimethylsilylgruppen ab, die mit den beiden Chloratomen des Dichlororganylphosphans Chlortrimethylsilan bilden. Die beiden Phosphiniden-Einheiten treten über eine P=P-Doppelbindung miteinander in Wechselwirkung; die dabei gebildete, thermisch instabile Zwischenstufe reagiert zu Oligomeren weiter oder kann in einer Diels-Alder-Reaktion mit 1,3-Dienen abgefangen und somit charakterisiert werden.

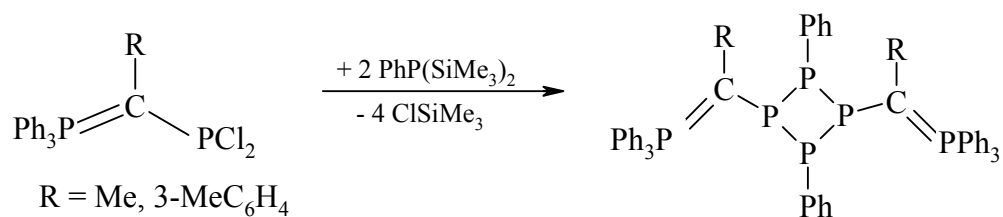


R. Appel und Mitarbeiter [56] erhielten 1991 aus Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und Dichlortetramethylpiperidylphosphan unter Chlortrimethylsilan-Eliminierung ein Tetraphosphetan. Als Zwischenstufe postulierten auch sie ein Diphosphen.



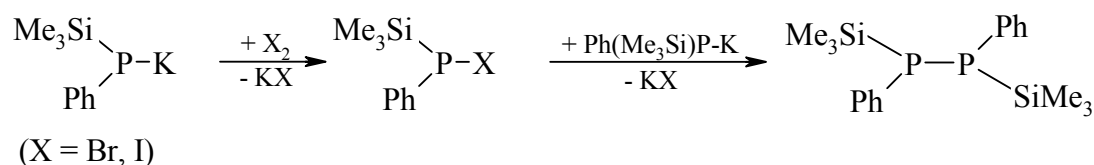
Tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl

A. Schmidpeter et al. {[57], [58]} setzten dann 1994 Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit [1-(Dichlorphosphanyl)alkyliden]triphenylphosphoran um und erhielten unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung und anschließender Kopf-Schwanz-Addition wiederum ein komplizierter aufgebautes Tetraphosphetan.

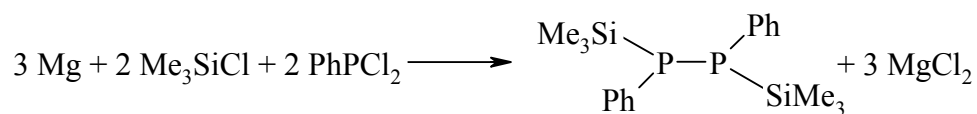


2.2.1. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan

1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan wurde erstmals 1973 im Arbeitskreis von M. Baudler [90] durch Oxidation von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphanid mit Iod oder Brom dargestellt. Dabei wird Kalium in einem ersten Schritt durch Halogen ersetzt; es bildet sich über einen Metall-Halogen-Austausch zunächst Brom- bzw. Iodphenyl(trimethylsilyl)phosphan. Dieses NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisende Intermediat reagiert dann wiederum mit überschüssigem Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphanid zu 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan weiter.

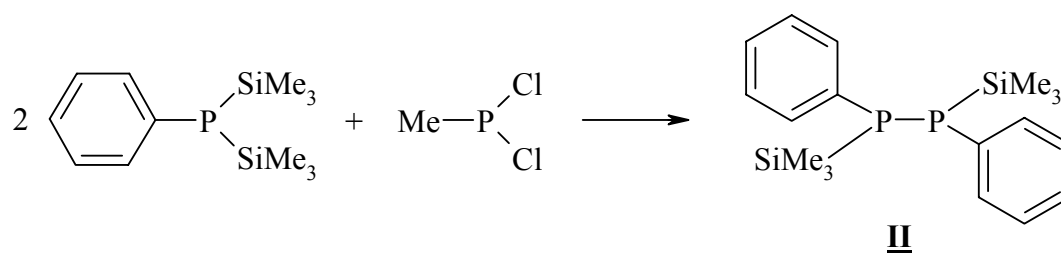


H. Schumann und R. Fischer [91] setzten 1975 Magnesium mit Chlortrimethylsilan und Phenyldichlorphosphan um und isolierten ebenfalls 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan.

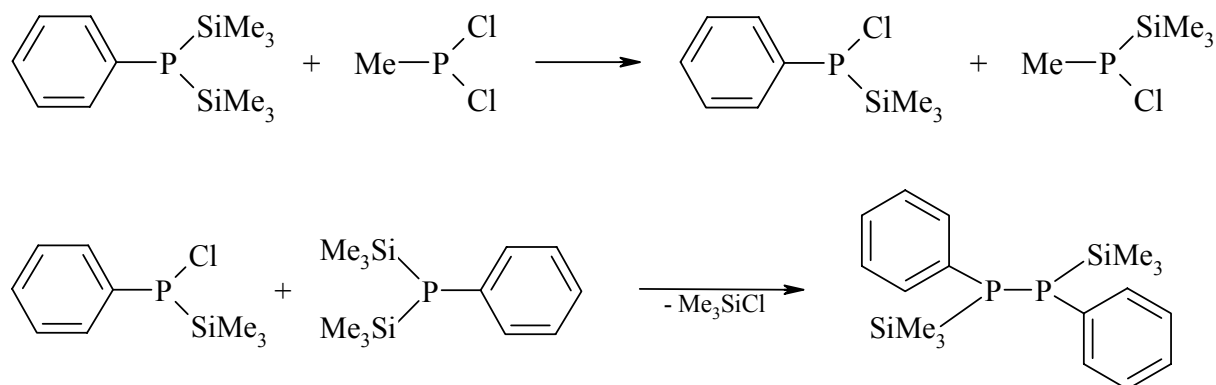


2.2.1.1. Darstellung

Tropft man bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre eine Lösung von Dichlormethylphosphan in *n*-Pentan zur zweifachen molaren Menge an Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan im gleichen Solvens, so erhält man nach teilweise abdestillieren des Pentans bei Zimmertemperatur unter reduziertem Druck und anschließender Lagerung bei 8°C über Nacht große, farblose, plättchenförmige Kristalle von 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan.



Hinsichtlich eines plausiblen Reaktionsmechanismus ist anzunehmen, dass sich in einem ersten Schritt aus Phenylbis(trimethylsilyl)- und Dichlormethylphosphan Chlor(trimethylsilyl)phenylphosphan bildet. Diese Verbindung reagiert dann mit einem weiteren Äquivalent Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan unter Chlortrimethylsilan-Eliminierung zu 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan. Chlormethyl(trimethylsilyl)phosphan wandelt sich in das bei Zimmertemperatur flüssige und gut lösliche Pentamethylcyclopentaphosphan [92] um.



Verbindung **II** sollte in drei verschiedenen Isomeren entstehen; ein *R,S*- und die zwei optischen Antipoden *R,R*- und *S,S*-Isomer (siehe Abbildung 6).

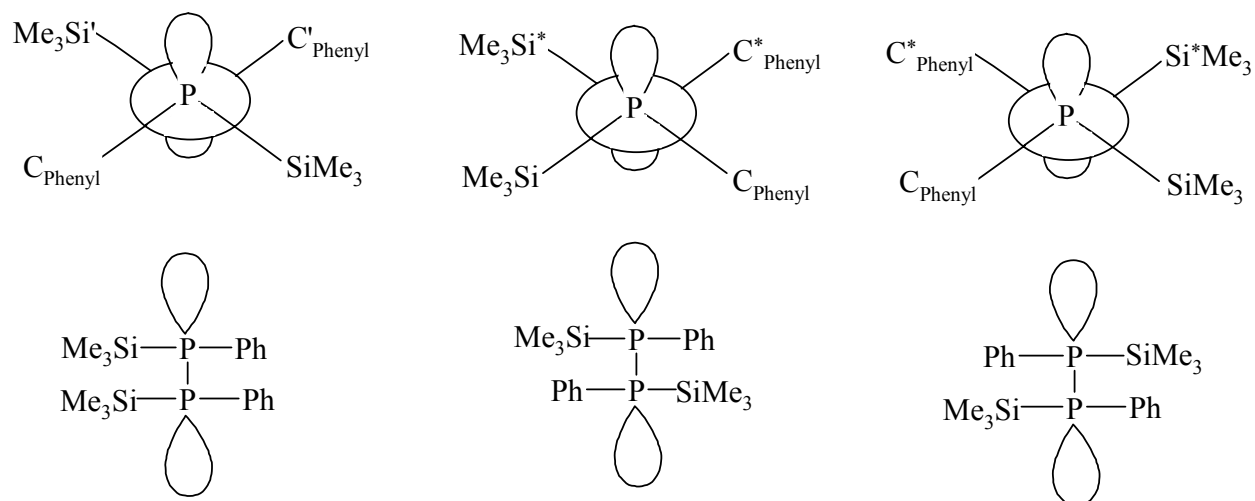


Abbildung 6 Newman-Projektion, darunter Fischer-Projektion der 3 möglichen Isomeren von Verbindung **II**. Von links nach rechts: *Meso*- *R,R*- und *S,S*-Isomer.

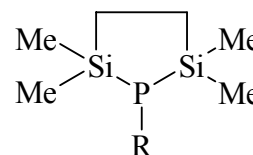
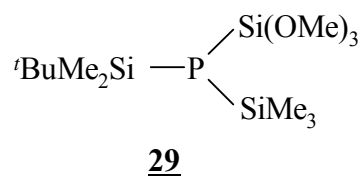
Auch M. Baudler [90] konnte nur die *Meso*-Form nachweisen. Die Barriere der pyramidalen Inversion ist in Verbindung **II** wohl ähnlich niedrig wie bei den Silylphosphanen in Tabelle 5;

die Werte reichen von < 43,6 bei Verbindung **29** bis 80 kJ/mol bei Verbindung **38**. Das bedeutet, dass sich die *R*-Konfiguration in die *S*-Konfiguration und umgekehrt leicht umwandeln können.

Tabelle 5 Inversionsenergien einiger ausgewählter Silylphosphate.

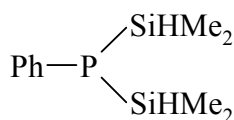
Verbindung ^{a)}	ΔG [kJ/mol]	Literatur
29	< 43,6	[93]
30a	46,9	[94]
31	50	[95]
30b	53,6	[94]
32	71	[95]
33	71	[95]
34	77,9	[94]
35	79,2	[96]
36	79,2	[97]
37	79,6	[94]
38	80	[95]

^{a)}

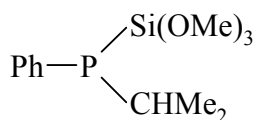


a: R = *t*Bu, b: R = Ph

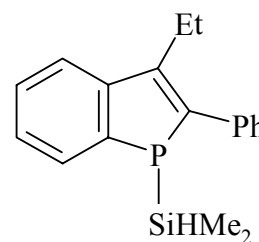
30



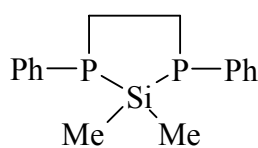
31



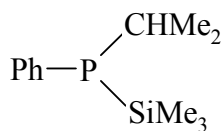
32



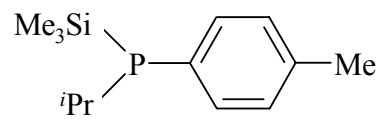
33



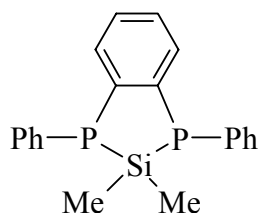
34



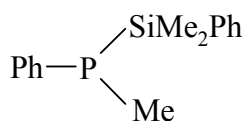
35



36



37



38

2.2.1.2. Kernresonanzspektroskopische Eigenschaften

Die NMR-Daten der Verbindung **II** sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt, wie bereits von M. Baudler et al. [90] und H. Schumann und R. Fischer [91] bestimmt, bei -108 ppm. Wie zu erwarten, stellt man im Vergleich zur Ausgangsverbindung {PhP(SiMe₃)₂, $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ -136 ppm} eine Tieffeldverschiebung fest. Da eine Trimethylsilyl-Gruppe durch ein Phosphanyl-Fragment ersetzt wurde und da Phosphor eine größere Elektronegativität (2,06) [98] als Silicium (1,74) [98] aufweist, wird der Phosphorkern stärker entschirmt als im Edukt Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, was zu einer Tieffeldverschiebung führt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man die Signale der Phenylgruppen zwischen 137 und 128 ppm und die Trimethylsilyl-Substituenten bei -1 ppm. Die ^1H -Resonanzen der Phenyl-Reste finden sich zwischen 7,7 und 7,2 ppm, der Methyl-Gruppen um 0 ppm.

Tabelle 6 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten von Verbindung **II**.

Kern	diese Arbeit	Zuordnung	M. Baudler [90]	H. Schumann [91]
^{31}P	-107,85 ppm (s)		-108,9 ppm (s)	-108,1 ppm (s)
^{13}C	136,4 bis 136,9 ppm (m)	Phenyl		
	128,5 bis 128,8 ppm (m)			
	-1,08 ppm (m)	Me ₃ Si-P		
$ ^2\text{J}(\text{C-P}) + ^3\text{J}(\text{C-P}') $	7,15 Hz			
^1H	7,66 ppm (m) ^{a)}	Phenyl		
	7,25 ppm (m)			
	-0,054 ppm (m)	Me ₃ Si-P	-0,06 ppm (m)	-0,017 ppm (m)
$ ^3\text{J}(\text{H-P}) + ^4\text{J}(\text{H-P}') $	4,6 Hz		3 Hz	4,6 Hz

^{a)} gemessen bei 5,87 Tesla

Nach M. Baudler [90] handelt es sich bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Signalgruppen der Trimethylsilyl-Substituenten nicht um zwei Triplets, sondern wegen magnetischer Nichtäquivalenz der beiden Phosphorkerne um zwei für das zugrundeliegende AXX'- bzw. A₉A'₉XX'-Spinsystem charakteristische Pseudotriplets. Derartigen Spektren lässt sich aus dem Abstand der beiden intensiven äußeren Linien ohne größeren Aufwand und ohne zusätzliche Information aus den jeweiligen Satelliten des ^{31}P -NMR-Spektrums nur der Parameter $|^2\text{J}(\text{C-P}) + ^3\text{J}(\text{C-P}')|$ bzw. $|^3\text{J}(\text{H-P}) + ^4\text{J}(\text{H-P}')|$ entnehmen [99].

2.2.1.3. Molekül- und Kristallstruktur des 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphans

Das bei der Reaktion von Dichlormethylphosphan in *n*-Pentan mit einer Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Lösung im selben Solvens gebildete 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan isoliert man in großen, farblosen, plättchenförmigen Kristallen wenn der Ansatz auf die Hälfte eingengt und auf 8°C abgekühlt wird. Nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan sind sie für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Die mit Θ -Werten von 64 zentrierten Reflexen im Bereich $4,73 \leq \Theta \leq 11,59^\circ$ am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Das Fehlen systematischer Auslöschungen sowie die Metrik der Elementarzelle weisen auf die triklinen Raumgruppen P1 (Nr.1) oder $P\bar{1}$ (Nr.2 [75]) hin. Statistische Tests zur Verteilung der E-Werte machen die zentrosymmetrische Variante $P\bar{1}$ sehr wahrscheinlich. Die korrekte Wahl der Raumgruppe ließ sich dann in den nachfolgenden Berechnungen mit Hilfe des Programmpaketes SHELXTL [76] bestätigen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 31 im Anhang.

Tabelle 7 Kristalldaten des 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphans (**II**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Si}_2$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2); $Z = 2$; Messtemperatur $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [77]: 69%^{a)}; Schmp. 96°C .

$a = 878,4(2) \text{ pm}$	$b = 976,2(2) \text{ pm}$	$c = 1322,1(2) \text{ pm}$	$M = 362,52$	$V = 1055,4(4) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
$\alpha = 99,05(1)^\circ$	$\beta = 109,23(1)^\circ$	$\gamma = 90,11(1)^\circ$	$F(000) = 388$	$\rho_{\text{ber}} = 1,141 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

^{a)} Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 8, ein C–H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 185, Si 210, C 180, H 117 pm [78].

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL [76] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich die Lagen der Phosphor- sowie der Siliciumatome; auch einige Kohlenstoffatome waren zuzuordnen. Die nachfolgenden Verfeinerungszyklen ergaben dann die Positionen der übrigen schwereren Atome. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Molekülhälften, die durch das kristallographisch vorgegebene Inversionszentrum vervollständigt werden.

Die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter bei allen schwereren Atomen hatte eine Verbesserung des Gütefaktors R_1 von 0,095 auf 0,063 zur Folge. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen und mit ihren isotropen U-Werten sinnvoll verfeinert werden; dabei verbesserte sich der Gütefaktor R_1 auf 0,042. In Tabelle 32 des Anhangs sind die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome, in Tabelle 8 die Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zusammengestellt.

In Abbildung 7 sind die beiden kristallographisch unterschiedlichen Molekülhälften mit ihrem jeweils zugehörigen Inversen als Gesamtmolekül stereoskopisch dargestellt. Bei der Kennzeichnung der Atome zeigt die auf das Elementsymbol folgende Ziffer, zu welchem der beiden Moleküle ($n = 1$ oder 2) das betrachtete Atom gehört. Kohlenstoff- und daran gebundene Wasserstoffatome aus den Phenylsubstituenten werden mit $Cn1$ bis $Cn6$ bzw. $Hn2$ bis $Hn6$ fortlaufend nummeriert. Bei den Kohlenstoffatomen der Trimethylsilyl-Gruppen lauten die Bezeichnungen $Cn7 - Cn9$, bei den zugehörigen Wasserstoffatomen variiert die dann in dritter Position angefügte Ziffer zwischen 1 und 3. Über die Inversion erzeugte Atome werden durch ein Apostroph (') zusätzlich gekennzeichnet.

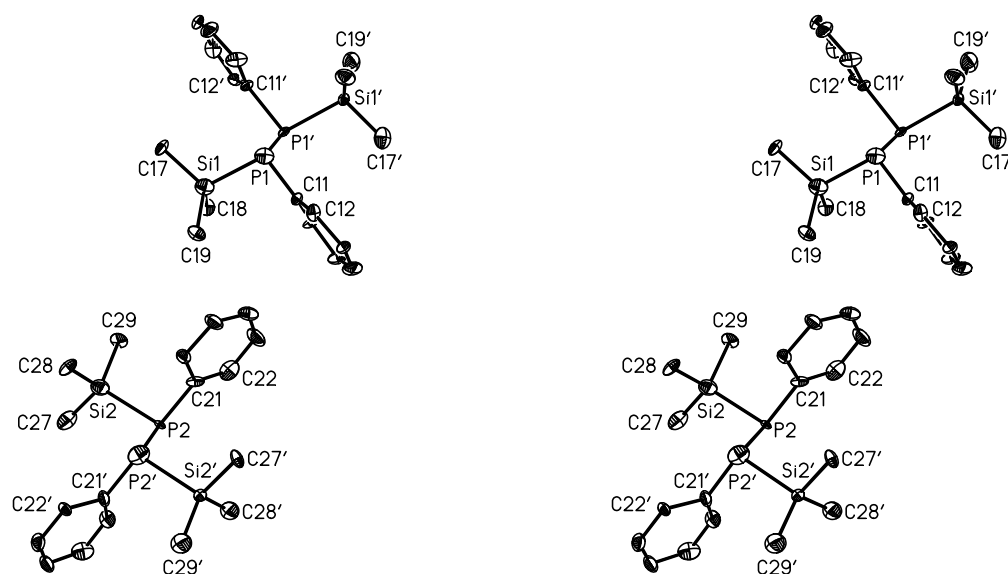


Abbildung 7 Stereoskopische Darstellung der beiden unabhängigen Gesamtmoleküle von Verbindung **II**.

Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 8 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie zugehörige Torsionswinkel in Verbindung **II**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tabelle 32 im Anhang) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tabelle 7). Die Lagen der mit Apostroph gekennzeichneten Atome berechnen sich über die Symmetrieeoperation $(-x, -y, -z)$ aus den Werten der Tabelle 32. Das Vorzeichen des Torsionswinkels $A-B-C-D$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung $A-B$ durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung $C-D$ zur Deckung gebracht wird [79].

a) Bindungslängen ^{a)}

	$n = 1$	$n = 2$	MW.		$n = 1$	$n = 2$	MW.
$Pn-Pn'$	222,1(1)	221,5(1)	221,8	$Cn1-Cn6$	139,3(3)	138,9(3)	138,25
$Pn-Sin$	227,1(1)	227,3(1)	227,2	$Cn1-Cn2$	139,1(3)	138,6(3)	

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.
<i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1	184,3(2)	184,4(2)	184,4	<i>Cn</i> 2– <i>Cn</i> 3	138,6(3)	138,4(4)	
<i>Sin</i> – <i>Cn</i> 7	185,9(3)	185,9(3)	186,1	<i>Cn</i> 3– <i>Cn</i> 4	136,3(4)	136,7(4)	
<i>Sin</i> – <i>Cn</i> 8	185,8(3)	186,4(3)		<i>Cn</i> 4– <i>Cn</i> 5	137,5(4)	137,6(4)	
<i>Sin</i> – <i>Cn</i> 9	186,3(3)	186,1(3)		<i>Cn</i> 5– <i>Cn</i> 6	138,7(3)	139,3(4)	

b) Bindungswinkel

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.
<i>Pn</i> '– <i>Pn</i> – <i>Sin</i>	99,7(1)	99,1(1)	99,4	<i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1– <i>Cn</i> 2	116,9(2)	116,9(2)	121,0
<i>Pn</i> '– <i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1	99,7(1)	100,2(1)	100,0	<i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1– <i>Cn</i> 6	125,1(2)	124,9(2)	
<i>Sin</i> – <i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1	100,3(1)	100,4(1)	100,4	<i>Cn</i> 6– <i>Cn</i> 1– <i>Cn</i> 2	118,0(2)	118,3(2)	120,0
<i>Pn</i> – <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 7	105,9(1)	107,2(1)	108,7	<i>Cn</i> 1– <i>Cn</i> 2– <i>Cn</i> 3	120,6(2)	120,7(2)	
<i>Pn</i> – <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 8	113,8(1)	114,0(1)		<i>Cn</i> 2– <i>Cn</i> 3– <i>Cn</i> 4	120,7(2)	120,7(3)	
<i>Pn</i> – <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 9	105,9(1)	105,5(1)		<i>Cn</i> 3– <i>Cn</i> 4– <i>Cn</i> 5	119,8(2)	119,6(3)	
<i>Cn</i> 7– <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 8	110,1(1)	109,6(2)	110,2	<i>Cn</i> 4– <i>Cn</i> 5– <i>Cn</i> 6	120,2(2)	120,1(3)	
<i>Cn</i> 7– <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 9	110,6(2)	110,2(2)		<i>Cn</i> 5– <i>Cn</i> 6– <i>Cn</i> 1	120,7(2)	120,5(2)	
<i>Cn</i> 8– <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 9	110,3(2)	110,2(2)					

c) Torsionswinkel

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2
<i>Pn</i> '– <i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1– <i>Cn</i> 2	145,5(2)	145,3(2)		<i>Cn</i> 1– <i>Pn</i> – <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 7	168,6(1) 166,5(1)
<i>Pn</i> '– <i>Pn</i> – <i>Sin</i> – <i>Cn</i> 7	-89,6(1)	-91,3(1)		<i>Sin</i> – <i>Pn</i> – <i>Cn</i> 1– <i>Cn</i> 2	-112,7(2) -113,4(2)

^{a)} Die C–H-Abstände in den Phenyl-Substituenten und den Methylgruppen variieren zwischen 89(3) und 98(3) (MW. 94 pm) bzw. 82(4) und 101(4) pm (MW. 94 pm), die zugehörigen C–C–H(Aren)- sowie die Si–C–H- und H–C–H-Winkel zwischen 116(2)° und 124(2)° (MW. 120°) bzw. 105(2)° und 114(2)° (MW. 110°) bzw. 103(3)° und 116(3)° (MW. 109°).

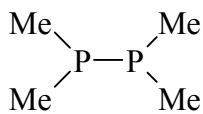
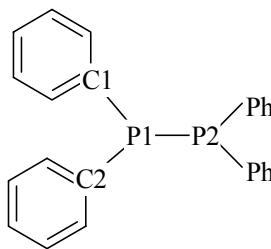
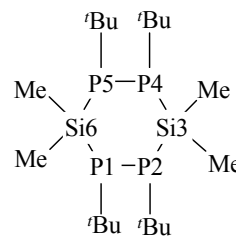
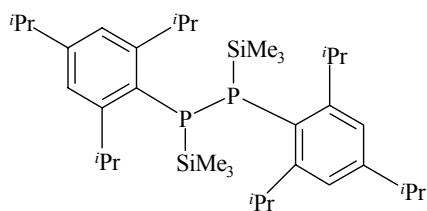
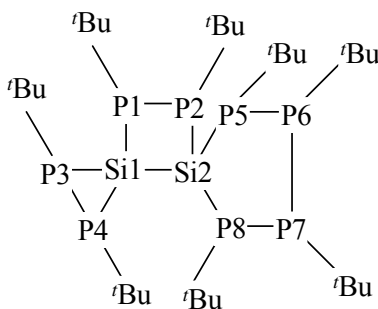
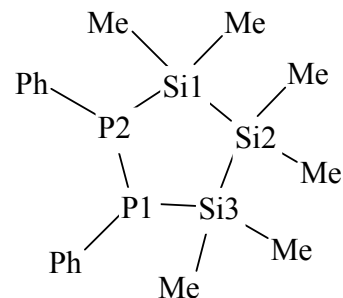
Der mittlere P–P-Abstand liegt mit 221,8 pm geringfügig über der in Lehrbüchern zu 220 pm [100] angegebenen Summe der kovalenten Radien. Ähnliche Werte finden sich auch in anderen Verbindungen mit dem charakteristischen Strukturelement P–P(Si), so mit 219,2 und 220,4 pm in den beiden Heterocyclen **41** und **44**, mit 222,2 pm im 1,2-Bis(2,4,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)-diphosphan (**42**) sowie mit Werten zwischen 219,7 und 221,0 in der Dispiro-Verbindung **43**: Das hier zu untersuchende Diphosphan **II** weist somit die annähernd gleiche P–P-Bindungslänge wie die sterisch weniger anspruchsvollen Verbindungen Tetramethyldiphosphan (**39**) (221,2 pm) und Tetraphenyldiphosphan (**40**) (221,7 pm) auf. Der zu 227,2 pm bestimmte P–Si-Abstand entspricht ebenfalls der Summe der kovalenten Radien; eine wegen der unterschied-

lichen Elektronegativitäten von Silicium (1,74) und Phosphor (2,06) notwendige Korrektur nach V. Schomaker und D. P. Stevenson [100] um 2 pm kann hier offensichtlich unterbleiben. Entsprechende Werte findet man mit 224,9 und 225,0 ppm bzw. mit 223,3 und 224,7 ppm lediglich zweimal im Heterocyclus **41** bzw. in der Dispiro-Verbindung **43**, während die anderen wiederum der oben angegebenen Summe gleichen. Bei den anderen Verbindungen von Tabelle 9 wurden gleich lange oder gar längere Abstände ermittelt. Wegen der Bindung an das sp^2 -hybridisierte *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenyl-Substituenten sollte der P–C-Abstand nicht 185, sondern nur 183 pm betragen; bestimmt wurde ein Mittel von 184,4 pm. Die in Tabelle 9 zusammengestellten Vergleichswerte variieren zwischen 183,8 bzw. 185,8 pm beim Tetraphenyl- und Tetramethyldiphosphan und 190,1 pm bei der Dispiro-Verbindung **43**. Der mittlere P–P–C-Winkel fügt sich mit $100,0^\circ$ recht gut bei den in Tabelle 9 aufgeführten Daten ein, während beim C–P–Si-Winkel im Vergleich mit dem hier erhaltenen Mittel von $100,4^\circ$ zum Teil wesentlich größere Werte von bis zu $112,8^\circ$ auftreten. Demgegenüber findet sich der P–P–Si-Winkel mit $99,4^\circ$ im mittleren Bereich der zwischen $60,1^\circ$ und $114,4^\circ$ stark streuenden Parameter.

Tabelle 9 Bindungslängen (pm) und –winkel ($^\circ$) in ausgewählten Diphosphanen zum Vergleich.

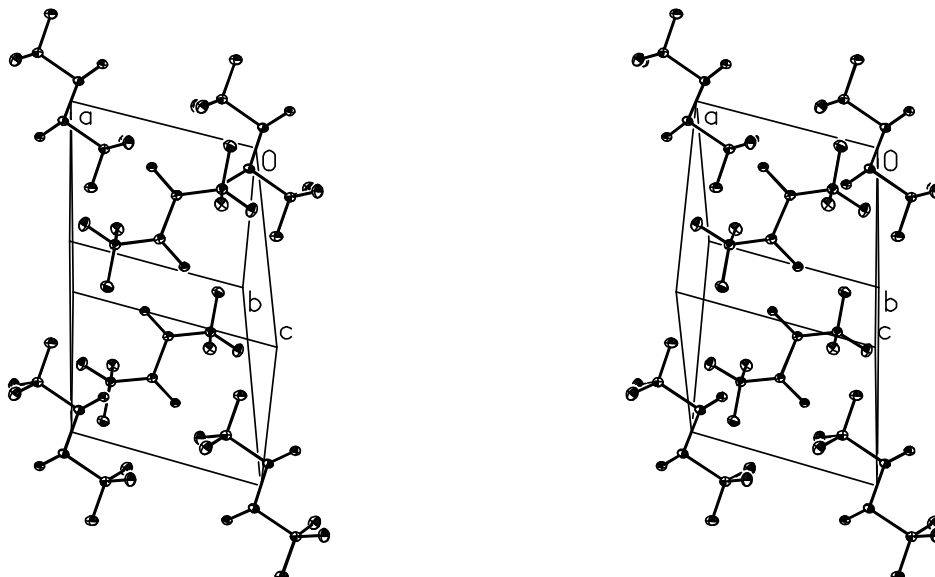
Verb. ^{a)}	P–P	P–Si	P–C	P–P–C	C–P–Si	P–P–Si	Lit.
II (Molekül 1)	222,1(1)	227,1(1)	184,3(2)	99,7(1)	100,3(1)	99,7(1)	diese Arbeit
II (Molekül 2)	221,5(1)	227,3(1)	184,4(2)	100,2(1)	100,4(1)	99,1(1)	diese Arbeit
39	221,2(1)	-	183,8(1)	98,3(1)	-	-	[101]
40 (P1–)	221,7(1)	-	184,3(3)	100,9(1)	-	-	[102]
40 (P2–)			185,8(3)	99,1(1)			
41 (P1–)	219,2(3)	227,9(3)	191,0(7)	101,2(2)	107,9(3)	114,0(1)	[103]
41 (P2–)		224,9(3)	189(1)	107,0(3)	111,3(3)	108,9(1)	
41 (P4–)	219,2(3)	226,7(2)	189,6(8)	100,9(3)	108,1(3)	114,4(1)	
41 (P5–)		225,0(2)	190,0(9)	105,6(2)	110,7(3)	108,6(1)	
42	222,2	227,9	186,5	101,8	110,8	105	[89]
43 (–P1–)	220,9(2)	226,7(2)	190,1(10) ^{b)}	^{c)}		88,6(1)	[104]
43 (–P2–)		231,7(2)				94,2(1)	
43 (–P3–)	221,0(2)	224,7(2)				60,1(1)	
43 (–P4–)		223,3(2)				60,8(1)	
43 (–P5–)	219,7(2)	228,6(2)				105,8(1)	
44 (P1–)	220,4(1)	226,8(1)	184,9(3)	103,1(1)	101,0(1)	95,4(1)	[105]
44 (P2 –)		228,6(1)	184,4(3)	101,5(1)	103,1(1)	95,9(1)	

a)

**39****40****41****42****43****44**

b) Für die P-C-Abstände haben die Autoren nur den Mittelwert angegeben.

c) Angaben zu C-P-Si- und P-P-C-Winkeln finden sich in [104] nicht.

**Abbildung 7** Packungsbild der Moleküle von Verbindung **II** in stereoskopischer Darstellung.Auf die Wiedergabe aller Wasserstoffatome sowie der Arenringe mit Ausnahme der *ipso*-Kohlenstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

2.2.2. Umsetzung mit Phosphortrichlorid

Bei der Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Phosphortrichlorid im Molverhältnis 3 : 1 bei Zimmertemperatur erhält man in *n*-Pentan einen gelben, in THF löslichen Feststoff. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser THF-Lösung zeigt bei -136 ppm das sehr intensive Singulett des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans, d. h. die Reaktion verlief nicht vollständig. Weiterhin zeigen sich zwei mittelgroße Singuletts bei -121,6 (PhPH_2) bzw. -47,5 ppm, ein kleines Singulett bei 142 ppm und mehrere sehr kleine Signale zwischen 70 und -125 ppm. Es gelang hier leider nicht, das Produktgemisch durch Umkristallisieren oder Destillation zu trennen.

2.2.3. Umsetzung mit Dibromphenylphosphan

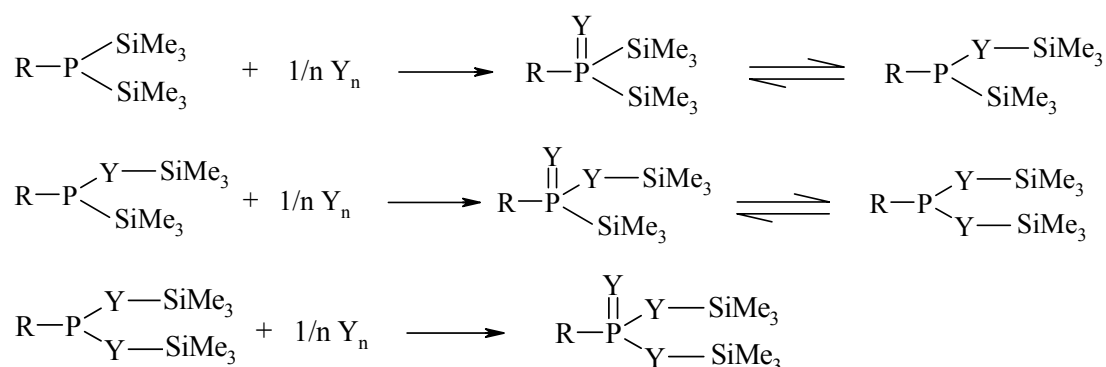
Bei der Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit einem halben Äquivalent Dibromphenylphosphan bei Zimmertemperatur in *n*-Pentan bildet sich ein farbloser, in THF gut löslicher Feststoff. Im ^{31}P -NMR dieser THF-Lösung erkennt man mehrere intensive Signale bei 5 ppm, vier mittelgroße Singuletts bei -47, -66, -70 und -124 ppm und mehrere kleine Signale zwischen 11 und -70 ppm. Es war nicht möglich, das Produktgemisch durch Destillation oder durch Umkristallisieren zu trennen.

2.2.4. Umsetzung mit Bromdiphenylphosphan

Tropft man bei Zimmertemperatur eine Lösung von Bromdiphenylphosphan in *n*-Pentan zu Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan im gleichen Solvens, so erhält man einen farblosen, in THF sehr gut löslichen Feststoff. Eine ^{31}P -NMR-Aufnahme dieser THF-Lösung zeigt ein intensives Signal bei -39,8 ppm, ein mittelgroßes bei -14,5 ppm, drei schwache bei -47,2, -57,2 und -59 ppm sowie noch mehrere sehr schwache Signale um -4 ppm. Weder durch Umkristallisieren noch durch Destillieren konnten die gebildeten Produkte getrennt werden.

2.3. Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 16. Gruppe

Die Reaktionen des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans mit den schwereren Chalkogenen wurde von J. Hahn und Mitarb. eingehend untersucht. So berichteten J. Hahn und T. Nataniel [5] zunächst 1986 über die Umsetzung mit Schwefel, 1992 publizierten J. Hahn et al. [59] weiterführende Arbeiten zum Verhalten der Verbindung gegenüber Selen und Tellur. Die Elemente Schwefel und Selen addieren sich zunächst unter Oxidation des Phosphoratoms. Das dabei gebildete Intermediat lagert dann unter Einschub des Chalkogens in die Phosphor-Silicium-Bindung bzw. unter 1,2-Verschiebung des Trimethylsilyl-Substituenten um; dieses Gleichgewicht liegt im Fall von Bis(trimethylsilyl)organylphosphanen ganz auf der rechten Seite. In analoger Weise werden ein zweites und ein drittes Chalkogenatom addiert.



R = Me, Ph, *t*Bu;

Y = S, Se

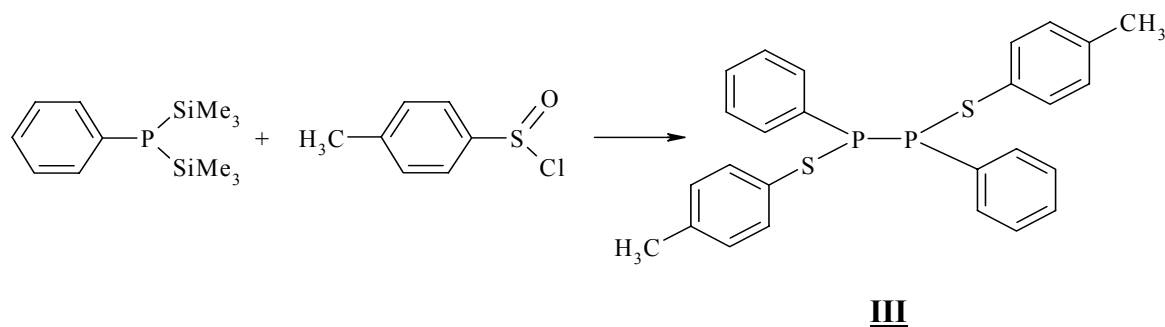
In analoger Weise reagiert Tellur mit dem *t*-Butyl-Derivat – jedoch nur bis zur Monotellur-Verbindung; auch die Zugabe weiterer Äquivalente führt nicht zur Bildung der Folgeprodukte. Mit Methyl- und Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan erhielten die Autoren organylsubstituierte *cyclo*-Oligophosphane und Bis(trimethylsilyl)tellan. Vermutlich wird als Zwischenstufe das Monoaddukt gebildet; dieses eliminiert dann unter Bildung von P–P-Bindungen sowohl die Trimethylsilyl- als auch die Trimethylsilyltellanyl-Gruppe.

M. Regitz und F. Zurmühlen [106] setzten 1987 in weiter unten eingehend diskutierten Reaktionen Aryl(triorganylsilyl)phosphanide mit Sulfon- und Sulfinensäurechloriden um.

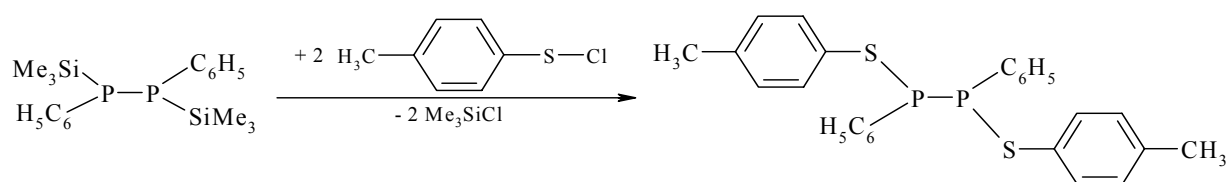
2.3.1. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphan

2.3.1.1. Darstellung

Überraschender Weise bildet sich 1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphan in geringer Menge bei der Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit *para*-Toluolsulfinsäurechlorid in *n*-Pentan bei Zimmertemperatur oder bei der nachfolgenden, im Experimentellen Teil näher beschriebenen Aufarbeitung des Ansatzes. Zur abschließenden Reinigung wird aus THF umkristallisiert.

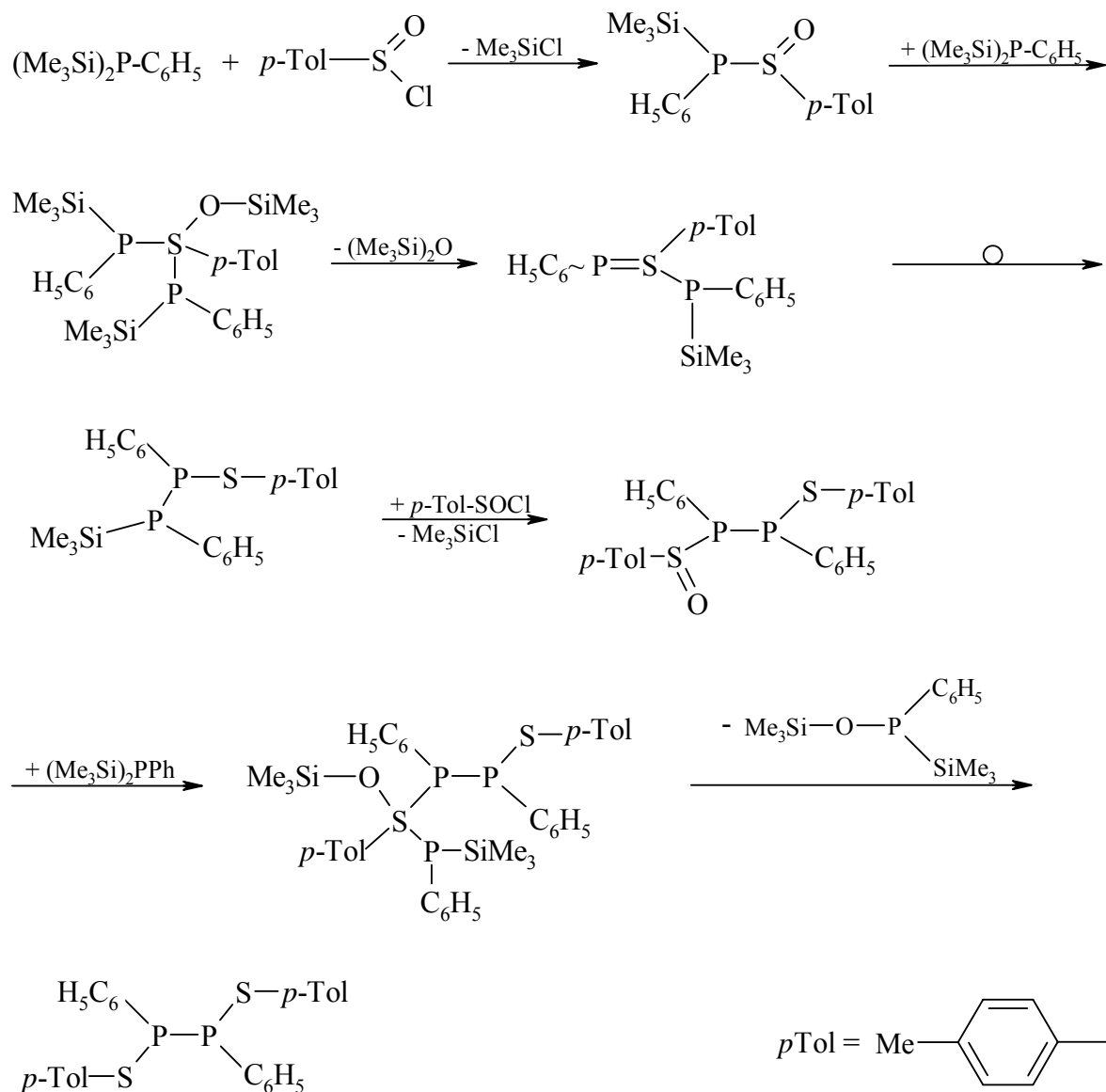


Auch wenn das Diphosphan mit nur sehr geringer Ausbeute isoliert werden konnte, sich die Darstellung bislang nicht wiederholen ließ; sowie eine gezielte Synthese aus dem in Kapitel 2.2 beschriebenen 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan und Chlor(*para*-tolyl)sulfan nicht untersucht wurde, erscheint es doch lohnenswert, über einen möglichen Reaktionsmechanismus nachzudenken.

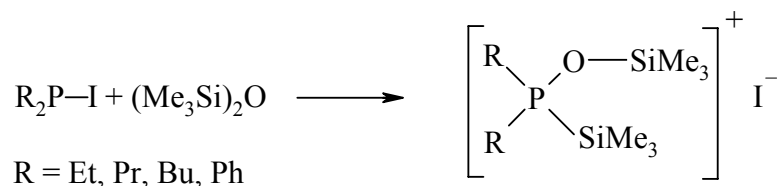


Ein denkbarer erster Schritt dieser Reaktion wäre eine Addition von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan an *para*-Toluolsulfinsäurechlorid und die anschließende Eliminierung von Chlortrimethylsilan. An die dabei gebildete Zwischenstufe addiert sich dann ein weiteres Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Molekül; das nun auftretende Intermediat stabilisiert sich unter Hexamethyldisiloxan-Abspaltung und anschließender Wanderung des Phenyltrimethylsilylphosphanyl-Fragments vom Schwefel- zum Phosphoratom. Unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung reagiert das auf diese Weise gebildete Diphosphan mit einem weiteren *para*-Toluolsulfinsäurechlorid-Molekül. Die nochmalige Addition von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan an die S=O-Gruppe des

para-Toluolsulfinyl-Fragmentes dieser Verbindung und die anschließende Eliminierung von Phenyl(trimethylsiloxy)trimethylsilylphosphan führt zu 1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)-diphosphan.



Phenyl(trimethylsiloxy)trimethylsilylphosphan wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben. N. D. Gomelya und N. G. Feshchenko veröffentlichten aber 1991 Synthese und Charakterisierung einiger Diorganyl(trimethylsiloxy)trimethylsilylphosphonium-iodide [107]. Sie stellten die Verbindungen aus Diorganyliodphosphanen und Hexamethyldisiloxan im Überschuss unter mehrtägigem Erhitzen des Ansatzes auf $95 \pm 5^\circ\text{C}$ in einer abgeschmolzenen Ampulle dar. Lediglich das Diphenyl-Derivat fiel kristallin an, in allen anderen Fällen wurden viskose Flüssigkeiten isoliert.



2.3.1.2. Kernresonanzspektroskopische Eigenschaften

Die NMR-Daten von Verbindung **III** sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Singulets bei 27,1 und 33,9 ppm im ungefähren Intensitätsverhältnis von 1:1. Diese Werte liegen im Bereich der in Tabelle 11 zusammengestellten, zwischen 9,7 und 59,6 ppm variierenden $\delta^{31}P$ -Verschiebungen ähnlicher Verbindungen und sollten demzufolge mit großer Wahrscheinlichkeit von den beiden Diastereomeren *RS* und *RR* bzw. *SS* herrühren; allerdings ist eine weitergehende Zuordnung bislang nicht möglich. Durch das auftreten von zwei $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Diastereomeren unterscheidet sich Verbindung **III** deutlich vom 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (**II**); offenbar vermag der gegenüber $P-C_{\text{Phenyl}}$ durch eine längere $P-S(-C_{\text{para-Tolyl}})$ -Bindung charakterisierte *para*-Tolylsulfanyl-Rest die sterische Wechselwirkung der Substituenten am P-P-Gerüst dramatisch zu reduzieren, so dass auch die *RR*- bzw. *SS*-Form auftreten kann. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegt im Festkörper jedoch nur das durch ein Inversionszentrum charakterisierte *R,S*-Isomer vor. Da im Vergleich zum Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan eine Trimethylsilyl-Gruppe durch ein Phosphanyl-Fragment, die andere durch einen Organylsulfanyl-Substituenten ersetzt wurde und sowohl Phosphor (2,06) [98] als auch Schwefel (2,44) [98] eine höhere Elektronegativität als Silicium (1,74) [98] aufweisen, wird der Phosphor wohl stärker entschirmt als im Edukt; dies hat dann die an Verbindung **III** zu beobachtende deutliche Tieffeldverschiebung zur Folge.

Tabelle 10 $^{31}P\{^1H\}$ -, $^{13}C\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Daten (ppm) von Verbindung **III** (Solvens d_{10} -DME) im Vergleich mit den 1H -NMR-Daten von *para*-Toluolsulfinsäurechlorid (in $CDCl_3$).

Kern	diese Arbeit	Zuordnung	(<i>p</i> -TolSOCl) [108]
^{31}P	27,1 (s)		
	33,9 (s)		
^{13}C	129,0 (m)	Phenyl	

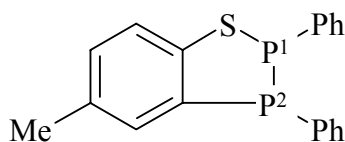
Kern	diese Arbeit	Zuordnung	(<i>p</i> -TolSOCl) [108]
	130,3 (m)		
	133,4 (m)		
	134,3 (m)		
	20,84 (s)	<i>p</i> -CH ₃	
	20,89 (s)		
¹ H	1,73 (s)	<i>p</i> -CH ₃	2,42 (s)
	1,77 (s)		
	6,4 bis 7,2 (m) ^{a)}	Phenyl	7,35
			7,26

^{a)} mehrere ineinander übergehende Signalgruppen, nicht auswertbar

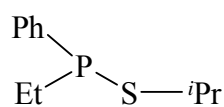
Tabelle 11 Vergleich der ³¹P- δ -Werte ausgewählter Phosphor-Schwefel-Verbindungen.

Verbindung ^{a)}	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Lit.	Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Lit.
45	9,7 ^{b)}	[109]	48	44,9	[110]
46	22,3	[110]	49	59,6	[110]
47	27,0	[111]			

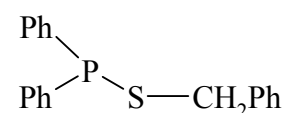
^{a)}



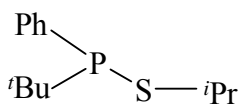
45



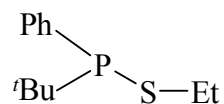
46



47



48



49

^{b)} Chemische Verschiebung von P¹, $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von P² 25,5 ppm

2.3.1.3. Molekül- und Kristallstruktur des *R,S*-1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphans

Tropft man bei Zimmertemperatur zu dem in *n*-Pentan gelöstem Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan *para*-Toluolsulfinsäurechlorid und arbeitet den Ansatz entsprechend der im Experimentellen Teil angegebenen Weise auf, so scheidet sich Verbindung **III** beim Abkühlen der in

THF gelösten zweiten Fraktion einer Kugelrohrdestillation in farblosen Kristallen ab. Diese werden abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und aus THF umkristallisiert; ein Exemplar wurde zur Kristallstrukturbestimmung verwendet.

Die mit Θ -Werten von 58 zentrierten Reflexen im Bereich $7,69 \leq \Theta \leq 14,32^\circ$ am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Das Fehlen systematischer Auslöschungen sowie die Metrik der Elementarzelle weisen auf die triklinen Raumgruppen $P1$ (Nr.1) oder $P\bar{1}$ (Nr.2 [75]) hin. Statistische Tests zur Verteilung der E-Werte führen zur zentrosymmetrischen Variante $P\bar{1}$. Die korrekte Wahl der Raumgruppe ließ sich dann in den nachfolgenden Berechnungen mit Hilfe des Programmpaketes SHELXTL [76] bestätigen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 33 des Anhangs.

Tabelle 12 Kristalldaten des *R,S*-1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphans (**III**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{S}_2$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2); $Z = 2$; Messtemperatur $100 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [77]: 70% ^a).

$$a = 818,8(3) \text{ pm} \quad b = 1091,5(3) \text{ pm} \quad c = 1373,9(4) \text{ pm} \quad MM = 464,53 \quad V = 1177,7(6) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\alpha = 85,93(2)^\circ \quad \beta = 74,79(2)^\circ \quad \gamma = 84,22(3)^\circ \quad F(000) = 488 \quad \rho_{\text{ber}} = 1,310 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$$

^a) Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 13, ein C–H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: S 180 pm, P 185, Si 210, C 180, H 117 [78].

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL [76] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich die Lagen der Phosphor- und der Schwefelatome sowie einiger Kohlenstoffatome. Die nachfolgenden Verfeinerungszyklen führten dann zu den Positionen der noch fehlenden schwereren Atome. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Molekülhälften, die durch die beiden Raumgruppenbedingten, jedoch unterschiedlichen Inversionszentren in (0,5; 1,0; 0,5) und (1,0; 0,5; 0,0) vervollständigt werden. Die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für alle schwereren Atome hatte eine Verbesserung des Gütefaktors R_1 von 0,1064 auf 0,0505 zur Folge. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen und mit ihren isotropen U-Werten sinnvoll verfeinert werden; dabei verbesserte sich der Gütefaktor R_1 auf 0,039. In Tabelle 34 des Anhangs sind die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome, in Tabelle 13 Bindungslängen, -winkel und charakteristische Torsionswinkel zusammengestellt.

In Abbildung 8 sind die aus den beiden kristallographisch unabhängigen Hälften erzeugten Moleküle stereoskopisch dargestellt; beide Male liegt das *R,S*-Isomer vor. Im Nummerierungsschema zeigt zunächst die auf das Elementsymbol folgende erste Ziffer an, zu welchem der beiden Moleküle ($n = 1$ und 2) das jeweilige Atom gehört. Die nachfolgende Ziffer unterscheidet mit ($m = 1$ oder 2) zwischen den Arenringen am Phosphor P_n bzw. Schwefel S_n . Die Methyl-Kohlenstoffatome der *para*-Tolyl-Substituenten erhalten die Bezeichnung C_{n27} . Die Wasserstoffatome der Arenringe sind wie die zugehörigen Kohlenstoffatome gekennzeichnet; bei den Methylgruppen kommt eine weitere Laufzahl hinzu. Die über Inversionszentren erzeugten Atome werden mit einem Apostroph (') zusätzlich gekennzeichnet.

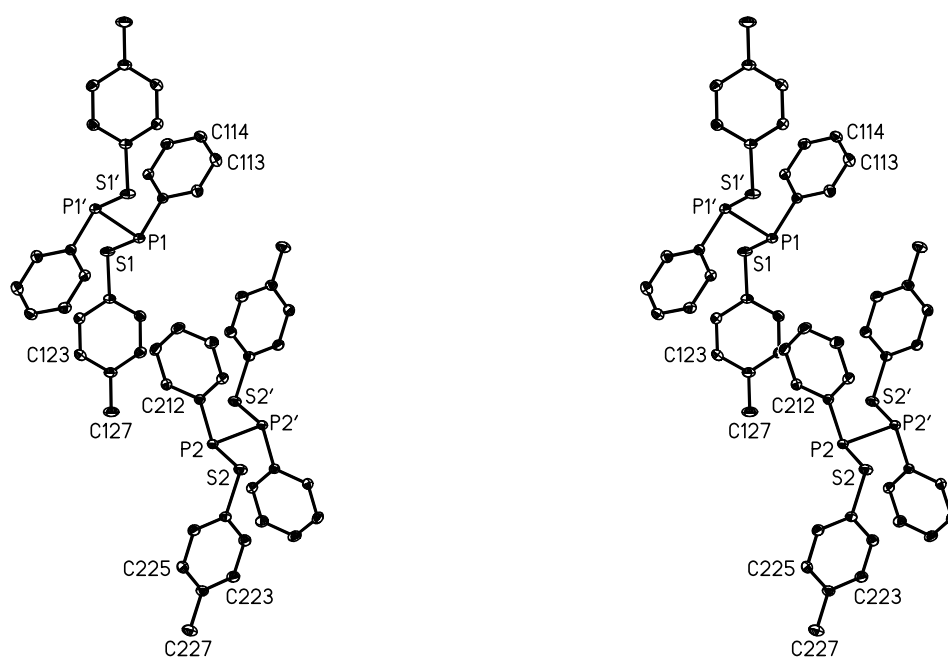


Abbildung 8a) Gegenseitige Ausrichtung der beiden aus je einer kristallographisch unabhängigen Hälfte über Inversionszentren erzeugten Moleküle **1** und **2** von Verbindung **III** in stereoskopischer Darstellung

Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30% skaliert; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

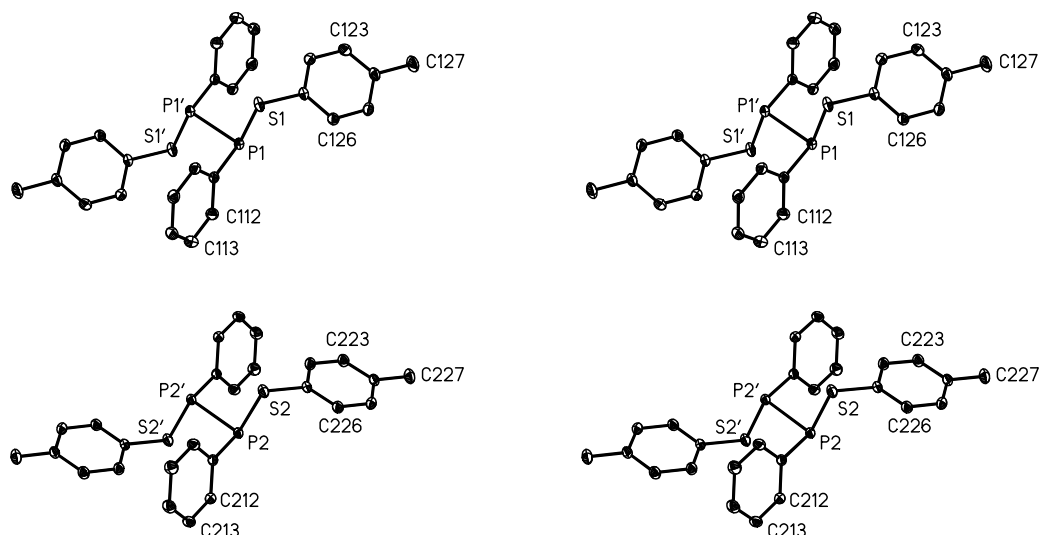


Abbildung 8b) Molekül 1 (oben) und Molekül 2 (unten) von Verbindung III in stereoskopischer Darstellung. Beide Male liegt das *R,S*-Isomer vor; hinsichtlich weiterer Angaben sei auf Abbildung 8a) verwiesen.

Tabelle 13 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie charakteristische Torsionswinkel in Verbindung III. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tabelle 34 im Anhang) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tabelle 12). Die Lagen der mit Apostroph gekennzeichneten Atome berechnen sich für Molekül 1 und 2 über die unterschiedlichen Symmetrieeoperationen (1-x, 2-y, 1-z) und (2-x, 1-y, -z) aus den Werten der Tabelle 34. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A-B-C-D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [79].

a) Bindungslängen ^{a)}

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.
<i>Pn'</i> - <i>Pn</i>	223,2(1)	223,9(1)	223,6	<i>Sn</i> - <i>Cn21</i>	178,4(2)	178,7(2)	178,6
<i>Pn</i> - <i>Sn</i>	212,7(1)	213,1(1)	212,9	<i>Cn21</i> - <i>Cn22</i>	138,6(2)	139,1(2)	139,0
<i>Pn</i> - <i>Cn11</i>	183,5(2)	183,5(2)	183,5	<i>Cn21</i> - <i>Cn26</i>	138,8(2)	139,2(2)	
<i>Cn11</i> - <i>Cn12</i>	140,0(2)	139,8(2)	139,3	<i>Cn22</i> - <i>Cn23</i>	139,2(2)	139,4(2)	
<i>Cn11</i> - <i>Cn16</i>	139,8(2)	140,0(2)		<i>Cn23</i> - <i>Cn24</i>	138,4(3)	139,2(2)	
<i>Cn12</i> - <i>Cn13</i>	139,3(3)	139,6(2)		<i>Cn24</i> - <i>Cn25</i>	139,1(3)	139,1(3)	
<i>Cn13</i> - <i>Cn14</i>	138,4(3)	138,4(3)		<i>Cn25</i> - <i>Cn26</i>	138,8(2)	138,8(2)	
<i>Cn14</i> - <i>Cn15</i>	139,0(3)	139,1(3)		<i>Cn24</i> - <i>Cn27</i>	151,3(2)	150,6(2)	151,0
<i>Cn15</i> - <i>Cn16</i>	139,4(2)	139,3(2)					

b) Bindungswinkel

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	MW.
<i>Pn'</i> - <i>Pn</i> - <i>Sn</i>	96,0(1)	97,0(1)	96,5	<i>Pn</i> - <i>Sn</i> - <i>Cn21</i>	100,9(1)	99,9(1)	100,4
<i>Sn</i> - <i>Pn</i> - <i>Cn11</i>	101,6(1)	100,9(1)	101,3	<i>Sn</i> - <i>Cn21</i> - <i>Cn22</i>	119,8(1)	120,8(1)	120,3
<i>Pn'</i> - <i>Pn</i> - <i>Cn11</i>	96,7(1)	96,9(1)	96,8	<i>Sn</i> - <i>Cn21</i> - <i>Cn26</i>	120,7(1)	119,8(1)	
<i>Pn</i> - <i>Cn11</i> - <i>Cn12</i>	116,5(1)	116,9(1)	120,5	<i>Cn26</i> - <i>Cn21</i> - <i>Cn22</i>	119,4(1)	119,4(2)	120,1
<i>Pn</i> - <i>Cn11</i> - <i>Cn16</i>	124,6(1)	124,1(1)		<i>Cn21</i> - <i>Cn22</i> - <i>Cn23</i>	119,8(2)	119,9(2)	
<i>Cn16</i> - <i>Cn11</i> - <i>Cn12</i>	118,9(2)	118,9(1)	120	<i>Cn22</i> - <i>Cn23</i> - <i>Cn24</i>	121,6(2)	121,2(2)	
<i>Cn11</i> - <i>Cn12</i> - <i>Cn13</i>	120,7(2)	120,5(2)		<i>Cn23</i> - <i>Cn24</i> - <i>Cn25</i>	117,8(2)	118,0(2)	
<i>Cn12</i> - <i>Cn13</i> - <i>Cn14</i>	119,9(2)	119,9(2)		<i>Cn24</i> - <i>Cn25</i> - <i>Cn26</i>	121,3(2)	121,5(2)	
<i>Cn13</i> - <i>Cn14</i> - <i>Cn15</i>	120,2(2)	120,3(2)		<i>Cn25</i> - <i>Cn26</i> - <i>Cn211</i>	120,1(2)	119,9(2)	
<i>Cn14</i> - <i>Cn15</i> - <i>Cn16</i>	120,2(2)	119,9(2)		<i>Cn23</i> - <i>Cn24</i> - <i>Cn27</i>	121,7(2)	121,1(2)	121,0
<i>Cn15</i> - <i>Cn16</i> - <i>Cn11</i>	120,2(2)	120,4(2)		<i>Cn25</i> - <i>Cn24</i> - <i>Cn27</i>	120,4(2)	120,9(2)	

c) Torsionswinkel

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2
<i>Pn'</i> - <i>Pn</i> - <i>Cn11</i> - <i>Cn16</i>	-66,2(1)	-59,8(1)	<i>Pn'</i> - <i>Pn</i> - <i>Sn</i> - <i>Cn21</i>	-119,5(1)	-118,7(1)
<i>Sn</i> - <i>Pn</i> - <i>Cn11</i> - <i>Cn16</i>	31,4(1)	38,7(1)	<i>Pn</i> - <i>Sn</i> - <i>Cn21</i> - <i>Cn26</i>	-74,2(1)	-94,4(1)

^{a)} Die C-H-Abstände in den Phenyl-Substituenten und den Methylgruppen variieren zwischen 92(3) und 101(2) (MW. 95 pm) bzw. 82(4) und 97(3) pm (MW. 87 pm), die zugehörigen C-C-H(Aren)- sowie die C-C-H(Methyl)- und H-C-H(Methyl)-Winkel zwischen 117(2)° und 123(2)° (MW. 120°) einerseits 109(2)° und 114(2)° (MW. 112°) bzw. 91(3)° und 117(3)° (MW. 107°) andererseits.

Die P-P-Bindungslänge ist mit durchschnittlich 223,6 pm zwischen den in der Literatur gefundenen Werten von 221,9 pm (**50**) und 228,1 pm (**51**) (siehe Tabelle 14) von Verbindungen mit dem Strukturfragment (CSP)₂. Der S-P-Abstand in Verbindung **III** liegt mit durchschnittlich 212,9 pm etwas außerhalb der Literaturwerte die zwischen 209,6 pm (**50**) und 211,1 pm (**52**) streuen. Wendet man auf den P-S-Abstand die Schoemaker-Stevenson-Korrektur an, liegt der nun erhaltene Wert mit 212 pm nur noch geringfügig über dem von Verbindung **52**. Der P-C-Abstand mit 183,5(2) pm befindet sich wieder innerhalb der erwarteten Werte von 182,4 pm (**50**) und 184,7 pm (**51**). Die S-C-Bindungslänge findet sich mit durchschnittlich 178,6 pm knapp oberhalb der literaturbekannten Werte, die zwischen 177,1 pm (**50**) und 177,9 pm (**54**) streuen. Die S-C-Abstände von den einfacheren Verbindungen **55** und **56** sind mit 175 und 176,9 pm noch kleiner. Auch der P-P-S-Winkel (Durchschnitt: 96,5°) fällt nicht aus dem Rahmen der literaturbekannten Werte, die zwischen 94,6° (**50**) und 104,5° (**53**) variieren. Der P-P-C-Winkel liegt mit durchschnittlich 96,8° innerhalb der Literaturwerte von 93,8° (**51**) und 102,0° (**52**). Mit

durchschnittlich $100,4^\circ$ findet sich der P–S–C-Winkel zwischen den Literaturwerten von $100,3^\circ$ (**50**) und $102,2^\circ$ (**54**).

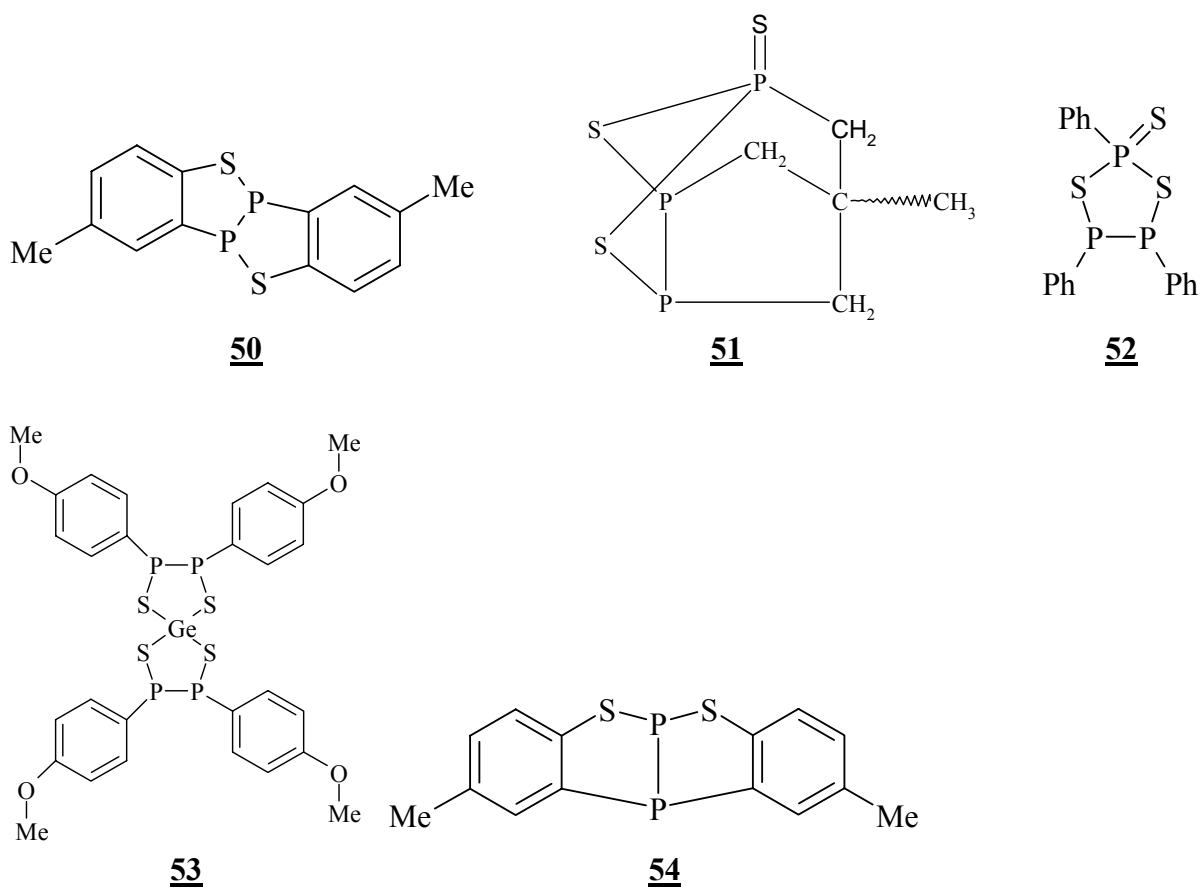
Tabelle 14 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in ausgewählten Verbindungen; aufgeführt sind die Verbindung **III** strukturell am nächsten kommenden Bindungslängen und -winkel.

Verb.	P–P	S–P	C–P	C–S	P–P–S	P–P–C	P–S–C	Lit.
III (Mol. 1)	223,2(1) ^{a)}	212,7(1)	183,5(2)	178,4(2)	96,0(1)	96,7(1)	100,9(1)	
III (Mol. 2)	223,9(1)	213,1(1)	183,5(2)	178,7(2)	97,0(1)	96,9(1)	99,9(1)	
50	221,9(2)	209,6(1)	182,4(3)	177,1(3)	94,6(1)	96,4(1)	100,3(2)	[112]
51	228,1(1)	210,8(1)	184,7(2)	-	102,9(1)	93,8(1)	-	[113]
52	221,9(2)	211,1(2)	183,6(8)	-	100,0(1)	102,0(2)	-	[114]
53	222,0(2)	210,3(2)	183,4 ^{b)}	-	104,5(1)	98,1 ^{b)}	-	[115]
54	223,4(2)	212,5(2)	183,5(6)	177,9(6)	96,6(1)	97,6(2)	102,2(2)	[116]
55	-	-	-	175(3)	-	-	109(2) ^{c)}	[117]
56	-	-	-	176,9(2)	-	-	104,7(1)	[118]

^{a)} Unter Berücksichtigung der Schoemaker-Stevenson-Korrektur für den Mittelwert der P–S-Bindungslänge (212,9 pm) erhält man einen Abstand von 212 pm.

^{b)} da in der Originalliteratur kein Wert angegeben ist, wurde der Wert aus [89] hier wiedergegeben

^{c)} C–S–C-Winkel



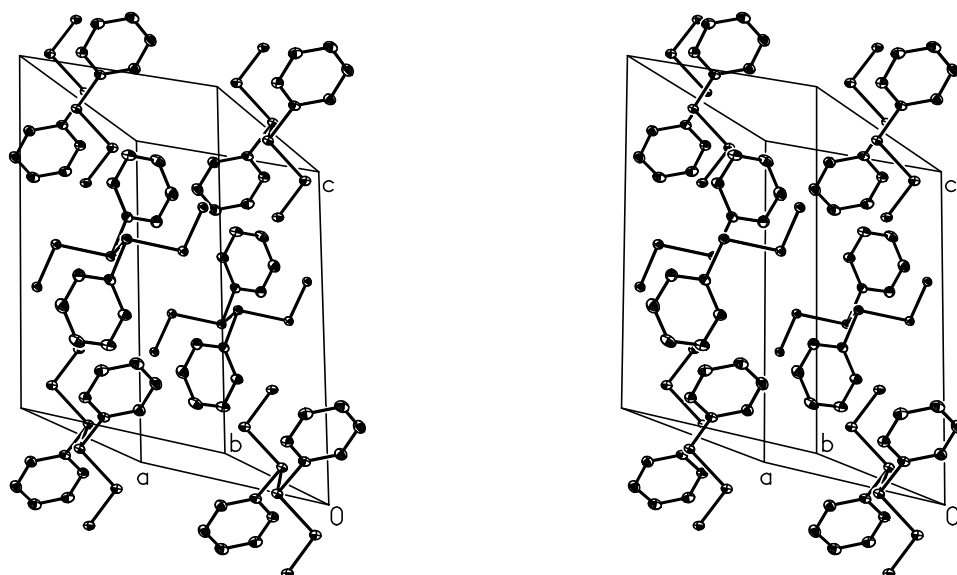
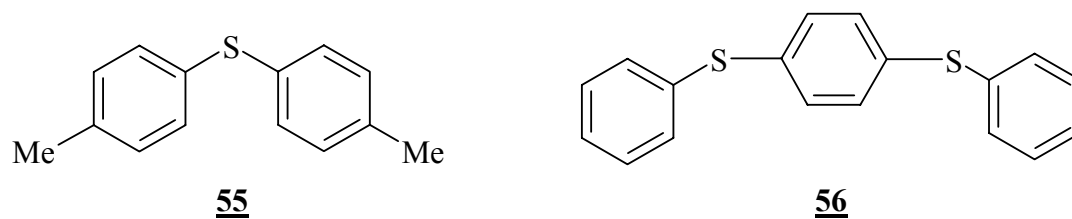


Abbildung 9 Packungsbild der Moleküle der Verbindung **III** in stereoskopischer Darstellung. Alle Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der TolyI-Gruppe mit Ausnahme des *ipso*-Kohlenstoffatoms wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

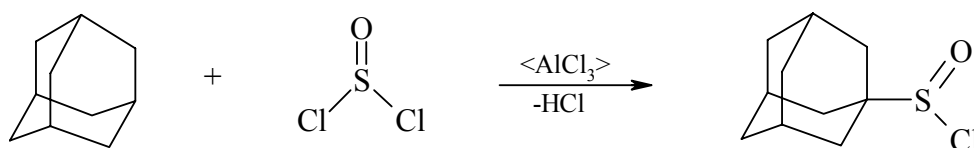
Neben para-Toluolsulfinsäurechlorid wurde Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan auch mit, wie im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben, 1-Adamantansulfinsäurechlorid umgesetzt. Im Gegensatz zum obigen Edukt trägt der Schwefel nun keinen Phenyl-Substituenten, sondern den sterisch anspruchsvollen aliphatischen Adamantyl-Rest.

2.3.2. (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan

Im Rahmen der Darstellung von (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan gelang es, Einkristalle von 1-Adamantansulfinsäurechlorid zu erhalten; sie waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

2.3.2.1. Darstellung von 1-Adamantansulfinsäurechlorid

1-Adamantansulfinsäurechlorid erhält man nach einer Vorschrift von H. Stetter et al. [119], indem man ein Gemisch aus Aluminium(III)-chlorid und Thionylchlorid bei -15°C mit festem Adamantan versetzt und anschließend das Rohprodukt durch Destillation reinigt.



2.3.2.2. Kernresonanzspektroskopische Eigenschaften von 1-Adamantansulfinsäurechlorid

Die NMR-Daten der Ausgangsverbindung Adamantan und des Produktes 1-Adamantansulfinsäurechlorid sind in Tabelle 15 einander gegenübergestellt. Aufgrund der Substitution eines Wasserstoffatoms in 1-Position durch eine SOCl-Gruppe tritt sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein weiteres Multiplett bei 1,36 ppm bzw. zwei zusätzliche Singulets bei 34,59 und 45,72 ppm auf. Sie müssen, wie man durch Vergleich mit dem jeweiligen Spektrum des Adamantans leicht erkennen kann, von den CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft zur C-SOCl-Einheit herrühren. Das bei 45,72 ppm zu beobachtende, weitere kleine Signal ist dem C1-Atom des Adamantyl-Restes zu zuordnen.

Tabelle 15 ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von 1-Adamantansulfinsäurechlorid und Adamantan.

Kern	1-Adamantansulfinsäurechlorid	Adamantan	
^1H	1,82 (m) ppm	1,84 ppm (m)	(CH)
	1,72 (m) ppm	1,75 ppm (m)	(CH_2)
	1,36 (m) ppm		(CH_2)
^{13}C	45,72 ppm (s)		(C1)
	35,96 ppm (s)	37,98 ppm (s)	(CH_2)
	34,59 ppm (s)		(CH_2)
	29,02 ppm (s)	28,72 ppm (s)	(CH)

2.3.2.3. Molekül- und Kristallstruktur von 1-Adamantansulfinsäurechlorid

Bewahrt man eine Lösung von 1-Adamantansulfinsäurechlorid in THF über Nacht bei -17°C auf, so scheidet sich die Verbindung in nadelförmigen, farblosen, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen ab. Die mit Θ -Werten von 27 zentrierten Reflexen im Bereich $7,79 \leq \Theta \leq 14,2^{\circ}$ am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Dem Datensatz entnommene systematische Auslöschungen ($0kl: k + l = 2n + 1$; $h0l: h = 2n + 1$) und statistische Tests zur Verteilung der E-Werte sprechen in Verbindung mit der Metrik der Elementarzelle für die orthorhombische azentrische Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ (Nr. 33 [75]). Die korrekte Wahl ließ sich dann in nachfolgenden Berechnungen mit Hilfe des Programmpaketes SHELXTL [76] bestätigen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 35 des Anhangs.

Tabelle 16 Kristalldaten von 1-Adamantansulfinsäurechlorid.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClOS}$; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ (Nr. 33); $Z = 4$; Messtemperatur $-100 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [77]: 69% ^{a)}; Schmp. 43°C .

$$a = 1678,4(3) \text{ pm} \quad b = 644,65(13) \text{ pm} \quad c = 940,5(2) \text{ pm} \quad MM = 217,72 \quad V = 1017,6(4) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$F(000) = 460 \quad \rho_{\text{ber}} = 1,421 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$$

^{a)} Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 17, ein C–H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: Cl 178, S 180, O 136, C 180, H 117 pm [78].

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL [76] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; dabei ergaben sich die Lagen von Schwefel, Chlor und Sauerstoff sowie von einigen Kohlenstoffatomen. Aus anschließenden Verfeinerungszyklen folgten dann die Positionen der übrigen schwereren Atome. Die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter hatte eine erhebliche Verbesserung des Gütefaktors R_1 von 0,14 auf 0,067 zur Folge. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen werden; sie ließen sich mit ihren zugehörigen isotropen U-Werten unter Verbesserung des Gütefaktors R_1 auf 0,050 sinnvoll verfeinern. In Tabelle 36 des Anhangs sind die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller Atome, in Tabelle 17 Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel zusammengestellt.

Abbildung 10 zeigt das Molekülmodell des 1-Adamantylsulfinsäurechlorid in stereoskopischer Darstellung. Hinsichtlich des Nummerierungsschemas ist zu beachten, dass die Heteroatome der SOCI-Einheit lediglich durch ihr Elementsymbol gekennzeichnet sind. Bei den Kohlenstoffatomen setzt sich die auf das Elementsymbol folgende Ziffer unter Beachtung der lokalen dreizähligen Drehachse des 1-Adamantyl-Substituenten mit wachsender Entfernung zum Schwefelatom

von $m = 1$ bis 4 fort. Die Wasserstoffatome der Methin-Gruppen erhalten die gleiche Bezeichnung wie die zugehörigen Kohlenstoffatome $C3n$ ($n = 1$ bis 3), bei den Methylen-Einheiten ($C2n$ bzw. $C4n$) kommt eine zusätzliche Laufzahl hinzu.

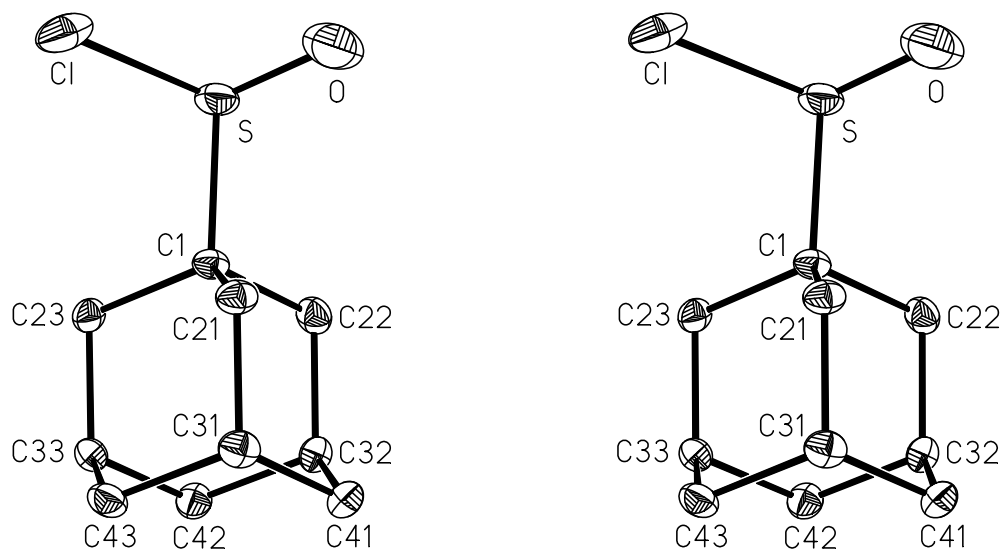


Abbildung 10 Molekülmodell des 1-Adamantansulfinsäurechlorids in stereoskopischer Darstellung. Die Auslenkungselipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Tabelle 17 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie einige charakteristische Torsionswinkel in 1-Adamantansulfinsäurechlorid. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tabelle 36 des Anhangs) auch den Fehlerinfluss der Gitterkonstanten (Tabelle 16). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [79].

a) Bindungslängen ^{a)}

		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	
S–O	143,7(5)	C1–C2 n	152,9(4)	154,6(4)	152,7(4)
S–Cl	211,6(2)	C2 n –C3 n	153,8(4)	154,2(5)	153,1(4)
S–Cl	183,1(3)	C3 n –C4 n	152,8(5)	153,0(5)	153,8(5)
		C3 n –C4($n-1$)	153,3(5) ^{b)}	152,6(5)	152,3(4)

b) Bindungswinkel

O–S–Cl	109,3(2)	O–S–Cl	109,0(2)	Cl–S–Cl	98,4(1)
C21–C1–C22	109,4(3)	C43–C31–C41	109,5(3)	C32–C42–C33	109,6(3)
C21–C1–C23	111,5(2)	C31–C41–C32	109,6(3)	C42–C33–C43	109,6(3)
C22–C1–C23	109,9(3)	C41–C32–C42	110,1(3)	C33–C43–C31	109,8(2)

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
S–C1–C2 n	112,7(2)	103,5(2)	109,7(2)
C1–C2 n –C3 n	108,4(3)	108,3(2)	108,4(2)
C2 n –C3 n –C4 n	109,9(3)	109,3(3)	109,3(3)
C2 n –C3 n –C4($n-1$)	109,0(3) ^{c)}	109,2(3)	109,8(3)

c) Torsionswinkel

C21–C1–S–Cl	-61,5(2)	C23–C1–S–Cl	63,3(2)
C21–C1–S–O	52,3(3)	C22–C1–S–O	-65,7(3)
C21–C31–C41–C32	-60,3(3)	C22–C32–C42–C33	-60,4(4)
		C23–C33–C43–C31	-61,0(3)

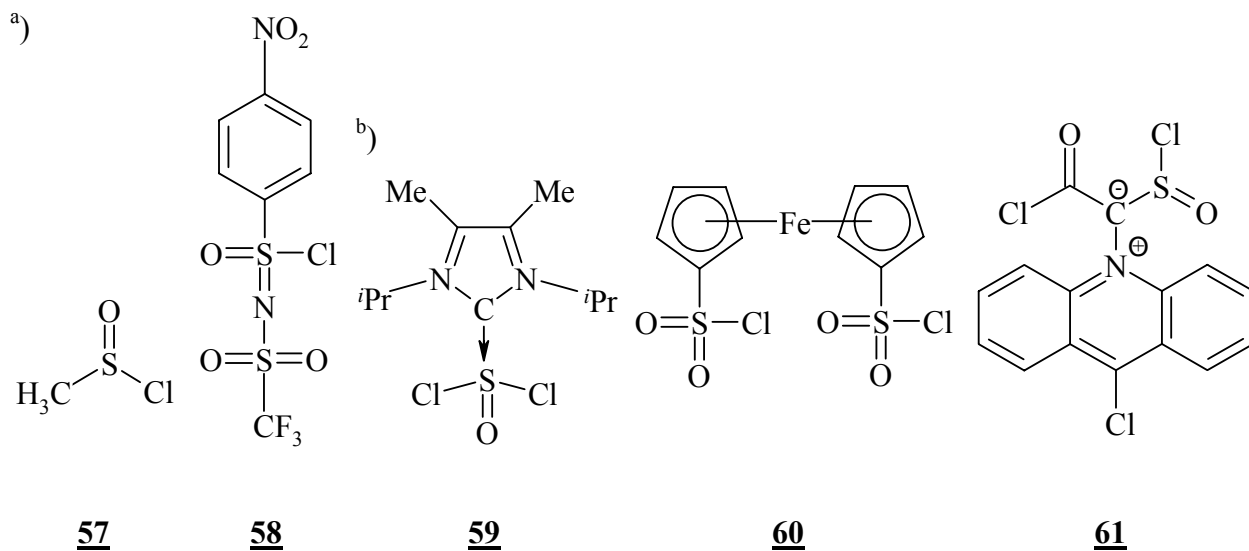
^{a)} Die C–H-Abstände in den Methylengruppen und Methingruppen variieren zwischen 71(5) und 104(5) pm (MW. 91 pm) bzw. 78(8) und 118(6) pm (MW. 99 pm), die zugehörigen C–C–H(Methylen)- und H–C–H(Methylen) sowie die C–C–H(Methin)-Winkel zwischen 103(4)° und 117(3)° (MW. 109°) einerseits 102(4)° und 119(5)° (MW. 111°) und 99(3)° und 122(3)° (MW. 109°) andererseits.

^{b)} C31–C43; ^{c)} C21–C31–C43

Der S–Cl-Abstand liegt mit 211,6(2) pm zwischen den in Festkörperstrukturen von Säurechloriden gefundenen kleinsten (200,0 pm (**58**)) und größten Werten (238,4 pm (**59**)) (siehe Tabelle 18). Auch die S=O-Bindungslänge siedelt sich mit 143,7(5) pm im erwarteten Bereich zwischen 140,5 pm (**60**) und 146,5 pm (**57**) an. Allerdings ist der S–C-Abstand mit 183,1(3) pm etwas länger als in den bisher strukturell bestimmten Säurechloriden; dort variieren die Werte zwischen 166,8 pm (**61**) und 181,1 pm (**59**). Auch der O–S–C-Winkel findet sich mit 109,0(2)° im erwarteten Bereich zwischen 106,1° (**57**) und 115,0° (**60**), desgleichen der Winkel C–S–Cl mit 98,4(1)° liegt er zwischen den Literaturwerten von 85,5° (**59**) und 105,2° (**61**). Der Cl–S=O-Winkel ist mit 109,3(2)° etwas größer als das bisher ermittelte Maximum mit 108,8° (**60**); als kleinster Wert ist in der Literatur für Verbindung **59** 96,3° angegeben.

Tabelle 18 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in ausgewählten Verbindungen.

Verb. ^{a)}	S–Cl	S=O	S–C	O–S–C	C–S–Cl	Cl–S=O	Literatur
AdSOCl	211,6(2)	143,7(5)	183,1(3)	109,0(2)	98,4(1)	109,3(2)	
SOCl ₂	207	145					[120]
SO ₂ Cl ₂	199	143					[121]
57	211,9(1)	146,5(1)	178,0(1)	106,1(1)	95,9(1)	107,8(1)	[122]
58	200,0	141,2	177,0	111,7	102,2	107,3	[123]
59 ^{b)}	238,4(2)	144,2(3)	181,1(3)	111,2(2)	85,5	96,3(1)	[124]
60	207,7(8)	140,5(14)	170,0(20)	115,0(9)	101,0(8)	108,8(8)	[125]
61	233,1(6)	146,2(8)	166,8(8)	107,2(4)	105,2(3)	102,8(4)	[126]



b) Carbenaddukt des Thionylchlorids

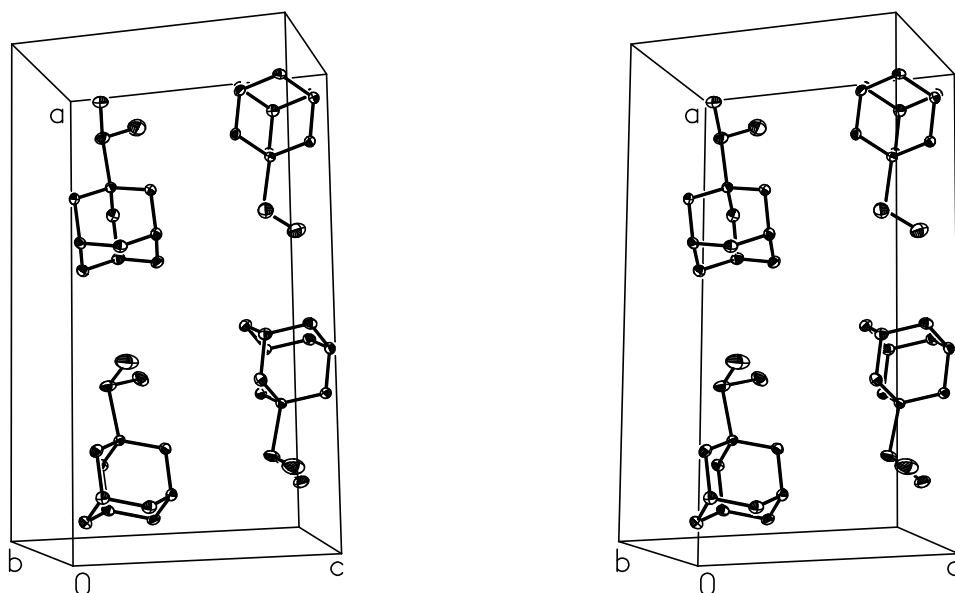
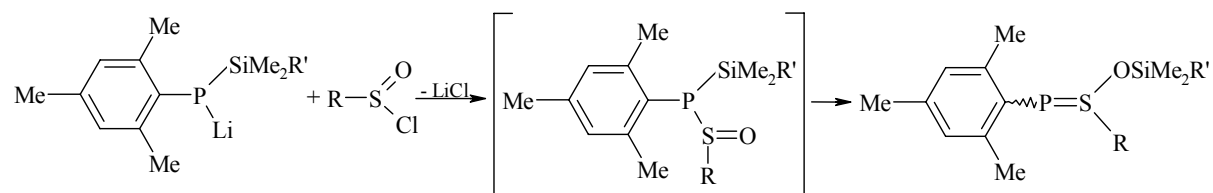


Abbildung 11 Packungsbild der 1-Adamantansulfinsäurechlorid-Moleküle in stereoskopischer Darstellung. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

(1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan

M. Regitz und F. Zurmühlen [106] erhielten 1987 bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen mit zweifach koordinierten λ^3 -Phosphoratomen über die nachfolgend gezeigte Reaktion zwischen einem Lithium-aryl(triorganylsilyl)phosphanid und Organylsulfinsäurechloriden unter Lithiumchlorid-Bildung vier verschiedene Sulfuranylidphosphane. In diesen Verbindungen ist ein 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituent an das Phosphor- sowie ein 1-Adamantyl- oder wiederum ein 2,4,6-Trimethylphenyl-Rest an das Schwefelatom gebunden; der Substituent R' in der

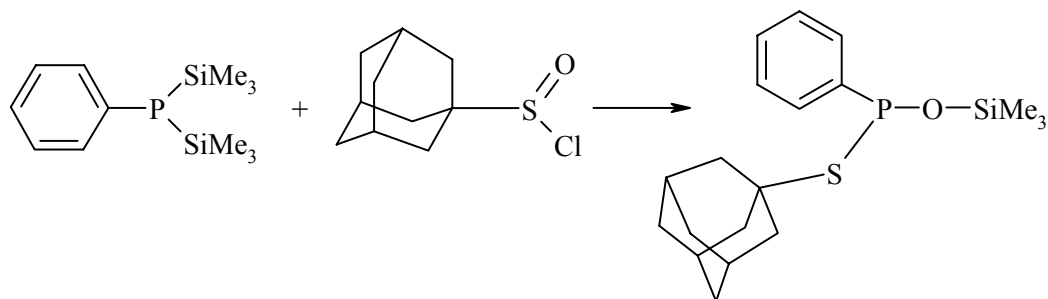
Triorganylsiloxy-Einheit ist entweder Methyl- oder *tert*-Butyl. Obwohl die mit guter Ausbeute isolierten Phosphane größtenteils kristallin anfielen, wurden sie nur elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse stand also noch aus, so dass im Rahmen dieser Arbeit der Versuch einer eindeutigen strukturellen Charakterisierung unternommen werden sollte.



R' = Me, *t*Bu; R = 1-Adamantyl, Mesityl

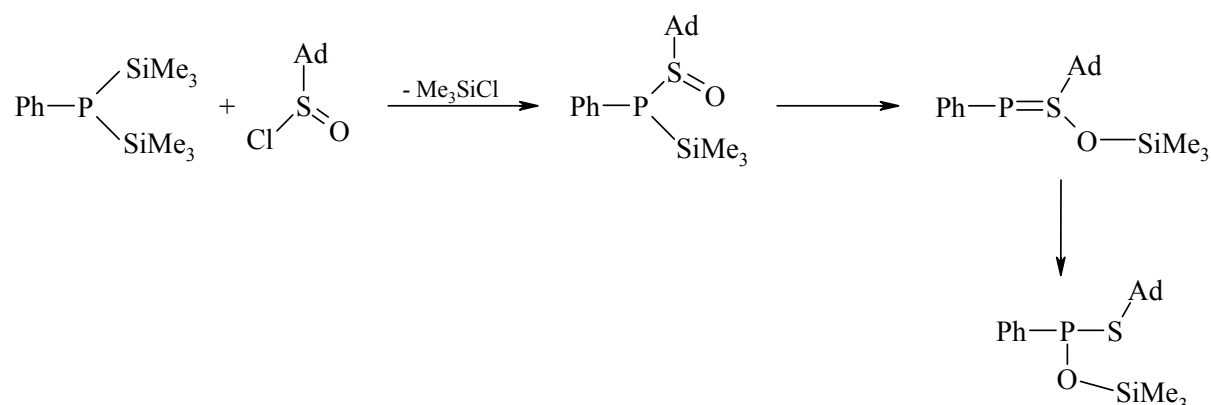
2.3.2.4. Darstellung

Zur Darstellung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindung tropft man in *n*-Pentan gelöstes 1-Adamantansulfinsäurechlorid bei Zimmertemperatur langsam zu Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan im gleichen Solvens, rührt eine Stunde, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum über ein Kugelrohr. Die bei 200°C / 10⁻³ mbar übergehende farblose Flüssigkeit wird in THF gelöst und bei -30°C gelagert. Den sich dabei abscheidenden Feststoff löst man unter gelindem Erwärmen wiederum in THF, engt die Lösung etwas ein und lagert dann bei -60°C. Die sich nun in geringer Zahl abscheidenden Kristalle werden für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet. Dabei zeigte sich, dass (1-Adamantylsulfanyl)phenyl-(trimethylsiloxy)phosphan (**IV**) entstanden ist.



IV

Bei der Formulierung eines plausiblen Reaktionsmechanismus darf man zunächst davon ausgehen, dass sich Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit 1-Adamantansulfinsäurechlorid unter Chlortrimethylsilan-Eliminierung umsetzt. Danach verschiebt sich die noch am Phosphoratom verbliebene Trimethylsilylgruppe an den Sauerstoff, die dabei gebildete Zwischenstufe weist als Sulfuranylidenphosphan (s. o.) eine P=S-Doppelbindung auf. Im Gegensatz zu den von Regitz et al. synthetisierten Phosphanen mit voluminösen Gruppen am Phosphoratom ist die hier erhaltene Verbindung jedoch instabil, und es wandert die Trimethylsiloxy-Gruppe vom Schwefel zum Phosphoratom. Dabei geht die P=S-Doppelbindung in eine P–S-Einfachbindung über.



2.3.2.5. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Verbindung **IV** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 119,26 ppm (Tabelle 20). Da die beiden Silylgruppen am Phosphor durch eine Siloxy- und durch eine 1-Adamantylsulfanyl-Gruppe ersetzt worden sind und sowohl Sauerstoff mit 3,50 als auch Schwefel mit 2,44 eine größere Elektronegativität als Silicium mit 1,74 [98] aufweisen, wird offensichtlich der Phosphorkern stärker als im Edukt Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 136,7 ppm) entschirmt; dies hat hier eine deutliche Tieffeldverschiebung zur Folge. Die zuvor erwähnten, von Regitz et al. [129] synthetisierten Verbindungen (Tabelle 19) weisen ^{31}P -NMR-Signale in einem ähnlichen Bereich zwischen 115 und 140 ppm auf. Offenbar schlossen die Autoren aus dem für jene Verbindungen typischen Auftreten von zwei Singulett unterschiedlicher Intensität auf das Vorliegen von *E* / *Z* - Isomeren und somit auf die Bildung von Sulfuranylidenphosphanen mit einer P=S-Doppelbindung. Da aber die Chemische Verschiebung von Verbindung **IV** mit 119 ppm sehr nahe bei den Werten der Sulfuranylidenphosphane **62** (118 / 121 ppm) und **63** (115 / 121 ppm) mit einer Adamantyl-Gruppe am Schwefel-, jedoch einer 2,4,6-Trimethylphenyl-

Gruppe am Phosphor liegt, besteht zumindest der Verdacht, dass die bereits publizierten Phosphane eine P–S-Einfach- und keine P=S-Doppelbindung aufweisen.

Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich nur das Signal bei 0,21 ppm eindeutig als Singulett der Trimethylsilyl-Gruppe zuordnen; die anderen Signale sind höherer Ordnung und bilden Gruppen mit vielen Linien unterschiedlicher Intensität. Im Phenylbereich erkennt man ein Multiplett zwischen 7,4 und 7,6, weiter zwischen 7,1 und 7,3 ppm; das Multiplett zwischen 1,6 und 2,1 ppm lässt sich dem Adamantyl-Rest zuschreiben. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dagegen sind sowohl Singulett als auch Dubletts zu erkennen. Im Phenylbereich erscheint ein Dublett bei 128,5 ppm mit einer Kopplung von 5,67 Hz; aufgrund der Größe wird sie dem *ipso*-C-Atom zugeordnet. Das Dublett bei 129,1 ppm mit einer Kopplungskonstanten von nur 0,87 Hz wird den beiden *ortho*-ständigen, das Singulett bei 129,6 ppm den beiden sich in *meta*-Position befindlichen Kohlenstoffatomen zugeschrieben. Das *para*-C-Atom gibt Anlass zum Singulett bei 129,9 ppm. Das Dublett bei 48,38 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 10,81 Hz – die in diesem Bereich größte Kopplung – rührt sicherlich vom C1-Atom des Adamantyl-Restes her. Das Dublett bei 46,83 ppm mit der zweitgrößten Kopplung von 7,41 Hz wird den drei CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft vom C1-Atom der Adamantyl-Gruppe zugeordnet. Mit einer Kopplungskonstanten von 0,94 Hz findet man ein Dublett bei 36,90 ppm, dieses stammt unter der Annahme, dass mit abnehmender Entfernung vom Phosphoratom die Kopplungskonstante abnimmt, von den drei CH-Gruppen des Adamantyl-Restes. Die drei am weitesten vom Phosphoratom entfernten CH_2 -Gruppen verursachen ein Dublett bei 31,26 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 0,88 Hz. Ein weiteres Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 2,61 Hz findet sich bei 1,56 ppm und wird der Tris(trimethyl)silyl-Gruppe zugeordnet.

Tabelle 19 Vergleich von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Werten (ppm) ausgewählter Phosphane.

Verbindung	^{31}P [ppm]	Lit.	Verbindung	^{31}P [ppm]	Lit.
<u>IV</u>	119,26 (s)		<u>66</u>	145,0	[127]
<u>62</u>	118 / 121	[129]	<u>67</u>	144,8	[128]
<u>63</u>	115 / 121	[129]	<u>68</u>	164	[130]
<u>64</u>	140 / 145	[129]	<u>69</u>	109,7	[131]
<u>65</u>	139,2 / 139,8	[129]			

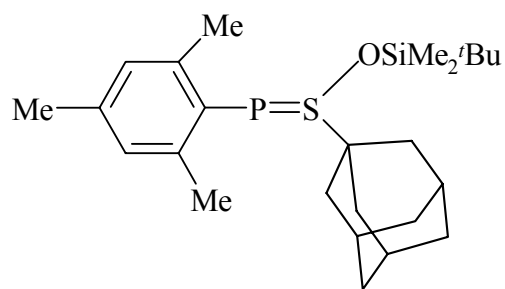
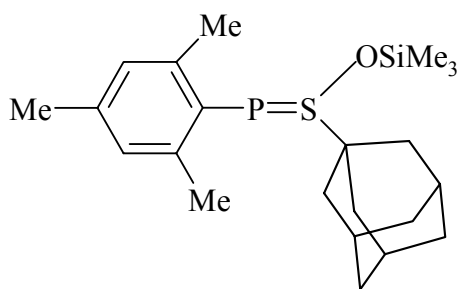
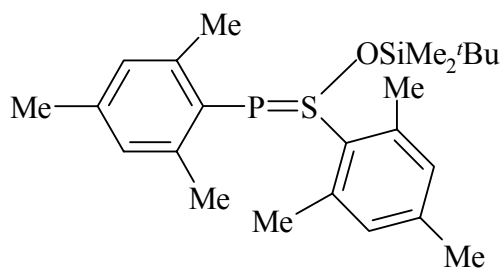
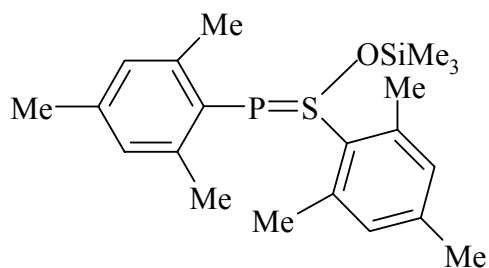
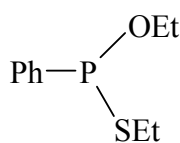
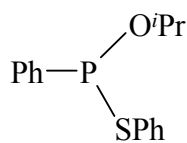
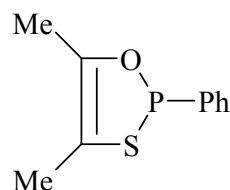
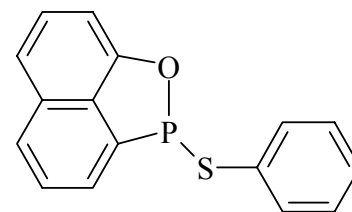
**62****63****64****65****66****67****68****69**

Tabelle 20 Zusammenstellung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten (δ [ppm]) von Phosphan **IV** im Vergleich mit Werten aus den Verbindungen **62** und **63**.

Kern	IV	62	63	1-AdSOCl	Zuordnung
^{31}P	119,26 (s)	118 / 121	115 / 121		
^1H	7,4 - 7,6 (m) 7,1 - 7,3 (m) 1,6 - 2,1 (m) 0,21 (s)		0,09 / 0,27	0,27 / 0,38 (s)	Phenyl Adamantyl SiMe ₃
^{13}C	128,5 (d); 5,67 Hz 129,1 (d); 0,87 Hz 129,6 (s) 129,9 (s)				Phenyl, <i>ipso</i> - C <i>ortho</i> - C <i>meta</i> - C <i>para</i> - C

Kern	IV	62	63	1-AdSOCl	Zuordnung
	48,38 (d); 10,81 Hz			45,72 (s)	Adamantyl, C1
	46,83 (d); 7,41 Hz			35,96 (s)	CH ₂
	36,90 (d); 0,94 Hz			29,02 (s)	CH
	31,26 (d); 0,88 Hz			34,59 (s)	CH ₂
	1,56 (d); 2,61 Hz				SiMe ₃

2.3.2.6. Molekül- und Kristallstruktur des (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphans (**IV**)

(1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan (**IV**) erhält man durch Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Adamantansulfinsäure-(1)-chlorid bei Zimmertemperatur. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Die dabei erhaltene farblose Flüssigkeit löst man in THF und lagert bei -30°C. Den sich dabei abscheidenden Feststoff nimmt man wiederum in THF auf, engt die Lösung etwas ein und lagert dann bei -60°C. Die nun zu isolierenden farblosen Kristalle werden röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Die mit Θ -Werten von 40 zentrierten Reflexen im Bereich $8,5 \leq \Theta \leq 13,66^\circ$ am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 21 zusammengestellt. Dem Datensatz entnommene systematische Auslöschungen ($h0l: l = 2n + 1$; $0k0: k = 2n + 1$) und statistische Tests zur Verteilung der E-Werte in Verbindung mit der Metrik der Elementarzelle sprechen eindeutig für die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [75]). Die korrekte Wahl der Raumgruppe ließ sich dann in den nachfolgenden Berechnungen mit Hilfe des Programmpaketes SHELXTL [76] bestätigen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 37 im Anhang.

Tabelle 21 Kristalldaten des (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphans (**IV**).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{OPSSi}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 4$; Messtemperatur $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [77]: 70%^a).

$a = 887,9(2) \text{ pm}$	$b = 2790,5(6) \text{ pm}$	$c = 836,2(2) \text{ pm}$	$MG = 364,54$	$V = 2008,2(7) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
	$\beta = 104,22(3)^\circ$		$F(000) = 784$	$\rho_{\text{ber}} = 1,206 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$

^a) Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 22, ein C–H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: S 180, P 185, Si 210, O 136, C 180, H 117 pm [78].

Statistische Methoden führten zur Lösung des Phasenproblems; nach einer Ermittlung der Lagen von Phosphor, Schwefel und Sauerstoff ließen sich die anderen schwereren Atome nachfolgen-

den Differenz-Fouriersynthesen entnehmen. Dabei zeigte sich eine Lagefehlordnung des Phosphor-, Schwefel- und Sauerstoffatoms, sowie der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Adamantylrestes mit einer Besetzung beider Positionen von 0,75 : 0,25, wobei es sich um die *R*- und *S*-Form des (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan handelt. Um zu sinnvollen Bindungslängen und -winkel in dem mit 25% besetzten Teil zu kommen, wurden die Werte des zu 75% besetzten Teils auf diesen übertragen. Die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für alle schwereren Atome hatte eine Verbesserung des Gütefaktors R_1 von 0,137 auf 0,088 zur Folge. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome an den Trimethylsilyl- und den Phenylkohlenstoffatomen entnommen und mit ihren isotropen *U*-Werten sinnvoll verfeinert werden. Da die Koordinaten der Wasserstoffatome des Adamantylrestes keiner Differenz-Fouriersynthese entnommen werden konnten, wurden sie unter Vorgabe eines C–H Abstandes von 98 bzw. 97 pm (Methin-, bzw. Methylengruppen), der Tetraedergeometrie berechnet. Ihren isotropen Auslenkungsparametern wurden die mit dem Faktor 1,2 multiplizierten isotropen Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome zugeordnet. In Tabelle 38 im Anhang sind die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome, in Tabelle 22 die Bindungslängen, -winkel und charakteristische Torsionswinkel zusammengestellt. In Abbildung 12 sind die beiden Moleküle stereoskopisch dargestellt. Zur eindeutigen Kennzeichnung der Atome benötigen nur die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zusätzliche Laufzahlen. Die Kohlenstoffatome des Silylrestes wurden mit C11, C12 und C13 bezeichnet die Wasserstoffatome erhielten dieselben Ziffern wie die zugehörigen Kohlenstoffatome; um die jeweils drei Wasserstoffatome der Methylgruppen zu unterscheiden wurde eine weitere Ziffer zwischen 1 und 3 (z. B. H123) eingeführt. Die Kohlenstoffatome des Phenylrings wurden mit C31 - C36 bezeichnet. Da hier jedes Kohlenstoffatom, außer dem *ipso*-Kohlenstoffatom C31, genau ein Wasserstoffatom trägt, genügt es hier jedem Wasserstoffatom nur dieselben Ziffern anzufügen wie dem entsprechenden Kohlenstoffatom (z. B. H31). Die Atome C20, C21, C24, C29, C26, C23 beschreiben einen sesselförmigen sechsgliedrigen Ring, der über die Brückenkopf-atome C20, C24 und C26 und C22, C25, C27 und C28 das Adamantylgerüst ergänzt, wobei C25 wiederum ein Brückenkopfatom ist. Die Wasserstoffatome erhalten neben den Ziffern des betreffenden Kohlenstoffatoms noch eine zusätzliche Ziffer um die jeweils zwei an einem nicht Brückenkopfatom sitzenden Wasserstoffatome unterscheiden zu können (z. B. H282). Die jeweils zweite Position der fehlgeordneten Atome ist mit Apostroph (') gekennzeichnet: P', S', O' und C20' - C29', die Wasserstoffatome entsprechend als H24', H25', H26' für die Wasserstoffatome an den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen, die übrigen Wasserstoffatome: H211', H212' bis H291' und H292'.

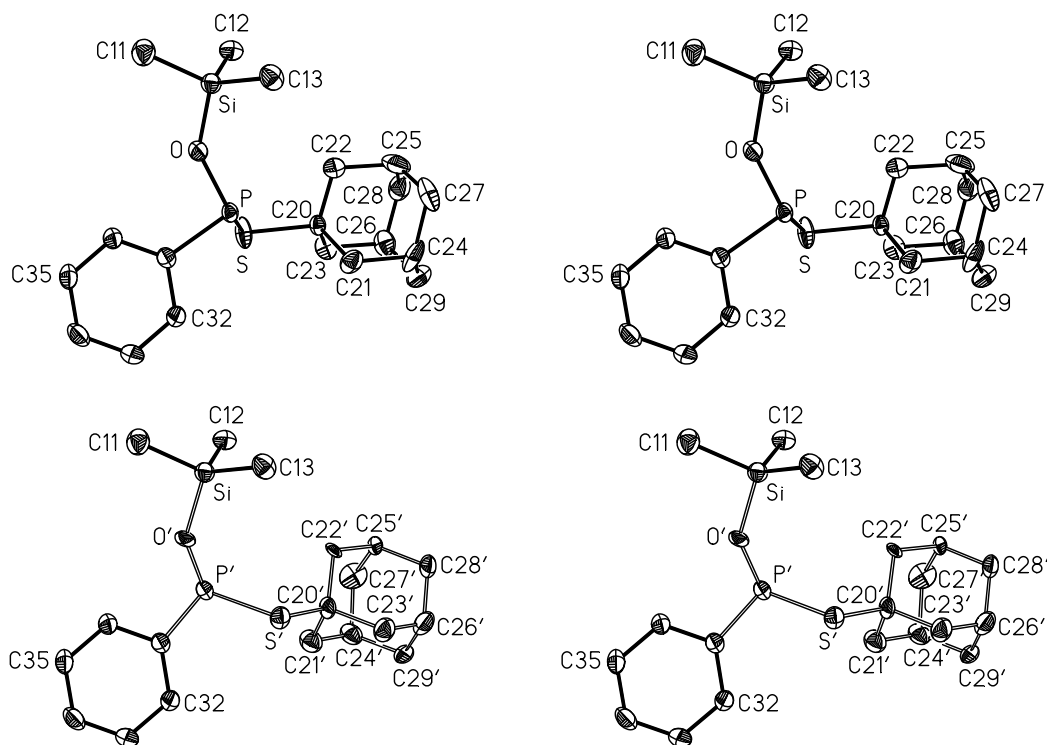


Abbildung 12 Stereoskopische Darstellung der beiden im Verhältnis 0,75 : 0,25 fehlgeordneten Molekülmodelle von Verbindung **IV**.

Die Kennzeichnung von Atomen aus der 1-Ad-S-P-O-Einheit des in der hier gezeigten Position (Koordinaten aus Tabelle 38 des Anhangs) schwächer vertretenen *S*-Isomers erfolgt durch ein Apostroph. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 22 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie charakteristische Torsionswinkel in Verbindung **IV**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tabelle 38 des Anhangs) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tabelle 21). Zur Bildung des jeweiligen Mittelwerts (MW.) werden nur die Daten des hier stärker vertretenen *R*-Isomers herangezogen; er berechnet sich aus den Einzelwerten der entsprechenden Gruppe. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [79].

a) Bindungslängen ^{a)}

<i>R</i> -Isomer	MW.	<i>S</i> -Isomer		beide Isomere	MW.
P–O	164,3(5)	P'–O'	163,6(12)	Si–C11	184,9(5) 184,8
P–S	210,4(2)	P'–S'	208,4(5)	Si–C12	184,5(4)
P–C31	184,7(4)	P'–C31	185,3(4)	Si–C13	184,9(5)
O–Si	166,3(4)	O'–Si	166,2(4)	C31–C32	140,4(5) 138,3
S–C20	185,2(5)	S'–C20'	185,4(7)	C31–C36	138,1(5)
C20–C21	152,5(6)	C20'–C21'	151,3(10)	C32–C33	137,8(6)
C20–C22	146,9(7)	C20'–C22'	147,1(10)	C33–C34	136,8(6)

<i>R</i> -Isomer	MW.	<i>S</i> -Isomer		beide Isomere	MW.
C20–C23	155,4(7)	C20'–C23'	155,5(10)	C34–C35	138,0(6)
C21–C24	155,3(8)	C21'–C24'	155,7(12)	C35–C36	138,3(6)
C22–C25	159,0(9)	C22'–C25'	158,5(10)		
C23–C26	153,5(8)	C23'–C26'	153,0(11)		
C24–C27	154,4(10)	C24'–C27'	154,1(13)		
C25–C27	148,5(13)	C25'–C27'	148(2)		
C24–C29	150,6(13)	C24'–C29'	149(2)		
C25–C28	149,1(11)	C25'–C28'	149,5(13)		
C26–C28	146,4(9)	C26'–C28'	147,0(12)		
C26–C29	150,8(14)	C26'–C29'	152(2)		

b) Bindungswinkel

<i>R</i> -Isomer	MW.	<i>S</i> -Isomer		beide Isomere	MW.
O–P–S	104,1(4)	O'–P'–S'	105,3(9)	C11–Si–C12	111,6(3) 111,0
O–P–C31	98,0(2)	O'–P'–C31	95,1(5)	C11–Si–C13	111,7(3)
S–P–C31	92,7(1)	S'–P'–C31	96,3(2)	C12–Si–C13	109,8(2)
P–O–Si	137,8(5)	P'–O'–Si	133,5(11)	C32–C31–C36	118,5(4) 120,0
O–Si–C11	106,9(3) 107,9	O'–Si–C11	98,2(4)	C31–C32–C33	120,5(4)
O–Si–C12	106,4(4)	O'–Si–C12	117,9(10)	C32–C33–C34	120,3(4)
O–Si–C13	110,3(4)	O'–Si–C13	107,2(10)	C33–C34–C35	120,0(4)
P–S–C20	104,1(2)	P'–S'–C20'	104,4(3)	C34–C35–C36	120,3(4)
P–C31–C32	115,9(3) 120,0	P'–C31–C32	125,8(3)	C35–C36–C31	120,4(4)
P–C31–C36	124,1(3)	P'–C31–C36	113,8(3)		
S–C20–C21	112,0(3) 109,1	S'–C20'–C21'	111,6(6)		
S–C20–C22	111,4(4)	S'–C20'–C22'	110,7(6)		
S–C20–C23	103,9(3)	S'–C20'–C23'	105,0(6)		
C21–C20–C22	113,0(5) 109,4	C21'–C20'–C22'	113,9(7)		
C21–C20–C23	106,7(4)	C21'–C20'–C23'	107,1(7)		
C22–C20–C23	109,2(4)	C22'–C20'–C23'	107,9(7)		
C20–C21–C24	109,1(4)	C20'–C21'–C24'	109,8(7)		
C20–C22–C25	108,9(4)	C20'–C22'–C25'	108,6(6)		
C20–C23–C26	108,6(5)	C20'–C23'–C26'	108,6(7)		
C21–C24–C27	107,3(5)	C21'–C24'–C27'	106,3(8)		
C21–C24–C29	108,3(6)	C21'–C24'–C29'	108,6(9)		
C27–C24–C29	110,9(6)	C27'–C24'–C29'	111,2(9)		
C22–C25–C27	105,8(6)	C22'–C25'–C27'	107,3(8)		
C22–C25–C28	107,4(7)	C22'–C25'–C28'	107,2(9)		
C27–C25–C28	113,7(6)	C27'–C25'–C28'	113,1(8)		

<i>R</i> -Isomer	MW.	<i>S</i> -Isomer	beide Isomere	MW.
C23–C26–C28	107,8(6)	C23'–C26'–C28'	108,8(8)	
C23–C26–C29	110,1(6)	C23'–C26'–C29'	110,3(8)	
C28–C26–C29	111,3(6)	C29'–C26'–C28'	110,6(9)	
C24–C27–C25	110,1(5)	C24'–C27'–C25'	110,3(8)	
C25–C28–C26	111,3(5)	C25'–C28'–C26'	110,6(7)	
C24–C29–C26	109,8(5)	C24'–C29'–C26'	109,5(7)	

c) Torsionswinkel

<i>R</i> -Isomer		<i>S</i> -Isomer	
O–P–C31–C32	176,4(5)	O'–P'–C31–C32	-156,0(11)
O–P–C31–C36	-17,9(6)	O'–P'–C31–C36	40,3(10)
S–P–C31–C32	71,7(3)	S'–P'–C31–C32	-49,9(4)
S–P–C31–C36	-122,5(3)	S'–P'–C31–C36	146,4(3)
O–P–S–C20	108,8(2)	O'–P'–S'–C20'	-120,2(7)
S–P–O–Si	-114,2(10)	S'–P'–O'–Si	77(3)
C31–P–S–C20	-152,2(2)	C31–P'–S'–C20'	142,8(4)
Si–O–P–C31	150,9(9)	Si–O'–P'–C31	175(2)
P–O–Si–C13	-17,0(11)	P'–O'–Si–C12	35(3)
P–S–C20–C21	57,1(4)	P'–S'–C20'–C21'	-62,5(7)
P–S–C20–C22	-70,6(4)	P'–S'–C20'–C22'	65,5(7)
P–S–C20–C23	171,9(3)	P'–S'–C20'–C23'	-178,3(6)
S–C20–C21–C24	176,1(5)	S'–C20'–C21'–C24'	-176,6(8)
S–C20–C22–C25	-174,0(6)	S'–C20'–C22'–C25'	176,6(8)
S–C20–C23–C26	-179,9(4)	S'–C20'–C23'–C26'	179,8(8)

^{a)} Die C–H-Abstände in den Phenyl-Substituenten und den Methylgruppen variieren zwischen 90(4) und 97(5) pm (MW. 93 pm) bzw. 85(7) und 97(5) pm (MW. 91 pm), die zugehörigen C–C–H(Aren)- sowie die Si–C–H- und H–C–H-Winkel zwischen 116(3)° und 123(3)° (MW. 120°) bzw. 107(4)° und 115(4)° (MW. 112) bzw. 103(5)° und 112(4)° (MW. 107). Die C–H-Abstände der Methylen- und Methin-Gruppen wurden zu 97 bzw. 98 pm vorgegeben, ebenso die Tetraedergeometrie.

Der C–P-Abstand ist mit 184,7(4) pm innerhalb der bekannten Literaturwerte, die zwischen 172,1 pm (**74**) und 191,4 pm (**77**), (Tabelle 23) variieren. Auch der P–S-Abstand liegt mit 210,4(2) pm im erwarteten Bereich zwischen 208,2 pm (**72**) und 219,9 pm (**83**). Mit einer Länge von 164,3(5) pm liegt die P–O-Bindung im Bereich der Literaturwerte von 149,6 pm (**78**) und 181,7 pm (**80**). Auch der Si–O-Bindungsabstand von 166,3(4) pm ist nicht ungewöhnlich; in der Literatur findet man Werte zwischen 160,8 pm (**79**) und 170,5 pm (**81**). Der Si–O-Abstand in

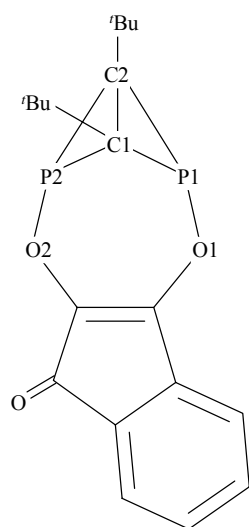
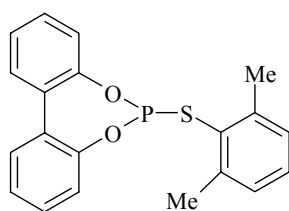
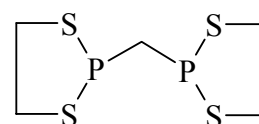
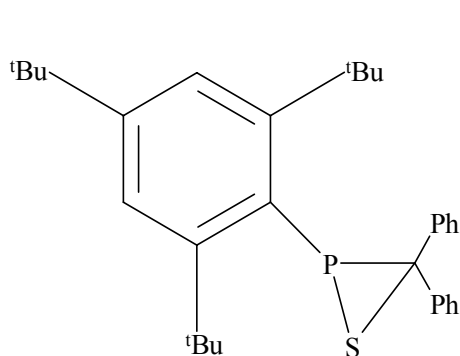
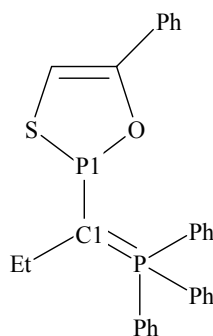
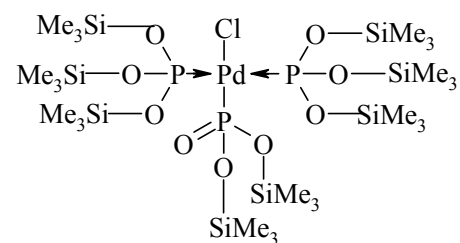
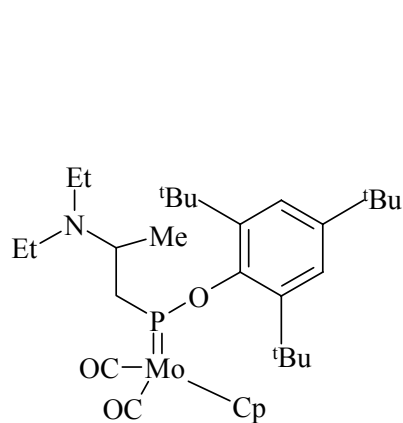
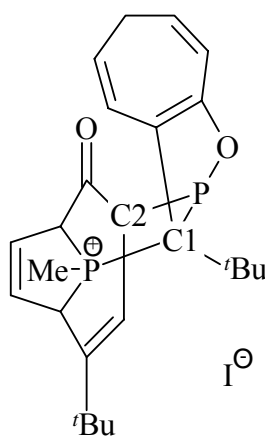
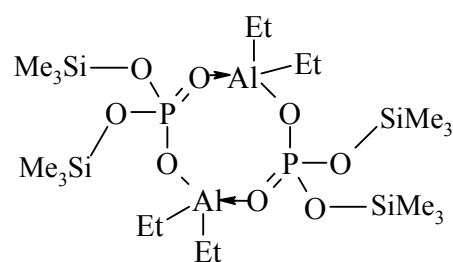
Me₃Si–O–SiMe₃ ist mit 162,6(2) pm [132] etwas kürzer als in Verbindung **IV**, ebenso der durch Elektronenbeugung ermittelte Si–O-Abstand in CH₃–O–SiH₃ mit 164,0(3) pm [133]. Der O–P–C-Winkel von 98,0(2)° ist ebenfalls im erwarteten Bereich von 91,9° (**77**) und 115,5° (**70**). 92,7(1)° beträgt der C–P–S-Winkel und ist damit kleiner als die in der Literatur gefundenen Werte von 102,2° (**73**) und 108,5° (**83**). Der O–P–S-Winkel liegt mit 104,1(4)° innerhalb des Wertebereichs der Literatur von 89,4° (**74**) und 105,2° (**71**). Der Wert der P–O–Si-Winkels liegt mit 137,8(5)° im erwarteten Bereich von 128,3° (**75**) und 161,4° (**82**).

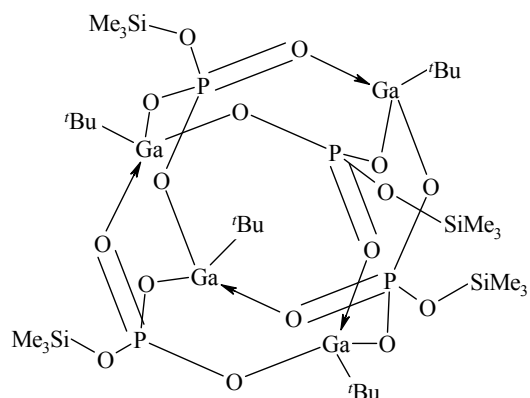
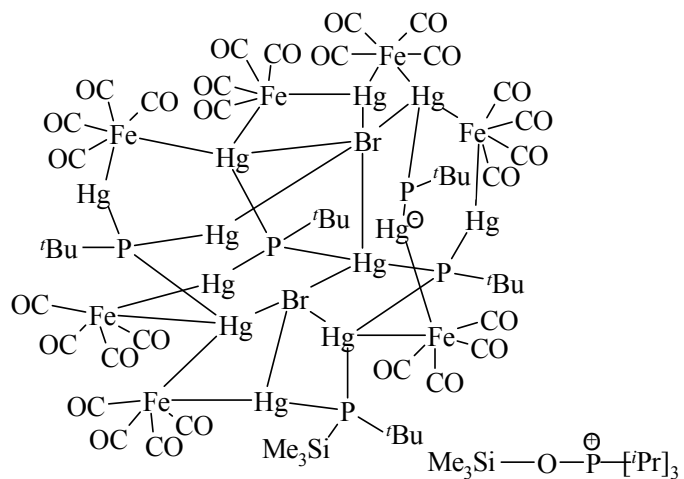
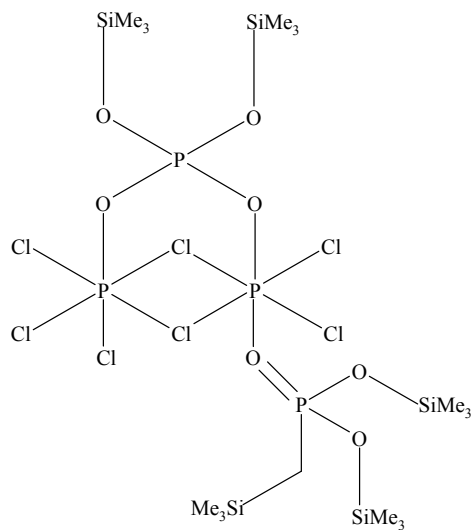
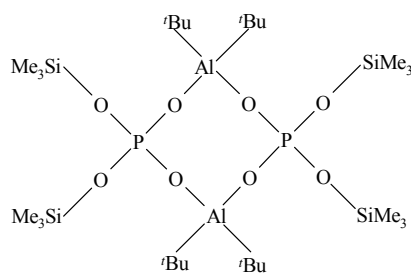
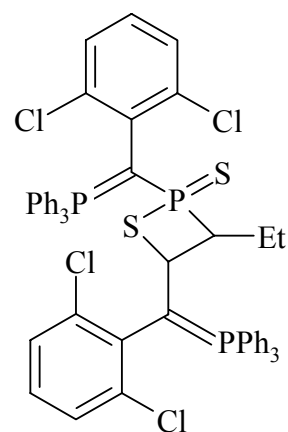
Tabelle 23 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in ausgewählten Verbindungen.

Die Daten des in Abbildung 12 gezeigten *S*-Isomers werden wegen eines Anteils von nur 25% und einer dementsprechenden großen Ungenauigkeit nicht berücksichtigt.

Verb. ^{a)}	P–C	P–S	P–O	Si–O	O–P–C	C–P–S	O–P–S	P–O–Si	Lit.
IV	184,7(4)	210,4(2)	164,3(5)	166,3(4)	98,0(2)	92,7(1)	104,1(4)	137,8(5)	
70	179,7(2)	(P1–C1)	167,3(2)	(P1–O1)	115,5(1)	-	-	-	[134]
	180,1(2)	(P2–C2)	165,8(2)	(P2–O2)	k. A.				
	180,1(2)	(P1–C2)	167,3(2)	(P1–O1)	111,7(2)				
	180,0(2)	(P2–C1)	165,8(2)	(P2–O2)	k. A.				
71	-	211,2(2)	163,2(4)	-	-	-	105,2(2)	-	[135]
72	183,9(6)	208,2(2)	-	-	-	103,5(2)	-	-	[136]
73	185,5(2)	211,3(1)	-	-	-	102,2(1)	-	-	[137]
74	172,1(3)	218,0(2)	170,4(2)	-	106,2(1)	103,7(1)	89,4(1)	-	[138]
75	-	-	159,6(8)	167,3(8)	-	-	-	128,3(4)	[139]
76	172,2(6)	-	163,1(4)	-	102,3(3)	-	-	-	[140]
77	191,4(8)	(P–C1)	165,7(6)	-	91,9(3)	-	-	-	[141]
	186,1(9)	(P–C2)	165,7(6)	-	103,5(3)				
78	-	-	149,6(6)	164,1(6)	-	-	-	149,7	[142]
79	-	-	152,4(6)	160,8(6)	-	-	-	146,1(5)	[143]
80	-	-	181,7	166,9	-	-	-	140,5	[53]
81	-	-	150,1(4)	170,5(4)	-	-	-	144,4	[144]
82	-	-	149,9	162,8	-	-	-	161,4	[145]
83	174,9(9)	219,9(4)	-	-	-	108,5(3)	-	-	[146]

a)

**70****71****72****73****74****75****76****77****78**

**79****80****81****82****83**

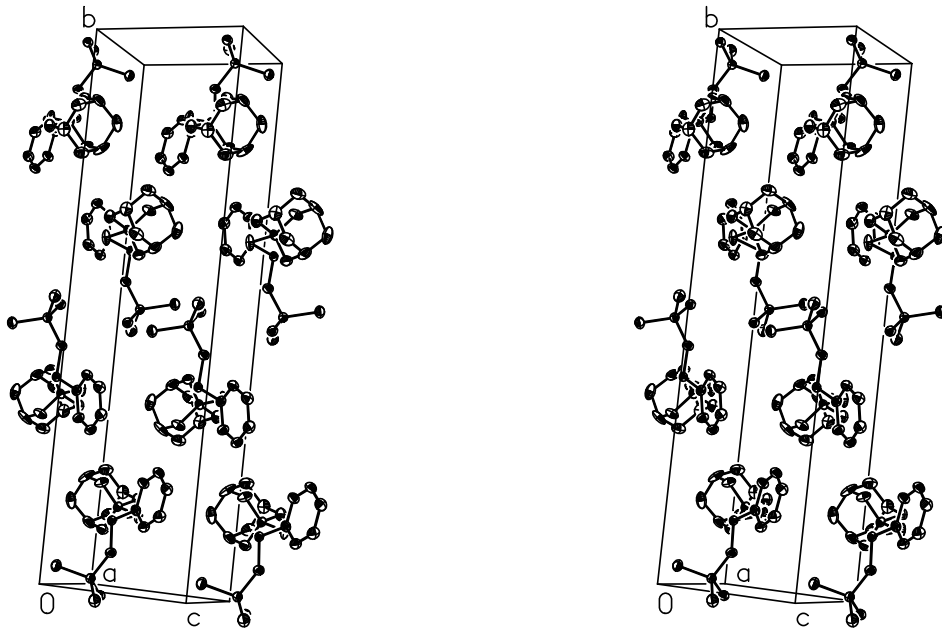


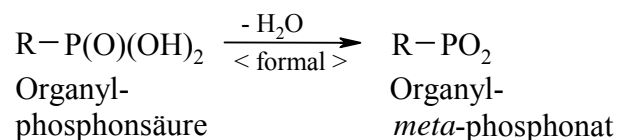
Abbildung 13 Packungsbild der Moleküle von **IV** in stereoskopischer Darstellung. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet, auch die Fehlordnung blieb unberücksichtigt.

2.3.3. 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan

Addiert man an das zentrale Schwefelatom der Sulfinchloride R-S(O)Cl Sauerstoff, so erhöht sich die Oxidationsstufe von +4 auf +6 und man kommt zu den Sulfonylchloriden R-S(O)₂Cl. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde auch die Reaktion des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans mit einem Vertreter dieser Substanzklasse – und zwar mit Benzolsulfonylchlorid – untersucht. Da sie unter Oxidation des zentralen Phosphors über bislang nicht zu klärende Zwischenstufen zu einem oligomeren Organyl-*meta*-phosphonat führt, sollen Verbindungen dieser Art im Folgenden kurz vorgestellt werden.

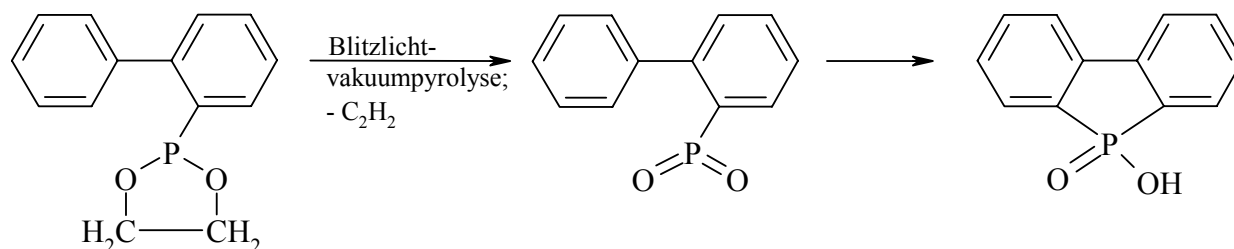
2.3.3.1. Organyl-*meta*-phosphonate – monomere und oligomere Verbindungen

Organyl-*meta*-phosphonate werden auch Organyldioxophosphorane genannt; als den Anhydriden der Organylphosphonsäuren kommt ihnen die empirische Formel RPO₂ zu. Demzufolge handelt es sich um Neutralverbindungen und nicht, wie die Endung -at fälschlicher Weise vermuten lässt, um negativ geladene Spezies. Da die eigentlichen Anionen [R-PO₃]²⁻ und [R-PO₂(OH)]⁻ der zweibasigen Organylphosphonsäuren gut bekannt sind {[147] - [150]}, erübrigt sich bei diesen Derivaten eine weitergehende Diskussion.

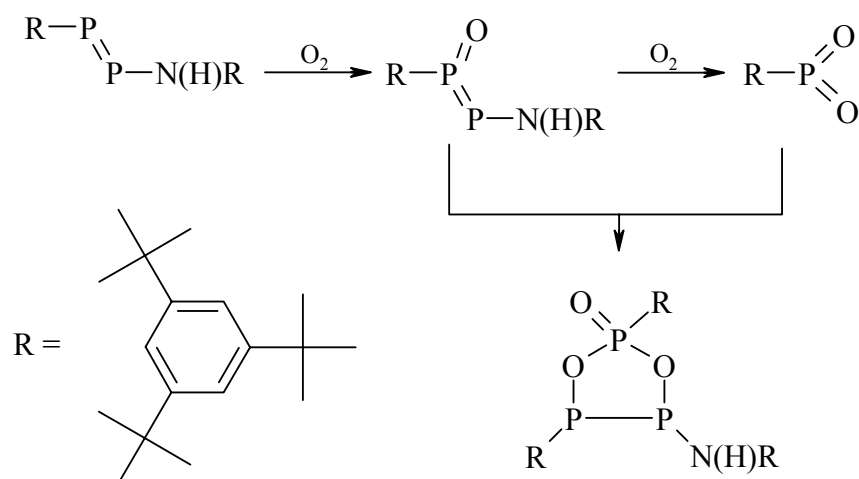


Monomere Organyl-*meta*-phosphonate (Organyldioxophosphorane) gehören zu den von M. Regitz und G. Maas [151] sowie später von M. Meisel {[152], vgl. auch H. Heydt [153] sowie E. Niecke und D. Gudat [154]} in Übersichtsartikeln zusammengestellten Verbindungen mit einem Phosphoratom der Oxidationsstufe +5 und der Koordinationszahl 3. Sie weisen eine ungewöhnlich hohe Elektrophilie auf und können demzufolge nur als Oligomere (R-PO₂)_n isoliert oder mit geeigneten Reagenzien abgefangen werden. Über erste Erfolge berichtete bereits 1983 die Arbeitsgruppe um J. I. G. Cadogan [155], als sie 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan und 2-Phenyl-1,3,2-dioxophosphhepan-5-en bei 800°C und einem Druck von etwa 0,01 mbar einer Blitzlichtvakuumpyrolyse unterwarf und unter Eliminierung von Ethen bzw. Butadien Phenyldioxophosphoran in der Gasphase erhielt. Dieses Monomer oligomerisiert dann beim Abkühlen im Wesentlichen zum Trimeren. Weiterhin konnte am 2-(*o*-Biphenyl)-1,3,2-dioxaphospholan die

Bildung des zugehörigen Dioxophosphorans über eine C–H-Insertion indirekt nachgewiesen werden; die Autoren isolierten das aus der Literatur [156] bereits bekannte 5-Hydroxy-5-oxidi-benzophosphol.

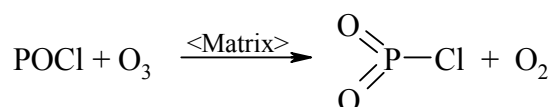


Ein analoger Heterocyclus entsteht bei der Blitzlichtvakuumpyrolyse des 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,3,2-dioxophospholans sowie der photochemisch unterstützten Oxidation des Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphens mit Disauerstoff [157]. Beide Male bildet sich zunächst ein äußerst reaktives Dioxophosphoran, dessen PO₂-Gruppe in die C–H-Bindung einer der beiden *ortho*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten inseriert. E. Niecke u. a. {[158], vgl. auch [159]} haben diese Oxidationsreaktion mehr als zehn Jahre später am Beispiel des (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)diphosphens wieder aufgegriffen und konnten den über eine [2+3]-Cycloaddition des intermediär auftretenden Dioxophosphorans an das zugehörige Oxodiphosphen gebildeten 1,3-Dioxo-2λ⁵,4λ³,5λ³-triphospholan-2-oxid-Heterocyclus röntgenstrukturanalytisch charakterisieren.

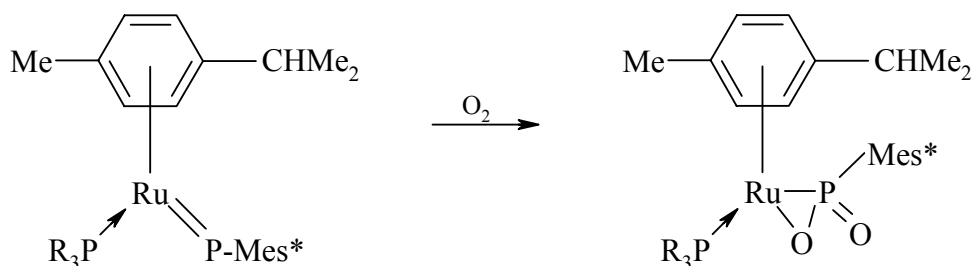


Ebenfalls 1983 berichtete M. Binnewies {[160], [161]} über die zum Chlordioxophosphoran PO₂Cl {Phosphor(V)-chloriddioxid} führende Gasphasenreaktion zwischen dem u. a. aus den

Edukten POCl_3 und Silber dargestellten Phosphor(III)-chloridoxid POCl und Sauerstoff. M. Schnöckel et al. [162] haben diese Arbeiten dann fortgeführt, nun in einer Ar-Matrix abgechiedenes POCl photochemisch mit gleichfalls kristallisiertem Ozon umgesetzt und das auf diese Weise recht rein erhaltene Chlordioxophosphoran eingehend IR-spektroskopisch sowie mit quantenchemischen Methoden untersucht.

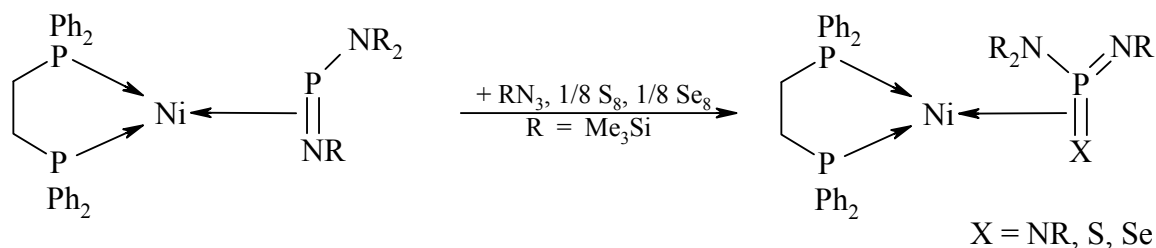


Die Erzeugung äußerst reaktiver Moleküle ist jedoch nicht nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase, sondern auch in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls möglich. Dieser Weg wurde bei den Dioxophosphoranen erst kürzlich von F. Delpech, P. Rivière u. a. [163] besprochen. Die Autoren gingen von dem durch K. Lammertsma und Mitarb. [164] kurz zuvor synthetisierten Phosphiniden-Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{PMes}^*)]$ ($p\text{-Cymen}$ = 4-Methyl-*iso*-propylbenzol; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$) sowie dem ähnlichen Tri-*cyclo*-hexylphosphan-Derivat ($\text{R} = \text{cyclo-Hexyl}$) aus und setzten mit elementarem Sauerstoff um. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse am Tri-*cyclo*-hexylphosphan-Komplex ist das gebildete Dioxo(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphoran-Molekül über eine der beiden $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen η^2 -artig an Ruthenium koordiniert. Diese Bindung ist gegenüber der anderen von 149,1(5) auf 156,9(4) pm verlängert; trotz eines O-P-O -Winkels von $120,1(2)^\circ$ beträgt die Winkelsumme am Phosphoratom lediglich $339,5^\circ$, so dass von einer trigonal-pyramidalen Umgebung auszugehen ist. Abschließend sei noch angemerkt, dass die als Ausgangsverbindungen benötigten Phosphiniden-Komplexe über eine durch zwei Äquivalente 1,8-Diazabicyclo[5-4-0]-undec-7-en (DBU) bewirkte HCl -Eliminierung am $[\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2(\text{PH}_2\text{Mes}^*)]$ in Gegenwart von Triphenyl- oder Tri-*cyclo*-hexylphosphan zugänglich sind. Auch die Komplexe $[\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)]$ lassen sich mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan und DBU entsprechend umsetzen.

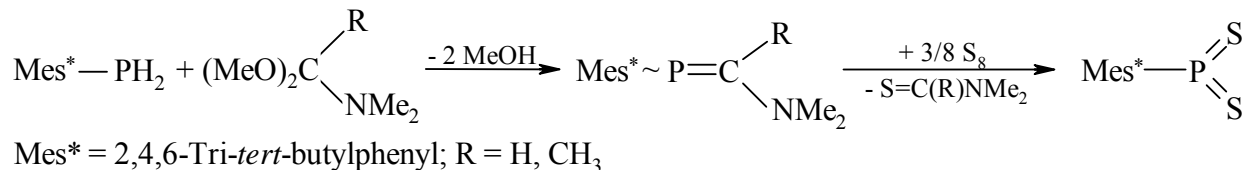


$\text{R} = \textit{c}$ -Hexyl, Phenyl

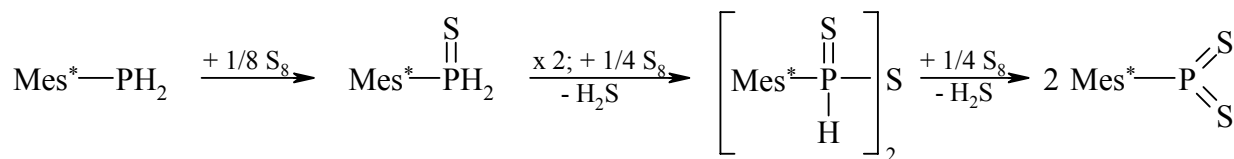
Die Bildung eines Organyldioxophosporan-Moleküls in der Koordinationsphäre eines Ruthenium-Atoms erinnert an die bereits 1987 von O. J. Scherer und Mitarb. [165] veröffentlichte Darstellung η^2 -koordinierter Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran-Komplexe des Nickels. Die Autoren setzten u. a. den Komplex $[(dppe)Ni(\eta^2-R_2N-P=NR)]$ ($R = SiMe_3$) mit Trimethylsilylazid unter Oxidation des Phosphoratoms aus dem bereits η^2 -gebundenen σ^3 -Phosphazenen um; auch Selen und Schwefel sowie Diazoessigsäure-*tert*-butylester ließen sich in gleicher Weise addieren.



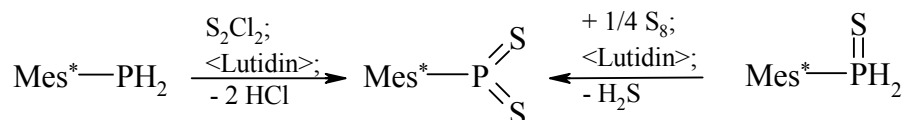
Etwa gleichzeitig gelang 1973 mehreren Autoren die Darstellung der homologen Organyldithioxophosphorane auf unterschiedliche Weise. J. Navech et al. {[166] - [168]} setzten Schwefel mit λ^3 -Phosphaalkenen aus der Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan und Dimethylaminoacetalen um und gelangten so zum 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyldithioxophosphan.



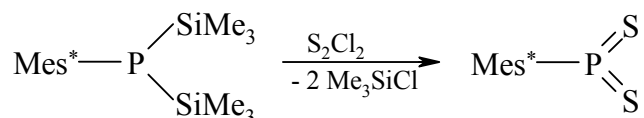
Bessere Ausbeuten lieferte dann allerdings die direkte Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan mit Schwefel.



Auch M. Yoshifuji et al. [169] gelang die Darstellung dieses Dithioxophosphorans aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan und Dischwefeldichlorid in Gegenwart der Base 2,6-Lutidin sowie durch die Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphansulfid mit Schwefel in Anwesenheit wiederum geringer Mengen 2,6-Lutidins.

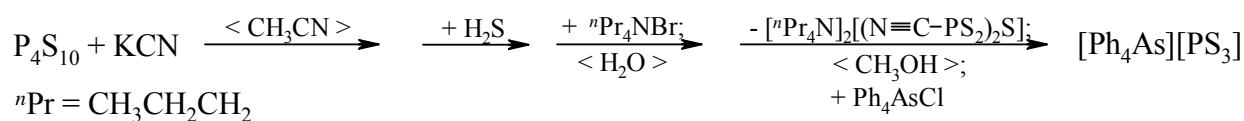


In ähnlicher Weise konnten R. Appel et al. [170] 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyldithioxophosphan aus der entsprechenden Bis(trimethylsilyl)-Verbindung und Dischwefeldichlorid erhalten.

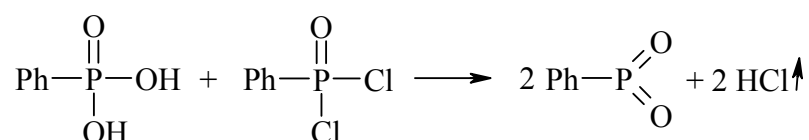


1986 berichteten H. W. Roesky et al. [171] über die recht ungewöhnliche Darstellung eines Tri-thiometaphosphats. Die Autoren setzten P_4S_{10} mit Kaliumcyanid in Acetonitril um, leiteten nach Abkühlen der Lösung Schwefelwasserstoff ein, lösten nach Filtration den festen Rückstand in Wasser und gaben zu dieser Lösung Tetra-*n*-propylammonium-bromid; dabei bildete sich ein gelber Niederschlag. Ungefähr die Hälfte dieses Niederschlags ging mit Methanol wieder in Lösung. Beim verbliebenen Festkörper handelte es sich, wie nach Umkristallisieren aus einem Acetonitril-Methanol-Gemisch (5 : 1) festzustellen war, um $[\text{}^n\text{Pr}_4\text{N}]_2[(\text{N}\equiv\text{C}-\text{PS}_2)_2\text{S}]$. Die methanolische Lösung wurde dann weitestgehend eingeeengt, das verbliebene Öl mit Methanol aufgenommen und der Ansatz mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Methanol versetzt. Beim vorsichtigen Entfernen des Solvens scheiden sich gelbe Kristalle von angeblich Tetraphenylarsonium-trithiometaphosphat ab.

Die Angaben der Autoren ließen sich in der zuvor beschriebenen Weise bislang nicht reproduzieren, so dass die Existenz dieser Verbindung nach wie vor zweifelhaft ist. Nach Ansicht von K. Karaghiosoff, Universität München, [172] könnte es sich auch um das Trithiophosphonat $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{HPS}_2(\text{SH})]$ handeln. Die von H. W. Roesky et al. [171] durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab ein fehlgeordnetes, vermutlich pyramidales PS_3^- -Anion; nähere Einzelheiten ließen sich allerdings nicht ermitteln. Ob das ^{31}P -NMR-Spektrum ein eventuell von einem Wasserstoffatom am Phosphor hervorgerufenes Dublett enthält, ist unbekannt.

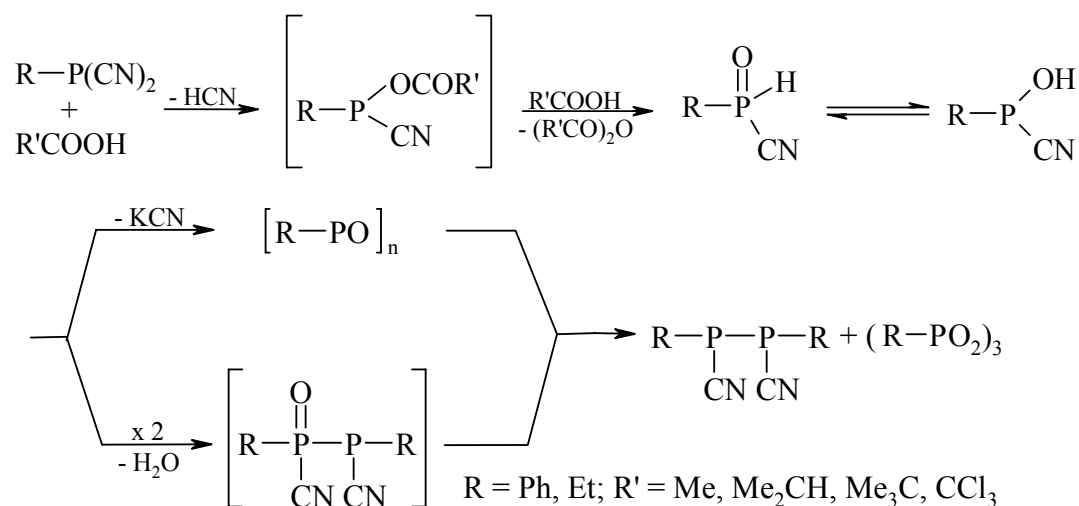


Im Gegensatz zur Darstellung und Fixierung monomerer Organyldioxophosphorane ist die Bildung der sich aufgrund einer hohen Elektrophilie des zentralen Phosphoratoms leicht bildenden Oligomeren seit langem bekannt. Erste Untersuchungen aus dem Jahr 1892 gehen auf A. Michaelis und F. Rothe [173] zurück; die Autoren setzten äquimolare Mengen an Phenylphosphonsäure und Phenylphosphonsäuredichlorid in der Hitze unter Chlorwasserstoff-Bildung miteinander um.



Diese Arbeiten wurden dann von J. Rabinowitz und Mitarb. [174] 1961 wieder aufgegriffen und hinsichtlich der Darstellungsweise sowie der Charakterisierung der Produkte wesentlich verbessert. Bemerkenswerter Weise enthält die durch Umkristallisieren der zunächst anfallenden teigigen Masse aus Benzol bei 5°C zugängliche Verbindung noch Lösungsmittel, was auf ein Kokristallat mit dem Solvens hinweist. Bei einer Trocknungstemperatur von etwa 65°C zeigt sie einen Fp. von 103 bis 105°C und ist der kryoskopisch in Campher bestimmten Molmasse zufolge ein Dimer. Wird jedoch mehrere Stunden bei 90°C im Vakuum getrocknet, so steigt der Schmelzpunkt auf 209 bis 212°C; die Verbindung ist nun trimer.

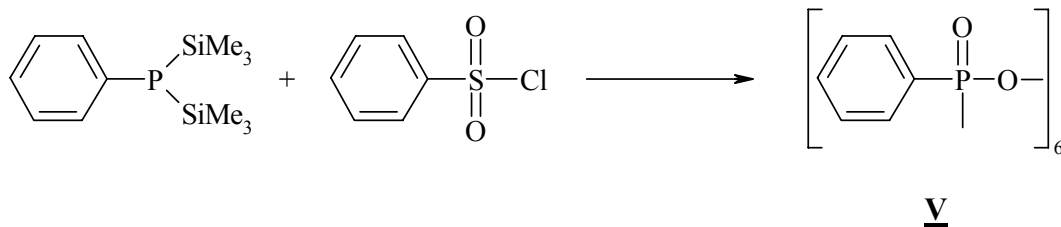
Auf Bildung eines Trimers aus monomerem, in der Gasphase blitzlichtphotolytisch erzeugtem Dioxophenylphosphan wurde bereits in der zuvor ausführlich zitierten Untersuchung von J. I. G. Cadogan et al. [155] hingewiesen. Nach Angaben von A. N. Pudovik u. a. {[175], [176]} entsteht das Trimer neben Cyanwasserstoff, wenn Dicyanophenylphosphan mit Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumacetat bei Zimmertemperatur ohne Lösungsmittel umgesetzt wird. Hauptprodukt der Reaktion ist jedoch neben Acetanhydrid das im Gemisch seiner beiden diastereomeren Formen anfallende 1,2-Dicyano-1,2-diphenyldiphosphan.



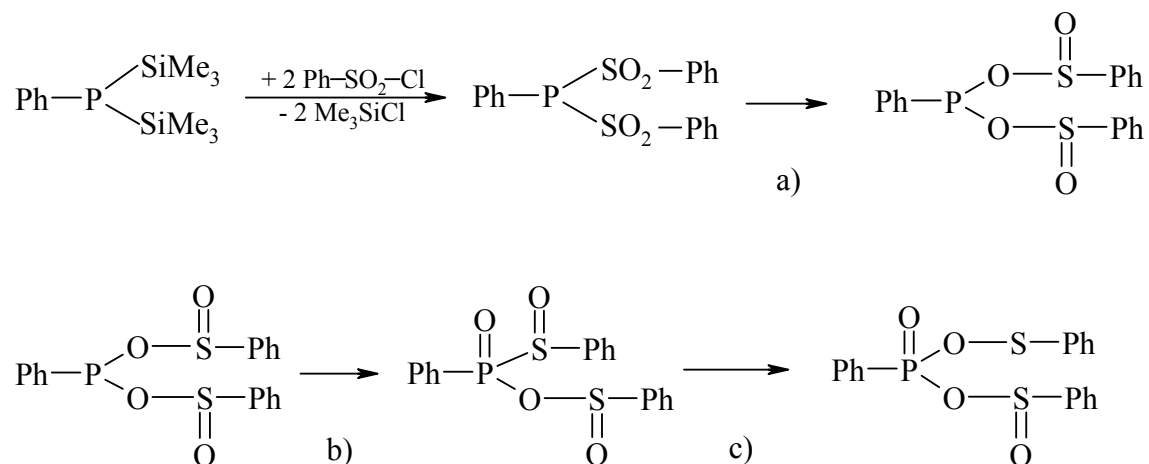
Trotz einer Reihe präparativer Arbeiten, in denen die Bildung des monomeren, dimeren und trimeren Dioxophenylphosphorans nachgewiesen werden konnte, stehen unseres Wissens röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse bislang aus. Umso mehr überraschen Auftreten und Isolierung eines Hexameren bei der nachfolgend beschriebenen Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Benzolsulfonsäurechlorid.

2.3.3.2. Darstellung von 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan-1,2-Dimethoxyethan(1/1)

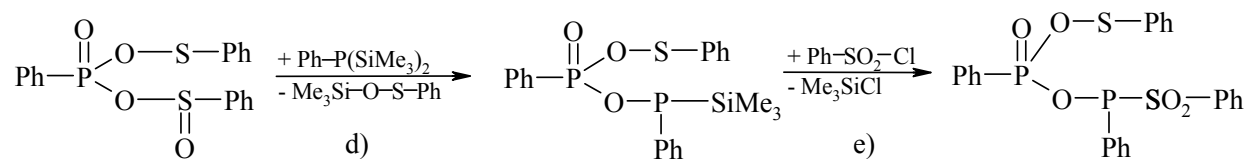
Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan wird mit Benzolsulfonsäurechlorid in *n*-Pentan bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufarbeiten des Ansatzes auf die im präparativen Teil detailliert geschilderte Weise verbleibt bei der anschließenden Vakuumdestillation (10^{-4} mbar; 250°C) eine mittelbraune feste Masse. Man löst in THF; bei 8°C scheiden sich über Nacht feine Nadeln ab. Kristallisiert man aus DME um, so fällt aus der Lösung zunächst bei $+8^\circ\text{C}$, dann nach Filtration bei -8°C farbloses, nadelförmiges 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan als DME-Addukt aus.



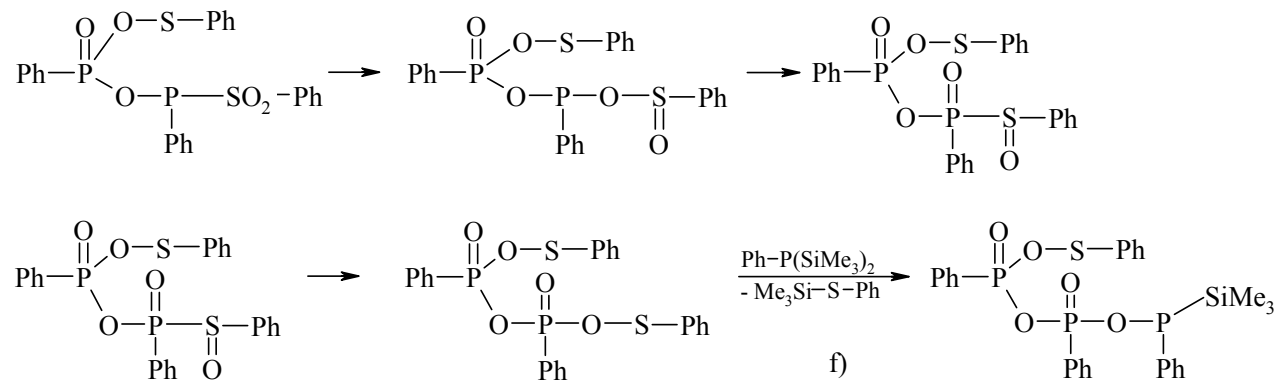
Hinsichtlich eines plausiblen, aber bislang nicht zu beweisenden Reaktionsmechanismus darf man annehmen, dass sich in einem ersten Schritt Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Benzolsulfonsäurechlorid unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung umsetzt. Daran schließt sich eine Umlagerung der Art an, dass sich die beiden zunächst vorliegenden P–S- in zwei energieärmere P–O-Bindungen umwandeln (a). Eine erneute Umlagerung, die als nukleophiler Angriff des noch dreiwertigen Phosphoratoms am Schwefel einer Ph–S(O)-Gruppe zu interpretieren ist, führt zur Ausbildung einer P=O-Einheit (b). In dem nun folgenden Schritt wandelt sich eine P–S-Bindung erneut in eine P–O-Bindung um (c).



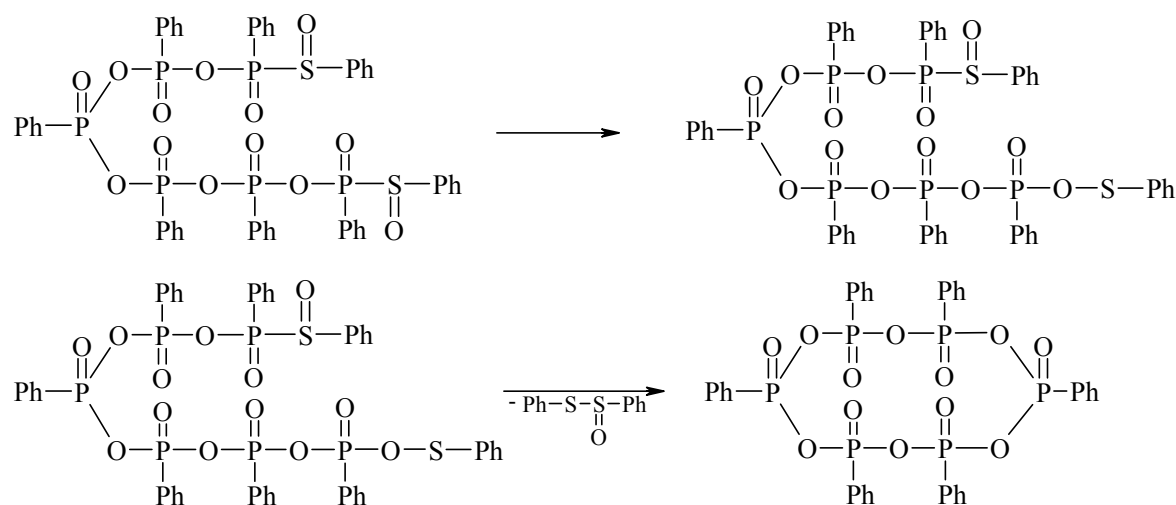
Unter Eliminierung von *O*-Trimethylsilyl-phenylsulfenat greift nun ein weiteres Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Molekül in die Reaktion ein; dabei wird eine S-O- gegen eine P-O-Bindung und eine Si-P- gegen eine Si-O-Bindung ausgetauscht (d). Die Umsetzung mit einem weiteren Benzolsulfonsäurechlorid-Molekül führt unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu einem Intermediat, in dem erneut eine P-S-Bindung vorliegt (e).



Nun wiederholen sich die bereits zuvor aufgeführten Schritte mehrfach, wobei jetzt allerdings Phenyl-trimethylsilylsulfan freigesetzt wird (f). Schließlich erfolgt unter Abspaltung von *S*-Phenyl-benzolthiosulfinat [177] der Ringschluss; dabei wird eine S-O-Bindung gelöst und eine P-O-Bindung neu geknüpft.



...weitere Schritte gleicher Art...



Die zuvor erwähnten, bei der Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Benzolsulfonsäurechlorid eventuell gebildeten Produkte Phenyl-trimethylsilylsulfan (Ph-S-SiMe_3 [178]), Phenyl-trimethylsilylsulfoxid $\{\text{Ph-S(O)-SiMe}_3$ [179]}, *O*-Trimethylsilyl-phenylsulfenat ($\text{Me}_3\text{Si-O-S-Ph}$ [180]), *O*-Trimethylsilyl-phenylsulfinat ($\text{Me}_3\text{Si-O-S(O)-Ph}$ [179]) und *S*-Phenyl-benzolthiosulfinat (Ph-S(O)-S-Ph [177]) sind in der Literatur unter den jeweils angegebenen Zitaten bereits erwähnt und zum Teil mit Phenyl- und Trimethylsilyl-Gruppen, zum Teil mit anderen Substituenten dargestellt worden. Die Autoren berichten, dass es sich dabei um sehr reaktive und teilweise schwer in reiner Form zu isolierende Verbindungen handelt.

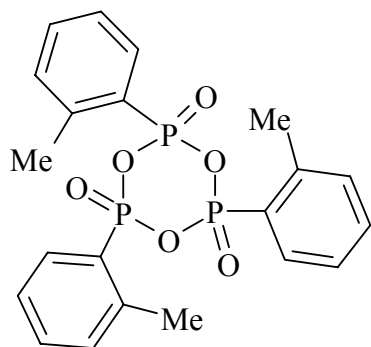
2.3.3.3. Kernresonanzspektroskopische Eigenschaften von 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5,8\lambda^5,10\lambda^5,12\lambda^5$ -hexaphosphacyclododecan

Von den im präparativen Teil für Verbindung **V** beschriebenen unterschiedlichen Chargen wurde die Lösung, aus der die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Nadeln ausfielen, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich bei 1,5 ppm ein Singulett; eine mit 2 ppm sehr ähnliche Chemische Verschiebung weist nach Angaben von A. N. Pudovik u. a. [175] auch das trimere Phenyldioxophosphoran auf. Während für ebenfalls trimeres 2-Methylphenyl- (**84**) [181] und 2,4,6-Trimethylphenyldioxophosphoran (**85**) ein erstaunlicher Weise nahezu identischen Bereich zwischen 0,46 und 1,99 ppm bzw. der gleiche Wert von 1,48 ppm angegeben wird, findet sich das entsprechende Signal des trimeren *tert*-Butyldioxophosphorans mit 24,5 ppm stärker tieffeld verschoben.

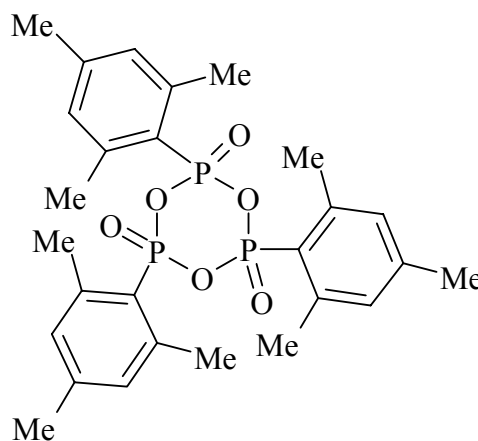
Die für die hexamere Verbindung **V** und die unterschiedlichen trimeren Aryldioxophosphorane verblüffende Ähnlichkeit der Chemischen Verschiebungen lässt unterschiedliche Schlussfolgerungen zu. Zum einen könnte die Ringgröße einen ähnlich geringen Einfluss auf die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten wie die unterschiedlichen Methyl-substituierten Aryl-Reste haben. Zum anderen könnte aber die Lösung der hexameren Verbindung **V** in DME noch zu wesentlichen Anteilen das Trimere enthalten; beim Abkühlen scheidet sich dann aber das DME-Addukt des mit dem Trimeren im Gleichgewicht stehenden Hexameren ab. In diesem Zusammenhang wären entsprechende Untersuchungen an dem von J. Rabinowitz et al. beschriebenen dimeren und trimeren Phenylldioxophosphoran [174] von großer Wichtigkeit; sie sind bisher aber nicht erfolgt. Allerdings wird eine endgültige Klärung vermutlich erst nach Aufnahme von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-Untersuchungen am Festkörper und einem Vergleich dieser Daten mit den an Lösungen gewonnenen Werten möglich sein.

Tabelle 24 Vergleich der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte [ppm] ausgewählter Phosphorverbindungen.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Literatur	Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Literatur
84	1,99 bis 0,46	[181]	(PhPO ₂) ₃	2	[175]
85	1,48	[181]	(^t BuPO ₂) ₃	24,5	[182]
V	1,5	diese Arbeit			



84



85

2.3.3.4. Molekül- und Kristallstruktur des 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecans

Strukturbestimmung. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und Benzolsulfonsäurechlorid in *n*-Pentan erhält man nach der im Experimentellen Teil detailliert beschriebenen Aufarbeitung des Ansatzes zunächst ein leichtbewegliches Öl. Es wird im Kugelrohr destilliert und der in der Blase verbleibende mittelbraune, feste Rückstand in THF aufgenommen. Beim Aufbewahren der Lösung im Kühlschrank bei 8°C scheiden sich über Nacht feine Nadeln ab, nach einer Woche hat sich ein stark verzweigter nadelförmiger Kristall gebildet. Man filtriert, engt das Filtrat etwas ein und kühlt langsam auf -30°C ab. Dabei fällt eine Vielzahl kleiner Nadeln aus, die beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht, sondern erst nach Zugabe von 5 ml DME und Erhitzen des Ansatzes zum Sieden in Lösung gehen. Nach Lagern im Kühlschrank bei wiederum 8°C scheiden sich erneut farblose Nadeln ab; man filtriert und lagert nun das Filtrat bei -8°C. Dabei kristallisieren nochmals farblose Nadeln aus; ein geeignetes Exemplar wird abgetrennt und röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Die mit Θ -Werten von 22 zentrierten Reflexen im Bereich $4,28 \leq \Theta \leq 11,81^\circ$ am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Das Fehlen systematischer Auslöschungen sowie die Metrik der Elementarzelle weisen auf die triklinen Raumgruppen P1 (Nr.1) und $P\bar{1}$ (Nr.2 [75]) hin. Statistische Tests zur Verteilung der E-Werte führten zur zentrosymmetrischen Variante $P\bar{1}$. Die korrekte Wahl der Raumgruppe ließ sich dann in den nachfolgenden Berechnungen mit Hilfe des Programmpaketes SHELXTL [76] bestätigen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 39 des Anhangs.

Tabelle 25 Kristalldaten von 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan-1,2-Dimethoxyethan (1/1).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2); Z = 2; Messtemperatur $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [77] 68%^{a)}; Schmp. 103°C .

a = 881,2(6) pm b = 1130,7(8) pm c = 1249,9(6) pm MM = 840,42 V = 1078,5(12) · 10⁻³⁰ m³
 $\alpha = 115,21(5)^\circ$ $\beta = 101,28(5)^\circ$ $\gamma = 96,28(6)^\circ$ F(000) = 432 $\rho_{\text{ber}} = 1,294 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

^{a)} Den Berechnungen liegen die Bindungslängen aus Tabelle 26, ein C–H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 185, C 180, O 136, H 117 pm [78].

Das Phasenproblem wurde mit den im Programmsystem SHELXTL [76] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst; im Laufe nachfolgender Berechnungen ergaben sich die Lagen aller schwereren Atome. Die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter hatte eine Verbesserung des Gütefaktors R_1 von 0,0954 auf 0,0725 zur Folge. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese ließen sich die Positionen der zu den Phenylsubstituenten und der Methylengruppe des 1,2-Dimethoxyethan-Moleküls gehörenden Wasserstoffatome entnehmen und mit ihren isotropen U -Werten sinnvoll verfeinern. Für die nun noch fehlende Methylgruppe mussten sie unter Vorgabe eines C–H Abstandes von 96 pm und der Tetraedergeometrie berechnet werden; ihrem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter wurde der mit dem Faktor 1,5 multiplizierte U_{eq} -Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms C42 zugeordnet. In Tabelle 40 des Anhangs sind die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome, in Tabelle 28 Bindungslängen, -winkel und charakteristische Torsionswinkel zusammengestellt.

Abbildung 14 zeigt ein Molekül von Verbindung **V** sowie des kokristallisierenden 1,2-Dimethoxyethans in stereoskopischer Darstellung. Dabei entspricht die wiedergegebene Anordnung der Lage beider Moleküle in der Elementarzelle – das Solvens-Molekül füllt sehr gut die von drei gleichsinnig ausgerichteten Phenylgruppen am Heterocyclus gebildete Lücke aus. Bei der Kennzeichnung der Atome werden zunächst den Phosphoratomen die Ziffern ($n = 1$ bis 3) zugeordnet und die nur einfach koordinierten Sauerstoffatome von denjenigen in der Brücke durch die nachfolgenden Ziffern ($m = 1$ und 2) unterschieden. Dieses Nummerierungsschema wird dann mit entsprechenden Ziffern m von 1 bis 6 bzw. 2 bis 6 in zweiter Position auf die Kohlenstoff- und zugehörigen Wasserstoffatome der Phenyl-Substituenten übertragen, so dass auch hier an der auf das Elementsymbol folgenden Ziffer eine Zuordnung zum jeweiligen Phosphoratom leicht möglich ist. Beim Sauerstoffatom des Solvens-Moleküls 1,2-Dimethoxyethan folgt auf das Elementsymbol die Ziffer ($n = 4$), bei den Kohlenstoffatomen eine zweite Laufzahl ($m = 1$ oder 2) und bei den Wasserstoffatomen noch eine dritte, zwischen 1 und 3 bzw. 1 und 2 variierende Ziffer. Die durch die beiden kristallographisch unterschiedlichen Inversionszentren in $(0, 1, 0)$ bzw. $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ erzeugten Atome werden zusätzlich mit einem (') oder zwei Apostroph (``) gekennzeichnet (vgl. Tabelle 26).

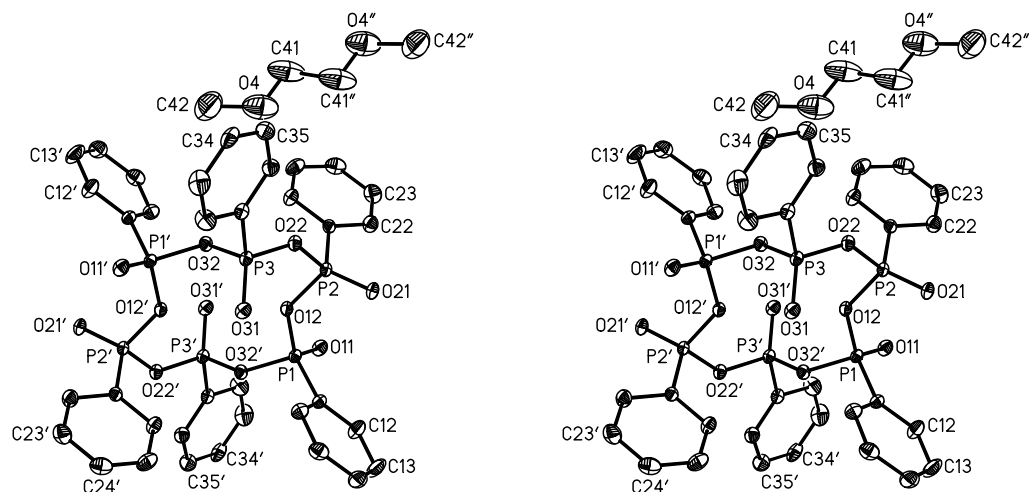


Abbildung 14 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells von Verbindung **V** sowie des im Kokristallisat enthaltenen 1,2-Dimethoxyethan-Moleküls.

Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 26 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie charakteristische Torsionswinkel in Verbindung **V**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tabelle 40 des Anhangs) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tabelle 25). Die Lagen der mit einem oder zwei Apostroph gekennzeichneten Atome berechnen sich über die Symmetrieeoperationen $(-x, 2-y, -z)$ bzw. $(1-x, 2-y, 1-z)$ aus den Werten der Tabelle 40. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [79]. Zur Berechnung des zusätzlich angegebenen Mittels (MW.) werden die Einzelwerte der jeweiligen Gruppe herangezogen.

a) Bindungslängen ^{a)}

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	MW.		
$Pn-O_n1$	145,0(3)	145,9(3)	144,8(3)	145,2	O4–C41	137,5(11)
$Pn-O_n2$	160,2(3)	160,6(3)	160,8(3)	160,3	O4–C42	146,6(11)
$Pn-O_{(n-1)2}$	160,5(3) ^{b)}	160,9(3)	158,8(3)		C41–C41''	145(2)
$Pn-C_n1$	177,0(4)	176,8(4)	178,2(4)	177,3		
C_n1-C_n6	139,0(6)	139,0(6)	137,4(6)	138,3		
C_n1-C_n2	138,6(6)	139,4(6)	139,6(6)			
C_n2-C_n3	139,2(7)	137,5(6)	138,3(7)			
C_n3-C_n4	137,1(8)	137,8(7)	137,0(8)			
C_n4-C_n5	138,2(7)	137,6(7)	136,3(7)			
C_n5-C_n6	138,6(6)	139,4(6)	139,6(6)			

b) Bindungswinkel

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	M.W.		
$On1-Pn-On2$	114,6(2)	114,5(2)	113,5(2)	114,6	$C41-O4-C42$	112,7(7)
$On1-Pn-O(n-1)2$	115,1(2) ^{c)}	113,9(2)	115,8(2)		$O4-C41-C41''$	105,9(9)
$On2-Pn-O(n-1)2$	98,6(2) ^{d)}	99,1(2)	99,1(2)	98,9		
$On1-Pn-Cn1$	116,3(2)	116,6(2)	116,6(2)	116,5		
$On2-Pn-Cn1$	107,8(2)	104,2(2)	106,4(2)	105,2		
$O(n-1)2-Pn-Cn1$	102,4(2) ^{e)}	106,7(2)	103,4(2)			
$Pn-On2-P(n+1)$	128,8(2)	133,5(2)	130,6(2) ^{f)}	131,0		
$Pn-Cn1-Cn2$	118,6(3)	118,2(3)	116,8(3)	117,9		
$Pn-C1n-Cn6$	121,1(3)	121,6(3)	123,1(3)	121,9		
$Cn2-Cn1-Cn6$	120,2(4)	120,1(4)	120,1(4)	120,0		
$Cn1-Cn2-Cn3$	119,5(5)	120,1(4)	119,4(5)			
$Cn2-Cn3-Cn4$	120,4(5)	119,8(5)	120,6(5)			
$Cn3-Cn4-Cn5$	119,9(5)	120,9(4)	119,8(4)			
$Cn4-Cn5-Cn6$	120,6(5)	120,0(4)	121,0(5)			
$Cn5-Cn6-Cn1$	119,3(4)	119,1(4)	119,1(4)			

c) Torsionswinkel

$O32'-P1-O12-P2$	-177,2(2)	$O11-P1-C11-C12$	-7,2(4)
$P1-O12-P2-O22$	-161,2(2)	$O21-P2-C21-C22$	16,8(4)
$O12-P2-O22-P3$	18,0(3)	$O31-P3-C31-C32$	-40,3(4)
$P2-O22-P3-O32$	-81,2(3)	$O12-P1-C11-C16$	45,2(4)
$O22-P3-O32-P1'$	160,5(2)	$O22-P2-C21-C26$	-38,4(4)
$P3-O32-P1'-O12'$	-85,5(9)	$O32-P3-C31-C36$	-91,5(4)
$C42-O4-C41-C41''$	-175,7(9)	$O4-C41-C41''-O4''$	180,0

^{a)} Die C-H-Abstände in den Phenyl-Substituenten variieren zwischen 88(5) und 101(7) pm (MW. 93 pm), die zugehörigen C-C-H-Winkel zwischen 115(3)° und 125(4)° (MW. 120°).

^{b)} P1-O32'; ^{c)} O11-P1-O32'; ^{d)} O12-P1-O32'; ^{e)} O32'-P1-C11; ^{f)} P3-O32-P1'

Bindungslängen und -winkel. Einer Vielzahl von Strukturbestimmungen zufolge [89] kommt es beim Übergang von den Phosphanen mit einem dreifach koordinierten Phosphoratom der Oxidationsstufe +III zu entsprechenden Verbindungen mit einer auf vier erhöhten Koordinationszahl und der Oxidationsstufe +V zu einer signifikanten *Verkürzung* der zugehörigen P-C- und P-O-Bindungen. Dieser Befund überrascht zunächst insofern, als beispielsweise in Komplexen oder Metallen die Erhöhung der Koordinationszahl mit einer *Bindungsverlängerung* einhergeht [183].

Als Gründe werden unter anderem der hier mit einer Änderung des Valenzzustandes von p^3 auf sp^3 einhergehende höhere s -Anteil der Bindung und die verstärkte Coulombsche Anziehung zwischen dem nun stärker positivierten Phosphoratom und den elektronegativeren Substituenten genannt [184]. So verkürzt sich beim Übergang vom Triphenylphosphan [185] zu dem inzwischen intensiv untersuchten, in zwei kristallinen Modifikationen vorliegenden Triphenylphosphanoxid (Oxotriphenylphosphoran) {[186] - [193]} der mittlere P–C-Abstand von 183,0 auf 180,0 pm. Während Trimethylphosphit $(\text{H}_3\text{C}-\text{O})_3\text{P}$ [194] eine P–O-Bindungslänge von 162,0 pm aufweist, hat sich der entsprechende Wert im Trimethylphosphat $(\text{H}_3\text{C}-\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ [195] auf 158,0 pm verkürzt.

Am hier zu diskutierenden hexameren Dioxophenylphosphoran **V** wurde ein mittlerer P–C-Abstand von 177,3 pm (Tabelle 26) ermittelt. Dieser Wert fügt sich sehr gut bei den für vergleichbare Verbindungen – etwa für Phenyl- {[203], [204]} oder *p*-Methoxyphenylphosphonsäure [205] mit $177,6 \pm 0,5$ pm – publizierten Werten (Tabelle 27) ein. Allerdings dürfte der für (*R*-Menthyl)methyl-phenylphosphonat **87** [207] mit 186 pm angegebene Abstand stark verfälscht sein. Eine überraschend gute Übereinstimmung findet sich weiterhin zwischen den in Verbindung **V** nur geringfügig um das jeweilige Mittel von 160,3 pm und $131,0^\circ$ streuenden endocyclischen P–O-Abständen bzw. zugehörigen P–O–P-Winkeln und den in Tabelle 28 zusammengestellten Daten aus einer Vielfalt von *cyclo*-Hexaphosphaten. Derartige Verbindungen sind über $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ {[196], vgl. auch [197]; [198]} leicht zugänglich und wurden wegen möglicher Anwendungen auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik, heterogenen Katalyse, photochemischen und photophysikalischen Prozessen, der Molekularsiebe und anderen Gebieten, die elektronische Materialien einschließen und als keramische Prekursoren [217] intensiv untersucht.

Zum Vergleich weniger gut geeignet sind die in Tabelle 27 aufgeführten, zwischen 152,2 und 173,8 pm streuenden P–O-Abstände aus Derivaten der Phenylphosphonsäure und der Säure selbst. Gründe für diese auffällig breite Variation sind nicht bekannt; auf die im Vergleich zu Verbindung **V** ungewöhnliche Verkürzung des P–O(H)-Abstandes auf $155,4 \pm 0,4$ pm in der Phenyl- und der *p*-Methoxyphenylphosphonsäure sei jedoch besonders hingewiesen. Weiterhin ist die Aufweitung des P–O–P-Winkels auf $131,0^\circ$ typisch für Verbindungen, in denen zwei Atome eines Elements aus der 3. Periode an Sauerstoff gebunden sind. Eine entsprechend leichte Deformierbarkeit des Winkels kennt man beispielsweise auch von Di-, Oligo- und Polysilikaten, von Disiloxanen, Di- und Polyphosphaten oder Disulfaten {[199] - [201]}.

In seiner Publikation „Structure and bonding in tertiary phosphine chalcogenides“ gibt D. G. Gilheany [184] einen schmalen Bereich von 147,5 bis 149,0 pm für die Länge der P=O-Bindung in Triorganylphosphanoxiden an. Triphenylphosphanoxid [186] weist einen Mittelwert von

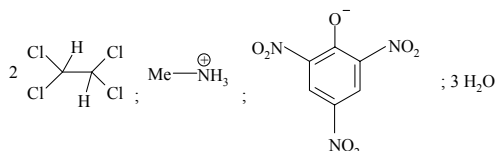
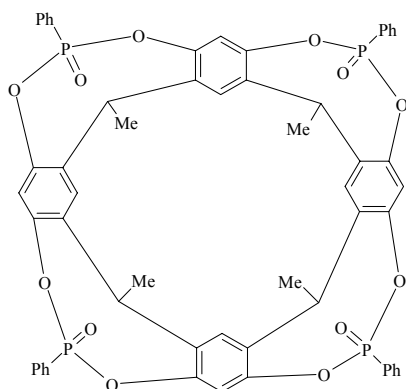
148,5 pm auf; für Trimethylphosphat [195] wird ein Wert von 147,7 pm angegeben. Das an Verbindung **V** bestimmte Mittel liegt bei 145,2 pm und siedelt sich damit am unteren Ende aller der zuvor genannten oder auch in den Tabellen 27 und 28 angegebenen Werte an. In diesem Zusammenhang sollte aber der über eine Elektronenbeugungsuntersuchung am Tri-*tert*-butylphosphinoxid zu 159,0 pm von D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur u. a. [202] ermittelte außergewöhnlich lange P=O-Abstand nicht unerwähnt bleiben; sicherlich müsste dieser Wert nochmals überprüft werden. Auf die Konformation des für Verbindung **V** typischen zwölfgliedrigen Rings wird gesondert eingegangen.

Tabelle 27 Charakteristische mittlere Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Phenylphosphonsäure und einigen ihrer Derivate sowie im hexameren Dioxophenylphosphoran **V**.

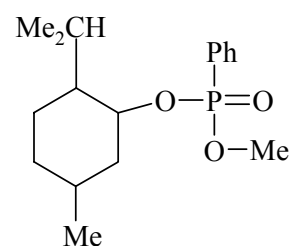
Verb. ^{a)}	P-C	P=O	P-O	P-O-C(H)	O-P-C	O=P-C	Lit.
V	177,3	145,2	160,3	-	105,2	116,5	
H ₅ C ₆ -PO ₃ H ₂	177,3	149,6	155,0	-	108,3	110,7	[203]
	178,1	150,6	155,5	-	108,7	110,5	[204]
<i>p</i> -H ₃ C-O-C ₆ H ₄ -PO ₃ H ₂	177,1	151,1	155,8	-	106,0	111,0	[205]
86	174,9	145,9	160,3	121,2	103,4	118,1	[206]
87	186	147	157	117	108	118	[207]
88	179,1 (P2)	145,7	156,3	99,4	99,3 (O2')	115,4	[208]
89	181,2	149,9	153,3	100,7	115,7	106,9	[209]
90	182,2 (P2)	156,3	152,2	122,9	110,4	98,2	[210]
91 ^{b)}	177,4	131,4	173,8	116,1	101,7	122,4	[211]

^{b)} Gründe für den ungewöhnlich kurzen P=O- und den stark verlängerten P-O-Abstand sind nicht bekannt.

^{a)} **86**



87



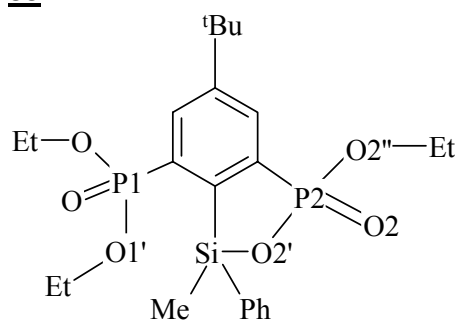
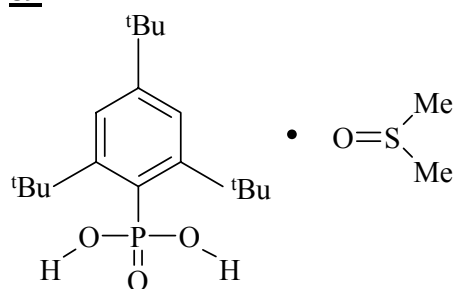
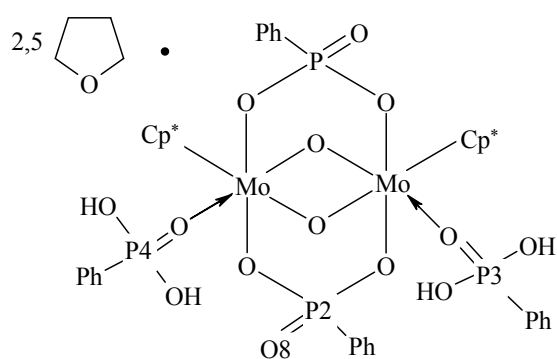
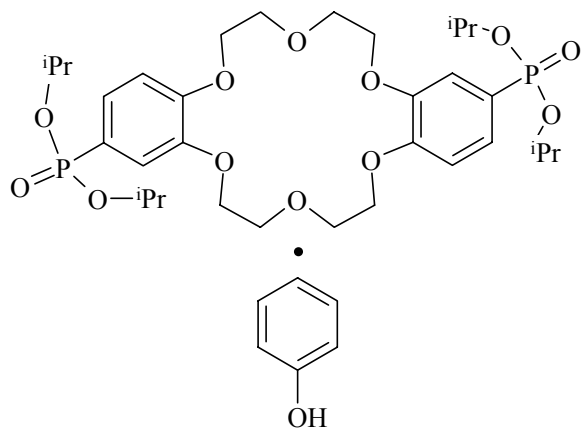
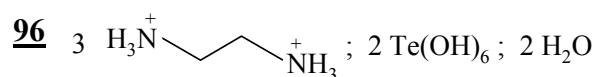
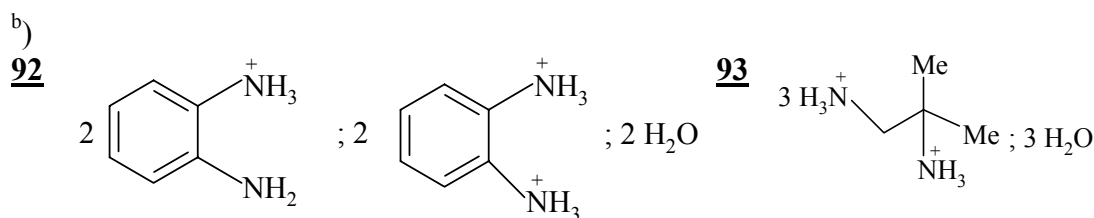
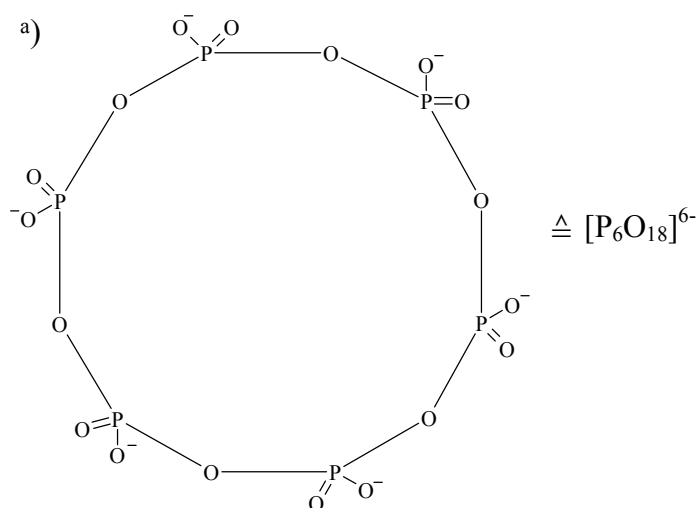
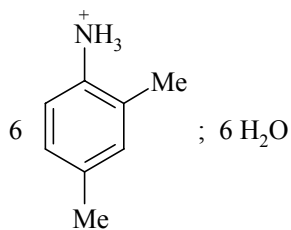
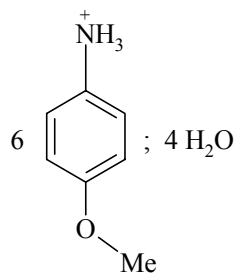
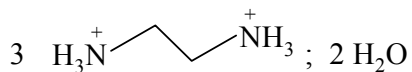
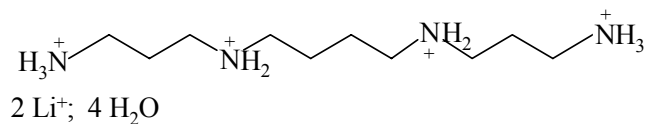
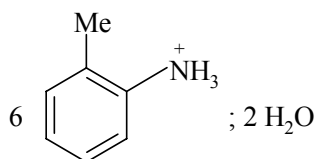
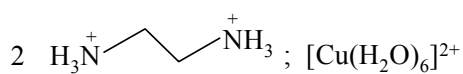
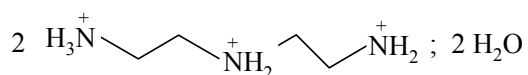
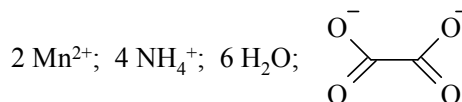
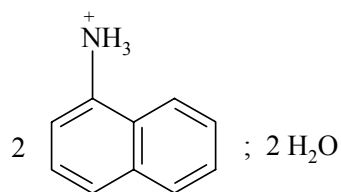
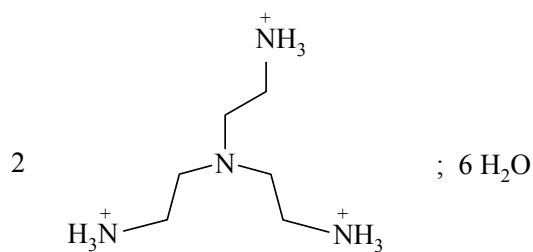
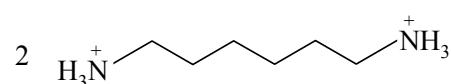
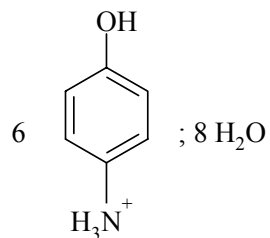
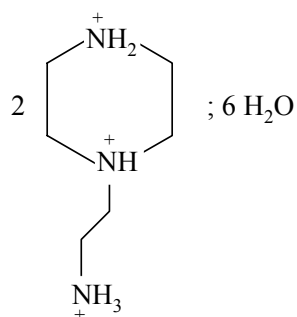
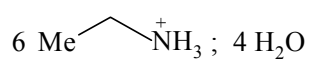
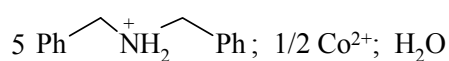
88**89****90****91**

Tabelle 28 Mittlere P–O-Bindungslängen (pm) sowie O–P–O- und P–O–P-Winkel (°) des hexameren Dioxophenylphosphorans **V** im Vergleich mit entsprechenden Werten in den *cyclo*-Hexaphosphat-Anionen ausgewählter Verbindungen. Unter Fußnote ^{a)} ist stellvertretend für alle weiteren Spezies die Formel des Anions wiedergegeben; unter ^{b)} folgen dann mit korrekter Stöchiometrie die zugehörigen Kationen und verschiedentlich weitere kokristallisierende Moleküle. Auf die Konformation der Anionen wird gesondert eingegangen.

Verb.	P–O	P=O	O–P–O	P–O–P	O–P=O	Lit.
V	160,3	145,2	98,9	131,0	114,6	
92	158,4(2)	147,5(2)	100,6(1)	135,1(1)	106,0(1)	[212]
93	161,2(2)	148,1(3)	98,5(1)	127,8(2)	110,4(2)	[213]
94	160,9(2)	145,8(2)	98,7(1)	134,5(1)	111,4(1)	[214]
95	160,4(2)	149,7(2)	98,3(1)	132,7(2)	106,4(1)	[215]
96	160,8(2)	148,2(2)	94,1(1)	131,4(2)	109,7(1)	[216]
97	160,3	147,2	101,2	132,5	108,7	[217]
98	159,6(2)	146,9(2)	103,1(1)	134,8(1)	108,5(1)	[218]

Verb.	P-O	P=O	O-P-O	P-O-P	O-P=O	Lit.
99	160,5(2)	149,0(2)	100,8(1)	127,0(1)	109,8(1)	[219]
100	159,9(2)	149,0(2)	100,0(1)	134,2(1)	105,0(1)	[220]
101	160,3(1)	146,4(1)	100,9(1)	131,3(1)	111,9(1)	[221]
102	161,0(2)	148,0(2)	100,2(1)	127,5(1)	108,9(1)	[219]
103	159,8(1)	148,3(2)	96,7(1)	133,7(1)	108,2(1)	[222]
104	159,2(8)	148,7(2)	103,1(1)	132,0(1)	106,3(1)	[223]
105	159,3(2)	146,9(2)	101,7(1)	133,2(1)	109,0(1)	[224]
106	160,3(1)	148,6(1)	101,6(1)	129,4(1)	110,8(1)	[225]
107	160,8(2)	148,2(2)	101,1(1)	135,1(1)	108,9(1)	[226]
108	159,3(2)	147,8(2)	100,3(1)	128,8(1)	107,0(1)	[227]
109	159,9(2)	149,1(2)	103,0(1)	131,2(1)	108,1(1)	[228]
110	159,4(2)	146,7(2)	99,4(1)	128,9(1)	109,2(1)	[229]



97**98****99****100****101****102****103****104****105****106****107****108****109****110**

Molekülkonformation. Das als Kokristallisat mit 1,2-Dimethoxyethan isolierte hexamere Dioxophenylphosphoran **V** weist ein kristallographisch vorgegebenes Inversionszentrum in (0,1,0) auf (Abbildung 14). An dem aus sechs Phosphor- und sechs Sauerstoffatomen der Koordinationszahl 4 bzw. 2 in alternativer Abfolge aufgebauten Heterocyclus sind jeweils drei benachbarte Phenyl-Substituenten gleichsinnig nach oben und nach unten hin ausgerichtet. Diese derart vorgebildeten Wannen enthalten dann je ein halbes Solvens-Molekül, dessen beide Teile wiederum durch ein weiteres, kristallographisch ebenfalls vorgegebenes Inversionszentrum nun in $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ symmetriebezogen sind (Abbildung 15).

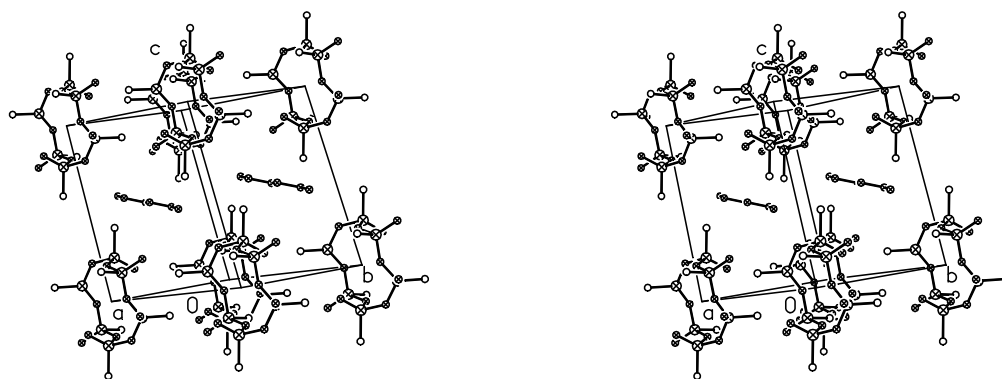
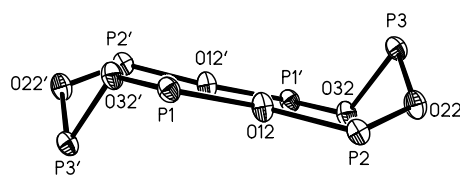
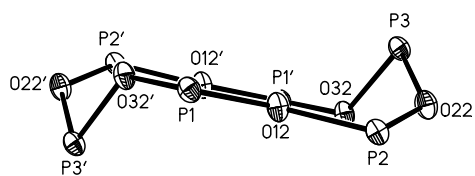


Abbildung 15 Packungsbild von Molekülen des hexameren Dioxophosphorans **V** in stereoskopischer Darstellung.

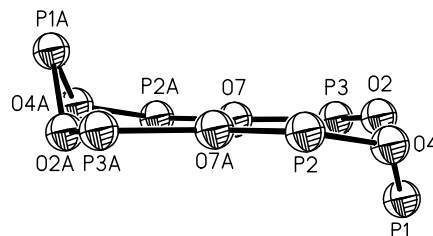
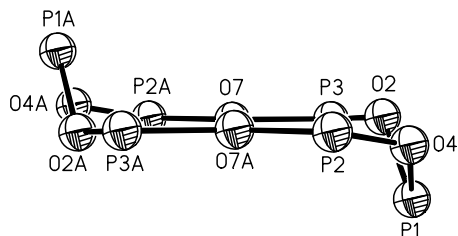
Einer besseren Übersichtlichkeit wegen sind von den Phenyl-Substituenten lediglich die als offene Kreise dargestellten *ipso*-Kohlenstoffatome wiedergegeben.

Einer detaillierten Analyse der Ringkonformation zufolge ist der zwölfgliedrige Heterocyclus weitgehend planar; lediglich die Atome O22 und P3 sowie ihre Inversen sind um $\pm 50,4$ und $\pm 127,2$ pm aus der von den übrigen Atomen mit einer maximalen Abweichung von nur 2,5 pm gebildeten Ausgleichsebene herausgerückt (Abbildung 16). Überraschender Weise findet sich eine sehr ähnliche Ringkonformation bei einigen der in Tabelle 28 zusammengestellten *cyclo*-Hexaphosphate, in denen der für das Dioxophosphoran **V** typische Phenyl-Substituent durch ein negativ geladenes Sauerstoffatom zu ersetzen ist. Die in Abbildung 16b - d stereoskopisch dargestellten Heterocyclen von Verbindung **93**, **95** und **102** zeichnen sich jedoch durch lediglich *ein* stärker aus der Ausgleichsebene herausgerichtetes Phosphoratom sowie sein zugehöriges Inverses aus; weitere Angaben finden sich in der Legende.

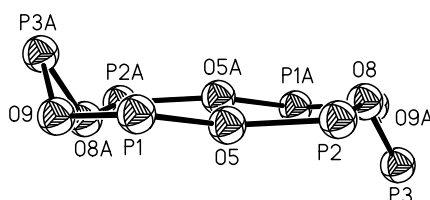
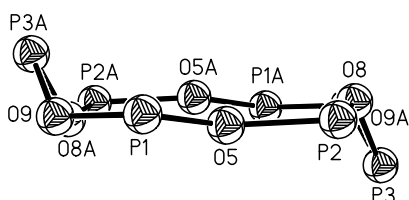
a)



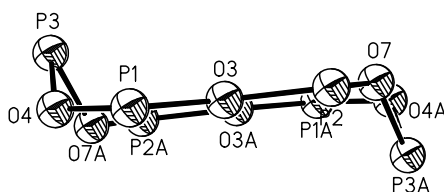
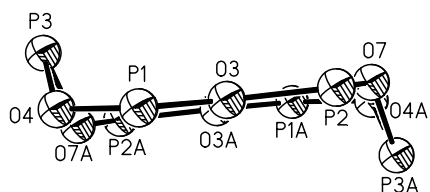
b)



c)



d)



e)

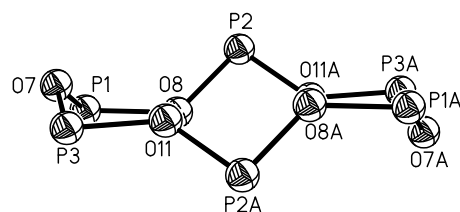
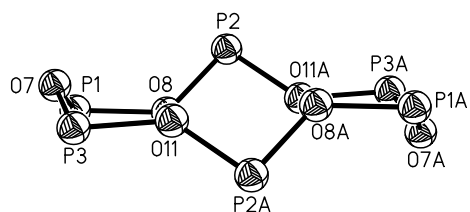


Abbildung 16 Konformation der zwölfgliedrigen Heterocyclen aus dem Dioxophosphoran **V** (a) und den *cyclo*-Hexaphosphat-Anionen von **93** (b), **95** (c), **102** (d) und **96** (e) in stereoskopischer Darstellung.

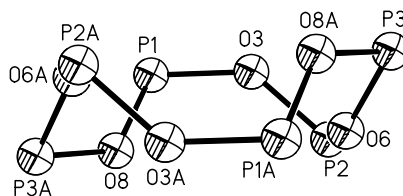
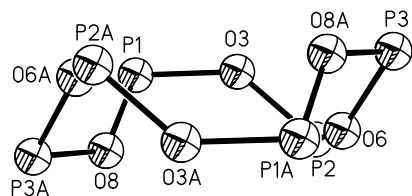
Zusätzliche Angaben zur Ringkonformation: **V** (siehe Text); **93** (P1/P1A $\pm 101,3$ pm; mittlere Abweichung 7,7 pm); **95** (P3/P3A $\pm 89,5$; mittlere Abweichung 8,6); **102** (P3/P3A $\pm 102,0$; mittlere Abweichung 5,2); **96** (O7/O7A $\pm 60,4$; P2/P2A $\pm 92,7$; mittlere Abweichung 4,4).

Eine dem Dioxophosphoran **V** ähnliche Ringkonformation mit ebenfalls nur einer Ausgleichsebene, aber wiederum vier stärker ausgelenkten Atomen weisen die *cyclo*-Hexaphosphat-An-

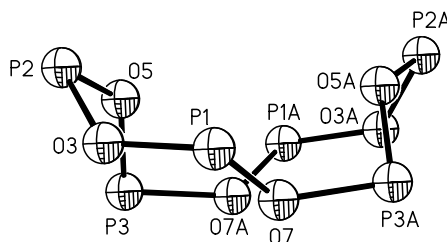
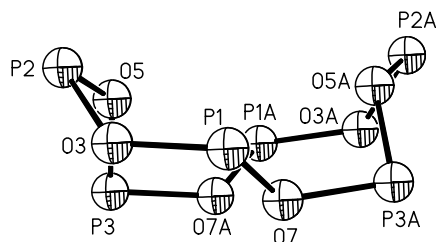
ionen der Verbindung **96** (Abbildung 16e) und **103** auf. Allerdings weichen hier die sich in 1,7- bzw. 4,10-Stellung gegenüberliegenden Sauerstoff- und Phosphoratome aufgrund des Inversionszentrums in unterschiedliche Richtungen von der Ebene ab.

Die bei den bislang untersuchten *cyclo*-Hexaphosphaten am häufigsten anzutreffende Ringkonformation wird jedoch durch zwei zueinander parallel verlaufende Ausgleichsebenen charakterisiert. Die sechs endocyclischen P–O-Gruppen gehören dabei abwechselnd zur oberen und zur unteren Ebene. Abbildung 17a) zeigt am Beispiel von Verbindung **94** die darüber hinaus auch für **97** bis **99**, **101** und **104** bis **108** (Tabelle 28) typische Anordnung. Ebenfalls zwei, in Anbetracht von $24,1^\circ$ jedoch nur schwach gegeneinander verdrehte Ausgleichsebenen mit zwei weiteren stark ausgelenkten P–O-Gruppen kennzeichnen den Heterocyclen von Verbindung **100**

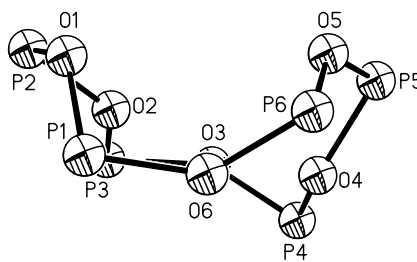
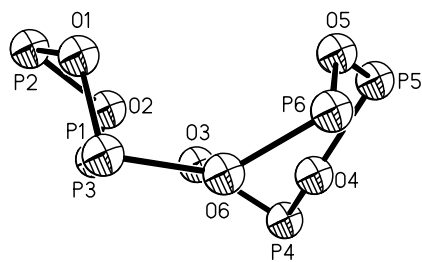
a)



b)



c)



d)

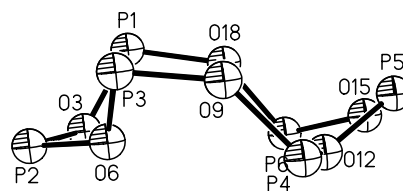
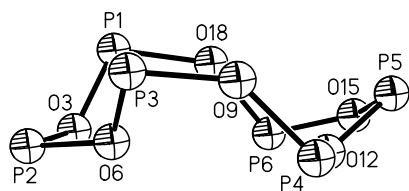
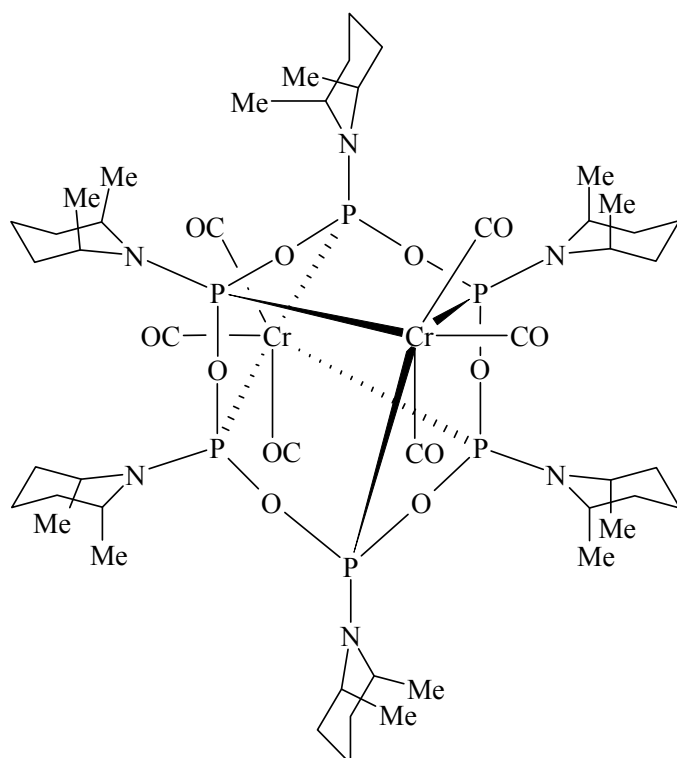
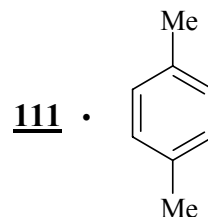


Abbildung 17 Weitere, in den Heterocyclen der *cyclo*-Hexaphosphate **94** (a); siehe Text), **100** (b), **109** (c) und **110** (d) zu beobachtende Konformationen in stereoskopischer Darstellung.

(Abbildung 17b). Aufgrund seines bislang singulären Auftretens ist dieses Beispiel ebenso wie die Konformation der Anionen in den *cyclo*-Hexaphosphaten **109** (c) und **110** (d) als Sonderfall einzustufen.

Überraschender Weise trifft man die vom *cyclo*-Dodekaschwefel S_{12} her bekannte Konformation mit drei, sechs und nochmals drei Atomen in insgesamt drei Ausgleichsebenen bei den *cyclo*-Hexaphosphaten bislang nicht an. Ein derart aus sechs Phosphor- und sechs Sauerstoffatomen aufgebauter zwölfgliedriger Heterocyclus liegt aber im Komplex $(\mu_2$ -2,4,6,8,10,12-Hexakis(2,6-dimethylpiperidinyl)-2,4,6,8,10,12-hexaphospha-1,3,5,7,9,11-hexaoxacyclododecan-2,4,6,8,10,12-hexayl)bis(tricarbonylchrom) **111** [230] und seinem Kokristallisat mit *p*-Xylol (**112**) [231] vor. Offensichtlich erzwingt die Koordination der Phosphoratome in 2,6,10- bzw. 4,8,12-Position an eine obere und eine untere Tricarbonylchrom-Einheit eine derartige Konformation, so dass für die mittlere Ausgleichsebene nur noch die Sauerstoffatome verbleiben (Abbildung 18).

111**112**

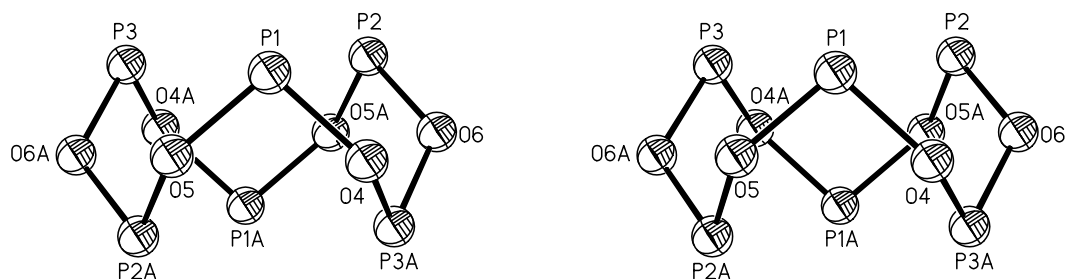
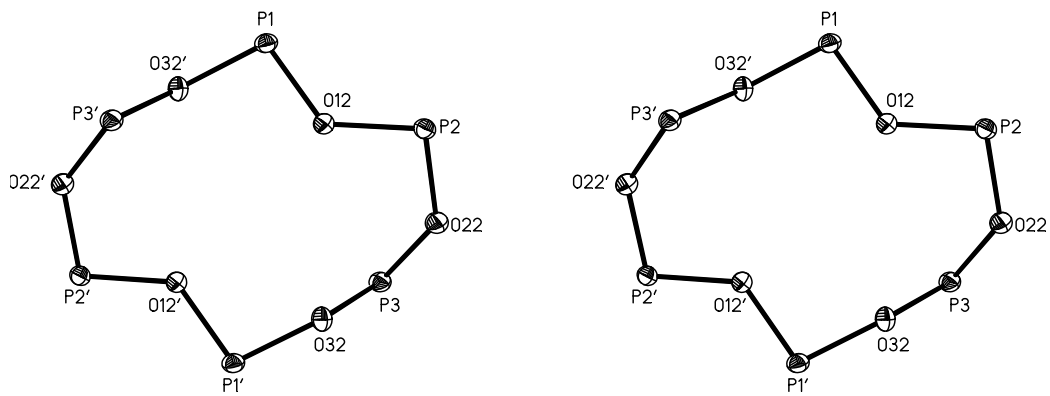


Abbildung 18 Konformation der zwölfgliedrigen Heterocyklen im Komplex **111**- und seinem Kokristall mit *p*-Xylol (**112**) in stereoskopischer Darstellung.

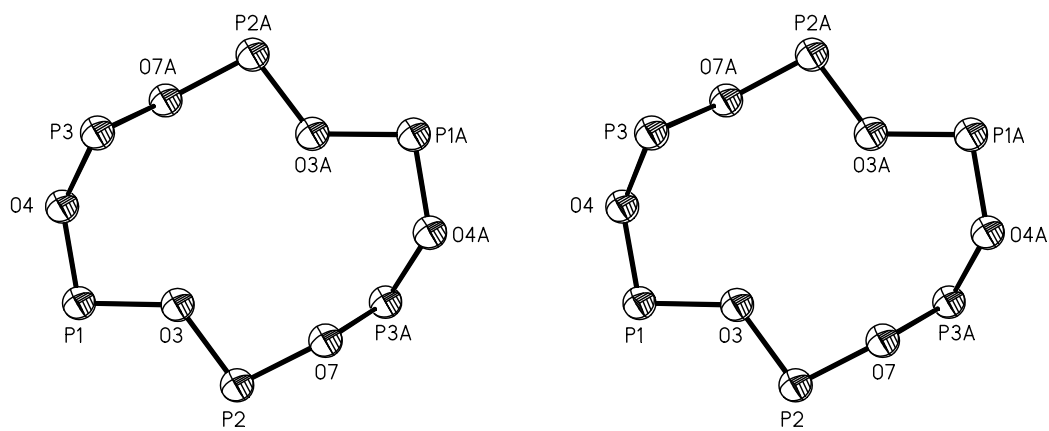
Die beiden $(OC)_3Cr$ -Einheiten und die 2,4-Dimethylpiperidinyl-Substituenten am Phosphor sind nicht eingezeichnet.

Abschließend sei angemerkt, dass sich die beim Dioxophosphoran **V** und den in Abbildung 16 dargestellten *cyclo*-Hexaphosphat-Anionen von Verbindung **93**, **95** und **102** zu beobachtende große Ähnlichkeit in der Ringkonformation bereits bei der Aufsicht auf die jeweilige mit den Positionen von acht bzw. zehn Atomen definierte Ausgleichsebene zeigt. In Abbildung 19 sind zunächst die zu den Verbindungen **V** und **102** gehörenden Heterocyklen einander gegenüber gestellt; große Unterschiede ergeben sich dann jedoch beispielsweise zum *cyclo*-Hexaphosphat **94** mit einer durch nur noch sechs Atome definierten Ausgleichsebene (vgl. Abbildung 16 und 17).

a)



b)



c)

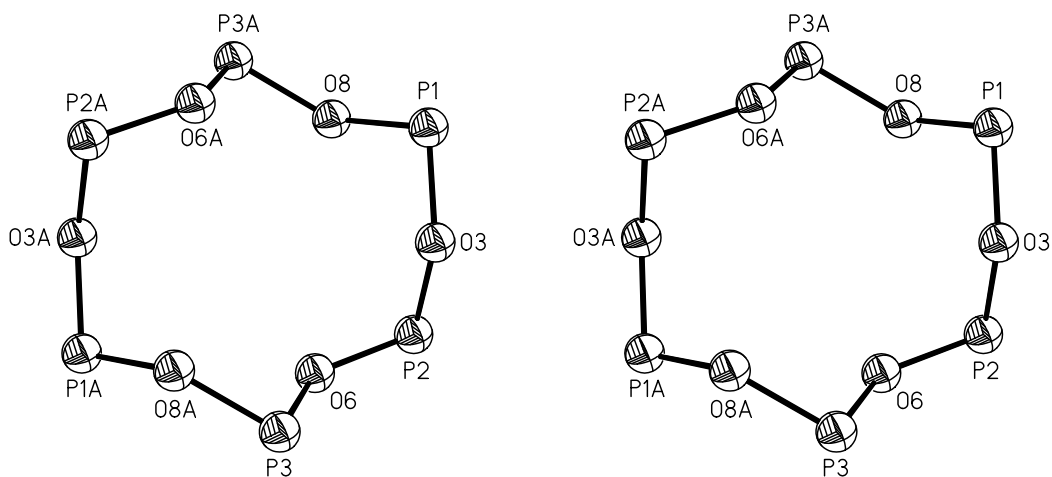


Abbildung 19 Konformation der zwölfgliedrigen Heterocyclen im Dioxophosphoran **V** (a) sowie in den *cyclo*-Hexaphosphaten **102** (b) und **94** (c) bei Aufsicht auf die mit den Positionen von acht, zehn bzw. sechs Atomen definierten Ausgleichsebenen – jeweils stereoskopische Darstellung.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator [232], P_4O_{10} auf Glaswolle) durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren [233] getrocknet und mit Argon gesättigt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren nach der Fourier-Transform-Technik standen folgende Geräte der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung:

AM 200: 1H -NMR: 200,132 MHz; ^{13}C -NMR: 50,323 MHz; ^{31}P -NMR: 81,015 MHz;
 ^{29}Si -NMR: 39,761 MHz; ^{11}B -NMR: 64,210 MHz

AC 250: 1H -NMR: 250,133 MHz; ^{13}C -NMR: 62,896 MHz; ^{31}P -NMR: 101,256 MHz

AM 400: 1H -NMR: 400,134 MHz; ^{13}C -NMR: 100,614 MHz; ^{31}P -NMR: 161,977 MHz;
 ^{29}Si -NMR: 79,495 MHz; ^{11}B -NMR: 128,379 MHz

In den Angaben zu den NMR-Spektren stehen positive δ -Werte für Tieffeld-, negative δ -Werte für Hochfeldverschiebungen. Die Kopplungskonstanten werden grundsätzlich nur betragsweise, d. h. ohne Festlegung des absoluten Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung der Signalfeinstruktur dienen folgende Abkürzungen: Singulett (s), Dublett (d), Dublett von Dubletts (dd), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), breit (br). Die Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen. Die Chemische Verschiebung der 1H - und ^{13}C - NMR-Signale wird auf die Resonanz der deuterierten Verbindungen C_6D_5H bzw. C_6D_6 bezogen (1H : $\delta = 7,15$ ppm; ^{13}C : $\delta = 128,0$ ppm), die wiederum gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) referenziert sind. Für $\delta^{31}P$ wurde 85proz. wässrige Phosphorsäure, für $\delta^{11}B$ $BF_3 \cdot OEt_2$ als externer Standard verwendet.

Für in Benzol schwer lösliche Substanzen fanden d_8 -Tetrahydrofuran und d_{10} -1,2-Dimethoxyethan als Standard Verwendung [234].

Als Standard verwendete, deuterierte Lösungsmittel:

^1H -NMR-Spektren: d_6 -Benzol ($\delta = 7,15$); d_8 -Tetrahydrofuran ($\delta = 1,73$) bzw.

d_{10} -Dimethoxyethan ($\delta = 3,22$ ppm)

^{13}C -NMR-Spektren: d_6 -Benzol ($\delta = 128,0$); d_8 -Tetrahydrofuran ($\delta = 25,3$) bzw.

d_{10} -Dimethoxyethan ($\delta = 57,8$ ppm)

^{29}Si -NMR-Spektren: Tetramethylsilan ($\delta = 0,0$ ppm)

^{31}P -NMR-Spektren: 85% wässrige H_3PO_4 ($\delta = 0,0$ ppm)

^{11}B -NMR-Spektren: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta = 0,0$ ppm)

Die NMR-Spektren wurden von Frau K. Török, Herrn P. Bergk und Herrn Dr. G. Heckmann an den Geräten AM 200, AM 400 und AC 250 der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten aufgezeichnet.

Die C, H, N-Analysen führte Frau B. Förtsch am Perkin-Elmer Series II Analyser 2400, die ICP-AES-Analysen am Gerät Optima 3000 der Firma Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut (USA) durch.

Die RAMAN-Spektren wurden von Herrn Prof. Dr. J. Weidlein und Herrn H. Lenz am Gerät XY 500 der Firma Dilor ISA, Lille (Frankreich) aufgezeichnet.

Für die Aufnahme der Infrarotspektren stand das IR-Spektrometer Paragon 1000 PC der Firma Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut (USA) zur Verfügung; die Wellenzahlen werden in cm^{-1} angegeben. Die Intensität der Absorptionen wurde abgeschätzt und durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

Für die Schmelzpunktsbestimmung wurde eine Schmelzpunktsbestimmungsapparatur Melting-Point B-545 der Firma Büchi, Flawil (Schweiz) benutzt; die Messung erfolgt in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon.

Die zur Strukturbestimmung benötigten Datensätze sammelten Herr Dr. W. Schwarz, Herr Dr. H.-D. Hausen und Herr Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer an einem automatisch gesteuerten Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA) bzw. P4 der Firma Siemens, Madison (USA). Die Berechnungen erfolgten an einem Personal-Computer des Instituts für Anorganische Chemie in Stuttgart mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [76] oder SHELXTL Version 5.1 [235]; Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA).

3.1. Phenylphosphan

Entsprechend einer Vorschrift von R. C. Taylor, R. Kolodny und D. B. Walters [236] und ergänzend von G. Becker und Mitarbeitern [4] werden zu 52 g (1,37 mol) LiAlH_4 , in 600 ml Ether suspendiert, im Zwei-Liter-Dreihalskolben, unter Argonschutzgasatmosphäre, bei -78°C , 120 g (0,67 mol) Dichlorphenylphosphan, in 133 ml Ether gelöst, langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung im Eisbad gekühlt und vorsichtig mit einer Ammoniumchloridlösung (300 g NH_4Cl in 333 ml Wasser) versetzt. Danach rührt man bei Zimmertemperatur noch zwei Stunden weiter. Man filtert ab, trennt die wässrige und die organische Phase im Scheidetrichter, trocknet die organische Phase über Kaliumcarbonat, kondensiert das Lösungsmittel ab und reinigt anschließend das Produkt bei einer Destillation unter vermindertem Druck. Man erhält Phenylphosphan als eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 58,7 g (0,53 mol); 80%; Sdp.: 72°C / 80 mbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -121,2$ ppm (s)

3.2. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan

Die Herstellung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von G. Becker und Mitarbeitern [4]. 44 ml 2,5 molarer *n*-Butyl-Lithium-Hexan-Lösung werden zu 12,6 g (0,11 mol) Phenylphosphan, in 40 ml Ether gelöst, unter Eiskühlung getropft. Anschließend erwärmt man die Suspension vier Stunden unter Rückfluss. Danach tropft man 15,2 ml (13,06 g, 0,12 mol) Chlortrimethylsilan zu und erwärmt weitere zwölf Stunden. Nach Abfiltrieren des Feststoffs und Nachwaschen mit 50 ml Pentan kondensiert man das Lösungsmittel ab. Die anschließende Vakuumdestillation liefert eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 26,2 g (0,1 mol); 90%; Sdp.: 70°C / 10^{-3} mbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -136$ ppm (s)

^1H -NMR: $\delta = 7,2$ ppm (m); 6,5 ppm (m); 0 ppm (d)

3.3. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukt

16,6 mmol BH_3 (einmolare Lösung von BH_3 in THF), in 25 ml THF gelöst, werden bei Zimmertemperatur zu 4,256 g (5 ml, 16,6 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, ebenfalls in 25 ml THF gelöst, getropft und anschließend zwei Stunden weiter gerührt. Man kondensiert etwas Lösungsmittel ab und lagert die Lösung über Nacht bei 8°C . Es kristallisieren feine Nadeln aus. Die Kristalle werden mit 20 ml Pentan gewaschen. Aus der Waschflüssigkeit kristallisieren bei 8°C wieder Nadeln aus, die in THF umkristallisiert werden. Diese Kristalle eignen sich für die Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 3,34 g (12,45 mmol); 75%; Smp.: 70°C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -88,8$ ppm (br)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -34,3$ ppm (br)

^{13}C -NMR: $\delta = 140,2$ ppm (m); 134,6 ppm (m); 132,8 ppm (m); 3,6 ppm (m)

^1H -NMR: $\delta = 7,5$ ppm (m); 7,25 ppm (m); 0,15 ppm (m)

IR (Nujol-Verreibung kapillar zwischen CsBr-Platten, die durch Nujol verursachten Banden wurden weggelassen):

2377 s, 2341 sh, 2266 m, 2250 m, 2100 w, 1900 vw, 1585 w, 1437 vs, 1410 m, 1377 vs, 1336 m, 1315 m, 1251 vs, 1180 w, 1159 vw, 1132 m, 1095 m, 1056 vs, 1025 m, 998 m, 895 m, 847 vs, 816 sh, 756 m, 731 m, 695 m, 623 m

Elementaranalyse: gef.: C 52,99% H 8,94% P 12,23% Si 19,87%

ber.: C 53,72% H 9,77% P 11,54% Si 20,94%

3.4. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan

1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan erhält man durch Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Dichlormethylphosphan. Zu 11,98 g (47,08 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, in 20 ml *n*-Pentan gelöst, tropft man bei Zimmertemperatur unter Argon-schutzgasatmosphäre 2,84 g (24 mmol) Dichlormethylphosphan, ebenfalls in 20 ml *n*-Pentan gelöst. Man rührt noch eine Stunde weiter und kondensiert dann einen Teil des Lösungsmittels ab. Über Nacht bilden sich bei Lagerung bei 8°C große, farblose plättchenförmige Kristalle. Man kristallisiert in *n*-Pentan um.

Ausbeute: 13,6 g (37,65 mmol); 80%; Smp.: 96°C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -107,85$ ppm (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 136,4 - 136,9$ ppm (m); $128,5 - 128,8$ ppm (m); $-1,08$ ppm (t)

$(|{}^2\text{J}(\text{C}-\text{P}) + {}^3\text{J}(\text{C}-\text{P}')| = 7,15$ Hz)

^1H -NMR: $\delta = 7,66$ ppm (m); $7,25$ ppm (m); $-0,054$ ppm (t) ($|{}^3\text{J}(\text{H}-\text{P}) + {}^4\text{J}(\text{H}-\text{P}')| = 4,6$ Hz)

IR (Nujol-Verreibung kapillar zwischen CsBr-Platten, die durch Nujol verursachten Banden wurden weggelassen):

2290 w, 1584 vw, 1127 s, 1116 sh, 1052 m, 1025 m, 1001 m, 975 m, 849 vs, 758 sh, 738 m, 693 ms, 665 w, 622 w, 574 w, 470 w, 392 w, 254 w

Elementaranalyse: gef.: C 58,96% H 7,87% P 16,64% Si 16,53%

ber.: C 59,63% H 7,79% P 17,08% Si 15,50%

3.5. *para*-Toulolsulfinylchlorid

Nach einer Vorschrift von F. Kurzer [237] erhält man *para*-Toulolsulfinylchlorid durch Reaktion von Natrium-4-tolylsulfinat mit Thionylchlorid. In einem Zeitraum von ca. 15 Minuten gibt man zu 150 ml (244,65 g; 2,06 mol) Thionylchlorid bei Zimmertemperatur portionsweise 55,43 g (0,259 mol) Natriumtolylsulfinat. Es findet eine heftige Reaktion unter Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxidentwicklung statt. Man rührt über Nacht weiter. Anschließend kondensiert man überschüssiges Thionylchlorid ab und spült den Rückstand dreimal mit je 20 ml getrocknetem Diethylether vom Drei-Hals-Kolben in einen 250 ml Schutzgaskolben. Die letzten Spuren von Thionylchlorid werden durch Kondensation entfernt. Danach filtriert man durch eine G3-Schutzgasfritte und wäscht mit einmal mit 65 ml und zweimal mit je 40 ml Diethylether nach. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und man destilliert anschließend im Vakuum und erhält ein oranges Öl.

Ausbeute: 40,17 g (0,23 mol); 88,8%; Sdp.: $78^\circ\text{C} / 10^{-3}$ mbar

^1H -NMR: $\delta = 7,1$ ppm (m); $6,7$ ppm (m); $1,8$ ppm (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 146$ ppm (m); 145 ppm (m); 131 ppm (m); 124 ppm (m); 22 ppm (m)

3.6. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphan

Zu 9,79 g (38 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, gelöst in 40 ml *n*-Pentan tropft man bei Zimmertemperatur 6,63 g (38 mmol) *para*-Toluolsulfinsäurechlorid. Man rührt noch eine Stunde weiter, kondensiert ab und filtriert die erhaltene trübe Lösung. Anschließend extrahiert man den Niederschlag viermal mit je 20 ml THF. Das Lösungsmittel der vereinigten THF-Lösungen wird durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt und die entstehende feste, beim Erwärmen

im Heißluftstrom schmelzende Masse, wird im Kugelrohr destilliert. Die zweite Fraktion wird in 5 ml THF gelöst und über Nacht bei 8°C gelagert. Die daraus erhaltenen Kristalle werden mit *n*-Pentan gewaschen und in THF umkristallisiert. Einer dieser Kristalle wurde zur Kristallstrukturbestimmung verwendet. Versuche nach dieser Vorschrift nochmals 1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphan herzustellen schlugen leider fehl.

Ausbeute: einige Kristalle; Sdp.: 250°C / 10⁻³ mbar.

³¹P{¹H}-NMR: δ = 33,9 ppm (s); 27,1 ppm (s)

¹³C{¹H}-NMR: δ = 134,3 ppm (m); 133,4 ppm (m); 130,3 ppm (m); 129,0 ppm (m); 20,89 ppm (s); 20,84 ppm (s)

¹H-NMR: δ = 6,4 - 7,2 ppm (m); 1,77 ppm (s); 1,73 ppm (s)

3.7. Adamantansulfinsäure-(1)-chlorid

Die Herstellung von Adamantansulfinsäure-(1)-chlorid erfolgt nach einer Vorschrift von H. Stetter et al. [119]. Ein Gemisch aus 40 g (0,3 mol) Aluminiumtrichlorid und 200 ml (326,2 g, 2,74 mol) Thionylchlorid wird bei -15°C innerhalb von zwei Stunden mit 40,8 g (0,3 mol) Adamantan versetzt, danach wird noch eine Stunde weitergerührt. Man lässt die Lösung auf Zimmertemperatur erwärmen und kondensiert das überschüssige Thionylchlorid ab. Der Rückstand wird mit 300 ml Tetrachlormethan aufgenommen und vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Man trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie anschließend über Calciumchlorid. Die Lösung wird eingeeengt und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Das hierbei erhaltene Rohprodukt wird nochmals destilliert.

Ausbeute: 45 g (0,206 mol); 68%; Sdp.: 118°C / 0,04 mbar.

¹H-NMR: δ = 1,82 ppm (m); 1,72 ppm (m); 1,36 ppm (m)

¹³C{¹H}-NMR: δ = 45,72 ppm (s); 35,96 ppm (s); 34,59 ppm (s); 29,02 ppm (s)

3.8. (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan

Zu 4,06 g (4,47 ml, 15,96 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan tropft man bei Zimmertemperatur langsam 3,49 g (15,96 mmol) Adamantansulfinsäure-(1)-chlorid, jeweils in 25 ml *n*-Pentan gelöst. Man rührt die trübe Lösung noch eine Stunde weiter, kondensiert das Lösungsmittel ab und destilliert anschließend im Kugelrohr. Man erhält zwei Fraktionen: ein zähes gelbes Öl und eine farblose Flüssigkeit. Man löst das Öl in 2 ml THF und lagert es einige Tage bei -30°C. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, den man abfiltriert und in 5 ml THF unter Erwärmen

mit dem Heißluftgebläse löst. Man kondensiert etwas Lösungsmittel ab und lagert die Lösung bei -60°C . Die nun entstanden Kristalle werden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

Ausbeute: Einige Kristalle; Sdp.: $250^{\circ}\text{C} / 10^{-4}$ mbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 119,26$ ppm (s)

^1H -NMR: $\delta = 7,4 - 7,6$ ppm (m); $7,1 - 7,3$ ppm (m); $1,6 - 2,1$ ppm (m); $0,21$ ppm (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 128,5$ (d) ($^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 5,67$ Hz); $129,1$ ppm (d) ($^2\text{J}(\text{C}-\text{C}-\text{P}) = 0,87$ Hz); $129,6$ ppm (s); $129,9$ ppm (s); $48,38$ ppm (d) ($^2\text{J}(\text{C}-\text{S}-\text{P}) = 10,81$ Hz); $46,83$ ppm (d) ($^3\text{J}(\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{P}) = 7,41$ Hz); $36,90$ ppm (d) ($^4\text{J}(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{P}) = 0,94$ Hz); $31,26$ ppm (d) ($^5\text{J}(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{P}) = 0,88$ Hz); $1,5$ ppm (d) ($^2\text{J}(\text{C}-\text{Si}-\text{P}) = 2,61$ Hz)

3.9. 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan

Zu $3,6$ g ($14,15$ mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan in 25 ml *n*-Pentan tropft man bei Zimmertemperatur unter Rühren eine Lösung von $2,5$ g ($1,8$ ml; $14,15$ mmol) Benzolsulfonsäurechlorid in 25 ml des gleichen Solvens und rührt den Ansatz weitere zwei Stunden; dabei bilden sich zwei flüssige Phasen. Zur einfacheren Trennung wird der Ansatz auf -60°C abgekühlt und die obere Phase von der nun festen unteren abgetrennt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der oberen Phase zeigt zahlreiche Signale zwischen 140 und -1 ppm. Zur weiteren Untersuchung kondensiert man das Lösungsmittel ab und erhält in geringer Menge ein farbloses, leichtbewegliches Öl; es erstarrt nach mehrtägiger Lagerung bei -30°C . Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur fügt man 2 ml THF hinzu, erhält aber trotz mehrwöchiger Lagerung der Lösung bei -60°C sowie nach teilweisem Abkondensieren des Solvens und erneutem Abkühlen keine Kristalle. Da wegen der nur geringen Menge eine destillative Trennung nicht Erfolg versprechend erschien, wurde dieser Anteil verworfen.

Nach Erwärmen der unteren Phase auf Zimmertemperatur erhält man wiederum ein leichtbewegliches Öl; es wird im Kugelrohr destilliert. Bei der zuerst übergegangenen Fraktion (170°C Ofentemperatur; Druck 10^{-4} mbar, ca. 1 g) handelt es sich um eine klare farblose Flüssigkeit, bei der zweiten (Ofentemperatur 250°C ; Druck 10^{-4} mbar, ca. $0,5$ g) um eine zähe, farblose Masse; in der Destillationsblase bleibt ein mittelbrauner fester Rückstand. Die erste Fraktion zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein intensives Signal bei 47 ppm und mehrere schwächere Singulettts zwischen 29 und 0 ppm. Leider versagten aber wegen einer zu geringen Menge alle weiteren Aufarbeitungsmethoden wie etwa eine erneute Destillation; auch der Versuch, das Produkt umzukristallisieren und einen Festkörper über längere Zeit hinweg bei -60°C abzuscheiden, blieb

erfolglos. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der zweiten Fraktion weist ein intensives Signal bei 11,5 und zwei Singulets mittlerer Intensität bei 19 und 1 ppm auf. Aus den zuvor genannten Gründen führten auch hier die üblichen Reinigungsverfahren nicht zum Erfolg, so dass wiederum beide Anteile verworfen werden mussten.

Der mittelbraune feste Rückstand in der Destillationsblase wird in 5 ml THF aufgenommen und die Lösung bei 8°C gelagert; über Nacht bilden sich feine Nadeln, nach einer Woche hat sich ein stark verzweigter nadelförmiger Kristall abgeschieden. Der Versuch den Kristall in gängigen Lösungsmitteln wie THF, Pentan, Ether, Ethanol, Aceton, DME oder Toluol aufzulösen schlug leider fehl; als nämlich mehrere Monate später das Solvens abkondensiert wurde, blieb lediglich ein schleimiger Rückstand zurück. Nach Entfernen des verzweigten, nadelförmigen Kristalls engt man das Filtrat etwas ein und kühlt anschließend langsam auf -30°C ab. Dabei fällt eine Vielzahl kleiner Nadeln aus; sie gehen beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht, sondern erst nach Zugabe von 5 ml DME und Erhitzen des Ansatzes zum Sieden in Lösung. Nach Lagern bei wiederum 8°C scheiden sich erneut farblose Nadeln ab, die sich ebenso wenig in den gängigen Lösungsmitteln lösen lassen; man filtriert und lagert nun das Filtrat bei -8°C. Dabei kristallisieren erneut dünne farblose Nadeln aus; ein Exemplar wird abgetrennt und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Kristalle sind in gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Bei mehrmonatiger Lagerung im Kühlschrank unter Lösungsmittel verwittern sie.

Ausbeute: einige Kristalle; Sdp.: > 250°C / 10^{-4} mbar; Smp.: 103°C.

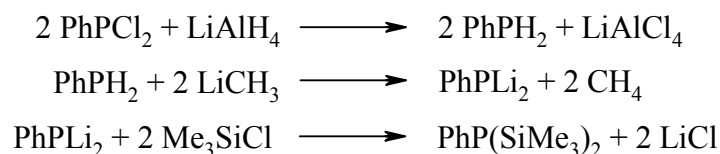
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1,5$ ppm

Da die Umkristallisation als Reinigungsschritt geplant war und neben dem intensiven Singulett bei 1,5 ppm noch weitere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale – unter anderem bei 3 und 47 ppm mit mittlerer Intensität sowie mehrfach zwischen 37 und 28 ppm und bei 9 ppm mit geringer Intensität vorhanden waren, wurden weder ein ^1H -NMR- noch ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

4. Zusammenfassung

Die Umsetzung von Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen und der entsprechenden Tris(trimethylsilyl)-Verbindung mit Carbonsäurechloriden eröffnet einen überraschend einfachen Zugang zu den Substanzklassen der λ^3 -Phosphaalkene, der keto-enol-isomeren Diacylphosphate und ihren Metall-Derivaten sowie den λ^3 -Phosphaalkinen. Überraschender Weise sind entsprechende Reaktionen mit den Chloriden vor allem anorganischer Säuren bislang kaum untersucht worden; lediglich Regitz und Mitarb. [106] berichteten über Umsetzungen verschiedener Aryl(triorganylsilyl)phosphanide mit Sulfon- und Sulfinsäurechloriden. Allerdings sind die isolierten Produkte unserer Meinung nach nur oberflächlich charakterisiert worden; insbesondere fehlen Röntgenstrukturanalysen an den offenbar gut kristallisierenden Verbindungen.

Mit aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit das Reaktionsverhalten des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans – leicht zugänglich nach einer 1978 von G. Becker et al. [4] veröffentlichten Darstellung aus Dichlorphenylphosphan durch Reduktion mit Lithiumalanat, zweifacher Metallierung des Phenylphosphans mit Methyllithium und anschließender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan – mit Verbindungen der 13., 15. und 16. Gruppe untersucht.



Die Verbindung verdankt ihre Reaktivität vor allem den beiden als gute Austrittsgruppen bekannten Trimethylsilyl-Gruppen; ferner kann sie aufgrund des freien Elektronenpaares am Phosphoratom als Lewis-Base reagieren. Insofern nutzt man sie im Wesentlichen zur Darstellung neuer organischer und elementorganischer Produkte, wohingegen Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan in der Anorganischen Chemie bislang kaum eine Rolle spielte.

Abbildung 20 zeigt eine Zusammenstellung verschiedener, inzwischen veröffentlichter Umsetzungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine Reihe weiterer Verbindungen des drei- und fünfwertigen Phosphors isoliert und sowohl mit den herkömmlichen spektroskopischen Methoden als auch über Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Abbildung 21 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse.

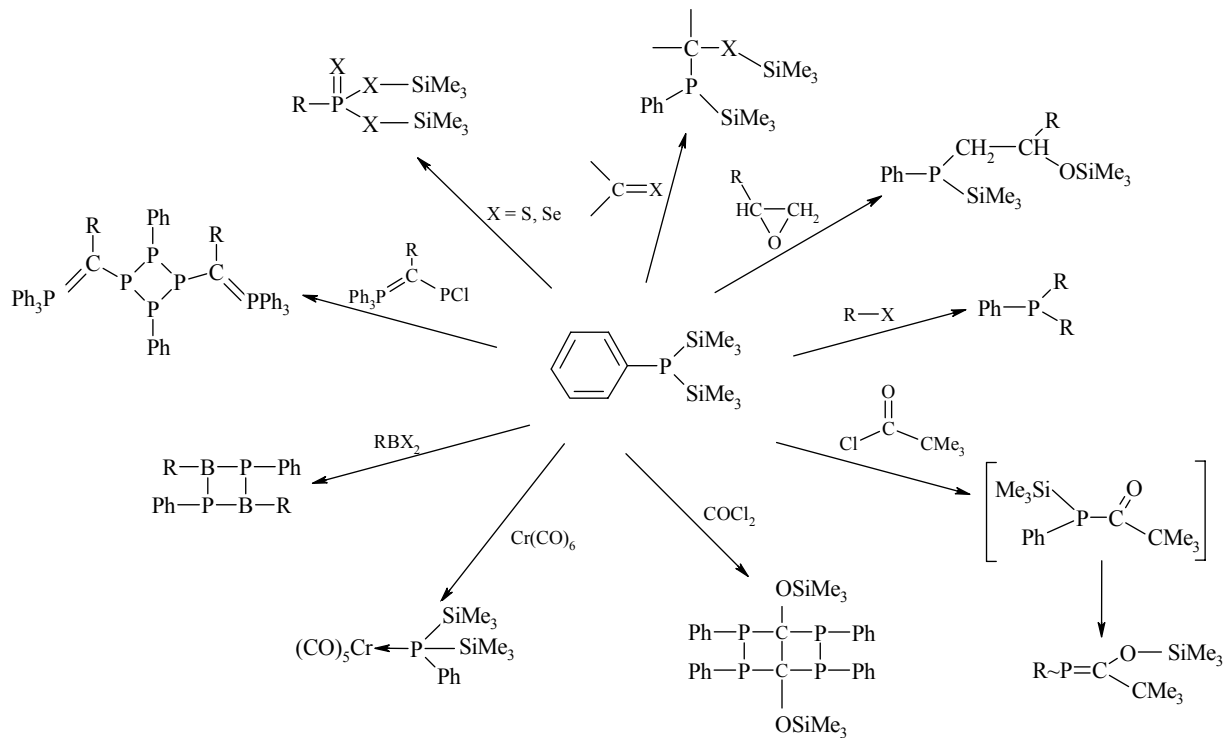


Abbildung 20 Zusammenstellung einiger bisher veröffentlichter Reaktionen des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans.

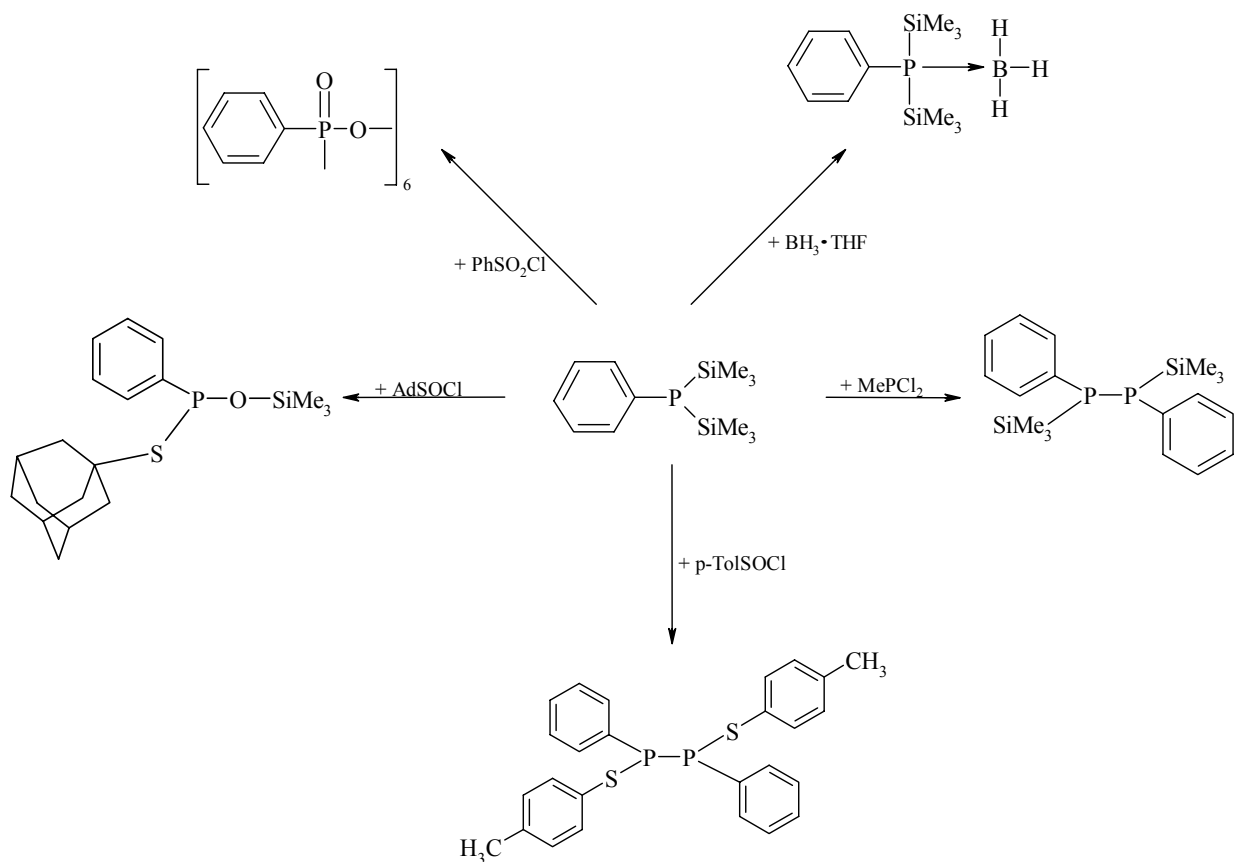
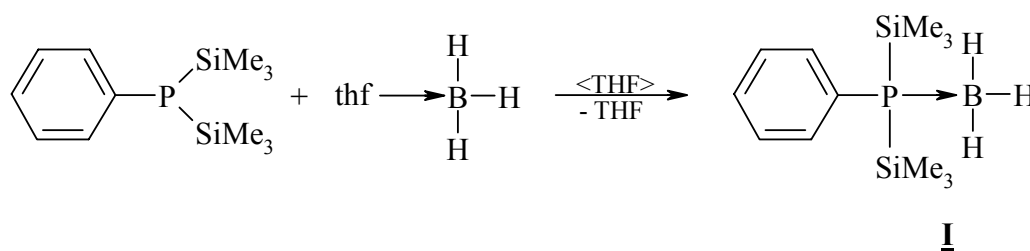


Abbildung 21 Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse aus Reaktionen des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans mit Verbindungen der 13., 15. und 16. Gruppe.

Zur Einführung in das zu untersuchende Gebiet wurden zunächst Reaktionen von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 13. Gruppe durchgeführt; dabei gelang die Darstellung des zugehörigen Boran-Adduktes (**I**). Verbindung **I** entsteht bei der Umsetzung mit $\text{BH}_3\text{-THF}$ -Addukt, wobei Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan als Lewis-Base den das BH_3 -Monomer stabilisierenden THF-Liganden ersetzt.



Die $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -Verschiebung liegt mit $-88,8$ ppm im zu erwartenden Bereich, ebenso die $\delta^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -Verschiebung mit $-34,3$ ppm.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (Cc, monoklin; $a = 1020,0(2)$, $b = 1372,7(3)$, $c = 1236,6(3)$ pm; $\beta = 97,84(3)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$; $R_1 = 0,035$) an einem farblosen, nadelförmigen Kristall findet sich die C–P-Bindungslänge mit $183,6(2)$ pm wie auch der C–P–B-Winkel mit $113,3(1)^\circ$ im Erwartungsbereich. Mit durchschnittlich $227,2$ pm ist der P–Si- ebenso wie der P–B-Abstand mit $196,7(3)$ pm nur geringfügig größer als die in Literatur angegebenen Werte.

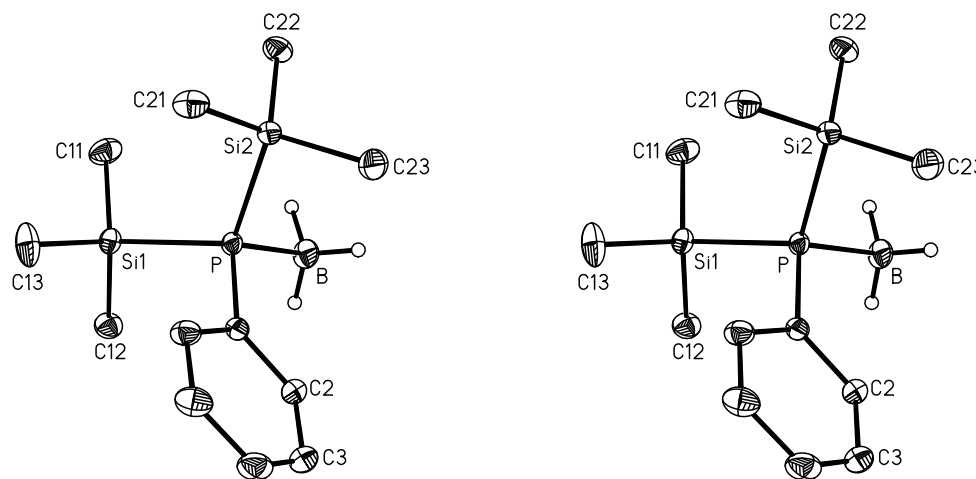
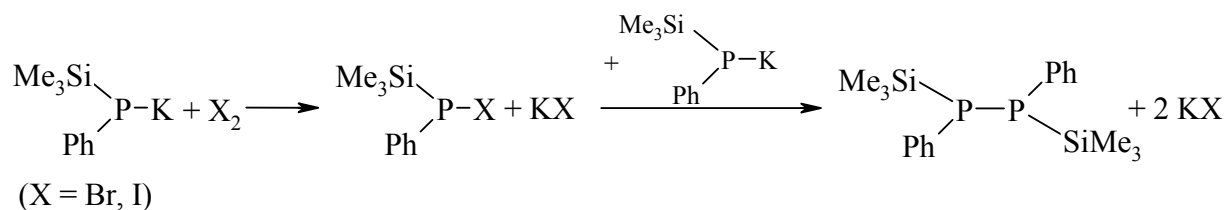


Abbildung 22 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells des Adduktes **I**.

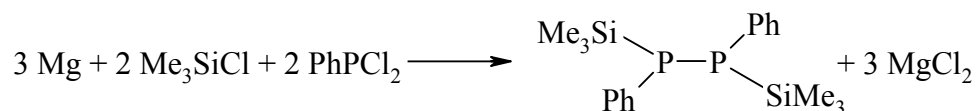
Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30% skaliert. Mit Ausnahme der BH_3 -Gruppe wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

Bei den Reaktionen von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 15. Gruppe gelang die Darstellung von 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (**II**). M. Baudler et

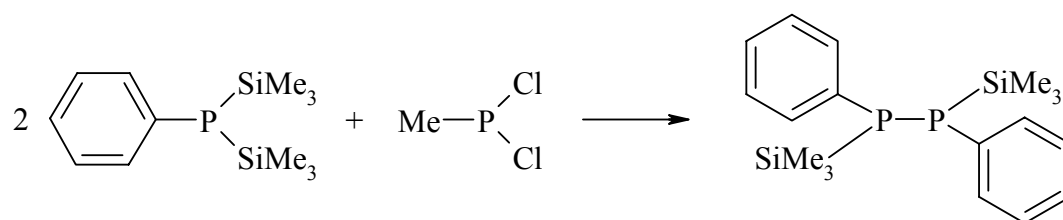
al. [90] haben die Verbindung bereits 1973 durch Oxidation von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphanid mit Iod oder Brom erhalten.



Zwei Jahre später isolierten dann H. Schumann und R. Fischer [91] 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan aus der Umsetzung von Magnesium mit Chlortrimethylsilan und Phenyl-dichlorphosphan.



Beide Arbeitsgruppen führten aber seiner Zeit keine Röntgenstrukturanalysen durch. Bei der hier beschriebenen Reaktion von Dichlormethylphosphan mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan in *n*-Pentan fielen nun aber für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, große, farblose, plättchenförmige Kristalle von 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan an, so dass die noch offene Frage nach dem im Festkörper vorliegenden Stereoisomer beantwortet werden konnte.



II

Wie die Newman Projektion zeigt, könnten sowohl das *R,R*- bzw. *S,S*- oder das *R,S*-Stereoisomer auftreten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt aber, wie bereits M. Baudler et al. [90] und H. Schumann und R. Fischer [91] veröffentlichten, nur ein Singulett bei -108 ppm auf.

Die Kristallstrukturbestimmung ($\text{P}\bar{1}$, triklin; $a = 878,4(2)$, $b = 976,2(2)$, $c = 1322,1(2)$ pm; $\alpha = 99,05(1)^\circ$, $\beta = 109,23(1)^\circ$, $\gamma = 90,11(1)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 2$; $R_1 = 0,042$) ergab zwei kristallographisch unabhängige Molekülhälften im asymmetrischen Teil der Elementarzelle. Die mittleren

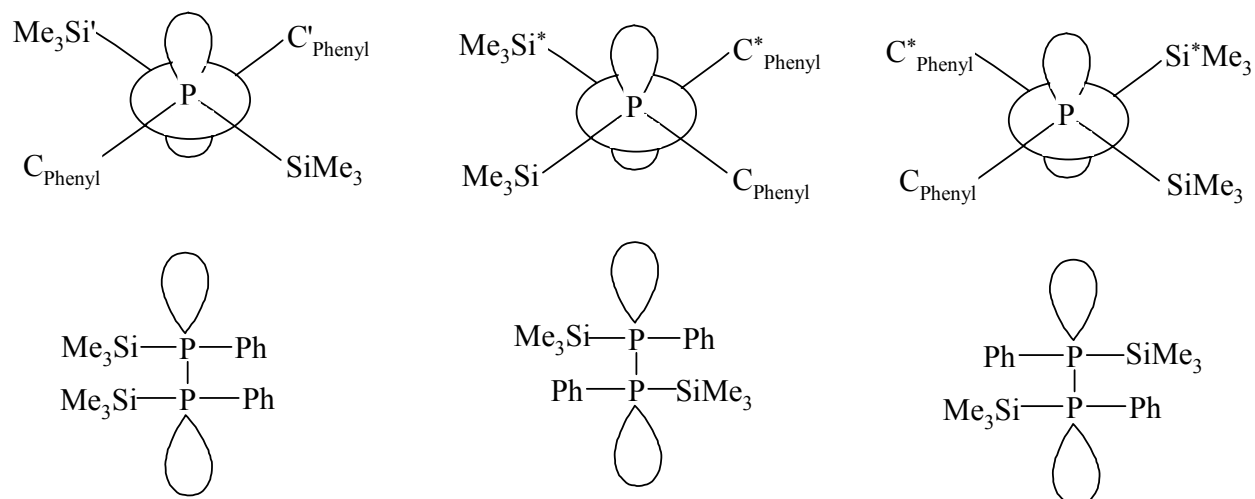


Abbildung 23 Newman-Projektion, darunter Fischer-Projektion der 3 möglichen Isomeren von Verbindung **II**. Von links nach rechts: *Meso*-, *R,R*- und *S,S*-Isomer.

Bindungslängen P-P (221,3) und P-C (184,4 pm) liegen ebenso wie die P-P-C- und P-P-Si-Winkel (100,0° bzw. 99,4°) im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte. Lediglich der P-Si-Abstand siedelt sich mit 227,2 pm im oberen Bereich an.

In beiden Diphosphan-Molekülen fällt die jeweilige Mitte der P-P-Bindung mit einem Inversionszentrum zusammen. Folgedessen liegt beide Male das *R,S*-Stereoisomer vor.

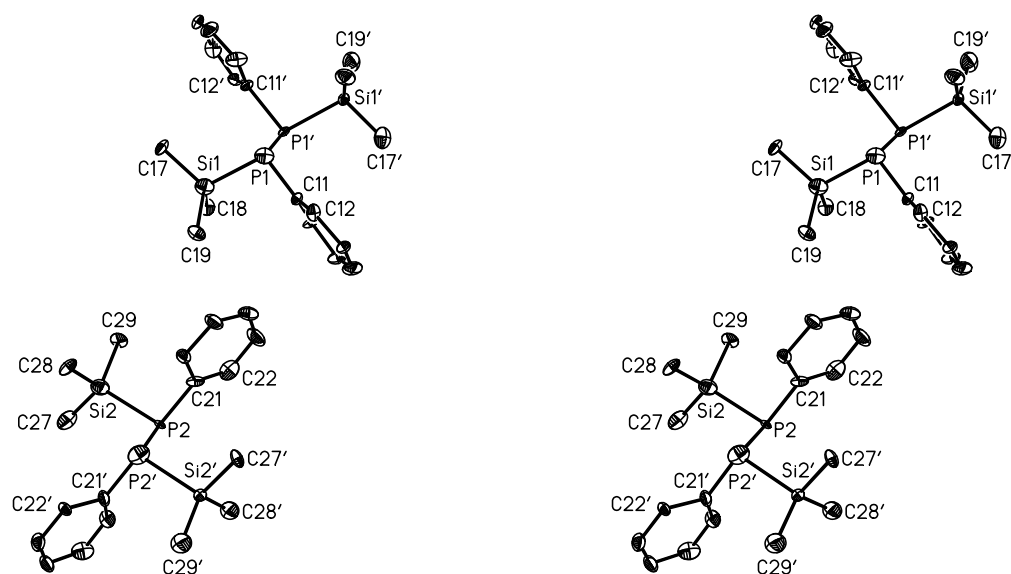
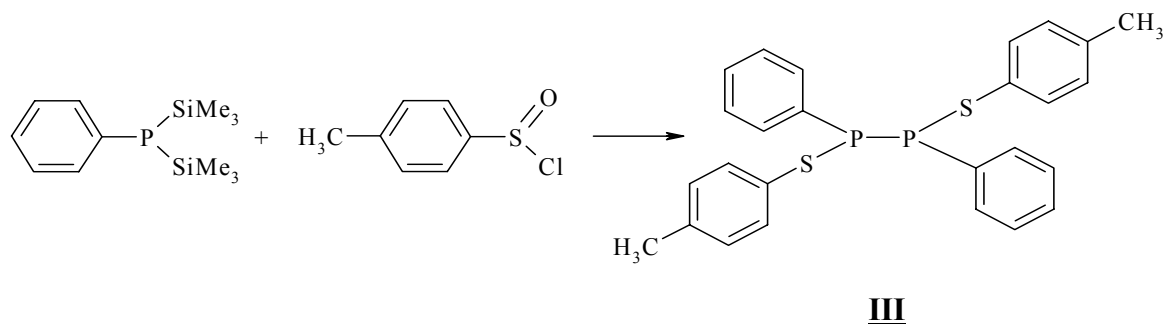


Abbildung 24 Stereoskopische Darstellung der beiden unabhängigen Gesamtmoleküle von Verbindung **II**.

Beide Moleküle weisen ein kristallographisch vorgegebenes Inversionszentrum auf. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Bei Reaktionen von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Verbindungen der 16. Gruppe gelang durch Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und *para*-Toluolsulfinsäurechlorid in *n*-Pentan die Darstellung von 1,2-Diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfanyl)diphosphan (**III**). Da über die Bildung weiterer Verbindungen bislang nichts bekannt ist, kann über den zugrunde liegenden Bildungsmechanismus der in nur geringer Ausbeute (einige Kristalle) isolierten Verbindung **III** lediglich spekuliert werden.



Mit 27,1 und 33,9 ppm liegen die $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebungen zwar im Bereich von Werten aus ähnlichen Diphosphanen; das Auftreten von zwei Signalen weist aber im Gegensatz zur zuvor diskutierten Verbindung auf das Vorliegen von Stereoisomeren hin.

Die Röntgenstrukturanalyse ($P\bar{1}$; triklin; $a = 818,8(3)$, $b = 1091,5(3)$, $c = 1373,9(4)$ pm; $\alpha = 85,93(2)^\circ$, $\beta = 74,79(2)^\circ$, $\gamma = 84,22(3)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 2$; $R_1 = 0,039$) an einem farblosen, plättchenförmigen Kristall ergab zwei kristallographisch unabhängige Molekülhälften; sie werden jeweils über die Symmetrieoperation der Inversion zum *R,S*-Stereoisomer ergänzt. Die P–P- und die P–C-Bindungslänge finden sich mit durchschnittlich 223,6 bzw. 183,5 pm innerhalb der zu erwartenden Werte. Der S–P- und der S–C- Abstand liegen mit durchschnittlich 212,9 und 178,6 pm etwas oberhalb des jeweiligen Standards. Die Winkel P–P–S ($96,5^\circ$), P–P–C ($96,8^\circ$) und P–S–C ($100,4^\circ$) stehen in gutem Einklang mit Daten aus ähnlichen Verbindungen.

Im Rahmen der Darstellung von (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsilyloxy)phosphan gelang die Isolierung der für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von 1-Adamantansulfinsäurechlorid.

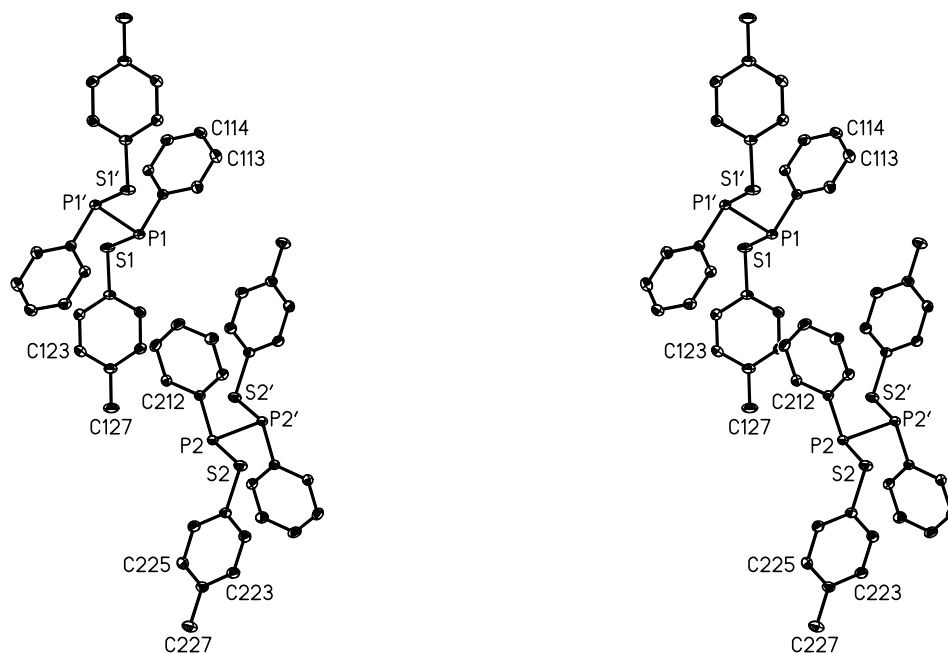
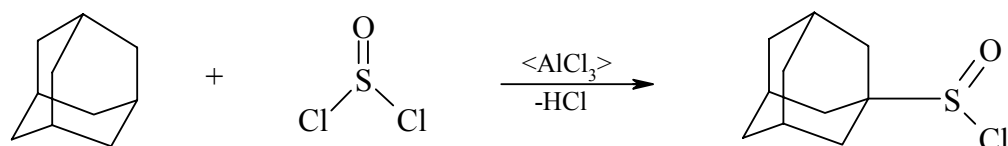


Abbildung 25 Gegenseitige Ausrichtung der beiden aus je einer kristallographisch unabhängigen Hälfte über Inversionszentren zum *R,S*-Stereoisomer erzeugten Moleküle von Verbindung **III** in stereoskopischer Darstellung.

Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30% skaliert; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

1-Adamantansulfinsäurechlorid erhält man nach einer Vorschrift von H. Stetter et al. [119], indem man ein Gemisch aus Aluminium(III)-chlorid und Thionylchlorid bei -15°C mit festem Adamantan versetzt und anschließend das Rohprodukt destillativ reinigt.



Die Kristallstrukturbestimmung ($\text{Pna}2_1$, orthorhombisch; $a = 1678,4(3)$, $b = 644,65(13)$, $c = 940,5(2)$ pm bei $-100 \pm 3^{\circ}\text{C}$; $Z = 4$; $R_1 = 0,050$) an einem farblosen, nadelförmigen Kristall ergab, dass die Bindungslängen und -winkel (S–Cl 211,6(2); S=O 143,7(5) pm; O–S–C $109,0(2)^{\circ}$; C–S–Cl $98,4(1)^{\circ}$) im zu erwartenden Bereich liegen. Allerdings ist der S–C-Abstand mit 183,1(3) pm und der Cl–S=O-Winkel mit $109,3(2)^{\circ}$ etwas größer als in den bisher strukturell bestimmten Säurechloriden ähnlicher Art.

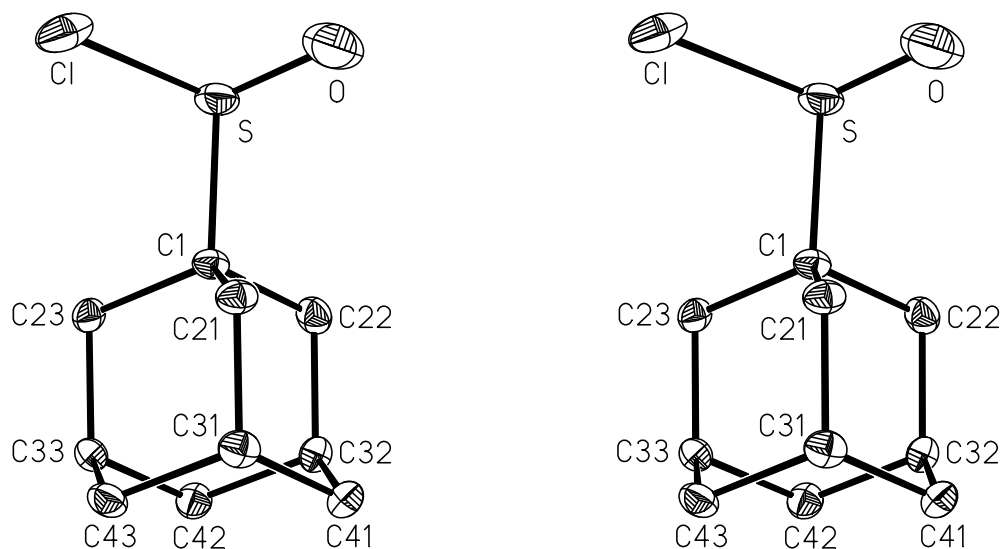
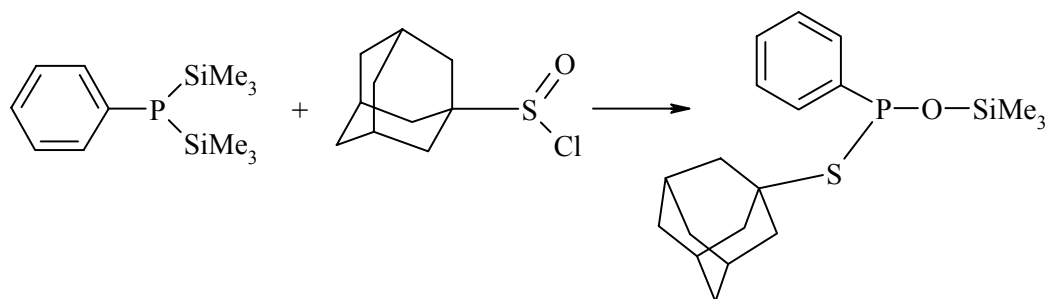


Abbildung 26 Molekülmodell des 1-Adamantansulfinsäurechlorids in stereoskopischer Darstellung.

Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Zwar reagiert Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan in *n*-Pentan mit 1-Adamantansulfinsäurechlorid; (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsilyloxy)phosphan (**IV**) konnte jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten (einige Kristalle) isoliert werden.



IV

Die $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebung von Verbindung **IV** liegt mit 119,26 ppm im zu erwartenden Bereich.

Die Röntgenstrukturanalyse ($P2_1/c$; monoklin; $a = 887,9(2)$, $b = 2790,5(6)$, $c = 836,2(2)$ pm; $\beta = 104,22(3)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$; $R_1 = 0,063$) an einem farblosen Kristall ergab eine Lagefehlordnung des gesamten Adamantylrestes sowie des Schwefel-, Phosphor- und Sauerstoffatoms mit einer Besetzung beider Positionen von 0,75 : 0,25, wobei Moleküle mit *R*- und *S*-Stereoisomer übereinander fallen.

Die Bindungslängen und -winkel (C–P 184,7(4) pm; P–S 210,4(2) pm; P–O 164,3(5) pm; Si–O 166,3(4) pm; O–P–C $98,0(2)^\circ$; O–P–S $104,1(4)^\circ$; P–O–Si $137,8(5)^\circ$) reihen sich von den Daten

aus verschiedenen zum Vergleich herangezogenen Verbindungen ein. Nur der C–P–S-Winkel ist mit $92,7(1)^\circ$ kleiner als die über die Literatur ermittelten Werte.

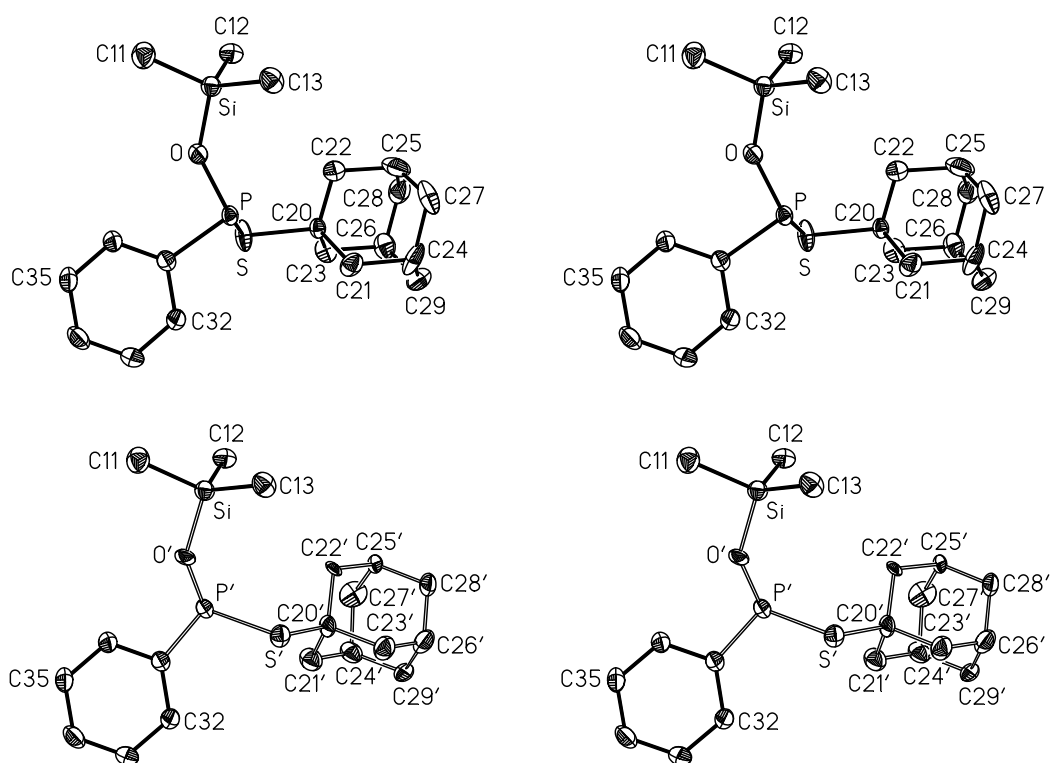
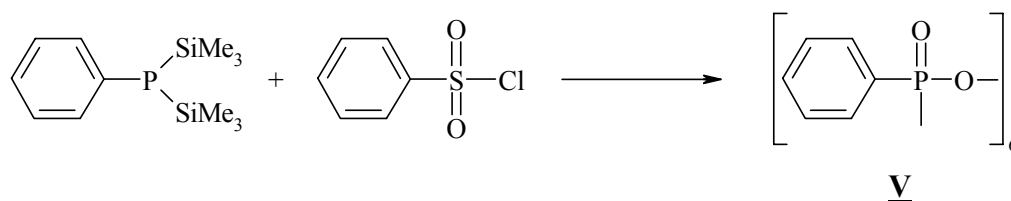


Abbildung 27 Stereoskopische Darstellung der beiden im Verhältnis 0,75 : 0,25 fehlgeordneten Molekülmodelle von Verbindung **IV**.

Die Kennzeichnung von Atomen aus der 1-Ad-S-P-O-Einheit des in der hier gezeigten Position schwächer vertretenen S-Isomers erfolgt durch ein Apostroph. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Die Isolierung eines hexameren Dioxophenylphosphorans (2,4,6,8,10,12-Hexaoxa-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5,8\lambda^5,10\lambda^5,12\lambda^5$ -hexaphosphacyclododecan) (**V**) gelang bei der Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Benzolsulfonsäurechlorid in *n*-Pentan. Man beobachtet im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 1,5 ppm.



Die Verbindung scheidet sich als Kokristallisat mit einem Molekül 1,2-Dimethoxyethan pro Hexamer ab. Die Kristallstrukturbestimmung ($P\bar{1}$, triklin; $a = 881,2(6)$, $b = 1130,7(8)$, $c = 1249,9(6)$ pm; $\alpha = 115,21(5)^\circ$, $\beta = 101,28(5)^\circ$, $\gamma = 96,28(6)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 2$; $R_1 = 0,061$) an einem farblosen, nadelförmigen Kristall ergibt, dass die mittleren Bindungslängen und -winkel im zu erwartenden Bereich liegen (P–C 177,3 pm; P=O 145,2 pm; P–O 160,3 pm; O–P–C 105,2°; O=P–C 116,5°). Das Hexamer weist ebenso wie das 1,2-Dimethoxyethan-Molekül ein Inversionszentrum auf. Je drei am Heterocyclus gleichsinnig ausgerichtete Phenyl-Substituenten bilden eine Wanne; hier findet der kokristallisierende Ether zur Hälfte Platz.

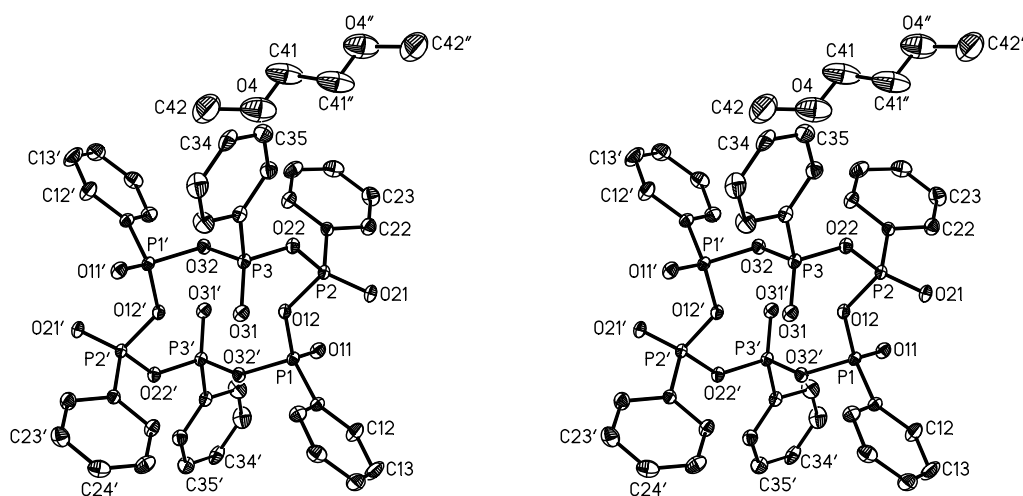


Abbildung 28 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells von Verbindung V sowie des im Kokristallisat enthaltenen 1,2-Dimethoxyethan-Moleküls.

Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Der zwölfgliedrige Heterocyclus ist weitgehend planar; lediglich die Atome O22 und P3 sowie ihre Inversen sind um $\pm 50,4$ und $\pm 127,2$ pm aus der von den übrigen Atomen gebildeten Ausgleichsebene herausgerückt (Abbildung 29). Eine sehr ähnliche Ringkonformation findet sich bei einigen *cyclo*-Hexaphosphaten, in denen der für das Dioxophosphoran V typische Phenyl-Substituent durch ein negativ geladenes Sauerstoffatom zu ersetzen ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die bisher bekannten *cyclo*-Hexaphosphat-Strukturen ausgewertet und die unterschiedlichen Konformationen einander gegenübergestellt.

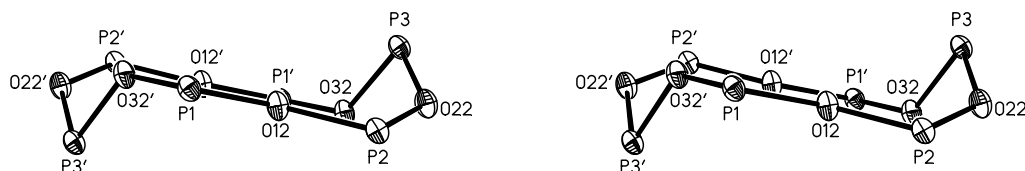


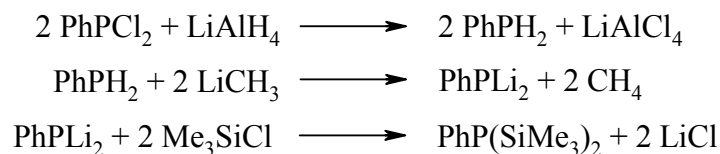
Abbildung 29 Konformation des zwölfgliedrigen Heterocyclus aus dem Dioxophosphan **V** in stereoskopischer Darstellung.

Der sterisch verhältnismäßig anspruchslose Phenyl- und Trimethylsilyl-Substituent bedingen eine sehr große Reaktivität des Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans. Um aber selektivere Reaktionen insbesondere mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen zu erhalten und um die Isolierung von Zwischenstufen oder von vollständig zu charakterisierenden Endprodukten zu ermöglichen, sollten voluminösere Gruppen wie etwa 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl bzw. *tert*-Butyldimethylsilyl eingeführt werden. Auf diese Weise müssten auch die bisher lediglich spekulativen Bildungsmechanismen gut abzusichern sein.

5. Abstract

The reaction of organylbis(trimethylsilyl)phosphines and the corresponding tris(trimethylsilyl) compound with carboxylic acid chlorides allows surprisingly easy access to the λ^3 -phosphoalkenes, the keto-enol isomeric diacylphosphines and their metal derivatives, and λ^3 -phosphoalkynes. Surprisingly, the corresponding reactions with the chlorides of inorganic acids have hardly been investigated, with the exception of the reactivity of various aryl(triorganylsilyl)phosphanides with sulfonic and sulfinic acid chlorides, as reported by Regitz and co-workers [106]. The isolated products were however in our opinion only superficially characterized; in particular, X-ray structural analysis of the apparently rather crystalline compounds was absent.

For this reason, the current work investigates the reactivity of group 13, 15 and 16 compounds with phenylbis(trimethylsilyl)phosphine, which is easily obtained according to the method published by G. Becker et al. in 1978 [4] from the reduction of dichlorophenylphosphine with lithium aluminiumhydride, double metallation of the resulting phenylphosphine with methyl-lithium and finally reaction with chlorotrimethylsilane.



The product derives its reactivity from the two trimethylsilyl leaving groups; it can furthermore react as a Lewis base through the lone pair at phosphorus. It has been utilized as such in the synthesis of organic and organoelement compounds, but until now phenylbis(trimethylsilyl)phosphine has hardly played a role in inorganic chemistry. Figure 20 summarises various reactions that have been since published.

In the current work, a series of further compounds containing tri- and pentavalent phosphorus have been isolated and characterised with conventional spectroscopic methods and X-ray structural analysis. Figure 21 provides a survey of the results obtained.

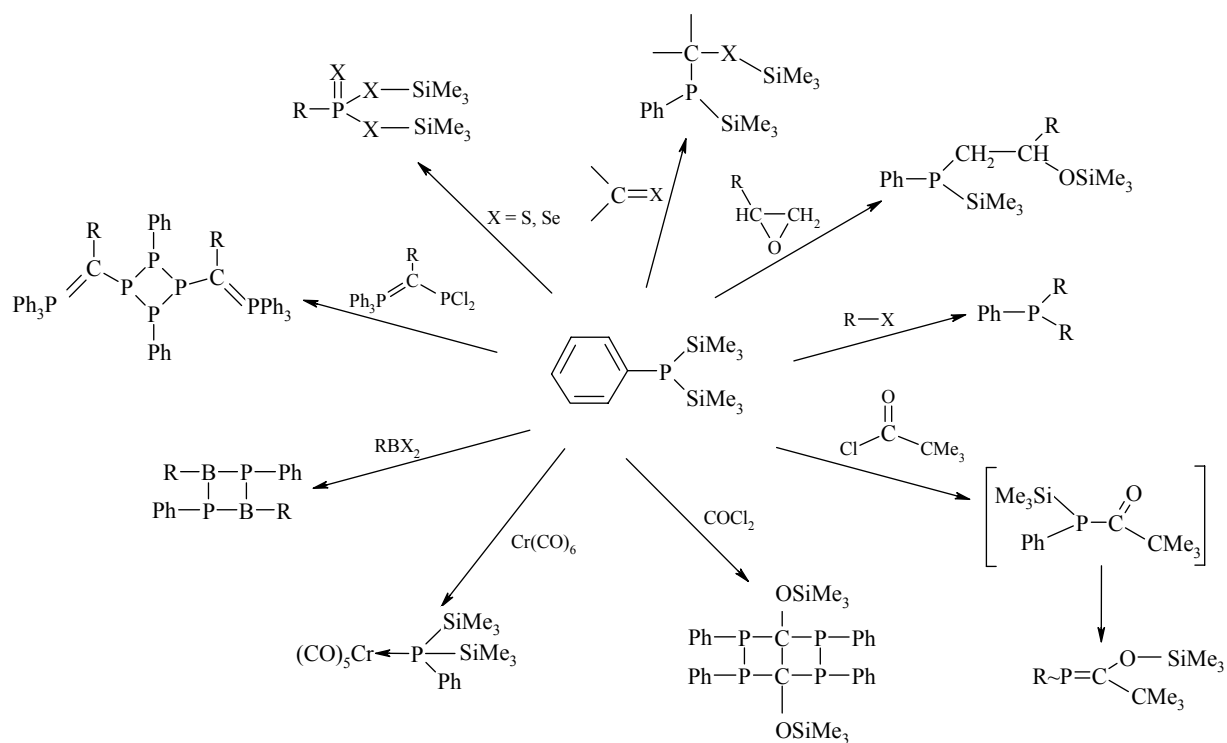


Figure 20 Summary of some hitherto-published reactions of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine.

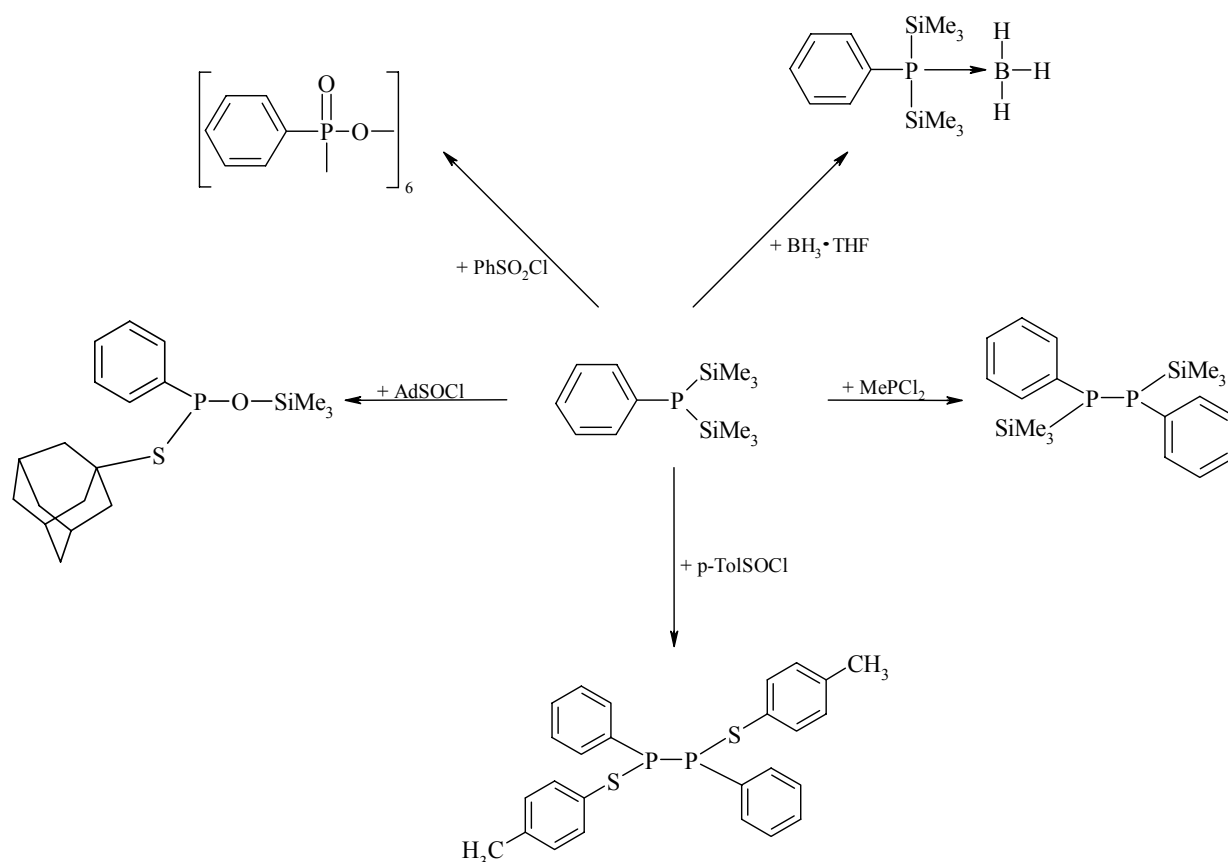
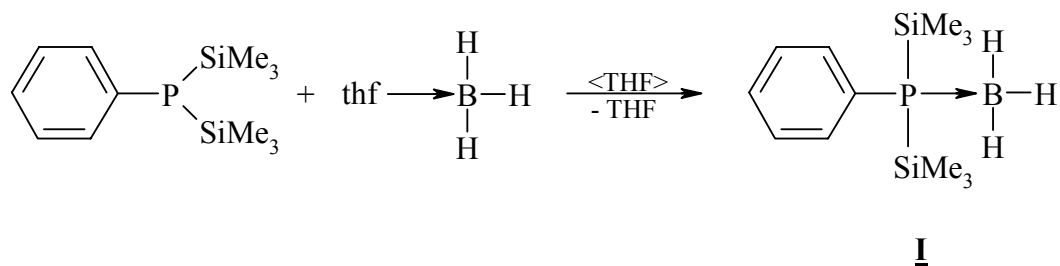


Figure 21 Survey of the results obtained in the current work from the reaction of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine with compounds of groups 13, 15 and 16.

The initial investigations into this area of research involved carrying out reactions of group 13 compounds with phenylbis(trimethylsilyl)phosphine; here the synthesis of the borane adduct was successful (**I**). Compound **I** forms from the reaction with the BH₃-thf adduct, whereby phenylbis(trimethylsilyl)phosphine, acting as Lewis base, replaces THF in its role as BH₃ monomer stabilizer.



The $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ shift of -88.8 ppm is in the expected range, as is the $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ shift (-34.3 ppm).

The X-ray structural analysis (*Cc*, monoclinic; $a = 1020.0(2)$, $b = 1372.7(3)$, $c = 1236.6(3)$ pm; $\beta = 97.84(3)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$; $R_1 = 0.035$) of a colourless needle gave a C–P bond length of 183.6(2) pm and C–P–B angle of $113.3(1)^\circ$, as expected. The average P–Si (227.2 pm) and the P–B distance (196.7(3) pm) are only slightly longer than the values given in the literature.

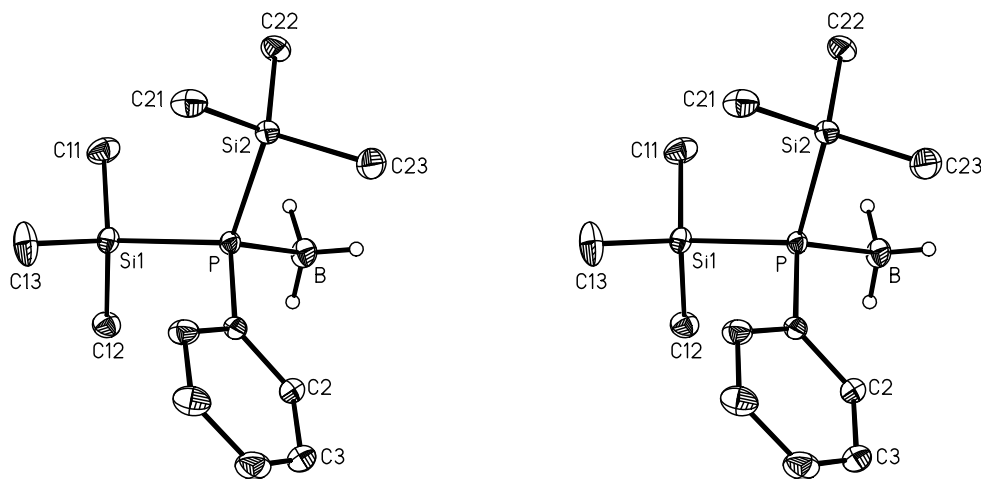
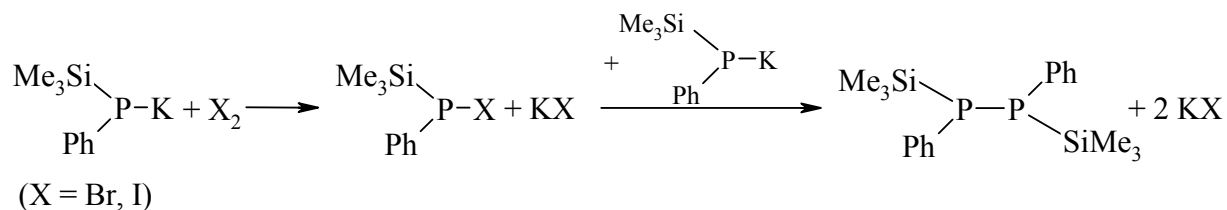


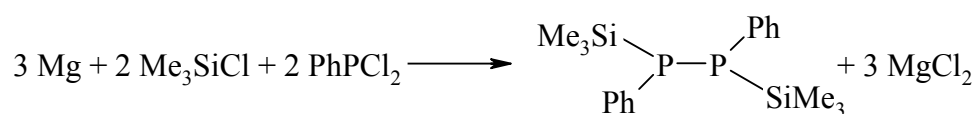
Figure 22 Stereoscopic view of a molecule of the adduct **I**.

Thermal ellipsoids are at 30% probability. Hydrogen atoms, with the exception of the BH₃ group, are omitted for clarity.

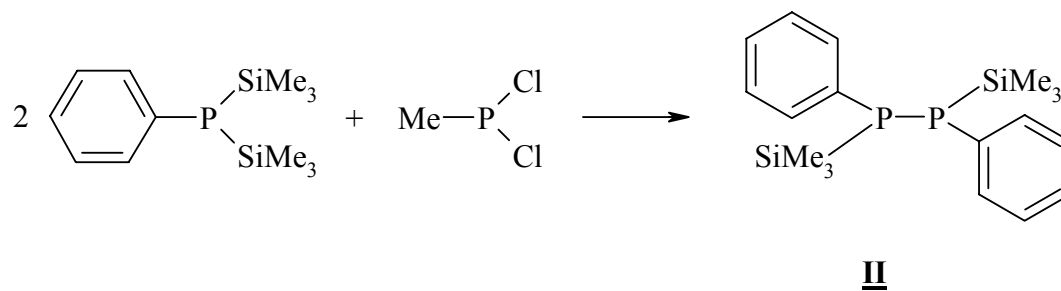
In the case of the reaction of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine with compounds of group 15, the synthesis of 1,2-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphine (**II**) could be synthesized. M. Baudler et al. [90] obtained this compound in 1973 by oxidation of potassium phenyl(trimethylsilyl)phosphanide with iodine or bromine.



Two years later, H. Schumann and R. Fischer [91] isolated 1,2-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphine from the reaction of magnesium with chlorotrimethylsilane and phenyldichlorophosphine.



Neither group however carried out an X-ray structural analysis. The reaction of dichloromethylphosphine with phenylbis(trimethylsilyl)phosphine in *n*-pentane described here resulted in crystals of 1,2-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphine in the form of large, colourless plates that were suitable for X-ray structural analysis. This allowed the question of which stereoisomer is present in the solid state to be answered.



As the Newman projection shows, the *R,R*, *S,S* or *R,S* stereoisomer could form. In the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum however, only one singlet at -108 ppm is found, as also observed by M. Baudler [90] and H. Schumann and R. Fischer [91].

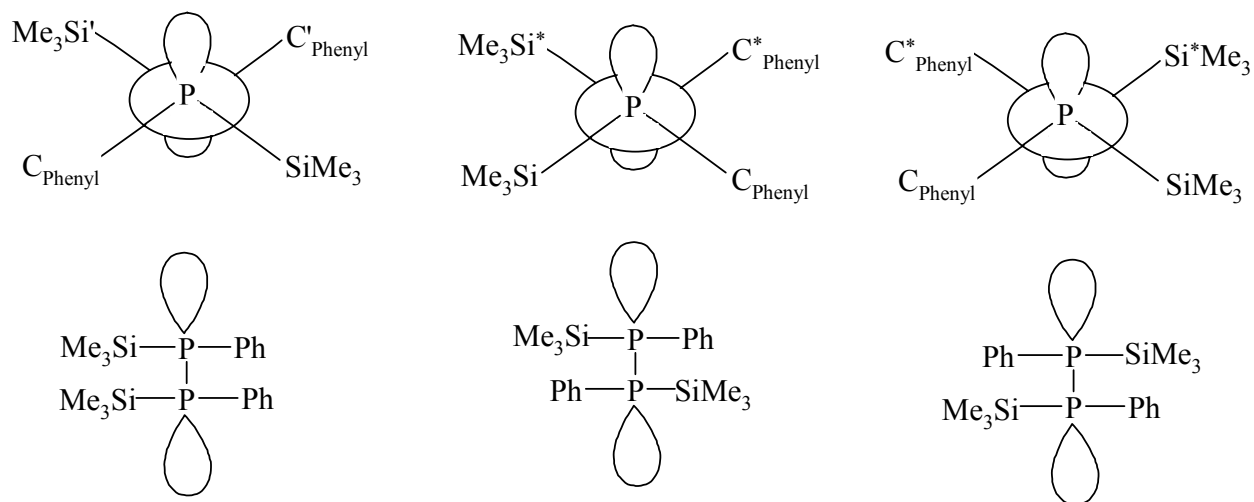


Figure 23 (above) Newman and (below) Fischer projections of the three possible isomers of compound **II**. From left to right: *meso*, *R,R*, *S,S*.

The crystal structure ($P\bar{1}$, triclinic; $a = 878.4(2)$, $b = 976.2(2)$, $c = 1322.1(2)$ pm; $\alpha = 99.05(1)^\circ$, $\beta = 109.23(1)^\circ$, $\gamma = 90.11(1)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 2$; $R_1 = 0.042$) shows two crystallographically independent half-molecules in the asymmetric unit. The average P–P (221.3 pm) and P–C (184.4 pm) bond lengths and the P–P–C and P–P–Si angles (100.0° and 99.4° , respectively) are within the range of the literature values. Only the P–Si distance (227.2 pm) is at the top end of the range.

The middle of the P–P bond coincides with a centre of inversion in both diphosphine molecules. As a consequence of this, in both cases the *R,S* stereoisomer occurs.

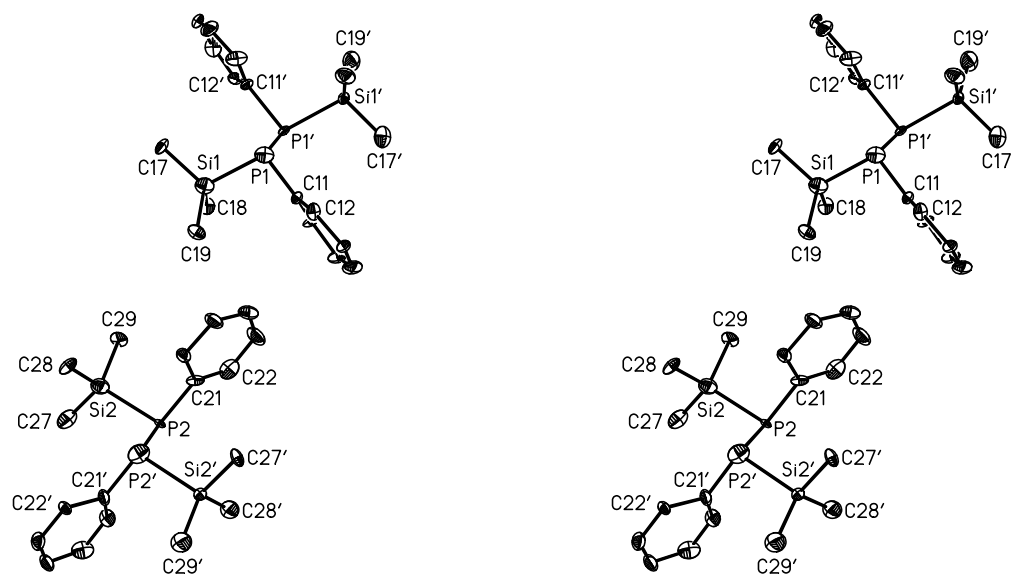
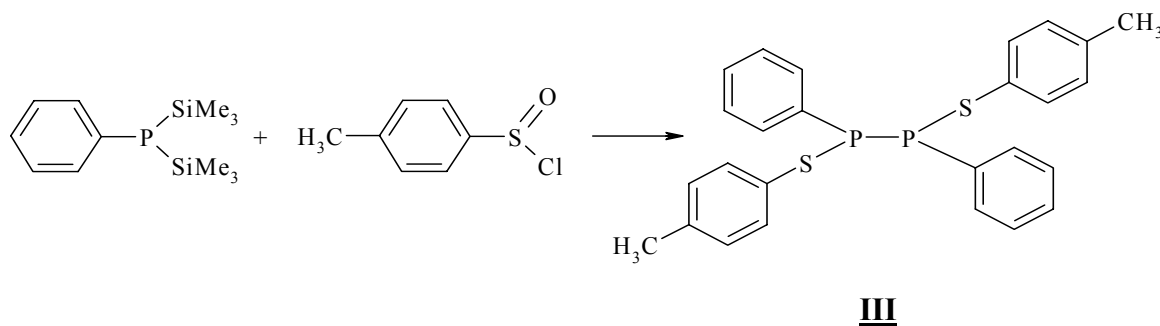


Figure 24 Stereoscopic view of both the independent molecules of compound **II** in full. Both molecules exhibit a crystallographically designated centre of inversion. Thermal ellipsoids are at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Absent numbering follows logically from that given.

In the case of reactions of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine with group 16 compounds, the reaction of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine and *para*-tolylsulfinyl chloride in *n*-pentane lead to 1,2-diphenyl-1,2-bis(*para*-tolylsulfenyl)diphosphine (**III**). As nothing is as yet known about the formation of other compounds, the underlying mechanism resulting in the formation of compound **III** in very low yield (a few crystals) can only be speculated upon.



The $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ chemical shifts (27.1 and 33.9 ppm) lie in the range of values found for similar diphosphines, however the observance of two signals shows that, in contrast to the compound discussed above, stereoisomers are present.

The X-ray structural analysis ($P\bar{1}$; triclinic; $a = 818.8(3)$, $b = 1091.5(3)$, $c = 1373.9(4)$ pm; $\alpha = 85.93(2)^\circ$, $\beta = 74.79(2)^\circ$, $\gamma = 84.22(3)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 2$; $R_1 = 0.039$) of a colourless, plate-shaped crystal gave two crystallographically independent half-molecules that are both completed by symmetry operation, namely inversion of the *R,S* stereoisomer. The P–P and P–C distances (average 223.6 and 183.5 pm, respectively) are in the range of expected values. The S–P and S–C distances (average 212.9 and 178.6 pm) are somewhat longer than the respective standard values. The P–P–S (96.5°), P–P–C (96.8°) and P–S–C (100.4°) angles are consistent with values from similar compounds.

A single crystal of 1-adamantanesulfinyl chloride suitable for X-ray structural analysis was isolated during the synthesis of (1-adamantylsulfenyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphine.

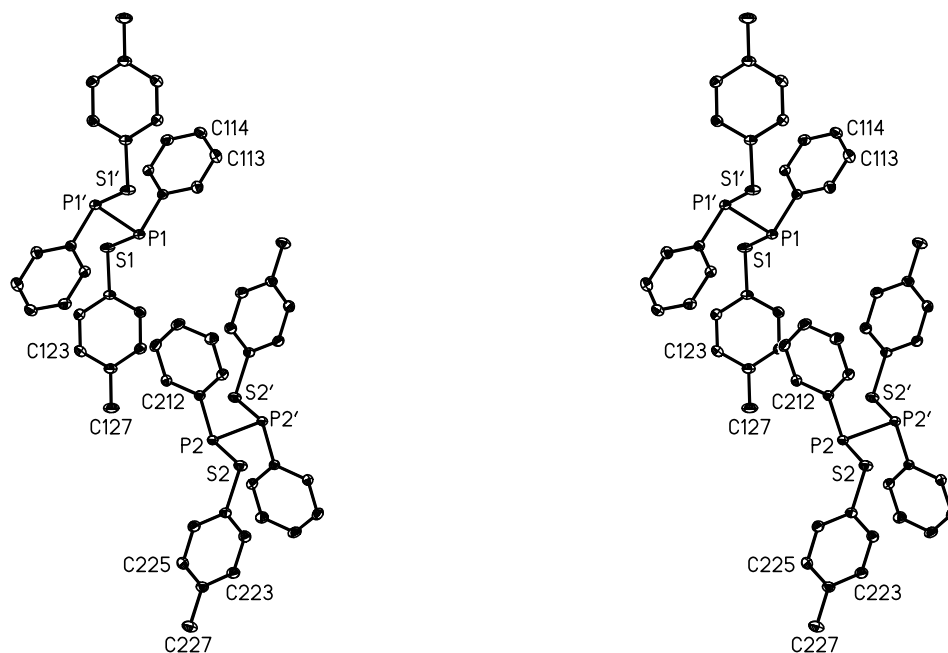
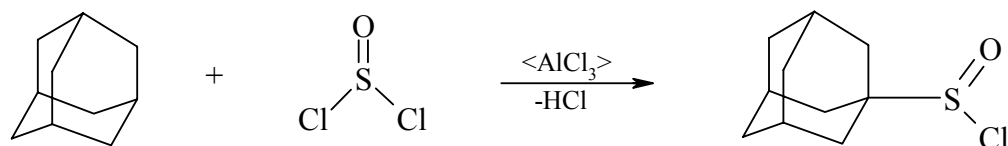


Figure 25 Stereoview of both molecules of compound **III**, where each *R,S* stereoisomer is generated from a crystallographically independent half by the inversion centres. Thermal ellipsoids are at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Absent numbering follows logically from that given.

1-Adamantanesulfinyl chloride is obtained according to the method of H. Stetter et al. [119], where a mixture of aluminium(III) chloride and thionyl chloride is combined with solid adamantane at -15°C and the raw product is subsequently purified by distillation.



The crystal structure (*Pna*2₁, orthorhombic; $a = 1678.4(3)$, $b = 644.65(13)$, $c = 940.5(2)$ pm at $-100 \pm 3^{\circ}\text{C}$; $Z = 4$; $R_1 = 0.050$) solved from a colourless needle-shaped crystal shows bond lengths and angles (S–Cl 211.6(2), S=O 143.7(5) pm; O–S–C 109.0(2) $^{\circ}$, C–S–Cl 98.4(1) $^{\circ}$) in the expected range. However the S–C distance (183.1(3) pm) and the Cl–S=O angle (109.3(2) $^{\circ}$) are somewhat larger than previously solved structures of similar acid chlorides.

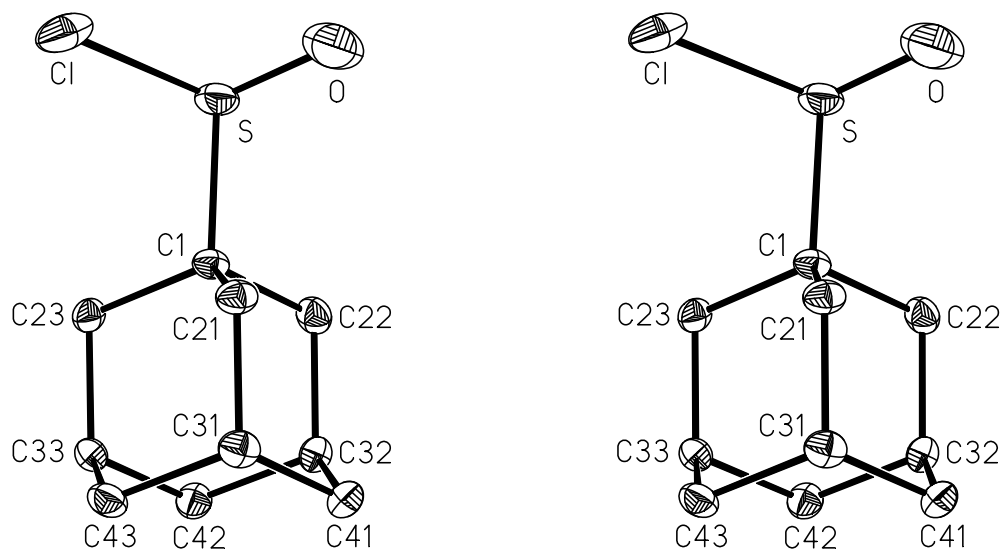
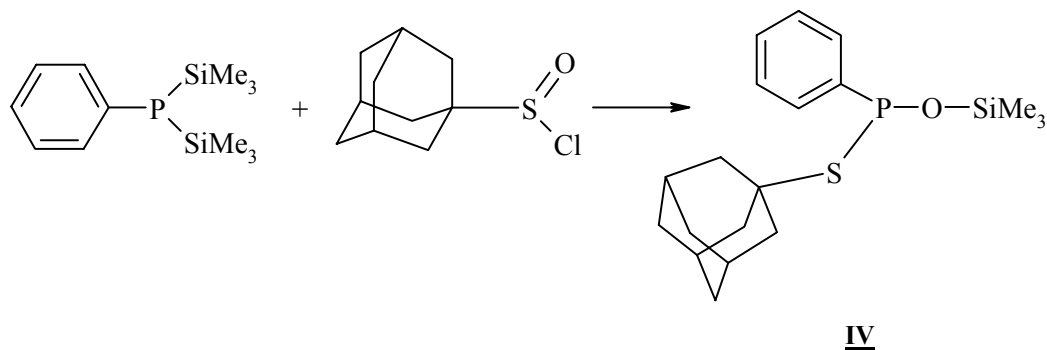


Figure 26 Stereoview of 1-adamantanesulfinyl chloride.

Thermal ellipsoids are at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Absent numbering follows logically from that given.

Phenylbis(trimethylsilyl)phosphine does react with 1-adamantanesulfinyl chloride in *n*-pentane; however the yield of (1-adamantylsulfenyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphine (**IV**) was very low – only a few crystals were obtained.



The $\delta^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$ chemical shift of compound **IV** (119.26 ppm) is in the expected range.

The X-ray structural analysis ($P2_1/c$; monoclinic; $a = 887.9(2)$, $b = 2790.5(6)$, $c = 836.2(2)$ pm; $\beta = 104.22(3)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 4$; $R_1 = 0.063$) on a colourless crystal shows disorder of the entire adamantyl group as well as of the sulphur, phosphorus and oxygen atoms, with an occupancy of both positions 0.75 : 0.25, where molecules with *R* and *S* stereoisomers coincide.

The bond lengths and angles (C–P 184.7(4) pm, P–S 210.4(2) pm, P–O 164.3(5) pm, Si–O 166.2(4) pm; O–P–C $98.1(2)^\circ$, O–P–S $104.1(4)^\circ$, P–O–Si $137.7(9)^\circ$) fit with values from various compounds selected for comparison. Only the C–P–S angle ($92.7(1)^\circ$) is smaller than values found in the literature.

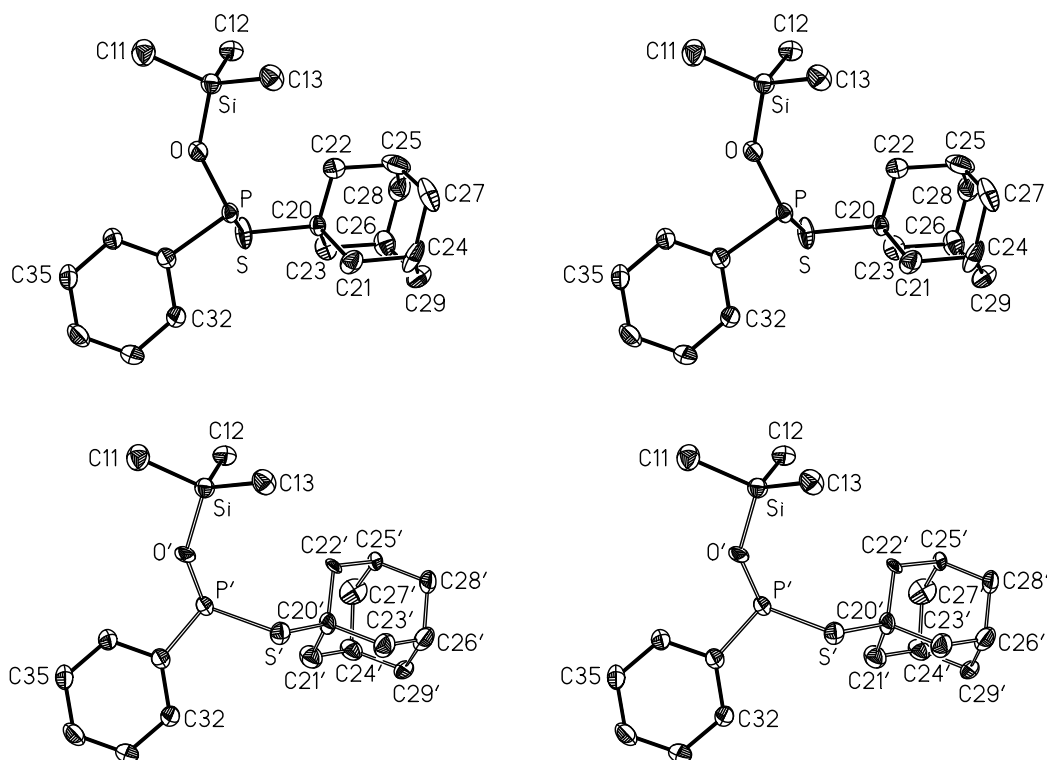
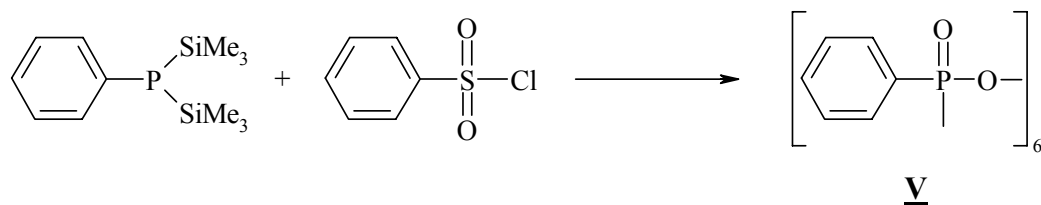


Figure 27 Stereoview of the both disordered molecules of compound **IV** occurring with a ratio of 0.75 : 0.25

The atoms of the 1-Ad-S-P-O moiety belonging to the less abundant *S* isomer are indicated here by an apostrophe. Thermal ellipsoids are at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Absent numbering follows logically from that given.

The isolation of a hexameric dioxophenylphosphorane (2,4,6,8,10,12-hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecane) (**V**) was possible via the reaction of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine with phenylsulfonyl chloride in *n*-pentane. A singlet at +1.5 ppm was observed in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum.



The compound cocrystallises with a molecule of 1,2-dimethoxyethane. The crystal structure ($P\bar{1}$, triclinic; $a = 881.2(6)$, $b = 1130.7(8)$, $c = 1249.9(6)$ pm; $\alpha = 115.21(5)^\circ$, $\beta = 101.28(5)^\circ$, $\gamma = 96.28(6)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 2$; $R_1 = 0.061$) was solved for a colourless, needle-shaped crystal; the average bond lengths and angles lie in the expected range (P-C 177.3 pm, P=O 145.2 pm, P-O

160.3 pm; O–P–C 105.2°, O=P–C 116.5°). Both the hexamer and 1,2-dimethoxyethane molecule contain a centre of inversion. Each of the three phenyl substituents directed in the same direction form a pocket containing half of the cocrystallizing ether.

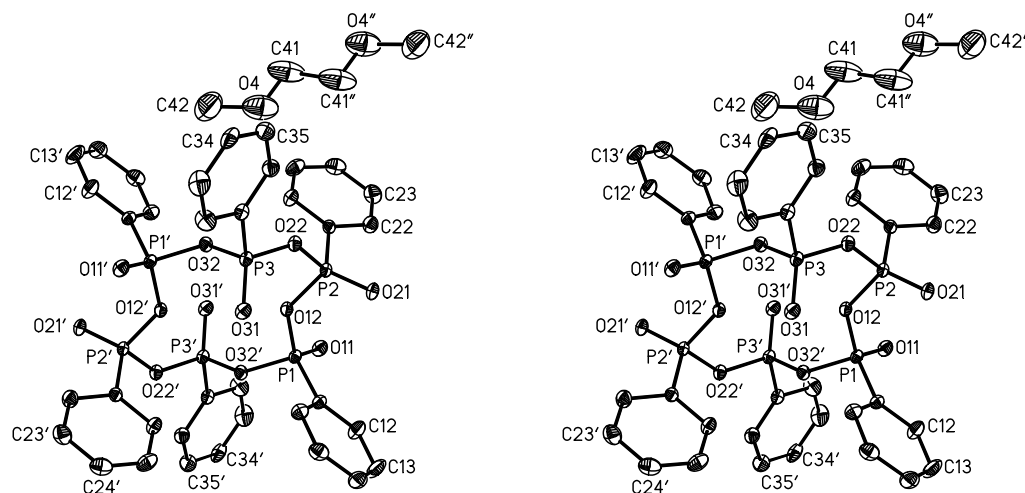


Figure 28 Stereoview of compound **V** along with the cocrystallizing 1,2-dimethoxyethane molecule.

Thermal ellipsoids are at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Absent numbering follows logically from those given.

The twelve-membered heterocycle is effectively planar; only the atoms O22 and P3 and their symmetry-generated partners lie ± 50.4 and ± 127.2 pm out of the plane formed by the remaining atoms (figure 29). Several *cyclo*-hexaphosphates form a very similar ring conformation, in which the phenyl substituent of the dioxophosphorane **V** is substituted by a negatively charged oxygen atom. As part of the current work, the other known *cyclo*-hexaphosphate structures were analysed and the various conformations compared.

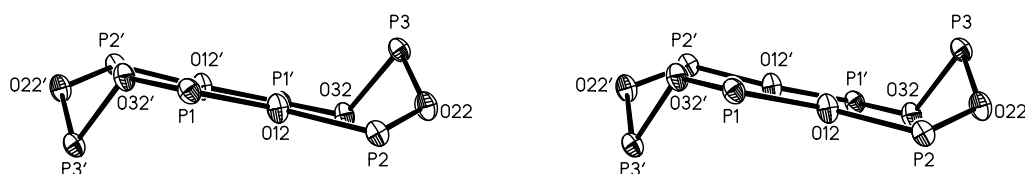


Figure 29 Conformation of the twelve-membered heterocycle of the dioxophosphorane **V** as stereoview.

The phenyl and trimethylsilyl substituents are sterically relatively undemanding and account for the high reactivity of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine. In order to attain more selective reactions in particular with the reagents used in the current work and to be isolate intermediates or allow the characterisation of the final products, more voluminous groups such as 2,4,6-tri-*tert*-

butylphenyl or 2,4,6-trimethylphenyl and *tert*-butyldimethylsilyl should be implemented. This would allow the reaction mechanisms, which are currently only speculative, to be secured.

6. Liste der verwendeten Abkürzungen

Ad	Adamantyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5-4-0]-undec-7-en
DME / dme	1,2-Dimethoxyethan
Et	Ethyl
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes [*]	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
OEt ₂	Diethylether
Ph	Phenyl
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl
THF / thf	Tetrahydrofuran
Tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl

7. Anhang

7.1. Allgemeine Angaben

Zur Aufnahme der Reflexintensitäten standen die automatisch gesteuerten Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA) sowie P4 der Firma Siemens Analyticals, Madison (USA) zur Verfügung; MoK α -Strahlung mit Graphit-Monochromator; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch zwei in einem Intervall von je 98 Reflexen; Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer 50% der Messzeit entsprechenden Dauer. Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung direkter Methoden mit den Programmsystemen SHELXTL Plus [76] und SHELXTL Version 5.1 [235], Angabe der Gütefaktoren wR_2 und R_1 für Messwerte mit $F > 4\sigma(F_0)$; falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, erfolgte keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der schwereren Atome nach Cromer und Mann [238], für das Wasserstoffatom nach Stewart, Davidson und Simpson [239]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\sum[w(F_0 - |F_C|)^2]$ (SHELXTL Plus) bzw. $\sum[w(F_0^2 - F_C^2)^2]$ (SHELXTL Version 5.1). Die Gütefaktoren berechnen sich nach folgenden Formeln:

$$R = R_1 = \frac{\sum \|F_0| - |F_C|\|}{\sum |F_0|} \qquad wR = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_C|)^2}{\sum wF_0^2}}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{(n - p)}}$$

mit n : Zahl der Reflexe; p : Zahl der Parameter

Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-23}m^2) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2} + \dots + 2U_{23}\cdot k\cdot l\cdot b^*\cdot c^*)]$; der äquivalente isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

7.2. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan-Boran-Addukt

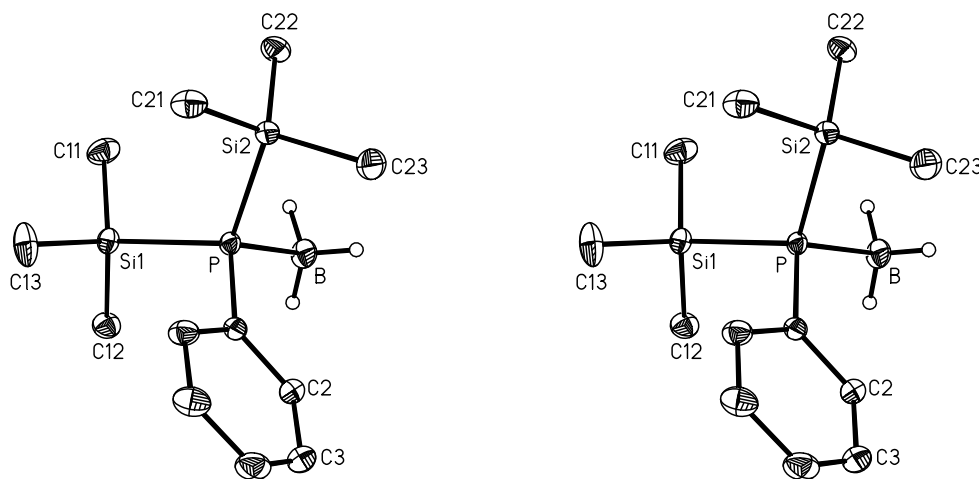


Abbildung 30 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells von **I**.

Die Auslenkungsellipsoide sind auf 30% skaliert. Mit Ausnahme der BH_3 -Gruppe wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Tabelle 29 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Diffraktometer	P2 ₁
Abtastmodus ^{a)}	Wyckoff
Abtastbreite und -geschwindigkeit	0,7°; 4 bis 29 ° min ⁻¹
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblose Nadeln; 0,1 x 0,1 x 0,4
Messbereich und -temperatur	2,5 ≤ Θ ≤ 30,0°; -100±3°C
Messbereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 14; -6 ≤ k ≤ 19; -17 ≤ l ≤ 17
symmetrieunabhängige / beobachtete Reflexe ^{b)}	2623 / 2623
Messwerte mit [F _o > 4σ(F _o)]	2476
Zahl der verfeinerte Parameter/Restraints	249 / 2
linearer Absorptionskoeffizient μ _{ber} ^{c)} (m ⁻¹)	69
Wichtungsschema	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0637P) ² + 0,23P] ⁻¹ mit P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
Konvergenz der Verfeinerung: alle Reflexe	R ₁ = 0,039; wR ₂ = 0,092
beob. Reflexe	R ₁ = 0,035; wR ₂ = 0,089; GooF = 1,076
Minimale / maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ ·e·m ⁻³)	-0,25 / 0,63

^{a)} Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je 2 Messungen in einem Intervall von 50 Reflexen.

^{b)} Reflexe mit stark negativer Intensität, die bei der Verfeinerung unberücksichtigt blieben, traten nicht auf.

^{c)} Linearer Absorptionskoeffizient μ = λ σ_i / V_c [240].

Tabelle 30 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 30 zu entnehmen.

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P	9286(1)	1917(1)	8696(1)	24(1)	23(1)	29(1)	20(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Si1	8860(1)	964(1)	10110(1)	28(1)	29(1)	30(1)	24(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
Si2	9165(1)	3552(1)	8954(1)	29(1)	31(1)	29(1)	28(1)	2(1)	8(1)	5(1)
B	8043(3)	1568(3)	7395(3)	38(1)	34(1)	51(2)	27(1)	-5(1)	-7(1)	1(1)
C11	7202(4)	1329(3)	10428(3)	48(1)	46(2)	48(2)	54(2)	-5(1)	25(2)	-2(1)
C12	8865(3)	-303(2)	9575(3)	39(1)	45(2)	29(1)	45(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C13	10127(4)	1120(3)	11335(3)	54(1)	65(2)	55(2)	37(2)	13(1)	-17(2)	-20(2)
C21	10165(3)	3960(2)	10248(3)	41(1)	31(1)	40(1)	50(2)	-14(1)	1(1)	0(1)
C22	7396(3)	3857(3)	8980(3)	41(1)	33(1)	48(2)	42(2)	0(1)	-1(1)	16(1)
C23	9844(5)	4063(3)	7743(4)	59(1)	90(3)	39(2)	55(2)	16(2)	40(2)	13(2)
C1	11027(2)	1742(2)	8516(2)	25(1)	26(1)	24(1)	26(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C2	11337(3)	1396(2)	7519(2)	33(1)	34(1)	37(1)	28(1)	1(1)	7(1)	6(1)
C3	12658(3)	1313(3)	7352(3)	42(1)	41(2)	50(2)	39(1)	6(1)	17(1)	11(1)
C4	13672(3)	1573(2)	8163(3)	44(1)	31(1)	45(2)	59(2)	5(1)	17(1)	6(1)
C5	13370(3)	1902(2)	9163(3)	43(1)	24(1)	45(2)	58(2)	-5(1)	2(1)	1(1)
C6	12054(3)	1980(2)	9343(2)	34(1)	28(1)	38(1)	37(1)	-7(1)	2(1)	4(1)

Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}	Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}
H01	708(5)	165(3)	766(4)	51(11)	H212	1000(5)	357(4)	1089(4)	61(14)
H02	818(5)	86(3)	721(4)	46(11)	H213	1008(6)	464(4)	1036(4)	72(15)
H03	814(6)	200(4)	682(4)	65(14)	H221	681(7)	358(4)	850(5)	80(18)
H111	657(6)	128(4)	982(4)	58(13)	H222	711(5)	358(3)	955(4)	49(11)
H112	693(5)	91(4)	1093(4)	63(14)	H223	729(5)	452(4)	900(4)	53(11)
H113	720(5)	198(4)	1073(4)	66(14)	H231	936(7)	379(5)	718(6)	89(21)
H121	875(4)	-79(3)	1010(4)	42(10)	H232	1069(6)	380(4)	767(5)	73(15)
H122	963(5)	-40(3)	932(4)	50(11)	H233	984(6)	474(4)	773(5)	75(16)
H123	813(5)	-38(4)	901(4)	61(13)	H2	1077(4)	125(3)	698(4)	45(11)
H131	1097(4)	90(3)	1121(3)	37(9)	H3	1289(5)	108(3)	679(4)	51(11)
H132	985(6)	64(5)	1194(5)	81(17)	H4	1455(5)	152(3)	803(4)	45(11)
H133	1013(6)	178(5)	1156(5)	73(16)	H5	1400(4)	211(3)	967(3)	32(8)
H211	1108(5)	388(4)	1025(4)	57(12)	H6	1184(5)	218(3)	1000(4)	53(12)

7.3. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan

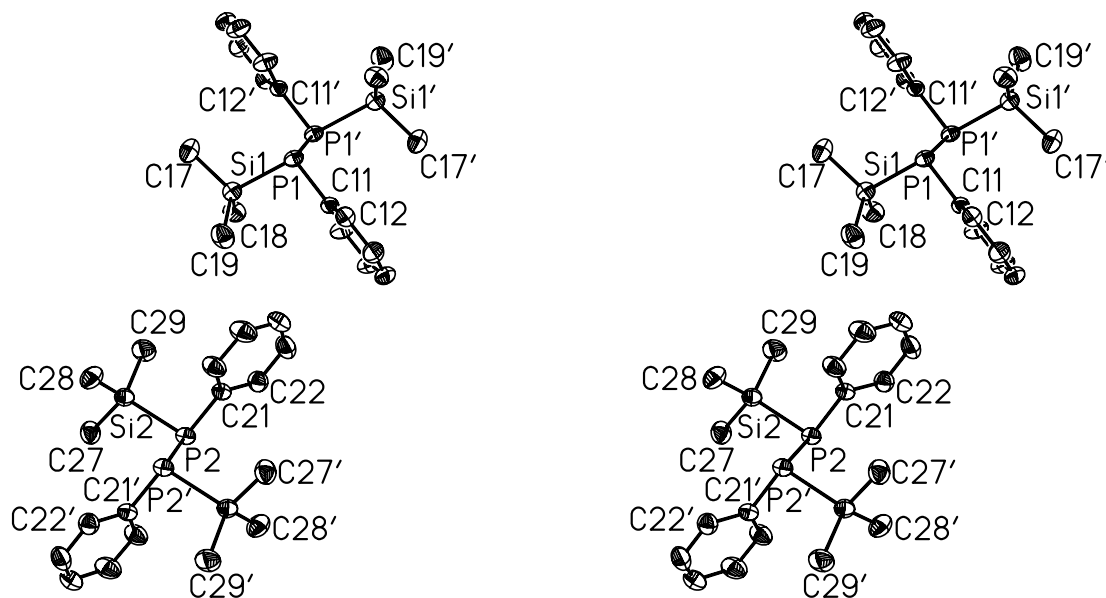


Abbildung 31 Stereoskopische Darstellung der beiden unabhängigen Molekülmodelle von Verbindung **II**.

Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 31 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Diffraktometer	P4
Abtastmodus ^{a)}	ω
Abtastbreite und -geschwindigkeit	0,7°; 4 bis 60°min ⁻¹
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblosler plättchenförmiger Kristall; 0,4 x 0,4 x 0,1
Messbereich und -temperatur	1,6 ≤ Θ ≤ 28,0°; -100±3°C
Messbereich des reziproken Raumes	-9 ≤ h ≤ 11; -12 ≤ k ≤ 12; -17 ≤ l ≤ 16
Symmetrieunabhängige / beobachtete Reflexe ^{b)}	5047 / 5042
Messwerte mit [F _o > 4σ(F _o)]	4021
Zahl der verfeinerte Parameter / Restraints	311 / 0
linearer Absorptionskoeffizient μ _{ber} ^{c)} (m ⁻¹)	315
Wichtungsschema	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0486P) ² + 0,57P] ⁻¹ mit P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
Konvergenz der Verfeinerung: alle Reflexe	R ₁ = 0,058; wR ₂ = 0,125
beob. Reflexe	R ₁ = 0,042; wR ₂ = 0,109; GooF = 1,063
Minimale / maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ ·e·m ⁻³)	-0,23 / 0,86

^{a)} Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je 2 Messungen in einem Intervall von 198 Reflexen.

^{b)} Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

^{c)} Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = \lambda \sigma_i / V_c$ [240].

Tabelle 32 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 31 zu entnehmen.

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	5468(1)	490(1)	5869(1)	30(1)	37(1)	28(1)	26(1)	8(1)	12(1)	7(1)
C11	4123(3)	1940(2)	5838(2)	29(1)	32(1)	25(1)	30(1)	1(1)	11(1)	2(1)
C12	3675(3)	2332(2)	6754(2)	35(1)	36(1)	37(1)	32(1)	3(1)	14(1)	0(1)
C13	2668(3)	3414(3)	6799(2)	44(1)	44(1)	42(1)	48(1)	-5(1)	24(1)	3(1)
C14	2094(3)	4113(3)	5946(2)	46(1)	41(1)	31(1)	59(2)	-4(1)	14(1)	9(1)
C15	2523(3)	3748(3)	5034(2)	48(1)	57(2)	35(1)	45(1)	7(1)	7(1)	15(1)
C16	3534(3)	2670(3)	4977(2)	43(1)	60(2)	35(1)	35(1)	6(1)	17(1)	15(1)
Si1	7741(1)	1628(1)	5894(1)	33(1)	36(1)	35(1)	28(1)	7(1)	11(1)	4(1)
C17	9366(3)	387(3)	6212(3)	47(1)	40(1)	59(2)	48(2)	22(1)	19(1)	14(1)
C18	7563(4)	2224(3)	4594(2)	45(1)	54(2)	45(1)	38(1)	16(1)	14(1)	-1(1)
C19	8150(4)	3142(4)	7016(3)	54(1)	53(2)	57(2)	47(2)	-10(1)	17(1)	-8(2)
P2	-421(1)	9558(1)	9123(1)	29(1)	37(1)	27(1)	23(1)	4(1)	8(1)	0(1)
C21	-1715(3)	8064(2)	9114(2)	31(1)	35(1)	26(1)	30(1)	2(1)	12(1)	0(1)
C22	-3087(3)	7711(3)	8209(2)	40(1)	38(1)	41(1)	37(1)	6(1)	8(1)	1(1)
C23	-4085(3)	6563(3)	8111(2)	50(1)	37(1)	49(2)	53(2)	6(1)	2(1)	-8(1)
C24	-3757(3)	5770(3)	8914(3)	50(1)	48(2)	34(1)	64(2)	6(1)	16(1)	-10(1)
C25	-2425(4)	6122(3)	9833(2)	53(1)	66(2)	40(1)	52(2)	15(1)	15(1)	-7(1)
C26	-1399(3)	7262(3)	9933(2)	44(1)	50(1)	38(1)	37(1)	11(1)	3(1)	-7(1)
Si2	1829(1)	8470(1)	9037(2)	32(1)	37(1)	30(1)	30(1)	3(1)	13(1)	2(1)
C27	3109(4)	9725(3)	8702(3)	46(1)	39(1)	51(2)	51(2)	15(1)	16(1)	0(1)
C28	3016(4)	7850(3)	10315(3)	48(1)	49(2)	47(2)	52(2)	21(1)	17(1)	16(1)
C29	1098(4)	6973(3)	7905(3)	52(1)	56(2)	47(2)	50(2)	-12(1)	21(1)	-2(1)

Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}	Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}
H12	400(3)	189(3)	732(2)	40(7)	H22	-328(3)	827(3)	767(2)	48(8)
H13	226(3)	367(3)	738(2)	45(7)	H23	-504(3)	641(3)	753(2)	40(7)
H14	142(4)	482(4)	597(3)	60(9)	H24	-440(4)	502(4)	886(3)	65(10)
H15	211(4)	421(3)	440(3)	54(8)	H25	-222(4)	565(3)	1043(3)	58(9)
H16	381(3)	246(3)	433(2)	49(8)	H26	-45(3)	745(3)	1053(2)	46(8)
H171	1038(4)	83(4)	630(3)	70(10)	H271	389(5)	934(4)	857(3)	73(11)
H172	943(4)	18(4)	690(3)	80(11)	H272	245(4)	1002(4)	808(3)	77(11)
H173	915(5)	-43(4)	566(3)	82(12)	H273	338(4)	1049(4)	928(3)	74(11)
H181	864(5)	267(4)	466(3)	77(11)	H281	385(5)	752(4)	1025(3)	67(11)
H182	724(4)	147(4)	399(3)	65(10)	H282	338(4)	858(4)	1091(3)	66(10)
H183	682(5)	290(4)	443(3)	75(11)	H283	234(4)	719(4)	1048(3)	65(10)
H191	911(5)	362(4)	711(3)	76(11)	H291	207(5)	652(4)	785(3)	81(12)
H192	738(5)	372(4)	686(3)	89(14)	H292	51(5)	626(4)	807(3)	76(11)
H193	820(4)	290(4)	770(3)	69(10)	H293	48(5)	731(4)	726(3)	85(12)

7.4. 1,2-Diphenyl-1,2-bis(para-tolylsulfanyl)diphosphan

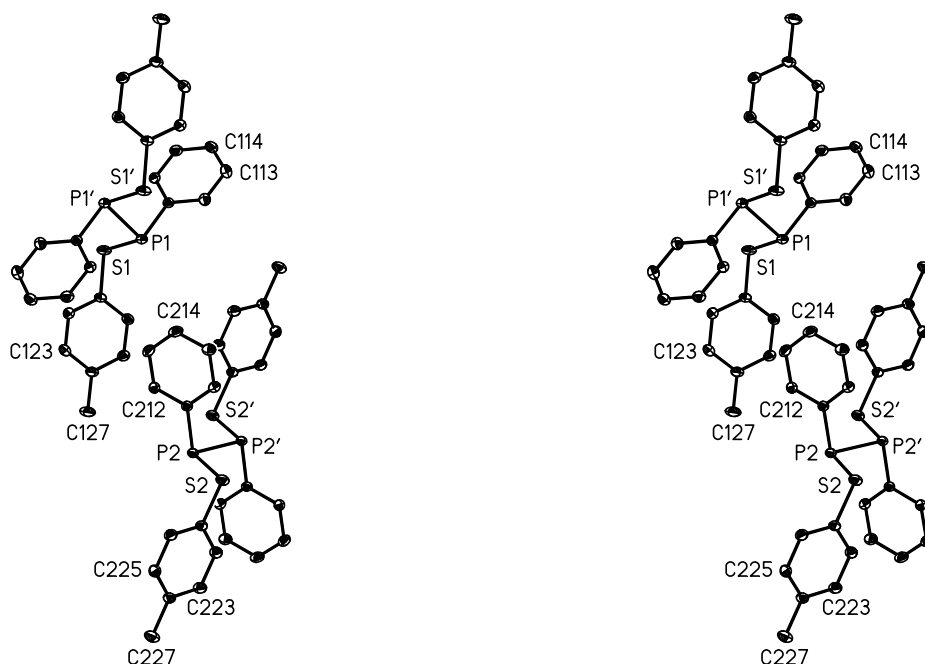


Abbildung 32 Stereoskopische Darstellung der beiden Molekülmodelle von Verbindung **III**. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 33 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Diffraktometer	P2 ₁
Abtastmodus ^{a)}	Wyckoff
Abtastbreite und -geschwindigkeit	0,8°; 8 bis 29°min ⁻¹
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farbloses Plättchen; 0,75 x 0,65 x 0,25
Messbereich und -temperatur	1,5 ≤ Θ ≤ 29,0°; -100±3°C
Messbereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 10; -14 ≤ k ≤ 14; -18 ≤ l ≤ 18
Symmetrieunabhängige / beobachtete Reflexe ^{b)}	6261 / 6260
Messwerte mit [F _o > 4σ(F _o)]	5542
Zahl der verfeinerte Parameter / Restraints	343 / 0
linearer Absorptionskoeffizient μ _{ber} ^{c)} (m ⁻¹)	373
Wichtungsschema	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0592P) ² + 0,47P] ⁻¹ mit P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
Konvergenz der Verfeinerung: alle Reflexe	R ₁ = 0,045; wR ₂ = 0,114
beob. Reflexe	R ₁ = 0,039; wR ₂ = 0,108; GooF = 1,063
Minimale / maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ ·e·m ⁻³)	-0,24 / 0,60

^{a)} Absorptionskorrektur durch Messung Psi-abgetasteter Reflexe mit der Prozedur XEMP des Programmsystems SHELXTL Plus[76].

^{b)} Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

^{c)} Linearer Absorptionskoeffizient μ = λ σ_i / V_c [240].

Tabelle 34 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 32 zu entnehmen.

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	5910(1)	9161(1)	4843(1)	24(1)	22(1)	28(1)	21(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
P2	9707(1)	5851(1)	-450(1)	24(1)	27(1)	25(1)	18(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
S1	8129(1)	10069(1)	4749(1)	31(1)	21(1)	49(1)	23(1)	-9(1)	-2(1)	-6(1)
S2	8298(1)	5024(1)	-1291(1)	32(1)	33(1)	41(1)	21(1)	-2(1)	-6(1)	-8(1)
C111	5457(2)	8508(1)	6144(1)	25(1)	24(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C112	4609(2)	7430(2)	6335(1)	33(1)	36(1)	31(1)	33(1)	-1(1)	-8(1)	-5(1)
C113	4108(3)	6912(2)	7313(2)	41(1)	45(1)	33(1)	40(1)	5(1)	-5(1)	-8(1)
C114	4469(3)	7457(2)	8103(1)	40(1)	49(1)	36(1)	28(1)	6(1)	1(1)	2(1)
C115	5328(3)	8518(2)	7924(1)	37(1)	47(1)	36(1)	24(1)	-4(1)	-5(1)	2(1)
C116	5826(2)	9042(2)	6948(1)	30(1)	37(1)	26(1)	26(1)	-2(1)	-5(1)	0(1)
C121	9306(2)	9776(2)	3486(1)	25(1)	20(1)	33(1)	20(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
C122	9537(2)	10736(2)	2761(1)	34(1)	39(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C123	10579(3)	10531(2)	1798(1)	38(1)	49(1)	34(1)	26(1)	5(1)	-2(1)	-5(1)
C124	11401(2)	9383(2)	1542(1)	33(1)	32(1)	41(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	-5(1)
C125	11127(2)	8424(2)	2272(1)	34(1)	33(1)	32(1)	32(1)	-6(1)	-3(1)	5(1)
C126	10101(2)	8614(2)	3237(1)	31(1)	31(1)	31(1)	26(1)	4(1)	-4(1)	3(1)
C127	12568(3)	9163(3)	504(2)	50(1)	52(1)	61(1)	29(1)	-11(1)	10(1)	-11(1)
C211	7981(2)	6547(1)	548(1)	25(1)	29(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)	3(1)
C212	8240(2)	7670(1)	889(1)	28(1)	34(1)	24(1)	26(1)	0(1)	-7(1)	-1(1)
C213	7043(2)	8219(2)	1693(1)	33(1)	42(1)	25(1)	33(1)	-7(1)	-11(1)	6(1)
C214	5584(2)	7648(2)	2159(1)	36(1)	36(1)	37(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	10(1)
C215	5300(2)	6535(2)	1825(1)	37(1)	31(1)	38(1)	36(1)	-6(1)	1(1)	0(1)
C216	6487(2)	5990(2)	1017(1)	31(1)	34(1)	27(1)	30(1)	-6(1)	-2(1)	-1(1)
C221	9592(2)	5291(2)	-2542(1)	27(1)	33(1)	29(1)	19(1)	-2(1)	-7(1)	-2(1)
C222	10953(2)	4456(2)	-2958(1)	31(1)	37(1)	31(1)	25(1)	1(1)	-9(1)	4(1)
C223	11923(2)	4665(2)	-3944(1)	33(1)	34(1)	35(1)	26(1)	-3(1)	-5(1)	5(1)
C224	11559(2)	5701(2)	-4526(1)	30(1)	37(1)	34(1)	20(1)	-2(1)	-8(1)	-7(1)
C225	10191(3)	6525(2)	-4097(1)	35(1)	51(1)	28(1)	26(1)	3(1)	-11(1)	1(1)
C226	9209(2)	6327(2)	-3118(1)	33(1)	42(1)	29(1)	26(1)	-3(1)	-8(1)	7(1)
C227	12607(3)	5924(2)	-5590(1)	42(1)	46(1)	54(1)	23(1)	2(1)	-5(1)	-9(1)

Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}	Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}
H112	436(3)	704(2)	582(2)	40	H212	921(3)	802(2)	60(2)	34
H113	356(3)	617(2)	744(2)	49	H213	727(3)	896(2)	191(2)	40
H114	407(3)	714(2)	878(2)	49	H214	480(3)	801(2)	268(2)	44
H115	563(3)	887(2)	843(2)	44	H215	426(3)	618(2)	208(2)	44
H116	642(3)	977(2)	683(2)	36	H216	628(3)	524(2)	79(2)	38
H122	905(3)	1154(2)	291(2)	41	H222	1131(3)	376(2)	-253(2)	38
H123	1078(3)	1126(2)	129(2)	46	H223	1288(3)	410(2)	-423(2)	40
H125	1158(3)	764(2)	210(2)	40	H225	995(3)	726(2)	-446(2)	42
H126	992(3)	795(2)	372(2)	37	H226	825(3)	694(2)	-283(2)	40
H1271	1237(4)	863(3)	25(3)	75	H2271	1360(4)	552(3)	-570(2)	62
H1272	1382(4)	894(3)	56(2)	75	H2272	1289(4)	677(3)	-570(2)	62
H1273	1291(4)	983(3)	17(2)	75	H2273	1201(4)	585(3)	-606(2)	62

7.5. 1-Adamantansulfinsäurechlorid

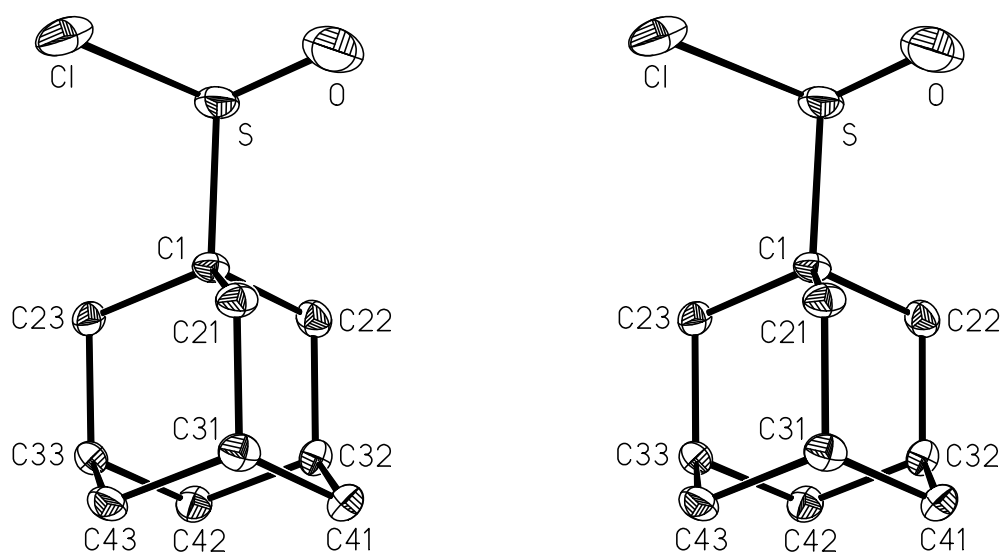


Abbildung 33 Molekülmodell des 1-Adamantansulfinsäurechlorids in stereoskopischer Darstellung. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Tabelle 35 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Diffraktometer	P2 ₁
Abtastmodus	Wyckoff
Abtastbreite und -geschwindigkeit	0,8°; 2 bis 29°min ⁻¹
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblose Nadeln; 0,1 x 0,1 x 0,3
Messbereich und -temperatur	2,4 ≤ Θ ≤ 30,0°; -100±3°C
Messbereich des reziproken Raumes	-23 ≤ h ≤ 23; -1 ≤ k ≤ 9; -1 ≤ l ≤ 13
symmetrieunabhängige / beobachtete Reflexe ^{a)}	1730 / 1730
Messwerte mit [F _o > 4σ(F _o)]	1631
Zahl der verfeinerte Parameter/Restraints	178 / 1
linearer Absorptionskoeffizient μ _{ber} ^{b)} (m ⁻¹)	537
Wichtungsschema	w = [σ ² (F _o ²) + (0,1002P) ² + 0,32P] ⁻¹ mit P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
Konvergenz der Verfeinerung: alle Reflexe	R ₁ = 0,052; wR ₂ = 0,144
beob. Reflexe	R ₁ = 0,050; wR ₂ = 0,141; GooF = 1,107
Minimale / maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ ·e·m ⁻³)	-0,52 / 1,44

^{a)} Reflexe mit stark negativer Intensität, die bei der Verfeinerung unberücksichtigt blieben, traten nicht auf.

^{b)} Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = \lambda \sum \sigma_i / V_c$ [240].

Tabelle 36 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 33 zu entnehmen.

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cl	1531(1)	-847(2)	8486(1)	47(1)	31(1)	68(1)	44(1)	-6(1)	5(1)	-19(1)
O	1553(2)	3648(8)	8896(6)	74(1)	40(2)	103(3)	80(3)	-32(3)	1(2)	10(2)
S	1886(1)	2187(1)	7907(1)	38(1)	20(1)	48(1)	44(1)	-8(1)	-5(1)	4(1)
C1	2955(2)	1930(5)	8253(3)	23(1)	18(1)	29(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C21	3138(2)	1445(5)	9810(3)	26(1)	21(1)	36(2)	22(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C22	3289(2)	4096(4)	7875(4)	29(1)	30(1)	25(1)	31(1)	2(1)	-3(1)	5(1)
C23	3311(2)	299(5)	7260(3)	25(1)	24(1)	28(1)	22(1)	-7(1)	1(1)	-3(1)
C31	4048(2)	1422(5)	10004(3)	27(1)	25(1)	34(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C32	4201(2)	4048(4)	8074(4)	27(1)	27(1)	21(1)	33(2)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C33	4215(2)	281(5)	7467(3)	25(1)	22(1)	26(1)	26(1)	-5(1)	4(1)	2(1)
C41	4393(2)	3542(5)	9621(4)	29(1)	26(1)	29(1)	33(2)	-7(1)	-4(1)	-4(1)
C42	4558(2)	2400(5)	7092(4)	28(1)	27(1)	30(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C43	4407(2)	-236(5)	9027(4)	27(1)	22(1)	27(1)	33(2)	3(1)	-2(1)	6(1)

Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}	Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}
H211	294(2)	247(5)	1045(5)	8(7)	H331	437(3)	-122(9)	679(7)	43(15)
H212	296(4)	3(9)	992(7)	51(15)	H411	419(3)	462(7)	1019(5)	27(11)
H221	308(2)	524(6)	847(5)	12(7)	H412	491(3)	346(7)	974(6)	31(11)
H222	319(3)	456(8)	701(6)	34(12)	H421	506(3)	246(7)	704(7)	39(13)
H231	322(3)	71(7)	640(7)	31(11)	H422	433(2)	271(6)	609(5)	15(9)
H232	312(3)	-102(7)	748(6)	33(12)	H431	483(3)	-21(7)	914(7)	35(12)
H311	416(4)	124(10)	1080(8)	56(17)	H432	420(3)	-156(7)	927(5)	25(10)
H321	436(2)	547(6)	774(5)	20(9)					

7.6. (1-Adamantylsulfanyl)phenyl(trimethylsiloxy)phosphan

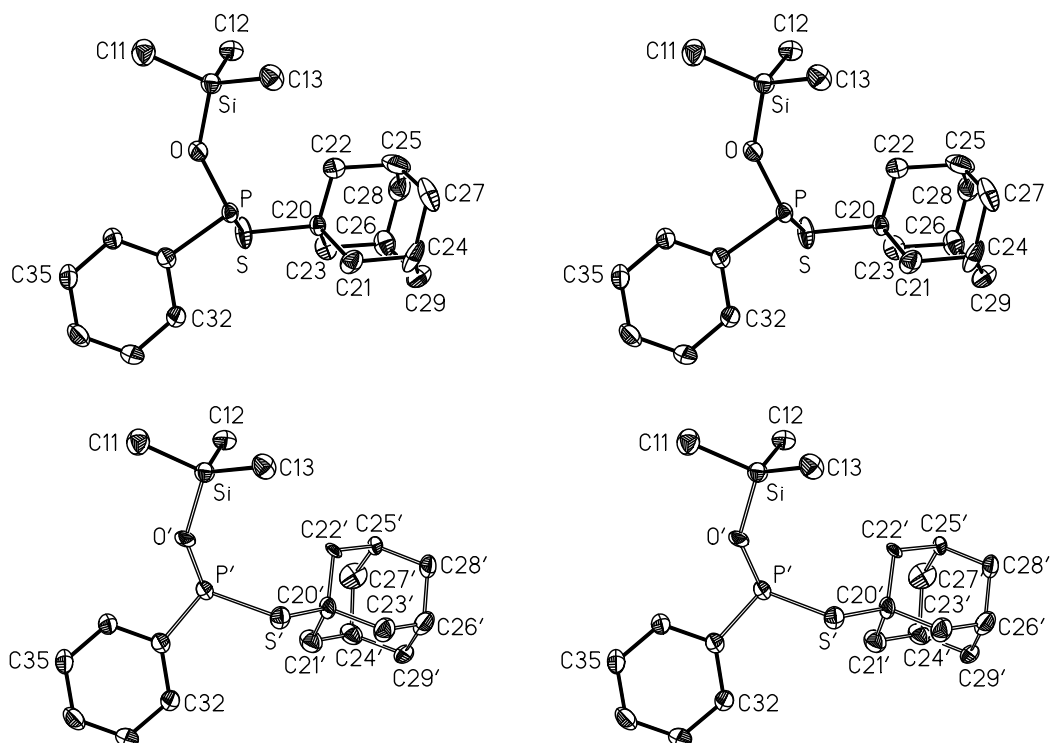


Abbildung 34 Stereoskopische Darstellung der beiden im Verhältnis 0,75 : 0,25 fehlgeordneten Molekülmodelle von Verbindung **IV**.

Die Kennzeichnung von Atomen aus der 1-Ad-S-P-Einheit des in der hier gezeigten Position (Koordinaten aus Tabelle 38 des Anhangs) schwächer vertretenen *R*-Isomers erfolgt durch ein Apostroph.

Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 37 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Diffraktometer	P2 ₁
Abtastmodus	Wyckoff
Abtastbreite und -geschwindigkeit	0,7°; 4 bis 29°min ⁻¹
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblose Kristalle; 0,1 x 0,1 x 0,2
Messbereich und -temperatur	2,4 ≤ Θ ≤ 26,0°; -100±3°C
Messbereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 11; -36 ≤ k ≤ 36; -1 ≤ l ≤ 11
Symmetrieunabhängige / beobachtete Reflexe ^{a)}	3938 / 3913
Messwerte mit [F _o > 4σ(F _o)]	2697
Zahl der verfeinerte Parameter/Restraints	373 / 163
Linearer Absorptionskoeffizient μ _{ber} ^{b)} (m ⁻¹)	303
Wichtungsschema	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0578P) ² + 2,27P] ⁻¹ mit P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
Konvergenz der Verfeinerung: alle Reflexe	R ₁ = 0,099; wR ₂ = 0,167
beob. Reflexe	R ₁ = 0,063; wR ₂ = 0,146; GooF = 1,087
Minimale / maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ ·e·m ⁻³)	-0,51 / 0,56

^{a)} Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

^{b)} Linearer Absorptionskoeffizient μ = λ σ_i / V_c [240].

Tabelle 38 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 34 zu entnehmen.

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P	3528(2)	1251(1)	3297(2)	31(1)	34(1)	36(1)	23(1)	4(1)	6(1)	4(1)
S	5895(2)	1388(1)	4345(2)	54(1)	32(1)	103(1)	28(1)	12(1)	6(1)	1(1)
O	3341(13)	674(2)	3591(10)	43(2)	57(5)	39(3)	39(3)	2(2)	20(3)	8(2)
Si	2925(1)	181(1)	2449(1)	39(1)	44(1)	37(1)	34(1)	1(1)	8(1)	2(1)
C11	1608(6)	-182(2)	3361(7)	59(1)	56(3)	68(3)	53(3)	-1(3)	14(2)	-14(3)
C12	4789(5)	-127(2)	2579(6)	47(1)	48(2)	41(2)	50(3)	-4(2)	7(2)	3(2)
C13	2017(6)	341(2)	279(6)	54(1)	56(3)	61(3)	42(2)	1(2)	6(2)	11(2)
C31	2946(4)	1470(1)	5142(4)	40(1)	45(2)	42(2)	37(2)	-4(2)	15(2)	-3(2)
C32	3042(6)	1967(2)	5403(5)	51(1)	73(3)	41(2)	43(2)	-5(2)	25(2)	-15(2)
C33	2401(6)	2175(2)	6578(5)	53(1)	72(3)	40(2)	49(2)	-12(2)	20(2)	-3(2)
C34	1641(6)	1899(2)	7484(6)	55(1)	65(3)	59(3)	48(2)	-9(2)	27(2)	13(2)
C35	1513(5)	1411(2)	7222(5)	52(1)	61(3)	56(3)	48(2)	8(2)	31(2)	1(2)
C36	2140(5)	1198(2)	6038(5)	43(1)	50(2)	40(2)	44(2)	3(2)	21(2)	4(2)
C20	6712(5)	1501(2)	2545(5)	33(1)	31(2)	40(3)	27(2)	5(2)	8(2)	5(2)
C21	5881(7)	1911(2)	1478(8)	54(2)	50(3)	46(3)	70(4)	16(3)	24(3)	12(3)
C22	6773(8)	1060(2)	1604(8)	53(2)	65(4)	44(3)	54(4)	-6(3)	20(4)	-10(3)
C23	8395(7)	1676(2)	3326(8)	53(2)	43(3)	68(4)	48(3)	-2(3)	9(3)	0(3)
C24	6698(8)	2009(3)	66(9)	69(2)	51(4)	70(4)	92(5)	57(4)	32(4)	21(3)
C25	7647(12)	1169(3)	198(13)	77(3)	107(6)	54(4)	67(5)	-28(4)	19(5)	1(4)
C26	9197(7)	1783(3)	1934(8)	58(2)	41(3)	76(4)	60(4)	-1(3)	20(3)	-5(3)
C27	6690(9)	1534(3)	-886(8)	76(2)	63(4)	130(6)	38(3)	-15(4)	20(3)	-8(4)
C28	9242(8)	1337(2)	1023(9)	66(2)	67(4)	66(4)	77(4)	16(3)	37(3)	10(3)
C29	8328(13)	2170(3)	823(15)	69(3)	86(6)	44(4)	83(6)	8(4)	32(5)	-6(4)
P'	4199(5)	1110(1)	4124(6)	41(1)	53(3)	41(2)	35(2)	-7(2)	20(2)	-5(2)
S'	3927(4)	1545(1)	2045(5)	44(1)	43(2)	46(2)	44(2)	10(2)	14(2)	10(2)
O'	2946(31)	675(5)	3568(27)	36(6)	36(12)	29(8)	49(10)	-9(6)	20(7)	8(5)
C20'	5862(10)	1540(4)	1575(11)	40(3)	36(6)	49(7)	44(7)	1(6)	24(6)	-7(6)
C21'	7097(12)	1756(5)	2966(13)	58(5)	56(9)	63(9)	60(9)	-13(7)	22(7)	-12(7)
C22'	6244(12)	1057(3)	1085(15)	37(5)	53(9)	35(7)	31(8)	-22(6)	25(7)	-21(6)
C23'	5693(13)	1876(4)	58(14)	58(5)	66(9)	52(8)	62(8)	16(7)	28(7)	16(7)
C24'	8677(13)	1772(5)	2474(17)	53(5)	53(9)	58(9)	46(8)	-15(8)	10(7)	-8(7)
C25'	7856(15)	1081(4)	593(20)	34(5)	30(7)	36(8)	46(9)	1(6)	30(7)	0(6)
C26'	7251(15)	1895(5)	-415(16)	58(5)	66(9)	47(8)	64(9)	20(7)	23(8)	2(7)
C27'	9037(13)	1253(5)	2062(18)	73(6)	58(9)	73(9)	81(10)	4(8)	2(8)	-4(7)
C28'	7650(16)	1410(5)	-855(15)	55(5)	73(9)	57(8)	44(7)	0(6)	31(7)	-22(7)
C29'	8506(20)	2091(5)	1005(24)	45(8)	47(10)	35(10)	58(11)	-4(8)	24(8)	-20(7)

Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}	Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}
H111	202(7)	-24(2)	444(8)	86(18)	H26	1026(1)	189(1)	242(1)	69
H112	135(6)	-47(2)	286(7)	77(17)	H271	563(1)	142(1)	-127(1)	91
H113	65(6)	-2(2)	334(6)	55(13)	H272	710(1)	159(1)	-184(1)	91
H121	552(7)	5(2)	223(7)	88(19)	H281	977(1)	109(1)	178(1)	80
H122	468(6)	-41(2)	212(7)	89(19)	H282	983(1)	139(1)	20(1)	80
H123	517(7)	-19(2)	360(8)	95(21)	H291	885(1)	224(1)	-4(2)	83
H131	110(6)	49(2)	23(6)	71(16)	H292	831(1)	246(1)	146(2)	83
H132	178(6)	7(2)	-48(6)	72(15)	H211'	720(1)	156(1)	396(1)	70
H133	269(6)	54(2)	-10(6)	61(15)	H212'	679(1)	208(1)	320(1)	70
H32	362(5)	213(2)	484(5)	54(13)	H221'	544(1)	95(1)	16(2)	44
H33	256(5)	249(2)	675(5)	44(11)	H222'	631(1)	83(1)	199(2)	44
H34	121(5)	203(1)	832(5)	48(11)	H231'	540(1)	220(1)	33(1)	69
H35	100(5)	122(2)	780(5)	53(12)	H232'	489(1)	176(1)	-86(1)	69
H36	205(6)	86(2)	587(6)	68(14)	H24'	950(1)	189(1)	339(2)	64
H211	591(1)	220(1)	214(1)	64	H25'	814(2)	76(1)	29(2)	40
H212	480(1)	183(1)	102(1)	64	H26'	715(2)	211(1)	-137(2)	69
H221	573(1)	95(1)	112(1)	64	H271'	1006(1)	124(1)	185(2)	88
H222	732(1)	81(1)	233(1)	64	H272'	904(1)	105(1)	300(2)	88
H231	897(1)	143(1)	405(1)	64	H281'	683(2)	129(1)	-176(2)	66
H232	837(1)	196(1)	398(1)	64	H282'	860(2)	142(1)	-123(2)	66
H24	614(1)	226(1)	-67(1)	83	H291'	823(2)	241(1)	128(2)	54
H25	771(1)	88(1)	-43(1)	92	H292'	948(2)	211(1)	69(2)	54

7.7. 2,4,6,8,10,12-Hexaoxo-2,4,6,8,10,12-hexaphenyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -hexaphosphacyclododecan

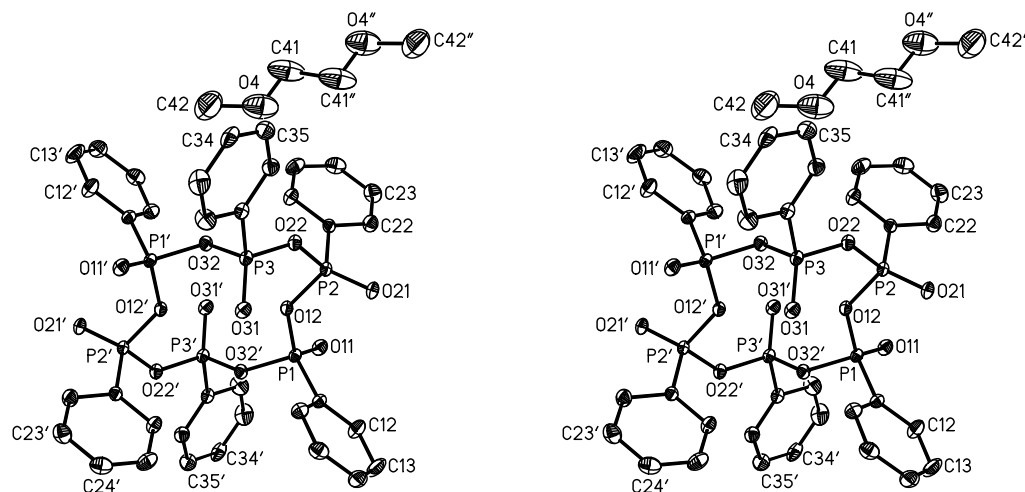


Abbildung 35 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells von Verbindung **V**. Die Auslenkungsellipsoide wurden auf 30% skaliert. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 39 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung des Kokristallisats **V** • DME.

Diffraktometer	P2 ₁
Abtastmodus ^{a)}	Wyckoff
Abtastbreite und -geschwindigkeit	0,7°; 4 bis 29 °min ⁻¹
Kristallgestalt und -abmessungen (mm)	farblose, flache Nadel; 0,6 x 0,2 x 0,03
Messbereich und -temperatur	1,9 ≤ Θ ≤ 27,0°; -100±3°C
Messbereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 11; -14 ≤ k ≤ 14; -15 ≤ l ≤ 15
symmetrieunabhängige / beobachtete Reflexe ^{b)}	4702 / 4699
Messwerte mit [F _o > 4 σ (F _o)]	3361
Zahl der verfeinerte Parameter / Restraints	348 / 0
linearer Absorptionskoeffizient μ_{ber} ^{c)} (m ⁻¹)	304
Wichtungsschema	w = [$\sigma^2(F_o^2) + (0,0552P)^2 + 2,78P$] ⁻¹ mit P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
Konvergenz der Verfeinerung: alle Reflexe	R ₁ = 0,095; wR ₂ = 0,162
beob. Reflexe	R ₁ = 0,061; wR ₂ = 0,137; GooF = 1,057
Minimale / maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ ·e·m ⁻³)	-0,57 / 0,72

^{a)} Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je 2 Messungen in einem Intervall von 298 Reflexen.

^{b)} Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

^{c)} Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = \lambda \sigma_i / V_c$ [240].

Tabelle 40 Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 35 zu entnehmen.

Atom	X/a·10 ⁴	Y/b·10 ⁴	Z/c·10 ⁴	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	-1108(1)	7471(1)	-1513(1)	21(1)	24(1)	18(1)	18(1)	5(1)	7(1)	3(1)
P2	46(1)	7980(1)	1011(1)	21(1)	25(1)	17(1)	21(1)	8(1)	9(1)	3(1)
P3	-394(1)	10722(1)	2298(1)	22(1)	25(1)	19(1)	20(1)	7(1)	10(1)	4(1)
O11	-290(3)	6418(3)	-2075(3)	32(1)	32(2)	24(1)	33(2)	6(1)	11(1)	7(1)
O12	-344(3)	8407(2)	-71(2)	24(1)	33(2)	19(1)	19(1)	8(1)	8(1)	3(1)
O21	-1155(3)	6889(3)	871(3)	28(1)	29(1)	23(1)	35(2)	14(1)	13(1)	1(1)
O22	181(3)	9395(2)	2164(2)	26(1)	34(2)	21(1)	21(1)	8(1)	10(1)	5(1)
O31	-1950(3)	10531(3)	1527(3)	30(1)	27(1)	27(1)	34(2)	10(1)	9(1)	6(1)
O32	1021(3)	11391(3)	1958(2)	25(1)	30(1)	26(1)	22(1)	14(1)	10(1)	4(1)
C11	-3171(4)	6963(4)	-1755(4)	26(1)	23(2)	25(2)	27(2)	11(2)	6(2)	1(2)
C12	-3914(6)	5643(5)	-2565(5)	42(1)	34(2)	28(2)	51(3)	9(2)	9(2)	0(2)
C13	-5545(6)	5236(5)	-2805(6)	54(1)	31(3)	40(3)	69(4)	14(3)	0(2)	-12(2)
C14	-6419(6)	6135(5)	-2254(5)	46(1)	26(2)	58(3)	58(3)	35(3)	7(2)	0(2)
C15	-5678(5)	7455(5)	-1458(4)	39(1)	31(2)	52(3)	42(3)	25(2)	14(2)	16(2)
C16	-4051(5)	7875(4)	-1189(4)	33(1)	31(2)	34(2)	30(2)	11(2)	9(2)	5(2)
C21	2013(5)	7747(4)	1172(3)	24(1)	28(2)	23(2)	20(2)	11(2)	7(2)	4(2)
C22	2253(5)	6452(4)	835(4)	35(1)	32(2)	30(2)	44(3)	16(2)	12(2)	9(2)
C23	3759(6)	6218(5)	897(5)	42(1)	39(3)	45(3)	53(3)	25(2)	19(2)	21(2)
C24	5029(6)	7267(5)	1293(4)	42(1)	27(2)	60(3)	43(3)	22(2)	15(2)	17(2)
C25	4816(6)	8554(5)	1640(4)	43(1)	30(2)	47(3)	40(3)	14(2)	10(2)	-5(2)
C26	3296(5)	8806(4)	1577(4)	32(1)	29(2)	27(2)	38(2)	11(2)	11(2)	2(2)
C31	-93(5)	11673(4)	3912(3)	25(1)	30(2)	23(2)	23(2)	9(2)	12(2)	4(2)
C32	-759(7)	12798(5)	4304(4)	45(1)	64(3)	40(3)	30(2)	10(2)	20(2)	23(2)
C33	-558(7)	13577(5)	5547(5)	52(1)	77(4)	38(3)	41(3)	9(2)	32(3)	22(3)
C34	279(6)	13251(4)	6390(4)	42(1)	61(3)	30(2)	21(2)	1(2)	16(2)	-10(2)
C35	932(6)	12154(5)	6003(4)	42(1)	57(3)	43(3)	24(2)	16(2)	10(2)	2(2)
C36	768(6)	11356(4)	4757(4)	34(1)	41(2)	30(2)	28(2)	10(2)	10(2)	7(2)
O4	4285(6)	11122(8)	4551(5)	109(2)	69(4)	170(6)	88(4)	58(4)	22(3)	28(4)
C41	5426(10)	10579(12)	4988(8)	104(4)	58(5)	197(12)	67(5)	66(7)	20(4)	35(6)
C42	4959(13)	12254(9)	4382(9)	122(3)	139(9)	89(6)	103(7)	29(6)	11(6)	-15(6)

Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}	Atom	X/a·10 ³	Y/b·10 ³	Z/c·10 ³	U _{eq}
H12	-330(5)	504(4)	-293(4)	26(11)	H32	-141(7)	1293(6)	370(6)	71(19)
H13	-606(8)	429(7)	-347(6)	79(20)	H33	-98(7)	1432(6)	580(6)	71(19)
H14	-754(6)	591(5)	-242(5)	49(14)	H34	43(7)	1378(6)	723(6)	59(16)
H15	-622(6)	813(5)	-109(5)	52(15)	H35	160(6)	1195(5)	661(5)	44(14)
H16	-353(5)	881(4)	-60(4)	21(10)	H36	124(6)	1067(5)	453(4)	38(13)
H22	135(7)	579(6)	48(5)	55(16)	H411	629(8)	1147(6)	563(6)	66(19)
H23	400(7)	543(6)	72(6)	68(19)	H412	616(9)	1026(8)	440(7)	98(25)
H24	607(7)	714(5)	142(5)	51(15)	H421	412(1)	1262(5)	411(7)	183
H25	560(6)	927(5)	189(4)	32(12)	H422	554(8)	1195(2)	378(5)	183
H26	317(4)	962(4)	181(3)	10(9)	H423	566(7)	1293(4)	515(2)	183

8. Literatur

- [1] K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. (C)* **1969** 2002
- [2] M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3970
- [3] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) 61
- [4] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 42
- [5] J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **543** (1986) 7
- [6] W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **576** (1989) 281
- [7] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 33
- [8] R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4447
- [9] R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2466
- [10] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462** (1980) 130
- [11] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463** (1980) 144
- [12] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **517** (1984) 89
- [13] G. Becker, J. Härer, G. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **520** (1985) 120
- [14] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, W. Schuhn, H. V. Wenzel, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556** (1988) 7
- [15] G. Maerkl, H. Olbrich, *Tetrahedron Lett.* **1968** 3813
- [16] Yu. G. Shermolovich, A. V. Solov'ev, N. P. Kolesnik, *J. Gen. Chem. USSR* **60** (1990) 1108
- [17] R.C. Weast (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53. Aufl., CRC Press, Cleveland Ohio 1973, S. F183
- [18] O. Dahl, *Acta Chem. Scand. B* **30** (1976) 799
- [19] K. Issleib, H. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 131
- [20] E. Lindner, C. Scheytt, *Z. Naturforsch.* **41b** (1986) 10
- [21] Yu. A. Veits, N. B. Karlstedt, A. V. Chuchuryukin, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **36** (2000) 760
- [22] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423** (1976) 242
- [23] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3151
- [24] R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1923
- [25] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 938
- [26] R. Appel, J. Hünenbein, F. Knoch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 63
- [27] R. Appel, J. Hünenbein, F. Knoch, S. Korte, U. Kündgen, W. Plauen, R. Zimmermann, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 19
- [28] R. Appel, B. Brück, F. Knoch, J. Hünenbein, *Phosphorus Sulfur* **27** (1986) 55
- [29] D. Fenske, E. Langer, M. Heymann, H. J. Becher, *Chem. Ber.* **109** (1976) 359

- [30] R. Appel, S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510** (1984) 123
- [31] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 47
- [32] A. S. Ionkin, B. A. Arbuzov, *Bull Acad. Sci USSR Div Chem. Sci.* **39** (1990) 1489
- [33] H. Oehme, E. Leißring, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1141
- [34] H. Oehme, E. Leißring, H. Meyer, *Z. Chem.* **21** (1981) 407
- [35] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *J. Gen. Chem. USSR* **52** (1982) 1707
- [36] L. Weber, S. Uthmann, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. Schoeller, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999** 2369
- [37] M. Fild, P. G. Jones, K. Ruhnau, *J. Fluorine Chem.* **54** (1991) 388
- [38] M. Flid, P. G. Jones, K. Ruhnau, C. Thöne, *Z. Naturforsch.* **49b** (1994) 1361
- [39] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 936
- [40] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Letters* **21** (1980) 2497
- [41] R. Appel, M. Halstenberg, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2371
- [42] R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1873
- [43] R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* **91** (1979) 497
- [44] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner, J. von Seyer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 935
- [45] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1617
- [46] H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei, U. Niederreuther, *Chem. Ber.* **104** (1971) 993
- [47] G. Effinger, W. Hiller, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **42b** (1987) 10
- [48] J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 1681
- [49] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **105** (1993), 257
- [50] C. v. Hänisch, D. Fenske, M. Kattanek, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2900
- [51] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* **97** (1985) 523
- [52] M. Heberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Naturforsch.* **54b** (1999) 63
- [53] J. Eisenmann, D. Fenske, F. Hezel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1095
- [54] J. Escudie, C. Couret, M. Lazraq, B. Garrigues, *Synth. React. Met.-Org. Chem.* **1987** 379
- [55] J. Satge, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Andrianarison, *Phosphorus Sulfur* **27** (1986) 65
- [56] R. Appel, D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, C. Porz, H. Westermann, *Z. Naturforsch.* **46b** (1991) 865
- [57] G. Jochem, K. Karaghiosoff, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur Silicon* **94** (1994) 389
- [58] G. Jochem, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 931
- [59] J. Hahn, A. Hopp, A. Borkowsky, *Phosphorus Sulfur Silicon* **64** (1992) 129

- [60] G. W. Parshall, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6273
- [61] A. J. Leffler, E. G. Teach, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2710
- [62] H. Nöth, W. Schräge, *Chem. Ber.* **98** (1965) 352
- [63] R. Ewalds, E. B. Eggeling, A. C. Hewat, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 1496
- [64] J. C. Anderson, R. J. Cubbon, J. D. Harling, *Tetrahedron: Asymmetry* **10** (1999) 2829
- [65] J. C. Anderson, R. J. Cubbon, J. D. Harling, *Tetrahedron: Asymmetry* **12** (2001) 923
- [66] J. Uziel, C. Darcel, D. Moulin, C. Bauduin, S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry* **12** (2001) 1441
- [67] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld [Hrsgg.], *NMR Basic Principles and Progress Grundlagen und Fortschritte Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14, Springer Verlag Berlin (1978) 87
- [68] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin 1988, S. 344
- [69] S. Háp, L. Szarvas, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001** 2763
- [70] H. Jänsch, S. Kannenberg, G. Boche, *Eur. J. Org. Chem.* **2001** 2923
- [71] G. Keglevich, M. Fekete, T. Chuluunbaatar, A. Dobò, V. Harmat, L. Töke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000** 4451
- [72] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, J. Manners, *Angew. Chem.* **111** (1999) 3540
- [73] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld [Hrsgg.], *NMR Basic Principles and Progress Grundlagen und Fortschritte Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14, Springer Verlag Berlin (1978) 372
- [74] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld [Hrsgg.], *NMR Basic Principles and Progress Grundlagen und Fortschritte Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14, Springer Verlag Berlin (1978) 361
- [75] T. Hahn [Hrsg.], *International Tables of Crystallography, Bd. A, Space-Group Symmetry*, 2. Aufl., Reidel, Dordrecht (1984)
- [76] G. M. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL Plus Rel. 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin (USA) 1989
- [77] A. I. Kitaigorodskii, *Organical Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, 1. Aufl., New York 1961
- [78] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin 1988, S. 278
- [79] R. S. Ingold, Sir C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413
- [80] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 6669
- [81] J. C. Huffman, W. A. Skupinski, K. G. Caulton, *Cryst. Struct. Commun.* **11** (1982) 1435
- [82] T. Imamoto, H. Tsuruta, Y. Wada, H. Masuda, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 8271
- [83] D. Enders, T. Berg, G. Raabe, J. Runsink, *Helvetica Chimica Acta* **79** (1996) 118

- [84] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1381
- [85] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1941
- [86] R. Bayersdörfer, B. Ganter, U. Englert, W. Keim, D. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **552** (1998) 187
- [87] H. Dorn, C. A. Jaska, R. A. Singh, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2000** 1041
- [88] T. Imamoto, T. Yoshizawa, K. Hirose, Y. Wada, H. Masuda, K. Yamaguchi, H. Seki, *Heteroatom Chemistry* **6** (1995) 99
- [89] Cambridge Structural Database Version 5.18; Fa. CCDC, Cambridge
- [90] M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3962
- [91] H. Schumann, R. Fischer, *J. Organometallic Chemistry* **88** (1975) C13
- [92] V. N. kulakova, Yu. M. Zinov'ev, L. Z. Soborovskii, *J. Gen. Chem. USSR* **29** (1959) 3916
- [93] O. J. Scherer, R. Mergner, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) C64
- [94] C. Couret, J. Escudie, B. Saint-Roche, J. D. Andriamizaka, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **224** (1982) 247
- [95] K. Mislow *Trans. New York Acad. Sci.*, **35** (1973) 227
- [96] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4758
- [97] A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem.* **82** (1970) 453
- [98] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 123
- [99] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973) 184
- [100] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 128
- [101] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **43** (1988) 952
- [102] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 954
- [103] R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Acta Cryst. B* **38** (1982) 115
- [104] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **40** (1984) 1879
- [105] T. H. Newman, J. C. Calabrese, R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 211
- [106] F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 65
- [107] N. D. Gomelya und N. G. Feshchenko, *J. Gen. Chem. USSR* **61** (1991) 2338
- [108] C. Roussel, C. Popescu, L. Fabre, *Carbohydrate Research* **282** (1996) 307
- [109] G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, *Phosphorus Sulfur Silicon* **42** (1989) 37
- [110] J. Omelanczuk, M. Mikotajczyk, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2493
- [111] Y. A. Drozdova, A. R. Burilov, M. A. Pudovik, R. M. Gainullin, A. V. Il'Yasov, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 506

- [112] G. Baccolini, C. A. Mosticchio, E. Mezzina, C. Rizzoli, P. Sgarabotto, *Heteroatom Chemistry* **4** (1993) 319
- [113] H. Zimmermann, M. Gomm, J. Ellermann, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **43** (1987) 2410
- [114] C. Lensch, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984** 723
- [115] C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, V. Lomeli, B. G. McBurnett, *Chem. Commun.* **1998** 243
- [116] G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, E. Foresti, *J. Chem Soc, Chem. Commun.* **1988** 304
- [117] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams, *Acta Cryst.* **8** (1955) 329
- [118] K. Hasebe, T. Asahi, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **45** (1987) 2023
- [119] H. Stetter, M. Krause, W.-D. Last, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3357 f
- [120] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 333
- [121] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, S. 341
- [122] R. Minkwitz, U. Lohmann, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 889
- [123] S. V. Sereda, R. Yu. Garlyauskaite, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Strukt. Khim.* **35** (1994) 161
- [124] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **129** (1996) 1579
- [125] O. V. Starovskii, Yu. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **5** (1964) 231
- [126] R. Y. Ning, P. B. Madan, J. F. Blount, J. F. Fryer, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3406
- [127] V. I. Namestnikov, L. A. Tamm, Yu. G. Trishin, N. V. Chistokletov, *J. Gen. Chem. USSR* **57** (1987) 1077
- [128] M. de F. Ferandez, C. P. Vlaar, H. Fan, Y.-H. Liu, F. R. Fronczek, R. P. Hammer, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 7390
- [129] F. Zurmühlen, M. Regitz, *New Journal of Chemistry* **13** (1989) 335
- [130] A. R. Burilov, D. V. Cherepashkin, M. A. Pudovik, *Russ. J. Gen. Chem.* **64** (1994) 1573
- [131] S. D. Pastor, J. D. Spivack, L. P. Steinhuebel, *Phosphorus Sulfur* **31** (1987) 71
- [132] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Cryst. B* **35** (1979) 2093
- [133] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, J. M. Freeman, *J. Mol. Structure* **5** (1970) 417
- [134] A. Mack, U. Bergstrasser, M. Regitz, *Synthesis* **1999** 639
- [135] J. Hans, R. O. Day, L. Howe, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1279
- [136] S. Kim, M. P. Johnson, D. M. Roundhill, *Inorg Chem.* **29** (1990) 3896
- [137] K. Toyota, K. Shimura, H. Takahashi, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1994** 1927
- [138] A. Schmidpeter, S. Plank, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **50b** (1995) 1543
- [139] T. Gebauer, G. Frenzen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **48b** (1995) 1661

- [140] H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *Polyhedron* **11** (1992) 1281
- [141] M. Julino, U. Bergstrasser, M. Regitz, *Synthesis* **1996** 87
- [142] J. Pinkas, D. Chakraborty, Y. Yang, R. Murugavel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Organometallics* **18** (1999) 523
- [143] M. R. Mason, A. M. Perkins, R. M. Matthews, J. D. Fisher, M. S. Mashuta, A. Vij, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 3734
- [144] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3917
- [145] M. R. Mason, R. M. Matthew, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 5756
- [146] G. Jochem, A. Schmidpeter, F. Kulzer, S. Dick, *Chem. Ber.* **128** (1995) 1015
- [147] *Houben-Weyl: Methoden der anorganischen Chemie*, Bd. 12/1, Thieme, Stuttgart 1963 S. 383
- [148] N. Weferling, M. Sicken, S. Hoerlod, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **177** (2002) 1757
- [149] K. A. Andrianov, T. V. Vasil'eva, E. S. Fominykh, *J. Gen. Chem USSR* **42** (1972) 840
- [150] C. J. Salomon, E. Breuer, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 6759
- [151] M Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **97** (1981) 71
- [152] M. Meisel, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme Verlag, Stuttgart 1990, pp. 415 - 422
- [153] H. Heydt, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme Verlag, Stuttgart 1990, pp. 375 - 391
- [154] E. Niecke, D. Gudat, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme Verlag, Stuttgart 1990, pp. 405 - 410
- [155] S. Bracher, J. I. G. Cadogan, I. Gosney, S. Yaslak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983** 857
- [156] L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Org. Chem.* **21** (1956) 238
- [157] J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski, S. Yaslak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983** 1408
- [158] B. Kramer, E. Niecke, M. Nieger, R. W. Reed, *Chem. Commun.* **1996** 513
- [159] M. Larbig, M. Nieger, V. von der Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem.* **107** (1995) 505
- [160] M. Binnewies, M. Lakenbrink, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497** (1983) 7
- [161] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507** (1983) 77
- [162] R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, M. Lakenbrink, S. Schnuck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3596
- [163] R. Menye-Biyogo, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, P. Riviere, *Angew. Chem.* **115** (2003) 5768
- [164] A. T. Termaten, T. Nijbaker, M. Schakel, M. Lutz, A.L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 2200

- [165] O. J. Scherer, R. Walter, P. Bell, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1885
- [166] J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5885
- [167] J. Navech, J. P. Majoral, A. Meriem, R. Kraemer, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 27
- [168] J. Navech, M. Revel, R. Kraemer, *Phosphorus Sulfur* **21** (1984) 105
- [169] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984** 317
- [170] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1008
- [171] H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* **98** (1986) 91
- [172] Privatmitteilung von Prof Dr. D. Gudat im Rahmen des Mitarbeiterseminars
- [173] A. Michaelis, F. Rothe, *Ber. Deutsch. chem. Ges.* **25** (1892) 1748
- [174] E. Cherbuliez, Br. Baehler, F. Hunkeler, J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* **44** (1961) 1812
- [175] A. N. Pudovik, V. N. Nazmutdinova, L. P. Chirkova, R. Z. Musin, *J. Gen. Chem. USSR* **62** (1992) 221
- [176] A. N. Pudovik, V. N. Nazmutdinova, L. P. Chirkova, Yu. Ya. Efremov, R. Z. Musin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. chem. Sci.* **38** (1989) 196
- [177] D. Chrich, M. Smith, *Org. Lett.* **2** (2000) 4067
- [178] D. N. Harpp, B. T. Friedlander, C. Larsen, K. Steliou, A. Stockton, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 3481
- [179] F. A. Davies, S. Q. A. Rizvi, R. Ardecky, D. J. Gosciniak, A. J. Friedman, S. G. Yocklovich, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1650
- [180] R. S. Glass, *J. Organomet. Chem.* **61** (1973) 83
- [181] K. Diemert, W. Kuchen, W. Poll, F. Sandt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998** 361
- [182] T. V. Gryaznova, V. F. Mironov, M. G. Khanipova, I. V. Konovalova, A. M. Kibardin, A. N. Pudovik, *Russ. J. Gen. Chem.* **64** (1994) 1546
- [183] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin 1988, S. 82
- [184] D. G. Gilheany in F. R. Hartley (ed.): *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Volume 2*, John Wiley & Sons, New York 1992, Kapitel 1, p. 1
- [185] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3799
- [186] G. Bandoli, G. Bartolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Panattoni, *J. Chem. Soc. A* **1970** 2778
- [187] A. I. Gusev, N. G. Bokii, N. N. Afonia, T. V. Timofeeva, A. E. Kalinin, Yu. T. Struchkov *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)* **14** (1973) 115
- [188] G. Ruban, V. Zabel, *Cryst. Struct. Commun.* **5** (1976) 671
- [189] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6964
- [190] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. C, Cryst. Struct. Commun.* **43** (1987) 1233
- [191] K. A. Al-Farhan, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **22** (1992) 687
- [192] L. R. Falvello, M. Tomas, T. Soler, Private Communication to Cambridge Crystallographic Data File

- [193] J. A. Thomas, T. A. Hamor, *Acta Crystallogr. C, Cryst. Struct. Commun.* **49** (1993) 355
- [194] N. M. Zaripov, V. A. Naumov, L. L. Tuzova, *Proc. Acad. Sci. USSR* **218** (1974) 972
- [195] H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **28a** (1973) 1140
- [196] U. Schülke, R. Kayser, *Z. anorg. allg. Chem.* **531** (1985) 167
- [197] A. Boullé, *Comptes rendus* **202** (1936) 1788
- [198] A. Boullé, *Comptes rendus* **206** (1938) 517
- [199] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 760
- [200] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 742
- [201] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 660
- [202] D. H. W. Rankin, H. E. Robertson, R. Seip, H. Schmidbaur, G. Blaschke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1985** 827
- [203] T. J. R. Weakley, *Acta Cryst. B* **32** (1976) 2889
- [204] A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *J. Mol. Struct.* **609** (2002) 97
- [205] M. C. Aragoni, M. Arca, A. J. Blake, V. Lippolis, M. Schroder, C. Wilson, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **58** (2002) o260
- [206] P. Delange, J.-C. Mulatier, B. Tinant, J.-P. Declercq, J.-P. Dutasta, *Eur. J. Org. Chem.* **2001** 3695
- [207] J. Donohue, N. Mandel, *J. Cryst. Mol. Struct.* **11** (1981) 189
- [208] K. Peveling, M. Schürmann, R. Ludwig, K. Jurkschat, *Organometallics* **20** (2001) 4654
- [209] M. Nieger, E. Niecke, R. Serwas, Private Communication to Cambridge Crystallographic Data File
- [210] O. I. Guzyr, R. Siefken, D. Chakraborty, H. W. Roesky, M. Teichert, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1680
- [211] J. Lipkowiski, V. I. Kalchenko, K. Suwinska, Y. A. Simonov, A. A. Dvorkin, I. F. Tsymbal, L. I. Atamas, L. N. Markovsky, T. I. Malinowskii, *Supramol. Chem.* **7** (1996) 229
- [212] E. H. Soumhi, T. Jouini, *Acta Crystallogr. C* **52** (1996) 2802
- [213] M. Charfi, A. Jouini, M. Pierrot, *Acta Crystallogr. C* **54** (1998) IUC9800041
- [214] H. Marouani, M. Rzaigui, M. Bagieu-Beucher, *Acta Crystallogr. C* **56** (2000) 356
- [215] M. Charfi, A. Jouini, *Acta Crystallogr. C* **52** (1996) 2250
- [216] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Crystallogr. C* **46** (1990) 2236
- [217] L. Khedhiri, C. B. Nasr, M. Rzaigui, F. Lefebvre, *Helv. Chim. Acta*, **86** (2003) 2662
- [218] M. O. Abdellahi, F. B. Amor, A. Driss, T. Jouini, *Acta Crystallogr. C* **54** (1998) 813
- [219] A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Crystallogr. C* **45** (1989) 1884

- [220] A. Gharbi, A. Jouini, *Acta Crystallogr. C* **52** (1996) 1342
- [221] K. Larafa, A. Mahjoub, M. Rzaigui, A. Durif, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34** (1997) 481
- [222] A. Gharbi, A. Jouini, A. Durif, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 42
- [223] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **46** (1990) 965
- [224] H. Marouani, M. Rzaigui, M. Bagieu-Beucher, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35** (1998) 459
- [225] H. Marouani, M. Rzaigui, *Solid State Sciences* **1** (1999) 395
- [226] E. H. Soumhi, T. Jouini, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **52** (1996) 434
- [227] M. Charfi, A. Jouini, *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 9
- [228] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Cryst. C, Cryst. Struct. Comm.* **47** (1991) 1579
- [229] S. Abid, M. Rzaigui, M. Bagieu-Beucher, *J. Chem. Cryst.* **29** (1999) 891
- [230] X. Sun, E. H. Wong, M. M. Turnbull, B. E. Waltermire, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1994** 237
- [231] X. Sun, E. H. Wong, M. M. Turnbull, A. L. Rheingold, B. E. Waltermire, R. L. Ostrander, *Organometallics.* **14** (1995) 83
- [232] M. Schütze, *Angew. Chem.* **70** (1958) 697
- [233] D. Perrin, W. Amarego, R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals, 2nd ed.*, Pergamon Press Oxford, New York 1980
- [234] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart (1987) 188
- [235] Bruker AXS, SHELXTL Version 5.1 (für MS Windows NT/ Windows 2000), Bruker Software AG Rheinstetten
- [236] R. C. Taylor, R. Kolodny, D. B. Walters, *Synth. Inorg. Chem. Met. Org. Chem.* **3** (1973) 175
- [237] Frederick Kurzer, *Organic Synthesis IV* (1972) 937
- [238] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24** (1968) 321
- [239] R. F Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175
- [240] J.A. Ibers, W.C. Hamilton [Hrsgg.], *International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. 4*, Kynoch Press, Birmingham (UK) (1974), 74

Die vorliegende Dissertation entstand unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Becker in der Zeit von April 1995 bis Juli 2003 am Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart. Ich danke für die Erlaubnis zur Benutzung der Institutseinrichtungen, wodurch die Anfertigung dieser Arbeit erst ermöglicht wurde.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Becker für die Themenstellung und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. R. Ruf für das Korrekturlesen und Herrn Dr. S. Horner für die Durchsicht des englischsprachigen Teils der Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt ferner:

Herrn Dr. R. Ruf und Herrn Dr. H. Kraft für die vielen außerordentlich wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. R. Ruf, Dr. K.W. Klinkhammer und Herrn Dr. K. Hübler für die hilfreiche Unterstützung bei der Auswertung der Diffraktometerdatensätzen,

Herrn Dr. W. Schwarz und Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer für die Sammlung von Diffraktometerdatensätzen,

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

Frau B. Förtsch für die Durchführung der Elementaranalysen,

sowie allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme, die bereitwillige Unterstützung und anregenden Diskussionen,

außerdem allen, nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Institutes.

Abschließend möchte ich noch meinen Eltern für ihr Verständnis und ihre Rücksicht während meines Studiums danken.