

Zur Reaktivität *N*-heterozyklischer Phosphanylradikale und sekundärer *N*-heterozyklischer Phosphane

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Oliver Puntigam

Stuttgart, Sillenbuch

Hauptberichter:	Prof. Dr. Dietrich Gudat
Mitberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Tag der mündlichen Prüfung:	19.01.2018

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
2018

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von 2011 bis 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis unter Leitung von Prof. Dr. Dietrich Gudat durchgeführt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation

Zur Reaktivität *N*-heterozyklischer Phosphanylradikale und sekundärer *N*-heterozyklischer Phosphane

selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und mich ausschließlich der angegebenen Quellen und Hilfsmittel bedient habe. Die aus anderen Quellen verwendeten Inhalte und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Danksagung

An erster Stelle gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Dietrich Gudat ein herzliches Dankeschön. Vielen Dank für die Freiheit bei der Bearbeitung des höchstinteressanten Forschungsthemas während der vergangenen Jahre, für ständiges Interesse an der vorliegenden Arbeit und Unterstützung durch Rat und Tat in Form zahlreicher NMR-Messungen und quantenchemischer Rechnungen.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Vielen Dank Dr. Wolfgang Frey und Dr. Martin Nieger für die Messung und Berechnung zahlreicher Einkristalle und die Geduld am Mikroskop. Ihr seid Meister Eures Faches! Doch was wären HKL-Files ohne die Lösung und Berechnung der Molekülstrukturen. Hierfür danke ich Johannes Bender und Dr. Daniela Förster herzlich.

László Könczöl und Prof. Dr. László Nyulászi danke ich für die quantenchemischen Berechnungen, ohne die sich ein tieferes Verständnis ablaufender Reaktionsmechanismen wesentlich schwieriger gestaltet hätte.

Dr. Fabian Ehret, Dr. Sebastian Plebst und Vasileios Filippou danke ich für die intensive und fruchtbare Zusammenarbeit während der Aufnahme der vielen ESR-Spektren. Ich danke Katharina Török, Barbara Förtsch und Benjamin Rau für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren und Elementaranalysen. Ebenso danke ich Frau Kathrin Wohlbold und Herrn Joachim Trinkner für die Aufnahme von Massenspektren.

Ich danke allen meinen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, Gernot Bauer, Johannes Bender, Markus Blum, Daniel Brodbeck, Michael Gediga, Christoph Feil, Daniela Förster, Imre Hajdok, Julie Lienhardt, Manuel Kaaz, Mario

Cicac-Hudi, Georgios Mourgias, Jan Nickolaus, Anke Niethammer, Simon Schlindwein, Dirk Schmid, Paula Schramm, Nicholas Shore, Birgit Stadelmann, Stefan Weller und meinen Forschungspraktikanten Markus Blum und Stefan Sutter für ein tolles Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit. Vielen Dank für die unzähligen, fruchtbaren Diskussionen, die nicht selten auch außerhalb der Kernarbeitszeiten bei Genuss kohlenensäurearmer Erfrischungsgetränke stattfanden.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinen Laborkollegen aus dem dritten Stock, Jan Nickolaus, Imre Hajdok, Daniela Förster, Markus Blum und Christoph Feil. Phosphane duften nach Rosen! Verzeiht mir, aber ich war nur um Eure freie Platzwahl im Zug besorgt.

"Lächeln ist die eleganteste Art, seinen Gegnern die Zähne zu zeigen"

Werner Finck

Inhalt

Publikationen	10
Zusammenfassung der Arbeit / Abstract.....	13
1. Einleitung	23
1.1 Dehydrokupplungsreaktionen	34
1.2 Zielsetzung.....	40
2. Synthese, Struktur und Reaktivität von N-heterozyklischen Diaminohalogenphosphanen	43
2.1 Synthese N-heterozyklischer Diaminochlorphospane	47
2.2 Strukturanalytische Untersuchungen von Diaminohalogenphosphanen	50
2.3 Hydrolyse von PX-Bindungen in Diaminohalogenphosphanen	57
3. Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität symmetrischer Tetraaminodiphosphane	60
3.1 Untersuchungen zur Synthese symmetrischer Tetraaminodiphosphane	62
3.2 Spektroskopische und strukturanalytische Untersuchungen symmetrischer Tetraaminodiphosphane	66
3.3 ESR-spektroskopische Untersuchung zur homolytischen PP-Bindungsspaltung in symmetrischen Tetraaminodiphosphanen.....	73
3.3.1 Qualitative Auswertung ESR-spektroskopischer Daten	76
3.3.2 Quantitative Auswertung ESR-spektroskopischer Daten	81
3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von N-heterozyklischen, symmetrischen Tetraaminodiphosphanen	88
4. Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität sekundärer Phosphane	96
4.1 Synthese sekundärer Phosphane	103
4.2 Charakterisierung und Struktur sekundärer Phosphane	109
4.3 Untersuchung zur katalytischen Entwicklung von H ₂	113
5. Experimenteller Teil	129
5.1 Arbeitsbedingungen	129
5.2 Analytik	129
5.3 Synthese und Charakterisierung der im Rahmen der Untersuchungen hergestellten Verbindungen	132
5.3.1 Herstellung literaturbekannter Verbindungen.....	132
5.3.2 Syntheseweg und Charakterisierung hergestellter Verbindungen	134
Anhang	162
Literaturverzeichnis	187
Lebenslauf.....	199

Abkürzungsverzeichnis

δ (NMR)	chemische Verschiebung
ν	Wellenzahl
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
br (NMR)	Breit
d	Dublett
°	Grad
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie-Methoden
Dipp	Diisopropylphenyl
DMP	Dimethylphenyl
Et	Ethyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
J	skalare Kopplungskonstante in der Kernresonanzspektroskopie [Hz]
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m-	meta- (Position)
m (NMR)	Multiplett
MAS	Magic Angle Spinning
M-Effekt	Mesomerer Effekt
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektroskopie
NHP	<i>N</i> -heterozyklisches Phosphenium

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o-	ortho- (Position)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
p-	para (Position)
q (NMR)	Quartett
R	Rest / Substituentengruppe
RT	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett
THF	Tetrahydrofuran
t (NMR)	Triplett
Tab.	Tabelle
TON	Turnover number
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolett

Publikationen

O. Puntigam, I. Hajdók, M. Nieger, M. Niemeyer, S. Strobel, D. Gudat, Strukturanalytische Untersuchungen P-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC)*, **2011**, 517-523. DOI: 10.1002/zaac.201200542

O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, "On the Rational Synthesis and Mutual Conversion of Bis-N-Heterocyclic Diphosphanes and Secondary N-Heterocyclic Phosphanes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 2041-2050. DOI: 10.1002/ejic.201201471

O. Puntigam, L. Könczöl, L. Nyulászi, D. Gudat, "Specific Photochemical Dehydrocoupling of N-Heterocyclic Phosphanes and Their Use in the Photocatalytic Generation of Dihydrogen", *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54 (39), 11567-11571. DOI: 10.1002/ange.201504504

O. Puntigam, L. Könczöl, L. Nyulászi, D. Gudat, "Spezifische photochemische Dehydrokupplung N-heterocyclischer Phosphane und ihre Anwendung in der photokatalytischen Erzeugung von H₂", *Angewandte Chemie*, **2015**, 127 (39), 11730-11734. DOI: 10.1002/ange.201504504

M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, J. Bender, M. Nieger and D. Gudat, "On the energetics of P-P bond dissociation of sterically strained tetraamino-diphosphanes", *Dalton Transactions*, **2016**, (45), 1987-1997. DOI: 10.1039/C5DT02854J

D. Herrmannsdörfer, M. Kaaz, O. Puntigam, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, "The Reaction between Diazadienes and Element Tribromides EBr₃ (E = P, B)" Revisited: Metal-Free Synthesis of Halogenated N-Heterocyclic Phosphanes and Boranes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, (29), 4819-4828. DOI: 10.1002/ejic.201500834

Beiträge durch IR-spektroskopische Messungen in:

S. Zhang, F. Hintze, W. Schnick, R. Niewa, "Intermediates in Ammonothermal GaN Crystal Growth under Ammonoacidic Conditions", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 5387-5399, DOI: 10.1002/ejic.201300958

M. Widenmeyer, T. C. Hansen, E. Meissner, R. Niewa, "Formation and Decomposition of Iron Nitrides Observed by in situ Powder Neutron Diffraction and Thermal Analysis", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC)*, **2014**, 1265-1274. DOI: 10.1002/zaac.201300676

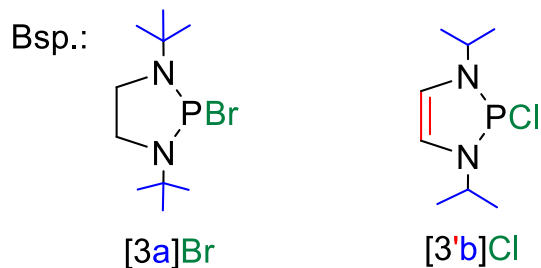
Kurzbenennung der Verbindungen:

System: [Zahl('/[]),Buchstabe]

Zahl : Verbindungsklasse

(' oder []): ' notiert ungesättigte CC-Bindung im fünfgliedrigen Heterozyklus;

[] (keine Markierung) beschreibt Fünfring mit abgesättigter CC-Bindung im Rückgrat



Buchstabe: N-Alkyl/N-Aryl-Substituent

außerhalb der eckigen Klammern: P-Substitutionsmuster

Bezeichnung der N-Aryl/Alkylsubstituenten:

[a] = tert-Butyl (*t*Bu)

[b] = iso-Propyl (*i*Pr)

[c] = Cyclohexyl (Cy)

[d] = 2,6-Dimethylphenyl (Dmp)

[e] = 2-Methylphenyl (*o*-Tol)

[f] = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes)

[g] = 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp)

[h] = *ortho*-tert-Butylphenyl (*o*-*t*BuC₆H₄)

[i] = Phenyl (Ph)

[j] = Methyl (Me)

[k] = H (H)

[l] = 4-Tolyl (*p*-Tol)

[m] = n-Butyl (*n*Bu)

[n] = Anisyl (An)

Zusammenfassung der Arbeit

Durch strukturanalytische Untersuchungen vieler Vertreter gesättigter, N-heterozyklischer Diaminohalogenphosphane **[3]Cl** und einiger verwandter, CC-ungesättigter Vertreter (**[3Cl']Cl**, **[3']Br**) konnten neue Informationen zur P-Halogen-Bindungssituation gewonnen und **[3]Cl** mit verschiedensten Substitutionsmustern im präparativen Maßstab für Derivatisierungen zugänglich gemacht werden. Im Vergleich zu CC-ungesättigten 1,3,2-Diazaphospholenen **[3']Cl** weisen die Molekülstrukturen der N-heterozyklischen 1,3,2-Diazaphospholidine **[3]Cl** zwar etwas kürzere, insgesamt jedoch ungewöhnlich lange exozyklische P-Cl-Bindungen auf. Strukturkorrelationen zwischen exozyklischen P-Halogen- und endozyklischen PN-Abständen legen nahe, dass $n(\text{N})/\sigma^*(\text{P-X})$ -Hyperkonjugation in den Verbindungen **[3,3']Cl** wesentlich zur beobachteten PCI-Bindungsaufweitung beiträgt.

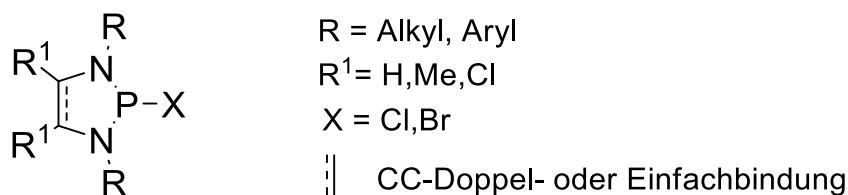
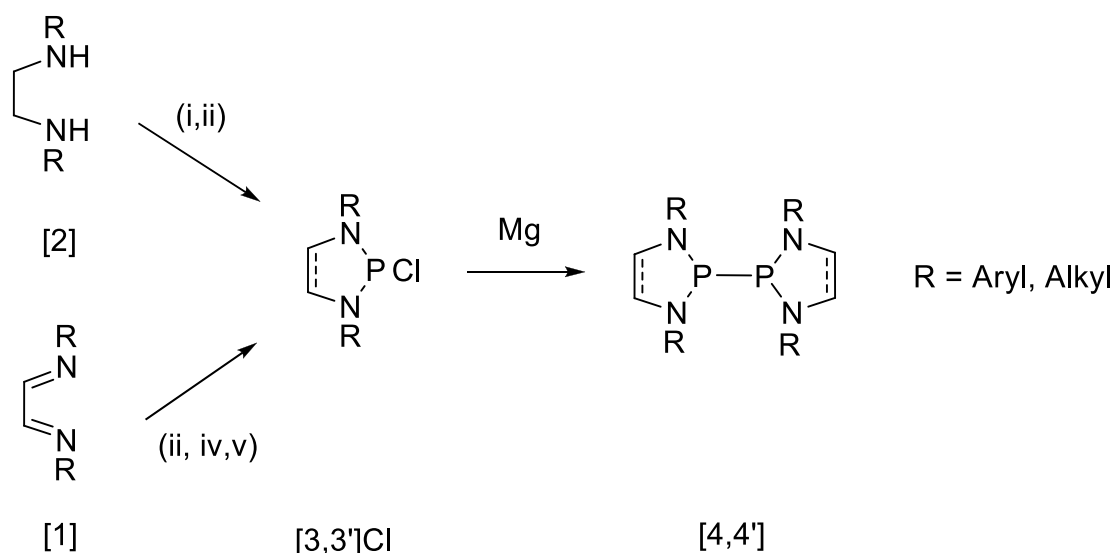


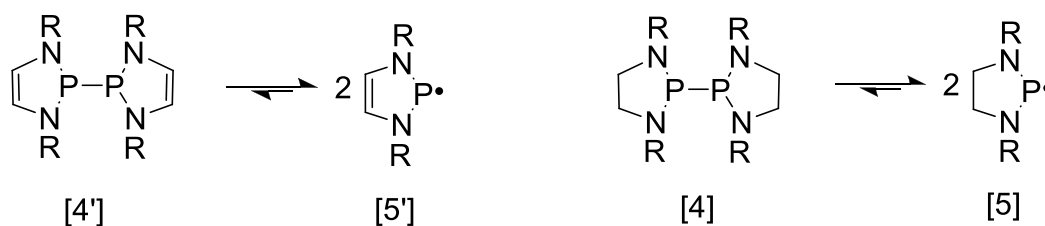
Abbildung 1: Darstellung des Basismotivs von 5-gliedrigen, N-heterozyklischen Diaminohalogenphosphanen mit verschiedenen Substitutionsmustern **[3,3',3Cl',3Br',3Me']Cl**

Die Diaminohalogenphosphane **[3,3']Cl** sind Schlüsselverbindungen zur Darstellung N-heterozyklischer Tetraaminodiphosphane **[4,4']** (Schema 1). Deren Darstellung konnte, aufbauend auf Erkenntnissen aus den Voruntersuchungen zur Synthese und Natur von **[3]Cl**, durch die Entwicklung einer zeiteffizienten Eintopfsyntheseroute, welche **[4,4']** in sehr guter Ausbeute selektiv liefert, entschieden verbessert werden. Die Entstehung von Nebenprodukten durch Hydrolyse, bedingt durch eine aufwändige, intermediäre Aufarbeitung der bislang gängigen, mehrstufigen Synthesestrategie für **[4,4']**, kann durch eine solche Reaktionsführung weitestgehend vermieden werden.



Schema 1: Eintopfsynthese von Tetraamindiphosphanen [4,4']; **(i)** THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ÄQ PCl_3 , 2.5 ÄQ Et_3N ; **(ii)** 1.5 ÄQ Mg, kat. I_2 , Raumtemperatur. **(iii)** THF, $-78 - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ÄQ Li, 2 ÄQ Et_3NHCl ; **(iv)** $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ÄQ PCl_3 ; **(v)** $\text{Et}_3\text{NHCl/Mg}$.

Nach Erschließung dieses einfacheren synthetischen Zugangs war die Darstellung mehrerer Vertreter von [4] und deren Untersuchung durch spektroskopische und strukturanalytische Verfahren möglich. Ein Vergleich der PP-Bindungsängen von [4] und [4'] mit identischem N-Alkyl/Aryl-Substituenten zeigt, dass eine formale Absättigung der CC-Doppelbindung einen eher geringen Einfluss auf die Molekülstruktur in [4,4'] hat. PP-Bindungsängen sind für gleiches N-Substitutionsmuster in [4,4'] nahezu identisch und Bindungswinkel und Molekülorientierung im Kristall werden hauptsächlich durch sterische Einflüsse dominiert.



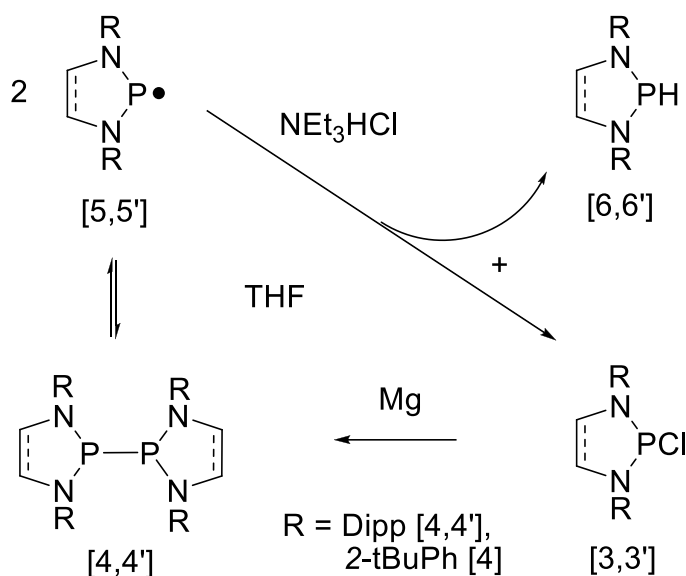
Schema 2: Darstellung des homolytischen PP-Bindungsbruchs von N-heterozyklischen Tetraaminodiphosphanen [4,4'] zu Diazaphospholenylradikalen [5,5']

Durch den ESR-spektroskopischen Nachweis der N-Dipp- und N-*o*-*t*BuPh-substituierten 1,3-Diazaphospholidinylradikale **[5g,h]** konnte eindeutig gezeigt werden, dass wie aus CC-ungesättigten **[4']** auch aus CC-gesättigten Diphosphanen **[4]** nach homolytischem PP-Bindungsbruch Phosphanylradikale **[5]** entstehen können. Nach näherer Analyse der Radikale **[5g,h]** ist erwiesen, dass eine ungesättigte CC-Bindung im Rückgrat von **[4']** zwar eine Stabilisierung N-heterozyklischer Phosphanylradikale **[5']** als 7- π -Radikale begünstigt, jedoch nicht einziges Kriterium zur Induktion eines PP-Bindungsbruches ist, sondern dass repulsive, sterische Wechselwirkungen der N-Alkyl-/Arylreste in **[4,4']** ebenfalls entscheidend zur Destabilisierung der PP-Bindung in **[4,4']** beitragen.

Durch ESR-Studien war es möglich, wertvolle Daten zur Thermochemie zu gewinnen, sodass ein direkter Vergleich der PP-Bindungsdissoziationsenthalpie von **[4g]** ($\Delta H_{\text{Diss}} = 102.3(11) \text{ kJmol}^{-1}$) und **[4'g]** ($\Delta H_{\text{Diss}} = 78.8(8) \text{ kJmol}^{-1}$) mit identischem Substitutionsmuster möglich war. Die Radikalbildung aus **[4'g]** ist aufgrund der Stabilisierung von **[5'g]** durch 7- π -Aromatizität im Vergleich zu **[4g]** um 23.5 kJmol^{-1} begünstigt.

Anhand einiger Modellreaktionen konnte gezeigt werden, dass **[4]** über radikalisch ablaufende Reaktionspfade (also mit Zwischenstufe **[5]**) weiter derivatisierbar und vielfältig einsetzbar ist. Neben Untersuchungen zur Hydrolysestabilität des Systems **[4/5]** werden Reaktionen mit O_2 und CS_2 vorgestellt und es konnte unter Einsatz von **[5]** eine neuartige Eintopfsyntheseroute zur Darstellung von N-heterozyklischen, sekundären Phosphanen **[6,6']** entwickelt werden.

¹ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994



Schema 3: Radikalinduzierte Bildung der sekundären Phosphane **[6,6']** durch rekursive, reduktive Kupplung von **[3,3']Cl** mit Mg.

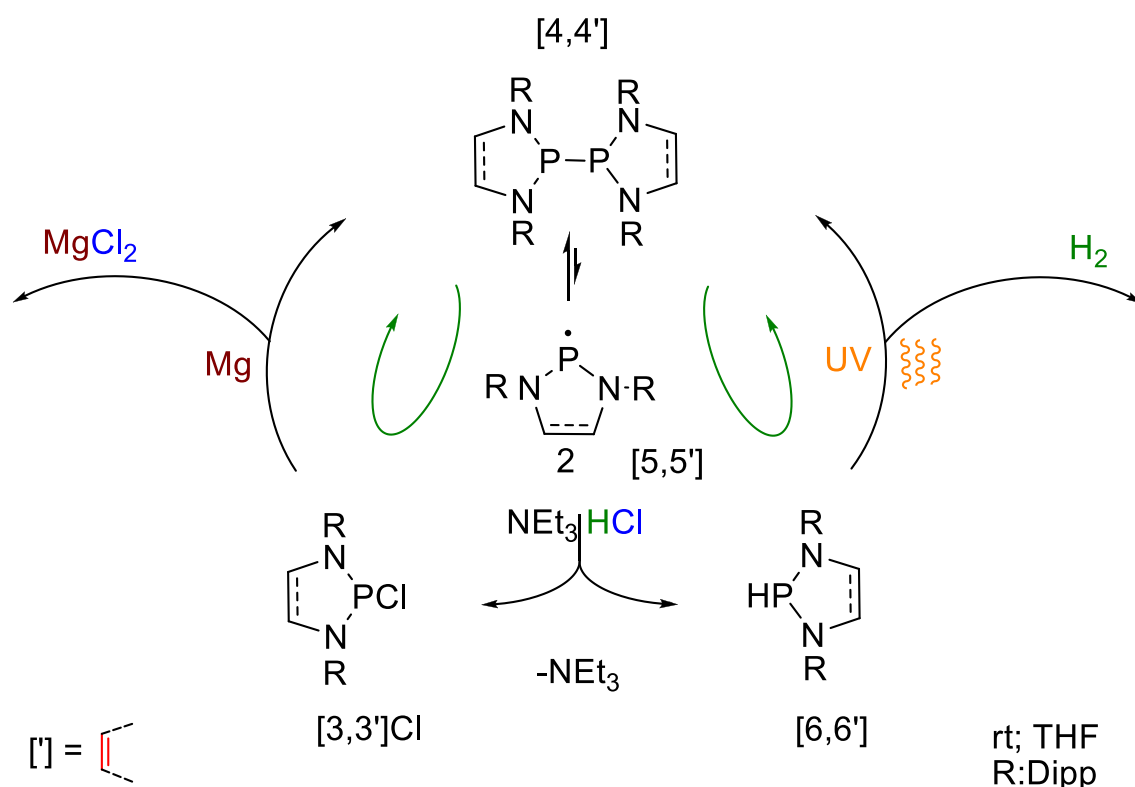
[5,5'g,h] reagieren mit NEt_3HCl zu **[3,3'g,h]Cl** und den sekundären Phosphanen **[6,6'g,h]**. Durch Reduktion der entstandenen Aminohalogenphosphane **[3,3'g,h]Cl** mit Magnesium wird **[4,4'g,h]** und damit **[5,5'g,h]** erzeugt, was wiederum der zuvor beschriebenen Reaktion unterworfen ist, bis lediglich **[6,6'g,h]** vorliegt (Schema 3).

Diese Synthesestrategie, die bislang jedoch auf Vertreter mit sterisch anspruchsvollen N-Aryl-Substituenten beschränkt ist, verzichtet gänzlich auf den Einsatz von Metallhydriden, nutzt kostengünstiges, gut verfügbares NEt_3HCl als Wasserstoffquelle zur Darstellung der PH-Funktion und ist darum gängigen Syntheserouten (vgl. Kapitel 4) für **[6,6'g,h]** vorzuziehen.

Die Strukturanalyse von Vertretern von **[6,6']** zeigt, dass die PH-Bindung durch Variation der unmittelbaren chemischen Umgebung beeinflussbar ist. Verbindungen mit ungesättigter CC-Bindung **[6',6'Cl]** im Rückgrat weisen PH-Bindungslängen zwischen 1.48-1.60 Å auf. Ein direkter Vergleich der PH-Bindungslänge der Verbindung **[6g]** (1.36 Å; CC-gesättigt) mit **[6'g]** (1.5 Å; CC-ungesättigt) impliziert eine geringere Ladungsdichte am Wasserstoffatom im gesättigten System **[6g]** und lässt einen geringeren hydridischen Charakter dieser PH-Funktion erwarten.

PH-Phosphane **[6,6']** sind photoreaktiv. Durch Photolyseexperimente konnte nachgewiesen werden, dass durch eine photochemisch induzierte

Dehydrokupplungsreaktion aus **[6,6']** unter H₂-Entwicklung die Tetraaminodiphosphane **[4,4']** darstellbar sind. Zum besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus erfolgten neben UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen zur photochemischen Anregung sekundärer Phosphane **[6,6']** auch theoretische Studien, welche den Schluss zulassen, dass die Produktbildung durch die Entstehung eines dimeren Assoziats aus **[6,6']** eingeleitet wird, dessen angeregter elektronischer Zustand H₂ und das Diphosphan **[4,4']** als Produkte liefert.



Schema 4: Photokatalytische Erzeugung von H₂ aus Et₃NH⁺ mit Magnesium als stöchiometrischem Reduktanten und sterisch anspruchsvollen *N*-heterozyklischen Phosphanen / Diphosphanen als Photokatalysatoren. (R = Dipp).

Aus allen gewonnenen Erkenntnissen dieser vorangehenden Untersuchungen konnte ein Katalysezyklus erarbeitet, erprobt und mittels spektroskopischer und empirischer Methoden verfolgt werden, welcher 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']Cl** oder 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine **[3]Cl** und symmetrische Tetraaminodiphosphane

[4,4'] als Prokatalysatoren beziehungsweise Katalysatoren nutzt, um photokatalytisch steuerbar H₂ zu entwickeln.

Die Katalysatoren [4,4'g] sind durch die in dieser Arbeit vorgestellten Syntheserouten in präparativem Maßstab gut darstellbar und übergangsmetallfrei, was nicht nur die Kosten für Edukte zu deren Herstellung beschränkt, sondern sie auch in ihrer Handhabung und Entsorgung weniger umweltbelastend macht. Die H₂-Entwicklung ist durch die Nutzung einer UV-Quelle und deren Zu- und Ausschaltbarkeit gut steuerbar (vgl. Abbildung 34), was ein im Umgang mit H₂ als potentielle Gefahrenquelle bedeutendes Kriterium ist. Zudem nutzt der Katalysezyklus mit der Verwendung von Mg und der Protonenquelle NEt₃HCl Substrate, die günstig in großem Maßstab verfügbar und einfach handhabbar sind.

Abstract

Studies of the crystal structures of N-heterocyclic P-halide functionalized 1,3,2-diaminophosphanes [3,3']Cl and their derivatives ([3Cl']Cl, [3']Br) enable a detailed insight in P-halide bond lengths with respect to a modification of the N-heterocycle via altering CC-saturated (in [3]) and unsaturated backbones [3'] and show the possibility of specific tuning of P-halide bonds via introduction of sterically demanding N-Aryl/Alkyl-substitution patterns. Structure correlation involving comparison of exocyclic PCI- and endocyclic PN-distances suggests that n(N)/σ*(PCI) hyperconjugation contributes strongly to the exocyclic PCI-bond lengthening and induces a perceptible weakening of the PCI-bond in [3,3']Cl with [3']Cl showing even longer exocyclic bonds than [3]Cl.

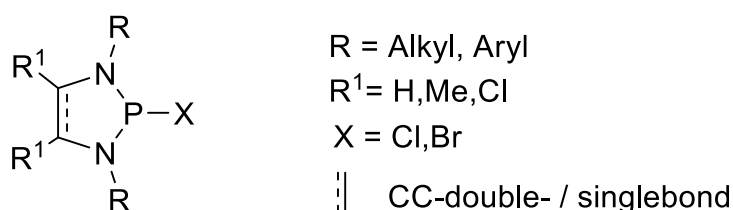
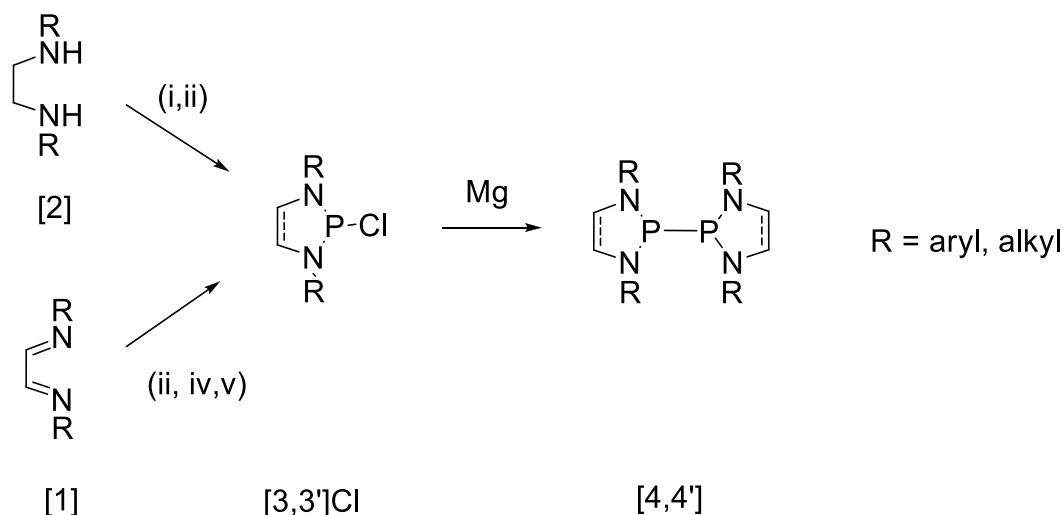


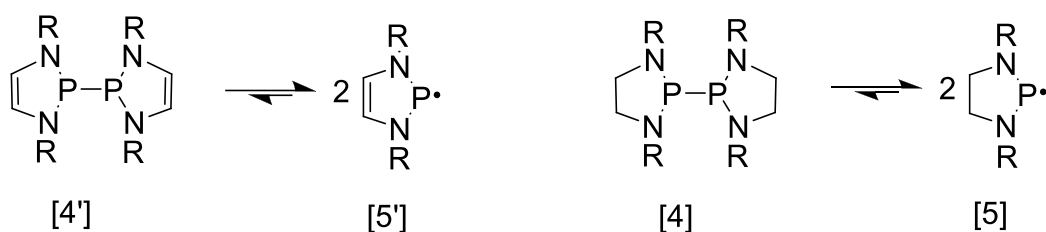
Figure 2: basic motive of 5-membered N-heterocyclic diaminophosphanes; R, R¹ and X note the variety of possible substitution patterns [3,3',3Cl',3Br',3Me']Cl.

P-halide functionalized 1,3,2-diaminophosphanes are essential for the preparation of symmetrical N-heterocyclic 1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-bi-1,3,2-diazaphospholes **[4']** and 2,2'-bi-1,3,2-diazaphospholidines. Learning from foregoing investigations, it was possible to prepare **[4,4']** by a time-saving sequential "One-pot" synthesis (scheme 5) starting from 1,4-diazabutadienes **[1]** or *N*-alkyl or *N*-aryl-substituted ethane-1,2-diamines **[2]**. This method offers high selectivity and minimizes the loss of products owing to unwanted hydrolysis and thus grants high product yields.



Scheme 5: One-pot synthesis of phosphanes **[4g]**, **[4'g]** and **[4h]**; (i) THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 equiv. PCl_3 , 2.5 equiv. Et_3N ; (ii) 1.5 equiv. Mg, cat. I_2 , room temp. (iii) THF, -78 to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 equiv. Li, 2 equiv. Et_3NHCl ; (iv) $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 equiv. PCl_3 ; (v) $\text{Et}_3\text{NHCl}/\text{Mg}$.

Using this method, a preparation of various derivatives of **[4]** was possible, which enabled studying **[4]** spectroscopically and via structural analysis. A comparison of structural parameters of **[4]** with **[4']** with the same N-alkyl/aryl substitution pattern shows that the presence of CC-unsaturated backbones (in **[4']**) has only minor influence on the molecular structure, because PP-bond lengths were found close to identical for both systems. Apart from that, sterical effects of N-alkyl/aryl-substituents seem to dominate bond lengths and the orientation of the molecule.

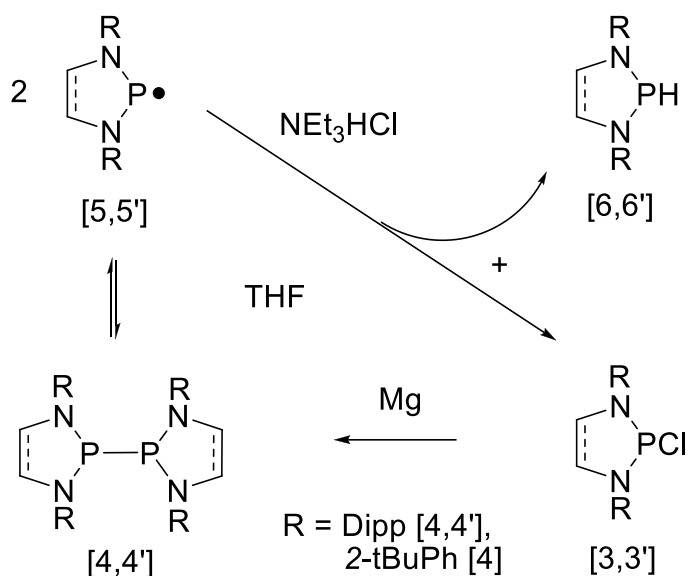


Scheme 6: reversible dissociation of 1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-bi-1,3,2-diazaphospholes **[4']** (left) and 2,2'-bi-1,3,2-diazaphospholidines **[4]** (right) via homolytical PP-bond cleavage into phosphanyl radicals **[5,5']**

The results of EPR-investigations of **[4g,h]** show that PP-cleavage is not limited by the stabilizing effect of aromaticity to form 7- π -radicals **[5']** (scheme 6) but also occurs for CC-saturated N-heterocyclic tetraaminodiphosphanes **[4]** with sterically demanding N-substitution patterns (R = Dipp, *o*-*t*buPh). 7- π -aromaticity contributes to favour **[5']** with respect to **[5]**, though repulsive sterical interaction of sterically encumbered N-substituents also induces a significant amount of PP-bond-weakening.

EPR-studies of **[4g,h]** enabled to determine valuable thermochemical data and allow a direct comparison of PP-bond dissociation enthalpy of **[4g]** ($\Delta H_{\text{Diss}} = 102.3(11)$ kJmol⁻¹) and **[4'g]** ($\Delta H_{\text{Diss}} = 78.8(8)$ kJmol⁻¹ and compile 23.5 kJmol⁻¹ contribution of stabilizing 7- π -aromaticity in **[5'g]**).

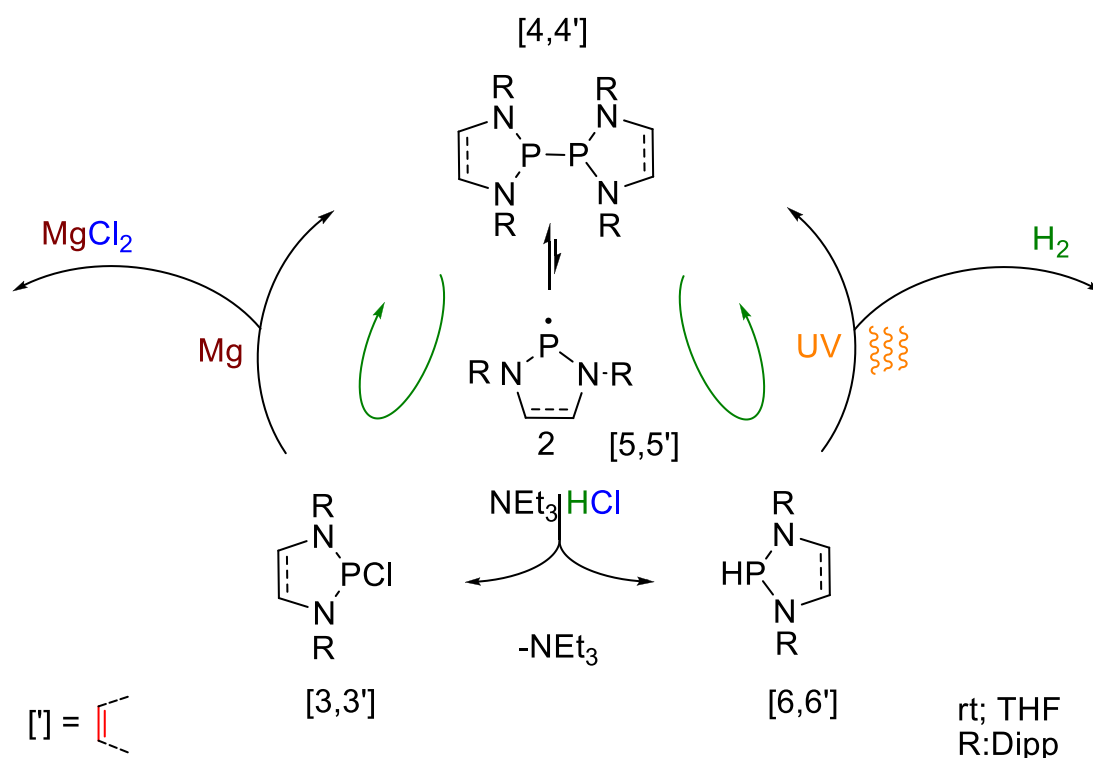
Furthermore, various model reactions show the possibility of using a radical reaction pathway to derive **[4]** such as hydrolysis of **[4,4']** or derivation with O₂, CS₂. By this means the development of a new "One-Pot" synthesis protocol for N-heterocyclic phosphanes **[6,6']** was possible. **[5,5'g,h]** reacts with NEt₃HCl to form **[3,3'g,h]Cl** and the secondary phosphanes **[6,6'g,h]** (scheme 7). With the implementation of the reduction of **[3,3'g,h]Cl** via Mg to regenerate **[4,4'g,h]**, the phosphane fragment is reintroduced to the reaction cycle to react again with NEt₃HCl, until **[4,4'g,h]** is consumed completely and only secondary phosphanes **[6,6'g,h]** are found.



Scheme 7: Radical induced formation of phosphanes **[6,6']** by recursive reductive coupling of **[3,3']Cl** with Mg.

This method (sterically crowded N-Aryl-substituents required) evades metal hydrides as substrates, which are used in common synthesis of **[6,6'g,h]** and utilizes easily available and cheap NEt_3HCl as proton source for the PH-bond formation and is therefore to be favored.

Structural analysis of derivatives of **[6,6']** show that the PH-bond can be tuned directly via modification of the P-environment. The direct comparison of PH-bond lengths of the derivatives **[6g]** (1.36 Å) and **[6g']** (1.5 Å) implies lower PH-polarization in **[6g]** with lower electron density at the P-atom and an increasing hydride-type behavior of **[6']** with respect to **[6g]**. Detailed studies of photolysis experiments of *N*-heterocyclic phosphanes **[6,6']** accompanied with UV-VIS studies show, that **[6,6']** reacts under UV-irradiation in a highly selective dehydrocoupling reaction to form tetraaminodiphosphanes **[4,4']** and H_2 . Computational studies suggest that the product formation is initiated by the formation of dimeric molecular associate whose electronic excitation yields H_2 and the according diphosphane **[4,4']**.



Scheme 8: Photocatalytic generation of H₂ from Et₃NH⁺ with magnesium as stoichiometric reductant and sterically demanding *N*-heterocyclic phosphanes / diphosphanes as photocatalysts.

The combination of the dehydrocoupling of sterically demanding phosphanes **[6,6']** with reduction protocol of the formed diphosphanes (scheme 8), which includes a radical (**[5,5']**) induced reaction with NEt₃HCl, allows to construct a reaction cycle for the photocatalytic reductive generation of H₂ from Et₃NH⁺.

The catalysts **[4,4']** are easily accessible via "One-Pot" synthesis on a large scale and do not contain any transition metals, which reduces not only preparation costs, but also neglects issues appearing with manipulations, which generate metal-containing waste. The H₂-development can be controlled easily via switching On/OFF the UV-source, which is a major task dealing with H₂ as a safety hazard. This catalysis cycle applies Mg and NEt₃HCl as a proton source, which are cheap and easily accessible substrates and can be manipulated without problems.

1. Einleitung

Das Element Kohlenstoff hat eine sehr große Tendenz zum Aufbau von Molekülen mit Kohlenstoffgerüsten aus homonuklearen CC-Bindungen. Die Vielfalt natürlich vorkommender oder synthetisch zugänglicher Kohlenstoffverbindungen mit solchen Struktureinheiten ist immens. Im Gegensatz dazu ist das Vermögen anderer Nichtmetalle zum Aufbau homonuklearer Molekülbaublöcke zwar vorhanden, aber begrenzt und blieb bis Mitte des vergangenen Jahrhunderts vergleichsweise wenig untersucht.

Abgesehen von verschiedenen Allotropen des elementaren Phosphors waren darum auch Verbindungen mit kettenförmigen oder zyklischen Grundgerüsten aus Phosphoratomen wenig erforscht². Die frühe Phosphorchemie befasste sich vorwiegend mit Verbindungen, in welchen Phosphor in der Oxidationsstufe +5 vorliegt. Industriell bedeutsame Verbindungen wie Phosphorsäure (Weltjahresproduktion 2009: 33 588 000 Tonnen³), als Düngemittel eingesetzte Phosphate oder Phosphor(V)-oxid als Trockenmittel sind eben solche P(V)-Verbindungen und bedingten konsequenterweise auch großes wirtschaftliches Interesse an der näheren Erforschung von Phosphor(V)-Oxo-Verbindungen. Auch heute werden immer wieder interessante, neue Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse aufgezeigt. In jüngsten Veröffentlichungen⁴ etwa diskutieren Cummins et al. den Einsatz von metallierten, zyklischen Polyphosphaten als Pigmente, Katalysatoren, Nahrungsmittelzusätze oder fluoreszente Materialien.

Intensivere Untersuchung niederwertigerer Verbindungen des Elements erfolgten in der frühen Phosphorchemie nur vereinzelt. Bis Anfang der 1930er Jahre waren zwar einige Arbeiten⁵ zu tertiären Phosphanen (P(III)-Verbindungen) bekannt, bei diesen Verbindungen handelt es sich jedoch um P₁-Verbindungen mit isolierten P-Atomen. Das ist keineswegs verwunderlich, denn schon das einfachste Molekül mit einer PP-

² Vorstellung früherer Arbeiten folgt: ^[6]

³ M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg: Industrielle Anorganische Chemie, Weinheim, Wiley, 2013

⁴ C. M. Manna, M. Y. Nassar, D. Tofan, K. Chakarawet, C. C. Cummins, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 1509

⁵ (a) A. Cahours, W. Hoffman, *Ann. Chem.*, 1857, 104, 329 (b) E. A. Letts, N. Collie, *Prac. Roy. Soc. Edinburgh*, 1881, 11,46 (c) A. Cahours, *Liebigs Ann. Chem.*, 1862, 122, 329 (d) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, 1888, 53, 623-640 (e) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, 1888, 53, 714-726

Bindung, nämlich Diphosphan (P_2H_4), wartet mit extremem physikalischen und chemischen Verhalten auf. P_2H_4 ist selbstentzündlich, luftempfindlich, disproportioniert leicht und ist photolabil. Dies ist eine Anhäufung von Eigenschaften, die jeden Synthesechemiker vor nicht unerhebliche Herausforderungen stellt.

Eine relativ hohe P-P-Bindungsenergie von 205kJ/mol ⁶ legt jedoch andererseits nahe, dass auch Phosphor eine nicht zu übergehende Tendenz zum Aufbau stabilerer, phosphorhaltiger Verbindungen mit Element-Element-Bindung hat. Es waren Phosphorchemiker wie Marianne Baudler, Heinrich Nöth, Hans-Joachim Vetter und Hans Georg von Schnering⁷, die Mitte des vergangenen Jahrhunderts begannen, die Lücke zwischen PH_3 und dessen Derivaten und den hochmolekularen Elementmodifikationen von Phosphor durch Erforschung von Polyphosphanen mit σ -PP-Bindungsgerüsten zu schließen. Eine erste Basis zur Entwicklung komplexerer Systeme wurde durch die seit Anfang der 1960er Jahre verstärkt untersuchten Phosphorhydride - besser Phosphane -, deren Gerüste aus Phosphoratomen bestehen, geschaffen. Baudler stellte eine Mannigfaltigkeit an Phosphanen⁸ von niedermolekularem P_3H_5 und P_3H_3 bis hin zu Verbindungen wie $P_{21}H_3$ oder $P_{22}H_6$ (Vertreter der homologen Reihen: P_nH_{n+2} , P_nH_n , P_nH_{n-2} , ...) vor. Diese Phosphane wurden üblicherweise aus den flüchtigen Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid oder durch kontrollierte Thermolyse von Diphosphan gewonnen. Eine Trennung der in diesen in der Regel unselektiven Reaktionen gebildeten Produktgemische ist jedoch nur mit erheblichem Aufwand möglich, weshalb die verschiedenen Produkte, abgesehen von einfacheren Vertretern dieser Klasse (wie Triphosphan, Pentaphosphan, Heptaphosphan ...), welche als Reinsubstanz aus solchen Produktgemischen isolierbar sind, meist nur mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie oder Massenspektroskopie nachgewiesen werden können.

⁶ A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg, Berlin, New York, *de Gruyter*, **1995**, 101. Auflage, 141

⁷ einige frühe Beiträge: (a) M. Baudler, *Z. Naturforsch.*, **1958**, 13 b, 266 (b) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Die Naturwissenschaften, kurze Originalmitteilungen*, **1960**, 204 (c) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505 (d) H. G. Schnering, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20. Review Artikel: M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1623-1667; *Chem Rev.* **1994**, 94, 1273-1297. H.G. von Schnering, W. Hoenle, *Chem. Rev.*, **1988**, 88 (1), 243-273

⁸ M. Baudler: Aktuelle Entwicklungstendenzen der Phosphorchemie / Marianne Baudler. Kontrolle von umweltsensitiven Schadstoffen bei der Verarbeitung von Steinkohle / Ludwig von Bogdany, Opladen, *Westdeutscher Verlag*, **1986**

Phosphorverbindungen mit alkyliertem P1-Fragment waren durch die wichtigen Vorarbeiten von Cahours und Hoffman (später Collie) bereits seit 1857 bekannt⁹, beginnend mit der Vorstellung der Verbindung PMe_3 , die aus der Umsetzung von PH_4I mit Methanol erhalten werden konnte. Wenig später war es möglich, auch erste gemischt substituierte tertiäre Alkylphosphane sowie Halogen-dialkylphosphane zu beschreiben¹⁰. Erdalkali- und Alkalimetallphosphide waren ebenfalls bereits Mitte des 19. Jahrhunderts durch Cahours¹¹ und Collie¹² untersucht worden und wurden später in den Untersuchungen zur strukturellen Klassifizierung chemischer Verbindungen von Zintl¹³ eingehend diskutiert. So erfolgte 1937 die Analyse der Verbindung Na_3P , welche bei Reaktionsbedingungen von 650 °C nach Reaktion von P_4 in der Natriumschmelze bei hohen Drücken erhalten wurde. Kurze Zeit später wurden die entsprechenden Li- und K-Verbindungen¹⁴ diskutiert. Alkalimetallphosphide im Allgemeinen sind gute Vorstufen zur weiteren Derivatisierung am Phosphoratom. Als Beispiel sei hier die Darstellung von $\text{P}(\text{TMS})_3$ nach Umsatz von $\text{Na/K}_3\text{P}$ mit Trimethylsilylchlorid durch Becker et al.¹⁵ genannt.

Nachdem eine Reihe solcher einfach aufgebauter Phosphane untersucht waren, wurden wenig später mit Organohalogenophosphanen, mit silylierten und halogenierten Phosphanen oder mit funktionalisierten PP-Basiseinheiten (wie P_2X_4 ¹⁶ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) Vorstufen geschaffen (Schema 9), mit denen durch selektive Reaktionsführungen wie Dehalogenierung durch Metalle oder Metallhydride oder auch durch Dehydrochlorierungs- und SiMe_3Cl -Eliminierungsreaktionen gezielt PP-Bindungen in Molekülen mit komplexeren P-Substitutionsmustern (Alkyl-, Aryl- und Amino-Substituenten) aufgebaut werden konnten¹⁷.

⁹ A. Cahours, W. Hoffman, *Ann. Chem.*, **1857**, 104, 329

¹⁰ (a) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, **1888**, 53, 623-640 (b) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, **1888**, 53, 714-726

¹¹ A. Cahours, *Liebigs Ann. Chem.*, **1862**, 122, 329

¹² E. A. Letts, N. Collie, *Prac. Roy. Soc. Edinburgh*, **1881**, 11, 46

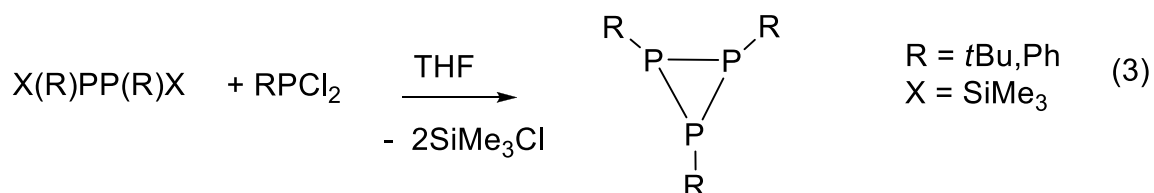
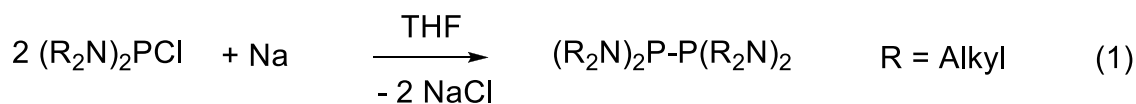
¹³ G. Brauer, F. Zintl, *Z. Physik. Chem. B-Chem. E.*, **1937**, (37), 323

¹⁴ (a) F. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Physik. Chem.*, **1932**, 183-194 (b) J. Zintl, W. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Physik. Chem.*, **1931**, 154, 1-46

¹⁵ G. Becker, W. Holderich, *Chem. Ber.-Recl.* **1975**, 108, 2484

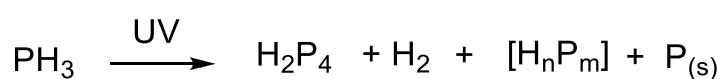
¹⁶ (a) A. Finch, *Canad. J. Chem.*, **1959**, 37, 1793 (b) M. Baudler, *Z. Naturforsch.*, 13b., **1958**, 266

¹⁷ (a) W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **92**, **1959**, 2871 (b) W. Kuchen, H. Buchwald, *Angew. Chem.* **71**, **1959**, 162 (c) K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, **1959**, 2681 (d) A. B. Burg, *J. inorg. nucl. Chem.*, **11**, **1959**, 253 (e) H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **15b**, 1960, 327 (e) F. W. Benneth, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. chem. SOC. [London]*, **1953**, 1565



Schema 9: frühe, grundlegende Reaktionspfade zur PP-Bindungsknüpfung aus funktionalisierten Phosphanen und Polyphosphanen; (1-3)¹⁸

Seit Anfang der 1980er Jahre sind Untersuchungen bekannt¹⁹, die einen weiteren, alternativen Weg zur Knüpfung von PP-Bindungen beschreiben. Unter UV-Bestrahlung entstehen aus PH₃ in einer Photolysereaktion H₂ und P₂H₄ als Hauptprodukte. Jedoch macht die Stabilität von Diphosphan, welches photochemisch ebenfalls instabil ist, zu höheren Phosphanen reagiert und sich schließlich zu Phosphor zersetzt, eine selektive Reaktionsführung schwer möglich. Diese Reaktivität konnte jedoch bislang nur für PH₃ nachgewiesen werden.



Schema 10: UV-Photolyse von PH₃

Der synthetische Zugang zu einem breiten Spektrum an Verbindungen mit PP-Gerüst war geschaffen und bis heute ist eine immens große Bandbreite an Poly-P-

¹⁸ (a) H. Nöth, J. Vetter, *Die Naturwissenschaften*, **1960**, 204 (b) M. Baudler, C. Gruner, *Z. Naturforschung*, **1976**, 31b, 1311-1312. (c) Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforschung*, **1976**, 31b, 1305-1310 (d) M. Baudler, H. Hallab, A. Arakadas, E. Tollis, *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 3962

¹⁹ (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, 285, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1856-1864

Gerüststrukturen bekannt. Beginnend bei einfachen Diphosphanen mit P₂-Gerüst, denen eine wichtige Rolle beim Aufbau von bidentaten P-Liganden in der Koordinationschemie zukommt²⁰, finden viele phosphorhaltige Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in verschiedensten industriellen Prozessen Einsatz²¹.

Vaira und Sacconi veröffentlichten 1982 Untersuchungen²² zu Übergangsmetallkomplexen mit η³-P₃ und η¹-P₄-Liganden, wenig später befassten sich Schmidpeter et al.²³ mit den Koordinationseigenschaften von Triphosphenium-Kationen. Seitdem folgten eine Reihe von Untersuchungen zu Derivaten mit verschiedensten Substitutionsmustern und (hetero)zyklischen Liganden mit P_{3,4,5,[.].}-Gerüsten²⁴. Die moderne Komplexchemie bedient sich aber auch deutlich komplizierterer mono- oder polyzyklischer Ligandenmotive (P_n^{X-})²⁵.

Hier sind etwa Seltenerdmetall-Polyphosphide zu nennen, die durch Redoxreaktionen aus Metallkomplexvorstufen und P₄ darstellbar sind und sich durch ein hohes Reduktionspotential auszeichnen. Der von Roesky untersuchte Komplex [(Cp*₂Sm)₄P₈] (Abbildung 3) ist aus einem P₈⁴⁻-Ligandengerüst aufgebaut, welches käfigartig von 4 Samarocen-Struktureinheiten eingerahmt wird. Eine wesentliche Voraussetzung für diesen Reichtum an darstellbaren Strukturmotiven ist die relativ hohe Bindungsenergie der PP-Einheiten.

²⁰ (a) D. L. Doods, M. F., Haddow, A. G., Orpen, P. G., Pringle, W., Woodward, W. *Organometallics*, **2006**, 25, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2977, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2919 (c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2801 (d) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 63 (e) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**

²¹ Phosphorus Compounds-Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. M. Peruzzini and L. Gonsalvi, *Springer*, Netherlands, **2011**, vol. 37

²² M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.*, **1982**, (5), 330-342. (b) P. Dapporto, L. Sacconi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20 (11), 3834-3839

²³ (a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **1985**, 214 (b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.*, **1986**, 271

²⁴ (a) J. W. Dube, C. L. B. Macdonald, P. J. Ragona, *Angew. Chem.*, **2012**, 13202 (b) B. D. Ellis, M. Carlesimo, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.*, **2003**, 1946 (c) S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.*, **1985**, 765 (d) M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.*, **1991**, (8), 1023-1025 (e) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4178-4235

²⁵ T. Li, S. Kaercher, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 42 (f) E. J. Padma Malar, *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2004**, (13), 2723-2732

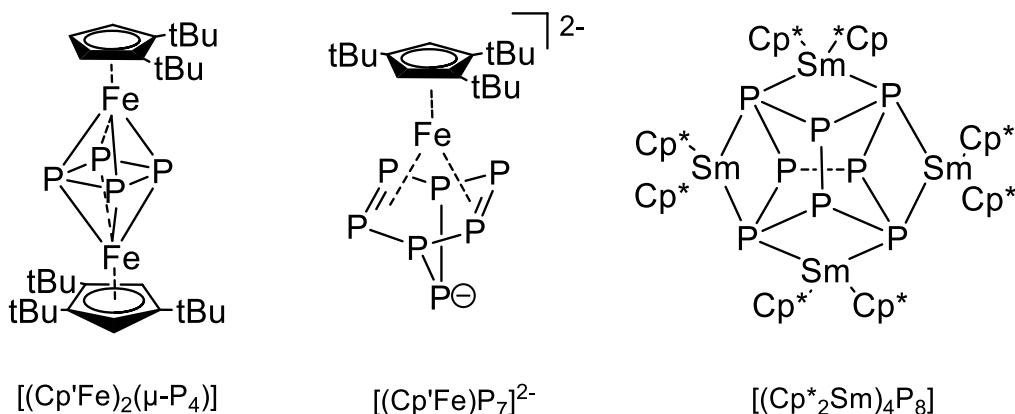
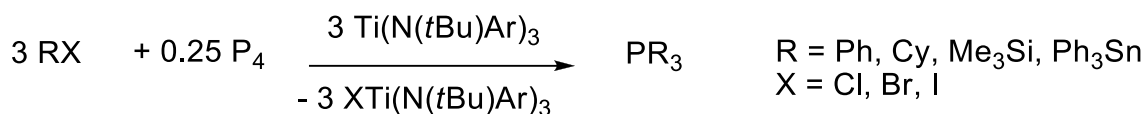


Abbildung 3: Darstellung einer Auswahl an Metallkomplexen mit P_x -Gerüstliganden²⁶

Die Reaktivität des PP-Bindungsmotivs ist ein intensiv beforschtes Thema, denn die PP-Bindung, deren Bindungsenergie in Diphosphanen im Durchschnitt 183kJ/mol ²⁷ (P_2 -Gerüst) bei einer durchschnittlichen PP-Bindungslänge von $(2.22 \pm 0.08 \text{ \AA})$ ²⁸ beträgt, kann als funktionelle Einheit - im Gegensatz zur zuvor bereits angeführten Photoreaktivität von H_4P_2 - auch gezielt derivatisiert werden. Verbindungen mit PP-Bindungen lassen sich mittels verschiedener Reaktionspfade gut als Edukte zur Darstellung komplexerer, phosphorhaltiger Moleküle einsetzen. Die vielen, jüngeren Veröffentlichungen zur Aktivierung und Derivatisierung von P_4 ²⁹ lassen erkennen, dass ein großes Interesse daran besteht, neue Synthesestrategien für phosphorhaltige Verbindungen zu entwickeln, insbesondere um Phosphorhalogenide PX_3 , die Vorstufen für einen großen Teil aller synthetisch hergestellten Phosphorverbindungen sind, ersetzen zu können. In einer jüngeren Arbeit von Cummins et al. etwa wird eine Syntheseroute vorgestellt, mit welcher direkt aus

²⁶ (a) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740-5741 (b) E.-M. Schöckelborg, J.J. Weigand, R. Wolf, *Angewandte*, **2011**, *123*, 6787-6790 (c) M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.*, **2011**, (2), 2120-2130
²⁷ A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., de Gruyter, **1995**, 738
²⁸ S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int Ed.*, **2004**, *43*, 2801
²⁹ (a) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4178-4235 (b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(7), 4236-4256 (c) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.*, **2010**, 4164-4177

weißem Phosphor P₄ nach Umsetzung mit RX-Fragmenten in Gegenwart von Ti(N[*t*Bu]Ar)₃ tertiäre Phosphane PR₃ dargestellt werden können.³⁰



Schema 11: direkte Synthese tertiärer Phosphane PR₃ aus P₄ und RX(Ti(N[*t*Bu]Ar)₃)

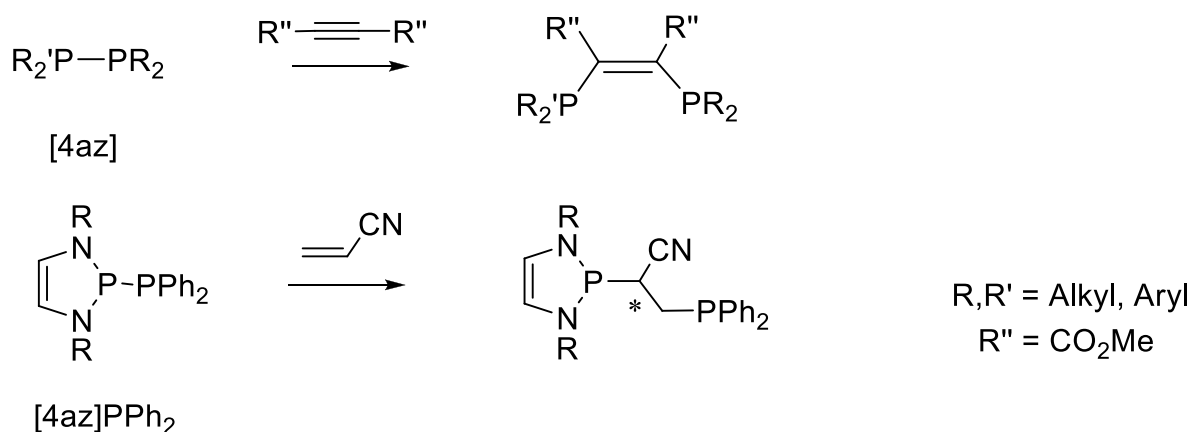
Der Titankomplex dient hierbei der X[•]-Abstraktion aus RX, um eine radikalisch verlaufende Abbaureaktion von P₄ zu P_{4-n}-Fragmenten (mit n = 1-3) bis hin zum tertiären Phosphan PR₃ (Schema 11) zu induzieren. Zwei Jahre zuvor in 2008 war Cummins et al. die Aktivierung von weißem Phosphor durch den Niob-Komplex [I₂Nb(OC[*z*Ad]Mes)₃] gelungen und bereits 1997 berichteten Cummins et al. von der Darstellung des ersten terminalen Phosphidkomplexes P≡Mo(N[*t*Bu]Ar)₃, der nach einer Übergangsmetall-Aktivierung von P₄ erhalten wurde³¹. Neben diesen exemplarisch angeführten Synthesestrategien sind bis dato viele weitere Metallkomplexe bekannt, die P₄ aktivieren können und die es ermöglichen, eine Vielzahl an Verbindungen mit P₃-, P₂- und P₁-Fragmenten darzustellen³².

Gut untersucht sind ebenfalls elektronenreiche, unsymmetrische Diphosphane des Typus (R₂N)₂P-PR₂ und R₂'P-PR₂ (mit R,R' = Alkyl, Aryl), die sich als Schlüsselverbindungen zur Herstellung von Bisphosphanliganden etablierten.

³⁰ B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *New J. Chem.*, **2010**, (34) 1533-1536

³¹ (a) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8863-8866 (b) M. J. A. Johnson, P. Mae Lee, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 87-91 (c) J. P. F. Cherry, A. R. Johnson, L. M. Baraldo, Y. C. Tsai, C. C. Cummins, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, K. B. Capps, C. D. Hoff, C. M. Haar, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7271-7286 (d) C. E. Laplaza, W. M. Davis; C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2042-2044

³² (a) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4178-4235 (b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.*, **2010**, 110(7), 4236-4256 (c) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.*, **2010**, 4164-4177



Schema 12: Diphosphanierung symmetrischer Tetraaminodiphosphane [4az] und unsymmetrischer 2-Phosphanyl-1,3,2-diazaphosphane [4,4'PR₂]³³

Solche unsymmetrischen Diphosphane [4az]PPh₂ besitzen bereits aktivierte, polarisierte PP-Bindungen, welche mit Alkinen und elektronenarmen Olefinen durch Diphosphanierungsreaktionen 1,2-Bisphosphane liefern, wie Gudat et al. für (R₂N)P-PR₁₂ und Pringle et al. für die verwandten, P-alkylierten Vertreter zeigen konnten (Schema 12)³⁴.

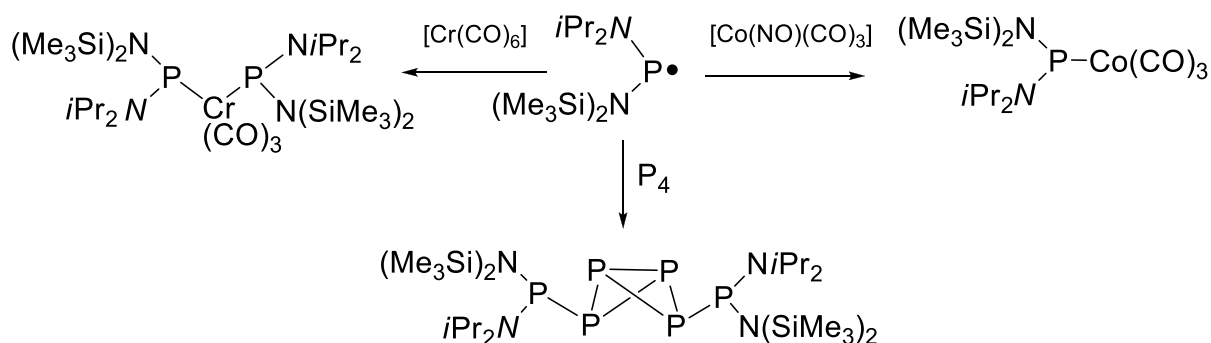
Von Lappert et al. wurde beobachtet³⁵, dass sterisch gehinderte, azyklische, symmetrische Tetraaminodiphosphane [4az] unter PP-Bindungsbruch recht beständige Phosphanylradikale liefern, welche ebenfalls zur Aktivierung von P₄ und AsP₃³⁶ (es sei hier auf die zuvor beschriebenen Möglichkeiten zur P₄-Aktivierung verwiesen) oder zur Darstellung stabiler Phosphanido-Metallcarbonyle (Schema 13) eingesetzt werden können.

³³ (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, 25, 5937 (b) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**

³⁴ (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, 25, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 2977, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2919 (c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2801 (d) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 63 (e) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**

³⁵ M. J. S. Gyane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton*, **1980**, 2428

³⁶ J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501



Schema 13: Synthese verschiedener Phosphanido-Metallcarbonyle und des P₄-Aktivierungsproduktes

Wie Edge et al. zeigen³⁷, besteht ebenfalls die Möglichkeit, Phosphanylradikale durch π -Delokalisationseffekte als N-heterozyklische Phosphanylradikale **[5']** zu stabilisieren und so eine homolytische PP-Bindungsspaltung in **[4']** zu Phosphanylradikalen **[5']** zu erleichtern.

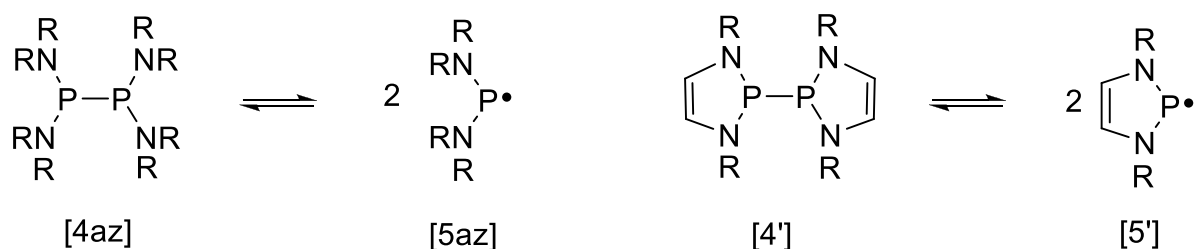


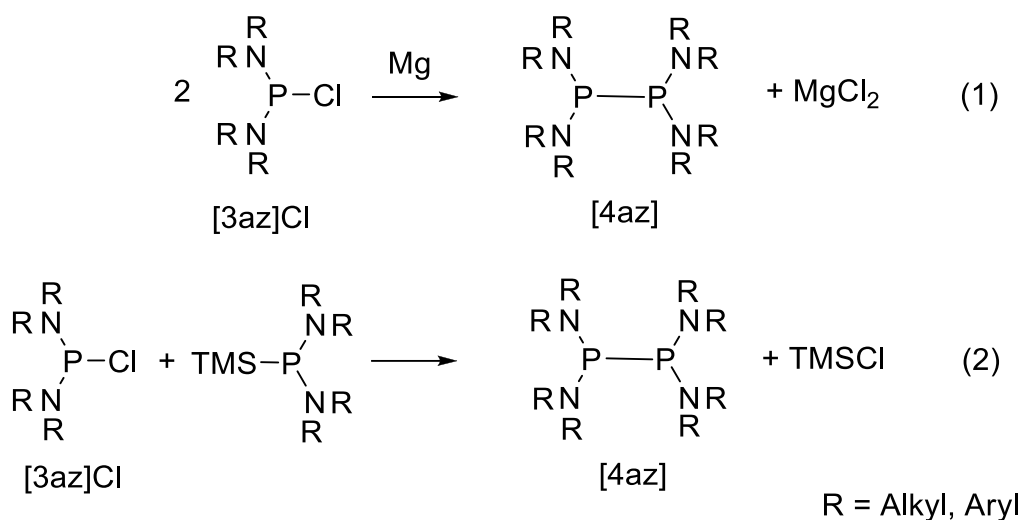
Abbildung 4: Homolytischer PP-Bindungsbruch in Tetraaminodiphosphanen **[4az,4']** zu Phosphanylradikalen **[5az,5']**

N-heterozyklische, symmetrische Diphosphane **[4']** sind damit ideale Modellsysteme, um zur dipolaren Diphosphanierung (vgl. Pringle und Gudat et al.³⁸; Schema 12) komplementäre Reaktionswege für die Aktivierung und Funktionalisierung von PP-Bindungen zu erforschen.

³⁷ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

³⁸ (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics* **2006**, *25*, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2977; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2919 (c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801 (d) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 63 (e) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart **2006**

Nöth et al. befassten sich bereits ab 1960³⁹ (später Niecke et al.⁴⁰) mit der Darstellung und Untersuchung solcher symmetrischer Tetrakis(amino)diphospane **[4az]** (Schema 14).



Schema 14: PP-Bindungsknüpfungsreaktionen zur Darstellung symmetrischer Tetrakis(amino)diphospane⁴¹

Sie untersuchten azyklische Dialkylaminophospane wie Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $\text{P}_2(\text{NMe}_2)_4$ und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $\text{P}_3(\text{NMe}_2)_5$ und führten damit bereits über 2 Jahrzehnte vor der Entdeckung der Phosphanylradikale **[5az]** (Abbildung 4, links) in die Chemie der gemischtvalenten Gruppe-5-Verbindungen mit zentralem PP-Gerüst ein, deren weitere Derivatisierung sie erprobten, ohne jedoch den von Lappert beschriebenen, radikalischen Reaktionspfad zu kennen⁴².

Die in Schema 14 abgebildeten Reaktionen beschreiben mögliche Darstellungsverfahren für **[4az]**. Die reduktive PP-Bindungsknüpfung (1) mit Mg kann auch zur Herstellung der N-heterozyklischen Vertreter **[4']** (vgl. Abbildung 4, rechts)

³⁹ H. Nöth, H.-J Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505

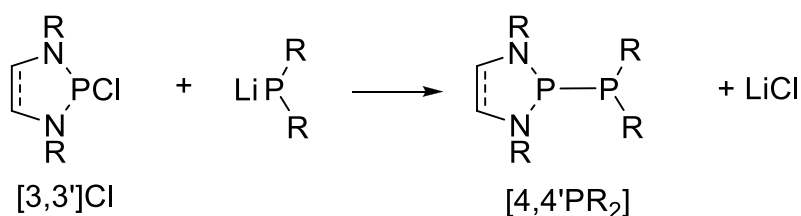
⁴⁰ H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13

⁴¹ (a) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13 (b) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *ZAAC*, **1994**, 620 (7), 1194-1202

⁴² H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **94** (6), **1961**, 1505-1516

angewendet werden, liefert jedoch unbefriedigende Ausbeuten und macht eine Isolierung von **[3,3']Cl** notwendig⁴³.

Alternative Syntheseprotokolle wie MX-Eliminierungsreaktionen (Schema 15), also eine PP-Bindungsknüpfung eines P-Halogenidfragments mit einem metallierten Phosphanidfragment unter HCl-/Salzmetatase, lassen sich zur Herstellung unsymmetrischer Diphosphane wie **[4,4'PR₂]** nutzen und ließen sich grundsätzlich auch zur Darstellung (vgl. Schema 14 (2)) von symmetrischen Diphosphanen nutzen (vgl. auch ClPPh₂ mit HPPh₂⁴⁴ oder LiPPh₂ zu P₂Ph₄). Sie sind aber mit erheblich größerem synthetischen Aufwand verbunden oder scheitern an der Metallierung der Diazaphosphanvorstufen **[3,3']Cl**) und sind deswegen gegenüber einer direkten reduktiven Kupplung nach Schema 14 (1) zu vernachlässigen.



Schema 15: Darstellung unsymmetrischer P-Phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholene und -phospholidine durch Salzeliminierung

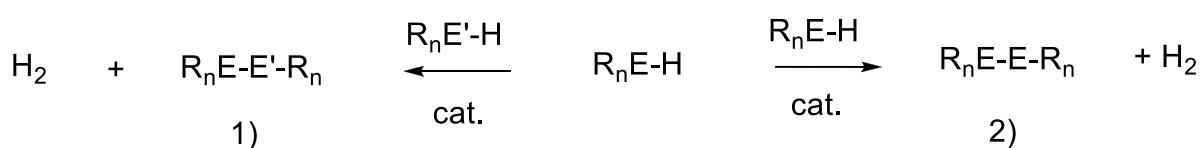
Eine Darstellung der N-heterozyklischen symmetrischen Diphosphane **[4,4']** ist nach Schema 14 (2) bislang nicht möglich. Dies wirft die Frage nach der Entwicklung alternativer Synthesestrategien zur Knüpfung von PP-Bindungen auf.

⁴³ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

⁴⁴ M. S. S. Adam, A. D. Mohamad, P. G. Jones, M. K. Kindermann, J. W. Heinicke, *Polyhedron*, **2013**, (50), 101-111

1.1 Dehydrokupplungsreaktionen

Wenn zwei Element-Wasserstoff-Bindungen zu einer neuen Element-Element-Bindung unter Abspaltung von Wasserstoff kondensieren, bezeichnet man diesen Reaktionspfad als "Dehydrokupplungsreaktion". Dabei ist die entstehende Element-Element-Bindung keineswegs auf homonukleare Produkte beschränkt. Es sind auch heteronukleare Bindungsknüpfungen möglich⁴⁵, wobei der Einsatz eines Katalysators die Bandbreite eingesetzter Substrate erweitert und mildere Reaktionsbedingungen während der Synthese zulässt.



Schema 16: Hetero- (1) und homonukleare (2) Dehydrokupplungsreaktion; E = Gruppe 14,15

Das Einsatzgebiet dieses Reaktionstyps ist jedoch nicht nur auf die Knüpfung von Element-Element-Bindungen beschränkt, denn dieses Syntheseprotokoll bietet gleichzeitig die Möglichkeit eingesetzte organische Substrate zu transhydrogenieren⁴⁶. Derartige Reaktionen bieten darüber hinaus die Perspektive zur Wasserstoffspeicherung, ein seit Anfang der Jahrtausendwende auch durch das Interesse der Automobilindustrie an umweltfreundlicheren, alternativen Antriebstrategien stark beforschtes Themengebiet⁴⁷.

Die ersten Veröffentlichungen zur Knüpfung von homonuklearen BB-Bindungen gehen aus Arbeiten der frühen 1980er Jahre von Sneddon et al. hervor, welche die durch PtBr₂-katalysierte Knüpfung von BB-Bindungen zur Herstellung von B-

⁴⁵ (a) F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363-405 (b) D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 314-329 (c) J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.*, **2004**, *51*, 1-52 (d) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 8634-8648 (e) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9600-9602 (f) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1482 (g) R. Waterman, *Dalton Trans.*, **2009**, 18-26

⁴⁶ R. Dobrovetsky, K. Takeuchi, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 2396

⁴⁷ (a) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angewandte*, **2009**, (121), 6732-6757. (b) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, (36), 13342-55 (c) K. Müller, W. Arlt, *Energy Technology*, **2013**, (9), 501-511

Käfigverbindungen aus einfachen Boranen nutzten⁴⁸. Etwa ein halbes Jahrzehnt später wurden durch Harrod et al.⁴⁹ Dehydrokupplungsreaktionen zur Darstellung von GeGe- und SiSi-Bindungen beschrieben. Mithilfe von [Cp₂TiMe₂] (Cp = Cyclopentadienyl) als Katalysator können so aus primären Silanen unter Dehydrokupplungsreaktion Polysilane dargestellt werden, was als alternative Route zum etablierten, jedoch experimentell nicht unproblematischen Wurtz-Typ-Protokoll⁵⁰ die Bandbreite der Darstellungsmethoden dieser Verbindungen erweitert.

Nachdem sich die frühe Forschung hauptsächlich den Bindungsknüpfungen zwischen Boratomen oder Elementen der Gruppe 14 widmete, stellen jüngere Untersuchungen die Nutzung katalytischer Dehydrokupplungsreaktionen zur Knüpfung von P-Element-Bindungen (auch PP-Bindungen) vor⁵¹. Stefan et al. befassten sich in den vergangenen zwei Jahrzehnten intensiv mit Reaktionen dieses Typus. Nachdem sie zu Beginn der 1990er Jahre durch Zirkonocen-katalysierte Dehydrokupplung erfolgreich aus primären Phosphanen zyklische PR₅-Fragmente herstellen konnten, folgten in diesem Kontext weiterhin eine Reihe Untersuchungen zu Dehydrokupplungsreaktionen mit Ni- und Rh-Katalysatoren⁵². Darüber hinaus konnten sie feststellen, dass ein von (NacNac)Rh(COE)(N₂) abgeleiteter Rh-Katalysator eine Umkehrreaktion, also eine Hydrogenierung beziehungsweise eine Silylierung von PP-Bindungen steuert und sekundäre Phosphane und Silylphosphane wie (Ph₂PH) und (Ph₂PSiRR'₂) als Produkte liefert.⁵³ Zwar können PP-Bindungsknüpfungsreaktionen auch ohne Einsatz eines Katalysators erfolgen, doch diese thermisch induzierten Reaktionen machen Temperaturen von 175 °C - 200 °C während der Synthese nötig, was sich zu Ungunsten der Selektivität und der Stabilität der erhaltenen Kupplungsprodukte auswirkt⁵⁴.

⁴⁸ E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7793

⁴⁹ C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 279

⁵⁰ A. Wurtz "Über eine neue Klasse organischer Radikale". (1855) in: *Annalen der Chemie und Pharmacie; Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 364-375

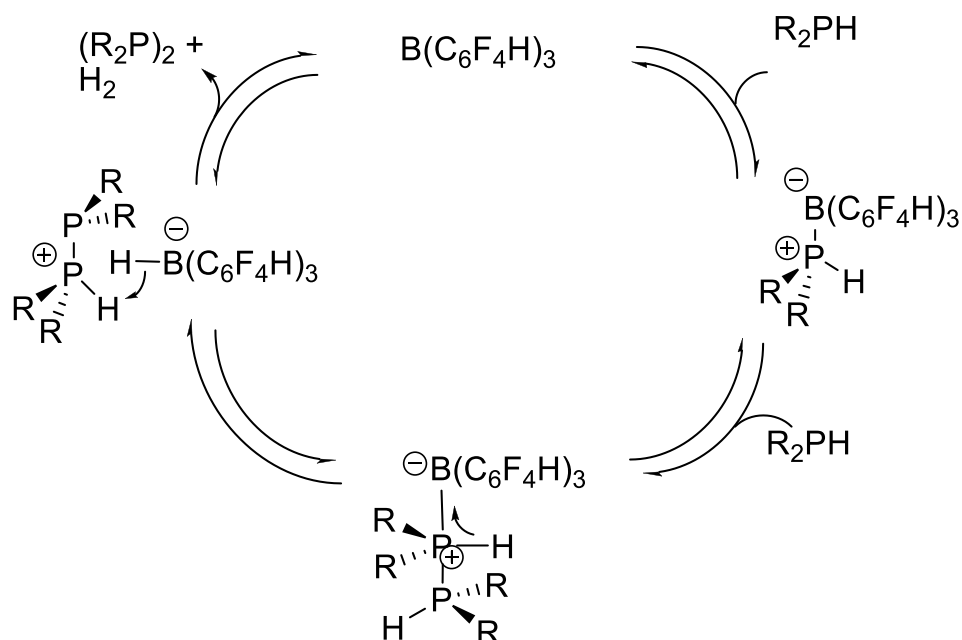
⁵¹ (a) R. Waterman, *Curr. Org. Chem.*, **2008**, 12, 1322-1339 (b) R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 4929-4937 (c) R. J. Less, R. L. Melen, D. S. Wright, *RSC Advances*, **2012**, 2, 2191-2199 (d) V. Naseri, R. J. Less, M. McPartlin, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5000 (e) M. S. Hill, M. F. Mahon, T.P. Robinson, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2498

⁵² (a) G. Bai, P. Wei, A. Das, D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, **2006**, 1141 (b) S. J. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Com.*, **2008**, 99-101

⁵³ S. J. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Com.*, **2008**, 99-101

⁵⁴ A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3872-3877

Dass diese Chemie auch aktuell intensiv beforscht wird, zeigt eine in 2015 ebenfalls von Stephan et al. publizierte Veröffentlichung⁵⁵, in der ein Syntheseweg vorgestellt wird, welcher aus arylierten, sekundären Phosphanen unter Dehydrokupplung Diphosphane durch einen **metallfrei** ablaufenden Katalysezyklus zugänglich macht.



Schema 17: metallfreie, Lewisäure-induzierte Dehydrokupplungsreaktion nach Stefan et al.⁵⁶

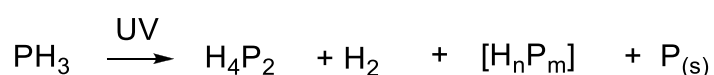
In dieser $[B(C_6F_4H)_3]$ -katalysierten Dehydrokupplungsreaktion entsteht in einem ersten Schritt durch Reaktion des Borans mit Diphenylphosphan das Phosphanylphosphoniumsalz $[Ph_2PP(H)Ph_2][B(HC_6F_4)_3]$. Daraufhin wird unter Freisetzung von H_2 das Diphosphan R_2PP_2R gebildet und das als Katalysator eingesetzte $B(C_6F_4H)_3$ zurückgewonnen. Interessant ist auch, dass sich diese Reaktion gleichzeitig dazu nutzen lässt, Olefine und Imine durch entstehendes H_2 zu hydrieren. Eine Anwesenheit von Iminen oder Olefinen während des Durchlaufens des Katalysezykluses (Schema 17) beschleunigt sogar diese metallfreie Lewisäure-induzierte Dehydrokupplungsreaktion.

⁵⁵ R. Dobrovetsky, K. Takeuchi, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 2396

⁵⁶ ebd.

Einen aktuellen Überblick über weitere Typen von Dehydrokupplungsreaktionen verschaffen Waterman mit jüngst erschienenen Review-Veröffentlichungen zur metallkatalysierten Dehydrokupplung aus 2013⁵⁷ und Melen aus 2015⁵⁸ (Manners aus 2006⁵⁹), in welchen die Entwicklungen zu Hauptgruppenelement-katalysierten Dehydrokupplungsreaktionen vorgestellt werden.

Die seit den 1980er Jahren bekannten Untersuchungen⁶⁰ zur Photolabilität von PH₃ zeigen, dass auch durch UV-Bestrahlung in einer Photolysereaktion PP-Bindungen durch Dehydrokupplung gebildet werden können.



Schema 18: UV-Photolyse von PH₃

Die Stabilität von Diphosphan, welches photochemisch ebenfalls labil ist, zu höheren Phosphanen reagiert und sich schließlich zu Phosphor zersetzt, macht jedoch eine selektive Reaktionsführung ineffizient und ist zur Darstellung präparativer Mengen von P₂H₄ ungeeignet. Von Haghverdi⁶¹ wurde erstmals eine photochemisch induzierte Kupplungsreaktionen von 2 sekundären N-heterozyklischen Diazaphosphanen [**6'**] erwähnt (vgl. Schema 19). Eine ausreichende experimentelle Analyse und ein Beleg für den Reaktionsmechanismus einer Dehydrokupplungsreaktion konnte allerdings nicht erbracht werden. Sollte sich dieser Mechanismus jedoch bestätigen lassen, wäre eine Reaktionsführung nach Schema 19 auch für die Herstellung der Diphosphane [**4,4'**] interessant.

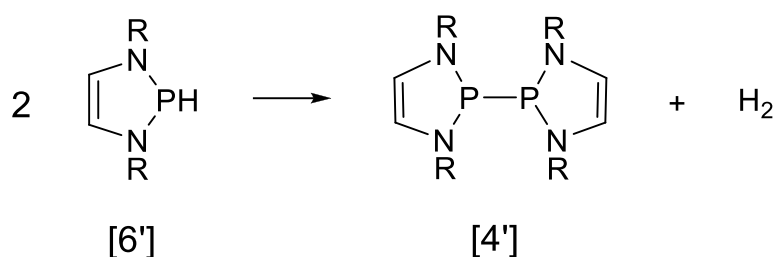
⁵⁷ R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 5629-564

⁵⁸ R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, DOI: 10.1039/C5CS00521C, Early View

⁵⁹ T. J. Clark, K Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 8634-8648

⁶⁰ (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, 285, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1856-1864

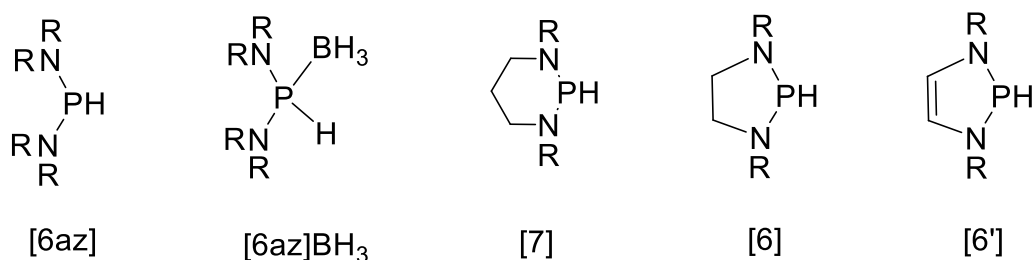
⁶¹ (a) A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000** (b) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**



Schema 19: Dehydrokupplung N-heterozyklischer, sekundärer Phosphane [6'] zu Tetraaminodiphosphanen.

Eine solche Reaktionsführung würde sekundäre N-heterozyklische Diaminophosphane [6'] als Edukte zur Darstellung von Tetraaminodiphosphanen [4'] nutzen. Diese Reaktivität konnte jedoch bislang nur für die PH-Funktion in PH_3 nachgewiesen werden.

Die sekundären Phosphane [6'] wiederum sind aus den entsprechenden Diamino-Chlorphosphanen [3']Cl gut darstellbar.



R = Alkyl, Aryl

Schema 20: Molekülstrukturen azyklischer [6az], [6az]BH₃ und N-heterozyklischer Bis(dialkyl/aryl)aminophosphane [6,6'] und [7]

Schon 1963 strengten Nöth und Vetter⁶² die Synthese erster azyklischer Derivate [6az] an, erhielten jedoch nach Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ mit NaBH_4 statt des freien sekundären Phosphans den BH_3 -Komplex $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH}^*\text{BH}_3$ [6az]BH₃.

Nifantiev⁶³ studierte in den späten 1970er Jahren neben 2-H-1,3,2-Dioxa-, Dithia- und gemischten Oxathiaphosphiranen auch 1,3,2-Diazaphosphirane [7] und widmete sich der Derivatisierung der PH-Funktion.

⁶² H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 1298

⁶³ E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron*, (37), 1981, 3183-3194

In den frühen 1980er Jahren stellten King und Sundaram die Synthese azyklischer **[6az]** und N-heterozyklischer, sekundärer Bis(dialkylamino)-phosphane **[6]** vor⁶⁴ und lieferten damit das Handwerkszeug für Untersuchungen zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen⁶⁵ mit **[6,6az]** als Liganden. Kee et al. und Baker et al.⁶⁶ erweiterten mit der Vorstellung einer rationellen Methode zur Darstellung von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen **[3]Cl**, der Vorstufe sekundärer Phosphane die Bandbreite zugänglicher N-heterozyklischer Vertreter. Mit der Vorstellung einer Eintopfsyntheseroute zur Darstellung von CC-ungesättigten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']Cl** öffneten Burck et al.⁶⁷ einen Weg, der neben den gesättigten 1,3,2-Diazaphospholidinen **[6]** (Schema 20), auch sekundäre 1,3,2-diazaphospholene **[6']** nach Metathese von **[3']Cl** mit komplexen Hydriden⁶⁸ verfügbar macht.

In den folgenden Jahrzehnten fanden sekundäre Phosphane oft als Vorstufen zur Darstellung von Alkalimetallphosphiden Gebrauch⁶⁹, welche etwa der Darstellung von bidentaten P-Liganden mit Olefinbrücke⁷⁰ (nach MX-Eliminierung mit funktionalisierten 1,2-Halogenethen) dienten. Sie erhielten erneute Aufmerksamkeit durch die Untersuchungen von Gudat et al. aus 2000⁷¹, die zeigen, dass die Reaktivität der PH-Funktion durch Derivatisierung maßgeschneidert werden kann. Je nach Anwendungsbedarf kann durch geeignete Wahl der Substituenten am Phosphoratom sowohl protischer als auch hydridischer Charakter des H-Atoms erzeugt werden.

⁶⁴ (a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 177 (c) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4001

⁶⁵ S. S. Snow, D. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **1985**, 1460-1463

⁶⁶ (a) P. G. Devitt, T. P. Kee, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 10987-10996 (b) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944-4956

⁶⁷ S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119

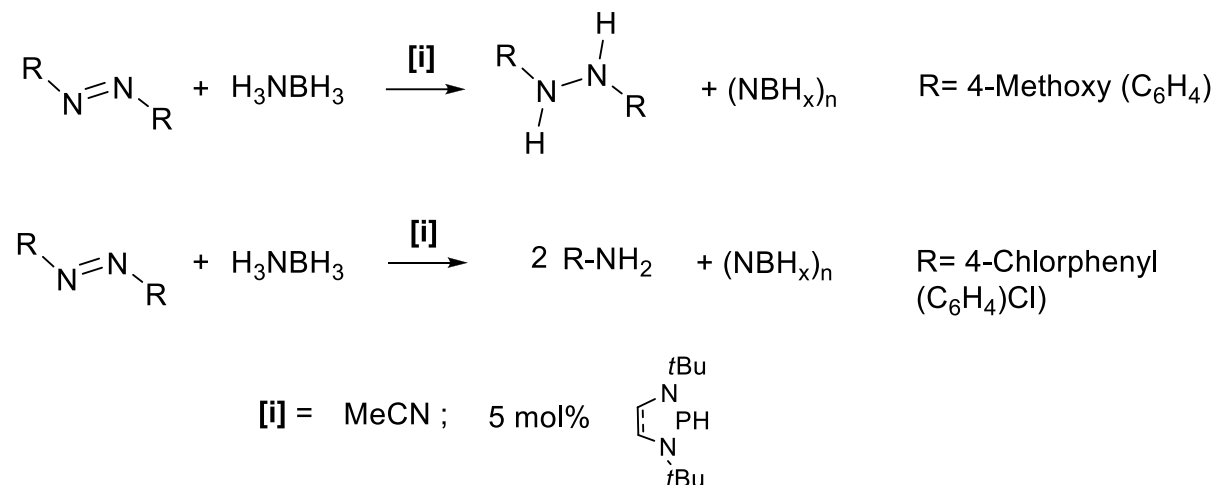
⁶⁸ (a) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 1298 (b) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (c) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 177 (d) R. B. King, W. J. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4001

⁶⁹ (a) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 177 (b) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4001 (c) R. B. King, *Adv. Chem. Ser.*, **1982**, 196, 313

⁷⁰ R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 177

⁷¹ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angewandte*, **2000**, 3211-3214

Die Hydridreaktivität⁷² der PH-Bindung in **[6,6']** wird in einer Reihe stöchiometrischer⁷³ und neuerdings auch katalytischer Reaktionen⁷⁴ dokumentiert.



Schema 21: Katalysereaktion zur Darstellung von Hydrazinderivaten und primären Aminen via Hydridtransferkatalyse durch **[6,6']** und NH_3BH_3 .

1,3,2-Diazaphosphane **[6,6']** agieren in einem metallfreien Katalysezyklus als Hydridtransferkatalysatoren zur Erzeugung verschiedener Hydrazin-Derivate oder primärer Amine (abhängig vom Substitutionsmuster des Edukts) unter Einsatz des Substrats H_3NBH_3 als Wasserstoffquelle. Eine weitere Untersuchung des Potentials der PH-Funktion in sekundären Phosphanen ist vielversprechend.

1.2 Zielsetzung

Im Fokus der im Folgenden diskutierten Untersuchungen stehen N-heterozyklische P-Verbindungen mit 5-gliedrigen 1,3,2-Diazaphospholen- (Schema 22, links) und 1,3,2-Diazaphospholidinringen (Schema 22, rechts). Zu Beginn der Untersuchungen war bekannt, dass N-heterozyklische Tetraaminodiphosphane **[4']** nach homolytischem PP-Bindungsbruch durch π -Delokalisation stabilisierte Phosphanylradikale liefern⁷⁵, nicht jedoch, ob auch im Rückgrat ungesättigte N-

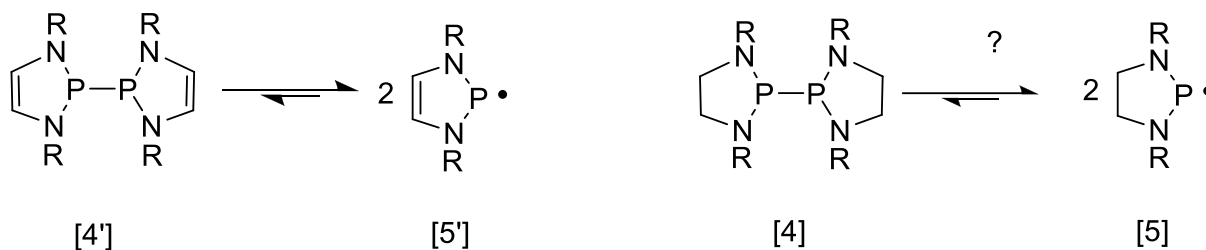
⁷² D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angewandte*, **2000**, 3211-3214

⁷³ S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W. W. Du Mont, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2006**, (9), 3946-3955

⁷⁴ C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3342-3346

⁷⁵ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

heterozyklische Verbindungen **[4]** nach homolytischer PP-Bindungsspaltung Phosphanylradikale **[5]** bilden⁷⁶.



Schema 22: Darstellung des homolytischen PP-Bindungsbruchs von N-heterozyklischen, aromatischen Tetraaminodiphosphanen **[4,4']** zu Diazaphospholenylradikalen **[5,5']**

Um sich dieser Fragestellung zu nähern, ist es zunächst notwendig, eine hohe Ausbeuten liefernde, zeiteffiziente Syntheseroute für **[4,4']** zu entwickeln, verschiedene Vertreter von **[4]** darzustellen und eingehend zu charakterisieren. Es wurden einige wenige Vertreter der CC-ungesättigten Verbindungen **[4']**⁷⁷ bereits strukturell untersucht. Diese spärlichen Informationen sollen um die Erkenntnisse aus röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von **[4]** erweitert werden, insbesondere um **[4']** und **[4]** mit identischem Substitutionsmuster vergleichend analysieren zu können. Anschließend gilt es zu untersuchen, ob auch **[4]** in Lösung thermisch induzierten PP-Bindungsspaltungsreaktionen unterliegt.

Trifft dies zu, soll in Analogie zu den durch Förster⁷⁸ an **[4'/5']** durchgeführten Untersuchungen die relative Stabilität und Reaktivität entstandener Radikale **[5]** systematisch untersucht werden. Besonderes Interesse gilt hierbei der Abgrenzung sterischer und elektronischer Beiträge zur Stabilisierung der Radikale. Durch Ermittlungen von Bindungsdissoziationsenergien und Enthalpien mittels ESR-

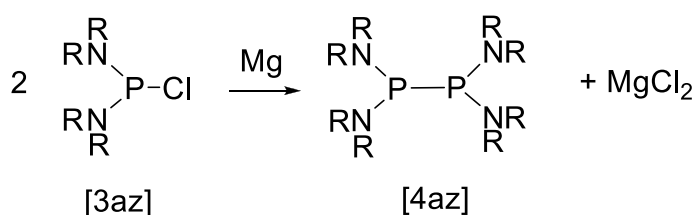
⁷⁶ kurz nach Vorstellung eigener Arbeiten zu dieser Fragestellung in: O. Puntigam, D. Förster, D. Gudat, "One Pot" access to symmetric Bis-1,3,2-Diazaphospholidines, *EWPC 9th - Book of Abstracts, Rennes*, (03)2012, 93; erschien (10)2012 hierzu: N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11837-11850

⁷⁷ (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

⁷⁸ D. Förster, Zur PP-Bindungsreaktivität in unsymmetrischen PP und symmetrischen N-heterozyklischen Diphosphanen, Stuttgart, *Dissertation*, **2013**

spektroskopischer Methoden sollen wertvolle Erkenntnisse zur Natur der PP-Bindung der Tetraaminodiphosphane gewonnen werden.

Eine wichtige Vorstufe zur Darstellung der Verbindungen **[4,4']** sind Diaminodichlorphosphane **[3az,3']Cl**, die nach einer von Westermann et al.⁷⁹ und Edge et al.⁸⁰ (für **[4']**) beschriebenen reduktiven PP-Bindungsknüpfung der PCI-Funktion in **[3',3az]Cl** mit Mg die Diphosphane **[4az,4']** liefern (Schema 23).



Schema 23: Reduktive PP-Bindungsknüpfung des Diaminodichlorphosphans **[3az]** zum Tetraakis(amino)diphosphan **[4az]**

Über die Molekülstrukturen CC-gesättigter 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine **[3]Cl** ist im Vergleich zu CC-ungesättigten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']Cl** recht wenig bekannt,⁸¹ weshalb der Wissensstand zur sterischen Anordnung der N-Alkyl/Aryl-Substituenten und insbesondere zur PCI-Bindungssituation in **[3]Cl**, deren Natur für eine erfolgreiche Darstellung von **[4]** entscheidend ist, erweitert werden soll.

Neben der Darstellung von Tetraaminodiphosphanen **[4,4']** durch Metallreduktion von P-Halogenidfunktionen soll in Anlehnung an das Wissen um die Photoreaktivität von PH₃⁸² und an frühere Arbeiten von Haghverdi⁸³ der Möglichkeit der PP-Bindungsknüpfung durch Dehydrokupplung sekundärer Phosphane **[6,6']** nachgegangen werden.

⁷⁹ H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13

⁸⁰ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem., Commun.*, **2009**, 1691-1693

⁸¹ lediglich 2 Verbindungen waren strukturell untersucht in: (a) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49 (b) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469

⁸² (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, 285, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1856-1864

⁸³ A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000**

In diesem Zusammenhang ist eine detailliertere Studie der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der sekundären Phosphane **[6,6']** ebenso wünschenswert und notwendig wie eine Optimierung des synthetischen Zugangs zu **[6,6']**. Hierbei soll untersucht werden, ob eine Darstellung von **[6,6']** auf alternativen Syntheserouten möglich ist unter Vermeidung der bis dato⁸⁴ zur Darstellung von **[6,6']** genutzten, sehr reaktiven, komplexen Hydride wie (LiAlH₄, NaBH₄), da diese während der Synthese durch Überreduktion zu Nebenreaktionen unter Ausbeuteminderung führen können.

2. Synthese, Struktur und Reaktivität von N-heterozyklischen Diaminohalogenphosphanen

Eine genauere Untersuchung von N-heterozyklischen Diaminohalogenphosphanen **[3,3']Cl** ist für diese Arbeit wichtig, da sie als Edukte zur Darstellung symmetrischer Diphosphane **[4,4']** eingesetzt werden.

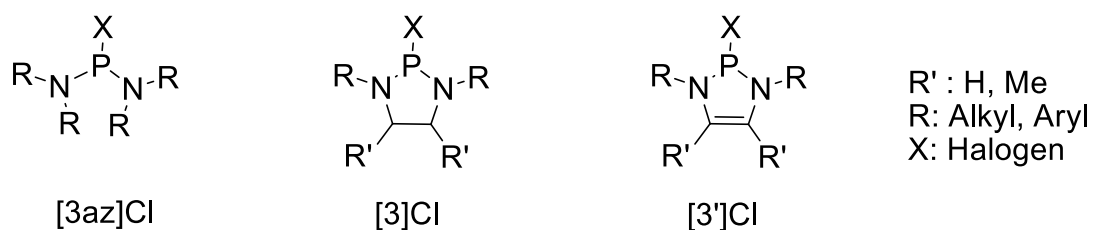


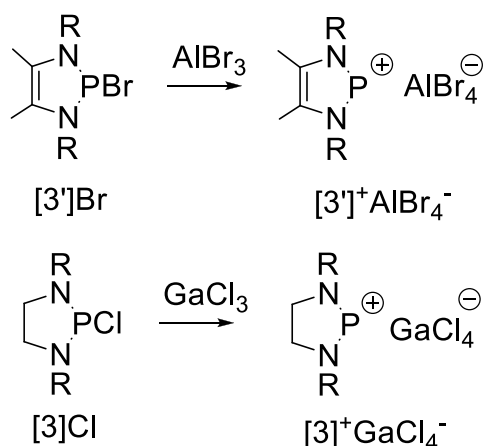
Abbildung 5: Darstellung azyklischer **[3az]Cl** und N-heterozyklischer Diaminohalogenphosphane **[3,3']Cl**

Erste Vertreter N-heterozyklischer Diaminohalogenphosphane sind bereits seit Mitte der 1960er Jahre⁸⁵ literaturbekannt und wurden intensiv untersucht. Die Reaktivität der PCI-Funktion der N-heterozyklischen Diazaphosphane **[3,3']Cl** soll im Folgenden anhand einiger Reaktionen exemplarisch dargestellt werden.

⁸⁴ (a) R. B. King, P.M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 177 (c) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4001

⁸⁵ (a) O. J. Scherer, M. Schmidt, *Angewandte*, **1964** (76), 787 (b) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 6276 (b) K. Utvary, V. Gutman, C. Kemanater, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1965**, (1), 75

Durch Umsetzung von **[3,3']X** (X = Cl, Br) mit Lewissäuren erhält man unter Halogenid-Abstraktion die Salze der Phospheniumionen **[3,3']⁺**. Macdonald et al.⁸⁶ stellten die Aluminiumsalze der CC-ungesättigten Derivate **[3']** dar, Lough et al. beschreiben⁸⁷ entsprechende Untersuchungen zu den Tetrachlorogallat-Salzen **[3]⁺GaCl₄⁻** der CC-abgesättigten Diazaphospholidine, die aus den 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholidin-Vorstufen **[3]Cl** hergestellt wurden.



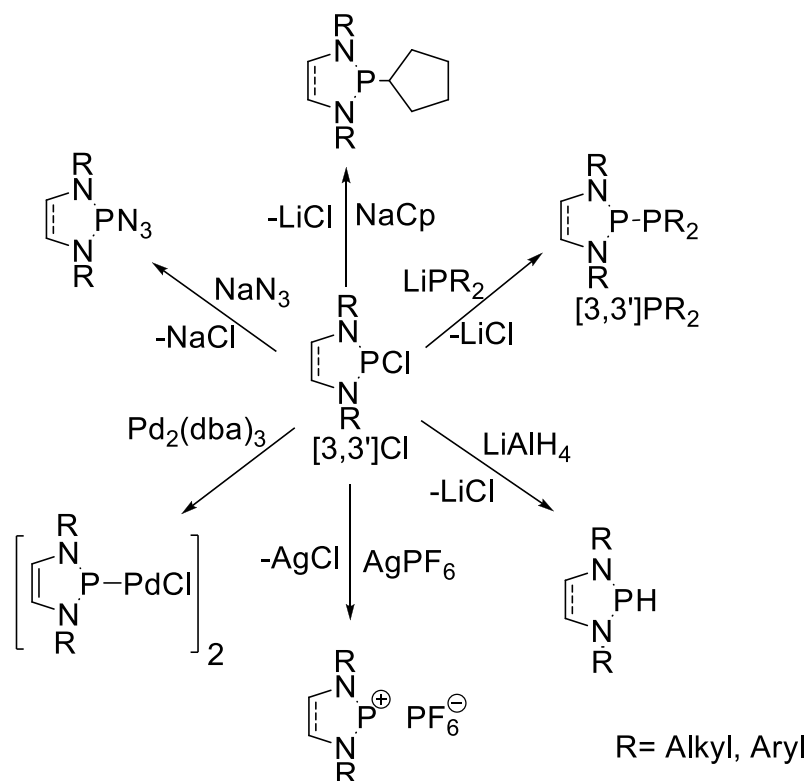
Schema 24: elektrophil induzierte Halogenidabstraktion in **[3,3']X** unter Salzbildung entstehender carbenanaloger Phospheniumionen **[3']⁺** und **[3]⁺**

Das NPN-Fragment kann am Phosphoratom durch die π -Donor-Eigenschaften der freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome bei günstiger Orbital-Überlappung mit dem unbesetzten Orbital am P-Atom eine positive Ladung am Phosphor gut stabilisieren. Durch Implementierung von π -Aromatizität (in **[3']**) und durch eine gezielte Auswahl und Einführung von sterisch anspruchsvollen N-Alkyl- und N-Arylsubstituenten an den Stickstoffatomen können **[3,3']⁺** als carbenanaloge Phospheniumfragmente zusätzlich elektronisch beziehungsweise kinetisch stabilisiert werden.

⁸⁶ J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Sykelz, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, 28, 4377-4384

⁸⁷ M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41249

Schema 25 gibt lediglich eine kleine Auswahl möglicher Reaktionspfade zur Derivatisierung von **[3,3']Cl** wieder und zeigt, dass unter anderem durch Salzmetathesereaktionen oder Umsetzungen mit Metall- oder Nichtmetallnucleophilen die PCI-Funktion sehr gut ableitbar ist.



Schema 25: Darstellung einer Auswahl von Reaktionen zur Derivatisierung von **[3,3']Cl**⁸⁸

[3,3']Cl lässt sich zu sekundären Phosphanoxiden umsetzen⁸⁹ (vgl. Kapitel 2.3) und ist weiterhin Grundbaustein für eine Vielzahl von komplexer aufgebauten Verbindungen mit PX-Substitutionsmuster (mit X = H⁹⁰ (vgl. Kapitel 4), OR⁹¹, NR₂⁹²,

⁸⁸ (a) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, J. Tirr e, *Dalton Trans.*, **2007**, 1891-1897 (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994 (c) J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Sykkelz, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, 28, 4377-4384

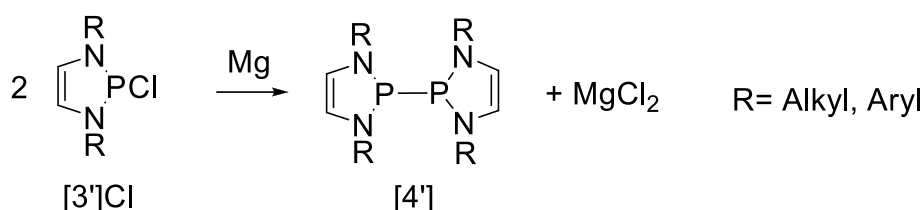
⁸⁹ Z. Li, X. Chen, M. Bergeler, M. Reiher, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 6431

⁹⁰ (a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1784-1789 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger and W.-W. Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**, 3946 (c) D. Gudat, A. Haghverdi and M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 3084

⁹¹ A. M. Kibardin, T. V. Gryaznova and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **1996**, **66**, 372

⁹² (a) S. Burck, D. Gudat, F. Lissner, K. N tinen, M. Nieger, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, **631**, 2738 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, C. A. Schalley, T. Weilandt, *Dalton Trans.*, **2008**, 3478

PR₂⁹³, R⁹⁴, Halogene⁹⁵), was aber in dieser Arbeit nicht erschöpfend diskutiert werden soll. Von besonderem Interesse für folgende Untersuchungen (Kapitel 3) ist jedoch, dass es neben der Knüpfung von PP-Bindungen über Salzmetathese zu **[3,3']PR₂** (vgl. Schema 25) aus Diaminochlorphosphanen **[3,3']Cl** eine weitere Synthesemöglichkeit zur Knüpfung von PP-Bindungen gibt. Azyklische **[3az]Cl** und N-heterozyklische Chloro-bis(dialkylamino)diazaphospholene **[3']Cl** liefern nach reduktiver Kupplung symmetrische Diphosphane (Schema 26)⁹⁶.



Schema 26: Reduktive PP-Bindungsknüpfung eines 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholens **[3']Cl** zum symmetrischen Diphosphan **[4']**

Für NMR-spektroskopische Verfolgungen von Reaktionen von **[3,3']Cl** ist es notwendig, alle hergestellten Derivate **[3,3']Cl** mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren, um vorhandene Eduktsignale eindeutig identifizieren und von entstandenen Produktsignalen unterscheiden zu können.

⁹³ (a) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**, 4801 (b) D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *Organometallics*, **2011**, **30**, 2628 (c) S. Burck, K. Götz, M. Kaupp, M. Nieger, J. Weber, J. Schmedt auf der Günne, D. Gudat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**, 10763

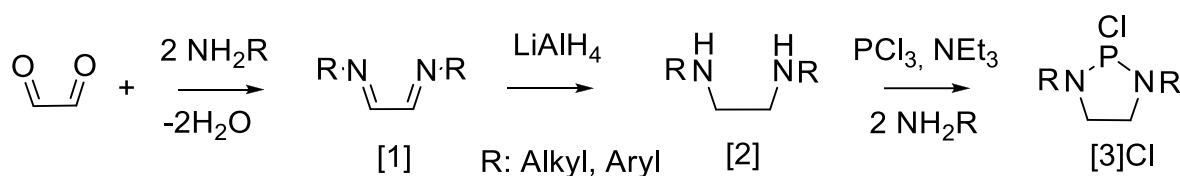
⁹⁴ a) M. Gediga, S. Burck, J. Bender, D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1818 (b) N. Burford, T. S. Cameron, P. J. Ragogna, E. Ocando-Mavarez, M. Gee, R. McDonald, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 7947

⁹⁵ D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**, 3414 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, Z. Benkő, L. Nyulászi, D. Szieberth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, **635**, 245

⁹⁶ (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Mütter, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (b) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, **41**, 1505 (c) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, **124**, 13

2.1 Synthese N-heterozyklischer Diaminochlorphosphane

Der Aufbau des NPN-Fragments verläuft für azyklische **[3az]Cl** und zyklische Diaminochlorphosphane **[3,3']Cl** über PN-Bindungsknüpfung unter Dehydrochlorierung eines Phosphorhalogenids (PX₃) und eines sekundärenamins. Als eines der ersten Derivate wurde bereits in den 1960er Jahren im Zusammenhang mit PO-Bindungsknüpfungen 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin **[3]Cl** (R = Me) mit abgesättigtem Fünfring von Schmidt et al. und Ramirez et al. durch baseninduzierte Kondensation von PCl₃ mit dem entsprechenden Diamin hergestellt⁹⁷.



[3a]Cl R = *t*Bu; 87%

[3b]Cl R = *i*Pr; 83%

[3c]Cl R = Cy; 94%

[3d]Cl R = Dmp; 76%

[3e]Cl R = *o*-Tol; 90%

[3f]Cl R = Mes; 88%

[3g]Cl R = Dipp; 80%

[3h]Cl R = *o*-*t*BuPh; 92%

[3i]Cl R = Ph; 71%

[3l]Cl R = *p*-Tol; 77%

[3m]Cl R = *n*Bu; 73%

Schema 27: Herstellung der 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholidine **[3]Cl** (ungesättigter Heterozyklus); Ausbeute bezogen auf **[2]**⁹⁸

Entstehendes HCl wird dabei meist durch Zusatz von mindestens 2 Äquivalenten einer Hilfsbase abgefangen und als schwerlösliches Salz gefällt⁹⁹. Im Falle der azyklischen Diaminochlorphosphane **[3az]Cl** kann auf die Hinzugabe einer zusätzlichen Base verzichtet und das P(III)-Halogenid direkt mit einem vierfachen Überschuss des Amins umgesetzt werden.

⁹⁷ (a) O. J. Scherer, M. Schmidt, *Angewandte*, **1964** (76), 787 (b) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 6276 (b) K. Utvary, V. Gutman, C. Kemanater, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1965**, (1), 75

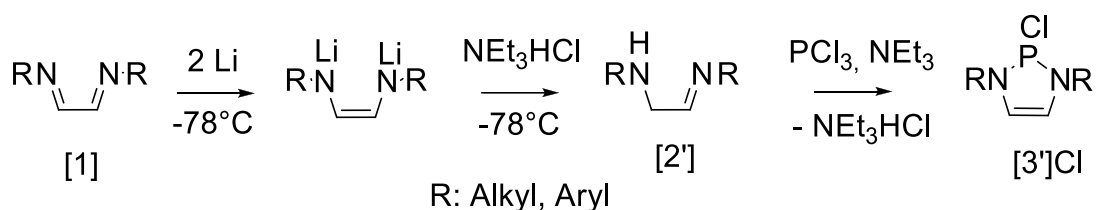
⁹⁸ vgl. zur Synthese und Ausbeute: (a) O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, **2010** (b) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944 (c) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41 (b) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469 (c) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1784-1789

⁹⁹ ebd.

Der Ringschluss zum heterozyklischen 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin **[3]Cl** mit gesättigtem Fünfring erfolgt durch die Umsetzung eines Diamins **[2]** mit einem P(III)-Halogenid. Die Diamine **[2]** sind durch die Kondensation entsprechender 1,2-Dialdehyde (Derivate mit alkyliertem/aryliertem C₂-Rückgrat sind ebenfalls einsetzbar) mit sekundären Aminen zu Iminen **[1]** und anschließender Reduktion mit einem komplexen Hydrid in einer großen Bandbreite von Substitutionsmustern zugänglich.

Der Zugang zu CC-ungesättigten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']Cl** in präparativem Maßstab war nach dem von Pudovik¹⁰⁰ vorgestellten Synthesekonzept zunächst auf die im Rückgrat Halogenid-substituierten 2,4-Dichlorodiazaphospholene **[3Cl']Cl** beschränkt.

Am Rückgrat unsubstituierte, CC-ungesättigte Derivate sind nach Cowley¹⁰¹ durch Salzeliminierung aus 1,4-Dilithio-1,4-diazabutadienid mit Phosphor(III)chlorid darstellbar oder - der Syntheseroute von Denk et al.¹⁰² folgend - durch eine Metathesereaktion von 2,2-Dichlor-1,3,2-diazasilol mit Phosphor(III)chlorid. Durch die von Burck¹⁰³ vorgestellte, optimierte Eintopfsynthesemethode, welche den Einsatz von 1,4-Dilithio-1,4-diazabutadienid aufgreift (vgl. Cowley), sind im Rückgrat unsubstituierte 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']Cl** schnell in guten Ausbeuten zeiteffizient darstellbar.



Schema 28: Herstellung von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen

¹⁰⁰ A. M. Kibardin, I.A. Litvinov, V. A. Naumanov, Y. T. Struchkov, T. V. Gryaznova, Y.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1992**, 298, 369-370

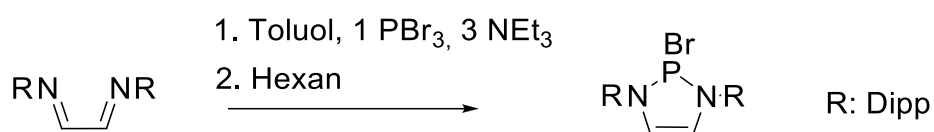
¹⁰¹ A. H. Cowley, C.J. Carmalt, V. Lomeli, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096

¹⁰² M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Let.*, **1996**, 37, 9025-9028

¹⁰³ S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**

Die 1,4-Dilithio-1,4-diazabutadienide werden durch zweifache Lithiierung von 1,4-Diazabutadienen **[1]** hergestellt und dann ohne Aufarbeitung mit Brønsted-Säuren (NEt₃HCl) zu α -Aminoaldiminen **[2']**¹⁰⁴ (Schema 28) oder den tautomeren 2,3-Diamino-but-2-enen umgesetzt. 4,5-alkylierte 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3Me']Cl** lassen sich auf demselben Weg aus den entsprechenden C-alkylierten Diimininen **[1']** herstellen.

Eigene Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass 2-Halogeno-1,3,2-diazaphospholene unter Vermeidung einer mehrstufigen Syntheseroute mit metallierten Zwischenstufen nach Schema 28 synthetisch einfacher aus Diazabutadienen **[1]** darstellbar sind. 2-Bromo-1,3,2-diazaphospholene können durch Umsetzung von **[1]** mit Phosphor(III)bromid und NEt₃ unter Vermeidung extremer Reaktionsbedingungen wie Temperaturen von -78 °C und langer Reaktionszeit synthetisiert werden (Schema 29).



Schema 29: Herstellung von 2-Bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[3'g]Br**

Diese Reaktion ist eine Variante der 2009 von MacDonald et al.¹⁰⁵ beschriebenen Reaktion zur Darstellung von **[3'f]Br** und unterscheidet sich dadurch, dass anstelle von Cyclohexen Triethylamin als Brom-Abfangreagenz eingesetzt wird.

Theoretische Berechnungen zum Mechanismus dieser Reaktion legen nahe, dass zunächst durch eine oxidative [4+1] Addition zyklische Phosphorane gebildet werden, welche anschließend spontan zu Di-Bromo-Phosphoniumbromid-Zwischenstufen ionisieren. Die Reaktion ist mechanistisch darum als Aza-Variante der McCormack

¹⁰⁴ Derivate **[2a,d,f,g']**: S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**

¹⁰⁵ J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4377-4384

Reaktion¹⁰⁶ aufzufassen. Die Bildung des energetisch begünstigten Produkts **[3'g]Br** erfolgt nach nukleophilem Angriff des Halogenids auf ein kovalent gebundenes Halogenid der Di-Bromo-Phosphoniumbromid-Zwischenstufe, wodurch freies Br₂ entsteht und mit NEt₃ abreagiert. Die Reaktion kann auch ohne Br₂-Abfangreagenz ablaufen. Bislang ist dieser Reaktionspfad jedoch auf die Darstellung von 2-Bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[3'g]Br** und 2-Bromo-1,3-bis(cyclohexyl)-1,3,2-diazaphospholen **[3'c]Br** beschränkt¹⁰⁷.

Im Anschluss an Synthese und Aufarbeitung nach den zuvor beschriebenen, verschiedenen Darstellungsverfahren können die erhaltenen N-heterozyklischen Diaminohalogenphosphane **[3,3'Cl]** aus einem 1:1 Gemisch aus Hexan und THF aus- bzw. umkristallisiert werden, so dass spektroskopisch reine Proben und für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle gewonnen werden können. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Aminohalogenphosphane **[3,3',3Cl']X** (X = Cl, Br) muss sichergestellt werden, dass eine Lagerung von **[3,3'Cl]** unter striktem Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit (z. B. in einer Glovebox mit Ar-Atmosphäre) gewährleistet ist.

2.2 Strukturanalytische Untersuchungen von Diaminohalogenphosphanen

Vor Beginn dieser Arbeit waren lediglich zwei Strukturuntersuchungen der CC-gesättigten N-heterozyklischen 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine **[3a,n]Cl**¹⁰⁸ bekannt. Eine Analyse dieser Strukturdaten zeigt, dass PCl-Bindungen in **[3a,n]Cl** (**[3a]Cl**: 2.314(1) Å; **[3n]Cl**: 2.199(1) Å) länger als in etwa PCl₃ (2.039 Å¹⁰⁹) oder azyklischen Diaminochlorphosphanen **[3az]Cl** sind, aber kürzer als in CC-

¹⁰⁶ W. B. McCormack, *Org. Synth.*, **1963**, 43, 73

¹⁰⁷ (a) D. Herrmansdörfer, Masterarbeit, **2013**; (b) D. Herrmansdörfer, M. Kaaz, O. Puntigam, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2015**, (29), 4819-4828

¹⁰⁸ (a) **[3a]Cl**: R = *t*Bu: M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41 (b) **[3n]Cl**: R = *p*-Anisyl: C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469

¹⁰⁹ A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., de Gruyter, **1995**, 754, 757

ungesättigten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']Cl** (Bereich gefundener PCI-Bindungslängen: 2.24-2.76 Å¹¹⁰; direkter Vergleich: **[3'a]Cl** (2.759(2) Å).

Dies motivierte zur strukturellen Untersuchung weiterer Derivate von **[3]Cl**, um einordnen zu können, über welchen Bereich sich die PCI-Bindungsabstände erstrecken und ob eine Strukturkorrelation der erhaltenen Daten einen ähnlichen Hinweis auf Hyperkonjugation zwischen PCI- und PN-Bindungen erkennen lässt, wie dies bereits für 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']Cl** festgestellt wurde.¹¹¹

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine mit N-Aryl-Substituenten (insbesondere mit 2,6-substituierten N-Aryl-Substituenten) als auch N-Alkyl-Substituenten dargestellt und strukturell untersucht. Exemplarisch ist in Abbildung 6 die Kristallstruktur von **[3h]Cl** mit N-*o*-*t*BuPh-Substituenten dargestellt.

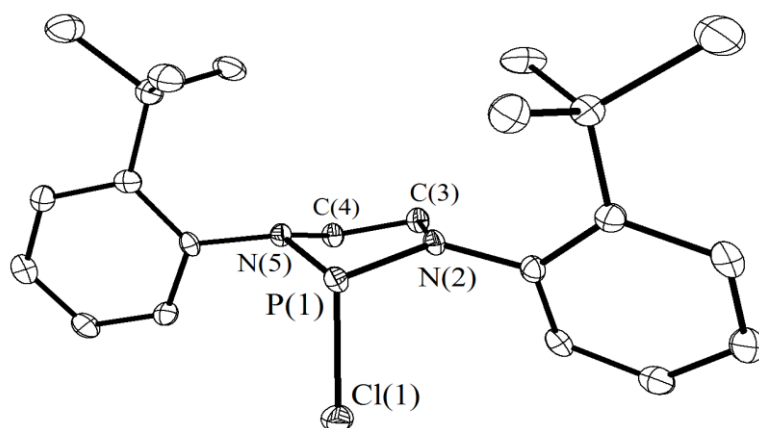


Abbildung 6: Molekülstruktur von **[3h]Cl** im Kristall (ohne Wasserstoffatome; Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Molekülstruktur von **[3h]Cl** lässt erkennen, dass sich die *t*Bu-Gruppen des Aryls auf derselben Seite des Fünfrings in trans-Anordnung zur exozyklischen PCI-Funktion befinden. Dies spricht dafür, dass repulsive Wechselwirkungen zwischen den beiden *t*Bu-Gruppen in *ortho*-Position der Aryl-Substituenten geringer sind als zwischen den *t*Bu-Gruppen und der exozyklischen PCI-Funktion. Das von Burck et

¹¹⁰ S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119

¹¹¹ ebd.

al. untersuchte Derivat¹¹² mit methyliertem, CC-ungesättigtem Rückgrat am Heterozyklus zeigt eine identische Orientierung der N-Arylgruppen.

Die PCI-Bindungen in den N-Alkylderivaten **[3a,c]Cl** sind länger als in den untersuchten N-Arylverbindungen **[3d,f,g,h,n]Cl** (Tabelle 1). Es fällt ebenfalls auf, dass eine Alkylierung des Aryls in *para*-Position (**[3f]Cl**) aufgrund der größeren Entfernung zur exozyklischen PCI-Bindung einen geringeren Einfluss auf die Bindungslänge zu haben scheint als eine formale *ortho*-Substitution **[3d,g,h]Cl** des N-Phenyl-Derivates **[3i]Cl**.

[3R]Cl R =		P1–Cl1	P1–N2 P1–N5	N2–C3 N5–C4	C3–C4	N2–P–N5
<i>t</i> Bu ¹¹³	[a]	2.314(1)	1.652(2) 1.656(2)	1.471(3) 1.471(3)	1.508(3)	92.4(1)
Cy	[c]	2.264(1)	1.646(1) 1.672(1)	1.472 (1) 1.479(1)	1.515(1)	92.3 (1)
Dmp	[d]	2.236(1)	1.657(2) 1.665(2)	1.474(2) 1.474(3)	1.505(3)	91.4(1)
Mes	[f]	2.250(1)	1.656(1) 1.653(1)	1.478(4) 1.466(4)	1.529(5)	92.0(1)
Dipp	[g]	2.201(1)	1.660(2) 1.663(2)	1.474(3) 1.467(3)	1.511(3)	91.6(1)
<i>o</i> - <i>t</i> BuPh	[h]	2.223(1)	1.665(1) 1.664(1)	1.486(4) 1.479(4)	1.522(4)	91.1(1)
Ph	[i]	2.173(1)	1.685(2) 1.671(2)	1.472(4) 1.478(4)	1.514(4)	91.0(1)
<i>p</i> -Anisyl ¹¹⁴	[n]	2.199(1)	1.668(1) 1.668(1)	1.474(2) 1.476(2)	1.518(2)	91.5(1)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine; (**[3a–d,h]Cl**: *P21/c*, **[3e]Cl**: *P21/n*, **[3f]Cl**: *Pbca*)

Alle untersuchten Verbindungen weisen, wie bereits für **[3a,n]Cl** beobachtet wurde¹¹⁵, eine *twist*-Konformation des Fünfrings auf. Die Winkelsummen an den

¹¹² S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119

¹¹³ M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49

¹¹⁴ C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469

¹¹⁵ M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49

Stickstoffatomen betragen annähernd 360° und zeigen damit eine nahezu planare Koordinationsgeometrie an.

R =	2-Chloro-diazaphospholidine [3R]Cl	2,4-Dichloro-diazaphospholene [3Cl'R]Cl	2-Chloro-diazaphospholene [3R']Cl
<i>t</i> Bu [a]	2.314(1) ¹¹⁶	-	2.759(2) ¹¹⁰
Cy [c]	2.264(1)	2.416(2)	2.567(3) ¹¹⁰
Dmp [d]	2.236(1)	-	2.361(1) ¹¹⁰
Mes [f]	2.250(1)	-	2.324(1) ¹¹⁰
Dipp [g]	2.201(1)	2.219(1) ¹¹⁰	2.243(1) ¹¹⁰

Tabelle 2: Vergleich der Bindungslängen (in Å) von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen mit 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']Cl**, **[3Cl'c]Cl**, **[3Cl'g]Cl**

Die für **[3a-h]Cl** ermittelten PCI-Bindungsabstände überschreiten mit 2.17-2.31 Å die übliche Bindungslänge für Diaminochlorphosphane von 2.13(6) Å, sind aber insgesamt kürzer als in den CC-ungesättigten N-heterozyklischen Derivaten¹¹⁷ **[3']Cl**/**[3Cl']Cl** (Tabelle 2). Dies wird besonders anhand einer direkten Gegenüberstellung der PCI-Bindungslängen von identisch N-substituierten Derivaten deutlich.

2,4-Dichloro-1,3,2-diazaphospholene **[3Cl']Cl**¹¹⁸ weisen wie 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']Cl** im Vergleich zu gesättigten 2-Chloro-diazaphospholidinen **[3]Cl** ebenfalls deutlich aufgeweitete PCI-Bindungen auf (Tabelle 2).

¹¹⁶ M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49

¹¹⁷ S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119

¹¹⁸ zu Vergleichszwecken bzw. zur Vervollständigung der Reihe **[g]** (Tabelle 2) erfolgte eine strukturelle Untersuchung von **[3Cl'g]Cl**; Kristalle aus Hexan/THF (-20°C, 5 Tage); **[3Cl'c]Cl** beschrieben in: D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3414-3425

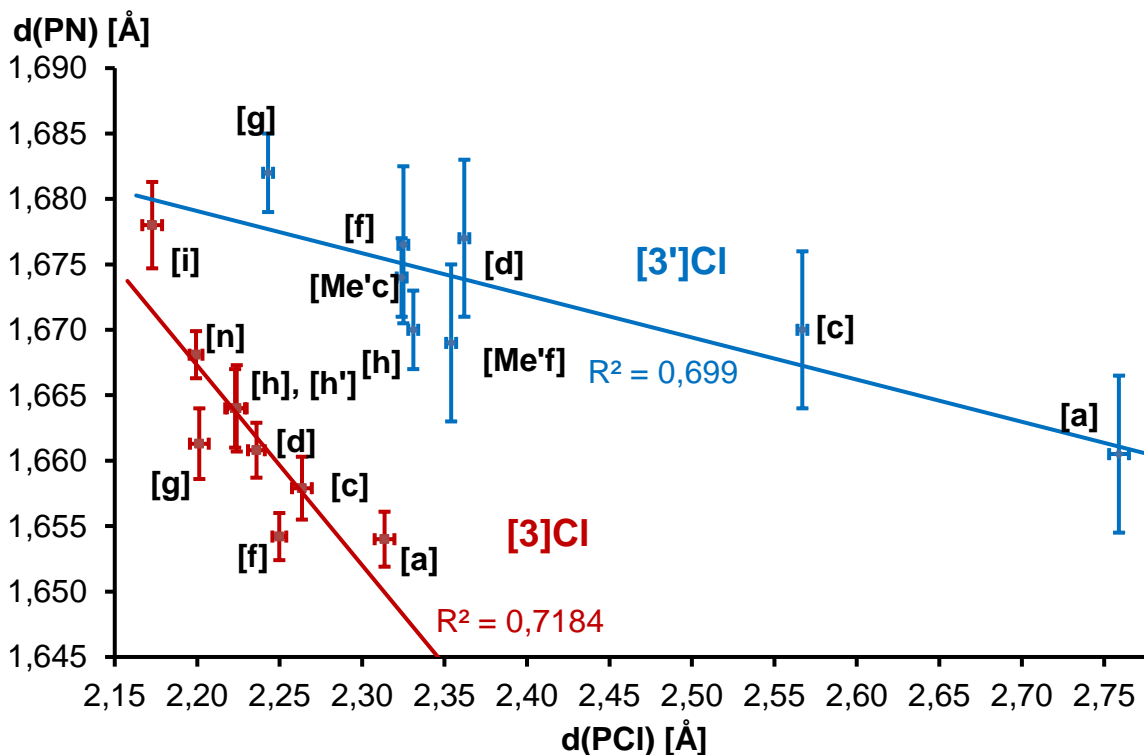


Abbildung 7: Auftragung von PCI-Abständen gegen mittlere PN-Abstände in 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen **[3]CI** und 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']CI**. Fehlerbalken entsprechen Bereichen von $\pm 3\sigma$; Linien stellen die Resultate linearer Regressionsanalysen dar. Ergänzende Informationen im Anhang. **[3a]CI**¹⁰⁰, **[3n]CI**¹⁰⁰, **[3'a-h]CI**¹¹⁰

Eine graphische Auftragung der PCI-Bindungsabstände gegen die mittleren PN-Abstände (Abbildung 7) zeigt für **[3a-h]CI** eine ähnliche Korrelation beider Größen, wie sie bereits für 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']CI** beobachtet wurde.¹¹⁹

Im Sinne einer Strukturkorrelation nach Bürgi und Dunitz¹²⁰ lässt sich die inverse Korrelation als Folge einer $n(N)-\sigma^*(PCI)$ -Hyperkonjugation (mesomere Grenzstrukturen von **[3,3']CI** in Abbildung 8) interpretieren, deren Einfluss durch +I-Substituenten an den Stickstoffatomen verstärkt wird und zu einer zunehmenden Schwächung der PCI-Bindung führt.

¹¹⁹ S. Burck, D. Gudat, K. Nattinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119

¹²⁰ (a) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Structure Correlation*, Weinheim, *VCH Verlagsgesellschaft*, **1994**, 1. Auflage (b) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 153-161

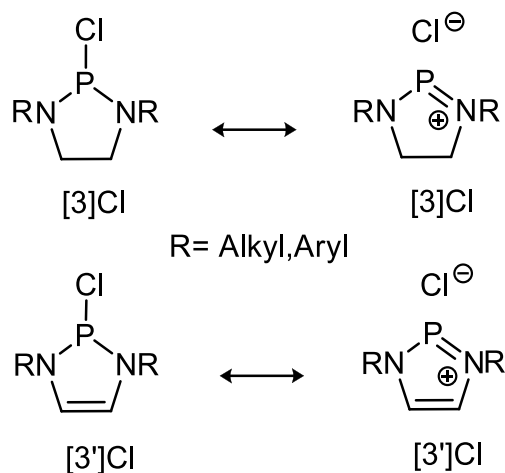


Abbildung 8: Darstellung der Bindungsverhältnisse in 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen **[3']Cl** und 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen **[3]Cl** anhand von 2 mesomeren Grenzstrukturen von **[3,3']Cl**.

Die jeweils kürzeren PCl-Bindungsabstände in **[3]Cl** und deren geringere Variation (Tabelle 2) geben im Vergleich zu **[3']Cl** das geringere Ausmaß dieser Hyperkonjugation wieder. Unter Annahme eines höheren Kovalenzanteils der PCl-Bindungen in **[3]Cl** (im Vergleich zu **[3']Cl**) sind diese durch Hyperkonjugationseffekte weniger gut polarisierbar, wodurch die mit einem höheren Gewicht der ionischen Grenzstruktur einhergehende PCl-Bindungsverlängerung geringer ausfällt.

Die endozyklischen CC-Bindungen weisen für 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']Cl** mit CC-Doppelbindung Bindungslängen von 1.331-1.45(2) Å und für Diazaphospholidine **[3]Cl** typische Werte zwischen 1.511(3) und 1.529(5) Å auf, was nach unwesentlicher Änderung der CNP-Winkel konsequenterweise zu einer Zuspitzung des NPN-Winkels für **[3]Cl** im Vergleich zu **[3']Cl** führt, wie in Abbildung 9 an den deutlich differenzierten Wertebereichen für **[3]Cl** und **[3']Cl** erkennbar wird.

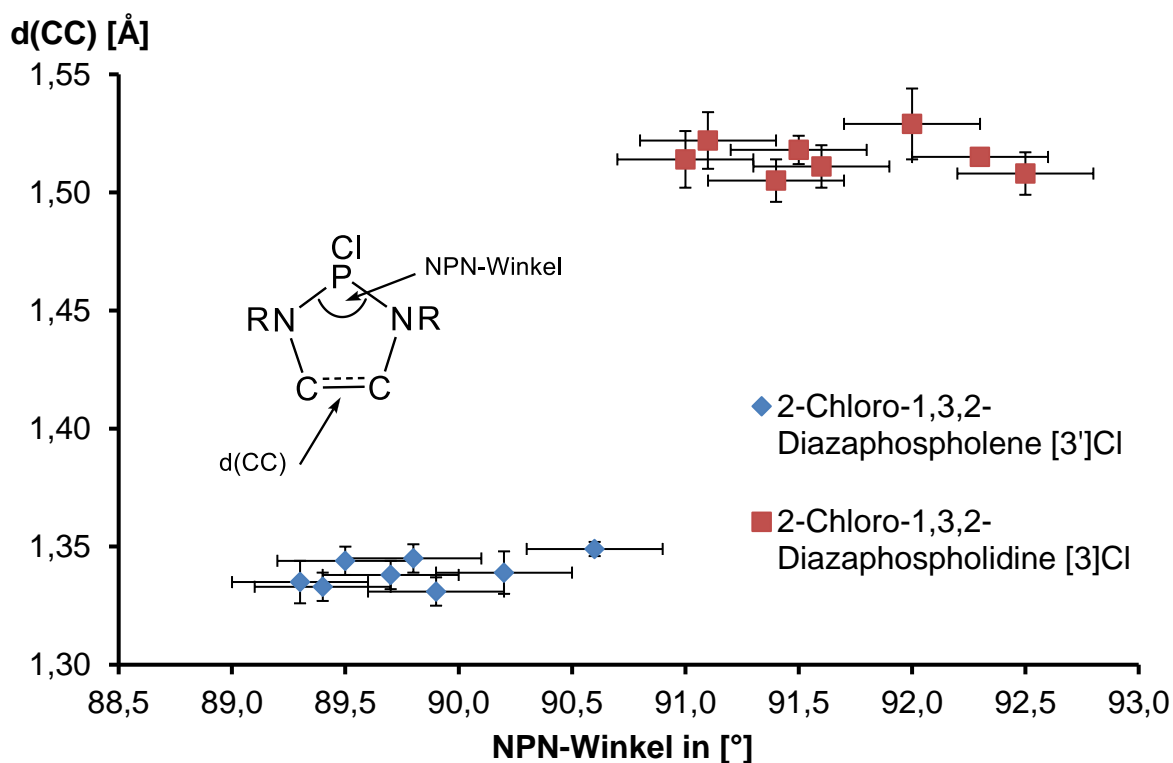


Abbildung 9: Auftragung der CC-Bindungslängen [Å] gegen die NPN-Winkel [°] von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen [3']Cl und 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen [3]Cl

Zwar werden für [3]Cl insgesamt kleinere NPN-Winkel gefunden, jedoch konnte keine Zuspitzung des Winkels der exozyklischen PCI-Bindung zur N-heterozyklischen Ringebene am Phosphoratom in [3']Cl im Vergleich zu [3]Cl beobachtet werden. Für [3]Cl und [3']Cl wurden gleichermaßen Werte zwischen 100°-105° ermittelt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine solch geringfügige NPN-Winkelzuspitzung in [3']Cl (Abbildung 9) keine signifikante Änderung der repulsiven Wechselwirkungen zwischen Heterozyklus und exozyklischer PX-Bindung und dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom mit Ψ^1 -tetraedrischer Koordinationsumgebung induziert.

Insgesamt lassen die ermittelten Strukturdaten gesättigter 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine [3]Cl ähnliche Trends erkennen wie die der CC-ungesättigten Derivate [3']Cl. Es existiert ebenfalls eine inverse Korrelation der ermittelten PN/PCI-Bindungslängen durch $n(\text{N})-\sigma^*(\text{PCI})$ -Hyperkonjugation und durch eine geeignete Auswahl der N-Alkyl-/ N-Aryl-Substituenten kann unter Nutzung von +I/-I-Effekten

gezielt die exozyklische PCI-Bindungslänge beeinflusst werden. Allerdings ist deren Variationsbereich für **[3]Cl** verglichen mit **[3']Cl** deutlich reduziert.

Das im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch untersuchte Derivat **[3'g]Br** besitzt mit einer Bindungslänge von 2.59(1) Å im Vergleich zur PBr-Bindungslänge in PBr_3 (2.22 Å¹²¹) eine deutlich elongierte PBr-Bindung, zeigt jedoch gegenüber dem Chloro-Derivat keinerlei weitere strukturelle Auffälligkeiten. Ein Vergleich mit dem literaturbekannten N-Mesityl-substituierten Derivat 2-Bromo-1,3,2-diazaphospholen **[3'f]Br** ergibt, dass mit 2.62(1) Å¹²² ebenfalls eine zu **[3'g]Br** ähnliche Elongation der exozyklischen PX-Bindung zu beobachten ist.

2.3 Hydrolyse von PX-Bindungen in Diaminohalogenphosphanen

Diaminohalogenphosphane **[3,3']X** (X = Cl,Br) sind hydrolyseempfindlich und reagieren mit H_2O zu 2-Oxo-1,3,2-diazaphosphanen **[3,3']OH**. Da Ackermann et al. in 2005 gezeigt hatten, dass 2-Oxo-1,3,2-diazaphosphane als Liganden in Pd-katalysierten Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden¹²³ eingesetzt werden können, wurde die Möglichkeit untersucht, durch kontrollierte Hydrolyse weitere 2-Oxo-1,3,2-diazaphosphane **[3]OH** (mit R= Alkyl/Aryl) aus **[3]Cl** in präparativen Mengen darzustellen.

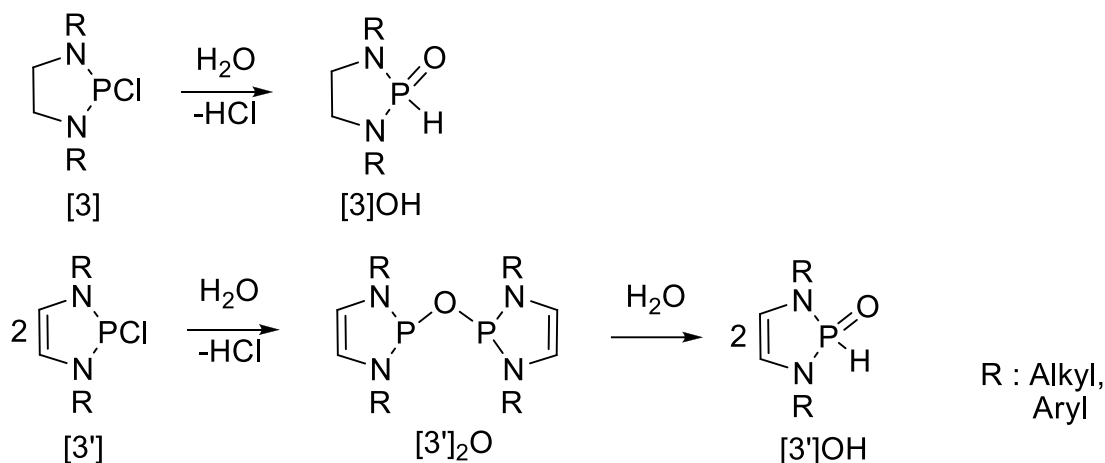
CC-gesättigte 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine **[3]Cl** reagieren selektiv bei -78 °C in Ether/THF mit 1 Äquivalent H_2O unter Dehydrochlorierung zu 1,3,2-Diazaphospholidin-2-oxiden **[3']OH** (Schema 30). Triethylamin kann zusätzlich als HCl-Abfangreagenz eingesetzt werden, sodass durch Filtration das während der Umsetzung entstandene NEt_3HCl abgetrennt werden kann. Dies macht die Reaktion besser kontrollierbar. Eine Zugabe von H_2O im Überschuss führt ebenfalls zum Produkt **[3]OH**. Hydrolysereaktionen der PN-Bindungen konnten auch bei höheren Temperaturen nicht beobachtet werden.

¹²¹ A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., de Gruyter, **1995**, 754

¹²² C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononon, N. D. Jones, *Organometallics*, **2009**, 28, 5261-5261

¹²³ L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2444

Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Umkristallisation können Diazaphospholidin-2-Oxide **[3]OH** aus Ether in einkristalliner Form erhalten werden.



Schema 30: Hydrolysereaktionen N-heterozyklischer Diaminochlorphosphane **[3,3']Cl**

Wird **[3]Cl** mit weniger als 1 Äquivalent H_2O umgesetzt, liegen auch nach längerer Zeit das 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholen **[3]Cl** und das bis zum kompletten Umsatz des Wassers entstandene Diazaphospholidin-2-Oxid **[3]OH** nebeneinander vor.

Burck konnte zeigen¹²⁴, dass CC-ungesättigte 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[3']Cl** mit 0,5 Äquivalenten H_2O in einer selektiven Reaktion ein isolierbares Bisphosphan **[3']₂O** mit verbrückendem Sauerstoffatom liefern, eine Zwischenstufe, die für die Reaktion der gesättigten Diazaphospholidine **[3]Cl** nicht beobachtet wurde.

Um Hydrolyseprodukte in Reaktionen von Diaminohalogenphosphanen **[3,3']Cl** eindeutig identifizieren zu können, wurden die sekundären Phosphanoxide spektroskopisch untersucht. Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der untersuchten Diazaphospholidin-2-Oxide **[3]OH** von 0-20 ppm und die $^1\text{J}_{(\text{PH})}$ -Kopplungskonstanten von 591-645 Hz liegen in einem für derartige Oxide üblichen Bereich¹²⁵.

¹²⁴ S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, 2006

¹²⁵ K. J. Koeller, C. D. Spilling, *Tetrahedron*, 1991, 32, 6297

	[3a]OH (R = <i>t</i> Bu)	[3b]OH (R = <i>i</i> Pr)	[3c]OH (R = Cy)	[3d]OH (R = Dmp)
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	7.5 ($^1J_{\text{PP}}= 601.6\text{Hz}$)	9.9 ($^1J_{\text{PP}}= 597\text{Hz}$)	12.6 ($^1J_{\text{PP}}= 645\text{Hz}$)	1.0 ($^1J_{\text{PP}}= 616.3\text{Hz}$)
	[3f]OH (R = Mes)	[3g]OH (R = Dipp)	[3h]OH (R = <i>o-t</i> BuPh)	[3i]OH (R= Ph)
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	1.0 ($^1J_{\text{PP}}= 616.8\text{Hz}$)	5.8 ($^1J_{\text{PP}}= 617.5\text{Hz}$)	18.2 ($^1J_{\text{PP}}= 621\text{Hz}$)	5.4 ($^1J_{\text{PP}}= 591\text{Hz}$)

Tabelle 3: Übersicht über die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von 1,3,2-Diazaphospholidin-2-Oxiden mit verschiedenem Substitutionsmuster; **[3a,d-i]OH** in CDCl_3 ; **[3a,d-i]OH** in C_6D_6 .

Eine nähere Betrachtung der ^1H -Signale von **[3f,g]OH** zeigt, dass die *ortho*- und *meta*-ständigen Substituenten am aromatischen Ring der N-Aryle (Mes, Dipp) jeweils zwei Signale aufweisen. Dies deutet auf das Vorliegen einer bei Raumtemperatur gehinderten beziehungsweise eingefrorenen Rotation der N-Aryl-Substituenten um die NC-Bindungsachse hin und konnte bereits ebenfalls für CC-ungesättigte N-Aryl-Diazaphospholen-2-Oxide **[3'd,f]OH** beobachtet¹²⁶ werden. Die Ursache für diese hohe Rotationsbarriere ist vermutlich die sterische Wechselwirkung zwischen *ortho*-Methyl-Gruppen der N-Aryl-Substituenten und gesättigtem Diazaphospholidin-Ring und der exozyklischen PO-Bindung.

In eigenen, früheren Arbeiten¹²⁷ wurden die Verbindungen **[3d,f,g]OH** röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die ermittelten PO-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 1.47-1.49(5) Å und unterschreiten den durch CSD-Datenbankrecherche von Burck¹²⁸ ermittelten durchschnittlichen Wert von 1.50(2) Å von Phosphanoxiden des Typs $\text{HR}_2\text{P}=\text{O}$. Vergleicht man die PO-Bindungslänge von **[3f]OH** mit **[3'f]OH**, ist festzuhalten, dass sie im gesättigten System im Vergleich zum CC-ungesättigten mit 1.468(2) Å¹²⁹ nahezu identisch ist.

¹²⁶ S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**

¹²⁷ O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, Stuttgart, **2010**

¹²⁸ S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC und PN- Bindungen, Stuttgart, *Disseration*, **2006**

¹²⁹ O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-Phophanyl substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, Stuttgart, **2010**, 43; Durchschnittswert der 2 kristallographisch unabhängigen Moleküle der Molekülstruktur von **[3fOH]**

Wie bereits für 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine **[3]Cl** (vgl. Abbildung 6) beobachtet, zeigen auch die Molekülstrukturen der Diazaphospholidin-2-Oxide **[3d,f,g]OH** im Gegensatz zum CC-ungesättigten Derivat **[3'f]OH** die typische Twistkonformation des 5-Rings. Weitere Auffälligkeiten sind in den Molekülstrukturen nicht zu beobachten.

3. Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität symmetrischer Tetraaminodiphosphane

Symmetrische Tetraaminodiphosphane besitzen ein P₂-Gerüst mit jeweils gleichem NR₂-Substitutionsmuster an den beiden Phosphoratomen. Neben azyklischen Vertretern **[4az]** gehören auch N-heterozyklische Derivate **[4,4']** oder Tetraaminodiphosphane mit sechsgliedrigem N-Heterozyklus **[4'']** dieses Verbindungstyps an.

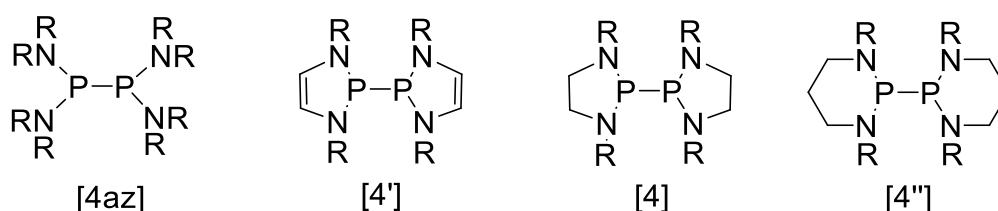


Abbildung 10: symmetrische, azyklische **[4az]** und N-heterozyklische Tetraaminodiphosphane **[4,4',4'']**

Als eines der ersten azyklischen Tetraaminodiphosphane **[4az]** wurde Tetradimethylamino-diphosphan ((CH₃)₂N)₂PP(N(CH₃)₂)₂ von Nöth et al. bereits 1960¹³⁰ durch Reduktion von Bis-dimethylaminochlorphosphan ClP(N(CH₃)₂)₂ mit Natrium dargestellt und dessen Hydrolyseempfindlichkeit und Stabilität untersucht. Niecke et al.¹³¹ stellten ab 1990 weitere azyklische Vertreter **[4az]** über reduktive PP-Bindungsknüpfung mit Magnesium dar und derivatisierten **[4az]** durch Umsetzung

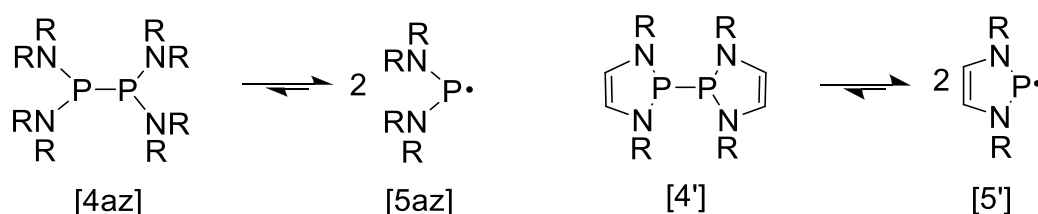
¹³⁰ H. Nöth, H.-J Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505

¹³¹ (a) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13 (b) J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1563-1565 (c) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1194-1202

mit Gruppe-16-Elementen (S, Se, Te). 1972 gelang Nifantiev¹³² die Darstellung und Untersuchung erster N-heterozyklischer Tetraaminodiphosphane **[4'']**. Erste Vertreter mit CC-ungesättigtem Rückgrat **[4']** (Abbildung 10) konnten von Hagverdi in 2000 dargestellt werden.¹³³

Von Lappert et al.¹³⁴ wurde beobachtet, dass sterisch gehinderte, azyklische, symmetrische Tetraaminodiphosphane **[4az]** unter PP-Bindungsbruch Phosphanylradikale **[5az]** liefern. Aus Voruntersuchungen waren zu diesem Zeitpunkt bereits recht stabile, photochemisch aus Chlorphosphanvorstufen erzeugte, azyklische Phosphanylradikale **[5az]** und deren Tendenz zur Dimerisierung¹³⁵ bekannt und sowohl durch Lösungs- als auch durch Festkörper-ESR-Studien spektroskopisch nachgewiesen.¹³⁶

Tetraaminodiphosphan und Phosphanylradikale liegen in Lösung (vgl. Schema 31) in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vor, dessen Lage sich bei Temperaturerhöhung auf die Seite der Radikale verschiebt. Eine Erniedrigung der Temperatur führt zur erneuten Dimerisierung der Radikale zum Diphosphan.



Schema 31: Darstellung des homolytischen PP-Bindungsbruchs in Tetraaminodiphosphanen **[4az,4']** zu Diazaphospholenylradikalen **[5az,5']**

¹³² (a) I. V. Komlev, A. I. Zavalishina, I. P. Chernikevich, D. A. Predvoditelev, E. E. Nifant'ev, *Zh. Obshch. Khim.*, **1972**, *42*, 802 (b) E. E. Nifantiev, N. S. Vyazakin, S. F. Sorokina, L. A. Vorobiev, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *277*, 211-225

¹³³ A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000**

¹³⁴ J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501

¹³⁵ S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. MacDonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Hunderson, J. A. C. Clyburne, P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, (123), 9045-9053

¹³⁶ M. J. S.Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton Trans.*, **1980**, 2428-2434

Die entstandenen Radikale **[5',5az]** bieten interessantes Anwendungspotential und wurden unter anderem bereits erfolgreich zur Aktivierung von P₄ und AsP₃¹³⁷ oder zur Darstellung stabiler Phosphanido-Metallcarbonyle genutzt. Wie Edge et al. in 2009 zeigten¹³⁸, besteht ebenfalls die Möglichkeit, diese homolytische PP-Bindungsspaltung durch Stabilisierung von **[5']** als 7- π -Diazaphospholenylradikale zu erleichtern. Eine Implementierung von sterisch anspruchsvollen N-Aryl-Substituenten begünstigt durch deren repulsive Wechselwirkung im Tetraaminodiphosphan einen homolytischen PP-Bindungsbruch.

Förster et al. stellten die erste quantitative thermochemische Analyse hierzu vor und konnten feststellen, dass die ermittelten Größen $\Delta H_{\text{Diss}} = 78.8(8) \text{ kJmol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{Diss}} = 176(15) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ für die Verbindung **[4'g]** deutlich von der durchschnittlichen PP-Bindungsenthalpie 214 kJmol^{-1} und den bekannten Gasphasen-Dissoziationsenthalpien von $239\text{-}368 \text{ kJmol}^{-1}$ kleinerer azyklischer Diphosphate R₂P-PR₂ (R = H, Et, F, Cl, I) abweichen. Dennoch ist **[4'g]** aufgrund des Vorliegens einer deutlichen energetischen Barriere für die Dissoziation und der Ergebnisse spektroskopischer und strukturanalytischer Untersuchungen eher als konventionelles, sterisch anspruchsvolles Diphosphan mit einer lokalisierten PP-Bindung zu beschreiben und nicht als ein durch $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung gebildetes labiles Dimer zweier Radikale **[5'g]**, welches eine stärker delokalisierte Bindungssituation erwarten ließe.¹³⁹

3.1 Untersuchungen zur Synthese symmetrischer Tetraaminodiphosphate

Vor Beginn dieser Untersuchungen war die Bandbreite bekannter N-heterozyklischer Tetraaminodiphosphate insgesamt überschaubar. Eine Möglichkeit zur Darstellung dieser Verbindungen verläuft über reduktive PP-Bindungsknüpfung von Diaminochlorphosphan-Vorstufen **[3,3',3az]Cl** mit Alkali- oder Erdalkalimetallen. In frühen Veröffentlichungen von Nöth et al.¹⁴⁰ erfolgte die reduktive Kupplung unter

¹³⁷ B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15501

¹³⁸ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Mütter, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

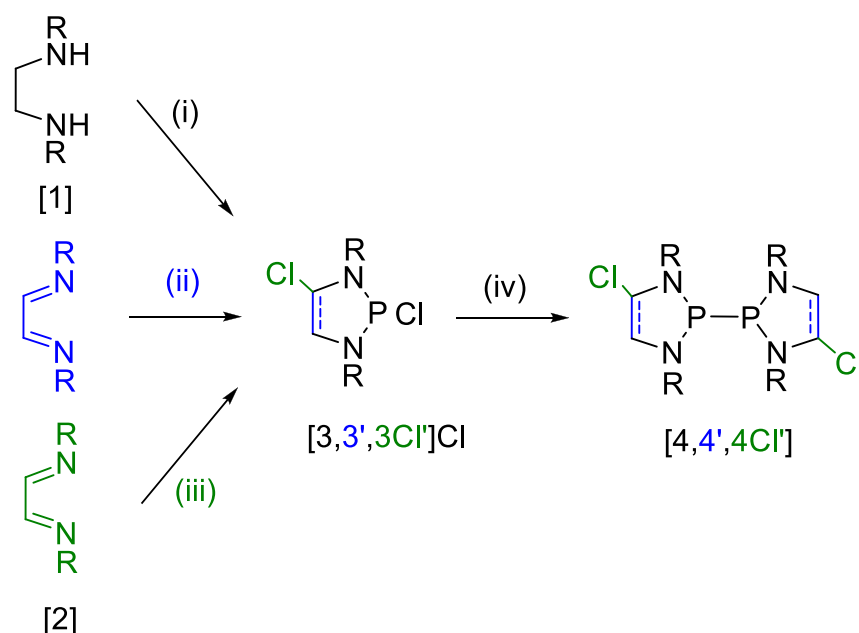
¹³⁹ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

¹⁴⁰ H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, *41*, 1505

bekannt. Deren Darstellung gelingt durch Umsetzung der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-Vorstufen **[3f,g]Cl** mit Magnesium bei Raumtemperatur.

Eine erfolgreiche Synthese von **[4,4',4az]** nach Schema 32 bedingt allerdings die Herstellung der hydrolyseempfindlichen Diaminochlorphosphan-Vorstufen **[3,3',3az]Cl** (vgl. Kapitel 2), deren Aufarbeitung und Isolierung nicht unerheblichen synthetischen Aufwand und Ausbeuteverluste mit sich bringt. Aus diesem Grund wurde die Optimierung der bisherigen Synthese von Tetraaminodiphosphanen untersucht, um **[4,4']** in guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten zugänglich zu machen.

Die direkte Verknüpfung bekannter Syntheserouten für **[3,3']Cl** (vgl. Kapitel 2) mit dem reduktiven PP-Kupplungsprotokoll (Schema 32) wurde erprobt und es konnte eine Eintopfsynthesemethode zur Darstellung von **[4,4']** entwickelt werden, welche Ausbeuteverluste vermeidet, die während der Aufarbeitung von Zwischenstufen **[3,3']Cl** entstehen.



Schema 33: Eintopfsynthese von Tetraamindiphosphanen **[4,4',4Cl']Cl**; (i) 1. THF, -78 °C, 1 ÄQ PCl_3 , 2.5 ÄQ Et_3N ; (ii) 1. THF, -78 - 0 °C, 2 ÄQ Li; 2. 2 ÄQ Et_3NHCl ; 3. -78 °C, 1 ÄQ PCl_3 . (iii) THF, -78 °C, 1 ÄQ PCl_3 , 2.5 ÄQ Et_3N ; (iv) 1.5 ÄQ Mg, kat. I_2 , Raumtemperatur. Dargestellte Verbindungen mit Ausbeute: **[4a]Cl** (R= *t*Bu): 81%; **[4b]Cl** (R= *i*Pr): 79%; **[4c]Cl** (R= Cy): 91%; **[4d]Cl** (R= Dmp): 77%; **[4e]Cl** (R= *o*-Tol): 76%; **[4f]Cl** (R= Mes): 80%; **[4Cl'e]Cl** (R= *o*-Tol): 67%; **[4'a]Cl** (R= *t*Bu): 92%; **[4'f]Cl** (R= Mes): 81%.

Auf die bislang notwendige Isolierung der hydroliseempfindlichen P-Chlor-substituierten Vorstufen **[3,3']Cl** kann verzichtet werden, da ausgehend von **[2]** zur Darstellung von **[4']** (iii, iv) beziehungsweise von **[1]** zur Darstellung von **[4]** (i, iv), die mehrstufige Reaktion schrittweise, jedoch ohne zwischenzeitliche Abtrennung von entstandenen Salzen und Nebenprodukten, im selben Reaktionsgefäß durchgeführt werden kann. Die erhaltenen Diphosphane **[4,4',4Cl']** werden nach dem letzten Reaktionsschritt (iv) vom Lösungsmittel befreit und der verbliebene Feststoff mit einem unpolaren Lösungsmittel extrahiert, um entstandene, unlösliche Nebenprodukte (MgCl_2 , NEt_3HCl , Mg exc.) abzutrennen. Vor der Filtration ist jedoch eine Zugabe von mindestens 4 Äquivalenten Dioxan erforderlich, da festgestellt wurde, dass kleinere Mengen an THF-komplexiertem MgCl_2 aufgrund attraktiver polarer Wechselwirkung mit **[4,4'4Cl]** in Lösung verbleiben. Durch einen Ligandenaustausch mit Dioxan gelingt eine vollständige Abtrennung von MgCl_2 als nahezu unlöslicher, koordinationspolymerer Dioxan-Komplex.

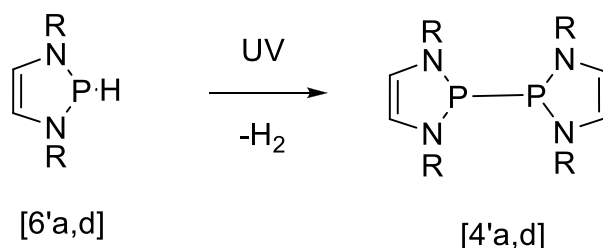
Im Rückgrat halogenierte, symmetrische N-heterozyklische 1,3,2-Tetraaminodiphosphane **[4Cl']** sind nach leichter Variation der Syntheseführung (iii) ebenfalls durch diese Eintopfreaktionsführung zugänglich. Diese Syntheseroute ist auf alle bislang untersuchte N-Alkylderivate und N-Arylderivate mit Ausnahme der N-Substituentengruppen **[g]** = Dipp und **[h]** = o-tBuPh von **[4,4']** anwendbar.

Um **[4,4']** mit diesem Substitutionsmuster darstellen zu können, muss eine Abtrennung von entstandenem (i) oder im Überschuss eingesetzten (ii) NEt_3HCl vor Zugabe von Mg (iv) erfolgen. Die Gründe hierfür werden an späterer Stelle (Kapitel 4) detailliert erörtert.

Ein weiterer Ansatz zur Darstellung von Tetraaminodiphosphanen wurde in 2000 erstmals von Haghverdi beschrieben, der **[4a']** über eine Kupplungsreaktion des sekundären Phosphans **[6'a]** erhielt und durch Kristallisation isolieren konnte.

Der Reaktionsverlauf wurde als ein unter Lichtinduktion ablaufender Prozess beschrieben.¹⁴⁶

¹⁴⁶ A. Haghverdi, Untersuchung zur Struktur und Reaktivität von Diazaphospholen-Derivaten, *Dissertation*, Bonn, 2000



Schema 34: Darstellung N-heterozyklischer Tetraaminodiphosphane **[4'a,d]** durch lichtinduzierte Dehydrokupplung sekundärer P-Hydrido-1,3,2-diazaphospholene **[6'a,d]** ([a] = *t*Bu; [d] = Dmp).

Burck konnte nach 72h Lichteinwirkung auf eine Lösung des N-Aryl-substituierten Derivats **[6'd]** ebenfalls die Entstehung von **[4'd]** in Ausbeuten von 37% nachweisen¹⁴⁷. Eine genaue mechanistische Klärung dieser Symmetrisierungsreaktionen konnte seinerzeit nicht erbracht werden. Eigene Untersuchungen zum Ablauf dieses Symmetrisierungsprozesses sollen an späterer Stelle (Kapitel 4) näher diskutiert werden.

3.2 Spektroskopische und strukturanalytische Untersuchungen symmetrischer Tetraaminodiphosphane

Die aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Daten der hergestellten Tetraaminodiphosphane **[4,4']** sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die NMR-Verschiebungen befinden sich in einem für Tetraaminodiphosphane üblichen Bereich¹⁴⁸ von 70 ppm bis 100 ppm (als Ausnahme ist **[4,4'g]**: ≈150 ppm und **[4h]**: ≈121 ppm zu nennen; Tabelle 4).

¹⁴⁷ S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**

¹⁴⁸ (a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428 (b) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Mütter, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (c) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

[4R] R =	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]; [s]	[4'R] R =	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]; [s]
[a] (<i>t</i> Bu)	91.8 ⁱ ; 90.8 ⁱⁱ ; 91.7 ^{vi} ; 90.6 ^{vii}	[a]	80.8 ^{vi}
[b] (<i>i</i> Pr)	97.4 ^{vi}	[b]	-
[c] (Cy)	96.1 ^{vi} ; 90.8 ⁱⁱ	[c]	-
[d] (Dmp)	98.6 ⁱ ; 98.7 ^{vi}	[d]	87.8 ^{vi 149}
[e] (<i>o</i> -Tol)	101.2 ^{vi}	[e]	-
[f] (Mes)	99.4 ^{vi}	[f]	74.1 ^{i 149}
[g] (Dipp)	145.2 ⁱⁱ	[g]	152.8 ^{ii 150}
[h] (<i>o</i> - <i>t</i> BuPh)	120.8 ^{vi}	[h]	77.5 ⁱⁱ

Tabelle 4: ^{31}P -NMR Verschiebungen für 1,3-Bis(alkyl/aryl)-tetraaminodiphosphane [4,4'] (1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-bi-1,3,2-diazaphosphole [4']; 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-bi-1,3,2-diazaphospholidine [4]); Lösungsmittel: **i** = CDCl_3 ; **ii** = THF/THF- D_8 ; **iii** = Et_2O , **iv** = Toluol; **v** = Hexan; **vi** = C_6D_6 , **vii** = Xylol.

Mit $\delta = 145.2$ ppm weist [4g] im Vergleich zu verwandten Verbindungen [4] einen weit tieffeldverschobenen ^{31}P -Shift auf. Dies zeigt auch das ^{31}P -(CP-MAS)-NMR-Spektrum von [4g], in welchem weiterhin die chemischen Verschiebungen zweier kristallographisch unabhängiger Phosphoratome bei $\delta = 147.3$ ppm und 144.4 ppm mit einer skalaren $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 390 Hz beobachtet werden können. Ein ähnlicher Befund wurde von Förster ermittelt¹⁵¹. Hier zeigt das ^{31}P -(CP-MAS)-NMR-Spektrum der verwandten CC-ungesättigten Verbindung [4'g] Signale bei $\delta = 147.8$ ppm und 151.7 ppm ($^1J_{\text{PP}} = 365$ Hz) und eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 150.4 ppm bei -20 °C.

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen von [4g] und [4'g] zeigen statt vier Dubletts der *ortho*-Isopropylgruppen, welche eine transoide Anordnung der Heterozyklen erwarten ließe, acht Dubletts vier anisochroner Isopropylgruppen, was darauf hindeutet, dass [4g] und [4'g] in Lösung eine *gauche*-Konformation der Fünfringe bevorzugen.

¹⁴⁹ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

¹⁵⁰ ebd.

¹⁵¹ ebd.

Für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen der Tetraaminodiphosphane **[4a,d,f,g]** und **[4Cl'e]** ließen sich aus Hexan (oder Hexan/THF **[4a,g]**) bei -20 °C Einkristalle gewinnen. Wie bereits in Kapitel 3.1 angeführt, ist eine MgCl₂-Abtrennung nach Darstellung der Tetraaminodiphosphane **[4,4',4Cl']** in einer Eintopfsynthese (Schema 33) notwendig. Im Falle von **[4Cl'e]** wurde hierauf verzichtet, sodass die Molekülstruktur von **[4Cl'e]** der aus THF/Hexan (1:1) bei -20 °C gewonnenen Einkristalle kokristalline MgCl₂(THF)₄-Struktureinheiten aufweist.

[4,4']	P1–P1'	P1–N2, P1–N5	C3–C4	N2–P1–N5
[4a]	2.240(1)	1.716(1),1.724(1)	1.509(1)	94.93(1)
[4d]	2.301(1)	1.706(1),1.710(1)	1.512(2)	90.30(6)
[4f]	2.283(1)	1.712(1),1.716(1)	1.498(2)	90.66(6)
[4g] ¹⁵²	2.321(1)	1.700(2),1.727(2)	1.525(2)	91.74(9)
[4g] C ₇ H ₈	2.333 (1)	1.698 (2), 1.733(2)	1.525(3)	91.70(8)
[4h]	2.270(2)	1.716(2),1.735(2)	1.504(4)	91.35(11)
[4'a] ¹⁵³	2.244(1)	1.739(1),1.739(1)	1.338(1)	94.28(4)
[4'f] ¹⁵⁴	2.316(2)	1.723(3),1.726(3)	1.328(4)	89.51(1)
[4'g] ¹⁵⁵	2.320(1)	1.737(3),1.718(3)	1.330(5)	90.83(15)
[4Cl'e] MgCl ₂ THF ₄	2.264(1)	1.742(1), 1.745 (1)	1.335(2)	92.91(1)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **[4a,d,f,g,h]** und **[4'a,f,g]**. Für **[4Cl'e]**MgCl₂THF₄; durchschnittliche Bindungslängen/Winkel der kristallographisch unterscheidbaren Diphosphanmolekül-Einheiten.

¹⁵² N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837-11850

¹⁵³ (a) A. Haghverdi, *Dissertation*, University of Bonn, Germany, **2000** (b) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

¹⁵⁴ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 1691-1693

¹⁵⁵ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J.Inorg. Chem.* **2011**, 3989-3994

Tabelle 5 enthält ausgewählte Bindungsparameter der Verbindungen **[4a,d,f,g]** und **[4Cl'e]**. Zum Vergleich sind ebenfalls Daten bereits bekannter Molekülstrukturen der CC-ungesättigten Diphosphane **[4'a,f,g]** aufgeführt.

Die PP-Bindungslängen von **[4]** sind insgesamt etwas kürzer als in den azyklischen Tetraaminodiphosphanen (*i*Pr₂N)[(Me₃Si)₂N]P–P(N*i*Pr₂)[N(SiMe₃)₂]¹⁵⁶ und (*i*Pr₂N)₂P–P(N*i*Pr₂)₂¹⁵⁷ (2.29–2.30 Å), aber dennoch deutlich länger als der durchschnittliche PP-Bindungsabstand in Diphosphanen von (2.217±0.08 Å)¹⁵⁸. Die Wertebereiche der endozyklischen PN-Bindungen von 1.698(2)-1.735(2) Å in **[4]** und in CC-ungesättigten Derivaten **[4']** 1.718(3)-1.739(1) Å unterscheiden sich nicht signifikant. Die CC-Bindungslängen der Tetraaminodiphosphane **[4]** mit CC-Einfachbindung liegen im üblichen Bereich zwischen 1.498(2) und 1.525(2) Å und unterscheiden sich damit konsequenterweise von den CC-Doppelbindungslängen in **[4',4'Cl]**, die einen Wertebereich von 1.328(4)-1.338(1) Å aufweisen.

Vergleicht man Derivate von **[4]** mit **[4']** mit identischem Substitutionsmuster, fällt auf, dass in **[4a]** (2.240(1) Å) und **[4'a]** (2.244(1) Å) sowie in **[4f]** (2.283(1) Å) und **[4'f]** (2.316(2) Å) die PP-Bindungslängen trotz unterschiedlicher elektronischer Situation im N-Heterozyklus sich sehr ähneln. Gleichzeitig nimmt mit wachsendem sterischen Anspruch der N-Aryl-Substituenten sowohl für **[4]** als auch für **[4']** der PP-Bindungsabstand zu, was nahe legt, dass diese Trends hauptsächlich auf sterische Ursachen zurückzuführen sind.

¹⁵⁶J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501 (b) J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.*, **2004**, 1980–1988

¹⁵⁷ (a) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Naturwissenschaften*, **1960**, 204 (b) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1505 (c) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 13-16 (d) J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 1563-1565 (e) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 1194-1202 (f) W. Domanska-Babul, J. Chojnacki, E. Matern, J. Pikies, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 3640-3648

(g) R. Grubba, L. Ponikiewski, J. Chojnacki, J. Pikies, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2009**, *65* (h) R. Grubba, A. Wisniewska, K. Baranowska, E. Matern, J. Pikies, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2017

¹⁵⁸ S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905-4908; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4801-4804

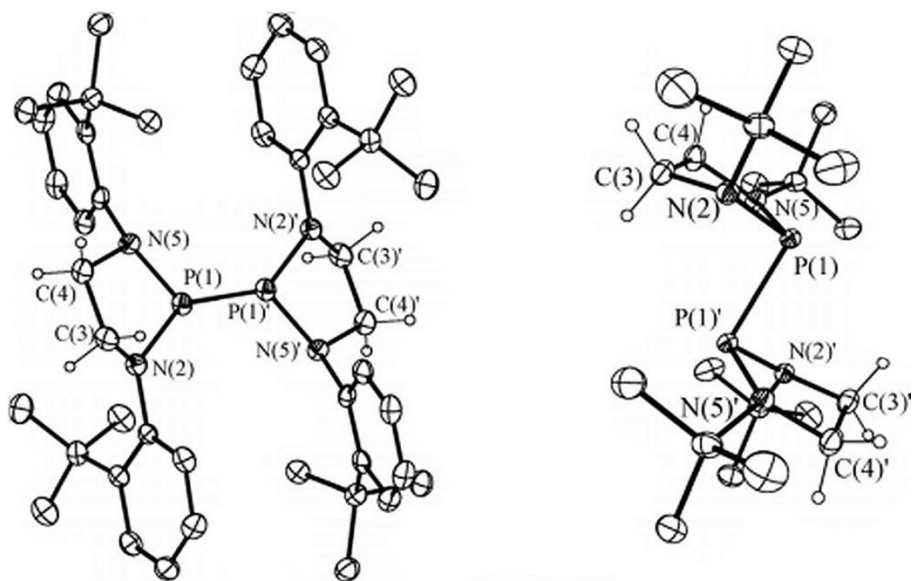


Abbildung 11: Kristallstrukturen von **[4h]** links und **[4a]** rechts. H-Atome teilweise nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kristallstrukturen von **[4a,h]**, welche exemplarisch für Derivate von **[4]** abgebildet sind (Abbildung 11), weisen eine transoide Anordnung der 5-gliedrigen heterozyklischen Ringe und molekulare C_i -Symmetrie auf. Dieselbe Molekülorientierung kann ebenfalls in den Molekülstrukturen von **[4d,f]** und in jenen der CC-ungesättigten Derivate **[4'a,f]** beobachtet werden.

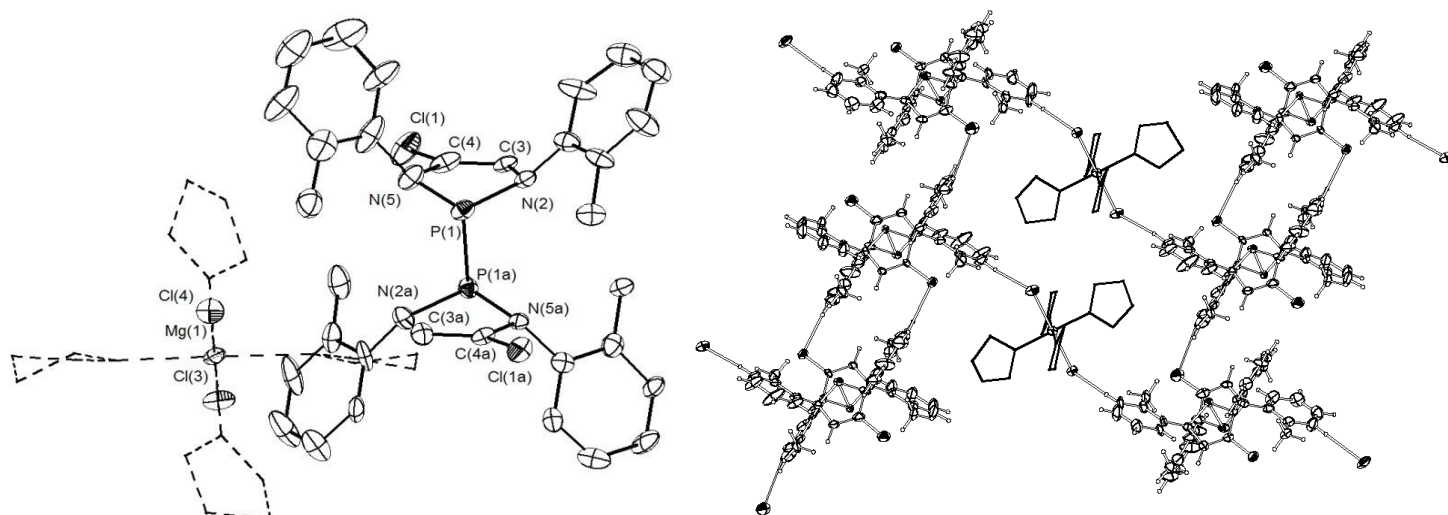


Abbildung 12: Darstellung von **[4Cl'e]MgCl₂THF₄**; H-Atome teilweise nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. MgCl₂THF₄-Fragmente zur besseren Übersicht vereinfacht dargestellt.

Die Molekülstruktur von **[4Cl'e]MgCl₂THF₄** (Abbildung 12) spannt jeweils **[4Cl'e]**- und MgCl₂THF₄-Fragmente als lineare Stränge auf, wobei die **[4Cl'e]**-Fragmente untereinander durch attraktive H-Cl-Wasserstoffbrückenbindungen bei gleichzeitiger Vernetzung zur MgCl₂THF₄-Ebene durch H-Cl-Wechselwirkungen stabilisiert werden. Die **[4Cl'e]**-Diphosphaneinheit weist ebenfalls eine transoide Anordnung der Chloratome im Rückgrat auf. Der PP-Bindungsabstand beträgt 2.264(1) Å und liegt damit im unteren Bereich der anderen für **[4,4']** gefundenen PP-Bindungslängen (2.240(1)- 3.333(1) Å. Für **[4Cl'e]MgCl₂THF₄** ist zu notieren, dass die Winkelsumme mit 342.32(1)°-345.87(2)° an den heterozyklischen Stickstoffatomen nicht - wie üblicherweise für **[4,4']** gefunden - annähernd 360° beträgt (vgl. Abbildung 13). In diesem Fall wird keine Ebene über die PNC-Ringatome und dem Kohlenstoffatom des N-Aryl/Alkyl-Substituenten aufgespannt. Die Ursache hierfür ist die sterische Spannung, welche die Rückgrat-Halogenide aufbauen.

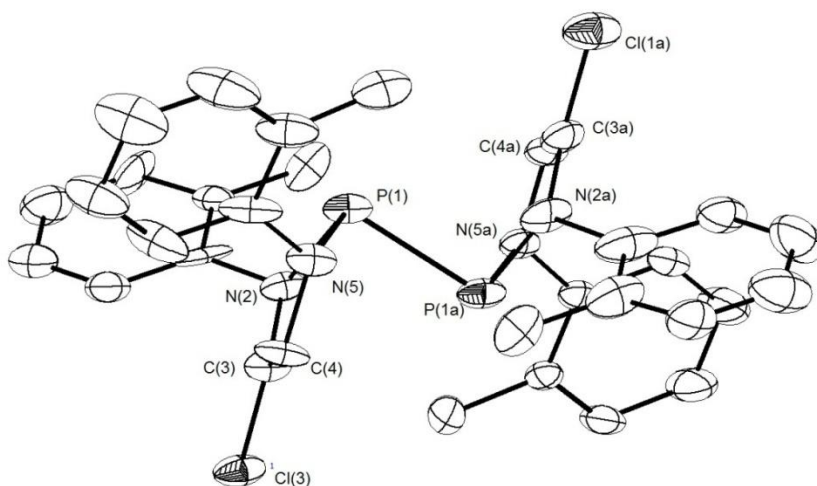


Abbildung 13: Darstellung eines Ausschnitts der Molekülstruktur von **[4Cl'e]MgCl₂THF₄**. H-Atome und MgCl₂THF₄-Fragmente zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Um repulsive Wechselwirkungen abzubauen, weichen die N-Aryl-Substituenten in Richtung einer transständigen Orientierung zur Ringebene im Bezug auf die PP-Bindung aus. Die *ortho*-Methyl-Gruppen am Arylring stehen durch den Raumanspruch der Chloratome transständig zu diesen und zeigen damit in Richtung PP-Bindung (Abbildung 13).

Mit der Einführung des sterisch anspruchsvollen N-Aryl-Substituenten (R = Dipp) ändert sich die transoide Molekülorientierung in **[4,4']**. Neben eigenen röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen an **[4g]** wurde auch von Masuda et al.¹⁵⁹ beobachtet, dass **[4g]** mit *gauche*-Konformation der heterozyklischen Ringe auskristallisiert (vgl. Abbildung 14) und dass nicht eine wie für **[4,4']** übliche transoide Anordnung der Heterozyklen zur PP-Achse vorherrscht, wie in Abbildung 13 deutlich erkennbar ist. Für das CC-ungesättigte Derivat **[4'g]**¹⁶⁰ mit identischem N-Aryl-Substitutionsmuster konnte diese Anordnung ebenfalls festgestellt werden, was ein Anhaltspunkt dafür ist, dass sterische Effekte die Molekülorientierung von Tetraamindodiphosphanen **[4,4']** dominieren.

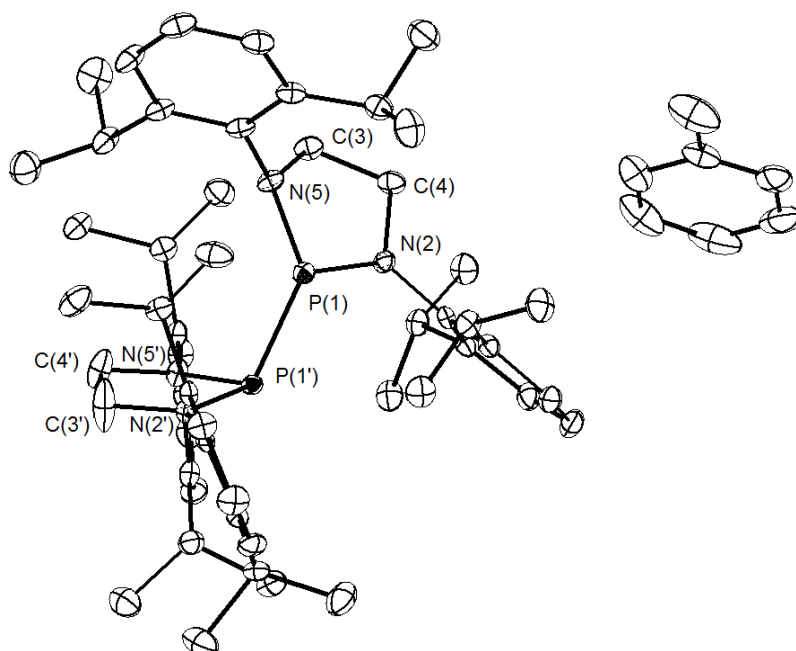


Abbildung 14: Veranschaulichung der *gauche*-Konformation der N-heterozyklischen Ringe in **[4g]**. H-Atome zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

¹⁵⁹ N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11837-11850

¹⁶⁰ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3989-3994

3.3 ESR-spektroskopische Untersuchung zur homolytischen PP-Bindungsspaltung in symmetrischen Tetraaminodiphosphanen

Obwohl man schon weit länger um die Existenz von Radikalen der Hauptgruppenelemente wusste¹⁶¹, wurde diese Chemie erst seit den 1960er Jahren intensiver beforscht und es konnten einige organische Verbindungen der schwereren Homologen der Gruppe 14 und 15 mit ungepaarten Elektronen isoliert und charakterisiert werden.¹⁶²

Zu deren Erzeugung bedient man sich grundsätzlich zweier Prinzipien. Ein erster Ansatz besteht darin, das ungepaarte Elektron in eine π -Delokalisation über mehrere elektronegative Atome (a) einzubinden, sodass relativ unreaktive Radikale mit energetisch niedrig angesiedeltem SOMO entstehen. Diese Vorgehensweise nutzen Cordes et al.¹⁶³ zur Darstellung von 7- π -S/N und -Se/N Gruppe-6-Radikalen. Exemplarisch für Gruppe-5-Radikale ist in Abbildung 15 das Strukturmotiv von 7- π -stabilisierten 1,3,2-Diazaphospholenylradikalen¹⁶⁴ (a) dargestellt.

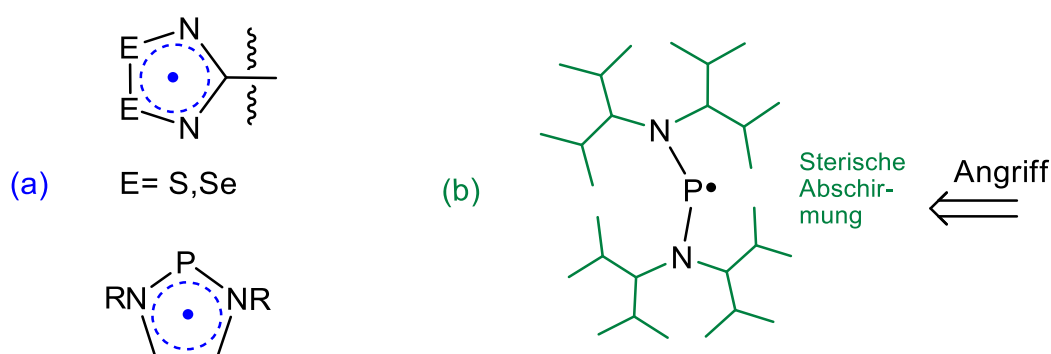


Abbildung 15: Konzepte zur Stabilisierung von Radikalen

¹⁶¹ (a) F. Paneth, W. Hofeditz, *Ber.*, **1929**, 62,1835 (b) W. S. Grieve, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1797 (c) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, (59), 241 (d) M. S. Kharasch, H. Engelmann, F. R. Mayo, *J. Org. Chem.*, **1937**, (2), 288 (e) D. H. Hey, W. A. Walters, *Chem. Rev.*, **1937**, 21, 169

¹⁶² P. P. Power, *Chemical Reviews*, **2003**, Vol. 103, (3), 789-809

¹⁶³ (a) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, L. F. Scheemeyer, J. V. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5000-5004 (b) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. T. Oakley, *Adv. Mater.*, **1994**, (10), 798-792 (c) W. Cordes, R. C. Haddon and R. T. Oakley, in: *Chemistry of Inorganic Ring Systems*, ed. R. Steudel, Elsevier, Amsterdam, **1992**, 16, 295-232

¹⁶⁴ (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **2009**, 1691-1693 (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

Ist ein ungepaartes Elektron weitestgehend an einem Atom lokalisiert, besteht die Möglichkeit, dieses Radikalzentrum durch Einführung sterisch überladener Substituentengruppen (b) nahe des Zentrums¹⁶⁵ gegenüber Angriffen durch andere Moleküle abzusichern. Einer möglichen Entstehung von dimeren Strukturen wird hier durch repulsive, intermolekulare Wechselwirkungen (b) der Substituentengruppen um das Radikalzentrum entgegengewirkt.

Es gilt hierbei zu differenzieren zwischen kinetisch stabilen beziehungsweise persistenten Radikalen, welche in einem Medium (z.B. in Lösung) dargestellt werden und dort relativ lange Lebensdauern haben und thermodynamisch stabilen Radikalen, die tatsächlich auch als Radikal isolierbar sind. Ein jüngst beschriebenes Beispiel für solch ein thermodynamisch stabiles Gruppe-5-Radikal ist etwa das 2015 beschriebene¹⁶⁶ •Bi(O(Me₂SiNDipp)₂)-Bi(II)-Radikal, das als dunkelgrüner kristalliner Feststoff isoliert werden konnte.

Für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit soll ein besonderes Augenmerk auf Radikale der Gruppe 15 - insbesondere P-zentrierte Radikale - gelegt werden. Die Radikalchemie der Gruppe 15 blickt auf eine lange Tradition zurück. Seitdem das erste Aminylradikal Ph₂N• vor mehr als 100 Jahren im Jahre 1911¹⁶⁷ beschrieben wurde, konnten mittels ESR-Spektroskopie viele analoge Spezies beobachtet werden. Eine Reihe von Untersuchungen zu Radikalen der höheren Homologen P, As, Sb und Bi¹⁶⁸ ist in großer Variabilität bereits literaturbekannt. Dies zeigt sich an der Vielfalt der untersuchten phosphorhaltigen Radikale, denn neben Phosphanyl- [R₂P]•¹⁶⁹, Diphosphanyl- [R₂PPR]•¹⁷⁰ und 1,3-Diphosphaallylradikalen [(RP)₂CR]•¹⁷¹ wurden auch Phosphoranylradikale [R₄P]•¹⁷² bereits beschrieben.

¹⁶⁵ M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428

¹⁶⁶ R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles, *Angewandte Chem. Int. Ed.*, **2015**, 10630-10633

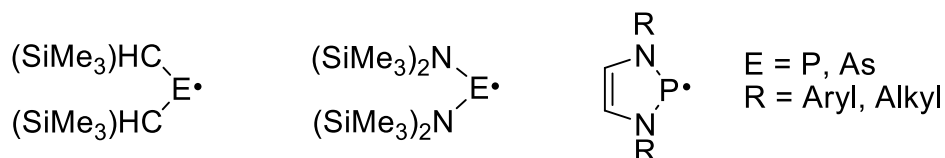
¹⁶⁷ H. Wieland, *Ann.* **381**, **1911**, 200

¹⁶⁸ (a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton Trans.*, **1980**, 2428-2434 (b) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gunderson, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 9045

¹⁶⁹ U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller, K. Markau, *Angew. Chem.*, **1963**, **75**, 640.

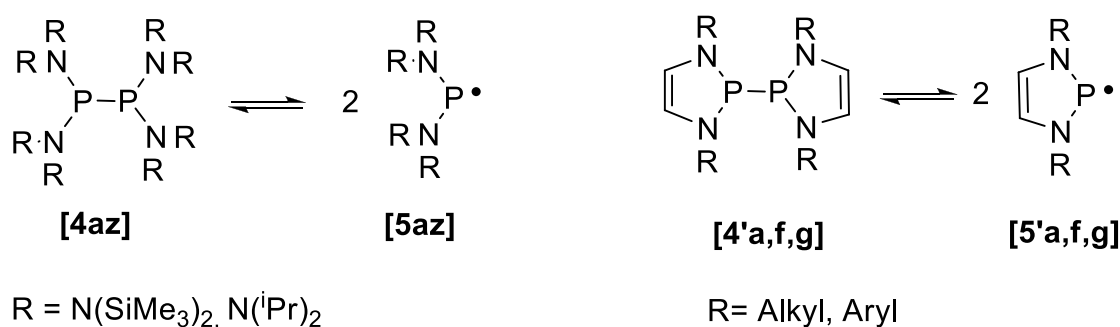
¹⁷⁰ H.-J. Grützmaker, *Angew. Chem.*, **2001**, **103**, 789.

Lappert und Power¹⁷³ stellen umfangreiche Untersuchungen zu Alkyl- und Amin-substituierten Phosphanylradikalen vor und bemerken für diese Radikale bemerkenswert lange Halbwertszeiten von einigen Tagen für $\cdot[\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ bis hin zu über einem Jahr für $\cdot[\text{P}((\text{CHSiMe}_3)_2)]$.



Schema 35: Azyklische und N-heterozyklische Phosphanylradikale

1976 zeigten Lappert al., dass sterisch überladene, azyklische Aminophosphanylradikale $((\text{R}_2\text{N})_2\text{P}\cdot$ mit $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)$, $\text{N}[\text{Alkyl}]_2$ oder $\text{N}[\text{Alkyl}][\text{Silyl}]$) photolytisch aus Lösungen ihrer Diaminochlorphosphan-Vorstufen **[3az]Cl** in Toluol in Anwesenheit von elektronenreichen Olefinen darstellbar sind¹⁷⁴. Einige Jahre später beschrieben sie¹⁷⁵, dass ein Zugang zu **[5az]** auch über homolytischen PP-Bindungsbruch in **[4az]** erfolgen kann.



Schema 36: Homolytischer PP-Bindungsbruch von **[4'a,f,g]** zu Phosphanylradikalen bei Raumtemperatur **[4'g]** oder nach Erhitzen **[4a,f]** (>50 °C)

¹⁷¹(a) ¹⁰⁸ (b) S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo, S. Hoffmann, M. Geoffroy, U. Rothlisberger and H. Grützmacher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 723 (c) Y. Canac, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, D. Gignes, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7579

¹⁷² S. Marque, Y. Berchadsky, K. Lang, M. Moussavi, A. Fournel, P. Bertrand, E. Belorizky and P. Tordo, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5640

¹⁷³ P. P. Power, *Chemical Reviews*, **2003**, Vol. 103, (3), 789-809

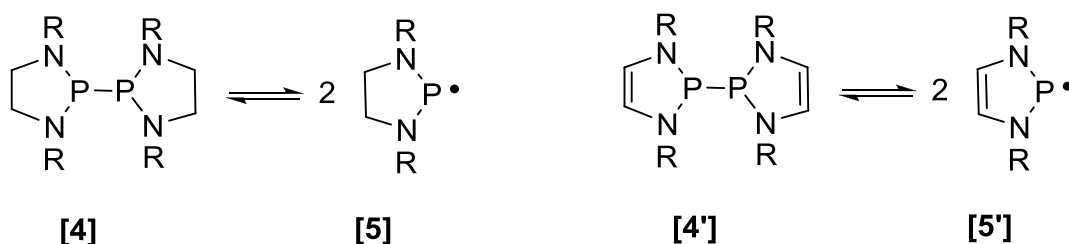
¹⁷⁴ (a) M. J. S. Gynane and M. F. Lappert, *J. Organometallic Chem.*, **1976**, 114 (b) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power and H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428

¹⁷⁵ (a) J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499–501 (b) J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.*, **2004**, 1980-1988

Wright et al. wiesen¹⁷⁶ darauf aufbauend anhand ESR-spektroskopischer Untersuchungen nach, dass N-heterozyklische, CC-ungesättigte Diphosphane **[4']** ebenfalls unter homolytischem Bindungsbruch Phosphanylradikale **[5']** bilden (Schema 36, rechts).

3.3.1 Qualitative Auswertung ESR-spektroskopischer Daten

Eine für Phosphanylradikale charakteristische Größe ist die durch ESR-Spektroskopie ermittelbare, auf Kopplung zwischen Elektronen- und Kernspins basierende Hyperfein-Kopplung $a(P)$, welche für azyklische Phosphanylradikale $[PR_2]•$ Werte zwischen etwa 60-100 Gauss¹⁷⁷ annimmt. Die Einführung von Amino-Substituenten führt zu einer Abnahme der Werte von $a(^{31}P)$. Der Wertebereich für $•P-Alkyl_2$ -Radikale für $a(P)$ beträgt 96.3-105 G, für azyklische Phosphanylradikale mit mindestens einem P-Amino-Substituenten beträgt der Wertebereich 63.0-91.8 G. Dies ist damit zu erklären, dass weniger e^- -Spindichte am Phosphoratom angesiedelt ist und die Phosphorzentrierung des ungepaarten Elektrons als Folge der $PN(p_{\pi}-p_{\pi})$ -Hyperkonjugation im NP- oder NPN-Gerüst abnimmt. CC-ungesättigte N-heterozyklische Diazaphospholenylradikale **[5']** zeigen mit Werten um 40 Gauss (**[5'g]**: 41 G, **[5'g]**: 42 G, **[5'f]**: 40 G)⁶⁷ eine unüblich niedrige Hyperfein-Aufspaltung, was mit einer stärkeren Delokalisation des Elektronenspins als Folge der π -Delokalisierung des Elektrons im Heterozyklus zu erklären ist.



Schema 37: Homolytischer PP-Bindungsbruch von **[4,4']** zu N-heterozyklischen Phosphanylradikalen

¹⁷⁶ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

¹⁷⁷ P. P. Power, *Chemical Reviews*, **2003**, (103), 789-809

Im Gegensatz zu Diazaphospholenylradikalen **[5']** (Schema 37, rechts) waren bis zum Nachweis des Phospholidinylradikals **[5g]** (Schema 37, links) durch eigene Arbeiten und Untersuchungen von Masuda et al.¹⁷⁸ in 2012 keine im Rückgrat CC-gesättigten N-heterozyklischen Diazaphospholidinylradikale **[5]** bekannt.

Um den Beitrag der N-heterozyklischen 7- π -Delokalisierung zur Radikalstabilisierung in **[5']** einordnen zu können, wurden die CC-gesättigten Verbindungen **[4a,f,g]**, welche bis auf das CC-Rückgrat mit **[4a,f,g']** identisch aufgebaut sind, sowie die Verbindung **[4Cl'e,g]** auf Radikalbildung bei milden Reaktionsbedingungen untersucht. Zwar konnte für **[4a,f]** weder bei Raumtemperatur noch bei 370K ein homolytischer Bindungsbruch beobachtet werden, jedoch konnte durch ESR-Untersuchungen der Lösungen von **[4g]** und **[4h]** das Vorhandensein von Diazaphospholidinylradikalen **[5g,h]** bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.

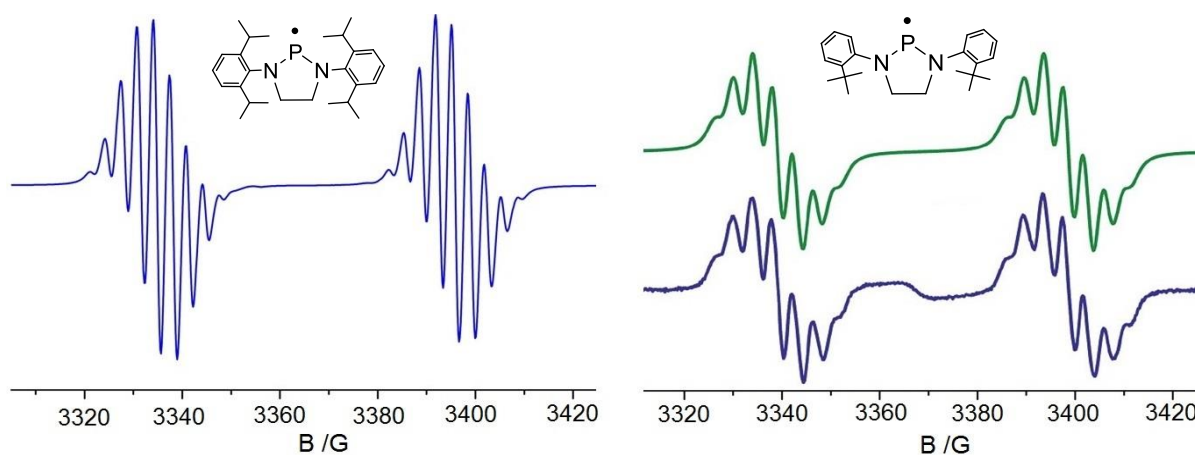


Abbildung 16: Darstellung des experimentell ermittelten ESR-Spektrums von **[4g]** in Toluol bei 400K (blau, links) und **[4h]** in Toluol (blau, rechts unten) und der Simulation des ESR-Spektrums von **[4h]** (grün, rechts oben)

Zusätzlich zu Messungen bei Raumtemperatur wurden ESR-Spektren von **[5g,h]** bei 400K aufgenommen (Abbildung 16). Die Abbildungen der Spektren von **[5g,h]** zeigen neben der dominierenden $a(^{31}\text{P})$ Dublett-Aufspaltung weiterhin ein kompliziertes Kopplungsmuster, welches neben einer $a(^{14}\text{N})$ -Aufspaltung auf das

¹⁷⁸ N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51,11837-11850

Vorhandensein weiterer $a(^1\text{H})$ -Kopplungen zurückzuführen ist. Spektren aromatischer Diazaphospholenylradikale **[5'**] zeigen als Kopplungsmuster lediglich ein Dublett von Quintetts, jedoch keine Beteiligung von $a(^1\text{H})$ -Kopplungen. Das Signal von **[5g]** (Spektrum 1, links) ist als Dublett von Nonetts zu beschreiben, welches dadurch zustande kommt, dass eine Kopplung zu einem ^{31}P -Kern, zwei ^{14}N -Kernen und vier äquivalenten ^1H -Kernen stattfindet, während das Signal von **[5h]** (Spektrum 1, rechts) als ein Dublett von Septetts in Erscheinung tritt. Hier findet e-Interaktion mit einem ^{31}P -Kern und zwei äquivalenten ^{14}N -Kernen wie in **[5g]** statt sowie eine Kopplung mit lediglich zwei ^1H -Kernen, was zunächst überraschend, jedoch nach theoretischen Berechnungen der Hyperfein-Interaktionen von **[5h]**, wie von Masuda bereits für **[5g]** durchgeführt¹⁷⁹, gut nachvollziehbar ist. Zunächst sind die berechneten Aufspaltungen zu den Protonen mit axialer CH-Bindung des in Twist-Konformation vorliegenden Fünfrings deutlich größer als jene zu Protonen im Rückgrat mit äquatorialer CH-Bindung. Die beobachtete Äquivalenz der Protonen in **[5g]** kommt durch einen dynamischen, topologischen Austauschprozess zustande, welcher aus einer sehr schnell stattfindenden Ringinversion der Twist-Konformation in **[5g]** resultiert. Geht man davon aus, dass **[5h]** eine ähnliche Anordnung der N-Arylringe und des 5-gliedrigen Heterozyklus aufweist wie **[5g]**, ist zur Erzeugung einer Äquivalenz der Protonen in **[5h]** neben einer Ringinversion zusätzlich eine Rotation um die N-*ipso*-C-Aryl-Achse notwendig, um die asymmetrisch substituierten Arylringe umzuorientieren. Da die Kombination dieser Prozesse deutlich langsamer vonstatten gehen sollte als eine Ringinversion alleine, kann das Spektrum von **[5h]** als die Hyperfein-Aufspaltung eines "quasistatischen" fünfgliedrigen Ringes aufgefasst werden, in welchem die größeren Kopplungen zu den zwei axialen Protonen das Kopplungsmuster dominieren.

Ein weiterer, deutlicher Unterschied beider Systeme wird anhand der Werte der $a(^{31}\text{P})$ -Kopplung erkennbar. Während **[5'g]** mit 42 G durch 7- π -Delokalisierung eine recht niedrige $a(^{31}\text{P})$ -Kopplung aufweist, zeigen **[5g,h]** mit 61.3 G und 63.8 G um etwa 20 G größere $a(^{31}\text{P})$ -Kopplungswerte und weisen damit im Vergleich zu den

¹⁷⁹ N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*,11837-11850

Systemen **[5']** konsequenterweise eine deutlich höhere Spindichte am ^{31}P -Kern auf. Vergleicht man jedoch die $a(^{31}\text{P})$ -Kopplungen von **[5g,h]** mit jenen azyklischer Phosphanylradikale (siehe Tabelle 6), sind diese trotzdem um etwa 20 Gauss kleiner. Dies ist damit zu erklären, dass auch in den Systemen **[5]** eine Delokalisierung des Elektrons über das NPN-Fragment stattfindet, welche jedoch im Vergleich zu azyklischen Aminophosphanylradikalen **[5az]** durch Reduzierung der Freiheitsgrade aufgrund einer heterozyklischen Ringfixierung und einer daraus folgenden, günstigeren $\text{PN}(p_{\pi}\text{-}p_{\pi})$ -Orbitalüberlappung in **[5]** besser möglich ist. Ermittelte Werte für $a(^{14}\text{N})$ -Kopplungen für **[4g,h]** mit 3.6 G bis 4.3 G liegen Bereich der üblichen Bereich bereits bekannter ähnlicher Verbindungen (3.7–5.1 G¹⁸⁰).

Im Rückgrat derivatisierte, CC-ungesättigte 4-Chloro1,3,2-diazaphospholenylradikale **[5Cl']** zeigen wie **[5']** ein Kopplungsmuster, welches als Dubletts von Quintetts zu beschreiben ist, mit um etwa 2-4 G größeren $a(^{31}\text{P})$ -Kopplungswerten für **[5Cl'g]** mit 44.3 G und **[5Cl'e]** mit 46.1 G. Die $a(^{14}\text{N})$ -Kopplungen fallen im Vergleich zu **[4g,h]** mit 5.3 G (**[5Cl'g]**) und 5.0 G (**[5Cl'e]**) größer aus und zeigen erneut den Einfluss von 7- π -Aromatizität auf die Lokalisierung der Spindichte des bis dato noch nicht zuvor beschriebenen Typus Diazaphospholenylradikal (**[5Cl']**).

Im Folgenden werden verschiedene azyklische **[5az]** und N-heterozyklische Phosphanylradikale **[5,5',5Cl']** und deren charakteristische ESR-Daten vergleichend tabellarisch aufgeführt.

¹⁸⁰ M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428

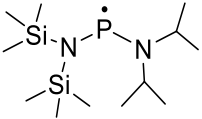
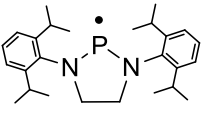
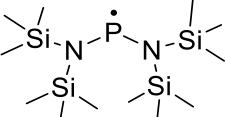
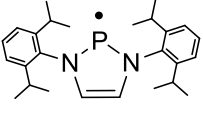
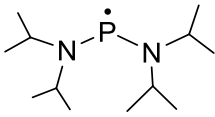
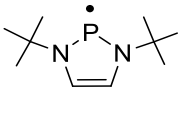
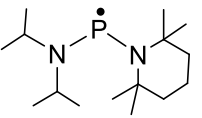
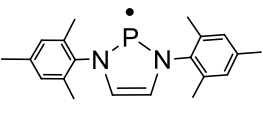
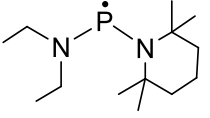
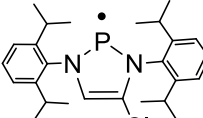
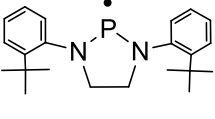
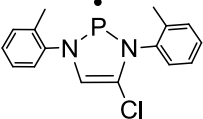
Verbindung	ESR-Parameter	Verbindung	ESR-Parameter
	$g = 2.0047$ $a(^{31}\text{P}) = 76.2 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.6 \text{ G}$ $a(^{29}\text{Si}) = 12.2 \text{ G}$		$g = 2.013$ $a(^{31}\text{P}) = 61.3 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 3.6 \text{ G}$ $a(^1\text{H}) = 3.1 \text{ G}$
	$g = 2.008$ $a(^{31}\text{P}) = 91.8 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.2 \text{ G}$		$g = 2.0248$ $a(^{31}\text{P}) = 42 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.4 \text{ G}$
	$g = 2.0046$ $a(^{31}\text{P}) = 75.5 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 3.8 \text{ G}$		$g = 2.0009$ $a(^{31}\text{P}) = 41 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.8 \text{ G}$
	$g = 2.0045$ $a(^{31}\text{P}) = 83.5 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.1 \text{ G}$ $a(^1\text{H}) = 2.6 \text{ G}$		$g = 2.0178$ $a(^{31}\text{P}) = 40 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.2 \text{ G}$
	$g = 2.0047$ $a(^{31}\text{P}) = 84.7 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.7 \text{ G}$ $a(^1\text{H}) = 1.2 \text{ G}$		$g = 2.0018$ $a(^{31}\text{P}) = 43.6 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.3 \text{ G}$
	$g = 2.014$ $a(^{31}\text{P}) = 63.8 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 4.3 \text{ G}$ $a(^1\text{H}) = 3.8 \text{ G}$		$g = 2.0022$ $a(^{31}\text{P}) = 46.1 \text{ G}$ $a(^{14}\text{N}) = 5.0 \text{ G}$

Tabelle 6: ESR-Daten azyklischer [5az] und N-heterozyklischer Phosphanylradikale [5,5',5Cl']; $a(^X\text{E})$ -Hyperfinekopplungen in Gauss [G]; [a] : Ergebnisse dieser Arbeit

¹⁸¹ (a) J. P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.*, **2004**, 1980-1988 (b) J. P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501

¹⁸² N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **102012**, 51, 11837-11850

¹⁸³ P.P. Power, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 789

¹⁸⁴ R. Edge, R. J. Less, E.J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **2009**, 1691-1693

¹⁸⁵ M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 1987-1997

3.3.2 Quantitative Auswertung ESR-spektroskopischer Daten

Durch Ermittlung von ESR-Spektren in 10K-Temperaturintervallen konnte nachgewiesen werden, dass die Signalintensität von **[5Cl'g,e]** nach Temperaturerhöhung deutlich steigt und mit Temperaturabsenkung wieder reversibel sinkt. Niedrigere Temperaturen favorisieren in Lösung die Dimerisierung zum Tetraaminodiphosphan **[4,4',4Cl']**.

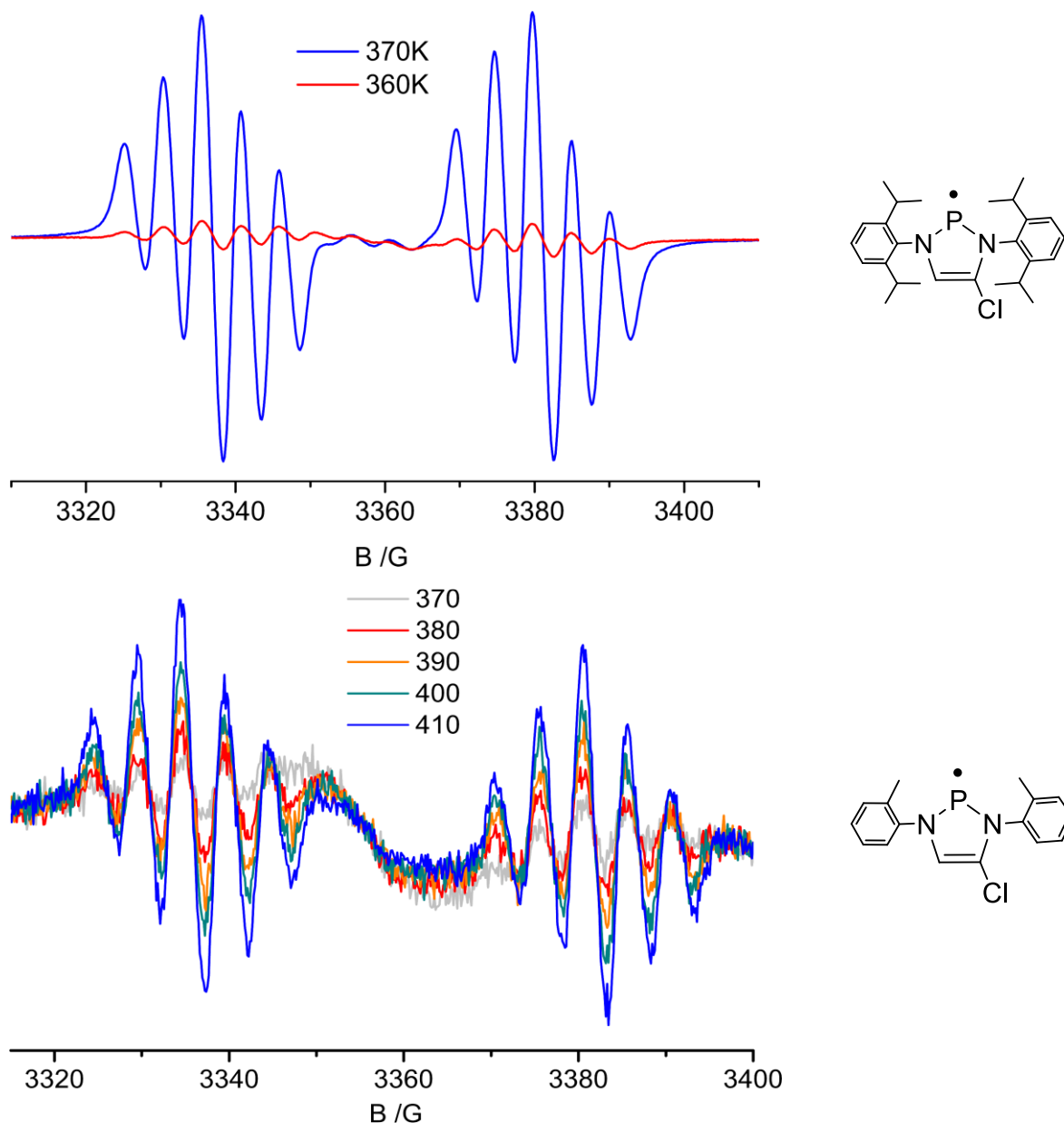
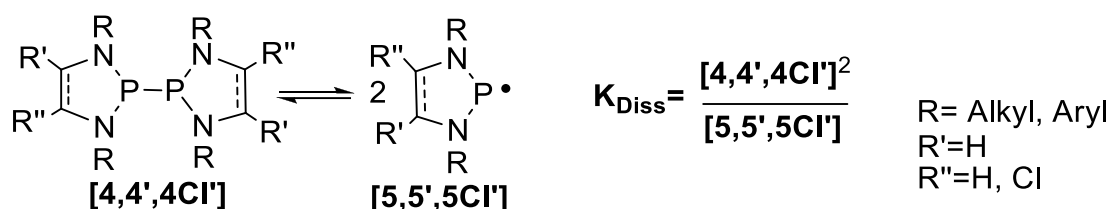


Abbildung 17: Darstellung der experimentell ermittelten ESR-Spektren von **[4Cl'g]** in Toluol bei 360, 370K (links) und **[4Cl'e]** von 370-410K in Toluol (rechts).

Abbildung 17 lässt deshalb die Annahme zu, dass die Tetraaminodiphosphane **[4Cl'g,e]** und ihre Phosphanylradikale **[5Cl'g,e]** in Lösung in einem Gleichgewicht stehen (Schema 38), welches durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme beeinflusst werden kann. Ähnliche Beobachtungen beschrieben Wright et al.¹⁸⁶, die zwar bei Raumtemperatur kein ESR-Signal von **[5'a]** aus **[4'a]** nachweisen konnten, denen jedoch ein Nachweis von **[5'a]** bei 353 °C unter Farbumschlag der Probelösung von **[4'a]** von farblos nach gelb gelang, was auf die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen **[4'a]/[5'a]** (Schema 38) auf die Seite des Diazaphospholenylradikals **[5'a]** und dessen Konzentrationszunahme zurückzuführen ist.



Schema 38: Gleichgewichtsreaktion zwischen **[4,4',4Cl']** und **[5,5',5Cl']** (links) und Formel zur mathematischen Ermittlung von K_{Diss} (rechts)

Die Gleichgewichtskonstante für **[4g,h]⇌[5g,h]** kann aus der experimentell ermittelten Konzentration von **[5,5',5Cl']** und der bekannten Ausgangskonzentration von **[4,4',4Cl']** einer Probelösung berechnet werden. Die Radikalkonzentration von **[5,5',5Cl']** lässt sich aus dem Doppelintegral der Signale des erhaltenen ESR-Spektrums ermitteln, welches gegen das Doppelintegral der Signale einer Probensubstanz mit bekannter Spinkonzentration/Volumen¹⁸⁷ bei gleichen Messbedingungen referenziert wird. Förster et al.¹⁸⁸ berechneten unter Nutzung dieser Methode für **[4'g]** einen $\text{p}K_{\text{Diss}(295\text{K})}$ von 4.8(8) ($\text{p}K_{\text{Diss}} = -\lg(K_{\text{Diss}}/[\text{mol l}^{-1}])$).

¹⁸⁶ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **2009**, 1691-1693

¹⁸⁷ Ultramarinblau

¹⁸⁸ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

Die durchschnittliche PP-Dissoziationsenthalpie liegt bei $\Delta H_{\text{Diss}} = 201 \text{ kJmol}^{-1}$ ¹⁸⁹, ein Wert, der im Fall der bereits untersuchten Verbindung **[4'g]** mit lediglich $\Delta H_{\text{Diss}} = 79 \text{ kJmol}^{-1}$ ¹⁹⁰ deutlich unterschritten wird. Theoretische Berechnungen¹⁹¹ zur Energetik von **[4'g]** erwiesen sich als problematisch, da ermittelte Werte für das Modellsystem **[4'j]** (**[j]**: R = Methyl) unter Nichtberücksichtigung von Dispersionseffekten mit $\Delta H_{\text{Diss,calc.}} = 3 \text{ kJmol}^{-1}$ viel zu gering ausfielen. Eine Berücksichtigung dieser Effekte führte jedoch zu deren Überbewertung¹⁹², sodass infolgedessen erhaltene Energien deutlich zu hoch ausfielen (**[4'g]**: $\Delta H_{\text{diss,calc}} = 95.8 \text{ kJmol}^{-1}$; **[4'g]**: $\Delta H_{\text{diss,calc}} = 129.9 \text{ kJmol}^{-1}$; $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ Level}$).

Es ist erstrebenswert, Informationen über die Energetik weiterer, ähnlicher Systeme zu gewinnen, um neben theoretischer Berechnung¹⁹³ ein breiteres, experimentell begründetes Fundament an PP-Dissoziationsenthalpien für symmetrische Tetraaminodiphosphane bereitstellen zu können. Hierbei bietet es sich an, die im Rückgrat gesättigte, ansonsten zu **[4'g]** identische Verbindung **[4g]** zu untersuchen, um die Auswirkung der Einführung der CC-Doppelbindung in Tetraaminodiphosphanen und deren Einfluss auf die Radikalstabilisierung (7π -Stabilisierung des Elektrons in **[5']**) einordnen zu können.

Aus diesem Grund wurden Lösungen von **[4g]** bei verschiedenen Temperaturen ESR-spektroskopisch studiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit steigender Temperatur (10K Schritte) die Signalintensität zunimmt (Abbildung 18).

¹⁸⁹ W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 262

¹⁹⁰ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994

¹⁹¹ ebd.

¹⁹² ebd.

¹⁹³ ebd.

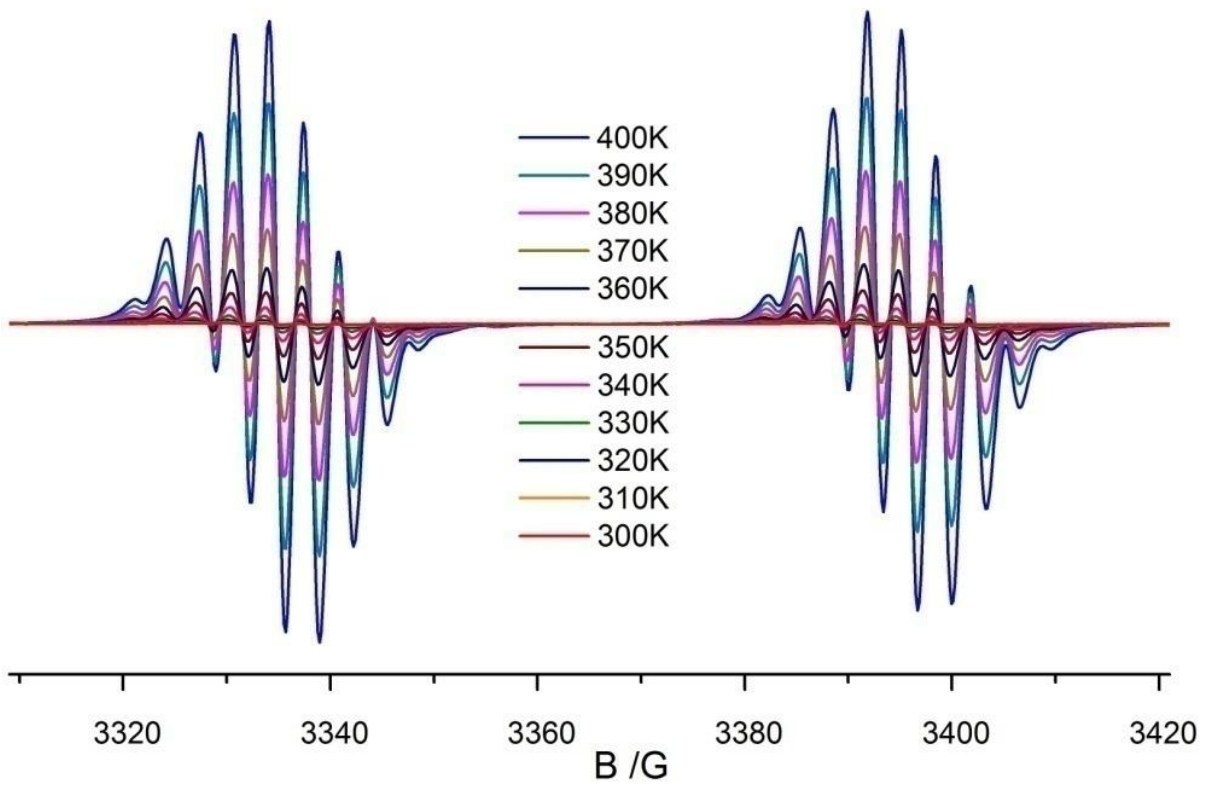


Abbildung 18: Ableitung der ESR-Spektren von [4g] (300-400K)

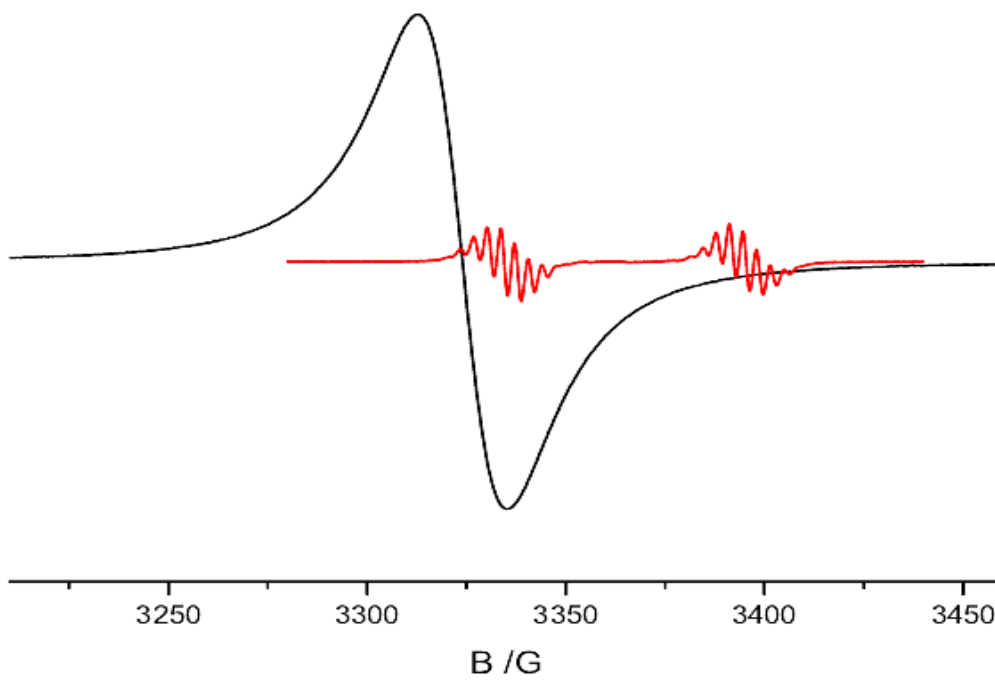


Abbildung 19: ESR-Spektrum von [4g] (rot) und Ultramarinblau bei 390K

Abbildung 19 stellt die 1. Ableitung der bei 390K zur Referenzierung aufgenommenen Spektren von Ultramarinblau und **[4g]** unter denselben Messbedingungen dar. Die für die CC-gesättigten Verbindungen nach Auswertung der Doppelintegrale ermittelten Werte sind auch bei höheren Temperaturen mit $pK_{\text{Diss}(295\text{K})} = 12.30(22)$ (**[4h]**) und $pK_{\text{Diss}(295\text{K})} = 15.7(28)$ (**[4g]**) deutlich niedriger als in **[4'g]** und zeigen, dass das Gleichgewicht bei niedrigen Reaktionstemperaturen deutlich auf Seiten des Tetraaminodiphosphandimers **[4g,h]** liegt.

Eine Ermittlung der Steigung des Van't Hoff Plots (Abbildung 20) zeigt, dass $\Delta H_{\text{Diss}} = 102.3(11)$ kJmol^{-1} größer ist als im verwandten, CC-ungesättigten System **[4'g]** und damit die Stabilisierung durch Delokalisation des Elektrons in **[5'g]** etwa 23.5 kJmol^{-1} beträgt. Für die verwandte, ebenfalls CC-abgesättigte Verbindung **[4h]** wurde in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Werten für **[4g]** eine ΔH_{Diss} von $104.9(10)$ kJmol^{-1} bestimmt (Tabelle 7).

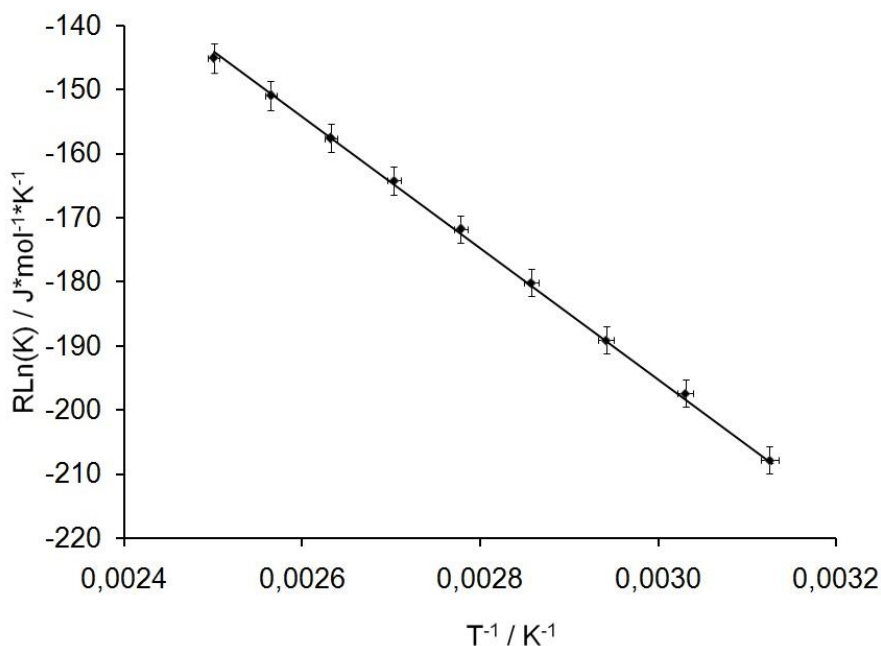


Abbildung 20: Darstellung des Van't Hoff Plots von **[4g]** mit $R \ln(K_{\text{Diss}})$ gegen $1/T$.

Aus Tabelle 7 wird ersichtlich, dass das Dissoziationsgleichgewicht für den überwiegenden Anteil der aufgeführten Diphosphane deutlich auf Seiten der

Tetraaminodiphospane liegt. Mit Ausnahme von **[4'g]** und $[(\text{TMP})(\text{N}i\text{Pr}_2)\text{P}]_2$ ¹⁹⁴ liegen auch bei Temperaturen weit über Raumtemperatur (400K) deutlich weniger als 1% des Diphosphans dissoziiert vor. Verglichen mit **[4']** und auch einigen azyklischen Tetraaminodiphosphanen (vgl. Tabelle 7) ist also der Dissoziationsgrad von **[4g,h]** bei gleichen Temperaturen eher gering.

Zudem ist auffallend, dass sich die Entropie ΔS_{Diss} der N-heterozyklischen Systeme **[4,4']** im Falle der gesättigten Verbindungen **[4]** deutlich von den von **[4']** ermittelten Werten unterscheidet, was sich signifikant auf die $\Delta G_{\text{Diss}(295)}$ -Werte auswirkt.

Verbindung	$\Delta G_{\text{Diss}(295)}$ [kJmol ⁻¹]	$pK_{\text{Diss}(295)}$	ΔH_{Diss} [kJ mol ⁻¹]	ΔS_{Diss} [J (mol K) ⁻¹]
[4'g]	26.8(8)	4.8(8)	78.8(8)	176(15)
[4g]	69.4(21)	12.3(22)	102.3(11)	112(4)
[4h]	88.6(17)	15.7(28)	104.9(10)	55(3)
$[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}]_2$	70.2(21)	12.4(4)	108.9(12)	131(4)
$[(\text{SiMe}_3\text{N})_2\text{P}]_2$	69.6(28)	12.3(5)	95.4(14)	87(5)
$[(\text{TMP})(\text{NEt}_2)\text{P}]_2$	66.9(23)	11.9(4)	99.5(12)	110(4)
$[(\text{TMP})(\text{N}i\text{Pr}_2)\text{P}]_2$	13(7)	2.3(12)	64.2(30)	174(13)

Tabelle 7: Übersicht über experimentell ermittelte thermochemische Daten azyklischer und N-heterozyklischer (**[4'g],[4g,h]**) Verbindungen; $pK_{\text{Diss}} = -\lg(K_{\text{Diss}}/[\text{mol l}^{-1}])$

Die verhältnismäßig große Starrheit des Heterozyklus in **[4'g],[4g,h]** mindert die Möglichkeit zur Konformationsänderung der Arylsubstituenten im Vergleich zu azyklischen Tetraaminodiphosphanen **[4az]**. Stellt man die Systeme **[4'g]** und **[4g]** gegenüber, führt eine CC-Absättigung zu weiterem Verlust an Konformationsflexibilität während des Dimerisierungsvorgangs von **[4,4']**. In **[4h]** wird diese Flexibilität außerdem durch die Natur der sterisch anspruchsvollen *o*-*t*Bu-Substitution am N-Aryl-Substituenten und die geringere Anzahl der *o*-Substituenten im Vergleich zu **[4g]** (mit 2 *o*-*i*Pr-Gruppen) eingeschränkt, was sich in den ermittelten

¹⁹⁴ M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2016**, (45), 1987-1997

Entropiewerten widerspiegelt (**[4h]**: $\Delta S_{Diss} = 55(3) \text{ J (molK)}^{-1}$ < **[4g]**: $\Delta S_{Diss} = 112(4) \text{ J (molK)}^{-1}$ < **[4'g]**: $\Delta S_{Diss} = 176(15) \text{ J (molK)}^{-1}$).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit **[4g,h]** gesättigte, heterozyklische Tetraaminodiphosphane **[4]** gefunden sind, die bereits bei Raumtemperatur unter homolytischem Bindungsbruch Phosphanylradikale liefern. Bei gleicher Temperatur liegt das Gleichgewicht zwischen Radikal **[5g,h]** und Tetraaminodiphosphan **[4g,h]** allerdings deutlich weiter auf Seiten des Diphosphans **[4g,h]** als im CC-ungesättigten System **[4'g]/[5'g]**. Die Einführung sterisch überladener N-Aryl-Substituentengruppen (wie R = Dipp) führt durch repulsive Wechselwirkungen zu einer Destabilisierung der PP-Bindung und zeigt, dass Aromatizität in **[5']** sich zwar durch Stabilisierung von **[5']** als 7- π -Radikale begünstigend auf eine Radikalbildung auswirkt, aber nicht das einzige Kriterium für eine Entstehung N-heterozyklischer Phosphanylradikale ist. Die ermittelten Bindungsdissoziationsenergien für **[4g]** und **[4'g]** bestätigen diesen Befund durch einen um etwa 23.5 kJmol^{-1} niedrigeren Wert für **[4'g]** im direkten Vergleich der Verbindungen **[4g]** und **[4'g]**.

Da bereits durch Kühlung im Eisbad für **[4g,h]** im Gegensatz zu **[4'g]** das Gleichgewicht praktisch vollständig auf Seiten des Diphosphans liegt, ist eine Steuerbarkeit der Reaktivität von **[4g,h]** in Umsetzungen im Vergleich zum CC-ungesättigten System **[4'g]** vereinfacht, denn eine Reaktivität über einen radikalischen Reaktionspfad kann für **[4g,h]** erst bei höheren Temperaturen erreicht werden. Im Folgenden soll die Reaktivität der CC-gesättigten Phosphanylradikale **[5]** anhand einiger Modellreaktionen untersucht werden.

3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von N-heterozyklischen, symmetrischen Tetraaminodiphosphanen

Die auf einem dipolaren Mechanismus basierenden Diphosphanierungsreaktionen von Aminodiphosphanen sind bereits gut erforscht¹⁹⁵ (vgl. Kapitel 1 Schema 12). Neben Untersuchungen zu ionisch verlaufenden Reaktionspfaden fanden jedoch bereits ab 1961 Untersuchungen durch Burg et al.¹⁹⁶ statt, die zeigen, dass symmetrische Diphosphate R_2PPR_2 auch auf radikalischem Reaktionspfad derivatisierbar sind. 1,2-Bisphosphino-substituierte Ethyliden-Derivate können aus Tetramethyldiphosphan Me_2PPMe_2 und Ethylen bei hohen Temperaturen von über 250 °C und langen Reaktionszeiten (260 h) dargestellt werden.

Baensch et al.¹⁹⁷ beschrieben wenig später, dass auch radikalische Additionen von Tetraorganodiphosphanen R_2PPR_2 an Phenylacetylen möglich sind und dass Radikalstarter (wie AIBN) oder UV-Bestrahlung (photochemische Erzeugung von $RP_2\cdot$ -Radikalen) sowohl Reaktionszeiten verringern als auch Reaktionsführungen bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen.

Während der letzten Dekade wurde verstärkt die Reaktivität der verwandten, symmetrischen N-heterozyklischen Tetraaminodiphosphate **[4']** und azyklischer Derivate **[4az]** untersucht und es konnte ebenfalls beobachtet werden, dass sich neben ionischer Diphosphanierung¹⁹⁸ auch radikalisch¹⁹⁹ ablaufende Diphosphanierungsreaktionen zur Derivatisierung von **[4',4az]** nutzen lassen, welchen die in Kapitel 3.3 diskutierte Tendenz zum homolytischen PP-Bindungsbruch in **[4',4az]** und die hohe Reaktivität dadurch entstandener Phosphanylradikale **[5',5az]** zugrunde liegt.

Die Einsatzmöglichkeiten dieser gebildeten Radikale sind vielfältig. Lappert et al. stellen in Aussicht, dass Phosphanylradikale zur Aktivierung von P_4 und AsP_3 ²⁰⁰ (vgl.

¹⁹⁵ (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, 25, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 4801

¹⁹⁶ (a) A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 2226 (b) A. B., Burg, L. R. Grant, *U.S.P.*, (3), 118, 951 (Chem. Abs. **1964**, 60, 10, 718b)

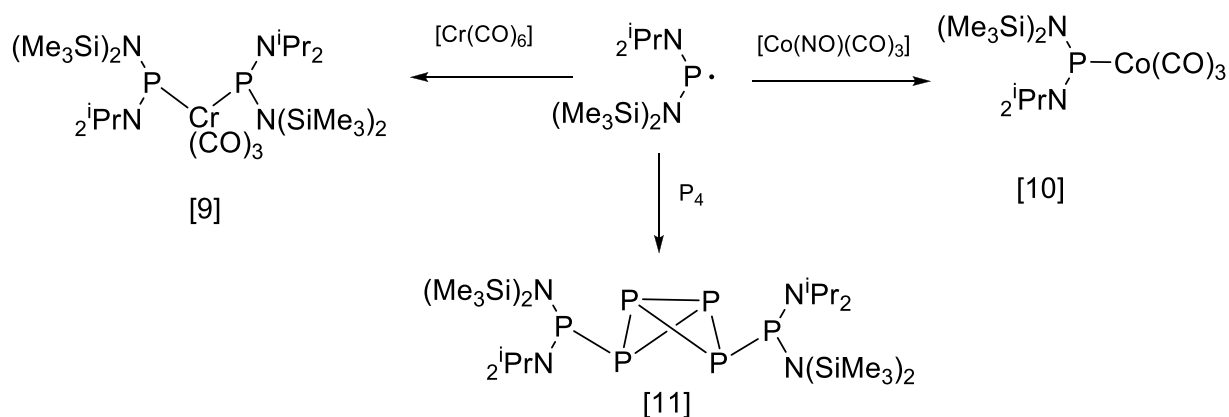
¹⁹⁷ A. Tzschach, S.J. Baensch, *J. Prakt. Chem.*, **1971**, 313, 254

¹⁹⁸ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-994

¹⁹⁹ B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15501

²⁰⁰ J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501

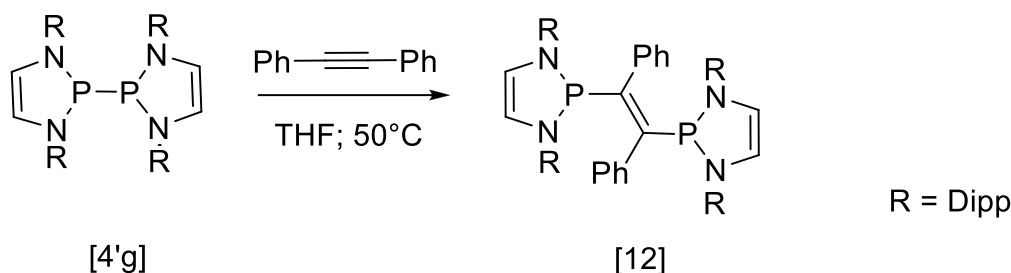
Schema 39) oder zur Darstellung stabiler Phosphanido-Metallcarbonyle genutzt werden können.



Schema 39: Synthese von Phosphanido-Metallcarbonylen **[10,11]** und des P₄-Aktivierungsproduktes **[12]**

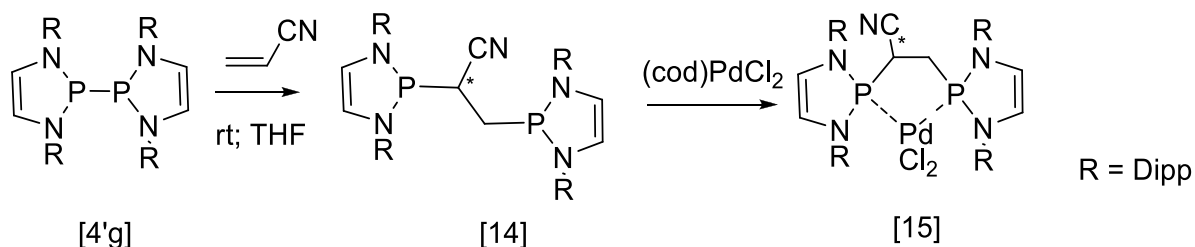
Neben der Synthese von Phosphanido-Metallcarbonylen können Aminophosphanylradikale zur radikalischen Diphosphanierung von Alkinen (vgl. Baensch et al.) eingesetzt werden. Förster et al. stellen hierzu weitere Untersuchungen vor²⁰¹, in welchen **[4'g]** zur Diphosphanierung elektronenreicher Alkine genutzt wird. Analoge Reaktionen von Derivaten mit von **[4'g]** verschiedenen Substitutionsmustern, von denen bekannt ist, dass sie bei moderaten Bedingungen keinem homolytischen PP-Bindungsbruch unterliegen, zeigen unter identischen Reaktionsbedingungen keine Reaktion. Als weiterer Beleg für einen radikalischen Reaktionspfad führen Förster et al. an, dass die E-Konfiguration der Doppelbindung gut mit einem radikalisch ablaufenden Mechanismus vereinbar ist, da dipolare Additionsreaktionen üblicherweise zu einer Z-Konfiguration an der Doppelbindung von **[12]** führen sollten.

²⁰¹ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994



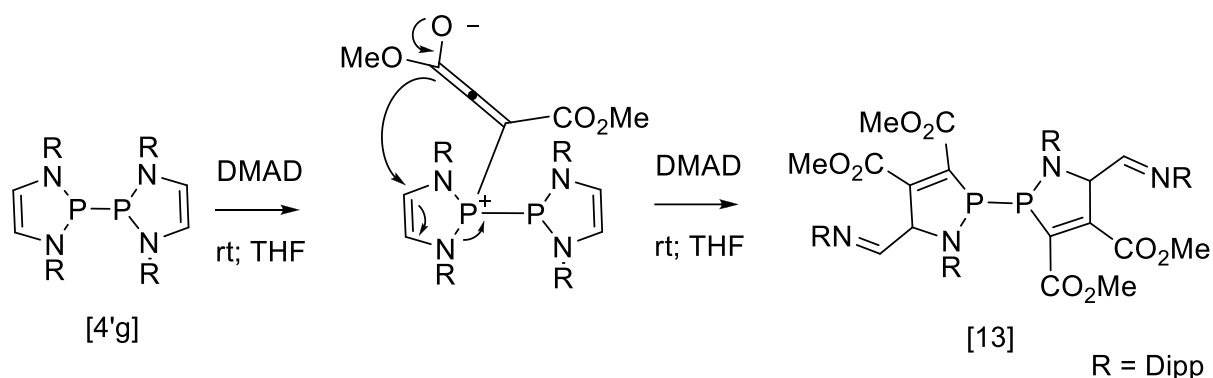
Schema 40: Synthese von **[12]** durch radikalische Diphosphanierung von elektronenreichem Tolan durch **[4'g]**

Eine Reaktion von **[4'g]** mit dem elektronenarmen Alken Acrylnitril ermöglicht die Darstellung des Bisphosphanliganden **[14]** mit chiraalem CC-Brückengerüst, welcher weiterhin Übergangsmetallkomplexe **[15]** zugänglich macht.



Schema 41: Reaktion von **[4'g]** mit Acrylnitril nach Förster et al.

Der mechanistische Verlauf der Reaktion von **[4'g]** mit elektronenarmen Alkinen wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) (Schema 42) ist hingegen deutlich von den zuvor angeführten Diphosphanierungsprozessen zu unterscheiden und liefert das ungewöhnliche Reaktionsprodukt **[13]**. Förster et al. beschreiben diesen Reaktionsmechanismus als nukleophile Addition des Phosphanfragments an die CC-Dreifachbindung unter Öffnung des N-heterozyklischen Fünfringes, welcher zu einer zwitterionischen Allen-Zwischenstufe führt, die weiterhin unter Isomerisierung eine Ringmetathese induziert. Die Reaktion mit einem weiteren Molekül DMAD liefert schließlich **[13]**. Diese Reaktion (Schema 42) erfolgt nicht unter Beteiligung reaktiver, radikalischer Zwischenstufen **[5az,5']**.



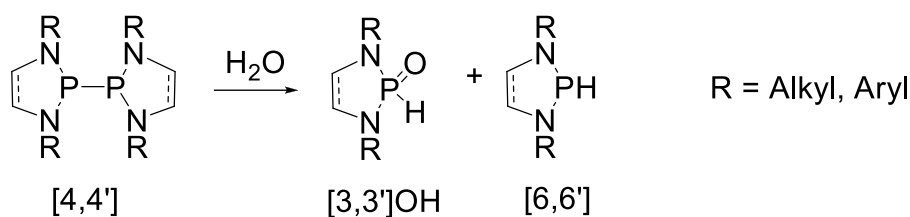
Schema 42: Mechanismus der Reaktion von **[4'g]** mit dem elektronenarmen Alkin DMAD zu **[13]** nach Förster et al.

Vor Beginn eigener Arbeiten waren keine Studien zur Reaktivität CC-gesättigter N-heterozyklischer Tetraaminodiphosphane **[4]** nach radikalischem Reaktionspfad bekannt. Die Voraussetzungen hierfür sind erbracht, da für **[4g,h]** bereits bei moderaten Bedingungen Phosphanylradikale **[5g,h]** nachgewiesen werden können (vgl. Kapitel 3.4). Parallel zu eigenen Arbeiten untersuchten hierzu Masuda et al. die Chalkogenophilie der Phosphanylradikale²⁰² **[5g]** und stellten eine Reihe von Reaktionsprodukten von **[4g]** mit Gruppe-16-Elementen vor. Die folgenden Studien zur Reaktivität von **[4]** sollen aufklären, ob sich für das CC-gesättigte N-heterozyklische Tetraaminodiphosphan **[4g]** eine ähnliche Reaktivität wie für **[4'g]** und andere sterisch gespannte, azyklische Tetraaminodiphosphane **[4az]** beobachten lässt.

Es ist dabei generell zu beachten, dass N-heterozyklische Tetraaminodiphosphane **[4]** hydrolyseempfindliche Verbindungen sind, welche eine Handhabung unter Wasserausschluss erfordern.

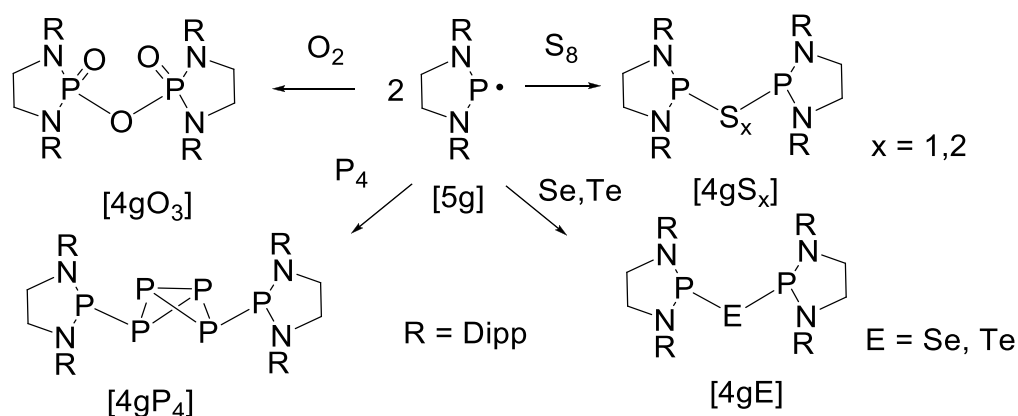
Die Hydrolyse von **[4,4']** liefert eine äquimolare Produktmischung aus bereits in Kapitel 2.3 beschriebenen 2-Oxophosphanen **[3,3]OH** und sekundären Phosphanen **[6,6']** (Schema 43), eine Verbindungsklasse, welche später eingehend diskutiert werden soll.

²⁰² N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M.I D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 11837-11850



Schema 43: Hydrolyse von N-heterozyklischen Tetraaminodiphosphanen **[4,4']** zu **[3,3']OH** und **[6,6']**

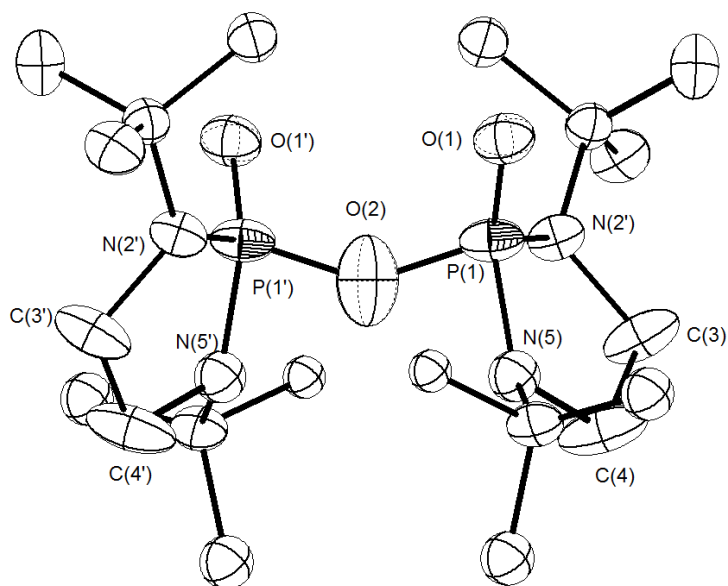
Während **[4g]** mit O_2 bereits nach kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur **[4g]O₃** (Schema 44, Masuda et al.¹⁷⁸) liefert, zeigen eigene Untersuchungen zur Synthese von **[4a]O₃**, dass eine Reaktion zu **[4a]O₃** aufgrund des radikalischen Reaktionspfads hohe Temperaturen von 100 °C erfordert, da sonst aufgrund ausbleibender PP-Homolyse bei moderaten Bedingungen in **[4a]** keine Reaktion stattfindet. Dies beweist aufs Neue den Verlauf der Reaktion über radikalische Zwischenstufen **[5]**.



Schema 44: Reaktionen von **[5g]** mit Gruppe-6- und Gruppe-5-Elementen nach Masuda¹⁷⁸

Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen von **[4a]O₃** zeigen, dass die P(1)O(1) Bindungslängen (**[4a]O₃**: P(1)O(1) = 1.450(1) Å; **[4g]O₃**²⁰³ = 1.444(1) Å) zwar nahezu gleich sind, die Bindungslängen P(1)O(3) zum verbrückenden Sauerstoffatom in **[4a]O₃** mit 1.503(1) Å jedoch um deutliche 13 pm kürzer sind als in **[4g]O₃** (1.630 Å).

²⁰³ N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. I. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 11837-11850



[4a]O ₃	Bindungs- länge [Å]
P(1)O(3)	1.503(1)
P(1)O(1)	1.450(1)

[4a]O ₃	Bindungs- winkel [°]
O(1)-P(1)-O(3)	115.21(14)
P(1)-O(1)-P(1')	144.01(1)

Abbildung 21: Molekülstruktur von **[4a]O₃**; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Der Winkel P(1)O(1)P(1') beträgt in **[4a]O₃** 144.01(1)°, in **[4g]O₃** lediglich 125.08(11)°. Gleichzeitig ist für **[4a]O₃** der Winkel O(1)P(1)O(3) mit 115.21(14)° deutlich stumpfer als in **[4g]O₃** (108.93(11)°) und zeigt erneut den erheblichen Einfluß der N-Alkyl/Aryl-Substituenten auf die Molekülkonformation. (Zum Vergleich: **P₄O₁₀**: P(1)O(1) = 1.43 Å; P(1)-O(3)-P(1') = 1.60 Å; O(1)P(1)O(3) = 116.5 °; P(1)O(3)P(1') = 123.5 °).²⁰⁴)

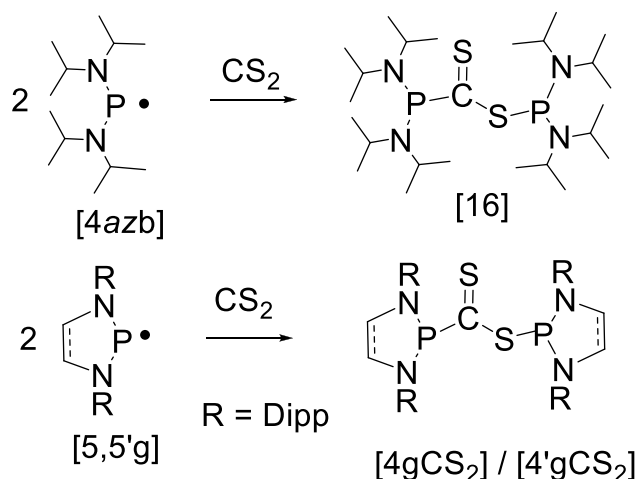
1961 berichteten Nöth und Vetter²⁰⁵, dass das azyklische Tetraaminodiphosphan (Me₂N)₂PP(NMe₂)₂ **[4az]** nach Umsetzung mit CS₂ ein violettes Öl liefert, welches als (Me₂N)₂PP(NMe₂)₂*CS₂-Addukt **[17]** beschrieben und lediglich durch Elementaranalyse charakterisiert wurde. Die durch Voruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zur Radikalbildung lassen jedoch vermuten, dass Reaktionen mit CS₂ nach radikalischem Reaktionsmechanismus ablaufen könnten, welcher nach homolytischem PP-Bindungsbruch Produkte mit anderer Konstitution als ein CS₂-Addukt **[17]** liefern sollte. Um dies zu überprüfen, wurde ein weiteres azyklisches

²⁰⁴ Stredel, Ralf: Chemie der Nichtmetalle: mit Atombau, Molekülgeometrie und Bindungstheorie, Berlin, New York, de Gruyter, 1998

²⁰⁵ H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chemische Berichte*, 1961, 1565

Tetraaminodiphosphan ($i\text{Pr}_2\text{N}$)₂P–P($\text{N}i\text{Pr}_2$)₂ (Radikalbildung²⁰⁶ bei Raumtemperatur) und die N-heterozyklischen Verbindungen **[4,4'g]** mit CS₂ umgesetzt.

Die Reaktion von ($i\text{Pr}_2\text{N}$)₂P–P($\text{N}i\text{Pr}_2$)₂ mit CS₂ (Schema 45) liefert das Produkt **[16]**, welches als luftstabiler, kristalliner, violetter Feststoff anfällt und durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde. **[16]** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum Dubletts bei 105.3 und 78.8 ppm mit einer ³J_{PP}-Kopplungskonstanten von 15.5 Hz. ³¹P-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionslösungen von **[4g]** mit CS₂ in THF zeigen nach 1 h bei 50 °C Produktsignale bei 134.0 (d, ³J_{PP} = 7 Hz) und 79.0 (d, ³J_{PP} = 7 Hz) von **[4gCS₂]**.



Schema 45: Reaktion von ($i\text{Pr}_2\text{N}$)₂P–P($\text{N}i\text{Pr}_2$)₂ und **[4,4'g]** mit CS₂ bei 50 °C in THF

Für **[4g]** und **[4'g]** konnte dieselbe Reaktivität nachgewiesen werden. Wird **[4'g]** mit CS₂ in THF umgesetzt, sind nach 1h ins Tieffeld verschobene Produktsignale von **[4'gCS₂]** bei 136.9 (d, ³J_{PP} = 6.5 Hz) und bei 95.1 (d, ³J_{PP} = 6.5 Hz) zu beobachten.

²⁰⁶ M. Blum, Untersuchungen zur homolytischen Dissoziation von Tetraaminodiphosphanen, Bachelorarbeit, 2012

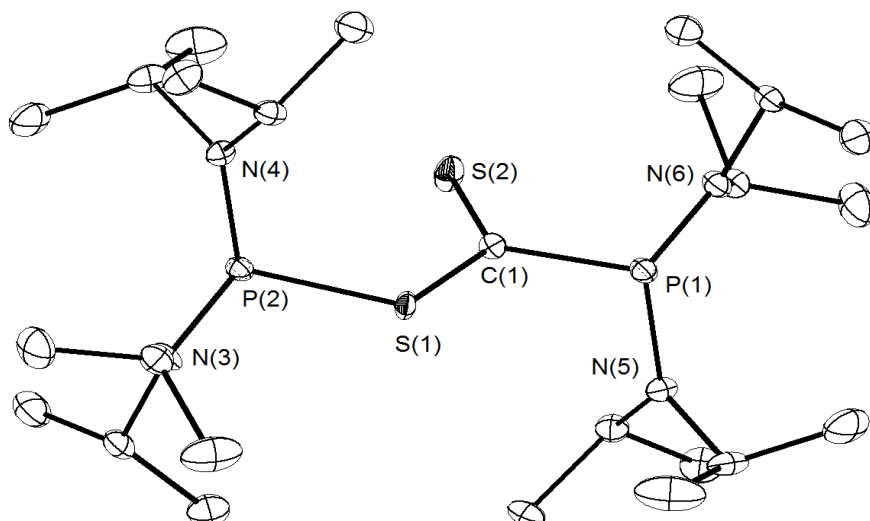


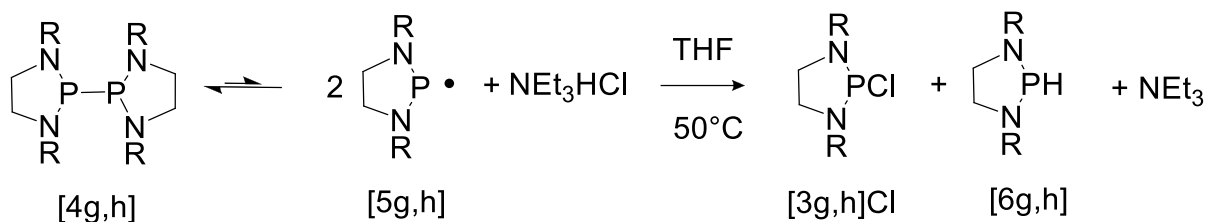
Abbildung 22: Darstellung der Molekülstruktur von **[16]**. H-Atome und Fehlordnung der Einheit S(1)-C(1)-S(2) zur besseren Übersicht nicht dargestellt; Analyse von Bindungslängen und -winkeln aufgrund Fehlordnung nicht möglich.

Abbildung 22 zeigt die aus röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen ermittelte Molekülstruktur von **[16]** und bestätigt neben den ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen den in Schema 45 dargestellten Strukturvorschlag.

Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung von **[17]** durch Nöth und Vetter²⁰⁷ hätte eine Insertion von CS_2 in die PP-Bindung durch die Beobachtung von $^3\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungen und differenzierter Shifts beider P-Atome in **[17]**, wie für **[4g,4'gCS₂]** und **[16]** gefunden, bestätigt und so möglicherweise diese Fehlinterpretation verhindert. **[4,4'g]** reagieren jedoch weder unter identischen Reaktionsbedingungen noch bei Temperaturen um 100 °C mit CO_2 .

Eine weitere interessante Erkenntnis ist, dass **[4g,h]** und **[4'g,h]** mit der Brønsted-Säure NEt_3HCl reagieren. Nach homolytischem PP-Bindungsbruch setzen 1 Äquivalent **[4g,h]** bzw. **[4'g,h]** über entstandene Phosphanylradikalzwischenstufen **[5,5']** 1 Äquivalent HCl zu einem äquimolaren Produktgemisch aus Aminochlorphosphanen **[3,3'g,h]Cl** und sekundären Phosphanen **[6,6'g,h]** um. Für CC-gesättigte Derivate **[4]** hingegen, für die kein homolytischer Bindungsbruch bei Raumtemperatur nachgewiesen werden konnte, findet diese Reaktion bei Raumtemperatur nicht statt.

²⁰⁷ H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chemische Berichte*, **1961**, 1565



Schema 46: Reaktionen von **[4g,h]** mit NEt_3HCl zu einem 1:1 Produktgemisch von **[3g,h]** und **[6g,h]**

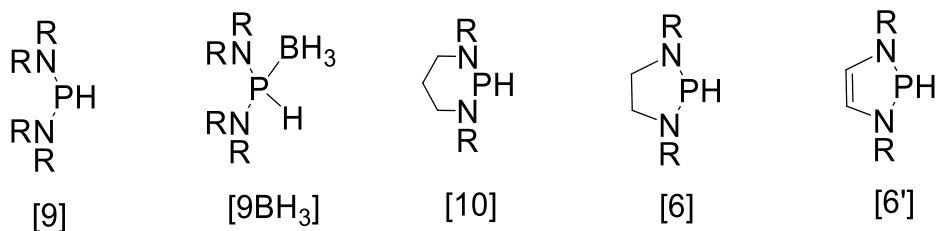
Während für gesättigte, symmetrische Diphosphane **[4g,h]** ein vollständiger Umsatz von **[4g,h]** zu **[3g,h]Cl** und **[5g,h]** mehrere Tage dauert, ist **[4'g]** bereits nach wenigen Stunden vollständig umgesetzt, was auf den erheblich geringeren Dissoziationsgrad zu Radikalen **[5g,h]** bei Raumtemperatur zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 3.3). Damit eröffnen Tetraaminodiphosphane **[4,4']** beziehungsweise die Phosphanylradikale **[5,5']** eine neue Syntheseroute zur interessanten Verbindungsklasse der sekundären Bis(dialkyl/aryl)aminophosphane **[6,6']**, die im folgenden Kapitel detaillierter diskutiert werden sollen.

4. Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität sekundärer Phosphane

Sekundäre, N-heterozyklische Phosphane werden bereits seit über 40 Jahren untersucht. Schon 1963 strengten Nöth und Vetter²⁰⁸ die Synthese von azyklischer sekundärer Phosphane **[9]** an, erhielten dabei aber statt einem freien sekundären Phosphan die BH_3 -geschützte Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH}^*\text{BH}_3$ **[9BH₃]**. Nifantiev et al. studierten in den späten 1970er Jahren neben 2-H-1,3,2-Dioxa-, Dithia- und gemischten Oxathiaphosphiranen auch 1,3,2-Diazaphosphorinane **[10]**²⁰⁹ und widmeten sich der Derivatisierung der PH-Funktion.

²⁰⁸ H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 1298

²⁰⁹ E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalashina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron*, **1981**, (37), (No.18) 3183-3194



R = Alkyl, Aryl

Schema 47: Darstellung azyklischer **[9,9BH₃]** und N-heterozyklischer Bis(dialkyl/aryl)aminophosphate **[6,6',10]**

Etwa 15 Jahre später stellten King und Sundaram die Synthese azyklischer Diaminophosphate **[9]** und N-heterozyklischer 1,3,2-Diazaphospholidine **[6]** vor²¹⁰ und lieferten damit das Handwerkszeug für Untersuchungen zur Synthese einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen²¹¹, zu deren Herstellung **[6,9]** als Liganden eingesetzt wurden. Ebenso fanden Bis(dialkylamino)phosphate als Vorstufe zur Herstellung von Polyphosphorverbindungen durch Additionsreaktionen mit Vinylphosphorverbindungen Beachtung²¹².

Die Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten von Wasserstoffverbindungen der p-Block-Elemente im Allgemeinen ist immens²¹³ und wächst stetig an. Insbesondere sekundäre Phosphate können nach sehr unterschiedlichen Reaktionspfaden reagieren, da R₂PH entweder als Quelle eines Protons (Schema 48, **(2)**), eines Hydrids (Schema 48, **(3)**) oder eines H-Radikals dienen kann (Schema 48, **(1)**), was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass die Elemente Wasserstoff und Phosphor mit $P(\chi^{AR}) = 2.2$ und $H(\chi^{AR}) = 2.06$ sehr ähnliche Elektronegativitäten besitzen²¹⁴. Die PH-Bindung selbst ist zunächst nicht signifikant polarisiert, jedoch kann durch Variation der chemischen Umgebung am Phosphoratom der Ablauf von Reaktionen je nach Anwendungsbedarf entscheidend modifiziert werden.

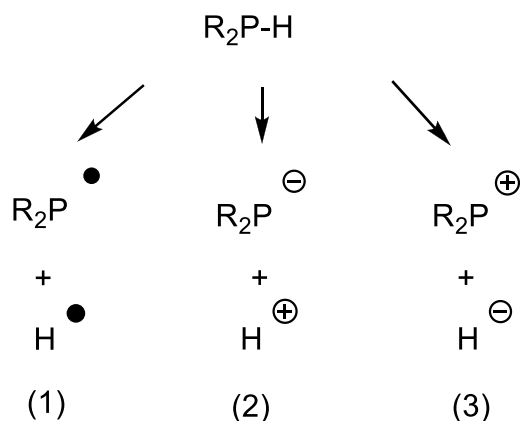
²¹⁰ (a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (b) R. B. King, R. B. Acc. *Chem. Res.*, **1972**, 5, 177 (c) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4001

²¹¹ S. S. Snow, D. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **1985**, 1460-1463

²¹² (a) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, (5), 77 (b) R. B. King, W. F. J. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, (99) 4001 (c) R. B. King, *Adv. Chem. Ser.*, **1982**, (196), 313

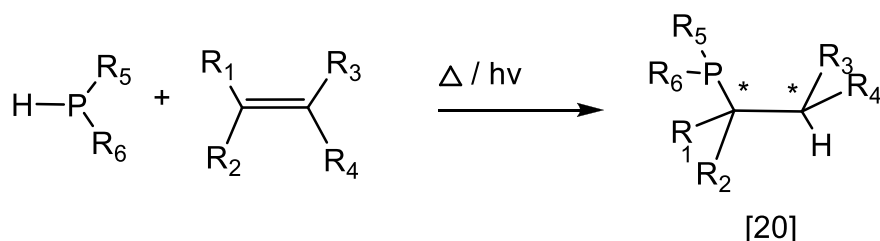
²¹³ *Inorganic Reactions and Methods*, Vol.1 (hrsg.: J. J. Zuckerman), VCH, Deerfield Beach, **1986**

²¹⁴ G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, Sausalito, *University Science Books*, **2000**, 38



Schema 48: Darstellung möglicher Reaktionspfade sekundärer Phosphane

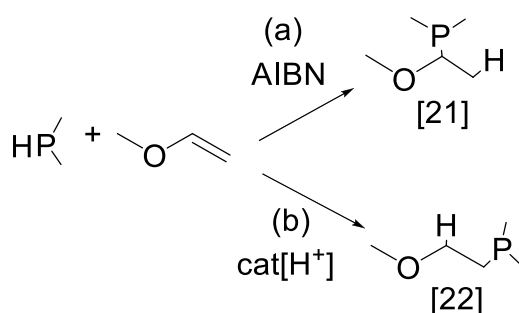
Eine Addition sekundärer Phosphane an CC-Mehrfachbindungen nach radikalischem Mechanismus **(1)** kann nach thermischer Aktivierung²¹⁵ oder photochemischer Aktivierung²¹⁶ erfolgen und liefert aufgrund der Entstehung chiraler Zentren verschiedene Additionsprodukte **[20]** (Schema 49), deren Bildung durch Veränderung des Substitutionsmusters (R₁-R₆) beeinflussbar ist.



Schema 49: radikalische Hydrophosphanierung von Olefinen durch thermische/ photochemische Aktivierung

²¹⁵ (a) D. Mimeau, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.*, **2003**, 2928-2929 (b) D. Mimeau, O. Delacroix, B. Join, A.-C. Gaumont, *R. Chim.* **2004**, 7, 845-854 (c) B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, E. Y. Schmidt, L. N. Sobenina, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2629-2632

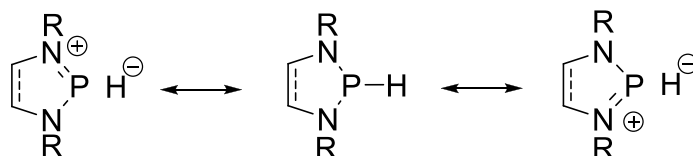
²¹⁶ (a) J.-C. Guillemin, C. M. Breneman, J. C. Joseph, J. P. Ferris, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1074-1082 (b) M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, L. A. Oro, *Synthesis*, **2009**, 1916-1922



Schema 50: radikalische (a) und säurekatalysierte (b) Hydrophosphanierung unter Bildung des Markownikoffprodukts **[21]** 1-Methoxyethyl-dimethylphosphan und des anti-Markownikoffprodukts 2-Methoxyethyl-dimethylphosphan **[22]**²¹⁷

Eine PH-Aktivierung erfolgt in vielen Reaktionen der sekundären Phosphane durch baseninduzierte²¹⁸ Protonabstraktion unter Bildung von Phosphidanionen. Ein ionischer Reaktionspfad nach **(2)** (Schema 48) kann aber auch durch Säurekatalyse besprochen werden. Danach erfolgt im ersten Schritt ein nukleophiler Angriff des Phosphans auf das durch die Säure aktivierte Substrat. Im zweiten Schritt erfolgt eine Deprotonierung des entstehenden Phospheniumions. Im Gegensatz dazu wird nach baseninduziertem Reaktionspfad zunächst das Phosphan zum Phosphanid deprotoniert, welches weiterhin mit einem elektrophilen Substrat reagiert oder auch durch Additionsreaktionen an Mehrfachbindungen²¹⁹ weiter derivatisiert werden kann. Dieses Reaktionsverhalten genügt einer Einordnung sekundärer Phosphane als schwache Basen (als Beispiel: $\text{pK}_a(\text{Ph}_2\text{PH}) = 22$).

Die elektronische Situation in **[6,6']** lässt sich gut als Überlagerung ionischer mesomerer Grenzstrukturen (vgl. Schema 51) beschreiben.



Schema 51: Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen N-heterozyklischer sekundärer Phosphane **[6,6']** mit R = Alkyl, Aryl

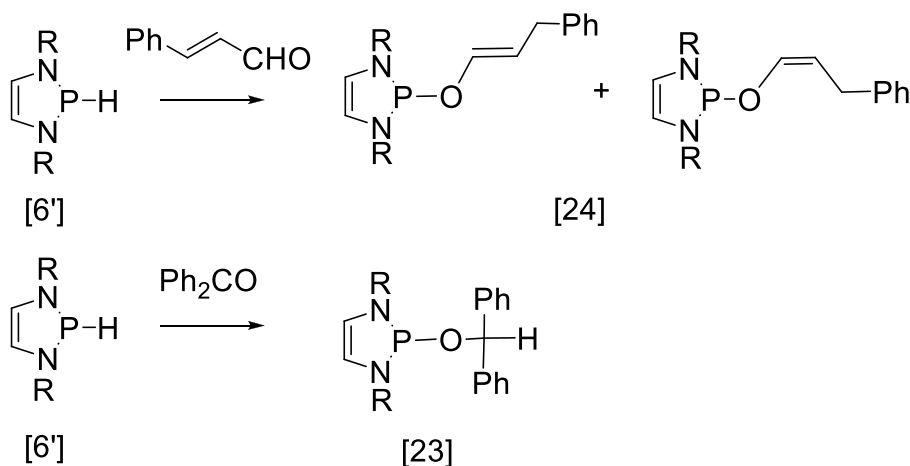
²¹⁷ B. D. Dombek, *Org. Chem.* **1978**, 43, 3408-3409

²¹⁸ L. D. A. Quin, *Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience: New York, **2000**

²¹⁹ G. Elsner, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, **1952**, 4th ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1980**; 122. Hoff, M. C.; Hill, P. *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 356

Im Heterozyklus von **[6']** mit ungesättigtem CC-Rückgrat kann dabei ein delokalisiertes 6- π -Elektronensystem mit aromatischem Charakter ausgebildet werden. Die damit verbundene Stabilisierungsenergie bevorzugt die Gewichtung dieser Grenzstruktur und verstärkt damit den Hydridcharakter des H-Atoms.

Durch eine geeignete Wahl der Substituenten am Phosphoratom zeigten Gudat et al., dass auch eine Umpolung der PH-Bindung erreicht und in Phosphanen **[6']** eine Hydridreaktivität (Reaktionspfad **(3)** Schema 48) der PH-Funktion erzeugt werden kann.²²⁰ **[6Cl'f]** etwa liefert nach Reaktion mit **[Ph₃C]⁺[BF₄]⁻** unter Hydridtransfer Triphenylmethan **Ph₃CH** und **[3Cl'f]⁺[BF₄]⁻**.



Schema 52: Reaktion von **[6']** mit Aldehyden und Ketonen²²¹

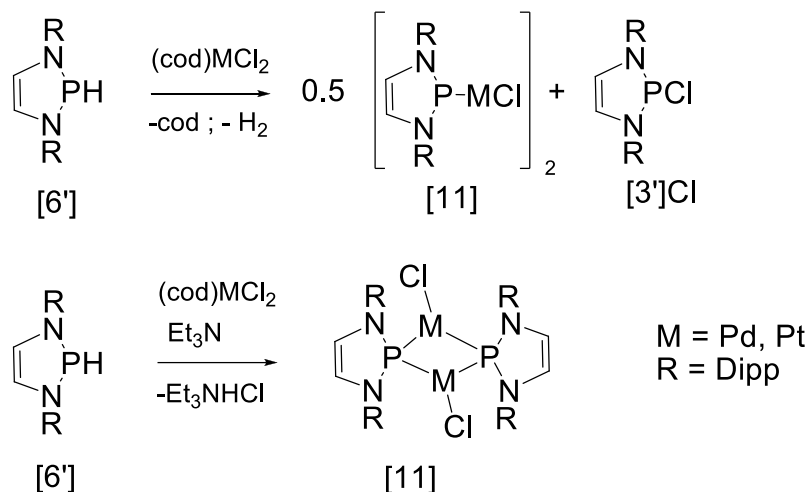
[6'] ist vielseitig einsetzbar. So können etwa Aldehyde und Ketone mit **[6']** zu den entsprechenden 1,3,2-Diazaphospholenderivaten **[23,24]** reduziert werden (Schema 52) oder etwa SnCl₂ mit **[6']** unter HCl-Entwicklung und Entstehung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenes **[3']Cl** zu elementarem Sn reduziert werden.²²²

²²⁰ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211

²²¹ ebd.

²²² ebd.

Eine jüngere Veröffentlichung aus 2013 von Förster et al.²²³ stellt neuartige Phosphenium-Metallhalogenid-Komplexe **[11]** vor, die aus **[6']** und Übergangsmetallhalogenid-Vorstufen dargestellt werden.



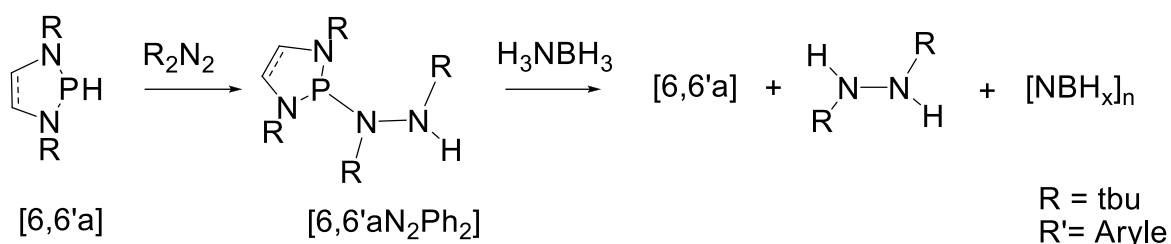
Schema 53: Darstellung neuartiger Phosphenium-Metall(0)halogenid-Komplexe durch Reaktion sekundärer N-heterozyklischer Phosphane mit den Metallvorstufen (cod)Pd/PtCl₂

Eine weitere, interessante Einsatzmöglichkeit sekundärer Phosphane wird 2014 von Kinjo et al.²²⁴ aufgezeigt. Sekundäre Phosphane **[6,6']** lassen sich als Katalysatoren zur metallfreien Transferhydrogenierung von NN-Doppelbindungen unter Ausnutzung der von Gudat et al.²²⁵ beschriebenen hydridartigen Reaktivität von **[6']** einsetzen. In einem ersten Teilschritt (Schema 54) entstehen quantitativ die Phosphinohydrazine **[6,6'aN₂Ph₂]**, welche anschließend mit Aminboran unter gleichzeitigem PH- und BH-Bindungsbruch zu den freien (E)-Azo-Verbindungen und wiederum **[6,6'a]** reagieren.

²²³ D. Förster, J. Nickolaus, Z. Benkö, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7699-7708

²²⁴ C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3342-3346

²²⁵ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angewandte*, **2000**, 3211-3214



Schema 54: Durch **[6,6'a]** katalysierte Transfer-Hydrogenierung zur Darstellung von Hydrazinderivaten mit H_3NBH_3 unter milden Reaktionsbedingungen von 50 °C

Kinjo setzt sowohl gesättigte sekundäre Phosphane **[6]** als auch ihre CC-ungesättigten verwandten Verbindungen **[6']** als Katalysatoren ein, notiert jedoch bereits hier ein Unterschied in ihrer Reaktivität. Die katalytische Aktivität von **[6'a]** ist im Vergleich zu **[6a]** unvergleichbar höher, was unter anderem dem unterschiedlich ausgeprägten hydridischen Charakter von **[6]** und **[6']** zugeschrieben wird. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Einbindung der $\sigma^*(PH)$ -Orbitale in eine N-heterozyklische π -Delokalisierung im Fünfring (wie in **[6']**) ist der kovalente Charakter der PH-Bindung in **[6]** höher, was die Reaktivität von **[6]** zu Phosphinohydrazinen hemmt.²²⁶

Um Studien der Reaktivität weiterer Vertreter der sekundären Phosphane **[6]** und **[6']** zu ermöglichen, ist eine verbesserte Darstellung von Vertretern von **[6,6']** mit unterschiedlichem Substitutionsmuster erstrebenswert. Im folgenden Abschnitt werden Arbeiten zur Optimierung bekannter Synthesemethoden für **[6,6']** beschrieben und darüber hinaus eine neue Syntheseroute für die Darstellung sterisch anspruchsvoll substituierter Derivate vorgestellt. Im Anschluss daran folgt nach Vorstellung strukturanalytischer Studien zu **[6,6']** eine Untersuchung zur Reaktivität von **[6,6']** mit besonderem Augenmerk auf die Photostabilität dieser sekundären Phosphane.

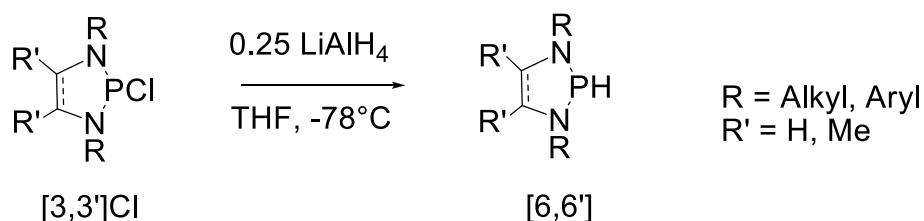
²²⁶ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angewandte*, **2000**, 3211-3214

4.1 Synthese sekundärer Phosphane

Eine etablierte Methode zur Synthese sekundärer Phosphane verläuft über Reduktion eines Aminohalogenphosphans **[3az,3,3']Cl** mit LiAlH_4 ²²⁷ oder Li/NaBH_4 ²²⁸. Nöth und Vetter konnten 1963²²⁹ nach Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat LiBH_4 und Salzabtrennung erfolgreich das BH_3 -Addukt des sekundären Phosphans Bis(dimethylamino)phosphan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH}^*\text{BH}_3$ herstellen.

Die Darstellung erster Vertreter freier N-heterozyklischer 1,3,2-Diazaphospholidine **[6]** ohne Boranaddukt gelang King und Sundaram²³⁰ etwa 20 Jahre später nach Behandlung der entsprechenden Vorstufen **[3]Cl** mit LiAlH_4 .

Ein Vorteil dieser Reaktionsführung ist, dass sich **[6,6']** für alle bislang untersuchten N-Alkyl- oder N-Aryl-Substituenten darstellen lässt (Schema 55).



Schema 55: Darstellung von sekundären Phosphanen **[6,6']** aus Aminohalogenphosphanen **[3,3']Cl**

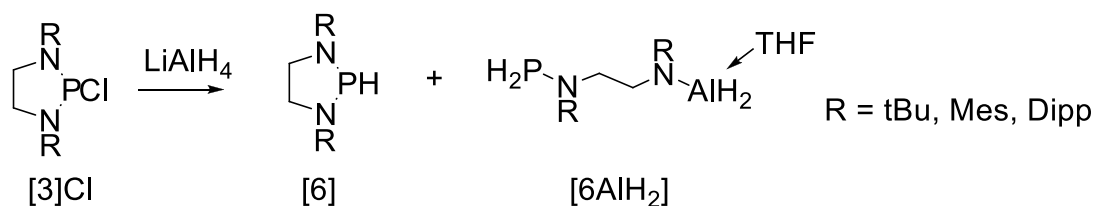
Ein Nachteil dieser Reaktion ist jedoch, dass Überreduktion von **[3,3']Cl** unter Ringöffnung zu Al-haltigen, unerwünschten Nebenprodukten **[6AlH₂]** (Schema 56) führt. Auch wenn LiAlH_4 in Unterschuss (<0.25 ÄQ) eingesetzt wird und bei niedrigen Reaktionstemperaturen von -78 °C ist diese Nebenreaktion beobachtbar und führt dazu, dass nicht reagiertes Edukt **[3]Cl** nach vollständigem Umsatz des LiAlH_4 in Lösung verbleibt. Die Entstehung von **[6AlH₂]** wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

²²⁷ (a) R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 477 (b) R. B. King, P.M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789

²²⁸ H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 1298

²²⁹ ebd.

²³⁰ R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 477



Schema 56: Nebenreaktion der Synthese von **[6,6']** (Schema 55) unter Entstehung Al-haltiger Nebenprodukte **[6AlH₂]**

Während für **[3a]Cl** nach Umsetzung mit LiAlH₄ im Überschuss (>0.25ÄQ) auch nach längerem Rühren bei Raumtemperatur (72h) lediglich geringe Mengen offenkettiges Nebenprodukt **[6aAlH₂]** entstanden (etwa 1%), wurden nach der Umsetzung zu **[6g,f]** aus **[3g,f]Cl** bereits unmittelbar nach Abschluss der Reaktion bis 10% **[6g,fAlH₂]** gebildet und im ³¹P-NMR Spektrum um -30 ppm als Triplets von Triplets beobachtet (**[6aAlH₂]**:³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆) δ = -26.3 (tt, ¹J_{P,H} = 197 Hz, ³J_{P,H} = 6 Hz) ppm). Von **[6gAlH₂]** wurden aus THF nach 2 Tagen bei -20 °C Kristalle aus einer Lösung von **[6g]** und **[6gAlH₂]** gewonnen, welche für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren.

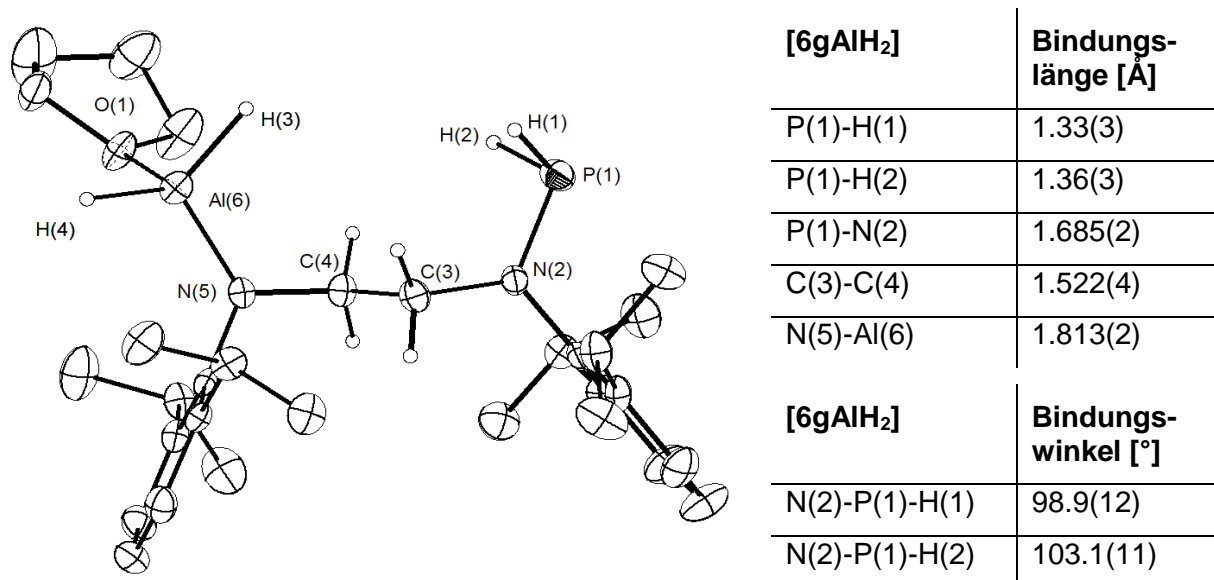
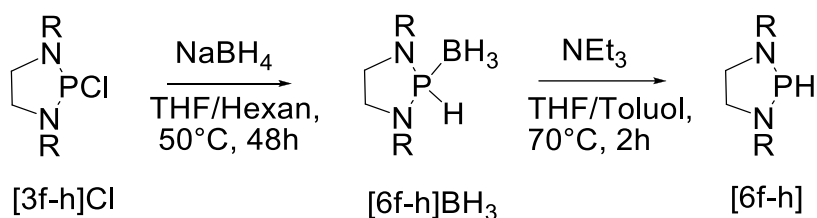


Abbildung 23: Darstellung der Molekülstruktur **[6gAlH₂]*THF**; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersicht überwiegend nicht dargestellt.

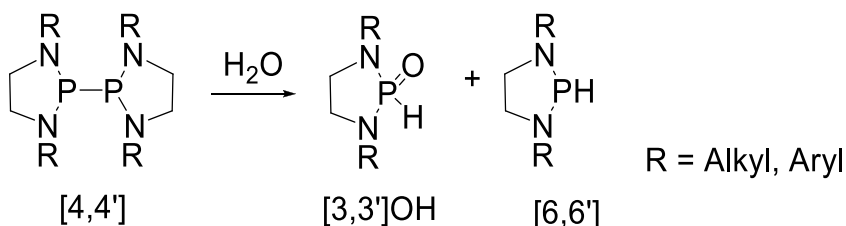
Setzt man **[3,3']Cl** mit NaBH₄ um, entstehen die BH₃-Addukt-geschützten, sekundären Phosphane **[6,6']BH₃**, die als luftstabile, weiße, kristalline Feststoffe erhalten werden und ohne weitere Zersetzung lagerbar sind. Um jedoch **[6f-h]BH₃** für weitere Umsetzungen zu entschützen und BH₃ abzutrennen, ist ein zusätzlicher Reaktionsschritt erforderlich. Nach Umsetzung mit überschüssigem NEt₃ bei Reaktionstemperaturen von 70 °C und verhältnismäßig langen Reaktionszeiten kann NEt₃BH₃ abgetrennt und **[6]** dargestellt werden.

Neben eigenen Versuchsdurchführungen mit CC-gesättigten Derivaten **[6]BH₃** (Schema 57) konnte Rius²³¹ dies für die entsprechenden CC-ungesättigten Derivate **[6']BH₃** zeigen.



Schema 57: Darstellung sekundärer Phosphane **[6f,g,h]** aus Aminohalogenphosphanen **[3f,g,h]Cl**

Ein entscheidender Vorteil ist, dass bei dieser Reaktionsführung keine offenkettigen Nebenprodukte wie **[6gAlH₂]** entstehen. Eine weitere Methode zur Darstellung von **[6,6']** verläuft über kontrollierte Hydrolyse von Tetraaminodiphosphanen **[4,4']**.

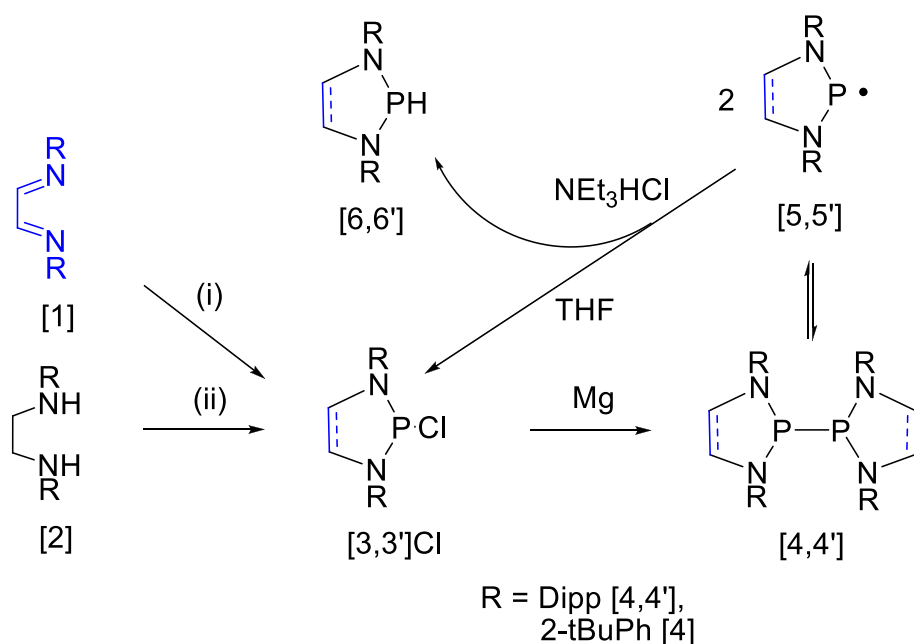


Schema 58: Darstellung sekundärer Phosphane **[6f,g,h]** aus Aminohalogenphosphanen **[3f,g,h]**

²³¹ L. Rius, 2-H-1,3,2-Diazaphospholene als Komplexligenanden, Stuttgart, Diplomarbeit, 2005

Zwar ließ sich **[3g]OH** von **[6g]** durch fraktionierte Kristallisation aus THF/Hexan 1:1 fast vollständig abtrennen, doch lässt diese Hydrolysereaktion (Schema 58) eine maximale Ausbeute von nur 50% **[6,6']** zu und ist daher als Darstellungsmethode für **[6,6']** atomökonomisch wenig sinnvoll.

Einen alternativen und schnellen Zugang zu **[6,6']** liefert eine Modifikation der bereits in Kapitel 3 beschriebenen Eintopfsynthese zur Darstellung symmetrischer Tetraaminodiphosphane **[4,4']** (Schema 59).



Schema 59: Radikalinduzierte Bildung der sekundären Phosphane **[6,6']** durch rekursive, reduktive Kupplung von **[3,3']Cl** mit Mg. **(i)** 1. THF, -78-0 °C, 2 ÄQ Li, 2 ÄQ Et₃NHCl; 2. -78 °C, 1 ÄQ PCl₃ **(ii)** THF, -78 °C, 1 ÄQ PCl₃, 2.5 ÄQ Et₃N.

Die durch den homolytischen PP-Bindungsbruch entstandenen Phosphanylradikale **[5,5'**g,h**]** reagieren mit NEt₃HCl zu **[6,6'**g,h**]** und **[3,3'**g,h**]Cl**. Die Halogenoaminophosphane **[3,3'**g,h**]Cl** reagieren wiederum rekursiv mit Mg zu **[4,4'**g,h**]**, sodass insgesamt eine vollständige Umsetzung zu den Phosphanen **[6,6'**g,h**]** erreicht werden kann.

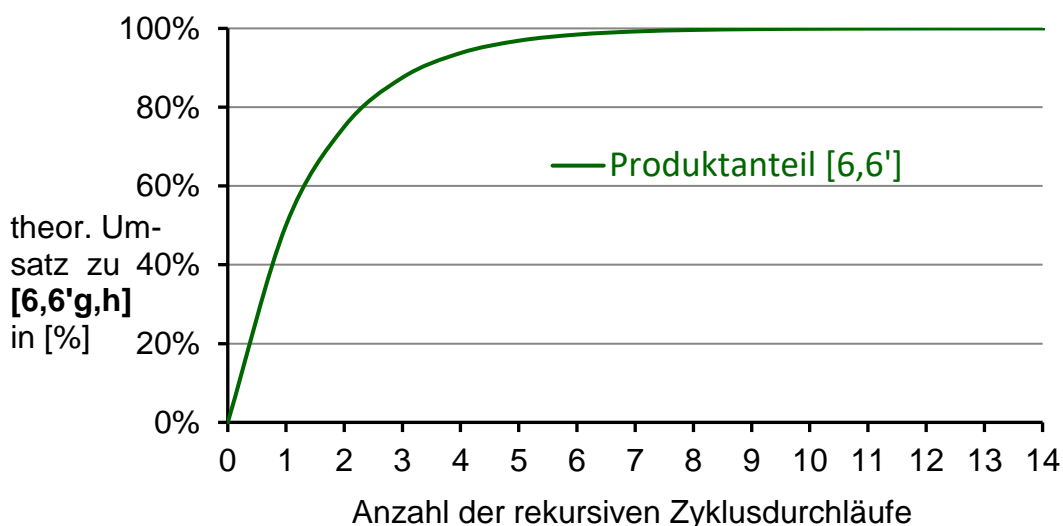


Abbildung 24: Darstellung der theoretisch berechneten asymptotischen Annäherung an vollständigen Produktumsatz von **[4,4'g,h]** zu **[6,6'g,h]** gegen die Anzahl der Reaktionszyklen der Eintopfsynthese (Schema 59)

Der in Schema 59 vorgestellte Reaktionsmechanismus wurde anhand verschiedener Experimente untersucht, in denen Zwischenstufen nachgewiesen und Einzelschritte des Zyklus nachvollzogen wurden.

1. Reaktionen von **[3g,h/3'g]Cl** mit Mg in Abwesenheit von NEt_3HCl liefern die Tetraaminodiphosphane **[4g,h/4'g]**. Sekundäre Phosphane **[6g,h/6'g]** entstehen nicht, was zeigt, dass NEt_3HCl unabdingbar für die Phosphanbildung ist. (siehe hierzu auch: Eintopfsynthese von **[4,4']**; Kapitel 3.1).
2. Ein homolytischer PP-Bindungsbruch zu **[5,5']** wurde bereits für **[4'g]**²³² beschrieben. Die Anwesenheit von **[5g,h]** bei Raumtemperatur konnte eindeutig durch ESR-spektroskopische Untersuchungen von **[4g,h]** (Kapitel 3.3) in Xylol und Toluol nachgewiesen werden.
3. Setzt man die isolierten Verbindungen **[4g,h]** und **[4'g]** mit NEt_3HCl in Abwesenheit von Mg um, erhält man eine 1:1 Produktmischung aus **[6g,h]** und **[3g,h]Cl** beziehungsweise **[6'g,h]** und **[3'g,h]Cl**. ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigt, dass, auch wenn **[4g,h]** oder **[4'g]** noch nicht vollständig umgesetzt sind, nach einer Abtrennung von Mg die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz von **[4g,h]** und **[4'g]** fortschreitet, **[3g,h]Cl** / **[3'g]Cl** jedoch nicht zu **[4g,h]** oder **[4'g]** reagieren. Nach

²³² R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

erneuter Mg-Zugabe kann wieder reduktive PP-Bindungsknüpfung erfolgen und Signale von Aminochlorphosphanen **[3,3']Cl** sind bis hin zur vollständigen Umsetzung zu den sekundären Phosphanen **[6,6']** nicht mehr beobachtbar.

4. Zwar kann bei Raumtemperatur für **[4,4'a]** die Eintopfsynthese zur Darstellung von **[6,6'a]** nicht genutzt werden, doch belegen spektroskopische Untersuchungen die Entstehung von sekundären Phosphanen bei hohen Temperaturen.

Die Dissoziation von **[4'a]** zu geringen Mengen der Radikale **[5'a]** bei hohen Temperaturen wurde bereits von Wright et al.²³³ nachgewiesen.

Die Darstellungsmethode durch Eintopfreaktionsführung (Schema 59) bietet sich gegenüber den zuvor angeführten Synthesestrategien (Schema 55-58) dadurch an, dass sekundäre Phosphate **[6,6']** direkt aus Diazabutadienen **[1]** oder entsprechenden Diaminen **[2]** erhalten werden können. Ausbeuteverluste durch Aufarbeitung und Isolierung der Chlorodiazaphosphate **[3,3']Cl** entfallen. Reduktionsmittel wie NaBH₄ oder LiAlH₄ müssen nicht eingesetzt werden. Dies hat zum einen den Vorteil, dass keine Al-haltigen Nebenprodukte **[6AlH₂]** (Schema 56) entstehen, zum anderen kann eine BH₃-Entschützung, welche nach Synthese sekundärer Phosphate aus **[3,3']Cl** mit NaBH₄ für die gebildeten Phosphate **[3,3']BH₃** notwendig ist (Schema 57), ebenfalls entfallen.

Diese Eintopf-Synthesestrategie bedingt jedoch das Vorhandensein von Phosphanylradikalen **[5,5']** als Zwischenstufen, weshalb bislang nur Vertreter von **[6,6']** auf diese Weise hergestellt werden konnten, von deren entsprechenden Tetraaminodiphosphanen **[4,4']** bei Raumtemperatur nach homolytischem PP-Bindungsbruch Radikalbildung bekannt ist (**[4,g,h]** und **[4'g]**).

²³³ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

4.2 Charakterisierung und Struktur sekundärer Phosphane

Eine Lagerung der freien sekundären Phosphane **[6,6']** muss unter Ausschluss von Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit und Licht erfolgen. Boran-geschützte Verbindungen sind hingegen vergleichsweise stabil. **[6f,g]BH₃** können kurze Zeit an Luft gehandhabt werden, ohne dass eine Zersetzung zu Hydrolyseprodukten **[3f,g]OH** erfolgt.

Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigen sekundäre Phosphane **[6,6']** eine charakteristische Dublettaufspaltung der PH-Funktion mit ¹J_{PH}-Kopplungskonstanten zwischen 140 und 180 Hz (vgl. Tabelle 8).

[6]	³¹ P-NMR [ppm]; ¹ J _{PH} [Hz]	[6']	³¹ P-NMR [ppm]; ¹ J _{PH} [Hz]
[a] <i>t</i> Bu	57.9 (d, ¹ J _{PH} = 156 Hz) ^{vii} ²³⁴	[a]	57.1 (d, ¹ J _{PH} = 181 Hz) ^{vi} ²³⁴
[b] <i>i</i> Pr	71.3 (d, ¹ J _{PH} = 156 Hz) ⁱⁱ	[b]	-
[c] Cy	69.8 (d, ¹ J _{PH} = 155 Hz) ^{vi}	[c]	-
[d] Dmp	60.8 (d, ¹ J _{PH} = 150 Hz) ^{vi}	[d]	64.1 (d, ¹ J _{PH} = 137 Hz) ^{vi} ²³⁴
[e] <i>o</i> -Tol	75.8 (d, ¹ J _{PH} = 173 Hz) ^{vi}	[e]	-
[f] Mes	60.1 (d, ¹ J _{PH} = 144 Hz) ^{vi}	[f]	64.0 (d, ¹ J _{PH} = 139 Hz) ^{vi} ²³⁵
[g] Dipp	70.3 (d, ¹ J _{PH} = 141 Hz) ^{vi}	[g]	75.8 (d, ¹ J _{PH} = 147 Hz) ^{vi} ²³⁶
[h] <i>o</i> - <i>t</i> BuPh	87.9 (d, ¹ J _{PH} = 159 Hz) ^{vi}	[h]	-

Tabelle 8: ³¹P-NMR-Verschiebungen für **1,3-Bis(alkyl/aryl)-1,3,2-diazaphosphane [6,6']**; Lösungsmittel: **i** = CDCl₃; **ii** = THF; **iii** = Et₂O, **iv** = Toluol; **v** = Hexan; **vi** = C₆D₆, **vii** = Pentan.

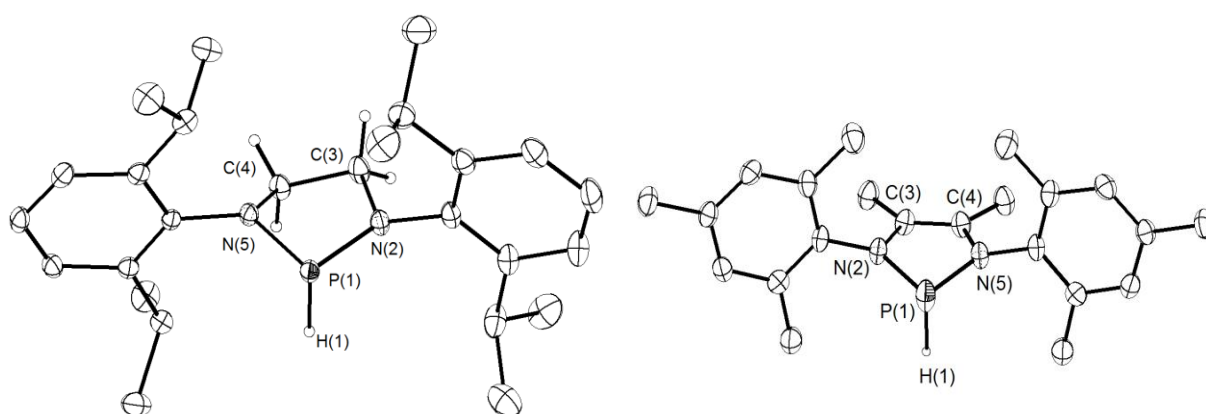
Die ³¹P-Verschiebungen der Verbindungen **[6]** mit gesättigtem CC-Rückgrat sind gegenüber CC-gesättigten Derivaten **[6']** mit gleichen Substituenten hochfeldverschoben und zeigen eine stärkere Abschirmung des ³¹P-Kerns an, während für ¹J_{PH}-Kopplungen kein einheitlicher Trend zu höheren oder niedrigeren Kopplungen erkennbar ist.

²³⁴ R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, (10), 1785

²³⁵ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211

²³⁶ S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W., Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.*, (128), **2006**, 3946-3955

In CC-ungesättigten Verbindungen **[6']** kann das $\sigma^*(\text{PH})$ -Orbital durch hyperkonjugative Wechselwirkungen im heterozyklischen $\text{C}_2\text{N}_2\text{P}$ -Fragment partiell in eine 6- π -Delokalisierung eingebunden werden. Dabei geht diese partielle $\sigma^*(\text{PH})$ -Aromatizität²³⁷ in **[6']** mit einer wesentlich schlechteren Akzeptorfähigkeit des $\sigma^*(\text{PH})$ -Orbitals und einer Schwächung der PH-Bindung im Vergleich zu **[6]** einher, da sich aufgrund des abgesättigten CC-Rückgrats hyperkonjugative Wechselwirkungen in **[6]** lediglich auf das NPN-Fragment beschränken können. Als Folge dieser π -Delokalisierungseffekte sollte in den sekundären Phosphanen **[6']** im Vergleich zu **[6]** eine erhöhte Ladungsdichte am Wasserstoff und größerer hydridischer Charakter vorherrschen. Aufgrund größerer kovalenter PH-Bindungsanteile in **[6]** wäre ebenfalls eine Abnahme der Werte für $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten in **[6]** zu erwarten. Dies konnte aber nicht beobachtet werden.



Bindungs- länge	[6g]	[6Me₂'f]	Bindungswinkel	[6Me₂'f]	[6g]
P(1)-H(1)	1.336(16)	1.598(1)	N(2)-P(1)-N(5)	89.9(2)	90.71(5)
P(1)-N(2)	1.700(1)	1.705(2)	N(2)-P(1)-N(5)-H(1)	97.66(2)	99.575(4)
P(1)-N(5)	1.688(1)	1.705(2)	P(1)-N(2)-C(3)	110.56 (1)	110.30(1)
C(3)-C(4)	1.522(2)	1.341(1)	P(1)-N(5)-C(4)	110.56 (1)	114.78(1)

Abbildung 25: Molekülstruktur von **[6g]** (links) und **[6Me₂'f]** (rechts); Wasserstoffatome an N-Aryl-Substituenten und N-heterozyklischen Me-Gruppen nicht abgebildet. Tabelle: ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°].

²³⁷ (a) A. Göller, H. Heydt, T. Clark, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5840 (b) A. Göller, T. Clark, *J. Mol. Model*, **2000**, 6, 133

In Abbildung 25 sind die Kristallstrukturen von **[6Me₂f]** und **[6g]** dargestellt und durch An- und Abwesenheit der Twist-Konformation des N-Heterozyklus gut voneinander unterscheidbar. Erwartungsgemäß beträgt die CC-Einfachbindungslänge in **[6g]** 1.522(2) Å, in **[6Me₂f]** wird ein CC-Doppelbindungsabstand von 1.341(6) Å gefunden. Die endozyklischen Bindungslängen in **[6Me₂f]** und **[6g]** weisen keine Besonderheiten auf.

Ein Vergleich der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten PH-Bindungslängen zeigt jedoch, dass im ungesättigten Derivat **[6'g]** mit 1.48(1) Å im Vergleich zu **[6g]** mit 1.336(16) Å eine deutliche Bindungsaufweitung zu beobachten ist. Insgesamt weisen CC-ungesättigte Derivate **[6'g]** (1.48(1)) Å, **[6Cl'f]**²³⁸ (1.51(4)) Å und **[6Me'f]** (1.598(1)) Å mit 1.48-1.60 Å größere PH-Bindungslängen auf, was auf einen höheren kovalenten Charakter der PH-Bindung in **[6]** hindeutet. Sowohl für **[6]** als auch für **[6']** wird jedoch der durchschnittliche PH-Bindungsabstand für Phosphane von 1.288(9) Å²³⁹ überschritten. Gudat et al.²⁴⁰ berechneten für die Modellverbindung **[6'k]** (**[k]**: R = H) eine PH-Bindungslänge von 1.447 Å, für das CC-gesättigte Derivat **[6k]** einen um lediglich etwa 2 pm kürzeren Abstand von 1.426 Å. Die experimentell ermittelten Daten zu **[6,6'g]** zeigen, dass sich die PH-Bindungslängen der beiden verwandten Verbindungen mit 14(1) pm jedoch deutlich stärker unterscheiden.

Die NMR-Signale der Phosphan-Boran-Addukte **[6f-hBH₃]** sind in ³¹P-NMR- (75.2 bis 81.7 ppm) und ¹¹B-NMR-Spektren (-39.7 bis -41.3 ppm) aufgrund der Kopplungen zwischen den verschiedenen Kernen (¹H, ³¹P, ^{10/11}B) als Multipletts zu beobachten, deren Linien aufgrund der Wechselwirkungen mit Quadrupolmomenten der ^{10/11}B-Kerne stark verbreitert sind. Die Größe von ¹J_{PH}- (350-368 Hz) und ¹J_{PB}-Kopplungskonstanten (63-72 Hz) kann aus den ³¹P- beziehungsweise ¹¹B-NMR-Spektren bestimmt werden.

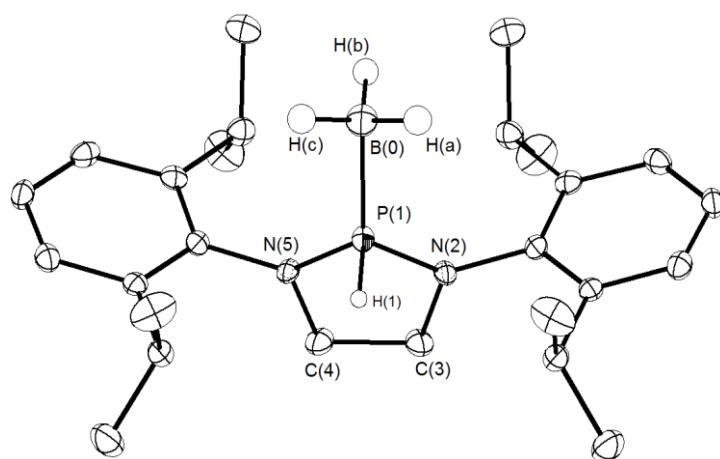
²³⁸ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211

²³⁹ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211; PH-Mittelwert der Bindungslänge aus CCSD-Datenbankrecherchen mit H_nY₃ (Y= p-Block-Element gebundener Substituent) erhoben.

²⁴⁰ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, (112), 3211-3215; theor. Berechnungen auf: MP2/6-31+g(d,p(P-H))-Niveau

Für die von Rius²⁴¹ untersuchten CC-ungesättigten Verbindungen **[6'd,f,gBH₃]** werden ebenfalls im Bereich von -40 bis -41 ppm entsprechende Signale mit ¹J_{PB}-Kopplungskonstanten von 50.5-50 Hz beobachtet. Im ³¹P{¹H}-Spektrum zeigen diese Signale mit chemischen Verbindungen zwischen 80.1 und 84.7 ppm mit ¹J_{PH}-Kopplungskonstanten um 350 Hz.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **[6f,gBH₃]** zeigen unterscheidbare Signale für die beiden *ortho*-Alkylgruppen der N-Arylsubstituenten (Mes,Dipp). Auch für die 2 Kohlenstoffatome in *meta*-Position der Arylsubstituenten und die daran gebundenen H-Atome sind differenzierbare Signale mit verschiedenen chemischen Verschiebungen beobachtbar. Dies bedeutet, dass die Rotation der N-Substituenten in **[6f,gBH₃]** um die N-*ipso*-C(Aryl)-Achse auf der NMR-Zeitskala eingefroren ist.



[6gBH₃]	Bindungs- länge [Å]
B(0)-P(1)	1.884(4)
P(1)-H(1)	1.36(3)
P(1)-N(2)	1.652(2)
C(3)-C(4)	1.528(4)
	Bindungs- winkel [°]
B(0)-P(1)-H(1)	109.1(11)
N(2)-P(1)-N(5)	93.29(11)

Abbildung 26: Molekülstruktur von **[6gBH₃]**; Wasserstoffatome an N-Aryl-Substituenten und Rückgrat nicht abgebildet.

Kristalle zur Ermittlung der in Abbildung 26 dargestellten Molekülstruktur **[6gBH₃]** konnten aus THF/Hexan (1:2) bei -20 °C nach etwa 7 Tagen erhalten werden. Die PH-Bindungslänge unterscheidet sich in **[6gBH₃]** mit 1.36(3) Å nicht signifikant von den gefundenen PH-Bindungsabständen der ähnlichen Verbindung **[6gB(C₆F₅)₃]** mit P(H)-B(C₆F₅)₃-Substitutionsmuster (1.33(2) Å) und von den Abständen in **[6g]** (1.336(16) Å; vgl. Abbildung 25) ohne BH₃-Addukt.

²⁴¹ L. Rius, 2-H-1,3,2-Diazaphospholene als Komplexligenanden, Stuttgart, Diplomarbeit, **2005**, 31

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungen zeigen jedoch anhand graduell ansteigender $\nu(\text{PH})$ -Werte von **[6g]** (2024 cm^{-1}), **[6gBH₃]** (2255 cm^{-1}) und **[6gB(C₆F₅)₃]** (2314 cm^{-1}), dass die PH-Bindungstärke durch Koordination von Boranen mit wachsendem Lewis-aciden Charakter zunimmt.

4.3 Untersuchung zur katalytischen Entwicklung von H₂

Mitte der 1980er Jahre stellten King und Sundaram²⁴² eine Auswahl an azyklischen und N-heterozyklischen, sekundären Phosphanen vor und untersuchten deren Reaktivität. Zwar gelang ihnen die Darstellung N-heterozyklischer 1,3,2-Diazaphospholidine wie **[6a]** durch Reduktion der **[3a]Cl** mit LiAlH₄ (vgl. Kapitel 4.2), die Darstellung der Derivate **[6k,j]** bereitete allerdings Probleme. Es wird berichtet, dass nach Abschluss des gleichen Darstellungsprozesses wie für **[6a]** und Reaktionszeiten von >24 h keine Edukte **[3j]Cl** mehr beobachtet wurden, jedoch durch ³¹P-NMR-Untersuchung nicht die erwartete Verbindung **[6j]** gefunden werden konnte.

*"[NMR-studies] (...) did not show any species containing phosphorus directly bonded to hydrogen. [NMR-studies] (...) showed only the component at $\sigma = 115.6$ and no PH derivative, this reaction mixture was not investigated further."*²⁴³

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnten sie keine für **[6]** charakteristische ¹J_{PH}-Dublett-Aufspaltung beobachten (vgl. Tabelle 8; Kapitel 4.2). Weitere Untersuchungen zur genaueren Identifikation des Produktes wurden jedoch nicht unternommen.

In 2000 wurde von Haghverdi²⁴⁴ nach Synthese von **[6'a]** beobachtet, dass Lösungen von **[6'a]** nicht photostabil sind. Burck²⁴⁵ beobachtete dies wenig später auch für die Verbindung **[6'd]**. Allerdings konnten diesmal entstandene Folgeprodukte in beiden Fällen eindeutig durch NMR-spektroskopische und strukturanalytische Untersuchungen als **[4'a]** und **[4'd]** identifiziert werden.

²⁴² (a) R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, Phosphorus and Sulfur, **1983**, (18), 125-128 (b) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784-1789

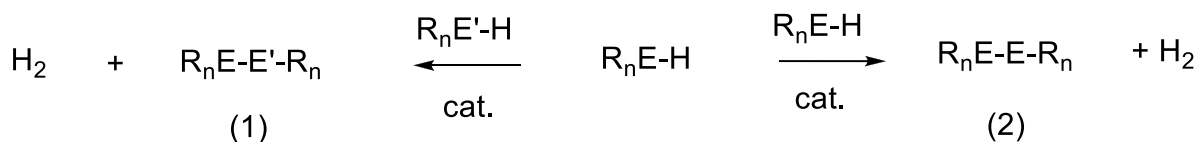
²⁴³ R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784-1789; Zitate: Seite 1786 / 1788

²⁴⁴ (a) A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000**

²⁴⁵ S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**

Eigene Untersuchungen zeigen, dass die CC-gesättigte, N-heterozyklische Verbindung **[6c]** unter Lichteinwirkung ebenfalls zu **[4c]** reagiert. Die beobachtete Photolabilität von **[6c]** könnte auch ein Erklärungsansatz für das von King und Sundaram²⁴⁶ unerwartete Reaktionsverhalten der verwandten Verbindung **[6j]** sein. Möglicherweise reagierte die Verbindung **[6j]** ähnlich und ist ebenfalls nicht photostabil. Dass jedoch Tetraaminodiphosphane **[4,4']** als Produkte erhalten werden, lässt sich nicht ohne Weiteres mit den in Kapitel 4.1 beschriebenen, grundlegenden Reaktionspfaden für sekundäre Phosphane vereinbaren, weshalb zur Klärung der mechanistischen Vorgänge detaillierte Studien angestrengt wurden.

Ein möglicher Bildungsmechanismus von **[4,4']** aus den entsprechenden sekundären N-heterozyklischen Phosphanen **[6,6']** verläuft über eine Dehydrokupplungsreaktion. Zwei Element-Wasserstoff-Bindungen (also die PH-Funktionen in **[6,6']**) reagieren unter Abspaltung von Wasserstoff formal zu einer neuen PP-Element-Element-Bindung, eine Reaktionsführung, die einer Einordnung als "homonukleare Dehydrokupplungsreaktion" genügt.

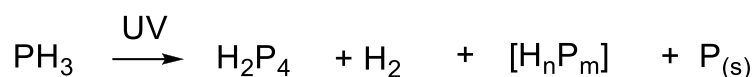


Schema 60: Hetero- (1) und homonukleare (2) Dehydrokupplungsreaktion; E = Gruppe 14,15

Zwar können derartige PP-Bindungsknüpfungsreaktionen (Schema 60; E = P) auch ohne Einsatz eines Katalysators erfolgen (vgl. Kapitel 1.1), da aber diese Reaktionen thermisch induziert ablaufen, sind Temperaturen von 175-200 °C während der Synthese nötig, was sich nachteilig auf Produktselektivität und Stabilität der erhaltenen Kopplungsprodukte auswirkt²⁴⁷.

²⁴⁶ R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, (18), 125-128

²⁴⁷ A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3872-3877



Schema 61: UV-Photolyse von PH₃

Seit Anfang 1980 sind Untersuchungen bekannt²⁴⁸, die zeigen, dass aus PH₃ unter UV-Bestrahlung in einer Photolysereaktion H₂ und P₂H₄ als Hauptprodukte entstehen. Diphosphan P₂H₄ jedoch, welches photochemisch ebenfalls instabil ist und zu höheren Phosphanen reagiert und sich in weiteren Abbaureaktionen zu Phosphor zersetzt, macht eine selektive Reaktionsführung unmöglich. Dieser Sachverhalt liefert allerdings einen wertvollen Ansatzpunkt für Untersuchungen zur Photostabilität sekundärer Phosphane mit komplizierterem Substitutionsmuster wie die Verbindungen **[6,6']**.

Um überprüfen zu können, ob tatsächlich eine photochemisch induzierte Reaktion von **[6,6']** die Produkte **[4,4']** liefert, müssen jeweils zwei identische Probelösungen der sekundären Phosphane **[6,6']** (oder entsprechender P-deuterierter Vertreter; **[6Da]**) angefertigt und anschließend unterschiedlich behandelt werden. Bei gleicher Temperatur wird eine der Probelösungen im Dunkeln gelagert und dient als unbehandelte Referenzprobe, während die andere Probe mit einer UV-Lampe bestrahlt wird. Nach jeweils gleichen Zeitintervallen müssen daraufhin beide Proben NMR-spektroskopisch untersucht werden um ihre Zusammensetzung vergleichend analysieren zu können. Es sollen sowohl Probelösungen in THF als auch in Hexan untersucht werden. Lösungsmittel mit Photoabsorption im UV-Bereich (wie etwa Benzol) können allerdings nicht verwendet werden, ebenso wenig wie Dichlormethan, da **[4,4']** gegenüber halogenierten Lösungsmitteln (wie CHCl₃, CH₂Cl₂) nicht vollständig inert ist und unter anderem die Entstehung der 2-Chloro-1,3,2-diazaphosphane **[3,3']Cl** beobachtet werden kann.

Die Ergebnisse dieser Vorgehensweise sollen exemplarisch anhand der Untersuchungen für Verbindung **[6a]** vorgestellt werden.

²⁴⁸ (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, *285*, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 1856-1864

Vor Beginn der Bestrahlung einer der Probelösungen von **[6a]** sind die ^{31}P -NMR-Spektren der zu bestrahlenden Probe und der Referenzprobe identisch und weisen lediglich das Signal der Verbindung **[6a]** (unterste Linie in Abbildung 27) auf. NMR-Kontrollexperimente nach jeweils gleichen Zeitabständen zeigen, dass mit zunehmender Bestrahlungsdauer ein weiteres Signal bei 90 ppm auftritt, das die Entstehung von **[4a]** belegt und dessen Intensität bis zum vollständigen Umsatz von **[6a]** zu **[4a]** zunimmt. Die ^{31}P -NMR-Spektren der unbestrahlten Referenzprobe hingegen zeigen keine Veränderung.

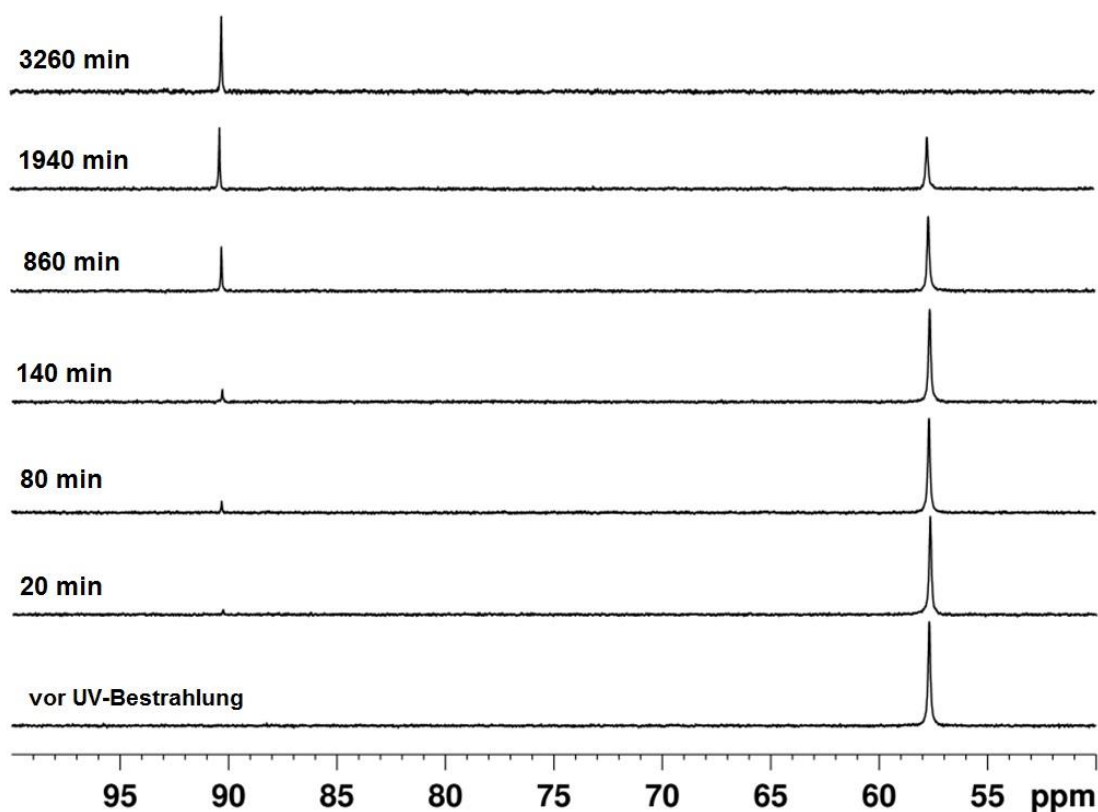


Abbildung 27: Darstellung einer Serie von ^{31}P -NMR-Spektren bei zunehmender Bestrahlungsdauer von **[6a]**. Auftragung: Zeit [min] vs. chem Verschiebung [ppm]

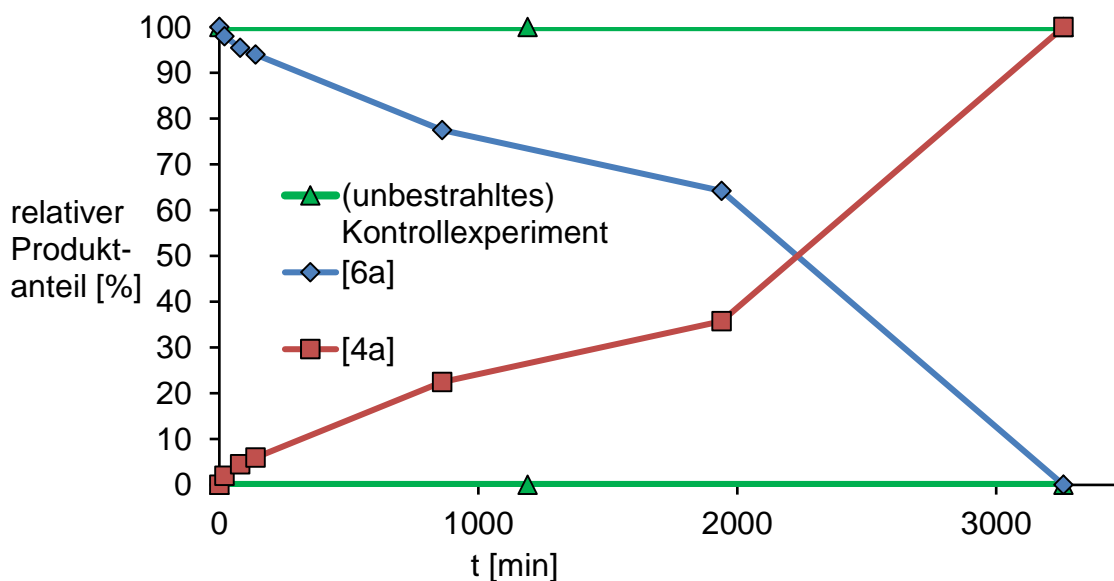


Abbildung 28: Darstellung der zeitlichen Entwicklung der prozentualen Anteile (ermittelt durch Dekonvolution der ^{31}P -NMR-Spektren) an Diphosphan **[4a]** und sekundärem Phosphan **[6a]** im Verlauf der Bestrahlung von **[6a]** in THF

Die Ergebnisse von unter gleichen Bedingungen durchgeführten Experimenten mit den sekundären Phosphanen **[6c,g]**, **[6'a,g]** sowie der deuterierten Verbindung **[6Da]** sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Reaktion	Lösungsmittel	Bestrahlungszeit	Umsatz ⁱ⁾
[6a] → [4a]	THF	54 h	<99%
[6Da] → [4a]	THF	28 h	86%
[6c] → [4c]	Hexan	24 h	83%
[6c] → [4c]	THF	12 h	<95%
[6g] → [4g]	Hexan	27 h	25%
[6'a] → [4'a]	THF	12 h	<99%
[6'g] → [4'g]	THF	24 h	<99%

Tabelle 9: Photochemisch induzierte Dehydrokupplung N-heterozyklischer, sekundärer Phosphane bei Raumtemperatur; (i) ermittelt durch Intergration der ^{31}P -Signale

Aus dieser Serie von Experimenten können folgende Erkenntnisse festgehalten werden:

- 1) Erfolgt eine Bestrahlung von Lösungen der in Tabelle 9 genannten sekundären Phosphane, ist ein mit zunehmender Bestrahlungsdauer ansteigender Umsatz von **[6,6']** zu **[4,4']** zu beobachten. Die parallel geführten Kontrollexperimente ohne Bestrahlung zeigen auch nach mehreren Tagen keinen Umsatz zu **[4]** (Abbildung 28).
- 2) Die Erkenntnis, dass in parallel geführten Kontrollexperimenten (bei identischen Umgebungstemperaturen gelagert) keinerlei Reaktivität der sekundären Phosphane **[6,6']** zu Tetraaminodiphosphanen **[4,4']** zu beobachten ist, schließt thermisch induzierte Reaktionspfade zugunsten einer photochemischen Induktion der Reaktion aus.
- 3) Neben den Signalen von **[6,6']** und **[4,4']** können keinerlei weitere Signale beobachtet werden, die das Vorhandensein unbeständiger Zwischenprodukte anzeigen.
- 4) Die Bildung der Diphosphane **[4,4']** setzt aus, wenn die Bestrahlung der Probe unterbrochen wird. Bei erneuter Bestrahlung der Probe setzt die Entstehung von **[4,4']** wieder ein. (vgl. Abbildung 29)
- 5) Die Versuchsreihe zur Verbindung **[6c]** zeigt, dass bei einer Bestrahlung mit einer Niederdruck-UV-Lampe (254 nm) anstatt einer Mitteldruck-Hg-Dampflampe ebenfalls ein Umsatz sekundärer Phosphane zu Tetraaminodiphosphanen zu beobachten ist. Ein Umsatz zu **[4c]** konnte unter Verwendung beider UV-Quellen beobachtet werden (Abbildung 29).
- 6) Die entstehenden Tetraaminodiphosphane **[4]** gehen unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Folgereaktionen ein und sind daher im Unterschied zu dem bei der Photolyse von PH_3 gebildetem P_2H_4 photostabil.
- 7) Sowohl im Rückgrat CC-ungesättigte 1,3,2-Diazaphospholene **[6']** als auch CC-gesättigte 1,3,2-Diazaphospholidine **[6]** zeigen dieselbe Photoreaktivität.
- 8) Erste Untersuchungen deuten darauf hin, dass mit steigender Konzentration des sekundären Phosphans die Geschwindigkeit der Diphosphanentstehung abnimmt, was bedeutet, dass die Reaktion nicht einer einfachen Gesetzmäßigkeit zu folgen scheint.

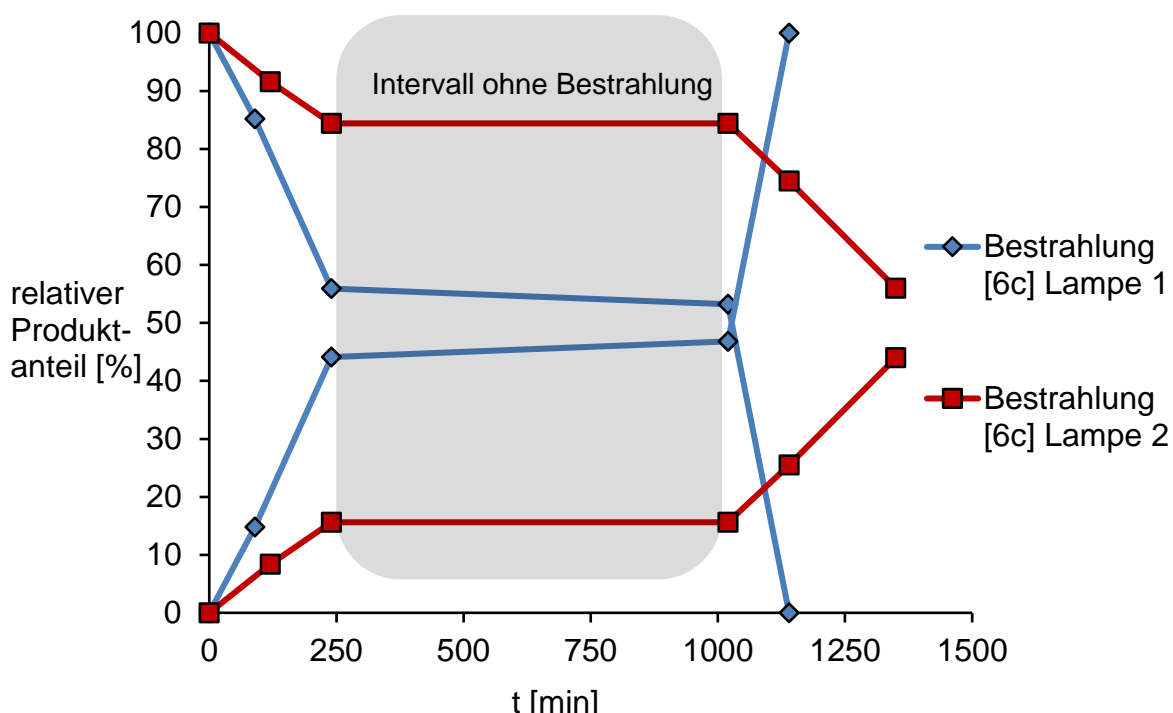


Abbildung 29: Auftragung der relativen Produktanteile gegen Bestrahlungsdauer von **[6c]** (in Hexan; $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Lösung) mit einer Mitteldruck- (Quadrate) bzw. Niederdruck- (Rauten) Hg-Dampfampe

Um einen tieferen Einblick in die photochemischen Prozesse während der Bestrahlung zu erhalten, wurden die sekundären Phosphane **[6,6'a]** UV-VIS-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 30 ist exemplarisch das UV-VIS-Spektrum des sekundären Phosphans **[6a]** abgebildet. Durch Spektrendekonvolution wurden für **[6a]** Bandenmaxima bei $\lambda_{\text{max}} \approx 237 \text{ nm}$; für **[6'a]**: $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$ ermittelt, die gegenüber den Banden von PH_3 oder einfachen Trialkylphosphanen ($\lambda_{\text{max}} = 200\text{--}210 \text{ nm}$)²⁴⁹ rotverschoben sind. Die experimentell ermittelten UV-Spektren von **[6a]** und **[6'a]** zeigen neben der Endabsorption Schultern aus überlagerten, nicht weiter aufgelösten Absorptionsbanden. Insgesamt ist die Bandenlage von **[6'a]** im Vergleich zum Spektrum von **[6a]** um ca. 40 nm rotverschoben.

²⁴⁹ A. M. Halpern, B. R. Ramachandran, *J. Molec. Spect.*, **1992**, *151*, 26-32

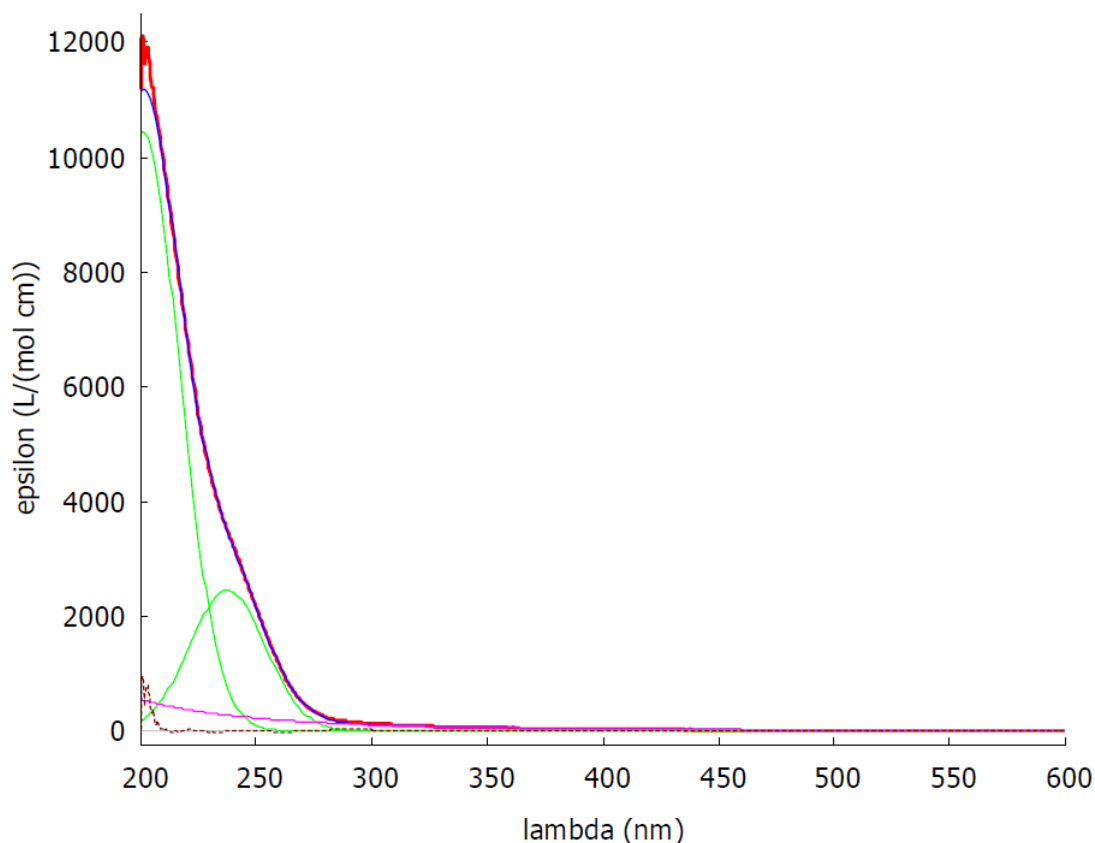


Abbildung 30: rote Linie: exp. ermitteltes UV-Spektrum von **[6a]** ($c = 3,3 \cdot 10^{-4}$ M, Hexan, $d = 1$ cm). Dünne Linien zeigen das Ergebnis der Dekonvolution des Spektrums: 2 Gaussfunktionen (grün) für $\lambda > 225$ nm; Hintergrund (magenta), Summe aus Gaussfunktionen und Hintergrund (blau); Residualkurve (braun gestrichelt).

Um die aufgenommenen Spektren besser verstehen zu können und um einen tieferen Einblick in Elektronenanregung und Reaktionsablauf zu erhalten, wurden neben UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen auch Anregungsenergien sowie weitere Eigenschaften, wie etwa die Geometrien angeregter Zustände in Zusammenarbeit mit Nyulászi et al.²⁵⁰ simuliert. Die Geometrien der Grundzustände und relative Energien wurden auf ω B97xD/aug-cc-pVDZ-Niveau berechnet. Die Berechnung der angeregten Zustände und Anregungsenergien erfolgte auf TD-DFT-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau, welches sich nach Erprobung verschiedener Niveaus als am besten geeignet erwies, um Rydberg-Zustände von **[6j]** und **[6'j]** modellieren zu können.

²⁵⁰ L. Köncöl, Prof. Dr. L. Nyulászi, Dept. of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest University of Technology and Economy

Für **[6'a]** und **[6a]** wurden jeweils 3 Konformationsisomere mit unterschiedlicher Anordnung der *N*-tBu und PH-Substituenten mit relativen Energien der Konformere gefunden, die sich energetisch jedoch um weniger als 2 kcalmol⁻¹ unterscheiden und welche damit alle zum beobachteten Spektrum beitragen könnten.

Je nach Konformation wird die erste vertikale Anregung um 230 nm für **[6a]** beziehungsweise 280-300 nm für **[6'a]** vorhergesagt. Im Bereich des nahen UV kann jede Verbindung mehrere weitere Übergänge eingehen. Von den 15 energieärmsten Übergängen für jedes Konformer liegen 7-9 für **[6'a]** beziehungsweise 12-15 Übergänge für **[6a]** bei Wellenlängen >200 nm.

Damit lässt die hohe Zustandsdichte bei gleichzeitiger Koexistenz mehrerer Konformere verhältnismäßig unstrukturierte Spektren (vgl. Abbildung 30) erwarten. Die experimentell ermittelten UV-Spektren von **[6a]** und **[6'a]** spiegeln dies wider. Die beobachteten Schultern aus überlagerten, nicht weiter aufgelösten Absorptionsbanden lassen sich mit diesem Befund erklären. Die Bandenlage sowie die Rotverschiebung des Bandenanfangs von **[6'a]** um ca. 40 nm gegenüber **[6a]** stimmen dabei mit den berechneten Wellenlängen der energetisch niedrigsten Übergänge gut überein.

Für photochemische Reaktionen ist der erste angeregte Zustand von besonderer Bedeutung, da nach Kashas Regel²⁵¹ die photochemische Umsetzung von ihm ausgeht. Die durchgeführten Berechnungen zu **[6a]** und **[6'a]** zeigen, dass jedes Konformer der beiden Verbindungen jeweils zwei nah beieinander liegende angeregte Zustände mit gemischtem Valenz- und Rydberg-Charakter besitzt. Die Anregungen erfolgen aus dem HOMO, welches eine Linearkombination der "lone-pairs" der Stickstoffatome mit hyperkonjugativen Wechselwirkungen zum σ_{PH} -Orbital und im Falle von **[6'a]** zum π_{CC} -Orbital darstellt. Die Berechnungen zeigen weiterhin, dass das LUMO immer ein s-artiges und das LUMO+1 ein p-artiges, diffuses Orbital mit gleicher Symmetrie wie das energetisch niedrigste σ^* -Valenzorbital (LUMO) ist, das NPN-antibindenden Charakter besitzt (dargestellt in Abbildung 31 (rechts) anhand der Modellverbindung **[6'a]**).

²⁵¹ M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society*, **1950**, (9), 14-19

Einer der beiden energetisch niedrigsten Übergänge kommt vorwiegend durch HOMO-LUMO-Rydberg-Anregung mit einem geringen Beitrag einer Valenzanregung zustande, während den zweiten Übergang eine Mischung aus HOMO-LUvMO- und HOMO-LUMO+1-Anregungen charakterisiert. Das σ^* PH-Orbital liegt bei zwei Konformeren von **[6a]** energetisch nur wenig höher als das LUvMO.



Abbildung 31: MOLDEN-Darstellung des Kohn-Sham HOMO (links) und des energetisch niedrigsten unbesetzten Valenz-Molekülorbitals (LUvMO) von **[6'a]** (rechts).

Es konnte nach TD-DFT-Geometrieoptimierung der ersten beiden angeregten Zustände von **[6a]** und **[6'a,j]** kein Hinweis für einen dissoziativen Charakter der PH-Bindung gefunden werden, der die beobachtete photochemische Reaktivität erklären könnte. Zwar gehen Anregungen mit signifikanter Beteiligung der HOMO-LUvMO Elektronenkonfiguration mit einer Aufweitung der PN-Bindung einher, doch selbst von Startkonfigurationen mit verlängerter PH-Bindung (1.6 Å) ausgehende Geometrieoptimierungen lieferten keine Indizien auf einen möglichen Zerfall unter PH-Bindungsspaltung. Im Gegensatz dazu konvergierte eine auf demselben theoretischen Niveau durchgeführte Geometrieoptimierung des ersten angeregten Zustands von PH_3 zu einer konischen Durchschneidung, die ein Reaktionsverhalten unter Spaltung der PH-Bindung ermöglicht und mit dem bekannten photochemischen Verhalten von Phosphan zu vereinbaren ist. Der zur H-Eliminierung führende Reaktionskanal in **[6a]** und **[6'a]** muss also von höher angeregten Zuständen aus beschreibbar sein.

Um den Mechanismus klären zu können, wurden weitere Berechnungen für den angeregten und für den Grundzustand durchgeführt, dieses Mal jedoch unter

Berücksichtigung einer Bildung von Phosphandimeren. Tatsächlich zeigt eine Geometrieoptimierung dimerer Strukturen von **[6'j]**₂ auf ω B97XD/aug-cc-pVDZ-Niveau ein Minimum mit einer Stabilisierungsenergie von 5.2 kcalmol⁻¹ gegenüber den Monomeren und einen PP-Abstand von 3.326 Å. Weiterhin lieferte eine RI-CC2/aug-cc-pVDZ Geometrieoptimierung eine Struktur mit einem PP-Abstand von 3.089 Å und 8.9 kcalmol⁻¹ Dimerisationsenergie mit LUvMO aus bindender Linearkombination zweier Monomere.

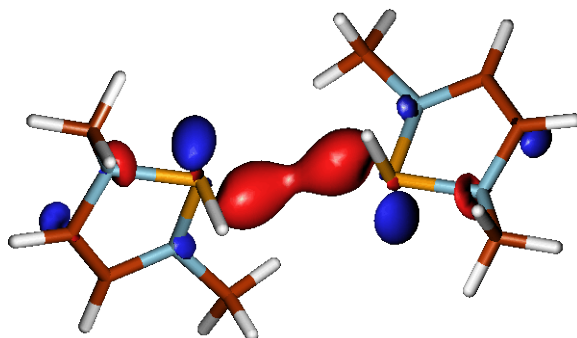


Abbildung 32: MOLDEN-Darstellung des CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ LUvMOs der dimeren Struktur **[6'a]**₂.

Der erste angeregte Zustand enthält hier einen signifikanten Beitrag seitens eines HOMO-LUvMO-Elektronenübergangs. Weiter ist festzustellen, dass die Anregungsenergie des Dimers (in der RI-CC2/aug-cc-pVDZ Geometrie) um etwa 0.14eV unter der des Monomers liegt, was auf eine leichte Stabilisierung durch Excimerenbildung hindeutet. CC2-Geometrieoptimierung dieses Zustands konvergiert zu einer konischen Durchschneidung, die eine Abspaltung von H₂ und Bildung des Diphosphans **[4'a]** ermöglicht.

Ein passender Erklärungsansatz für die beobachtete Photoreaktivität sekundärer Phosphane **[6,6']** ist demnach, dass der Reaktionsmechanismus als photochemisch induzierte Dehydrokupplungsreaktion zu verstehen ist, welche unter Anregung eines dimeren Assoziats von **[6,6']** abläuft, gefolgt von einer Abspaltung von H₂.

Eine thermisch induzierte Umkehrung dieser Dehydrokupplungsreaktion würde den Einsatz von **[6,6']** als Wasserstoffspeichersubstrat ermöglichen. Daher wurden weitere theoretische Berechnungen zur Thermochemie dieser Dehydrokupplungsreaktion für die Verbindungen **[6j]** und **[6'j]** durchgeführt. Die

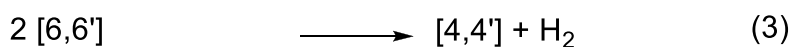
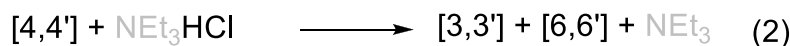
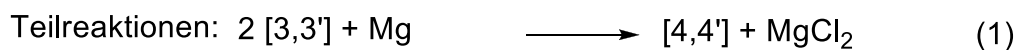
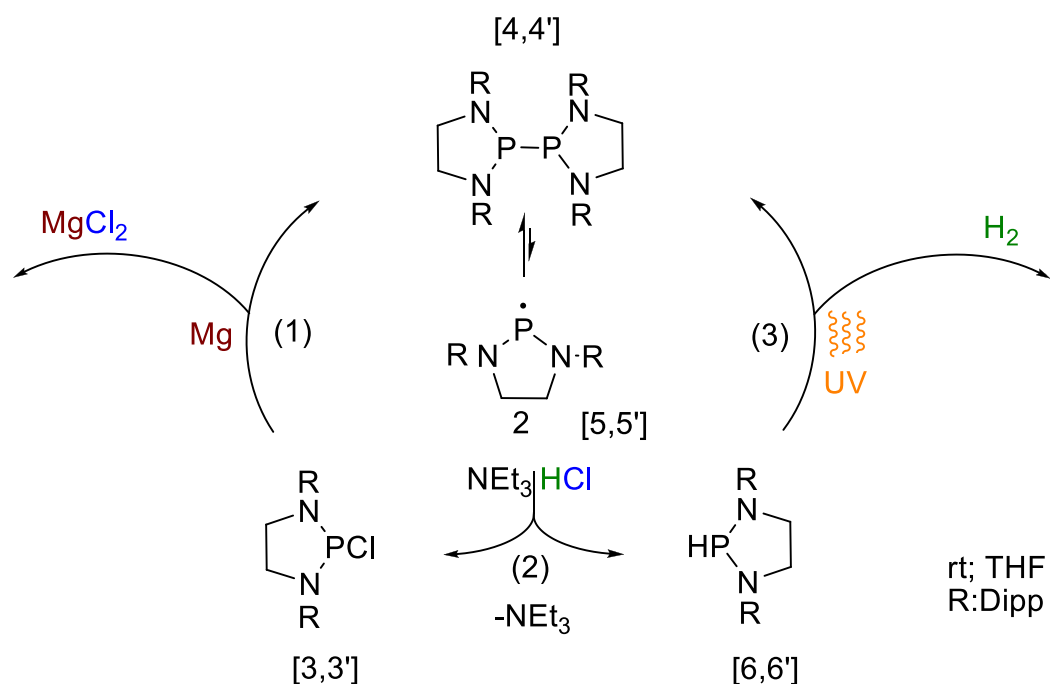
Reaktion von **[6'j]** wurde mit ($\Delta G_{298} = -1.5 \text{ kcalmol}^{-1}$) als leicht exergon ablaufend berechnet. Die erhaltenen Werte für die Reaktion von **[6j]** weisen mit ($\Delta G_{298} = 2.4 \text{ kcalmol}^{-1}$) auf eine lediglich leicht endergon ablaufende Reaktion hin und machen aufgrund des geringen Wertes für ΔG eine genauere experimentelle Untersuchung lohnenswert.

Es folgten NMR-spektroskopische Untersuchungen von Lösungen von **[4g]**, welche anstelle von H_2 mit D_2 unter leichtem Überdruck behandelt wurden. Durch den Einsatz des isotopenmarkierten Substrats werden Produkte der Reaktion nach PP-Bindungsaktivierung von denjenigen Produkten abgrenzbar, die durch Hydrolyse von **[4g]** entstehen können (siehe hierzu Kapitel 3.3) und zu Fehlinterpretationen führen könnten.

Die Lösungen in THF bzw. THF- D_8 zeigten jedoch keinen Hinweis auf die Bildung von Produkten aus D_2 -Aktivierung, weder bei Raumtemperatur noch nach leichter Temperaturerhöhung bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies bedeutet, dass die Dehydrokupplungsreaktion von **[6c]** entweder exergon verläuft, oder dass die Reaktion von H_2 mit dem Tetraaminodiphosphan **[4g]**, beziehungsweise den Phosphanylradikalen **[5g]** durch eine beträchtliche Aktivierungsbarriere gehemmt ist.

Eine Rückgewinnung der sekundären Phosphane **[6,6']** ist zwar nicht durch direkte Aktivierung von H_2 und dem Diphosphan erreichbar, wäre jedoch durch einen reduktiven Reaktionspfad möglich (Schema 62).

Eine erste Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches Durchlaufen solch eines Katalysezyklus bei moderaten Reaktionsbedingungen ist, dass als Katalysatoren sterisch überladene Diphosphate mit labilen PP-Bindungen (wie in **[4,4'g,h]**) eingesetzt werden, für die bereits bei Raumtemperatur nach homolytischem PP-Bindungsbruch Phosphanylradikalbildung **[5,5']** bekannt ist, um mit $\text{Et}_3\text{NHCl/Mg}$ zu ihren entsprechenden sekundären Phosphanen **[6,6']** reagieren zu können. Koppelt man diesen Reduktionspfad nun an die photochemisch aktivierte Dehydrokupplungsreaktion, kann ein Katalysezyklus formuliert werden, der eine reduktive Erzeugung von H_2 aus Et_3NH^+ mit einer katalytischen Menge an Diphosphan ermöglicht.



Schema 62: Photokatalytische Erzeugung von H_2 aus Et_3NH^+ mit Magnesium als stöchiometrischem Reduktionsmittel und sterisch anspruchsvollen, *N*-heterozyklischen Phosphanen / Diphosphanen **[4,4']** als Photokatalysatoren.

Um dieser Hypothese auf den Grund zu gehen, wurde Et_3NHCl mit Mg zum einen in Gegenwart von **[4g]** unter Bestrahlung umgesetzt, zum anderen in Gegenwart des Prokatalysators **[3'gBr]** (Reaktion zu **[4'g]** erfolgt in situ).

Hierfür wurde eine Lösung der Reaktanden in THF-D_8 in einem NMR-Röhrchen photolytisiert und die Menge an entstehendem Et_3N durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt.

Die unter diesen Bedingungen ablaufende Dunkelreaktion ist:

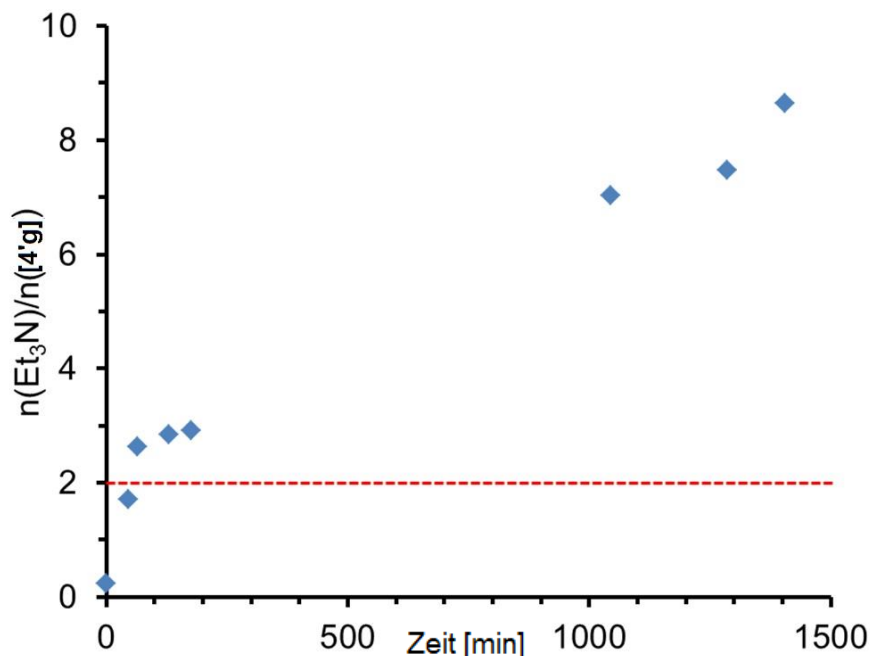
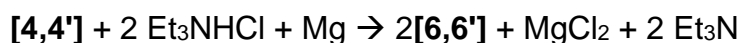


Abbildung 33: Auftragung der molaren Menge Et₃N pro Mol erzeugtem Diphosphan während der Photolyse von [6'g] (in situ aus Mg und [3'g]Cl gebildet) in Anwesenheit eines Überschusses Mg/Et₃NHCl vs. Reaktionsdauer [min]; Daten durch Integration von während des Reaktionsverlaufs gemessenen ¹H NMR-Spektren ermittelt.

Die gestrichelte rote Linie markiert den Maximalwert des nach äquimolarer Reaktion (Schema 62, (1) und (2)) von [4,4'] mit NEt₃HCl erreichbaren Verhältnisses n(Et₃N):n([4'g]). Dieser Wert wird durch das experimentell bestimmte Verhältnis von n(Et₃N):n([4'g]) ≈ 4.4 deutlich überstiegen, was auf die Regeneration von [4'g] durch photolytische Dehydrokupplung (Schema 62, (3)) mit einer Turnover Number TON > 1 zurückzuführen ist. Damit fungiert [4'g] als Katalysator.

Im Anschluss daran erfolgte eine Serie von Experimenten, in welchen [4g] und [4'g] in größerer Verdünnung als Katalysatoren ([4'g]) beziehungsweise Prokatalysatoren (im Falle von [3'g]Br) eingesetzt wurden und in welchen die Menge des entstandenen H₂ protokolliert wurde. Die Menge an entstehendem H₂ ließ erkennen, dass TONs bis 18 erreicht wurden.

In Abwesenheit von [4,4'g] ist hingegen keine H₂-Entwicklung zu beobachten. Abbildung 34 zeigt, dass zusätzlich im Versuchsablauf selbst Kontrollexperimente implementiert wurden. Nach Zeitintervallen unter Bestrahlung (gelb unterlegt) mit beobachteter Gasentwicklung erfolgten Bestrahlungspausen (grau unterlegt), in denen H₂-Entwicklung (vgl. Schema 62 (3)) ausblieb.

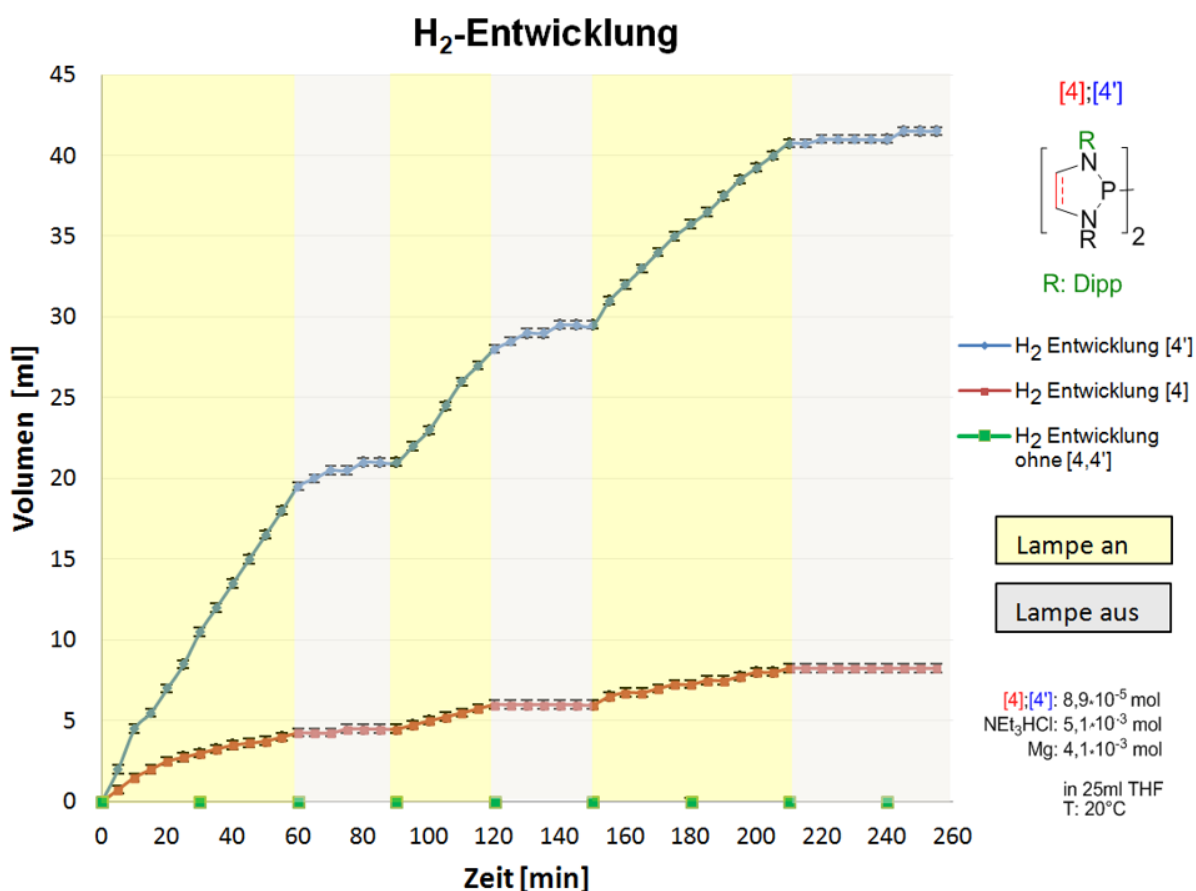


Abbildung 34: Auftragung der entstandenen Menge an H₂ [ml] gegen Zeit [min]. Gelbe Bereiche sind Zeitintervalle mit aktiver, graue Bereiche mit inaktiver Bestrahlungsquelle.

Ein weiterer Vorteil dieser photokatalytischen Dehydrokupplungsreaktion zur Erzeugung von H₂ ist somit, dass durch An- und Ausschalten der Bestrahlungsquelle die Aktivität des Phosphan-Diphosphan-Photokatalysatorenpaars gezielt angesteuert werden kann (vgl. Abbildung 34). Dies ist im Umgang mit H₂ als potentieller Gefahrenquelle ein bedeutendes Kriterium. Wird eine Bestrahlung

ausgesetzt, ist keine weitere Entstehung von H₂ zu beobachten, bei erneuter Aufnahme der Bestrahlung setzt die Gasentwicklung wieder ein.

Mit THF wird ein Lösungsmittel eingesetzt, welches gut verfügbar ist und durch gängige Verfahren²⁵² problemlos aufgereinigt und getrocknet werden kann. Zudem nutzt der Katalysezyklus mit der Verwendung von Mg und der Protonenquelle NEt₃HCl Substrate, die günstig in großem Maßstab verfügbar und einfach handhabbar sind. Diese Erkenntnisse machen Untersuchungen zur Erweiterung der Anwendungsbreite dieser Reaktion und zur Erprobung weiterer Substrate als HCl-Quelle lohnenswert.

²⁵² das für diese Arbeit eingesetzte Lösungsmittel wurde nach gängigen Verfahren getrocknet: vgl.: L. Beyern J. A. Corneo, Koordinationschemie: Grundlagen - Synthesen - Anwendungen, Wiesbaden, Vieweg Teubner Verlag, Springer Fachmedien, 2012, 122; oder einer Lösungsmitteltrocknungsanlage entnommen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsbedingungen

Die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten in dieser Arbeit verwendeten Substanzen macht eine Arbeitsweise unter Inertgasbedingungen notwendig. Neben der Durchführung von Arbeitsschritten in Gloveboxen (Stickstoff, Argon) wurde unter Verwendung der Schlenktechnik gearbeitet. Eingesetzte Glasgeräte wurden vor Durchführung von Reaktionen stets ausgeheizt, anschließend wiederholt evakuiert und mit Argon geflutet. Die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien wurden nach gängigen Verfahren aufbereitet. Zur Trocknung von Dichlormethan und Acetonitril wurde Calciumhydrid als Trockenmittel eingesetzt, Tetrahydrofuran, Hexan, Diethylether und Toluol wurden über Natrium-Kalium-Legierungen getrocknet und anschließend destilliert. Eine Entnahme kleinerer Mengen für Versuchsdurchführungen erfolgte unter Gegenstromtechnik aus Vorratsbehältnissen (2 L Schlenkkolben) oder mittels Schlenktechnik aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage.

5.2 Analytik

Elementaranalyse

Die C,H,N-Analysen wurden mit einem Perkin-Elmer 2400CHSN/O Analyzer und einem Perkin-Elmer 2400 Series II CHN/O Analyzer von Frau Barbara Förtsch gemessen.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance AV 400- oder AV 250-NMR-Spektrometer aufgenommen (^1H : 400.1/250.0 MHz, ^{31}P : 161.9/101.2 MHz, ^{13}C : 100.5/62.9 MHz); Chemische Verschiebungen referenziert auf ext. TMS (^1H , ^{13}C) oder 85 % H_3PO_4 ($\delta = 40.480747$ MHz, ^{31}P). Die Lösungs-NMR-Spektren wurden

größtenteils von Frau Katharina Török und Frau Barbara Förtsch, Festkörper- und Tieftemperaturspektren von Prof. Dr. Dietrich Gudat aufgenommen.

ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden auf einem Bruker EMX X-band-Spektrometer bei einer X-Band-Mikrowellenfrequenz von 9.5 Ghz und einer Feldstärke von 350 mT mit einer Mikrowellenleistung von 2 mW und 100 kHz Feldmodulation aufgenommen. Messungen bei tiefer Temperatur wurden unter Einsatz eines Durchflusskryostaten ESR 900 (Oxford Instruments) durchgeführt. Die ESR-Spektren wurden von Dr. Fabian Ehret, Dr. Sebastian Plebst und Dr. Vasileios Filippou aufgenommen. Auswertungen und Simulationen erhaltener Spektren erfolgten mit der Software **EasySpin**. [S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55] durch Dr. Fabian Ehret, Dr. Sebastian Plebst.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mittels Elektrospray-Ionisationsmethode (ESI) und der Elektronenstoß-Ionisierungsmethode (EI) im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Bruker Daltonics-microTOF-Q gemessen.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Nicolet iS5 (Thermo Scientific) IR-Spektrometer (ATR, 500 cm⁻¹- 4000cm⁻¹) unter Inertgasbedingungen (Installation in Glovebox) oder einem IR-Spektrometer vom Typ Nicolet 6700 FT-IR aufgenommen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden bei 100(2)K oder 123(2)K auf einem Diffraktometer vom Typ Nonius Kappa CCD (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt.

UV-VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Shimadzu UV-120-01 Spektrometer in 1mm bzw. 2mm QS Quartzglasküvetten von 200 nm bis 600 nm (0.5 nm Intervalle) bei Raumtemperatur aufgenommen.

5.3 Synthese und Charakterisierung der im Rahmen der Untersuchungen hergestellten Verbindungen

5.3.1 Herstellung literaturbekannter Verbindungen

Vertreter der folgenden Verbindungsklassen sind bereits literaturbekannt und wurden nach Literaturvorgabe (oder leichter Abwandlung) synthetisiert und isoliert. Ihre Reinheit wurde durch Abgleich der ermittelten analytischen bzw. spektroskopischen Daten mit Literaturwerten verifiziert.

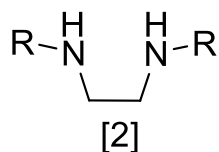
Generelle Synthesevorschrift zur Herstellung von N,N'-dialkyl/aryl-1,4-diaza-1,3-butadienen [1]²⁵³:



Eine Lösung von Glyoxal (10 mmol, 40%-ige wässr. Lsg) in 100 ml EtOH oder MeOH wird bei 0 °C mit der doppelten molaren Menge (20 mmol) des entsprechenden primären Amins H₂NR (R = Alkyl, Aryl) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. **[1]** fällt als schwerlöslicher gelber (R =Aryl) oder weißer (R = *t*Bu, *i*Pr) Feststoff an, welcher durch Filtration vom Lösungsmittel abgetrennt wird. Durch Umkristallisation aus Ether wird **[1]** als grobkristalliner, spektroskopisch reiner Feststoff erhalten.

²⁵³ (a) H. Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 86b, 823 (b) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron*, **1999**, 14523 (c) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, R.T., *Organometallics*, **2000**, 19, 4944

Generelle Synthesevorschrift zur Herstellung von N¹,N²-dialkyl/aryl-ethan-1,2-diamin [2]²⁵⁴:



R: Alkyl, Aryl

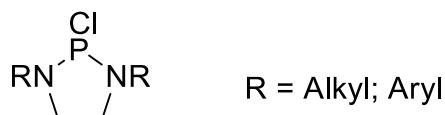
Unter Inertgasbedingungen werden 10 mmol **[1]** in 100 ml Ether oder THF vorgelegt. Bei -78 °C wird 1 Äquivalent LiAlH₄ unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Mit 1% wässriger KOH-Lösung wird überschüssiges LiAlH₄ abgefangen. Anschließend werden entstandene Salze durch Filtration abgetrennt und nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird **[2]** als weißer Feststoff oder als farbloses Öl (R = *t*Bu, *i*Pr) erhalten.

[2] wird nach einer Trocknung über MgSO₄ aus Ether umkristallisiert und fällt als spektroskopisch reiner, grobkristalliner Feststoff (R = Aryl) oder Öl (*t*Bu, *i*Pr) an.

²⁵⁴ (a) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944 (b) C. Caputo, J. Price, M. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461

5.3.2 Syntheseweg und Charakterisierung hergestellter Verbindungen

Generelle Synthesevorschrift zur Herstellung von 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidinen **[3]Cl**:



Herstellungsverfahren nach Denk et al.²⁵⁵. In einem 100 ml-Schutzgaskolben werden 20 mmol **[2]** (**[2b,c,h]** 8 mmol, **[2m]** 2 mmol) in 50 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Nun werden 2.5 Äquivalente (50 mmol, **[2c,h]** 20 mmol, **[2m]** 5 mmol) NEt₃ zugegeben. Daraufhin wird unter Argon-Gegenstrom und Rühren 1 Äquivalent PCl₃ zugetropft. Nach 15-minütigem Rühren bei -78 °C wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h lang gerührt. Nun wird der weiße, angefallene Feststoff (NEt₃HCl) durch eine Schutzgasfiltration abgetrennt und anschließend unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. **[3]Cl** fällt als farblos bis leicht gelblicher Feststoff an. Nach Umkristallisation aus THF oder THF/Hexan bei -20 °C fällt **[3]Cl** als kristalliner, spektroskopisch reiner, farblos bis gelblicher Feststoff an.

Analytische Daten von **[3a,f,g,i]Cl** sind identisch mit Daten aus eigenen früheren Arbeiten²⁵⁶ und aus entsprechender Literatur²⁵⁷

²⁵⁵ M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49

²⁵⁶ O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, 2010

²⁵⁷ M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944

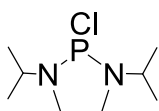
³¹P-NMR-Verschiebungen für **2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine [3]Cl**:



R = Alkyl	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]; [s]	R = Aryl	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]; [s]
[a] <i>t</i> Bu	169.8 ⁱ ; 156.7 ⁱⁱ ; 149.5 ^v	[d] Dmp	152.2 ⁱ ; 152.1 ⁱⁱ ; 151.9 ⁱⁱⁱ ; 149.6 ^{iv}
[b] <i>i</i> Pr	169.9 ⁱ ; 161.7 ⁱⁱ ; 160.6 ^{vi}	[e] <i>o</i> -Tol	144.8 ⁱⁱ ; 144.9 ^{vi}
[c] Cy	170.1 ⁱ ; 159.1 ⁱⁱ	[f] Mes	156.2 ⁱ ; 152.9 ⁱⁱ ; 150.4 ⁱⁱ ; 146.1 ^{iv}
[m] <i>n</i> Bu	164.7 (s) ⁱ	[g] Dipp	154.2 ⁱ ; 152.1 ⁱⁱ
		[h] <i>o</i> - <i>t</i> BuPh	152.4 ⁱ ; 149.5 ^{vi} ; 149.0 ⁱⁱ
		[i] Ph	137.2 ⁱ ; 133.9 ⁱⁱⁱ
		[l] <i>p</i> -Tol	138.6 ⁱ

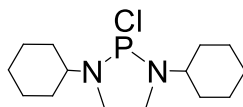
Tabelle 10: ³¹P-NMR Verschiebungen für 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine **[3]Cl**: Lösungsmittel: **i** = CDCl₃; **b** = THF/THF-D₈; **iii** = Et₂O, **iv** = Toluol; **v** = Hexan; **vi** = C₆D₆. **[m]** = *n*-Butyl; **[l]** = 4-Tolyl

2-Chloro-1,3(diisopropyl)-1,3,2-diazaphospholidin **[3b]Cl**



Ausbeute: 1.38 g, 83%. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 169.1 (s) ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (dbr, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 12H), 3.19 (s, br, 4H, NCH₂), 3.22 (sbr, 4H, NCH₂*), 3.25-3.37 (dsept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ³J_{PH} = 9.6 Hz, 2H, NCH[i-Pr]) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 21.9 (d, ⁴J_{PC} = 10.7 Hz, CH₃), 48.35 (d, ³J_{PC} = 10.5 Hz, NCH), 46.8 (d, ³J_{PC} = 15.2 Hz, NCH₂)

2-Chlor-1,3-(dicyclohexyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3c]Cl:



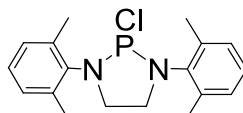
Ausbeute: 2.16 g, 94%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 170.1$ (s) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 159.1$ (s) ppm. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.29$ (br s, 2 H, NCH_2), 3.32 (br s, 2 H, NCH_2), 2.92-3.12 (m, 2 H, C_6H_{11}), 2.07 (m, 4 H, C_6H_{11}), 1.75 (m, 6 H, C_6H_{11}), 1.1-1.5 (m, 10 H, C_6H_{11}) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 56.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, C_6H_{11}), 47.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, NCH_2), 32.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, C_6H_{11}), 25.7 (br s, C_6H_{11}), 25.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, C_6H_{11}) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PCl}$ (288.80) berechnet: C: 58.22 H: 9.07 N: 9.70; gefunden: C: 57.06 H: 8.92 N: 9.38.

EI-MS (70 eV, 415 K) m/e (%): 253.2 (100) $[\text{M}]^+$, 288.2 (20) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Schmelzpunkt: 110 °C

2-Chlor-1,3-(2,6-dimethyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3d]Cl:

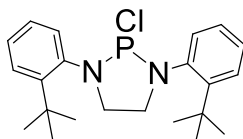


Ausbeute: 4.03 g, 76 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 152.2$ (s) ppm. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (m, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 3.52 (m, 2 H, NCH_2), 4.12 (m, 2 H, NCH_2), 7.08-7.10 (m, 6 H, $m/p\text{-CH}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 19.44$ (s, breit, $o\text{-CH}_3$), 52.07 (s, NCH_2), 127.25 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, $m\text{-CH}$), 127.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, $o\text{-C}$), 129.12 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, $p\text{-CH}$), 137.95 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, $i\text{-C}$) ppm.

MS (70eV, 515 K): m/z (%): 332.2 (15) $[\text{M}]^+$, 297.1 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 121.1 (88) $[\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]^+$, 120.1 (100) $[\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]^+$.

Schmelzpunkt: 142 °C

2-Chlor-1,3-(2-tertbutyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3h]Cl:

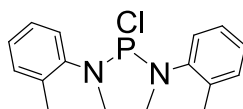


Ausbeute: 2.85 g, 92%. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 152.4$ (s) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.89$ (br d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H, C_6H_4), 7.49 (m, 2 H, C_6H_4), 7.22 - 7.34 (m, 4 H, C_6H_4), 3.82 (m, 2 H, CH_2), 4.0 (m, 2 H, CH_2), 1.51 (br s, 18 H, *t*Bu) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.8$ (d, $^5J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, CH_3), 35.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, CCH_3), 55.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, CH_2), 127.0 (br s, C_6H_4), 127.7 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, C_6H_4), 127.5 (d, $J_{\text{PC}} = 0.6$ Hz, C_6H_4), 132.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, C_6H_4), 139.8 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, C_6H_4), 148.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, C_6H_4) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{P}$ (388.91) berechnet: C: 67.94 H: 7.78 N: 7.20; gefunden: C: 66.32 H: 7.73 N: 6.88.

Schmelzpunkt: 163 °C.

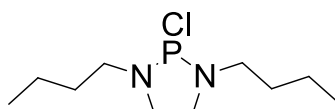
2-Chlor-1,3-(*o*-tolyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3e]Cl:



Ausbeute: 1.37 g, 90%, gelbliches Öl. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 144.9$ (s) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.24$ (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, *o*- CH_3), 3.06 (d(br), $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, CH_2), 3.63 (s(br), CH_2^*), 6.92 - 7.07 (m, 6H, Ph), 7.37 - 7.42 (m, 2H, Ph) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.5$ (d, $^4J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, CH_3), 51.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, CH_2), 126.34 (d, $J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz), 126.35 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz), 127.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz), 131.35 (d, $J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, *p*-C-Ar), 134.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz), 140.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, *i*-C-Ar) ppm.

Zugunsten einer Umsetzung zu [4e] wurde auf weitere Analytik verzichtet.

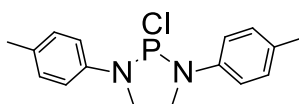
2-chloro-1,3-butyl-1,3,2-diazaphospholidin [3m]Cl:



Ausbeute: 344 mg, 73%, gelbliches Öl. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 164.7$ (s) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.7$ (m, 4H, CH_2), 3.07 (m, 4H, CH_2), 1.36-1.86 (m, 8H, CH_2), 0.94 (m, br, 6H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.43$ (s br, CH_3), 13.6 (s, br, $2\times\text{CH}_2$) 20.0 (s, br), 45.8 (s, br, NCH_2) ppm.

Zugunsten einer Umsetzung zu [4m] wurde auf weitere Analytik verzichtet.

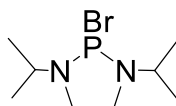
2-chloro-1,3-(p-tolyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3l]Cl:



Ausbeute: 1.33 g, 77%, gelbliches Öl. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.6$ (s) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.3$ (s(br), CH_3 , 6H), 3.89 (s(br), NCH_2 , 2H), 3.91 (s(br), NCH_2^* , 2H), 7.01-7.07 (ovm, o- $\text{CH}(\text{Ph})$, 2H), 7.1-7.16, (ovm, m- $\text{CH}(\text{Ph})$, 2H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.5$ (s(br), CH_3), 48.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, NCH_2), 117.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, (o- C-Ph), 130.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, (m-C-Ph), 131.73 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, (p-C-Ph), 139.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.4$ Hz, (i-C-Ph) ppm.

Zugunsten einer Umsetzung zu [4l] wurde auf weitere Analytik verzichtet.

2-Brom-1,3-(2-tertbutyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3b]Br:



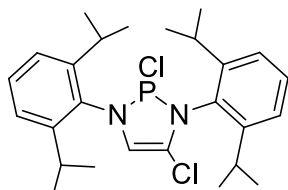
In einem 50 ml-Schutzgaskolben werden 10 mmol [2] in 50 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. 2.5 Äquivalente (25 mmol) NEt_3 werden zugetropft. Unter Argon Gegenstrom und Rühren wird 1 Äquivalent PBr_3 (10 mmol) zugetropft. Nach 15-minütigem Rühren bei -78 °C wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt

und weitere 12 Stunden lang gerührt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Daraufhin erfolgt die Abtrennung des angefallenen, weißen Feststoffs NEt_3HCl durch eine Schutzgasfiltration. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt. **[3b]Br** fällt als farblos bis leicht gelbliches Öl an.

Ausbeute: 2.29 g, 91 %, farblos bis leicht gelbliches Öl. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 179.7$ (s) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.06$ (d br, 6.5 Hz, 12H), 2.73 (s br, NCH_2 , 2H), 2.76 (s, br, NCH_2^* , 2H), 3.04-3.21 (ovm, NCH , 2H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.45$ (d, $^4J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz), 47.57 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz), 48.75 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14$ Hz) ppm.

Zugunsten einer Umsetzung zu **[4b]** (**Reaktionsweg (4iii)**) wurde auf weitere Analytik verzichtet.

2,4-Dichlor-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphosphen [3Cl'g]Cl

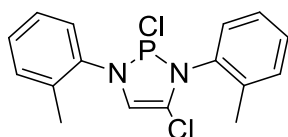


10 mmol **[1g]** und 25 mmol NEt_3 werden in 100 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur werden 10 mmol PCl_3 zugetropft. Der Ansatz wird 24 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gewonnene Rückstand mit Hexan extrahiert. **[3Cl'g]Cl** fällt als ockerfarbener Feststoff an und wird aus Hexan/THF 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 4.52 g, 95 %, fahlgelbe Kristalle. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.7$ (s) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (THF): $\delta = 143.6$ (s) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.36 (6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.31 (6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.27 (6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 3.26 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.55 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 6.43 (1H, $^3J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz), 7.27-7.31 (m, 2H, Ar), 7.31-7.34 (m, d(br), $J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, Ar), 7.36-7.5 (ovm, Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 24.3$ (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, CH_3), 25.2 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, CH_3), 25.5 (sbr,

CH₃), 25.6 (s(br), CH₃), 28.8 (d, ⁴J_{PC} = 2.5 Hz, C(CH₃)₂), 28.9 (d, ⁴J_{PC} = 0.7 Hz, C(CH₃)₂), 117.8 (d, ²J_{PC} = 7.1 Hz, NCH), 119.8 (d, ²J_{PC} = 7.1 Hz, NCCI), 124.45 (d, J_{PC} = 0.5 Hz, p-C-Ar), 124.64 (d, J_{PC} = 0.8 Hz, p-C-Ar), 129.85 (d, ⁴J_{PC} = 1.2 Hz, m-C-Ar), 129.85 (d, ⁴J_{PC} = 1.7 Hz, m-C-Ar), 130.32 (d, ²J_{PC} = 13.3 Hz, i-C-Ar), 133.33 (d, ²J_{PC} = 8.6 Hz, i-C-Ar), 149.32 (d, ³J_{PC} = 4.8 Hz, o-C-Ar), 147.40 (d, ³J_{PC} = 4.8 Hz, o-C-Ar) ppm.

2,4-Dichlor-1,3-bis(di-o-tolyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphospholen [3Cl'e]Cl

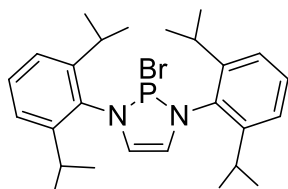


2.1 mmol [**1e**] (0,495 g) und 5.25 mmol NEt₃ werden in 50 ml THF gelöst. Bei Raumtemperatur werden 2.1 mmol PCl₃ zugetropft. Der Ansatz wird 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gewonnene Rückstand mit Hexan extrahiert. [**3'Cl'e**]Cl fällt als ockerfarbener Feststoff an.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 141.5 (s) ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 22.28 (s, 3H, CH₃), 22.38 (s, 3H, CH₃), 6.50 (s, 1H, NCH), 7.22-7.37 (m, 6H, C₆H₄), 7.48-7.62 (m, 2H, C₆H₄).

Auf weitere Analytik wurde zugunsten einer Umsetzung zu [**4Cl'e**] verzichtet.

2-bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphospholen [3'g]Br



Synthese: In eine Lösung von [**1g**] (3.84 g, 10.2 mmol) in Toluol (50 ml) wird NEt₃ (3.55 ml, 25.6 mmol) zugetropft. Anschließend wird PBr₃ tropfenweise hinzugegeben (0.95 ml, 10.2 mmol). Die entstehende gelbe Lösung wird 15 Minuten lang bei

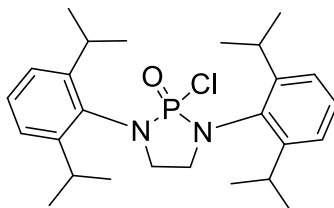
Raumtemperatur gerührt, bis eine milchige Trübung erkennbar ist. Nun erfolgt eine Zugabe von 50 ml Hexan, die zur Fällung eines beigen Niederschlags führt, welcher anschließend durch Filtration abgetrennt wird. Unter vermindertem Druck wird nun das Filtrat von Lösungsmittel befreit und aus Toluol/Hexan (1:1) oder THF bei -20 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 4.46 g, 90 %, fahlgelbe Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 161.35$ (s) ppm. ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 6.97\text{--}7.2$ (m, 6 H, C_6H_3), 6.17 (br, 2 H, NCH), 3.57 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 24.6$ (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 122.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, NCH), 124.8 (br, Ar), 129.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, Ar), 133.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, Ar), 147.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, Ar) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PBr} \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ berechnet: C: 64.39 H: 7.93 N: 5.01; gefunden C: 63.48 H: 7.89 N: 4.95

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 150 °C

2-Oxo-2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3g]OCl



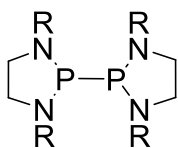
Synthese: [2g] (0,380 g; 1 mmol) wird in 25 ml THF gelöst und 2.5 Äquivalente NEt_3 werden zugegeben. Anschließend wird bei -78 °C 1 Äquivalent POCl_3 hinzugegeben und die Reaktion wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 6h lang gerührt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt. Der gewonnene Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels fällt [3g]OCl als luft- und wasserstabiler, feinkristalliner, weißer Feststoff an.

Ausbeute: 380 mg, 92%, kristalliner, weißer Feststoff. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.13$ ppm. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, CH_3), 1.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH_3), 1.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH_3), 3.58-3.71 (m, 2 H, NCH_2), 3.76-3.88 (m, 2 H, NCH_2), 3.57 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2 H, CH), 3.72 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2 H, CH), 7.17–7.37 (m, 6 H, *m/p*- C_6H_3), ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **NMR** (CDCl_3): $\delta = 23.75$ (d, $^6J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH_3), 24.32 (d, $^6J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH_3), 25.72 (s, br, CH_3), 25.8 (s, br, CH_3), 28.6 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.75$ Hz, CH), 29.02 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.75$ Hz, CH), 48.68 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, NCH_2), 124.65 (d, $J_{\text{PC}} = 1.25$ Hz, C_6H_3), 124.79 (d, $J_{\text{PC}} = 1.25$ Hz, C_6H_3), 128.92 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, C_6H_3), 131.66 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, C_6H_3), 149.4 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, C_6H_3), 149.62 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, C_6H_3) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{POCl}$ (410.58) berechnet: C: 67.74, H: 8.31, N: 6.08; gefunden: C: 64.47, H: 8.116, N: 5.61.

Schmelzpunkt: >250 °C

Generelle Synthesevorschrift zur Herstellung von 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidinen) [4]



R = Alkyl; Aryl

Von N¹,N²-dialkyl/aryl-ethan-1,2-diaminen [2] ausgehend; Reaktionsweg (4i):
Das entsprechende, in 20 ml THF gelöste N¹,N²-dialkyl/aryl-ethan-1,2-diamin [2], wird tropfenweise bei -78 °C in eine Lösung von PCl₃ (5-15 mmol, 1 Äquivalent) und NEt₃ (15-45 mmol, 3 Äquivalente) in 50 ml zugegeben. Ein weißer Niederschlag (Et₃NHCl) entsteht und die Reaktionslösung wird 15 Minuten lang bei -78 °C gerührt, daraufhin weitere 6 h lang bei Raumtemperatur. Magnesiumspäne (7.5-22 mmol, 1.5 Äquivalente) werden zugegeben und der Reaktionsansatz wird gerührt, bis durch NMR-Reaktionskontrollexperimente (³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie nach ca. 24 h; [4c]: 96h) ein vollständiger Umsatz zu [4] nachgewiesen ist. Unter vermindertem Druck werden Lösungsmittel und überschüssiges NEt₃ entfernt. Der angefallene Feststoff wird mit Hexan (50 ml) oder Toluol (50 ml) extrahiert. Anschließend wird die gewonnene Lösung ins Trockene eingeeengt und [4] wird als weißer bis leicht gelblicher, kristalliner Feststoff oder gelbes Öl ([4a,c,e]) erhalten. Umkristallisation erfolgt aus THF/Hexan bei -20 °C.

Von 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholidinen [3]Cl ausgehend; Reaktionsweg (4ii):
Das entsprechende Chlorodiazaphospholidin [3]Cl ([3d]Cl 500 mg, 1.5 mmol, [3e]Cl 1.0 g, 3.2 mmol, [3g]Cl 4.4 g, 10 mmol) werden in 20-50 ml THF gelöst. Magnesiumspäne (1.5 Äquivalente) und ein I₂-Kristall werden zur Lösung hinzugegeben (für [2e] keine I₂ Zugabe nötig). Die Reaktionslösung wird gerührt (ca. 24 h lang) bis zum vollständigen Umsatz zu [3]Cl, was mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie überprüft wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie zuvor für Reaktionsweg (a) beschrieben.

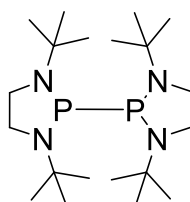
Von 2-Bromo-1,3,2-diazaphospholidinen [3]Br ausgehend; Reaktionsweg (4iii):

Das entsprechende Bromodiazaphospholidin [3]Br wird in 20-50 ml THF gelöst. Magnesiumspäne (1.5 Äquivalente) und ein I₂-Kristall werden zur Lösung hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird gerührt (ca. 24 h lang) bis zum vollständigen Umsatz zu [3]Br, was mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie überprüft wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie zuvor für **Reaktionsweg (a)** beschrieben.

Übersichtstabelle zu ³¹P-NMR-Verschiebungen für **1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2-bi-1,3,2-diazaphospholidine [4]**:

R = Alkyl	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]; [s]	R = Aryl	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]; [s]
[a] <i>t</i> Bu	91.8 ⁱ ; 90.8 ⁱⁱ ; 91.7 ^{vi} ; 90.6 ^{vii}	[d] Dmp	98.6 ⁱ ; 98.7 ^{vi}
[b] <i>i</i> Pr	97.4 ^{vi}	[e] <i>o</i> -Tol	101.2 ^{vi} ; 100.7 ⁱⁱ
[c] Cy	96.1 ^{vi} ; 90.8 ⁱⁱ ; 95.5 ⁱ	[f] Mes	99.4 ^{vi}
[j] Ada	83.0 ⁱⁱ ; 84.0 ^{vi}	[g] Dipp	145.2 ⁱⁱ
		[h] <i>o</i> - <i>t</i> BuPh	120.8 ^{vi}

Tabelle 11: ³¹P-NMR-Verschiebungen für 1,1',3,3'-Tetrahydro-2,2-bi-1,3,2-diazaphospholidine [4]; Lösungsmittel: **i** = CDCl₃; **ii** = THF/THF-D₈; **iii** = Et₂O, **iv** = Toluol; **v** = Hexan; **vi** = C₆D₆, **vii** = Xylol. [**j**] = Adamantyl

1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4a]:

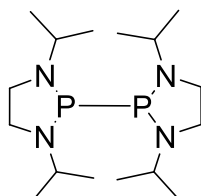
Ausbeute: 2.5 g, 81%, gelbe Kristalle. ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆): δ = 91.7 (s) ppm. ¹H NMR (C₆D₆): δ = 1.26 (s, 36 H, CH₃), 2.86 (m, 4 H, NCH₂), 3.23 (m, 4 H, NCH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ = 30.3 (pseudo-t, ^{3/4}J_{PC} = 4.7 Hz, CH₃), 48.5 (s, NCH₂), 53.5 (pseudo-t, ^{2/3}J_{PC} = 9.3 Hz, NC(*t*Bu)) ppm.

EI-MS (70 eV, 415 K) m/e (%): 201.1 (100), $[M/2]^+$, 402.3 (20), $[M]^+$.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{44}N_4P_2$ (402.54) berechnet: C: 59.67, H: 11.02, N: 13.92; gefunden: C: 57.12, H: 10.4 N: 12.53.

Schmelzpunkt: 127 °C.

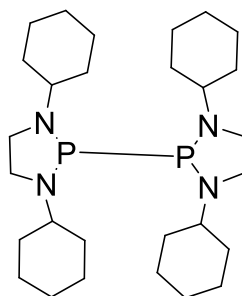
1,1',3,3'-Tetra-isopropyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4b]:



Ausbeute: 2.06 g, 79%, gelbliches Öl. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 97.4$ (s) ppm. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.18$ (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, CH_3), 1.21 (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, CH_3), 2.75 (m, 2 H, NCH_2), 3.21 (m, 4 H, CH), 3.31 (m, 2 H, NCH_2) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.15$ (pseudo-t, $^{3/4}J_{PC} = 3.8$ Hz, CH_3), 23.4 (pseudo-t, $^{3/4}J_{PC} = 6.4$ Hz, CH_3), 50.2 (pseudo-t, $^{2/3}J_{PC} = 0.7$ Hz, NCH_2), 52.2 (pseudo-t, $^{2/3}J_{PC} = 10.5$ Hz, CH) ppm.

EI-MS (70 eV) m/e (%): 333.28 (100) $[M - CH_3]^+$.

1,1',3,3'-Tetracyclohexyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4c]:

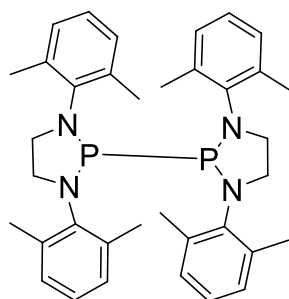


Ausbeute: 920 mg, 91%, gelbliches Öl. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 96.1$ (s) ppm. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.90$ -1.57 (m, 20 H, C_6H_{11}), 1.63-1.80 (m, 12 H, C_6H_{11}), 2.03-2.19 (m, 8 H, C_6H_{11}), 2.83 (m, 4 H, C_6H_{11}), 2.90 (m, 4 H, NCH_2), 3.40 (m, 4 H, NCH_2) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.0$ (br s, C_6H_{11}), 26.4 (br s, C_6H_{11}), 33.8 (pseudo-t, $J_{PC} =$

3.8 Hz, C₆H₁₁), 34.2 (pseudo-t, $J_{PC} = 6.4$ Hz, C₆H₁₁), 50.4 (br s), NCH₂), 60.8 (pseudo-t, $^{2/3}J_{PC} = 9.6$ Hz, NCH) ppm.

ESI-MS (70 eV, 420 K) m/e (%): 539.36 (80) [MHO₂]⁺, 372.33 (30) [M-2(C₆H₁₁)HOCH₃]⁺.

1,1',3,3'-Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4d]:

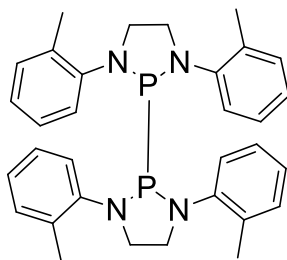


Ausbeute: 340 mg, 77%, gelbe Kristalle. **³¹P{¹H} NMR** (CDCl₃): $\delta = 98.6$ (s) ppm. **¹H-NMR** (CDCl₃): $\delta = 1.44$ (s, 12 H, o-CH₃), 2.50 (s, 12 H, o-CH₃), 2.90 (m, 4 H, NCH₂) 3.63 (m, 4 H, NCH₂), 6.56 (d, 4 H, $^3J_{HH} = 7$ Hz, *m*-CH), 6.89 (t, 4 H, $^3J_{HH} = 7$ Hz, *p*-CH), 6.98 (d, 4 H, $^3J_{HH} = 7$ Hz, *m*-CH) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃): $\delta = 18.6$ (pseudo-t, $^{4/5}J_{PC} = 2.9$ Hz, CH₃), 20.7 (pseudo-t, $^{4/5}J_{PC} = 5.9$ Hz, CH₃), 53.1 (pseudo-t, $^{2/3}J_{PC} = 2.3$ Hz, NCH₂), 124.3 (br s, *p*-C), 128.2 (br s, *m*-C), 129.6 (br s, *m*-C), 135.0 (pseudo-t, $^{3/4}J_{PC} = 1.1$ Hz, *o*-C), 137.3 (pseudo-t, $^{3/4}J_{PC} = 1.6$ Hz, *o*-C), 141.9 (pseudo-t, $^{2/3}J_{PC} = 5.8$ Hz, *i*-C) ppm.

EI-MS (70 eV, 415 K) m/e (%): 297.1 (50) [M/2]⁺, 121.1 (100) [NH₂-DMP]⁺, 314.1 (20) [M/2+OH]⁺.

Schmelzpunkt: 155 °C.

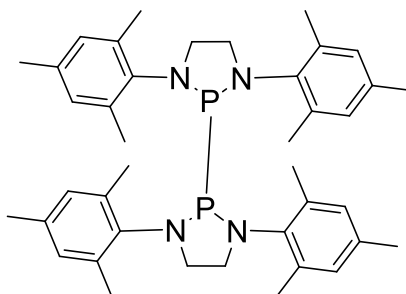
1,1',3,3'-Tetra-*o*-tolyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4e]:



Ausbeute: 1.02 g, 76%, gelbliches Öl. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 101.2$ (s) ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.01$ (br s, 12 H, *o*-CH₃), 2.79 (m, 4 H, NCH₂), 3.70 (m, 4 H, NCH₂), 6.85-7.00 (m, 12 H, C₆H₄), 7.24-7.29 (m, 4 H, C₆H₄). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.0$ (pseudo-t, $^{4/5}J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH₃), 54.0 (br s, NCH₂), 123.5 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, C₆H₄), 124.5 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, C₆H₄), 126.6 (br s, C₆H₄), 131.2 (br s, C₆H₄), 133.5 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, C₆H₄), 146.8 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, C₆H₄).

EI-MS (70 eV, 415 K) *m/e* (%): 269.1(70) [M/2]⁺, 120.1 (100) [C₈H₁₀N]⁺, 121.1 (55) [C₈H₁₁N]⁺.

1,1',3,3'-Tetramesityl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4f]:

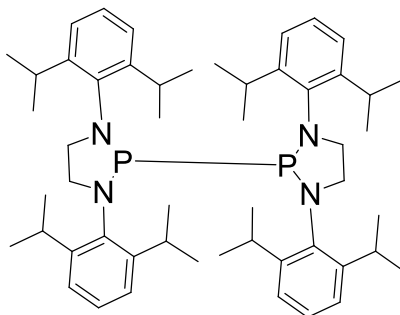


Ausbeute: 2.6 g, 80%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 99.4$ (s) ppm. ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 1.65$ (s, 12 H, *p*-CH₃), 2.26 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.57 (m, 4 H, NCH₂), 2.62 (s, 12 H, *o*-CH₃), 3.44 (m, 4 H, NCH₂), 6.50 (br s, 8 H, *m*-CH), 6.67 (br s, 8 H, *m*-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.2$ (br s, CH₃), 20.7 (dd, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, *o*-CH₃), 20.8 (br s, CH₃), 53.3 (pseudo-t, $^{2/3}J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, NCH₂), 129.2 (br s, *m*-C), 130.4 (pseudo-t, $^{4/5}J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, *m*-C), 134.7 (pseudo-t, $^{3/4}J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, *o*-C), 137.1 (br s, *o*-C), 139.9 (pseudo-t, $^{2/3}J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, *i*-C).

EI-MS (70 eV, 420 K) m/e (%): 325.2 (100), [M/2]⁺, 650.4 (5) [M]⁺.

Schmelzpunkt: 255 °C

1,1',3,3'-Tetra-diisopropylphenyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4g]:



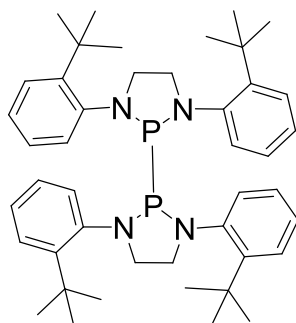
Ausbeute: 2.95 g, 72%. ³¹P{¹H}-NMR([THF-D₈): δ = 145.2 ppm. ¹H-NMR (THF-D₈): δ = 0.5 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 0.91 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 0.99 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 0.98 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 1.05 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 1.38 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 1.22 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 1.29 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₃), 2.60 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH), 3.16 (m, 4 H, NCH₂), 3.36 (m, 4 H, NCH₂), 3.34 (m, 2 H, CH), 4.02 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH), 4.08 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH), 6.72 (m, 2 H, *m*-CH), 6.78 (m, 2 H, *m*-CH), 6.8-6.87 (m, 6 H, *m/p*-CH), 7.15 (m, 2 H, *m*-CH).

EI-MS (70 eV, 430 K) m/e (%): 409.3 (100), [M/2]⁺, 367.3 (70) [C₂₅H₃₈N₂]⁺.

Elementaranalyse: C₅₂H₇₆N₄P₂ (819.13): C: 76.25, H: 9.35, N: 6.84, gefunden: C: 73.91, H: 9.43, N: 6.25.

Schmelzpunkt: 215 °C

1,1',3,3'-Tetra-2-tertbutylphenyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4h]:

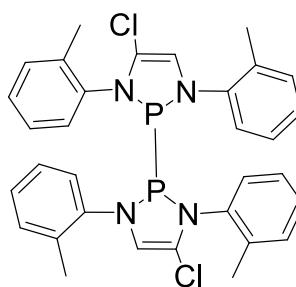


Ausbeute: 3.07 g, 87%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 120.8$ (s) ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.39$ (s, 36 H, *t*Bu), 3.08 (m, 4 H, NCH₂), 3.77 (m, 4 H, NCH₂), 6.82 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, C₆H₄), 6.94 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, C₆H₄), 7.35 (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, C₆H₄), 7.67 (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, C₆H₄). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.8$ (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, CH₃), 36.0 (s, *i*-C), 58.0 (s, NCH₂), 125.2 (s, C₆H₄), 126.8 (s, C₆H₄), 128.7 (s, C₆H₄), 130.8 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, C₆H₄), 146.2 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, C₆H₄), 147.0 (pseudo-t, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, C₆H₄).

Elementaranalyse: C₄₄H₆₀N₄P₂ (706.92): C: 74.76, H: 8.55, N: 7.93; gefunden: C: 72.60, H: 8.30, N: 7.24.

Schmelzpunkt: >180 °C (Zersetzung)

4,4'-Dichlor-1,1',3,3'-tetrao-tolyl-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholen)*MgCl₂THF₄ [4Cl'e]:



Synthese: Das in 20 ml THF gelöste 1,4-Diaza-1,3-butadien [1e] (2.1 mmol; 0,495 g) wird tropfenweise bei -78 °C in eine Lösung von PCl₃ (1 Äquivalent) und NEt₃ (3 Äquivalente) in 50 ml THF zugegeben. Die Reaktionslösung wird zunächst 15

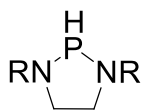
Minuten lang bei -78 °C gerührt, daraufhin weitere 6 h lang bei Raumtemperatur. Magnesiumspäne (1.5 Äquivalente) werden zugegeben und der Reaktionsansatz wird gerührt, bis durch NMR-Reaktionskontrollexperimente ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) ein vollständiger Umsatz zu **[4Cl'e]** nachgewiesen ist. Unter vermindertem Druck werden Lösungsmittel und überschüssiges NEt_3 entfernt. Der angefallene Feststoff wird mit Hexan (50 ml) extrahiert. Anschließend wird die gewonnene Lösung ins Trockene eingeeengt und **[4Cl'e]** wird orangefarbener, kristalliner Feststoff. Umkristallisation erfolgt aus THF bei -20 °C.

Ausbeute: 0.274 g, 27%, gelber kristalliner Feststoff. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 293K): $\delta = 113.0$ (s br). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 297K): $\delta = 108$ (s br), 112 (s br). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (m, 12H, THF), 1.76 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s br, 3H, CH_3), 2.40 (s br, 3H, CH_3), 6.16 (s br, 1H, CH), 6.21 (s br, 1H, CH), 6.76 (m, 4H, C_6H_4), 6.83-7.06 (m, 12H, C_6H_4). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 18.6$ (s br, CH_3), 20.3 (pseudo-t, $^{4/5}\text{J}_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, CH_3), 26.0 (s br, THF), 68.1 (s br, THF), 124.6 (pseudo-t, $^{2/3}\text{J}_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, CH), 127.1 (pseudo-t, $\text{J}_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, C_6H_4), 127.5 (pseudo-t, $\text{J}_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, C_6H_4), 127.8 (s br, C_6H_4), 128.15 (s br, C_6H_4), 128.46 (s br, C_6H_4), 128.7 (s br, C_6H_4), 129.0 (pseudo-t, $\text{J}_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, C_6H_4), 131.7 (s br, C_6H_4), 132.3 (s br, C_6H_4), 144.25 (d br, $\text{J}_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, i- C_6H_4), 144.21 (d br, $\text{J}_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, i- C_6H_4)

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{MgN}_4\text{O}_4\text{P}_2$ (984.29) berechnet: C: 58.41, H: 6.33, N: 5.68; gefunden: C: 57.18, H: 6.27, N: 5.64.

Schmelzpunkt: 70 °C

Übersichtstabelle der ^{31}P -NMR Verschiebungen für **1,3-Bis(alkyl/aryl)-1,3,2-diazaphospholidine [6]**:

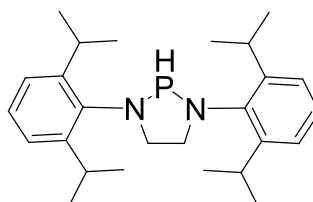


R = Alkyl; Aryl

R = Alkyl	^{31}P -NMR [ppm]; $^1J_{\text{PH}}$ [Hz]	R= Aryl	^{31}P -NMR [ppm]; $^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
[a] <i>t</i> Bu	78.6 (d, $^1J_{\text{PH}} = 148.1$ Hz) ⁱⁱ	[d] Dmp	60.8 (d, $^1J_{\text{PH}} = 149.5$ Hz) ^{vi}
[b] <i>i</i> Pr	71.3 (d, $^1J_{\text{PH}} = 155.5$ Hz) ⁱⁱ	[e] <i>o</i> -Tol	75.8 (d, $^1J_{\text{PH}} = 173.3$ Hz) ^{vi}
[c] Cy	69.8 (d, $^1J_{\text{PH}} = 155.0$ Hz) ^{vi}	[f] Mes	60.1 (d, $^1J_{\text{PH}} = 144.2$ Hz) ^{vi}
		[g] Dipp	70.3 (d, $^1J_{\text{PH}} = 140.5$ Hz) ^{vi}
		[h] <i>o</i> - <i>t</i> BuPh	87.9 (d, $^1J_{\text{PH}} = 158.5$ Hz) ^{vi}
		[i] Ph	60.8 ⁱⁱ

Tabelle 12: ^{31}P -NMR Verschiebungen für **1,3-Bis(alkyl/aryl)-1,3,2-diazaphospholidine [6]**; Lösungsmittel: **i** = CDCl_3 ; **ii** = THF; **iii** = Et_2O , **iv** = Toluol; **v** = Hexan; **vi** = C_6D_6 .

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [5g]:



Eintopfsynthese: Reaktionsweg (a): [1g] (761 mg, 2 mmol) in 10 ml THF wird tropfenweise bei -78 °C in eine Lösung von PCl_3 (275 mg, 2 mmol) und Et_3N (607 mg, 6 mmol) in THF (50 ml) zugegeben. Ein weißer Niederschlag (NEt_3HCl) entsteht. Die Lösung wird 15 Minuten lang bei -78 °C und anschließend weitere 6 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Magnesiumspäne (73 mg, 3 mmol) werden hinzugegeben und der Ansatz wird erneut 24 h lang bei Raumtemperatur, anschließend bei 60 h lang bei 50 °C gerührt. Ein vollständiger Umsatz zu **[5g]** wird durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-

Spektroskopie bestätigt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und Feststoffe durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck ins Trockene eingeeengt und **[6g]** wird als spektroskopisch reiner fahlgelber, kristalliner Feststoff erhalten. Umkristallisation erfolgt aus Hexan.

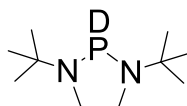
Synthese ausgehend von [3g]Cl: Reaktionsweg (b): 2 mmol **[3g]Cl** werden in 50 ml THF vorgelegt auf -78 °C gekühlt. Daraufhin werden 0,5 mmol LiAlH₄ zugegeben. 15 Minuten lang wird bei -78 °C gerührt, anschließend 15 Minuten lang bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung erfolgt wie in **Reaktionsweg (b)**.

Ausbeute: 640 mg, 78%, farblose Kristalle. ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 71.0 (d, ¹J_{P,H} = 141 Hz) ppm. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.18 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH₃), 1.22 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.3 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6 H, CH₃), 1.32 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6 H, CH₃), 3.32 (m, 4 H, NCH₂), 3.41 (m, 2 H, CH), 3.69 (sept, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2 H, CH), 6.98–7.22 (m, 6 H, *m/p*-C₆H₃), 7.04 (d, *J*_{P,H} = 141 Hz, 1 H, PH) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.1 (s, CH₃), 24.7 (d, *J*_{P,C} = 2 Hz, CH₃), 24.9 (s, CH₃), 25.6 (d, *J*_{P,C} = 1.3 Hz, CH₃), 28.6 (d, *J*_{P,C} = 1.5 Hz, CH₃), 29.0 (s, CH₃), 56.0 (d, ²*J*_{P,C} = 8.0 Hz, NCH₂), 124.0 (d, *J*_{P,C} = 1.5 Hz, C₆H₃), 124.3 (s, C₆H₃), 128.1 (s, C₆H₃), 139.2 (d, *J*_{P,C} = 14.7 Hz, C₆H₃), 148.9 (d, *J*_{P,C} = 2.9 Hz, C₆H₃), 150.7, (d, *J*_{P,C} = 2.8 Hz, C₆H₃) ppm.

Elementaranalyse: C₂₆H₃₉N₂P (410.58) berechnet: C: 76.06, H: 9.57, N: 6.82; gefunden: C: 75.89, H: 9.85, N: 6.79.

Schmelzpunkt: 138 °C.

1,3-Ditertbutyl-1,3,2-diazaphospholidin [5a]:

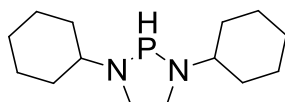


Synthese ausgehend von [3a]Cl: [3a]Cl (15 mg, 0.6 mmol) wird in 5 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Daraufhin werden 0,25 Äquivalente LiAlD₄ zugegeben. 5 Minuten lang wird bei -78 °C gerührt, anschließend weitere 5 Minuten

lang bei Raumtemperatur. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 5 ml Hexan aufgenommen und Feststoffe durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck ins Trockene eingeeengt und **[5a]** wird als spektroskopisch reines, fahlgelbes Öl erhalten und in THF-D₈ aufgenommen.

Ausbeute: 10 mg, 85%, farbloses Öl. ³¹P-NMR (THF-D₈): δ = 56.8 (t, ¹J_{PD} = 24.8 Hz) ppm. ¹H-NMR (THF-D₈): δ = 1.16 (d, 18H, ¹J_{PD} = 0.8 Hz, CH₃), 2.78 (m, 2H, NCH₂) 3.13 (m, 2H, NCH₂^{*}) ppm. ¹³C-NMR (THF-D₈): δ = 26.2 (d, ³J_{PC} = 10.2 Hz, CH₃), 46.9 (d, ²J_{PC} = 9.2 Hz, NCH₂), 50.4 (d, ²J_{PC} = 12.7 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

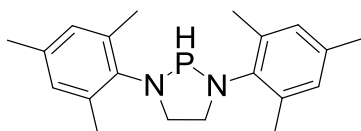
1,3-Dicyclohexyl-1,3,2-diazaphospholidin **[5c]**:



Synthese ausgehend von [3c]Cl: 2 mmol **[3c]Cl** werden in 50 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Daraufhin werden 0.5 mmol LiAlH₄ zugegeben. 15 Minuten lang wird bei -78 °C gerührt, anschließend 15 Minuten lang bei Raumtemperatur. Ein vollständiger Umsatz zu **[5g]** wird durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bestätigt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und Feststoffe durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck ins Trockene eingeeengt und **[5c]** wird als spektroskopisch reines, fahlgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 510 mg, 73%, gelbliches Öl. ³¹P-NMR-{¹H} (C₆D₆): δ = 69.8 (s). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 69.8 (d, ¹J_{PH} = 155 Hz). ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.60 (d, ¹J_{PH} = 155 Hz, PH, 1H), 3.0 (m, NCH₂, 2H), 2.66 (m, NCH₂^{*}, 2H), 2.48-2.62 (ovm, *i*-CH(C₆H₁₁), 2H), 1.88-1.98 (m, (C₆H₁₁), 4H), 1.6-1.7 (m, (C₆H₁₁), 6H), 1.28-1.4 (m, (C₆H₁₁), 4H), 1.0-1.25 (m, (C₆H₁₁), 6H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 57.9 (d, J_{PC} = 13.1 Hz, *i*-C(C₆H₁₁)), 51.0 (d, J_{PC} = 9.3 Hz, NCH₂), 32.7 (d, J_{PC} = 11.8 Hz, *o*-C(C₆H₁₁)), 31.9 (d, J_{PC} = 11.5 Hz, *o*-C(C₆H₁₁)), 24.6 (s, *p*-C(C₆H₁₁)), 24.4 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, *m*-C(C₆H₁₁)), 24.3 (d, J_{PC} = 1.3 Hz, *m*-CH(C₆H₁₁)).

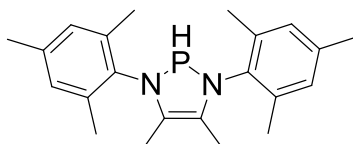
1,3-Dimesityl-1,3,2-diazaphospholidin [5f]:



Synthese: 2 mmol (720 mg) 2-Chloro-1,3-dicyclohexyl-1,3,2-diazaphospholidin [3f]Cl werden in 50 ml THF vorgelegt und bei -78 °C werden 0,25 Äquivalente LiAlH₄ zugegeben. 15 Minuten lang wird bei -78 °C gerührt, anschließend 15 Minuten lang bei Raumtemperatur. Vollständiger Umsatz zu [5f] wird durch ³¹P{¹H} NMR-Spektroskopie überprüft. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und Feststoffe durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck ins Trockene eingeeengt und [5f] wird als spektroskopisch reines, fahlgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 590 mg, 91%, fahlgelbes Öl. ³¹P-NMR-{¹H} (C₆D₆): δ = 60.1 (s) ppm. ³¹P - NMR (C₆D₆): δ = 60.1 (d, ¹J_{PH} = 142.5 Hz) ppm. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.79 (d, J_{PH} = 144 Hz, 1H), 6.76 (s(br), m-CH(Mes), 2H), 7.14 (s(br), m-CH(Mes), 2H), 3.17 (m, NCH₂, 2H), 3.27 (m, NCH₂^{*}, 2H), 2.3 (s, o-CH₃(Mes), 6H), 2.25 (s, o-CH₃(Mes), 6H), 2.12 (s(br), p-CH₃(Mes), 6H) ppm.

1,3-dimesityl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphospholen [5'f]:



Synthese: 2 mmol (770 mg) 2-Chloro-1,3-dicyclohexyl-1,3,2-diazaphospholidin [3'f]Cl werden in 50 ml THF vorgelegt und bei -78 °C werden 0.5 mmol LiAlH₄ zugegeben. 15 Minuten lang wird bei -78 °C gerührt, anschließend 15 Minuten lang bei Raumtemperatur. Vollständiger Umsatz zu [5'f] wird durch ³¹P{¹H} NMR-Spektroskopie überprüft. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und Feststoffe durch Filtration

abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck ins Trockene eingeeengt und **[5'f]** wird als fahlgelber kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 599 mg, 86%, fahlgelbe Kristalle. **$^{31}\text{P-NMR}$** -**{ ^1H }** (C_6D_6): $\delta = 67.6$ (s) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (C_6D_6): $\delta = 67.6$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 133$ Hz) ppm. **$^1\text{H-NMR}$** (C_6D_6): $\delta = 1.62$ (s, 6H, NCCH_3), 2.15 (s, 6H, o- CH_3), 2.29 (s, 6H, o- CH_3^*), 2.34 (s, 6H, p- CH_3), 6.77 (d, $^5J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, m-CH-Mes), 7.52 (d, $^1J_{\text{PH}} = 133$ Hz, PH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (C_6D_6): $\delta = 11.2$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.25$ Hz, NCCH_3), 18.5 (d, $^6J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, p- CH_3 -Ph), 19.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.75$ Hz, o- CH_3 -Mes), 20.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, o- CH_3^* -Mes), 122.7 ($^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, NCCH_3), 129.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, m-CH-Mes), 129.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, m- CH^* -Mes), 135.7 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, p-C-Mes), 136.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz, i-C-Mes), 138.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, o-C-Mes), 139.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, o- C^* -Mes) ppm.

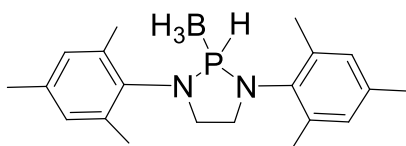
Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ (352.45) berechnet: C: 74.97, H: 8.29, N: 7.95; gefunden: C: 73.49, H: 8.17, N: 7.33.

Schmelzpunkt: 119.5 °C.

Generelle Synthesevorschrift zur Herstellung von 1,3-diaryl-1,3,2-diazaphospholidin-Boranen [6BH₃]

Synthese: [3]Cl (1 mmol) wird in 50 ml THF vorgelegt und NaBH₄ (1 mmol) wird hinzugegeben. Der Ansatz wird 48 h lang gerührt (**5f** bei 50 °C). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gewonnene Rückstand daraufhin mit warmem (50-60 °C) Hexan extrahiert. Nach Umkristallisation aus Hexan wird [6BH₃] als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

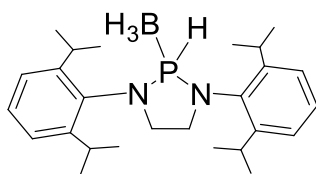
1,3-Dimesityl-1,3,2-diazaphospholidin-Boran [6fBH₃]:



Ausbeute: 310 mg, 91%. ³¹P-NMR-{¹H} (C₆D₆): δ = 75.2 (m, ¹J_{PB} = 63 Hz) ppm. ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 75.2 (m, ¹J_{PB} = 63 Hz, ¹J_{PH} = 355.5 Hz) ppm. ¹¹B-NMR-{¹H} (C₆D₆): δ = -39.7 (d, ¹J_{PB} = 63 Hz) ppm. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.38 (d(br), ¹J_{PH} = 355.5 Hz), 6.77 (s(br), 2H, m-CH(C₆H₂)), 6.71 (s(br), 2H, m-CH(C₆H₂)), 3.05-3.17 (m, 2H, NCH₂), 2.95-3.05 (m, 2H, NCH₂*), 2.47 (s, 6H, CH₃(C₆H₂)), 2.11 (s, 6H, CH₃(C₆H₂)), 2.08 (s, 6H, CH₃(C₆H₂)), 1.13 (m, 3H, BH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 18.58 (s(br), CH₃(C₆H₂)), 18.83 (d, J_{PC} = 0.7 Hz, CH₃(C₆H₂)), 20.75 (s(br), CH₃(C₆H₂)), 49.43 (d, ²J_{PC} = 0.7 Hz, NCH₂), 129.47 (d, J_{PC} = 1,3 Hz, m-CH(C₆H₂)), 130.04 (d, J_{PC} = 0.5 Hz, m-CH(C₆H₂)), 135.07 (d, J_{PC} = 7.0 Hz), 136.94 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, CH(C₆H₂)), 137.73 (d, J_{PC} = 1.7 Hz, CH(C₆H₂)), 138.94 (d, J_{PC} = 2.76 Hz, CH(C₆H₂)) ppm.

Schmelzpunkt: 154.5 °C.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-Boran ([6gBH₃]):

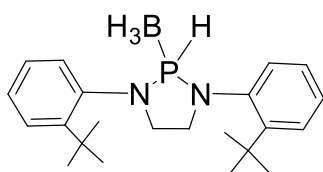


Ausbeute: 420 mg, 93 %. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 81.7 (br. m, ¹J_{PB} = 70 Hz) ppm. ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 81.7 (br. m, ¹J_{PB} = 70 Hz, ¹J_{P,H} = 355 Hz) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -40.2 (br d, ¹J_{PB} = 70 Hz) ppm. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.45 (br. d, ¹J_{PH} = 355 Hz, PH), 7.10-7.17 (m, 4 H, m-CH), 6.96-7.06 (m, 2H, p-CH), 3.73 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, CH), 3.12-3.38 (m, 6H ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH), 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.0 (s, CH₃), 24.4 (s, CH₃), 25.0 (s, CH₃), 25.7 (s, CH₃), 28.5 (s, CH), 29.3 (s, CH), 52.1 (s, NCH₂), 124.1 (d, J_{PC} = 1.3 Hz, C₆H₃), 124.8 (d, J_{PC} = 0.5 Hz, C₆H₃), 128.6 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, C₆H₃), 135.0 (d, J_{PC} = 6.8 Hz, C₆H₃), 149.2 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, C₆H₃), 149.8 (d, J_{PC} = 2.7 Hz, C₆H₃) ppm. **IR (KBr):** ν̄ = 2429, 2373, 2346 (BH₃), 2255 (PH) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₆H₄₃BN₂P (425.42) berechnet: C: 73.58, H: 9.97, N: 6.60; gefunden: C: 71.21, H: 9.80, N: 6.27.

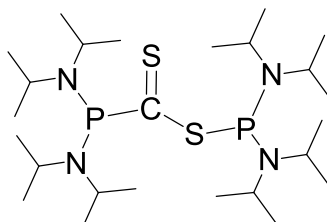
Schmelzpunkt: 163.5 °C.

1,3-Bis(2-tertbutylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-Boran [6hBH₃]:



Ausbeute: 360 mg, 85%, farbloses Öl. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 81.67 (m, ¹J_{PB} = 72 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 81.67 (m, ¹J_{PH} = 368 Hz, ¹J_{PB} = 72 Hz) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR(CDCl₃): δ = -41.3 (br d, ¹J_{PB} = 72 Hz) ppm. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0-0.8 (mbr, 3H, BH₃), 1.48 (s br, 9H, tBu), 1.54 (s br, 9H, tBu*), 3.5 (m, 2H, NCH₂), 3.79 (m, 2H, NCH₂*), 7.05 (d, 1H, ¹J_{PH} = 368 Hz, PH), 7.25-7.33 (m, 6H, C₆H₄), 7.40-7.55 (m, 2H C₆H₄) ppm.

4,7-bis(diisopropylamino)-3,8-diisopropyl-2,9-dimethyl-5-thia-3,8-diaza-4,7-diphosphadecane-6-thion [ZCS₂]



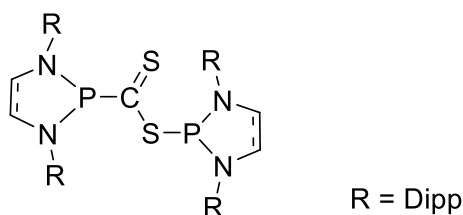
Synthese: 5 mmol Octaisopropyldiphosphan-1,1,2,2-tetraamin werden bei 50 °C mit 3 mmol CS₂ in 50 ml THF erhitzt. Die Lösung verfärbt sich violett. Nach 6 h langem Rühren bei 50 °C wird unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und **[4azbCS₂]** fällt als violetter, grobkristalliner Feststoff an, der aus THF bei Raumtemperatur umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2.073 g, 77%, violette Kristalle. ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 105.3 (d, ³J_{PP} = 15.5 Hz), 78.8 (d, ³J_{PP} = 15.5 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = 104.3 (d, ³J_{PP} = 15 Hz), 78.1 (d, ³J_{PP} = 15 Hz) ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.44-3.7 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 1.1-1.3 (m, 48H, CH₃) ppm.

Elementaranalyse: C₂₅H₅₆N₄P₂S₂ (538.34) berechnet: C: 55.73; H: 10.48; N: 10.40; gefunden: C: 53.57 H: 10.57, N: 9.69.

Schmelzpunkt: 115 °C

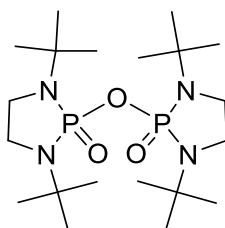
weitere Umsetzungen von [4,4'] als NMR-Röhrchenversuch:



Reaktanten	Reaktionsbedingungen	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR
[4g] + CS ₂	50 °C; THF; 1 h	134.0 (d, $^3J_{\text{PP}} = 7$ Hz), 79.0 (d, $^3J_{\text{PP}} = 7$ Hz)
[4'g] + CS ₂	50 °C; THF; 1 h	136.9 (d, $^3J_{\text{PP}} = 6.5$ Hz), 95.1 (d, $^3J_{\text{PP}} = 6.5$ Hz)

Tabelle 13: Chemische Verschiebungen der Produkte und Reaktionsbedingungen der Umsetzung von [4,4'g] mit CS₂

2,2'-Oxy-bis-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-2,2'-dioxid [4aO₃]



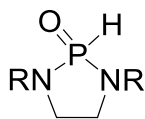
Synthese: [4a] (0.5 g, 1.25 mmol) werden in nicht entgastem, getrockenem THF (50 ml) bei 50 °C 48 h lang erhitzt. Unter vermindertem Druck wird die Lösung auf 20 ml eingeeengt. Nach 72 h kristallisiert [4aO₃] in orangeroten Blöcken und kann durch Filtration von verbliebenem Lösungsmittel abgetrennt werden.

Ausbeute: 290 mg, 52%, orange-rötliche Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = 5.5$ (s) ppm. $^{31}\text{PNMR}$ (CDCl₃): $\delta = 5.5$ (s) ppm. ^1H NMR (CDCl₃): $\delta = 2.6$ -2.9 (m, 8H, NCH₂), 1.41 (s(br), 18H, (CH₃)₃), 1.42 (s(br), 18H, (CH₃)₃) ppm.

Elementaranalyse C₂₀H₄₄N₄P₂O₃ (450.29) berechnet: C: 53.32 H: 9.84 N: 12.44; gefunden: C: 53.32 H: 9.821 N: 12.02.

Schmelzpunkt: 203 °C.

Übersichtstabelle der ^{31}P -NMR-Verschiebungen für **2-Oxo-1,3-Bis(alkyl/aryl)-1,3,2-diazaphospholidin [3]OH**:



R = Alkyl; Aryl

R = Alkyl	^{31}P -NMR [ppm]; $^1J_{\text{PH}}$ [Hz]	R = Aryl	^{31}P -NMR [ppm]; $^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
[a] <i>t</i> Bu	8.9 (d, $^1J_{\text{PH}} = 602$ Hz) ⁱ	[d] Dmp	0.8 (d, $^1J_{\text{PH}} = 618$ Hz) ⁱ
[b] <i>i</i> Pr	9.9 (d, $^1J_{\text{PH}} = 597$ Hz) ⁱ	[e] <i>o</i> -Tol	6.1 (d, $^1J_{\text{PH}} = 616$ Hz) ^{vi}
[c] Cy	12.6 (d, $^1J_{\text{PH}} = 645$ Hz) ^{vi}	[f] Mes	1.0 (d, $^1J_{\text{PH}} = 616$ Hz) ⁱ
		[g] Dipp	5.7 (d, $^1J_{\text{PH}} = 617$ Hz) ⁱ
		[h] <i>o</i> - <i>t</i> BuPh	18.2 (d, $^1J_{\text{PH}} = 621$ Hz) ⁱ
		[i] Ph	5.41 (d, $^1J_{\text{PH}} = 591$ Hz) ⁱ

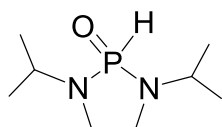
Tabelle 14: ^{31}P -NMR Verschiebungen für 2-Oxo-1,3-Bis(alkyl/aryl)-1,3,2-diazaphospholidine **[3]OH**; Lösungsmittel: **i** = CDCl_3 ; **ii** = THF; **iii** = Et_2O , **iv** = Toluol; **v** = Hexan; **vi** = C_6D_6 .

Generelle Synthesevorschrift zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-(diaryl/alkyl)-1,3,2-diazaphospholidinen **[3]OH**

In 20 ml THF werden 10 mmol **[3]Cl** (**[b]** 1 mmol) gelöst und 15 mmol NEt_3 (**[b]** 1.5 mmol) werden hinzugegeben. Anschließend werden bei -78 °C 10 mmol H_2O (**[b]** 1 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird 15 Minuten lang bei -78 °C gerührt. Daraufhin wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h lang gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels THF wird ein weißer Feststoff erhalten. Durch Lösen in Ether lässt sich das Produkt **[3]OH** vom in Ether unlöslichen NEt_3HCl mittels Filtration trennen und fällt als weißer Feststoff an. Umkristallisation erfolgt aus Ether. Analytik von **[3d,g,f,i]OH** in früheren Arbeiten einsehbar.²⁵⁸

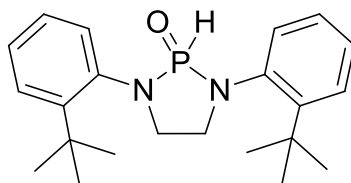
²⁵⁸ O. Puntigam: Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, **2010**

2-Oxo-1,3-Bis(isopropyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3b]OH



Ausbeute: 180 mg, 95%, leicht gelbliches Öl. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.9$ (s) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.48$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 597$ Hz, PH), 3.4 (ds, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, CH, 2H), 2.77 (m, NCH₂, 2H), 2.45 (m, NCH₂*, 2H), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH₃), 1.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH₃) ppm.

2-Oxo-1,3-Bis(2-tertbutylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3h]OH



Ausbeute: 320 mg, 86%, farbloses Öl. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 18.2$ (dm, $^1J_{\text{PH}} = 621$ Hz, PH) ppm. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s(br), 12H, CH₃), 1.57 (s br, 6H, CH₃), 4.94 (m, NCH₂), 5.39 (m, NCH₂*), 7.25-7.31 (ovm, 4H, C₆H₄), 7.42-7.47 (ovm, 4H, C₆H₄), 7.75 (d, $^1J_{\text{PH}} = 621$ Hz, 1H, PH) ppm.

Anhang

Inhaltsverzeichnis des Anhangs:

Abbildung 7: Ergänzende Informationen	S. 163
Abbildung 9: Ergänzende Informationen	S. 164
Daten zur kristallographischen Untersuchung	S. 166
The Cambridge Crystallographic Data Centre-Einträge	S. 186
Literaturverzeichnis	S. 187
Lebenslauf	S. 199

zu Abbildung 7: Ergänzende Informationen:

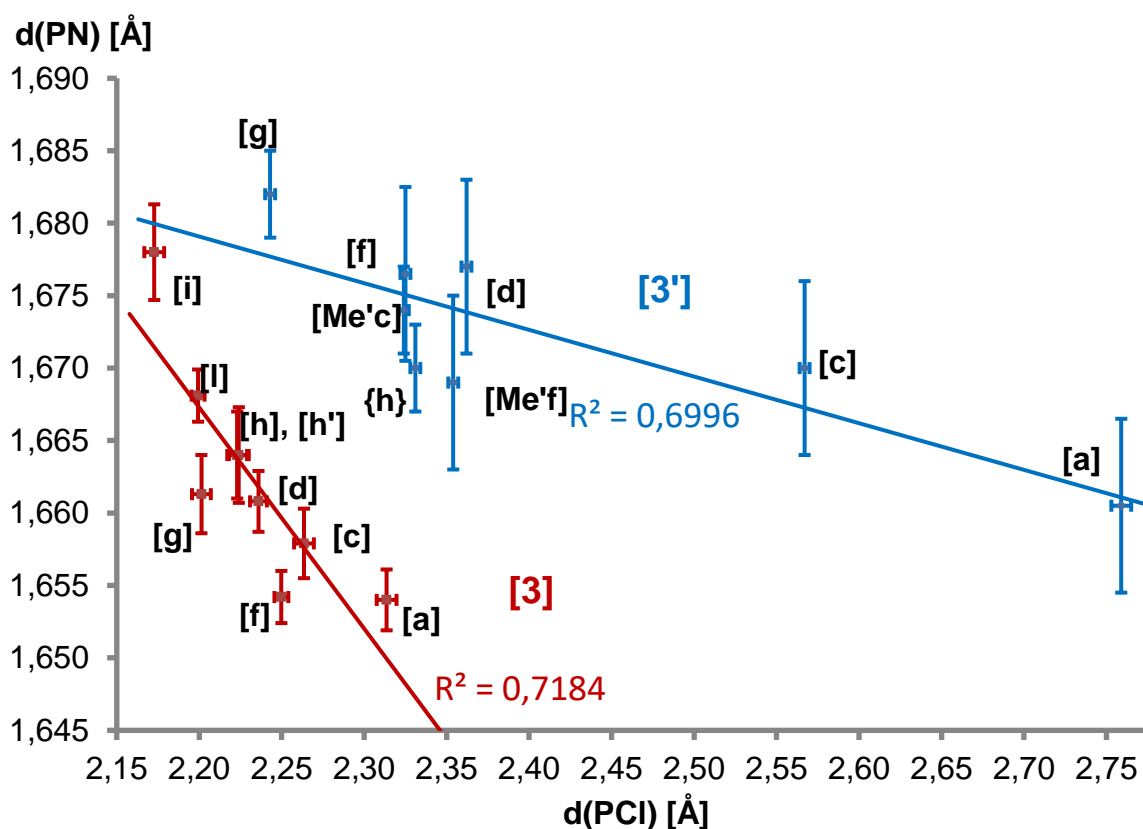


Abbildung: Auftragung von PCI-Abständen gegen mittlere PN-Abstände in 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholidinen (**[3]CI**, ■) und 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholenen (**[3']**, □). Fehlerbalken entsprechen Bereichen von $\pm 3\sigma$; gestrichelte Linien stellen die Resultate linearer Regressionsanalysen dar. Ergänzende Informationen im Anhang. Daten von **[3a]CI**¹⁷, **[3i]CI**,¹⁸ **[3'a-l]CI**²⁵⁹

[a] 2-Chloro1,3,2-diazaphospholidine:

N-Substituent	Bezeichnung	PCI in [Å]	ØPN in [Å]	$\pm 3\sigma_{\text{PCI}}$ in [Å]	$\pm 3\sigma_{\text{ØPN}}$ in [Å]
Mes	[3f]CI	2.250	1.654	0.0018	0.0042
Dmp	[3d]CI	2.236	1.661	0.0021	0.0051
Ph	[3i]CI	2.173	1.678	0.0033	0.006
Dipp	[3g]CI	2.201	1.661	0.0027	0.0057
<i>t</i> Bu	[3a]CI	2.314	1.654	0.0021	0.006
p-Anisyl	[3l]CI	2.199	1.668	0.0018	0.0039
Cy	[3c]CI	2.264	1.658	0.0024	0.006
<i>o-t</i> buPh	[3h]CI	2.224	1.664	0.0033	0.006
<i>o-t</i> buPh'	[3h']CI	2.223	1.664	0.003	0.006

²⁵⁹ S. Burck, D. Gudat, K. Nattinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5112-5119

[b] 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene:

N-Substituent	Bezeichnung	PCI in [Å]	ØPN in [Å]	±3σ _{PCI} in [Å]	±3σ _{ØPN} in [Å]
Dipp	[3'g]Cl	2.243	1.682	0.003	0.003
Mes	[3'f]Cl	2.324	1.674	0.003	0.003
o-tbuPh	[3'h]Cl	2.331	1.670	0.003	0.003
Mes R _c :Me	[3Me'f]Cl	2.354	1.669	0.003	0.006
Dmp	[3'd]Cl	2.362	1.677	0.003	0.006
tBu	[3'a]Cl	2.759	1.661	0.006	0.006
Cy	[3'c]Cl	2.567	1.670	0.003	0.006
Cy R _c :Me	[3Me'c]Cl	2.325	1.677	0.003	0.006

Tabellen [a,b]: Auflistung der Bindungslängen von [3,3',3Me]Cl mit (±3σ_{PCI/PN}) in [Å]

zu Abbildung 9: Ergänzende Informationen:

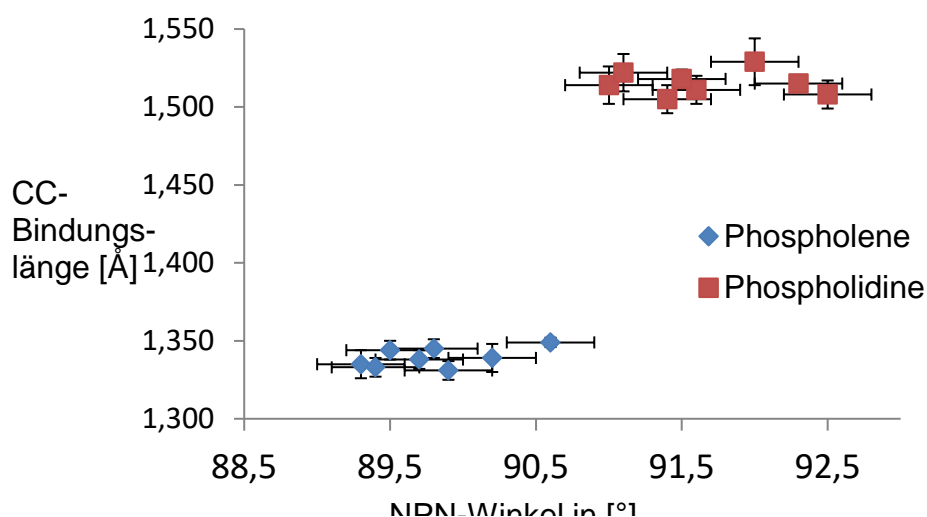


Abbildung: Auftragung der CC-Bindungslängen[Å] gegen die NPN-Winkel [°] von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen [3']Cl und 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholidinen [3]Cl

[c] 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine [3]Cl:

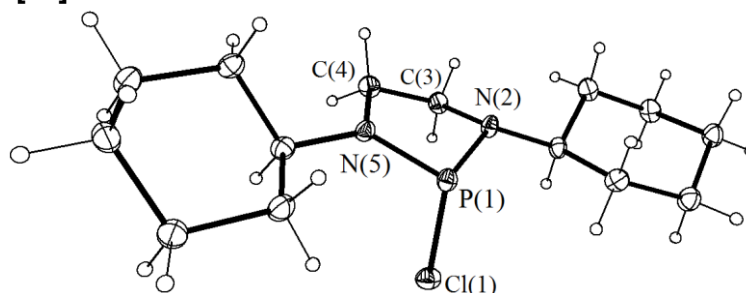
N-Substituent	Bezeichnung	Winkel <NPN in [°]	Torsion <NPN/PCI in [°]
Mes	[3f]Cl	92.0(1)	103.2(1)
Dmp	[3d]Cl	91.4(1)	103.3(1)
Dipp	[3g]Cl	91.6(1)	104.5(1)
tbu	[3a]Cl	92.5(1)	102.2(1)
Cy	[3c]Cl	92.3(1)	101.9(1)
Ph	[3i]Cl	91.0(1)	102.2(1)
p-Aniysl	[3l]Cl	91.5(1)	101.9(1)
o-tbuPh	[3h]Cl	91.1(1)	104.3(1)

[d] 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene [3']Cl:

N-Substituent	Bezeichnung	Winkel <NPN in [°]	Torsion <NPN/PCI in [°]
Mes	[3'f]Cl	89.7(1)	102.3(1)
Dmp	[3'd]Cl	89.3(1)	104.3(1)
Dipp	[3'g]Cl	89.4(1)	103.2(1)
Mes	Rc:Me [3Me'f]Cl	89.9(1)	103.7(1)
Dipp	Rc:Me [3Me'g]Cl	89.8(1)	102.9(1)
o-tBuPh	Rc:Me [3Me'h]Cl	89.5(1)	101.1(1)
Tbu	[3'a]Cl	90.6(1)	98.3(1)
Cy	[3'c]Cl	90.2(1)	101.1(1)

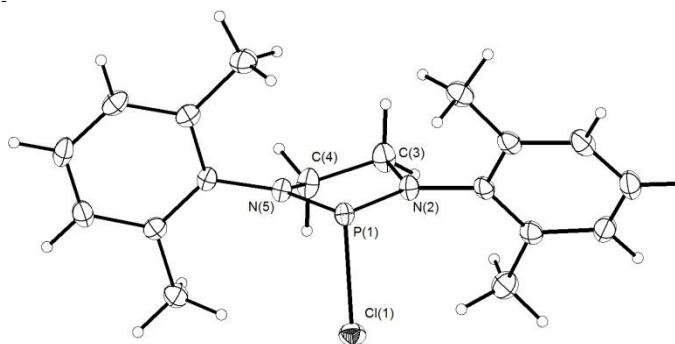
Tabellen [c,d]: Auflistung der verschiedenen Bindungswinkel von **[3,3',3Me]Cl** in [°]

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Chlor-1,3-(cyclohexyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3c]Cl**:



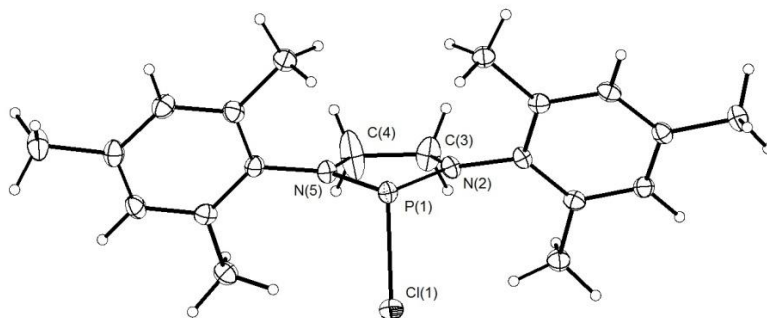
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ P ₁ Cl ₁	
Formula weight	288.79 g mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.4619(6) Å <i>b</i> = 8.9688(10) Å <i>c</i> = 13.1739(14) Å	α = 81.085(4)° β = 78.520(4)° γ = 82.384(5)°
Volume	735.10(13) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.305 Mg m ³	
Absorption coefficient	0.355 mm ⁻¹	
F (000)	312	
Crystal size	0.26 x 0.07 x 0.03mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection	2.98 to 25.20°	
Limiting indices	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Reflections collected / unique	8774 / 2617 [R(int) = 0.0536]	
Completeness to theta = 25.20	98.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2617 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.011	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0634	
R indices (all data)	R1 = 0.0810, wR2 = 0.0720	
Largest diff. Peak and hole	0.262 and -0.245 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Chlor-1,3-(2,6-dimethyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3d]Cl⁻**



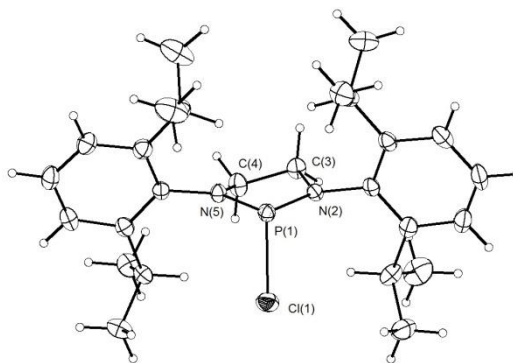
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₂ ClN ₂ P	
Formula weight	332.80	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoklin, <i>P</i> 21/ <i>c</i>	
Unit cell dimensions	7.8508(6) Å	90°
	14.0476(12) Å	95.455(5)°
	15.4074(14) Å	90°
Volume	1691.5(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.307 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.319 mm ⁻¹	
F (000)	704	
Crystal size	0.45 x 0.20 x 0.15 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection	2.98 to 27.48	
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected / unique	17097 / 3871 [R(int) = 0.0498]	
Completeness to theta = 25.20	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3871 / 0 / 203	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0838	
R indices (all data)	R1 = 0.0763, wR2 = 0.0950	
Largest diff. Peak and hole	0.339 and -0.334 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Chlor-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidin [3f]Cl**:



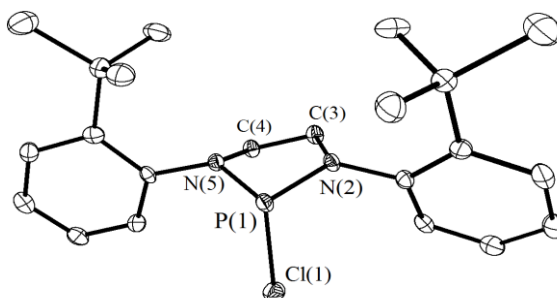
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₂ P	
Formula weight	360.85	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 7.5274(5) Å b = 28.8980(15) Å c = 8.6350(5) Å	alpha = 90° beta = 96.151(5)° gamma = 90°
Volume	1867.53(19) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.283 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.294 mm ⁻¹	
F (000)	768	
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.10 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection	3.07 to 27.47	
Limiting indices	-9<=h<=9, -37<=k<=28, -10<=l<=11	
Reflections collected / unique	14631 / 4268 [R(int) = 0.0369]	
Completeness to theta = 25.20	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4268 / 3 / 220	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0842	
R indices (all data)	R1 = 0.0570, wR2 = 0.0905	
Largest diff. Peak and hole	0.319 and -0.309 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Chlor-1,3-diisopropylphenyl-1,3,2-diazaphospholidin [3g]Cl**:



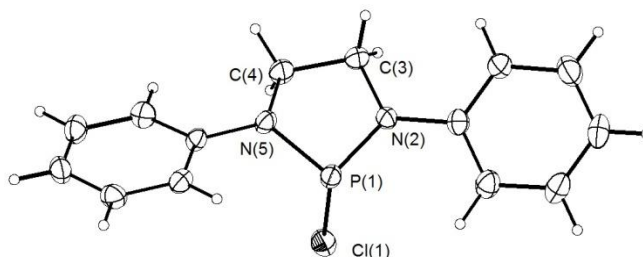
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₈ ClN ₂ P	
Formula weight	445.00	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 12.009(2) Å	alpha = 90 °
	b = 16.629(1) Å	beta = 97.59(2) °
	c = 12.762(2) Å	gamma = 90 °
Volume	2526.2(6) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.170 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.230 mm ⁻¹	
F (000)	960	
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.10 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection	2.93 to 27.48 deg.	
Limiting indices	-12<=h<=15, -21<=k<=21, -16<=l<=15	
Reflections collected / unique	30114 / 5766 [R(int) = 0.0624]	
Completeness to theta = 25.20	99.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5766 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1233	
R indices (all data)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1367	
Largest diff. Peak and hole	0.513 and -0.392 eÅ ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Chlor-1,3-(2-tertbutyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3h]Cl**:



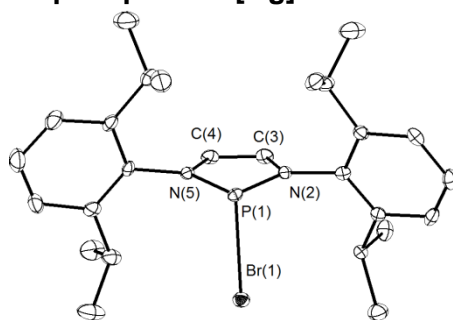
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ ClN ₂ P x 0.5C ₄ H ₈ O	
Formula weight	849.90	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	
Unit cell dimensions	22.3419(15) Å	90 °
	11.3419(8) Å	97.388(3) °
	36.734(2) Å	90 °
Volume	9231.2(11) Å ³	
Z, Calculated density	16, 1,223 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.250	
F (000)	3648	
Crystal size	0.25 x 0.17 x 0.12 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection		
Limiting indices		
Reflections collected / unique	56359 / 8193 [Rint = 0.044]	
Completeness to theta = 25.20		
Absorption correction	Semi-empirisch	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8193 / 0 / 514	
Goodness-of-fit on F ²		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.049 wR2 = 0.093	
R indices (all data)		
Largest diff. Peak and hole	0.826 and -0.604 eÅ ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Chlor-1,3-(2-diphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3i]Cl**:



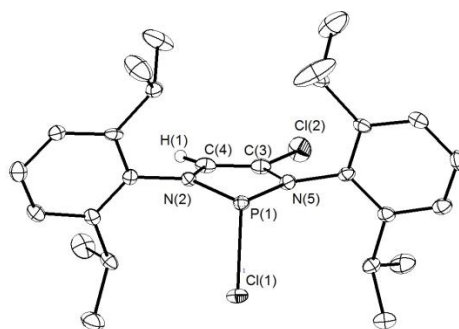
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₄ ClN ₂ P	
Formula weight	276.69	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 6.214(1) Å b = 15.571(3) Å c = 13.604(2) Å	alpha = 90 ° beta = 96.45(2) ° gamma = 90 °
Volume	1308.0(4) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.405 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.397 mm ⁻¹	
F (000)	576	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection	3.01 to 27.48	
Limiting indices	-8<=h<=8, -20<=k<=20, -3<=l<=17	
Reflections collected / unique non-merohedral twin	2993 / 2993 [R(int) = 0.0000] BASF 0.098(2)	
Completeness to theta = 27.48	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2993 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.0996	
R indices (all data)	R1 = 0.0940, wR2 = 0.1171	
Largest diff. Peak and hole	0.333 and -0.323 eÅ ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2-Bromo-1,3,2-1,3- (2,6-Diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [3'g]Br:**



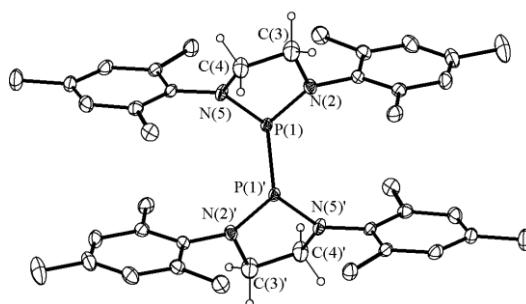
Empirical formula	$C_{26}H_{36}BrN_2P$	
Formula weight	487.45	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorombic, $P21212$	
Unit cell dimensions	$a = 8.2051(4)$ Å $b = 13.6053(8)$ Å $c = 22.8176(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2547.2(3)$ Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.271 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.691 mm ⁻¹	
F (000)	1024	
Crystal size	0.45 x 0.19 x 0.16 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD	
Theta range for data collection	1.74 to 28.28 deg.	
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 7$, $-18 \leq k \leq 18$, $-30 \leq l \leq 29$	
Reflections collected / unique	22458 / 6256 [R(int) = 0.0614]	
Completeness to theta = 28.28	99.5 %	
Absorption correction	numerical	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6256 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F^2	0.955	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0547	
R indices (all data)	R1 = 0.0617, wR2 = 0.0594	
Largest diff. Peak and hole	0.497 and -0.315 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von: **2,4-dichloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphospholen [3Cl'g]Cl**:



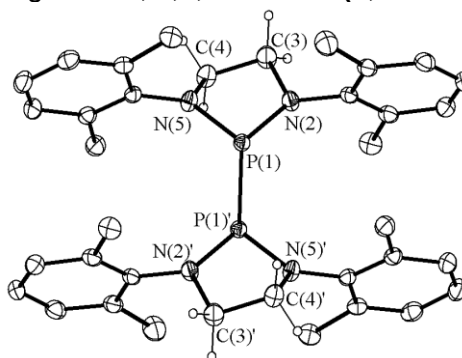
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₅ Cl ₂ N ₂ P	
Formula weight	477.43	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.9416(10) Å	alpha = 90 °
	b = 22.049(2) Å	beta = 99.957(3) °
	c = 24.141(3) Å	gamma = 90 °
Volume	5211.9(9) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.217 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.326 mm ⁻¹	
F (000)	2032	
Crystal size	0.21 x 0.20 x 0.17 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	1.71 to 25.04 deg.	
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 25, -28 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	32659 / 9153 [R(int) = 0.0745]	
Completeness to theta = 25.04	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9153 / 0 / 575	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1046	
R indices (all data)	R1 = 0.1123, wR2 = 0.1159	
Largest diff. Peak and hole	0.673 and -0.551 eÅ ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von: **1,1',3,3'-tetramesityl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4f]**:



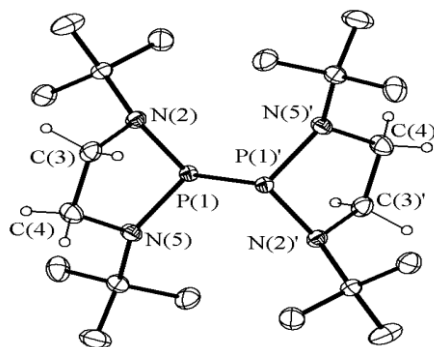
Empirical formula	$C_{40}H_{52}N_4P_2$
Formula weight	650.80
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.7004(6) Å alpha = 84.143(7) ° b = 10.4245(8) Å beta = 71.880(7) ° c = 11.0585(9) Å gamma = 68.867(7) °
Volume	889.07(12) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.216 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.156 mm ⁻¹
F (000)	350
Crystal size	0.50 x 0.45 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.
Theta range for data collection	3.76 to 27.47 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	8874 / 4047 [R(int) = 0.0197]
Completeness to theta = 27.47	99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4047 / 0 / 214
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0961
R indices (all data)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1011
Largest diff. Peak and hole	0.529 and -0.286 e Å ⁻³

Daten der kristallographischen Untersuchung von: **1,1',3,3'-tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4d]**:



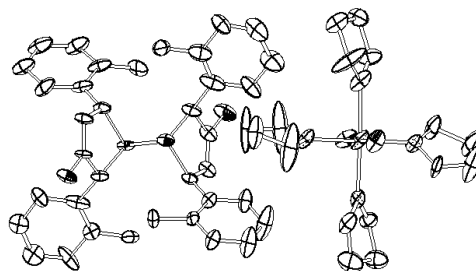
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ P ₂	
Formula weight	594.69	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 12.272(1) Å	alpha = 90 °
	b = 7.213(1) Å	beta = 91.79(1) °
	c = 17.643(2) Å	gamma = 90 °
Volume	1561.0(3) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.265 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.172 mm ⁻¹	
F (000)	636	
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	3.28 to 27.48 deg	
Limiting indices	-15<=h<=15, -8<=k<=9, -22<=l<=14	
Reflections collected / unique	8741 / 3521 [R(int) = 0.0259]	
Completeness to theta = 25.0	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3521 / 0 / 194	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0948	
R indices (all data)	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1020	
Largest diff. Peak and hole	0.701 and -0.307 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4a]**:



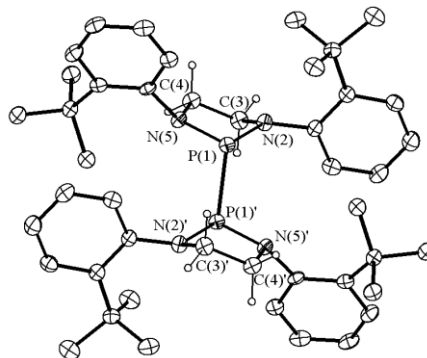
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₄ N ₄ P ₂	
Formula weight	402.53	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.2158(6) Å b = 9.9562(9) Å c = 10.3690(8) Å	alpha = 104.970(4) ° beta = 107.243(4) ° gamma = 94.332(5) °
Volume	583.95(9) Å ³	
Z, Calculated density	1, 1.145 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.198 mm ⁻¹	
F (000)	222	
Crystal size	0.31 x 0.30 x 0.14 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	3.44 to 28.28 deg.	
Limiting indices	8<=h<=8, -13<=k<=13, -13<=l<=13	
Reflections collected / unique	9622 / 2879 [R(int) = 0.0346]	
Completeness to theta = 28.28	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2879 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0823	
R indices (all data)	R1 = 0.0580, wR2 = 0.0889	
Largest diff. Peak and hole	0.502 and -0.246 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **4,4'-dichloro-1,1',3,3'-tetrao-tolyl-1,1',3,3'-tetrahydro-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholen) [4Cl'e] * MgCl₂THF₄**



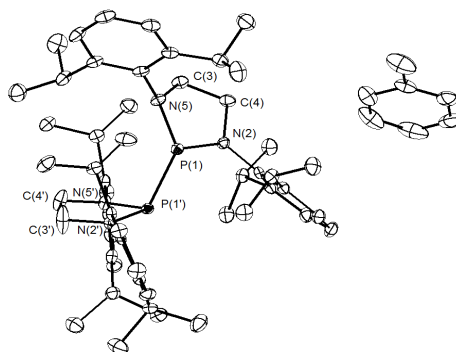
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₁ Cl ₄ MgN ₂ O ₂ P	
Formula weight	576.61	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a=12.0950(16) Å	α=89.963(6)°
	b=18.1428(26) Å	β=81.851(6)°
	c=22.5144(31) Å	γ=84.297(6)°
Volume	4865.95(117) Å ³	
Z, Calculated density		
Absorption coefficient		
F (000)		
Crystal size	0.148mm x 0.173mm x 0.20mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection		
Limiting indices		
Reflections collected / unique		
Completeness to theta = 28.28		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		
Goodness-of-fit on F ²		
Final R indices [I>2σ(I)]		
R indices (all data)		
Largest diff. Peak and hole		

Daten der kristallographischen Untersuchung von **1,1',3,3'-tetra-2-tert-butylphenyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4h]**:



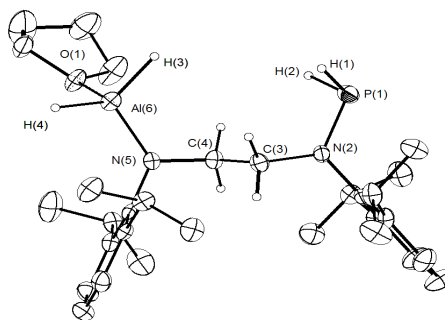
Empirical formula	C ₄₄ H ₆₀ N ₄ P ₂	
Formula weight	706.90	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.019(5) Å	alpha = 90 °
	b = 7.0404(15) Å	beta = 122.750(5) °
	c = 22.511(4) Å	gamma = 90 °
Volume	3868.0(13) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.214 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.149 mm ⁻¹	
F (000)	1528	
Crystal size	0.21 x 0.12 x 0.08 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	3.01 to 28.28 deg.	
Limiting indices	-31 ≤ h ≤ 38, -9 ≤ k ≤ 9, -30 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	15184 / 4755 [R(int) = 0.1102]	
Completeness to theta = 28.28	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4755 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	0.937	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0615, wR2 = 0.1154	
R indices (all data)	R1 = 0.1528, wR2 = 0.1484	
Largest diff. Peak and hole	0.335 and -0.351 eÅ ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **1,1',3,3'-tetra-diisopropylphenyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4g]**:



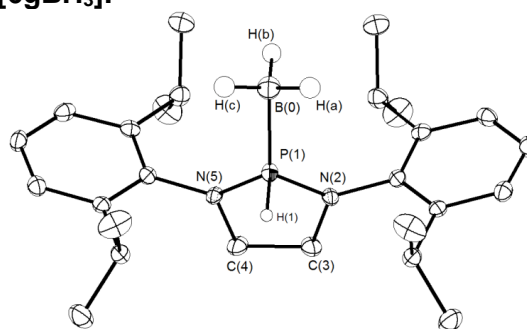
Empirical formula	C ₅₉ H ₈₄ N ₄ P ₂	
Formula weight	911.24	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 19.6981(18) Å	alpha = 90 °
	b = 13.1623(10) Å	beta = 98.231(3)°
	c = 20.8894(19) Å	gamma = 90 °
Volume	5360.3(8) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.129 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.122 mm ⁻¹	
F (000)	1984	
Crystal size	0.36 x 0.25 x 0.17 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	2.99 to 27.48 deg.	
Limiting indices	-25<=h<=23, -17<=k<=16, -27<=l<=27	
Reflections collected / unique	48428 / 12263 [R(int) = 0.0685]	
Completeness to theta = 27.48	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12263 / 0 / 587	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1066	
R indices (all data)	R1 = 0.0950, wR2 = 0.1231	
Largest diff. Peak and hole	0.448 and -0.333 e. Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **((2,6-Diisopropylphenyl){2-[(2,6-diisopropylphenyl)(phosphanyl)amino] ethyl}amino)aluminum Dihydride [7g]:**



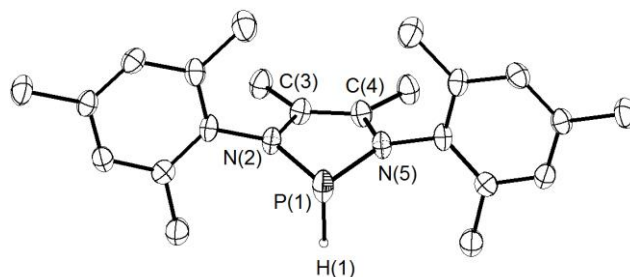
Empirical formula	C ₃₀ H ₅₀ AlN ₂ OP	
Formula weight	512.67	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.4877(14) Å	alpha = 90 °
	b = 16.524(2) Å	beta = 97.247(5) °
	c = 16.392(2) Å	gamma = 90 °
Volume	3086.8(7) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.103 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.141 mm ⁻¹	
F (000)	1120	
Crystal size	0.25 x 0.21 x 0.13 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	3.05 to 26.35 deg.	
Limiting indices	-14<=h<=12, -16<=k<=20, -20<=l<=20	
Reflections collected / unique	23075 / 6279 [R(int) = 0.0923]	
Completeness to theta = 26.35	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6279 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1084	
R indices (all data)	R1 = 0.1444, wR2 = 0.1343	
Largest diff. Peak and hole	0.734 and -0.357 e. Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2H-1,3-diisopropylphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-Borane [6gBH₃]**:



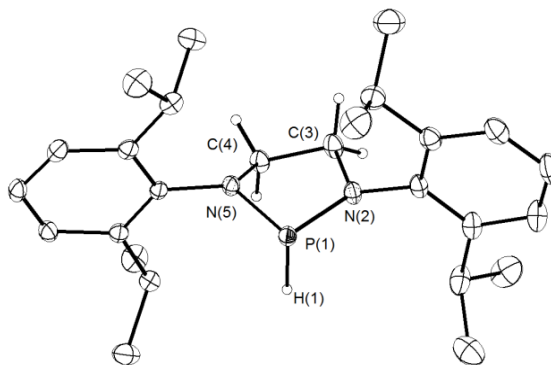
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₂ BN ₂ P
Formula weight	424.40
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma
Unit cell dimensions	a = 11.9870(13) Å alpha = 90 ° b = 20.809(2) Å beta = 90 ° c = 10.5990(9) Å gamma = 90 °
Volume	2643.7(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.066 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.118 mm ⁻¹
F (000)	928
Crystal size	0.46 x 0.22 x 0.19 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.
Theta range for data collection	1.96 to 26.38 deg.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 26, -8 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	17895 / 2775 [R(int) = 0.0795]
Completeness to theta = 26.35	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2775 / 0 / 149
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0905
R indices (all data)	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1067
Largest diff. Peak and hole	0.223 and -0.265 e Å ⁻³

Daten der kristallographischen Untersuchung von **1,3-dimesityl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphospholen [5'f]**:



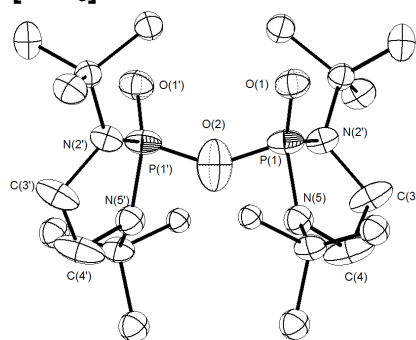
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₉ N ₂ P	
Formula weight	352.44	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma	
Unit cell dimensions	a = 6.8042(14) Å	alpha = 90 °
	b = 23.969(5) Å	beta = 90 °
	c = 12.065(2) Å	gamma = 90 °
Volume	1967.7(7) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.190 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.146 mm ⁻¹	
F (000)	760	
Crystal size		
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	3.06 to 26.99 deg.	
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 8, -30 ≤ k ≤ 30, -15 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected / unique	7929 / 1572 [R(int) = 0.0981]	
Completeness to theta = 26.99	71.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1572 / 0 / 121	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1777	
R indices (all data)	R1 = 0.1240, wR2 = 0.1961	
Largest diff. Peak and hole	1.040 and -0.476 e. Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2H-1,3-diisopropylphenyl-1,3,2-diazaphospholidin [6g]**:



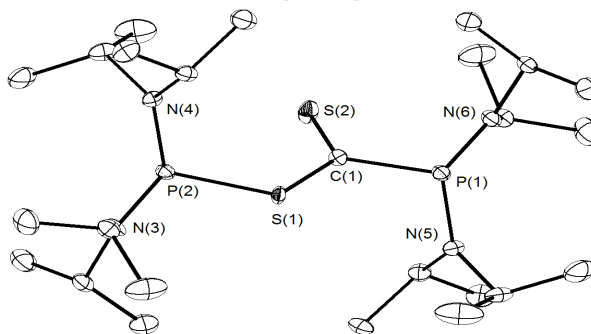
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₉ N ₂ P	
Formula weight	410.56 gmol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 19.6355(13) Å	alpha = 90 °
	b = 6.4031(4) Å	beta = 107.602(3)° deg.
	c = 20.3670(14) Å	gamma = 90°
Volume	2440.8(3) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.117 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.127 mm ⁻¹	
F (000)	896	
Crystal size	0.49 x 0.26 x 0.25 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	3.00 to 28.28 deg.	
Limiting indices	-26<=h<=26, -8<=k<=8, -27<=l<=27	
Reflections collected / unique	38687 / 5991 [R(int) = 0.0386]	
Completeness to theta = 28.28	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5991 / 0 / 265	
Goodness-of-fit on F ²	1.098	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1024	
R indices (all data)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1063	
Largest diff. Peak and hole	0.406 and -0.309 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **2,2'-oxy-bis-1,3-ditertbutyl-1,3,2-diazaphospholidin-2,2'-Dioxid [4aO₃]**



Empirical formula	C ₂₀ H ₄₄ N ₄ O ₃ P ₂	
Formula weight	450.53	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Tetragonal, P 41 21 2	
Unit cell dimensions	a = 10.1614(4) Å	alpha = 90 °
	b = 10.1614(4) Å	beta = 90 °
	c = 23.9691(13) Å	gamma = 90 °
Volume	2474.91(19) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.209 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.203 mm ⁻¹	
F (000)	984	
Crystal size	0.55 x 0.38 x 0.25 mm	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.	
Theta range for data collection	2.18 to 26.39 deg.	
Limiting indices	-8<=h<=12, -12<=k<=11, -29<=l<=28	
Reflections collected / unique	17322 / 2535 [R(int) = 0.0290]	
Completeness to theta = 28.28	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2535 / 35 / 129	
Goodness-of-fit on F ²	1.080	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1461	
R indices (all data)	R1 = 0.0738, wR2 = 0.1523	
Largest diff. Peak and hole	0.426 and -0.622 e Å ⁻³	

Daten der kristallographischen Untersuchung von **4,7-bis(diisopropylamino)-3,8-diisopropyl-2,9-dimethyl-5-thia-3,8-diaza-4,7-diphosphadecane-6-thione** [4azbCS₂]



Empirical formula	C ₂₅ H ₅₆ N ₄ P ₂ S ₂
Formula weight	538,34
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	-
Unit cell dimensions	-
Volume	-
Z, Calculated density	-
Absorption coefficient	-
F (000)	-
Crystal size	-
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD.
Theta range for data collection	-
Limiting indices	-
Reflections collected / unique	-
Completeness to theta = 28.28	-
Absorption correction	-
Refinement method	-
Data / restraints / parameters	-
Goodness-of-fit on F ²	-
Final R indices [I > 2σ(I)]	-
R indices (all data)	-
Largest diff. Peak and hole	-

Zusätzliche Informationen zu den zuvor aufgeführten Kristallstrukturen sind online abrufbar und können über das "The Cambridge Crystallographic Data Centre" unter der Adresse heruntergeladen werden: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Name der Verbindung	Kennung des Datensatzes
2-Chlor-1,3-(dicyclohexyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3c]	CCDC-913788
2-Chlor-1,3-(2,6-dimethyl-phenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3d]	CCDC-807509
2-Chlor-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidin [3f]	CCDC-807508
2-Chlor-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3g]	CCDC-807511
2-Chlor-1,3-(2,6-di- <i>o</i> -tertbutylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin [3h]	CCDC-913867
2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin [3i]	CCDC-807510
1,1',3,3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4a]	CCDC-913787
1,1',3,3'-Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4d]	CCDC-807513
1,1',3,3'-Tetra-mesityl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4f]	CCDC-807512
1,1',3,3'-Tetra-2- <i>tert</i> -butylphenyl-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4h]:	CCDC-913803
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,2'-bi(1,3,2-diazaphospholidin) [4g]	CCDC-913802
((2,6-Diisopropylphenyl){2-[(2,6-diisopropylphenyl)(phosphanyl)-amino]ethyl}amino)aluminum Dihydride [7g]	CCDC-913789
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidine-Borane [6gBH ₃]	CCDC-913868

Literaturverzeichnis

- [1] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [2] Vorstellung früher Arbeiten zur Phosphorchemie: [6]
- [3] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg: Industrielle Anorganische Chemie, Weinheim, *Wiley*, **2013**
- [4] C. M. Manna, M. Y. Nassar, D. Tofan, K. Chakarawet, C. C. Cummins, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 1509
- [5] (a) A. Cahours, W. Hoffman, *Ann. Chem.*, **1857**, 104, 329 (b) E. A. Letts, N. Collie, *Prac. Roy. Soc. Edinburgh*, **1881**, 11,46 (c) A. Cahours, *Liebigs Ann. Chem.*, **1862**, 122, 329 (d) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, **1888**, 53, 623-640 (e) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, **1888**, 53, 714-726
- [6] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg, Berlin, New York, *de Gruyter*, **1995**, 101. Auflage, 141
- [7] (a) M. Baudler, *Z. Naturforsch.*, **1958**, 13 b, 266 (b) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Die Naturwissenschaften, kurze Originalmitteilungen*, **1960**, 204 (c) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505 (d) H. G. Schnering, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20. Review Artikel: M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **1993**, 93,1623-1667; *Chem Rev.* **1994**, 94, 1273-1297. H.G. von Schnering, W. Hoenle, *Chem. Rev.*, **1988**, 88 (1), 243-273
- [8] M. Baudler: Aktuelle Entwicklungstendenzen der Phosphorchemie / Marianne Baudler. Kontrolle von umweltsensitiven Schadstoffen bei der Verarbeitung von Steinkohle / Ludwig von Bogdany, Opladen, *Westdeutscher Verlag*, **1986**
- [9] A. Cahours, W. Hoffman, *Ann. Chem.*, **1857**, 104, 329
- [10] (a) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, **1888**, 53, 623-640 (b) N. Collie, *J. Chem. Soc. Trans*, **1888**, 53, 714-726
- [11] A. Cahours, *Liebigs Ann. Chem.*, **1862**, 122, 329
- [12] E. A. Letts, N. Collie, *Prac. Roy. Soc. Edinburgh*, **1881**, 11,46
- [13] G. Brauer, F. Zintl, *Z. Phys. Chem. B-Chem. E.*, **1937**, (37), 323
- [14] (a) F. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.*, **1932**, 183-194 (b) J. Zintl, W. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.*, **1931**, 154, 1-46
- [15] G. Becker, W. Holderich, *Chem. Ber.-Recl.* **1975**, 108,2484
- [16] (a) A. Finch, *Canad. J. Chem.*, **1959**, 37, 1793 (b) M. Baudler, *Z. Naturforsch.*, 13b., **1958**, 266
- [17] (a) W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* 92, **1959**, 2871 (b) W. Kuchen, H. Buchwald, *Angew. Chem.* 71, **1959**, 162 (c) K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* 92, **1959**, 2681 (d) A. B. Burg, *J. inorg. nucl. Chem*, 11, **1959**, 253 (d) H. Nöth, *Z. Naturforsch.* 15b,1960, 327 (e) F. W. Benneth, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. chem. SOC. [London]*, **1953**,1565
- [18] (a) H. Nöth, J. Vetter, *Die Naturwissenschaften*, **1960**, 204 (b) M. Baudler, C. Gruner, *Z. Naturforschung*, **1976**, 31b, 1311-1312. (c) Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforschung*, **1976**, 31b, 1305-1310 (d) M. Baudler, H. Hallab, A. Arakadas, E. Tollis, *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 3962
- [19] (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, 285, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H.

- Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 1856-1864
- [20] (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2977, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2919 (c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801 (d) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 63 (e) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**
- [21] Phosphorus Compounds-Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. M. Peruzzini and L. Gonsalvi, *Springer*, Netherlands, **2011**, vol. 37
- [22] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.*, **1982**, (5), 330-342. (b) P. Dapporto, L. Sacconi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20* (11), 3834-3839
- [23] (a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **1985**, 214 (b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.*, **1986**, 271
- [24] (a) J. W. Dube, C. L. B. Macdonald, P. J. Ragogna, *Angew. Chem.*, **2012**, 13202 (b) B. D. Ellis, M. Carlesimo, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.*, **2003**, 1946 (c) S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.*, **1985**, 765 (d) M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.*, **1991**, (8), 1023-1025 (e) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4178-4235
- [25] T. Li, S. Kaercher, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 42 (f) E. J. Padma Malar, *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2004**, (13), 2723-2732
- [26] (a) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740-5741 (b) E.-M. Schöckelborg, J.J. Weigand, R. Wolf, *Angewandte*, **2011**, *123*, 6787-6790 (c) M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.*, **2011**, (2), 2120-2130
- [27] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., *de Gruyter*, **1995**, 738
- [28] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2801
- [29] (a) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4178-4235 (b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(7), 4236-4256 (c) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.*, **2010**, 4164-4177
- [30] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *New J. Chem.*, **2010**, (34) 1533-1536
- [31] (a) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8863-8866 (b) M. J. A. Johnson, P. Mae Lee, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 87-91 (c) J. P. F. Cherry, A. R. Johnson, L. M. Baraldo, Y. C. Tsai, C. C. Cummins, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, K. B. Capps, C. D. Hoff, C. M. Haar, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7271-7286 (d) C. E. Laplaza, W. M. Davis; C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042-2044
- [32] (a) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4178-4235 (b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(7), 4236-4256 (c) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.*, **2010**, 4164-4177
- [33] (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5937 (b) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und

Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**

[34] (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 2977, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2919 (c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801 (d) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 63 (e) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**

[35] M. J. S. Gyane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton*, **1980**, 2428

[36] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501

[37] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

[38] (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics* **2006**, *25*, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2977; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2919 (c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801 (d) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 63 (e) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart **2006**

[39] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, *41*, 1505

[40] H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 13

[41] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **94** (6), **1961**, 1505-1516

[42] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693

[43] (a) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 13 (b) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *ZAAC*, **1994**, *620* (7), 1194-1202

[44] M. S. S. Adam, A. D. Mohamad, P. G. Jones, M. K. Kindermann, J. W. Heinicke, *Polyhedron*, **2013**, (50), 101-111

[45] (a) F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363-405 (b) D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 314-329 (c) J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.*, **2004**, *51*, 1-52 (d) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 8634-8648 (e) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9600-9602 (f) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1482 (f) R. Waterman, *Dalton Trans.*, **2009**, 18-26

[46] R. Dobrovetsky, K. Takeuchi, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 2396

[47] (a) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angewandte*, **2009**, (121), 6732-6757.

(b) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, (36), 13342-55 (c) K. Müller, W. Arlt, *Energy Technology*, **2013**, (9), 501-511

[48] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7793

[49] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 279

[50] A. Wurtz "Über eine neue Klasse organischer Radikale". (1855) in: *Annalen der Chemie und Pharmacie; Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 364-375

- [51] (a) R. Waterman, *Curr. Org. Chem.*, **2008**, *12*, 1322-1339 (b) R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 4929-4937 (c) R. J. Less, R. L. Melen, D. S. Wright, *RSC Advances*, **2012**, *2*, 2191-2199 (d) V. Naseri, R. J. Less, M. McPartlin, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 5000 (e) M. S. Hill, M. F. Mahon, T.P. Robinson, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2498
- [52] (a) G. Bai, P. Wei, A. Das, D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, **2006**, 1141 (b) S. J. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Com.*, **2008**, 99-101
- [53] S. J. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Com.*, **2008**, 99-101
- [54] A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 3872-3877
- [55,56] R. Dobrovetsky, K. Takeuchi, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 2396
- [57] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 5629-564
- [58] R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, DOI: 10.1039/C5CS00521C, Early View
- [59] T. J. Clark, K Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 8634-8648
- [60] (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, *285*, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 1856-1864
- [61] (a) A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000** (b) S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**
- [62] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1298
- [63] E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron*, (37), 1981, 3183-3194
- [64] (a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, *5*, 177 (c) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4001
- [65] S. S. Snow, D. Jiang, R. W. Parry, *Inorg Chem.*, **1985**, 1460-1463
- [66] (a) P. G. Devitt, T. P. Kee, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 10987-10996 (b) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4944-4956
- [67] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119
- [68] (a) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1298 (b) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (c) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, *5*, 177 (d) R. B. King, W. J. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4001
- [69] (a) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, *5*, 177 (b) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4001 (c) R. B. King, *Adv. Chem. Ser.*, **1982**, *196*, 313
- [70] R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, *5*, 177
- [71,72] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angewandte*, **2000**, 3211-3214
- [73] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W. W. Du Mont, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2006**, (9), 3946-3955
- [74] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3342-3346
- [75] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693
- [76] (a) O. Puntigam, D. Förster, D. Gudat, "One Pot" access to symmetric Bis-1,3,2-Diazaphospholidines, *EWPC 9th - Book of Abstracts, Rennes*, **(03)2012**, 93; **(10)2012** (b) N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837-11850

- [77] (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [78] D. Förster, Zur PP-Bindungsreaktivität in unsymmetrischen und symmetrischen N-heterozyklischen Diphosphanen, Stuttgart, *Dissertation*, **2013**
- [79] H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13
- [80] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem., Commun.*, **2009**, 1691-1693
- [81] lediglich 2 Verbindungen waren strukturell untersucht in: (a) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49 (b) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469
- [82] (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, 285, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1856-1864
- [83] A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000**
- [84] (a) R. B. King, P.M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789 (b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 5, 177 (c) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4001
- [85] (a) O. J. Scherer, M. Schmidt, *Angewandte*, **1964** (76), 787 (b) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 6276 (b) K. Utvary, V. Gutman, C. Kemanater, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1965**, (1), 75
- [86] J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Sykelz, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, 28, 4377-4384
- [87] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41249
- [88] (a) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, J. Tirrée, *Dalton Trans.*, **2007**, 1891-1897 (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994 (c) J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Sykelz, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, 28, 4377-4384
- [89] Z. Li, X. Chen, M. Bergeler, M. Reiher, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 6431
- [90] (a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1784-1789 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger and W.-W. Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**, 3946 (c) D. Gudat, A. Haghverdi and M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 3084
- [91] A. M. Kibardin, T. V. Gryaznova and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **1996**, **66**, 372
- [92] (a) S. Burck, D. Gudat, F. Lissner, K. Nättinen, M. Nieger, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, **631**, 2738 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, C. A. Schalley, T. Weilandt, *Dalton Trans.*, **2008**, 3478
- [93] (a) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**, 4801 (b) D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *Organometallics*, **2011**, 30, 2628 (c) S. Burck, K. Götz, M. Kaupp, M. Nieger, J. Weber, J. Schmedt auf der Günne, D. Gudat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10763
- [94] a) M. Gediga, S. Burck, J. Bender, D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1818 (b) N. Burford, T. S. Cameron, P. J. Ragogna, E. Ocando-Mavarez, M. Gee, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7947

- [95] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur.J.*, **2000**, 6, 3414 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, Z. Benkő, L. Nyulászi, D. Szieberth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 245
- [96] (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (b) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505 (c) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13
- [97] (a) O. J. Scherer, M. Schmidt, *Angewandte*, **1964** (76), 787 (b) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 6276 (b) K. Utvary, V. Gutman, C. Kemanater, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1965**, (1), 75
- [98,99] vgl. zur Synthese und Ausbeute: (a) O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, **2010** (b) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944 (c) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41 (b) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469 (c) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1784-1789
- [100] A. M. Kibardin, I.A. Litvinov, V. A. Naumanov, Y. T. Struchkov, T. V. Gryaznova, Y.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1992**, 298, 369-370
- [101] A. H. Cowley, C.J. Carmalt, V. Lomeli, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096
- [102] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Let.*, **1996**, 37, 9025-9028
- [103,104] S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**
- [105] J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, 28, 4377-4384
- [106] W. B. McCormack, *Org. Synth.*, **1963**, 43, 73
- [107] (a) D. Herrmannsdörfer, Masterarbeit, **2013**; (b) D. Herrmannsdörfer, M. Kaaz, O. Puntigam, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. Jour. Inorg. Chem.*, **2015**, (29), 4819-4828
- [108] (a) **[3a]Cl**: R = tBu: M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41 (b) **[3n]Cl**: R= p-Anisyl: C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469
- [109] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., de Gruyter, **1995**, 754, 757
- [110,111,112] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119
- [113] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49
- [114] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. Mcdonald, N. D.Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469
- [115,116] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49.
- [117] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3414-3425
- [118,119] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119

- [120] (a) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Structure Correlation*, Weinheim, *VCH Verlagsgesellschaft*, **1994**, 1. Auflage (b) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 153-161
- [121] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., *de Gruyter*, **1995**, 754
- [122] C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics*, **2009**, 28, 5261-5261
- [123] L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2444
- [124] S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**
- [125] K. J. Koeller, C. D. Spilling, *Tetrahedron*, **1991**, 32, 6297
- [126] S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**
- [127] O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, Stuttgart, **2010**
- [128] S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC und PN- Bindungen, Stuttgart, *Disseration*, **2006**
- [129] O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-Phosphanyl substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, Stuttgart, **2010**, 43; Durchschnittswert der 2 kristallographisch unabhängigen Moleküle der Molekülstruktur von **[3fOH]**
- [130] H. Nöth, H.-J Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505
- [131] (a) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 13 (b) J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1563-1565 (c) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1194-1202
- [132] (a) I. V. Komlev, A. I. Zavalishina, I. P. Chernikevich, D. A. Predvoditelev, E. E. Nifant'ev, *Zh. Obshch. Khim.*, **1972**, 42, 802 (b) E. E. Nifantiev, N. S. Vyazakin, S. F. Sorokina, L. A. Vorobiev, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 277, 211-225
- [133] A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000**
- [134] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501
- [135] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. MacDonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Hunderson, J. A. C. Clyburne, P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, (123), 9045-9053
- [136] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton Trans.*, **1980**, 2428-2434
- [137] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15501
- [138] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Mütter, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693
- [139] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [140] H. Nöth, H.-J Vetter, *Chem. Berichte*, **1961**, 41, 1505
- [141] (a) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, 124 (b) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1994**, 1194

- [142] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501
- [143] (a) I. V. Komlev, A. I. Zavalishina, I. P. Chernikevich, D. A. Predvoditelev, E. E. Nifant'ev, *Zh. Obshch. Khim.*, **1972**, *42*, 802 (b) E. E. Nifantiev, N. S. Vyazakin, S. F. Sorokina, L. A. Vorobiev, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *277*, 211-225
- [144] (a) A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000** (b) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (c) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [145] O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-Phosphanyl substituierter 1,3,2 Diazaphospholidine, **2010**, Examensarbeit
- [146] A. Haghverdi, Untersuchung zur Struktur und Reaktivität von Diazaphospholen-Derivaten, *Dissertation*, Bonn, **2000**
- [147] S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**
- [148] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428 (b) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693 (c) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [149,150,151] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [152] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837-11850
- [153] (a) A. Haghverdi, *Dissertation*, University of Bonn, Germany, **2000** (b) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693
- [154] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 1691-1693
- [155] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3989-3994
- [156] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501 (b) J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.*, **2004**, 1980-1988
- [157] (a) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Naturwissenschaften*, **1960**, 204 (b) H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1505 (c) H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 13-16 (d) J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 1563-1565 (e) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 1194-1202 (f) W. Domanska-Babul, J. Chojnacki, E. Matern, J. Pikies, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 3640-3648 (g) R. Grubba, L. Ponikiewski, J. Chojnacki, J. Pikies, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2009**, *65* (h) R. Grubba, A. Wisniewska, K. Baranowska, E. Matern, J. Pikies, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2017
- [158] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905-4908; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4801-4804

- [159] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11837-11850
- [160] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3989-3994
- [161] (a) F. Paneth, W. Hofeditz, *Ber.*, **1929**, 62,1835 (b) W. S. Grieve, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1797 (c) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, (59), 241 (d) M. S. Kharasch, H. Engelmann, F. R. Mayo, *J. Org. Chem.*, **1937**, (2), 288 (e) D. H. Hey, W. A. Walters, *Chem. Rev.*, **1937**, 21, 169
- [162] P. P. Power, *Chemical Reviews*, **2003**, Vol. 103, (3), 789-809
- [163] (a) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, L. F. Scheemeyer, J. V. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5000-5004 (b) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. T. Oakley, *Adv. Mater.*, **1994**, (10), 798-792 (c) W. Cordes, R. C. Haddon and R. T. Oakley, in: *Chemistry of Inorganic Ring Systems*, ed. R. Steudel, Elsevier, Amsterdam, **1992**, 16, 295-232
- [164] (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **2009**, 1691-1693 (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [165] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428
- [166] R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles, *Angewandte Chem. Int. Ed.*, **2015**, 10630-10633
- [167] H. Wieland, *Ann.* **381**, **1911**, 200
- [168] (a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton Trans.*, **1980**, 2428-2434 (b) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gunderson, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9045
- [169] U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller, K. Markau, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 640.
- [170] H.-J. Grützmacher, *Angew. Chem.*, **2001**, 103, 789.
- [171] (a) ¹⁰⁸ (b) S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo, S. Hoffmann, M. Geoffroy, U. Rothlisberger and H. Grützmacher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 723 (c) Y. Canac, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, D. Gigmes, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7579
- [172] S. Marque, Y. Berchadsky, K. Lang, M. Moussavi, A. Fournel, P. Bertrand, E. Belorizky and P. Tordo, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5640
- [173] P. P. Power, *Chemical Reviews*, **2003**, Vol. 103, (3), 789-809
- [174] (a) M. J. S. Gynane and M. F. Lappert, *J. Organometallic Chem.*, **1976**, 114 (b) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power and H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428
- [175] (a) J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501 (b) J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.*, **2004**, 1980-1988
- [176] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693
- [177] P. P. Power, *Chemical Reviews*, **2003**, (103), 789-809
- [178,179] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11837-11850
- [180] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428

- [181] (a) J. P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.*, **2004**, 1980-1988 (b) J. P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501
- [182] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **102012**, *51*, 11837-11850
- [183] P.P. Power, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 789
- [184] R. Edge, R. J. Less, E.J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **2009**, 1691-1693
- [185] M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 1987-1997
- [186] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **2009**, 1691-1693
- [188] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [189] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 262
- [190-193] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [194] M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2016**, (*45*), 1987-1997
- [195] (a) D. L. Doods, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, W. Woodward, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5937 (b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4801
- [196] (a) A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, *1961*, *83*, 2226 (b) A. B., Burg, L. R. Grant, *U.S.P.*, (*3*), 118, 951 (Chem. Abs. **1964**, *60*, *10*, 718b)
- [197] A. Tzschach, S.J. Baensch, *Prakt. Chem.*, **1971**, *313*, 254
- [198] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-994
- [199] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15501
- [200] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.*, **2004**, 499-501
- [201] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3989-3994
- [202,203] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. I. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11837-11850
- [204] Streudel, Ralf: Chemie der Nichtmetalle: mit Atombau, Molekülgeometrie und Bindungstheorie, Berlin, New York, *de Gruyter*, **1998**
- [205] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chemische Berichte*, **1961**, 1565
- [206] M. Blum, Untersuchungen zur homolytischen Dissoziation von Tetraaminodiphosphanen, Bachelorarbeit, **2012**
- [207] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chemische Berichte*, **1961**, 1565
- [208] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1298
- [209] E. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalashina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron*, **1981**, (*37*), (*No.18*) 3183-3194
- [210] (a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (*49*), 1784-1789 (b) R.B. King, R. B. Acc. *Chem. Res.*, **1972**, *5*, 177 (c) R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4001
- [211] S. S. Snow, D. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **1985**, 1460-1463

- [212] (a) R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, (5), 77 (b) R. B. King, W. F. J. Masler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, (99) 4001 (c) R. B. King, *Adv. Chem. Ser.*, **1982**, (196), 313
- [213] *Inorganic Reactions and Methods*, Vol.1 (hrsg.: J. J. Zuckerman), VCH, Deerfield Beach, **1986**
- [214] G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, Sausalito, *University Science Books*, **2000**, 38
- [215] (a) D. Mimeau, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.*, **2003**, 2928-2929 (b) D. Mimeau, O. Delacroix, B. Join, A.-C. Gaumont, *R. Chim.* **2004**, 7, 845-854 (c) B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, E. Y. Schmidt, L. N. Sobenina, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2629-2632
- [216] (a) J.-C. Guillemin, C. M. Breneman, J. C. Joseph, J. P. Ferris, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1074-1082 (b) M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, L. A. Oro, *Synthesis*, **2009**, 1916-1922
- [217] B. D. Dombek, *Org. Chem.* **1978**, 43, 3408-3409
- [218] L. D. A. Quin, *Guide to Organophosphorus Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, **2000**
- [219] G. Elsner, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, **1952**, 4th ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1980**; 122. Hoff, M. C.; Hill, P. *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 356
- [220-222] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211
- [223] D. Förster, J. Nickolaus, Z. Benkö, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7699-7708
- [224] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3342-3346
- [225,226] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angewandte*, **2000**, 3211-3214
- [227] (a) R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 477 (b) R. B. King, P.M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, (49), 1784-1789
- [228,229] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 1298
- [230] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 477
- [231] L. Rius, 2-H-1,3,2-Diazaphospholene als Komplexliganden, Stuttgart, Diplomarbeit, **2005**
- [232,233] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691-1693
- [234] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, (10), 1785
- [235] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211
- [236] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W., Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.*, (128), **2006**, 3946-3955
- [237] (a) A. Göller, H. Heydt, T. Clark, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5840 (b) A. Göller, T. Clark, *J. Mol. Model.*, **2000**, 6, 133
- [238,239,240] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, 17, 3211
- [241] L. Rius, 2-H-1,3,2-Diazaphospholene als Komplexliganden, Stuttgart, Diplomarbeit, **2005**, 31
- [242] (a) R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, (18), 125-128 (b) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784-1789

- [243] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784-1789; Zitate: Seite 1786 / 1788
- [244] (a) A. Haghverdi, Dissertation, University of Bonn, Germany, **2000**
- [245] S. Burck, Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, Stuttgart, *Dissertation*, **2006**
- [246] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, (18), 125-128
- [247] A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3872-3877
- [248] (a) J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, 285, 156-157 (b) J. P. Ferris, R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1922-1927 (c) J. P. Ferris, A. Bossard, H. Kwaja, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 318-324 (d) J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1856-1864
- [249] A. M. Halpern, B. R. Ramachandran, *J. Molec. Spect.*, **1992**, 151, 26-32
- [250] L. Köncöl, Prof. Dr. L. Nyulászi, Dept. of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest University of Technology and Economy
- [251] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society*, **1950**, (9), 14-19
- [252] L. Beyerm J. A. Corneo, Koordinationschemie: Grundlagen - Synthesen - Anwendungen, Wiesbaden, *Vieweg Teubner Verlag, Springer Fachmedien*, **2012**, 122; oder einer Lösungsmitteltrocknungsanlage entnommen.
- [253] H. Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 86b, 823 (b) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron*, **1999**, 14523 (c) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, R.T., *Organometallics*, **2000**, 19, 4944
- [254] (a) M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944 (b) C. Caputo, J. Price, M. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.*, **2008**, 3461
- [255] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41-49
- [256] O. Puntigam, Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, 2010
- [257] M. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944
- [258] O. Puntigam: Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-phosphanyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidine, **2010**
- [259] S. Burck, D. Gudat, K. Nattinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5112-5119

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Oliver Puntigam	Nationalität:	deutsch
Geburtsdatum:	10.06.1984 in Stuttgart	Familienstand:	ledig
Wohnort:	Stuttgart	Konfession:	römisch-katholisch

Schulischer Bildungsgang:

1990-1994 Besuch der Grundschule in Stuttgart Sillenbuch
1994-2003 Besuch des Geschwister-Scholl-Gymnasiums in Stuttgart Sillenbuch
2003 Erlangung der allgemeinen Hochschulreife mit Note: 1,7
Leistungskurse: Mathematik und Physik
2003/04 Zivildienst in der Ökumenischen Diakonie und Sozial Station Sillenbuch

Universitärer/beruflicher Werdegang:

ab 2004 Lehramtsstudium der Hauptfächer Chemie und Deutsch an der Universität Stuttgart
2006/07 Abschluss des Grundstudiums nach erfolgreichem Ablegen der akademischen Zwischenprüfungen in Chemie und Deutsch
08-12/2008 Praxissemester im Rahmen des Lehramtstudiums am Dillmann-Gymnasium Stuttgart
12/2008- Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter ohne Abschluss (öffentlicher Dienst) im 03/2009 Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
2010 Anfertigung der wissenschaftlichen Arbeit zum Staatsexamen mit dem Titel: "Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität P-Phosphanyl substituierter 1,3,2- Diazaphospholidine" mit Endnote: sehr gut (1,0)
12/2010 Abschluss des Lehramtstudiums mit Staatsexamen Note: 1,9
12/2010- Beginn eines Promotionsstudiums im Institut für allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dietrich Gudat)
12/2010- Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Universitätsabschluss im Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
01/2016- Referendariat als Gymnasiallehrkraft am Fanny-Leicht-Gymnasium
07/2017 Stuttgart Vaihingen