Höhere Homologe des Cyclodiphosphazens — Synthese, Struktur und Reaktivität

vom Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte

Dissertation

(D386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Thomas Hoffmann

Betreuer: Prof. Dr. W. Frank

Kaiserslautern 2000

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 9. März 2000

Dekan: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Promotionskommision:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frank
2. Berichterstatter: Prof. Dr. O. J. Scherer

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Frank in der Zeit von Januar 1997 bis März 2000 erstellt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Frank für die interessante Themenstellung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

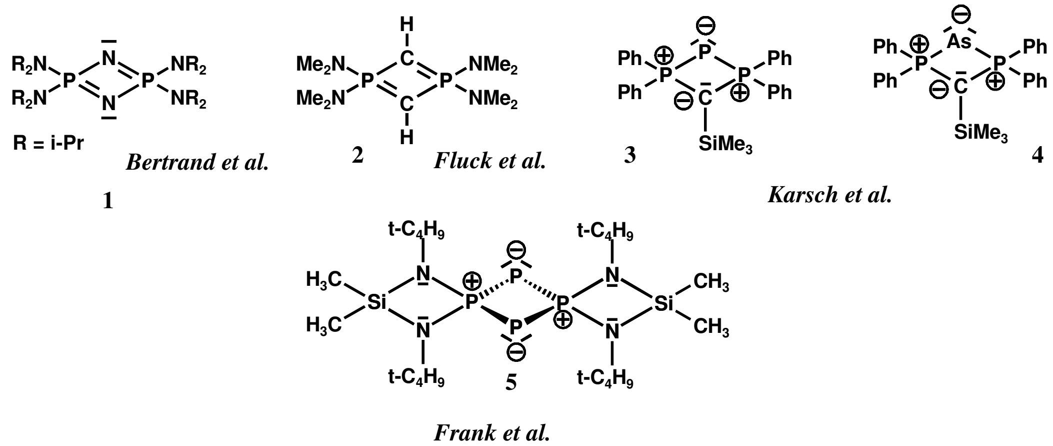
1.1 Vier-π-Elektronen-λ⁵-Phosphorheterocyclen — λ⁵-Phosphete

Wird das Augenmerk primär auf die Konnektivität der Ringatome gerichtet, können phosphorhaltige Vierring-Heterocyclen mit vier π-Elektronen formal als „Phosphacyclobutadiene" betrachtet werden (siehe **Schema 1**). Verbindungen dieser Art, die ausschließlich dreibindige Phosphoratome enthalten, sind wenig stabil und bisher lediglich als Zwischenstufen oder als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen beschrieben worden [1]. Verbindungen, die ausschließlich oder zusätzlich über fünfbindigen Phosphor verfügen, sind im Vergleich dazu wesentlich stabiler und eine Vielzahl dieser sogenannten λ^5-Phosphete konnte über Kristallstrukturanalysen charakterisiert werden [2].

a: A = P	**a: A = P, B = P**	**a: A = P, B = N**	**a: A = P, B = P, C = N**	**a: A = P, B = P, C = P, D = N**
b: A = PR_2	**b: A = P, B = N**	**b: A = P, B = P**	**b: A = P, B = P, C = P**	**b: A = P, B = P, C = P, D = P**
	c: A = PR_2, B = N	**c: A = PR_2, B = PR_2**	**c: A = N, B = PR_2, C = N**	**c: A = PR_2, B = N, C = PR_2, D = N**
	d: A = PR_2, B = P	**d: A = As, B = As**	**d: A = PR_2, B = N, C = PR_2**	**d: A = PR_2, B = P, C = PR_2, D = P**
			e: A = PR_2, B = P, C = PR_2	
			f: A = PR_2, B = As, C = PR_2	

Schema 1: Literaturbekannte Phosphete in vereinfachter "Phosphacyclobutadien"-Darstellung.

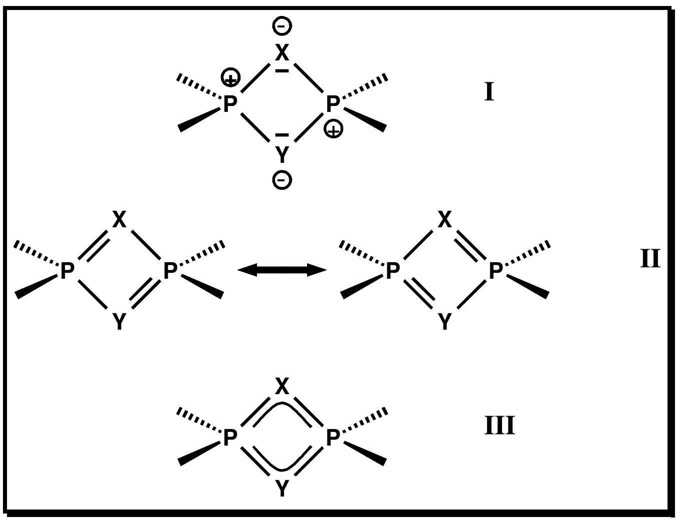
Zu den bekanntesten Vertretern der Verbindungsklasse der λ^5-Phosphete zählen sicherlich die Cyclodiphosphazene **1**[3] und die $1\lambda^5,3\lambda^5$-Diphosphete[4,5,6], z. B. **2**. 1996 berichteten Karsch et al. über ein $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$-Triphosphet **3** und ein $2\lambda^3,1\lambda^5,3\lambda^5$-Arsadiphosphet **4**[7]. Im gleichen Jahr beschrieb V. Petry aus der Arbeitsgruppe Frank das erste gemischtvalente $1\lambda^5,3\lambda^5$-Tetraphosphet **5**[8], welches als höheres Homologes des Cyclodiphosphazens **1** angesehen werden kann (siehe **Schema 2**).



Schema 2: Strukturell charakterisierte λ^5-Phosphete (in den Originalschreibweisen der Autoren).

Während reine λ^3-Phosphete ähnliche Eigenschaften wie das Cyclobutadien besitzen, weisen die strukturellen und chemischen Eigenschaften der λ^5-phosphorhaltigen Vertreter einen anderen Charakter auf. Sie sind keine „Phosphacyclobutadiene" im eigentlichen Sinn, obwohl sich über die letzten Jahre deren Bezeichnung als „λ^5-Phosphacyclobutadiene" etabliert hat. Die unterschiedlichen Auffassungen der Autoren drücken sich auch in den Formelschreibweisen der Orginalarbeiten aus (vgl. **Schema 2**).

Die Problematik soll hier am Beispiel der $1\lambda^5,3\lambda^5$-Diphosphete **1**, **2**, **3**, **4** und **5** kurz erläutert werden. Vergleichbare Strukturverhältnisse finden sich auch bei den übrigen λ^5-Phospheten[2].

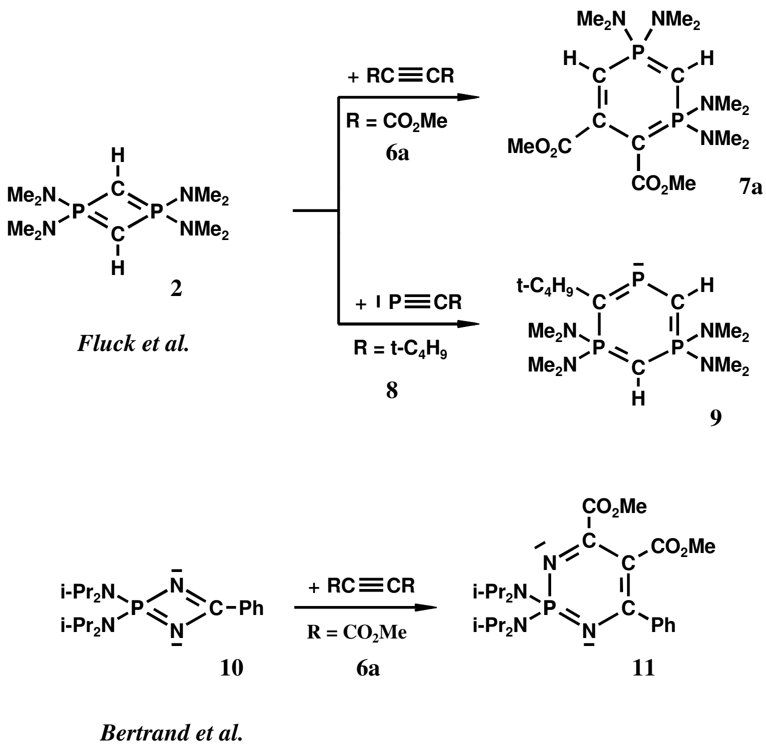


1: X = Y = N
2: X = Y = CR
3: X = P, Y = CR
4: X = As, Y = CR
5: X = Y = P

Schema 3: Bindungsverhältnisse in $1\lambda^5,3\lambda^5$-Diphospheten.

Die P-X- bzw. P-Y- Bindungen des zentralen Vierringes sind annähernd gleich lang, weisen also nicht die für "echte Phosphacylobutadiene" zu erwartende Bindungslängenalternanz auf. Die Abstände liegen in ihrer Größenordnung zwischen den jeweiligen Werten der Einfach- und Doppelbindungen. Ein weiteres gemeinsames Strukturmerkmal stellt die rautenförmige Verzerrung des Vierringes entlang der X-Y-Achse dar. Die ermittelten Strukturparameter, sowie weitere experimentelle und theoretische Befunde lassen somit eine Beschreibung als cyclische Bisylide **I** oder als Systeme mit zwei delokalisierten Doppelbindungen **II** bzw. **III** zu (siehe **Schema 3**). Häufig findet man in der Literatur jedoch Molekül-Schreibweisen wie die in **Schema 2** dargestellten, die somit ein falsches Strukturbild vermitteln.

Das Reaktionsverhalten der λ^5-Phosphete wird maßgeblich von deren Ylid-Natur geprägt. So schiebt sich etwa ein elektronenarmes Alkin wie Acetylendicarbonsäuredimethylester **6a** in die ylidische P-C- bzw. P-N-Bindung des $1\lambda^5,3\lambda^5$-Diphosphets **2**[9] bzw. eines $1,3,2\lambda^5$-Diazaphosphets **10**[10] ein, wobei die Sechsring-6π-Elektronen-Heterocyclen **7a** bzw. **11** gebildet werden. Eine analoge Ringinsertionsreaktion beobachtet man auch bei der Umsetzung von **2** mit tert-Butylphosphaalkin **8**[12], was die Herstellung des Triphosphinins **9** ermöglicht (siehe **Schema 4**).



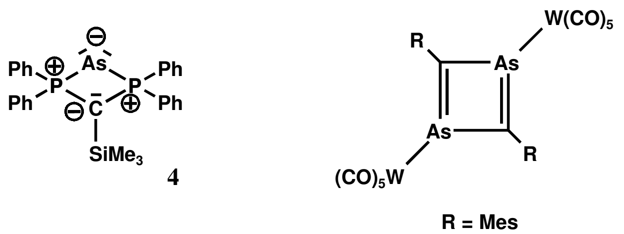
Schema 4: "Ylidartige" Reaktionen von λ^5-Phospheten.

Der Ylid-Charakter der λ^5-Phosphete spiegelt sich auch in ihren Komplexierungs-Eigenschaften wider. Während bei den λ^3-Phospheten neben der η^1- auch die η^4-Koordination verbreitet ist, beobachtet man bei den λ^5-Phosphet-Komplexen ausschließlich die η^1-Koordination wie etwa in den Komplexen **2a** und **2b** [10, 52] (siehe **Schema 5**).

2a **2b**

Schema 5: η^1-Koordination bei λ^5-Phospheten.

Mit Ausnahme eines 1,3-Diarsacyclobutadienwolfram-Komplexes **13**[13] und des $2\lambda^3,1\lambda^5,3\lambda^5$-Arsadiphosphets **4** sind meines Wissens keine "Heterocyclobutadiene" der höheren Homlogen Arsen, Antimon und Bismut bekannt, es wurde lediglich über theoretische Untersuchungen zur Stabilität solcher Verbindungen, z. B. **A**, **B** und **C**, berichtet[14].

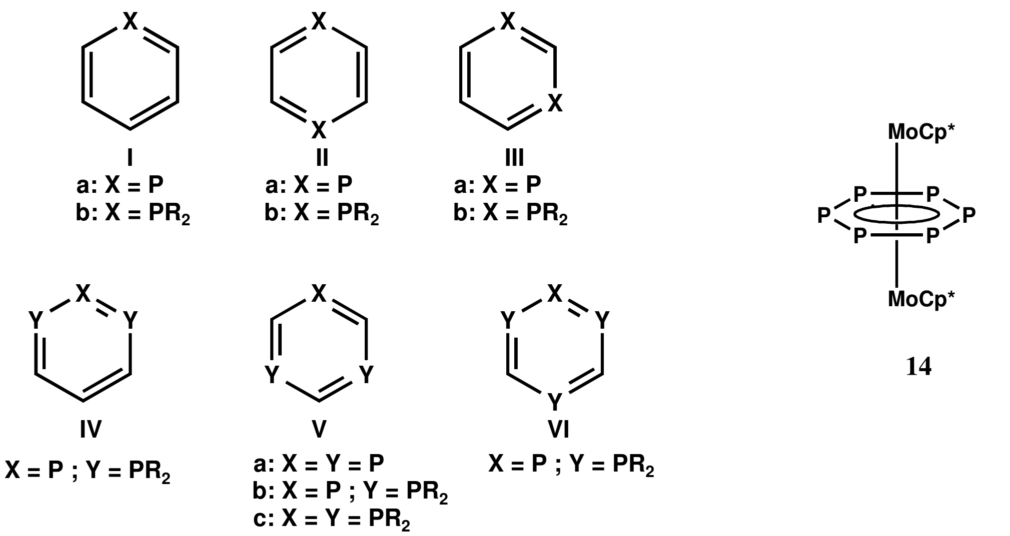


4 **13** **A, B, C**

Schema 6: Weitere höhere „Heterocyclobutadiene".

1.2 Sechs-π-Elektronen-Phosphorheterocyclen — λ^5-Phosphinine

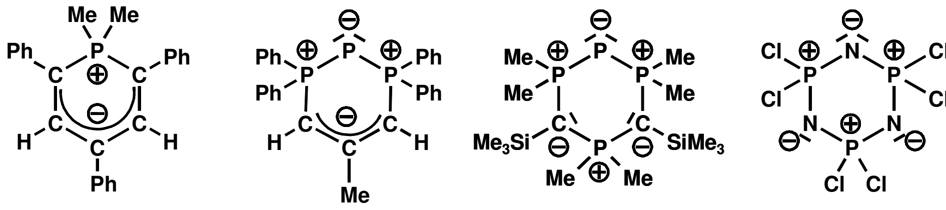
Abkömmlingen des Benzols, bei denen mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist, den sogenannten Phosphininen (in der älteren Literatur findet man auch häufig die Bezeichnung „Phosphabenzole" oder "Phosphorine") wurde, ebenso wie den zuvor beschriebenen Phospheten, lange Zeit die Existenzfähigkeit abgesprochen (Stichwort: Doppelbindungsregel). 1966 berichtete Märkl über die Herstellung des ersten "Monophosphabenzols" **Ia**[16]. Kurze Zeit zuvor war bereits die Synthese des ersten λ^5P-Derivats **Ib** [17] gelungen. In den folgenden Jahren kamen mit verschiedenen Di- (**IIa/b**[18,19] bzw. **IIIa/b**[20,21]), Tri- (**IV**[22] bzw. **Va/b/c**[23,24,25]) und Tetraphosphininen (**VI**)[26] weitere, "phosphorreichere" Vertreter hinzu. Über Pentaphosphinine ist meines Wissens bisher nicht berichtet worden. Ein Hexaphosphinin fungiert als Sechs-π-Elektronen-Donorligand in dem bekannten Tripeldecker-Sandwichkomplex **14**[27] (siehe **Schema 7**).



Schema 7: Literaturbekannte Phosphinine in vereinfachter "Phosphabenzoldarstellung".

Ebenso wie bei den Phospheten hat auch bei den Phosphininen das Vorhandensein wenigstens eines λ^5-Phosphoratoms einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Heterocyclen und führt in diesem Fall zu einem Verlust der Aromatizität des Sechs-π-Elektronensystems.

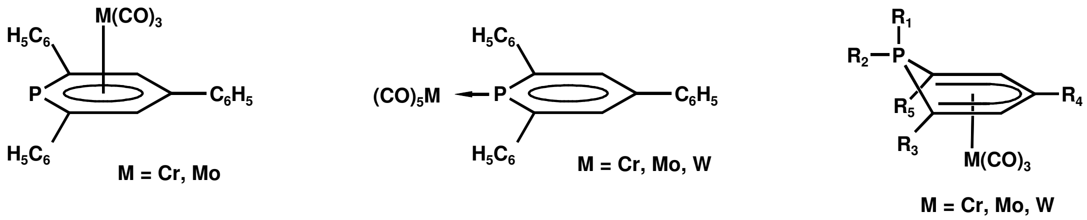
Strukturdaten und spektroskopische Befunde lassen auch für λ^5-Phosphinine eine ylidische Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu, wie sie z. B. in den Strukturformeln des λ^5-Phosphinins **15**[17], des Triphosphinins **16**[25], des Tetraphosphinins **17**[26] oder auch des Cyclotriphosphazens **18**[15] zum Ausdruck gebracht werden (siehe **Schema 8**).



15 **16** **17** **18**

Schema 8: Ylidische Schreibweisen für λ^5-Phosphinine.

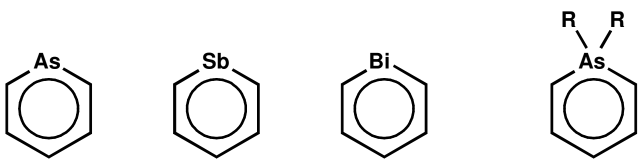
Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der λ^3- und λ^5-Phosphinine haben auch Auswirkungen auf das Komplexierungsverhalten. λ^3-Phosphinine können sowohl über ihr einsames Elektronenpaar η^1- als auch über ihr aromatisches 6π-System η^6-koordinieren (z. B. **19** und **20** in **Schema 9**), wobei im Vergleich zum Pyridin die π-Basizität überwiegt[16]. λ^5-Phosphinine bilden hingegen ausschließlich π^6-η^5-Komplexe **20**[17] (siehe **Schema 9**).



19 **20** **21**

Schema 9: Die unterschiedlichen Koordinationseigenschaften von λ^3- und λ^5-Phosphininen

Auch die höheren Homologen des Phosphabenzols sind bekannt. Ausgehend von der gezielten Herstellung des unsubstituierten λ^3-Monophosphabenzols entwickelten Ashe et al. ein Synthesekonzept für die Grundkörper der höheren Homologen, Arsa- **22**, Stiba- **23** und Bismabenzol **24**[28]. Die Stabilität der Verbindungen sinkt dabei in der Reihenfolge P>As>Sb>Bi. 1976 berichteten Ashe et al. über die Herstellung eines λ^5-Arsabenzols **25**[17c].

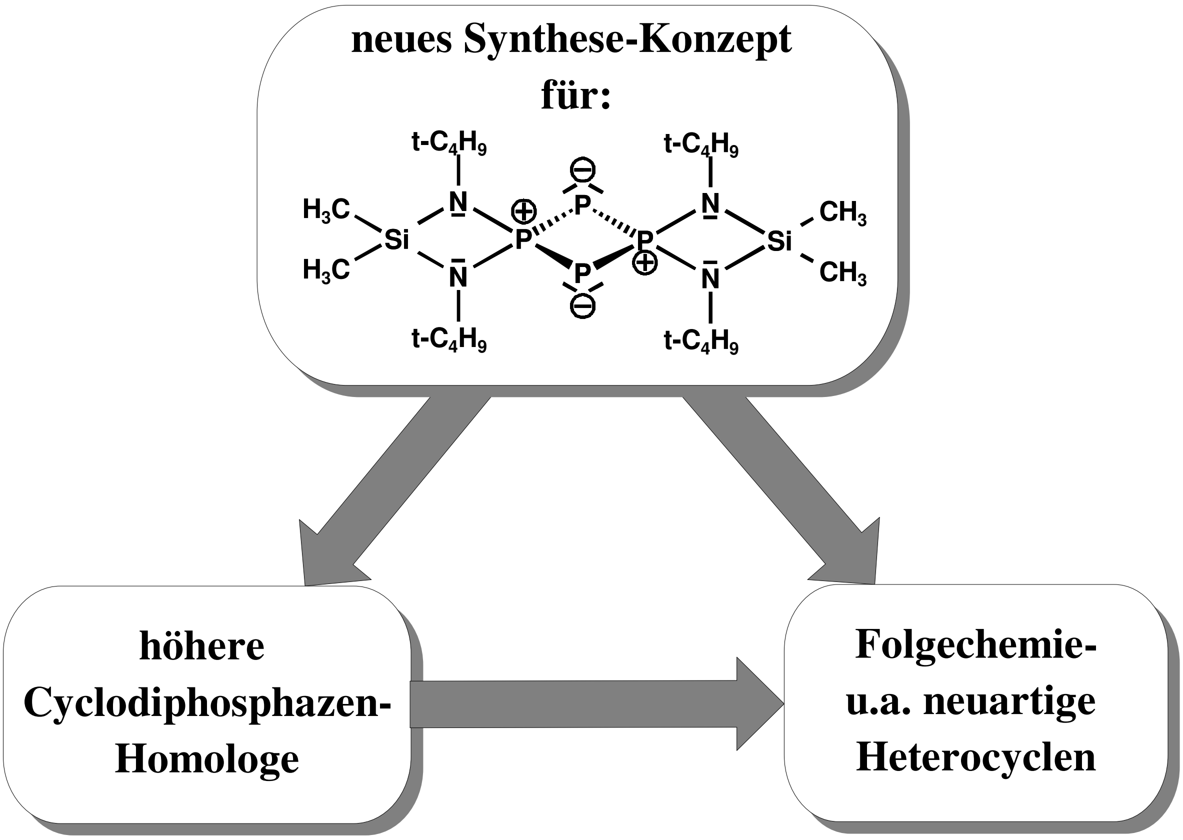


22 **23** **24** **25**

Schema 10: Höhere Homologe des "Phosphabenzols".

2. Problemstellung und Zielsetzung

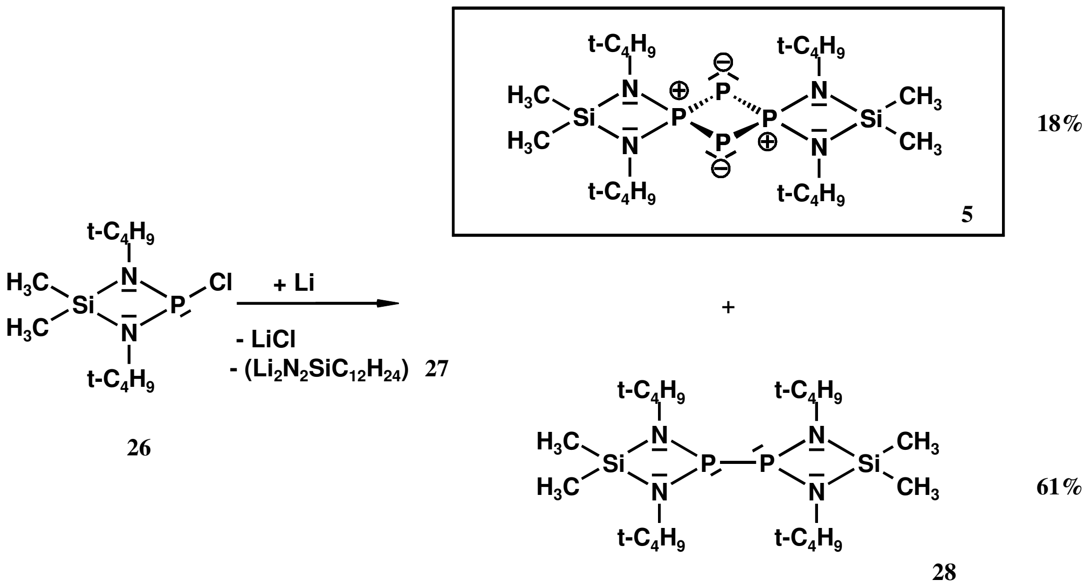
Wie eingangs bereits geschildert gehen λ^5-Phosphete eine Vielzahl interessanter Reaktionen ein. Von besonderem Interesse sind deshalb auch entsprechende Untersuchungen an dem neuartigen gemischvalenten Tetraphosphet **5**. Da diese Verbindung bisher nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung stand (bei der bisherigen Synthesemethode entsteht **5** lediglich als Nebenprodukt in geringen Konzentrationen), sollte aufbauend auf ersten mechanistischen Untersuchungen während meiner Diplomarbeit zunächst ein gezielterer Zugang für **5** gesucht werden. Darüberhinaus sollte untersucht werden, inwieweit ein solches verbessertes Synthesekonzept möglicherweise auch für die Herstellung As-, Sb- und Bi-haltiger Homologer von **5** geeignet ist.



3. Eigene Arbeiten

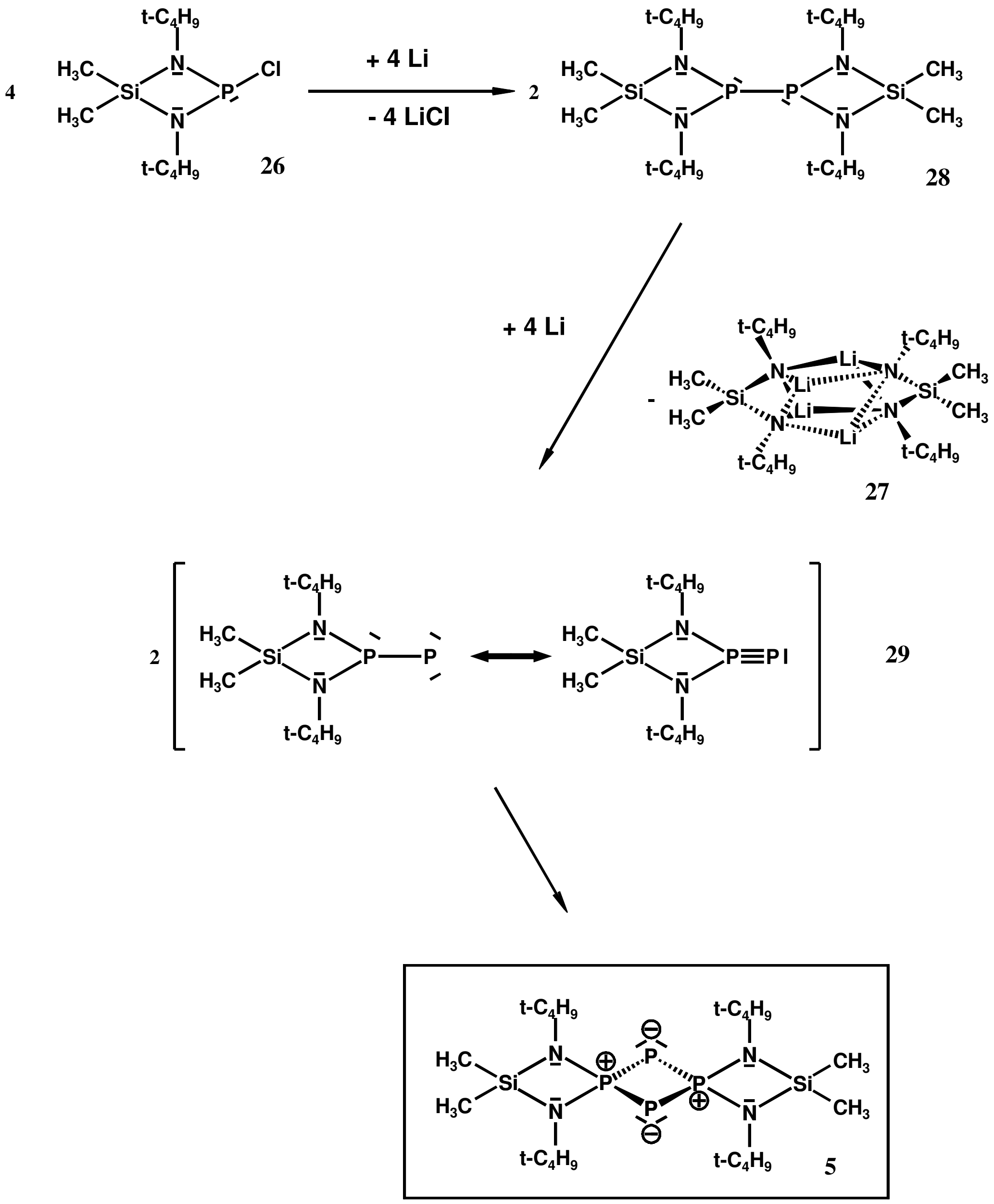
3.1 Bisheriger Kenntnisstand

Das gemischtvalente Tetraphosphet **5** wurde erstmals von V. Petry bei der Umsetzung des cyclischen Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Lithium erhalten. Es entsteht als Nebenprodukt neben dem Tetrakis(amino)diphosphan **28**. Die Ausbeute an Tetraphosphet **5** wird hierbei mit 18%, die des Tetrakis(amino)diphosphans **28** mit 61% angegeben [8] (siehe **Schema 11**).

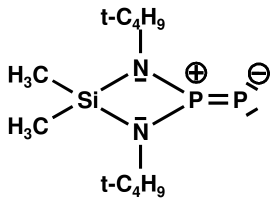


Schema 11: Zur Umsetzung des cyclischen Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Lithium.

Nach einem ersten Vorschlag zum Mechanismus sollte die Bildung des Tetraphosphets **5** unter Abspaltung eines $Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2$-Fragmentes aus dem Tetrakis(amino)diphosphan **28** erfolgen. Als Zwischenstufe wurde ein sogenanntes Phosphidophosphoran/ Phosphanylphosphiniden **29** postuliert, welches dann zum Tetraphosphet **5** "Kopf-Schwanz-dimerisieren" sollte (siehe **Schema 12**)[8a]. Nach neueren Erkenntnissen aus quantenchemischen Untersuchungen hat die Phosphiniden-Grenzstruktur allerdings keine Bedeutung für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse. Neben der Grenzstruktur mit Dreifachbindung ist lediglich die polare Form **29c** zu diskutieren (siehe **Schema 13**)[8d].



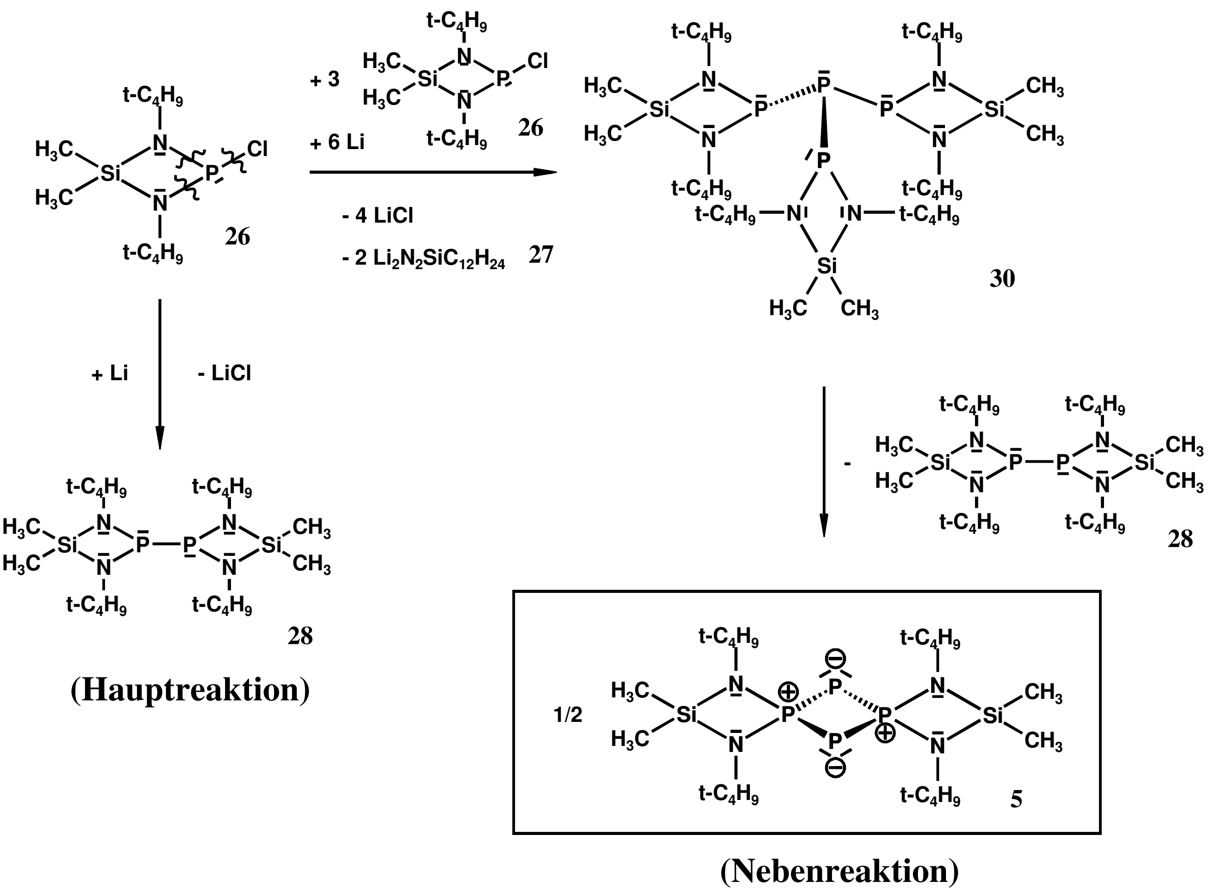
Schema 12: Von V. Petry postulierter Mechanismus zur Bildung des Tetraphosphets **5**.



29c

Schema 13: Weitere Grenzstruktur von **29.**

Erste eigene Untersuchungen während meiner Diplomarbeit [29] zeigten, dass bei Verwendung annähernd äquimolarer Mengen Lithium das Maximum an Tetraphosphet **5** gebildet wird und nicht, wie es der postulierte Mechanismus in **Schema 12** nahelegt, bei einem zweifachen Überschuss an Lithium. Bei detaillierten ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs konnte vielmehr gezeigt werden, dass das Tetraphosphet **5** offensichtlich Folgeprodukt eines wenig stabilen Isotetraphosphans **30** ist (AB_3-Spinsystem: $\delta_P(A) = 28.6$, $\delta_P(B) = 190.6$, $J_{AB} = 633$ Hz, siehe **Abb. 2**), wofür die zeitliche Abnahme von **30** bei gleichzeitiger Zunahme von **5** und **28** spricht[29]. Die Bildung von **30** kann durch die vollständige Spaltung der beiden P-N- und der P-Cl-Bindungen im cyclischen Bis(amino)chlorphosphan **26** im Zuge einer Nebenreaktion in Konkurrenz zur bevorzugt ablaufenden reduktiven Kopplung zum Tetrakis(amino)diphosphan **28** erklärt werden (siehe **Schema 14**).



Schema 14: Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung des Tetraphosphets **5.**

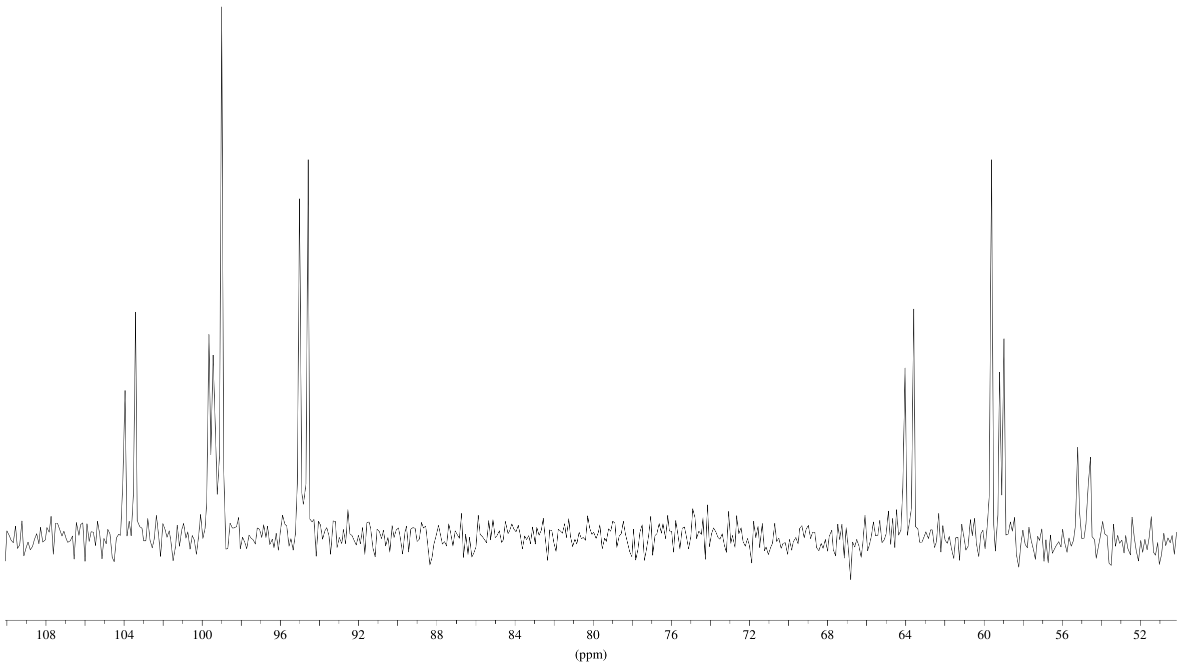


Abb.1:^{31}P-NMR-Spektrum des Tetraphosphets **5**, A_2B_2-Spinsystem, T = 298 K.

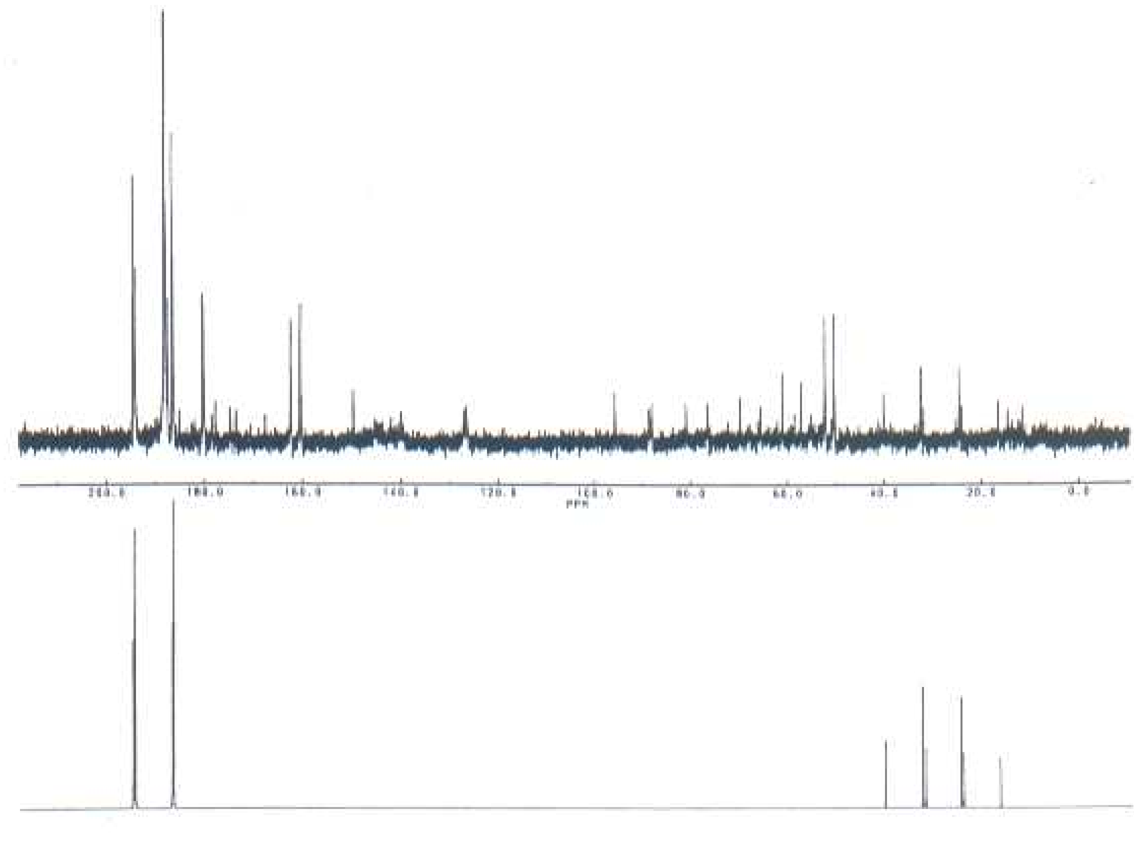
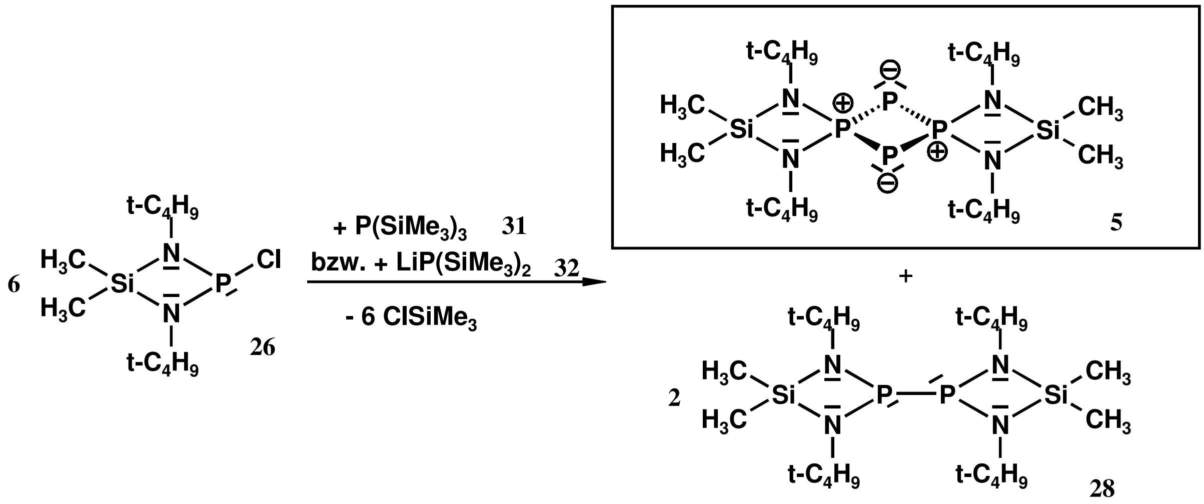


Abb.2:^{31}P-NMR-Spektrum des Isotetraphosphans **30** in Reaktionslösung, darunter simuliertes AB_3-Spinsystem.

3.2 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (26) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (31) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (32)

3.2.1 Ein neuer präparativer Zugang für das gemischtvalente Tetraphosphet 5

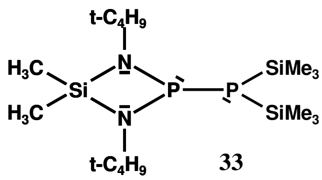
Einen gezielteren Zugang zum Isotetraphosphan **30** respektive dessen "Zerfallsprodukt" **5** ermöglicht nun die Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**).



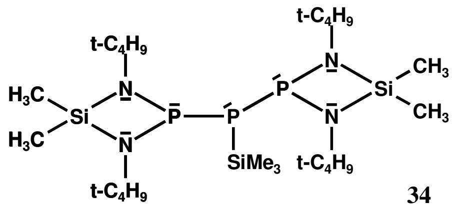
Schema 15: Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**).

Das Spektrum der Reaktionslösung ist exemplarisch für die Umsetzung des cyclischen Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) in **Abb. 3** wiedergegeben. Dieses gleicht dem Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung von **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) (das Auftreten von **31** bei den Umsetzungen mit **32** kann über Ummetallierung erklärt werden[36b]). Auch bei diesem neuen Syntheseweg für **5** kann das Isotetraphosphan **30** nur als wenig stabiles Zwischenprodukt ^{31}P-NMR-spektroskopisch kurzzeitig in Reaktionslösung nachgewiesen werden (δ_P(A) = 28.6, δ_P(B) = 190.6, J_{AB} = 633 Hz, in **Abb. 3** ist der B-Teil des AB_3-Spinsystems noch schwach zu erkennen, vgl. [29]), eine Isolierung von **30** gelingt jedoch auch in diesem Fall nicht. Isolierbare Hauptprodukte sind das Tetrakis(amino)diphosphan **28** (δ_P = 188) und das Tetraphosphet **5**, welches bereits im Verlauf der Reaktion als gelber feinkristalliner Feststoff ausfällt und nur in geringer

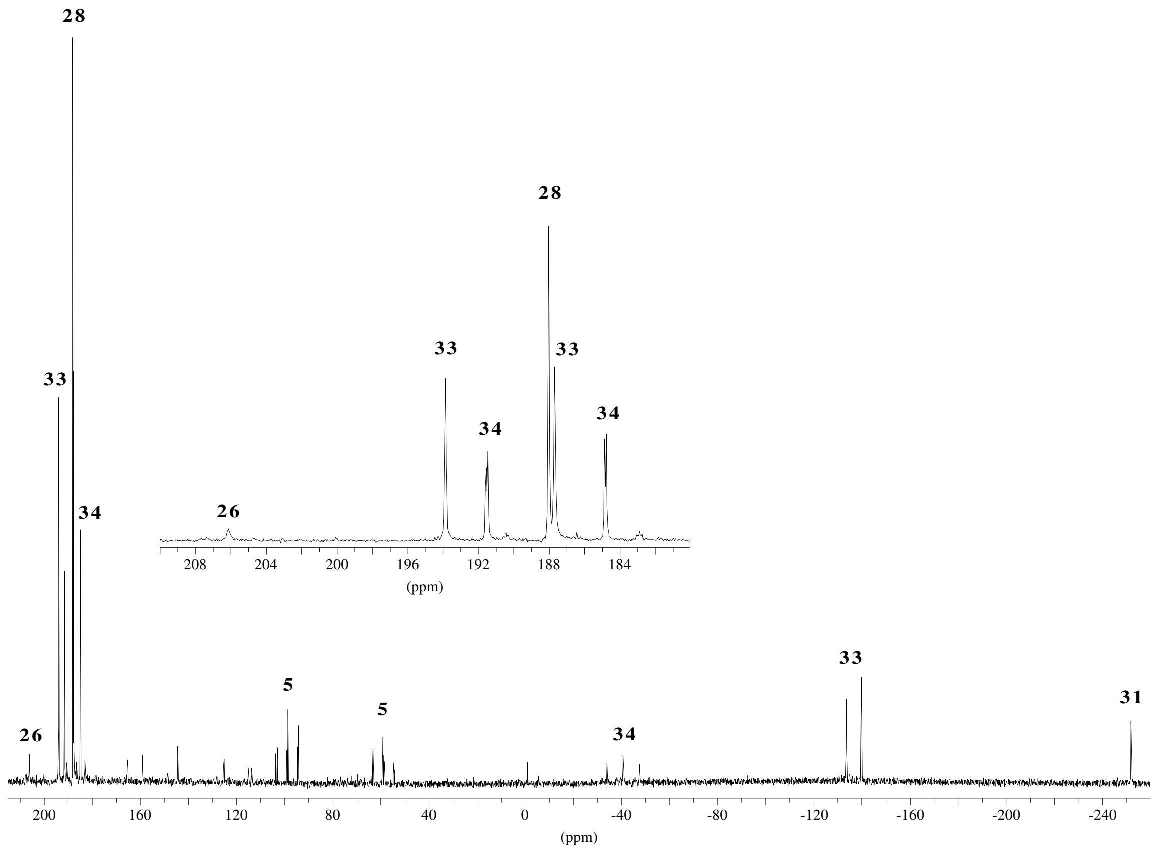
Konzentration in Lösung verbleibt. Die Aufnahme eines ^{31}P-NMR-Spektrums gelingt bei längeren Messzeiten. Dieses zeigt für **5** das charakteristische A_2B_2-Spinsystem mit insgesamt 14 Linien (δ_P(A) = 98, δ_P(B) = 59, J_{AB} = 362 Hz, T = 298 K, siehe **Abb. 1**; z. Vgl.: V. Petry beobachtete bei einer Messtemperatur von 350 K 12-Linien[8]). Als weitere Neben- bzw. Zwischenprodukte werden ^{31}P-NMR-spektroskopisch das Diphosphan **33** (AB-Spinsystem, δ_P(A) = -136, δ_P(B) = 190, J_{AB} = 506 Hz) und das Triphosphan **34** beobachtet (AB_2-Spinsystem, δ_P(A) = -40, δ_P(B) = 188, J_{AB} = 550 Hz).



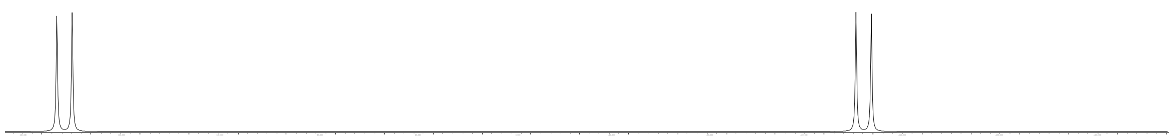
33



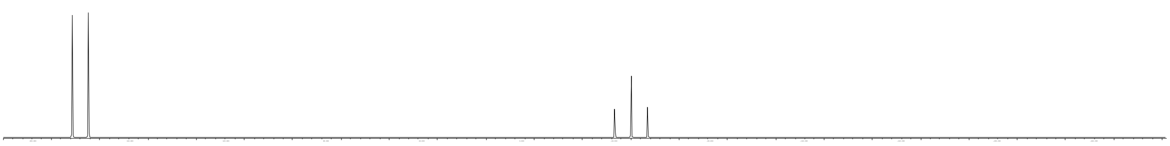
34



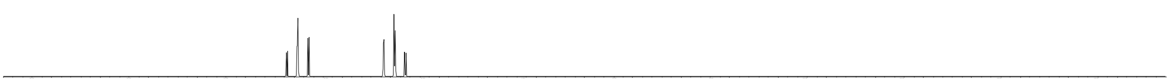
a) experimentelles Spektrum



b) simuliertes AB-Spektrum für Verbindung **33**



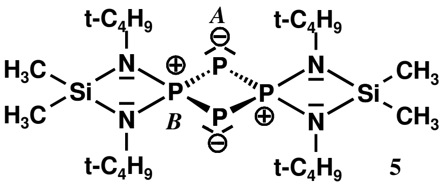
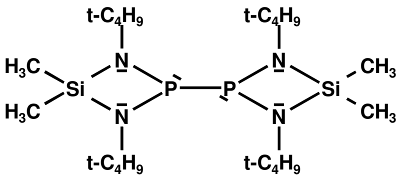
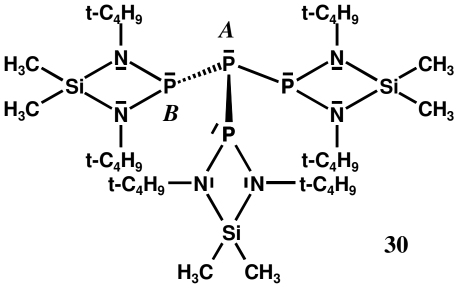
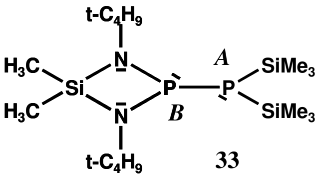
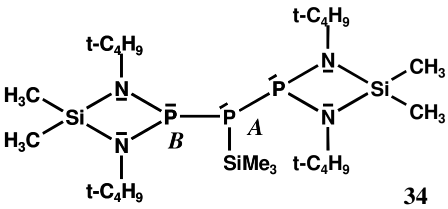
c) simuliertes AB_2-Spektrum für Verbindung **34**



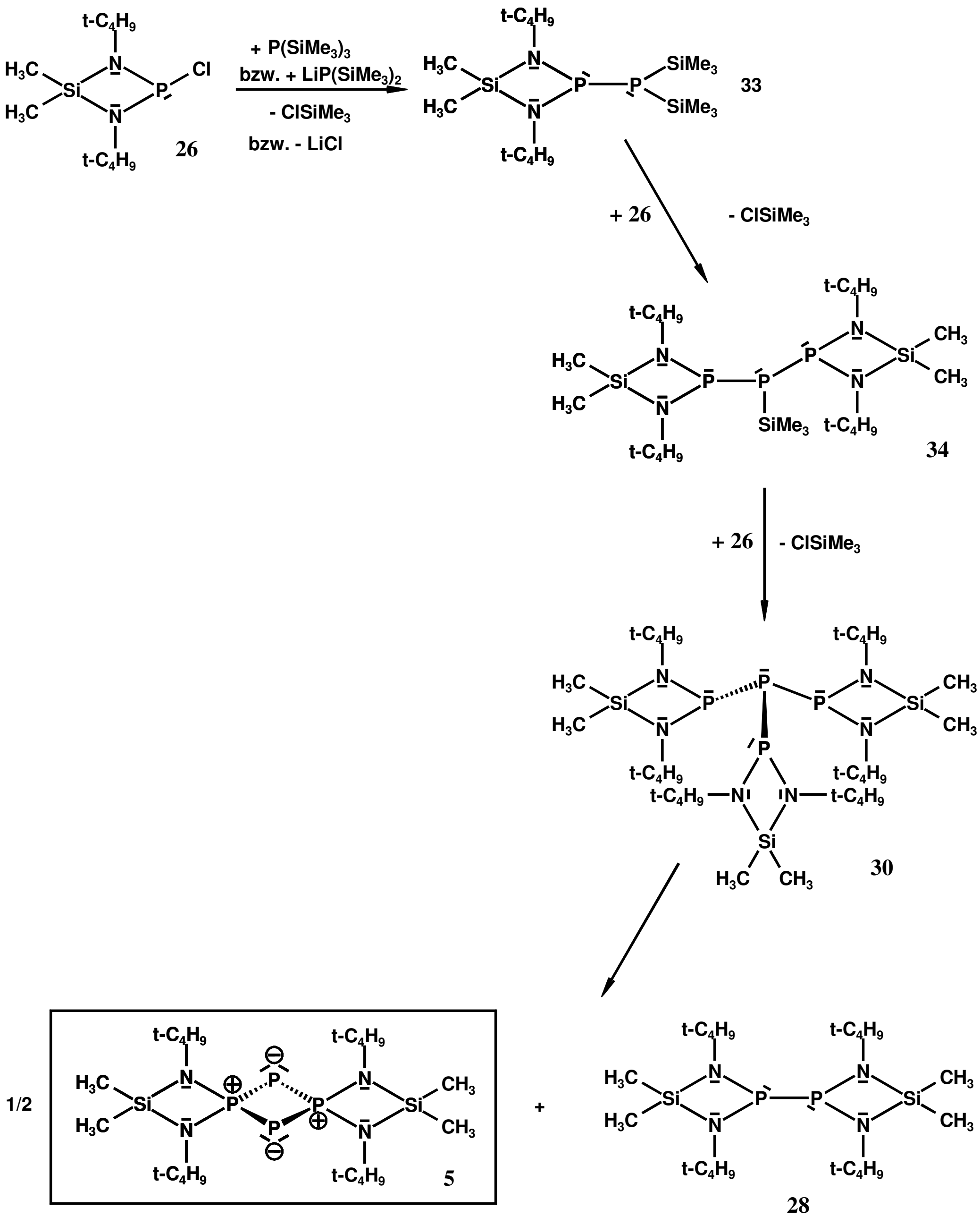
d) simuliertes A_2B_2-Spektrum für Verbindung **5**

Abb. 3: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) und simulierte Spektren für **5**, **33** und **34**.

Tabelle 1: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen **5**, **28**, **30**, **33** und **34**.

Produkt	δ_P	***J* [Hz]**	**Bemerkungen**
 **5**	$P_A = 59$ $P_B = 98$	362 362	A_2B_2-Spektrum (14 Linien) Hauptprodukt
 **28**	188		Hauptprodukt
 **30**	P_A: 28.6 P_B: 190.6	633 633	kurzzeitig, in Spuren
 **33**	P_A: -136 P_B: 191	506 506	Nebenprodukt
 **34**	P_A: -40 P_B: 188	550 550	Nebenprodukt

Die spektroskopischen Beobachtungen und auch die Tatsache, dass das Tetraphosphet **5** und das Tetrakis(amino)diphosphan **28** etwa im Mol-Verhältnis 1:2 gebildet werden, sprechen für den in **Schema 16** skizzierten Reaktionsverlauf. Danach würde das Isotetraphosphan **30** stufenweise über das Diphosphan **33** und das Triphosphan **34** gebildet (vgl. auch [36]). Letzteres zerfällt dann, wie erwartet, zum Tetraphosphet **5** und dem Tetrakis(amino)diphosphan **28**. Die Ausbeute an **5** beträgt hierbei 76% bezüglich des eingesetzten Tris(trimethylsilyl)phosphans (**31**).



Schema 16: Möglicher Verlauf der Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**).

Die Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) oder Lithiumtris(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) erlaubt somit erstmals einen gezielten Zugang zum Tetraphosphet **5** und bestätigt gleichzeitig das Fazit meiner Diplomarbeit, wonach **5** Folgeprodukt eines wenig stabilen Isotetraphosphans **30** ist (vgl. [29]).
Der Versuch das Isotetraphosphan **30** respektive Tetraphosphet **5** durch direkte Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Natriumphosphid Na_3P, d. h. ohne den "Umweg" über das Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) herzustellen, gelang nicht.

3.2.2 Umsetzungen im Molverhältnis 1:1

Der Verlauf der Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) im Molverhältnis 1:1 weist darauf hin, dass durchaus auch alternative Reaktionswege denkbar sind. Bei dieser Art der Reaktionsführung bilden sich zunächst nahezu ausschließlich das Diphosphan **33** (AB-Spinsystem: δ_P(A) = 191, δ_P(B) = -136, J_{AB} = 506 Hz) und das Triphosphan **34** (AB_2-Spinsystem: δ_P(A) = -40, δ_P(B) = 188, J_{AB} = 550 Hz, siehe Spektrum in **Abb. 4a**). Für die Bildung des Diphosphans **28** (δ_P = 188) und des Tetraphosphets **5** lassen sich zu diesem Zeitpunkt nur schwache Hinweise finden. Auch das Tris(trimethylsilyl)phosphan-Signal (δ_P = -252) ist nur schwach zu erkennen, was auf eine nahezu vollständige Umsetzung hinweist.
Erst nach einiger Zeit beobachtet man die allmähliche Abnahme der Signalintensitäten für das Diphosphan **33** und das Triphosphan **34**. Synchron dazu wachsen die Signale des Tetrakis(amino)diphosphans **28** und des Tris(trimethylsilyl)phosphans (**31**) mit etwa gleichen Intensitäten an (siehe **Abb. 4b,c,d**). Gleichzeitig bildet sich auch Tetraphosphet **5**, welches als feinkristalliner Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfällt und diese langsam trübt.

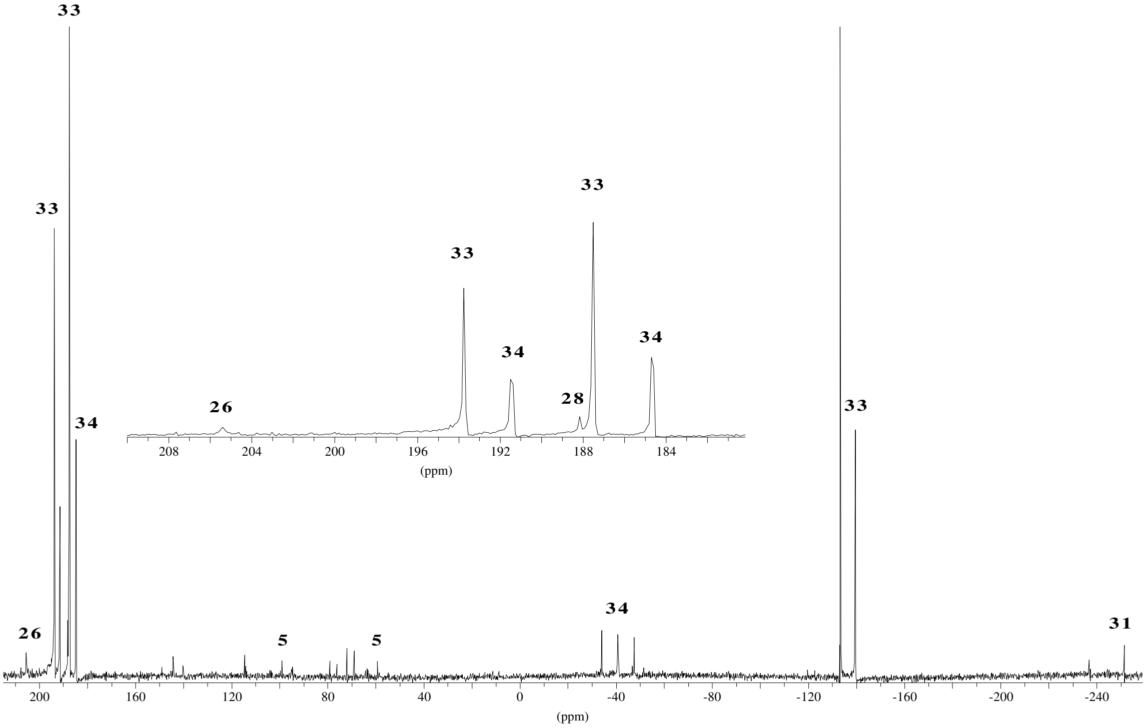


Abb. 4a: ^{31}P-NMR-Spektrum zu Beginn (nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur) der Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) im Molverhältnis 1:1.

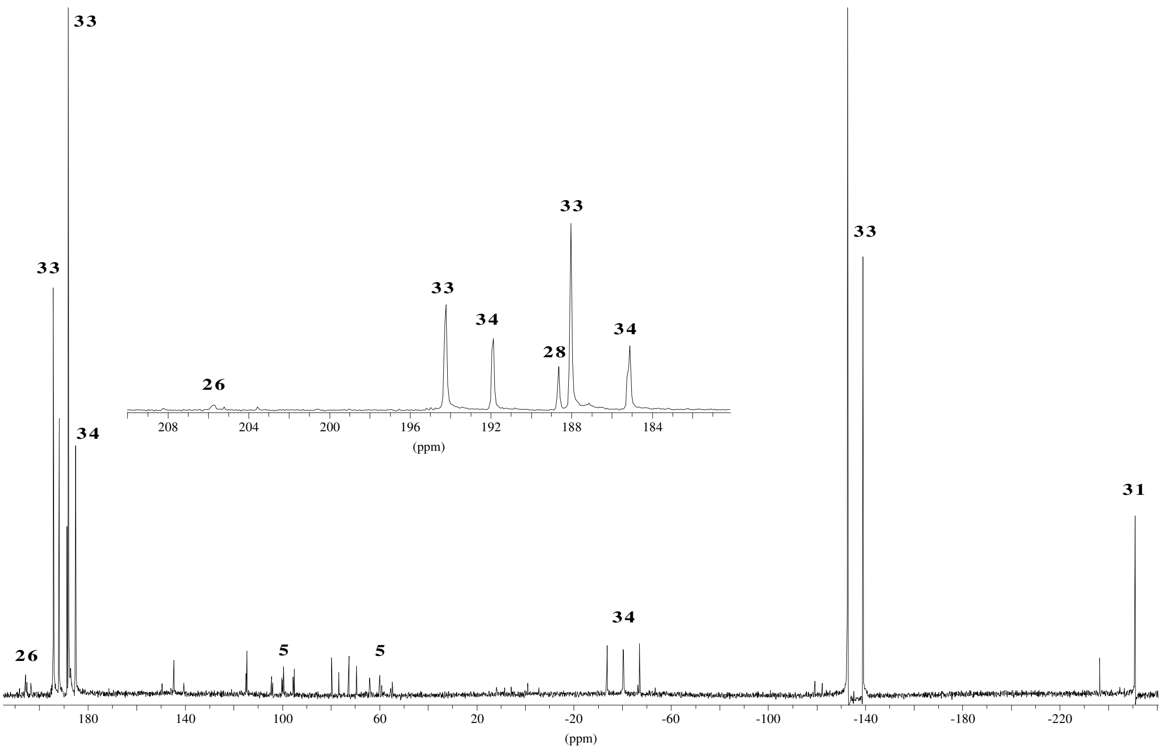


Abb. 4b: ^{31}P-NMR-Spektrum nach 5-tägigem Rühren bei Raumtemperatur.

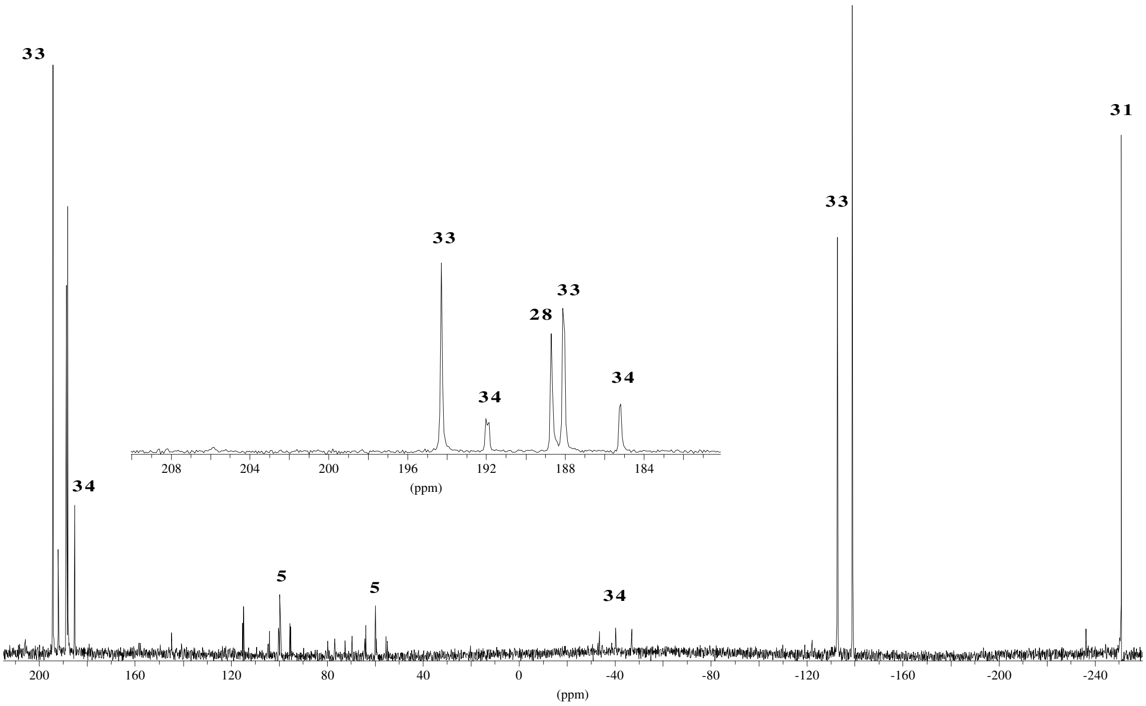


Abb. 4c: ^{31}P-NMR-Spektrum nach 10-tägigem Rühren bei Raumtempertur.

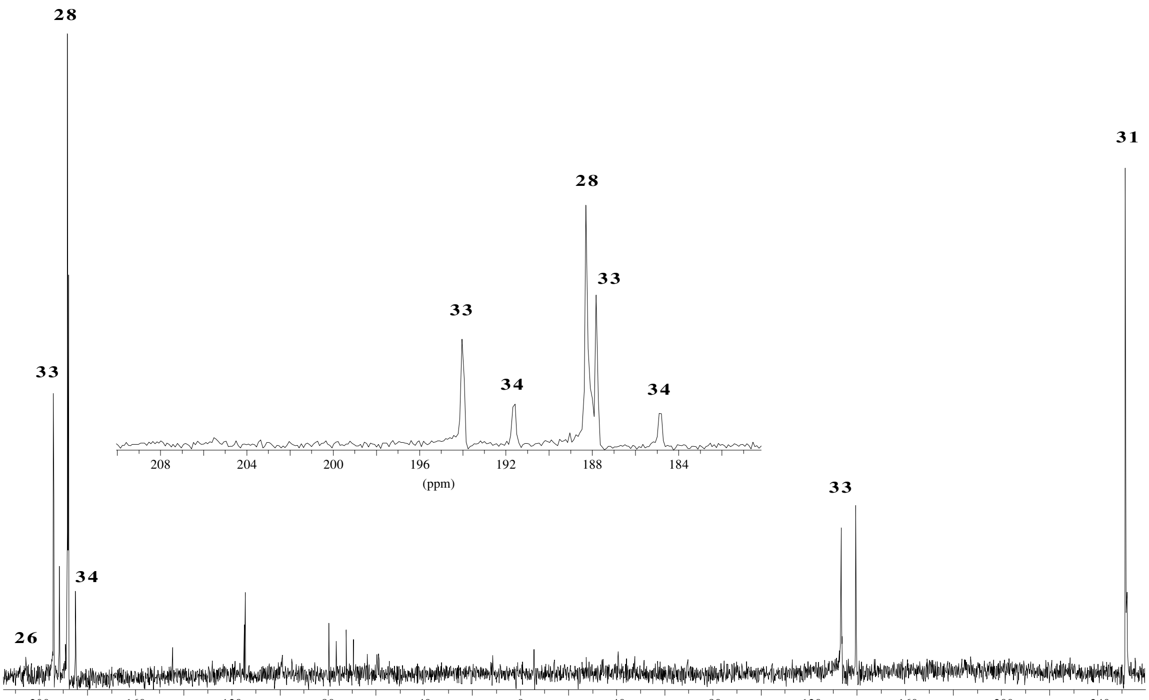
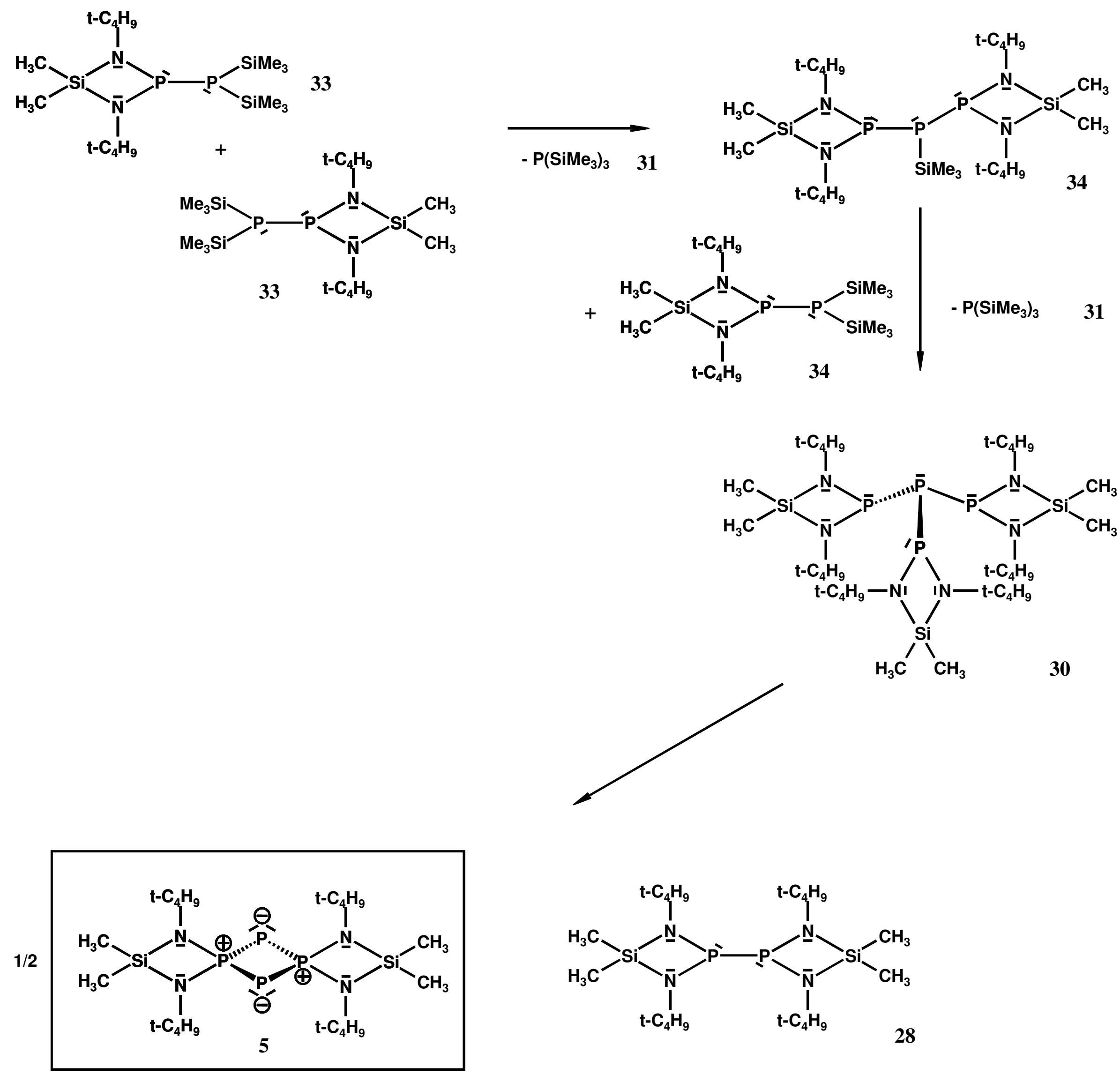


Abb. 4d: ^{31}P-NMR-Spektrum nach 15-tägigem Rühren bei Raumtemperatur.

Ein denkbarer Reaktionsverlauf, der die beobachtete Zu- bzw. Abnahme der Verbindungen **5**, **28** und **31** bzw. **33** und **34** erklärt, ist in **Schema 17** dargestellt. Allgemein nimmt die thermische Stabilität von Di-, Tri- und Isotetraphosphanen mit steigendem Silylierungsgrad ab[36c]. Die Spaltung von P-Si- bzw. P-P-Bindungen wird bei $P(SiMe_3)_3$-reichen Verbindungen häufig beobachtet [35b].

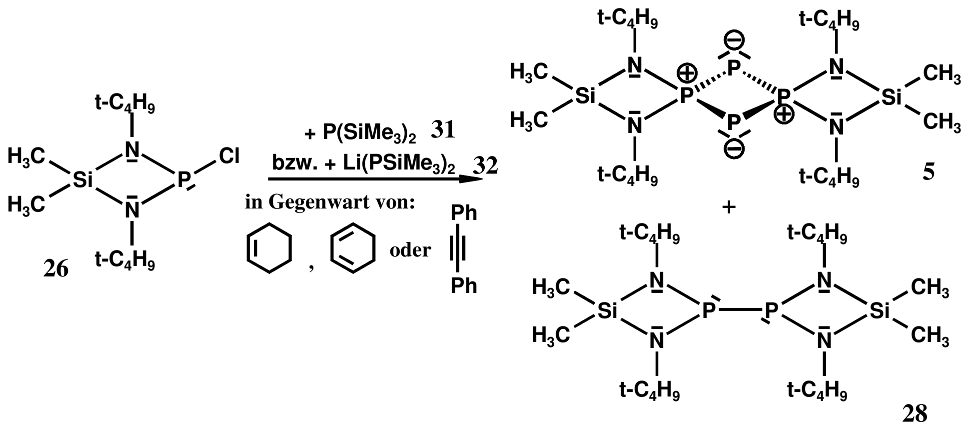


Schema 17: Denkbarer Verlauf der Umsetzung von **26** und **31** im Molverhältnis 1:1.

Für die geringe thermische Stabilität von **33** und **34** spricht auch die Beobachtung, dass bei der destillativen Aufarbeitung der löslichen Reaktionsrückstände ausschließlich das Diphosphan **28** und weiteres Tetraphosphet **5** (im Destillationsrückstand) isoliert werden konnten.

3.2.3 Umsetzungen in Gegenwart potentieller Abfangreagenzien

Über die Zersetzungsprodukte von Isotetraphosphanen wurde in mehreren Fällen berichtet. Eine kurze Übersicht zeigt die Zusammenstellung in **Tabelle 2**. Bei der Mehrzahl der bekannten Beispiele beobachtet man die Bildung von Cyclopolyphosphanen (vor allem Cyclotri- bzw. -tetraphosphanen), wobei verschiedene Zerfallswege beschrieben werden. Über mit **5** vergleichbare Zerfallsprodukte ist bisher meines Wissens nicht berichtet worden, gelegentlich werden jedoch auch schwerlösliche Reaktionsprodukte beobachtet. Bei diesen oftmals als Polymere bezeichneten Rückständen könnte es sich womöglich um mit **5** verwandte Verbindungen handeln.



Schema 18: Versuchte Abfangreaktionen für ein Phosphidophosphoran **29a** / Phosphanylphosphiniden **29b**.

Um nun zu klären, ob beim Zerfall des Isotetraphosphans **30** ein freies Phosphidophosphoran / Phosphanylphosphiniden **29a/b** auftritt, wurde obige Umsetzung auch in Gegenwart potentieller Abfangreagenzien durchgeführt. Fritz et al. berichteten über den Nachweis eines Phosphidophosphinidens durch Abfangreaktionen mit Cyclohexen, Cyclohexadien bzw. Diphenylacetylen[32]. Im vorliegenden Fall konnten jedoch entsprechende Abfangprodukte nicht beobachtet werden. Für die prinzipielle Existenzfähigkeit eines Monomeren **29a/b** spricht der Nachweis eines entsprechenden Fragmentes im Massenspektrum von **5** bei erhöhter Quellentemperatur.

Tabelle 2: Zersetzungsprodukte von literaturbekannten Isotetraphosphanen (Auswahl).

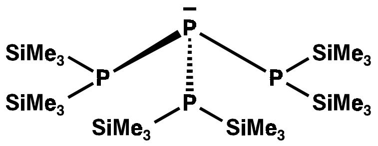
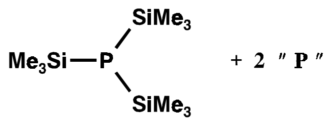
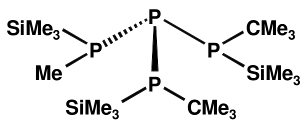
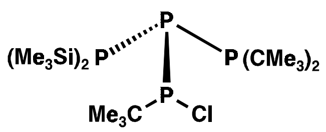
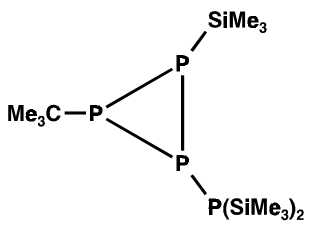
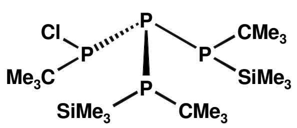
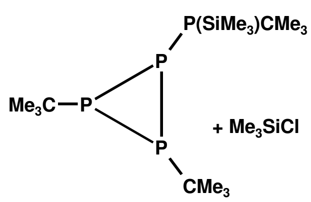
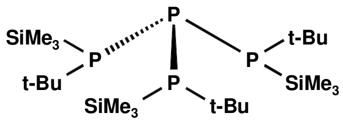
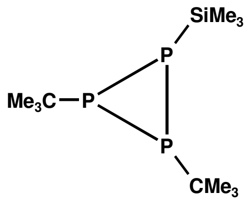
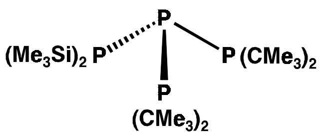
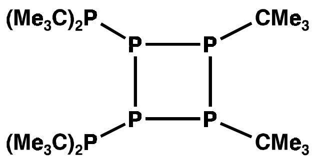
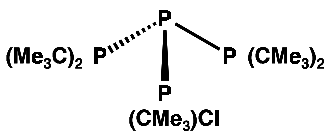
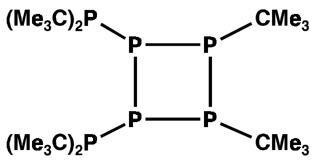
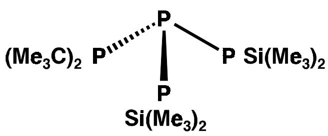
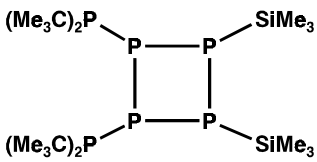
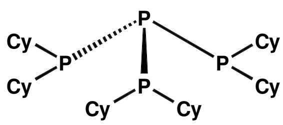
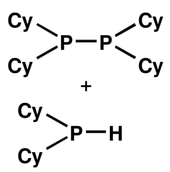
Isotetraphosphan	Zersetzungsprodukte	Bemerkungen	Literatur
$P(PH_2)_3$ **40**	n-Phosphan-Gemisch	intermolekularer Vierzentren-Mechanismus	Baudler et al. [34]
 **41**	 + weitere Produkte	Zersetzung beim Erwärmen, allgemein zu beobachten bei $SiMe_3$-reichen Verb.	Fritz et al. 1990 [35a]
 **42**	$MeP(SiMe_3)_2$ + weitere nicht näher charakterisierte P-reiche Produkte	allgemein zu beobachten bei $SiMe_3$-reichen Verb., mit steigendem Silylierungsgrad sinkt die thermische Beständigkeit (Spaltung einer P-$SiMe_3$- bzw. P-P-Bindung)	Fritz et al. 1990 [35a]
 **44**	 + Me_3SiCl	intramolekulare Cyclisierung unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung	Fritz et al. 1983 [35d]
 **45**		intramolekulare Cyclisierung unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung, Zersetzung ab 20°C	Fritz et al. 1990 [35e]

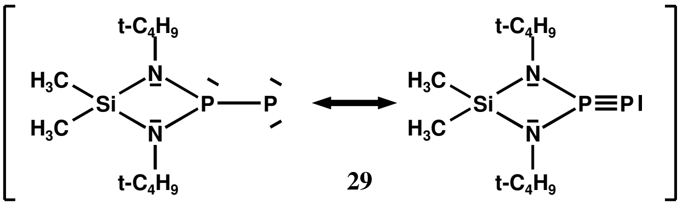
Tabelle 2 (Fortsetzung): Zersetzungsprodukte literaturbekannter Isotetraphosphane.

Isotetraphosphan	Zersetzungsprodukte	Bemerkungen	Literatur
 **46**	 + $Me_3CP(SiMe_3)_2$	Zersetzung temperaturabhängig, allgemein zu beobachten bei $SiMe_3$-reichen Verb.	Fritz et al. 1990 [35a]
 **47**	 **+2 $(Me_3C)_2PSiMe_3$**	Thermolyse in Toluol, 60°C	Fritz et al. 1990 [35e]
 **48**	 **+ 2 $(Me_3C)_2PCl$**		Fritz et al. 1987 [35f]
 **49**	 **54** **+ 2 $(Me_3C)_2PSiMe_3$**		Fritz et al. 1987 [35f]
 **50**	 **+ "gelber Niederschlag"**	Thermolyse, 70°C 10 min.	Scheer et al. 1993 [36a,b]

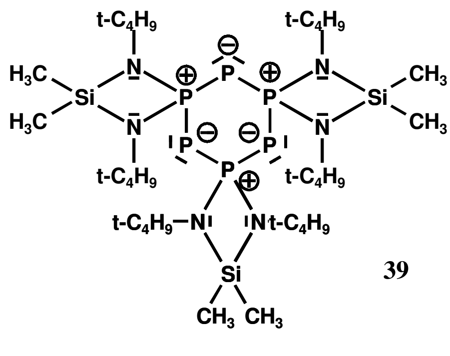
Im Falle der Bildung des Cyclodiphosphazens **1** konnte das intermediäre Auftreten einer monomeren Spezies, d. h. eines Phosphanitrils durch geeignete Abfangreaktionen nachgewiesen werden [3].

Auch bei der Bildung der $1\lambda^5,3\lambda^5$-Diphosphete[4,5,6] wird bzw. wurde die Beteiligung einer intermediären monomeren Spezies, eines λ^5-Phosphaalkins, diskutiert, ein direkter Nachweis steht jedoch in diesem Falle noch aus. Über solche $\lambda^5\sigma^3$-Phosphaalkine als instabile Zwischenstufen berichteten zunächst Regitz et al.[5], später gelang Bertrand et al. die Isolierung des Phosphaalkins $[(i\text{-}C_3H_7)_2N]_2P{\equiv}C\text{-}Si(CH_3)_3$ (**35**)[33]. Jedoch beobachtet man bei diesen isolierten, stabilen Phosphaalkinen keine Dimerisierungstendenzen. Fluck et al. konnten bei der Umsetzung von Methylbis(dimethylamino)difluorophosphoran (**36**) mit n-Butyllithium neben dem $1,3\lambda^5$-Diphosphet **2** ein $1,3,5\lambda^5$-Triphosphinin **37** isolieren[24a]. In neueren Berichten wird die Bildung dieser formalen "Dimere" (**2**) bzw. "Trimere" (**37**) des $\lambda^5\sigma^3$-Phosphaalkins $HC{\equiv}P[N(CH_3)_2]_2$ (**38**) über intermolekulare LiF-Abspaltung erklärt und die Beteiligung eines Monomeren **38** ausgeschlossen[24b].

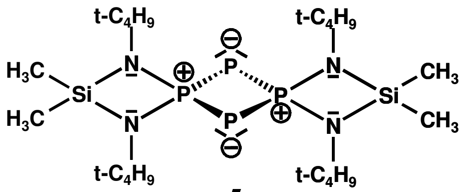
Die Bildung eines "trimeren" Hexaphosphinins **39** als Nebenprodukt der Synthese des Tetraphosphets **5** wurde bisher nicht beobachtet.



29



39



5

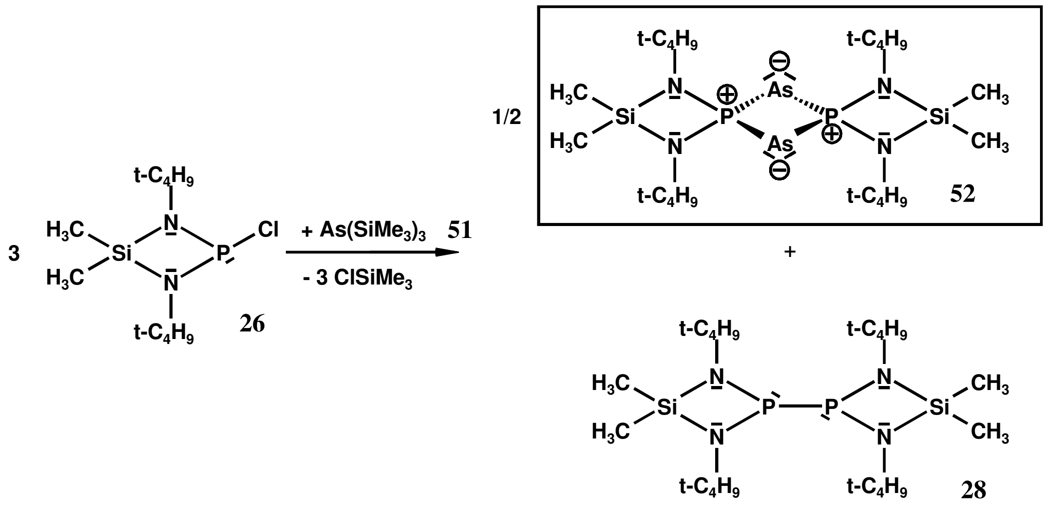
Schema 19: Im Massenspektrum beobachtetes "Monomer" **29a/b**, isoliertes "Dimer" **5** und denkbares "Trimer" **39**.

Die rein qualitative Beobachtung, dass die Stabilität des Isotetraphosphans **30** in Lösung maßgeblich von seiner Konzentration in dieser abhängt, spricht im vorliegenden Fall für einen intermolekularen Zerfallsmechanismus.

3.3 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (26) mit Tris(trimethylsilyl)arsan (51)

3.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Die Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) verläuft analog der in **3.2** beschriebenen Reaktion. Neben dem bereits bekannten Tetrakis(amino)-diphosphan **28** erhält man in diesem Fall als weiteres Cyclodiphosphazen-Homologes das Diarsadiphosphet **52**, welches als violetter feinkristalliner Niederschlag im Reaktionsverlauf ausfällt (Ausbeute: 51% bzgl. des eingesetzten Tris(trimethylsilyl)arsans **51**).



Schema 20: Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**).

Das Diarsadiphosphet **52** ist noch schlechter löslich als das homologe Tetraphosphet **5**. Hinzu kommt, dass beim Erwärmen Zersetzung beobachtet wird. In den ^{31}P-NMR Spektren der Reaktionslösung und sehr verdünnter Lösungen der Kristalle in Deuterobenzol wird dieser Verbindung ein intensitätsschwaches Singulett-Signal bei $\delta_P = 28$ zugeordnet. Die in den ^{1}H-NMR-Spektren gefundenen Signale für die jeweils äquivalenten tert-Butyl- und Silylgruppen in **52** liegen mit $\delta_H = 1.83$ und $\delta_H = 0.24$ im gleichen Bereich wie die entsprechenden Signale des Tetraphosphets **5**.
Im Massenspektrum von **52** konnte der Molekülpeak (m/z = 611.6) mit einer Intensität von 15.75% detektiert werden. Für ein M/2-Fragment, also eine monomere Spezies wurden keine Hinweise gefunden.

Als Nebenprodukte können unter anderem im ^{31}P-NMR-Spektrum den beiden Singulett-Signalen bei $\delta_P = 210.3$ und $\delta_P = 210.7$ das Phosphanylarsan **53** und das Bis(phosphanyl)arsan **54** zugeordnet werden (siehe Spektrum in **Abb. 5** und **Tabelle 3**). Dies spricht für den in **Schema 22** skizzierten Reaktionsverlauf.

Darüber hinaus beobachtet man im ^{31}P-NMR-Spektrum Signale für ein AB_2-Spinsystem **56** ($\delta_P(A) = 207.1$, $\delta_P(B) = 200.0$ und $J_{AB} = 30$ Hz). Auch bei erhöhter Temperatur (T = 328 K) zeigt diese Signalgruppe keine Koaleszenz. Die Verschiebungswerte sowie die Kopplungskonstante können als Hinweis auf ein Tris(phosphanyl)cyclotriarsan **56** gedeutet werden, welches als Trimer eines Phosphanylarsanidens aufgefasst werden kann.

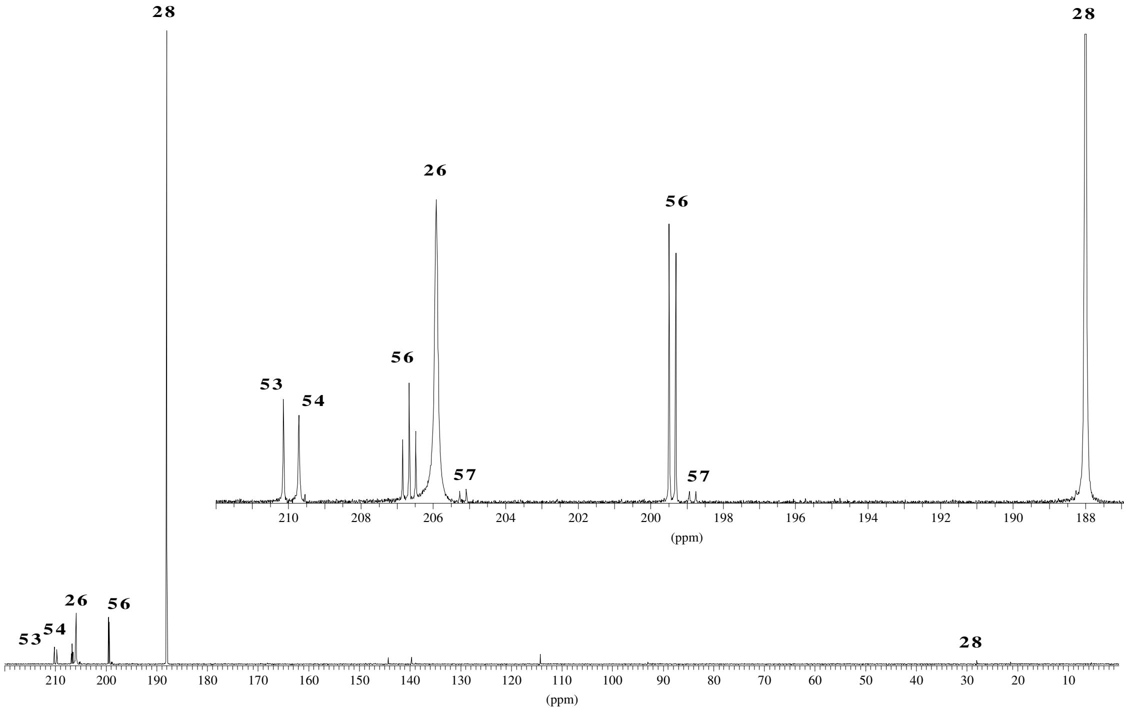
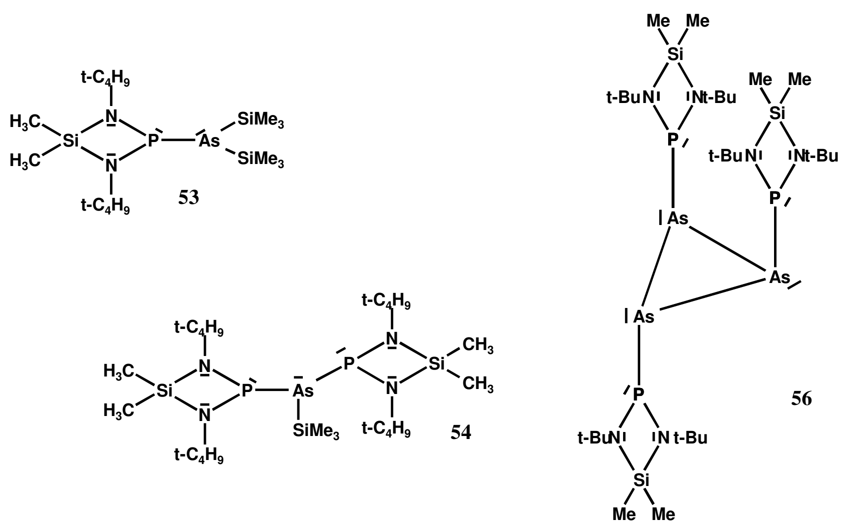
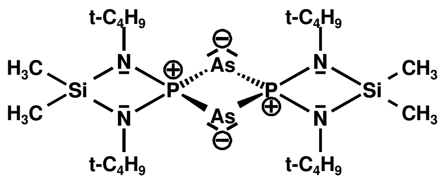
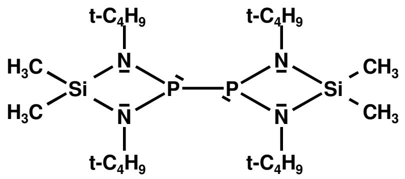
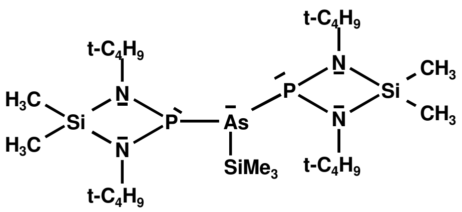
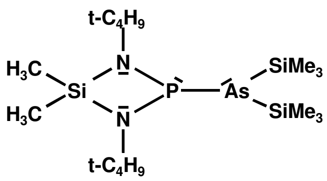


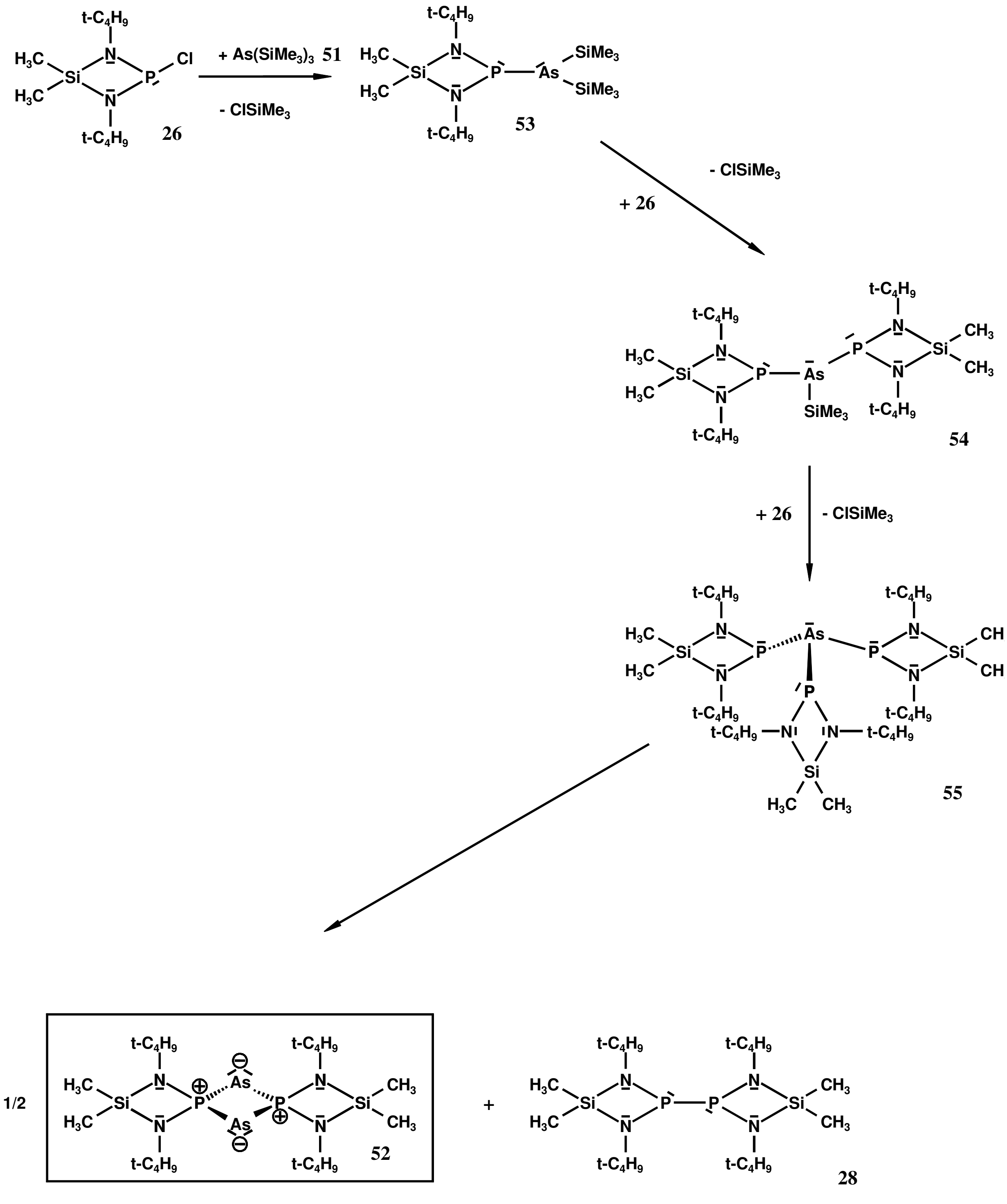
Abb. 5: Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethyl)silylarsan **51**.



Schema 21: ^{31}P-NMR-spektroskopisch beobachtete Zwischen- bzw. Nebenprodukte.

Tabelle 3: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen **28**, **52**, **53**, **54**, **55** und **56**.

Produkt	δ_P	J [Hz]	**Bemerkungen**
 **52**	28.7		schwaches Signal, wegen Schwerlöslichkeit Hauptprodukt
 **28**	188.6		Hauptprodukt
56	199.9 8 (d) 207.1 (t)	30 30	auch bei 328 K keine Koaleszenz zu beobachten
 **54**	210.3		Nebenprodukt
 **53**	210.7		Nebenprodukt



Schema 22: Verlauf der Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)arsan **51**.

3.3.2 Molekülstruktur des 2λ³,4λ³,1λ⁵,3λ⁵-Diarsadiphosphets 52

Aus dem feinkristallinen Niederschlag, der im Verlauf der Reaktion ausfällt, konnten einzelne größere Nadeln des Produkts **52** isoliert werden. Diese erscheinen unter dem Mikroskop je nach Betrachtungsrichtung farblos bzw. intensiv violett. Ein geeigneter Einkristall konnte für eine Kristallstrukturanalyse verwendet werden, über deren Ergebnis im Folgenden berichtet wird.

Das Diarsadiphosphet **52** kristallisiert isotyp zum Tetraphosphet **5** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung finden sich in **Tabelle 5**. Die ermittelte Molekülstruktur ist in **Abb. 6** wiedergegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Bindungslängen, Bindungswinkel, Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller „Nichtwasserstoffatome" sind den **Tabellen 6-9** zu entnehmen.

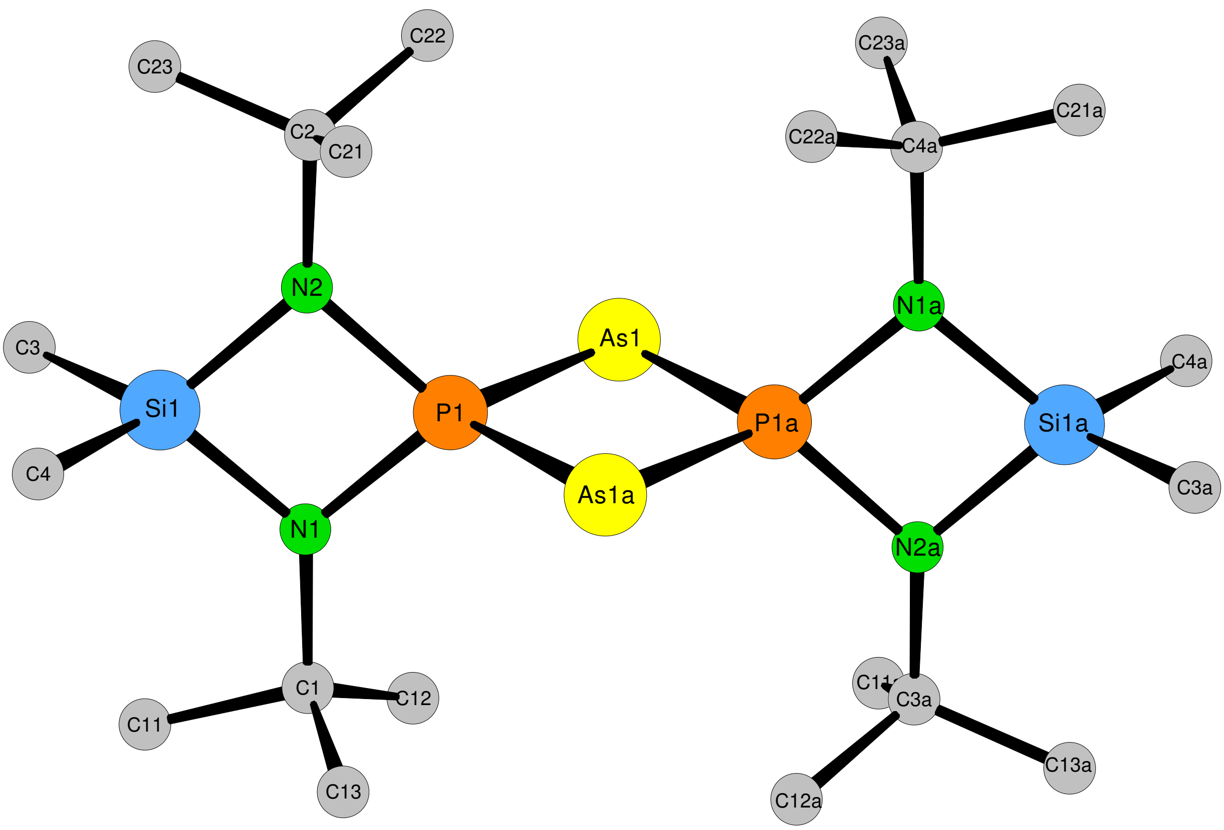


Abb. 6: Molekülstruktur des Diarsadiphosphets **52**.

Die P-As-Abstände innerhalb des zentralen Vierringes von **52** liegen mit 2.2836(13) bzw. 2.2837(13) Å in der Mitte zwischen den Werten typischer P-As-Einfach- und -Doppelbindungen (siehe Auswahl in **Tabelle 4**). Auch stimmen sie gut mit den P-As-Abständen in einem von Karsch et al. beschriebenen Arsadiphosphet **4**[7] überein. Geringfügig kleinere Werte findet man in einem von Schmidbaur et al. publizierten kationischen P/As-Heterocyclus **63**[25] (vgl. **Tabelle 4**).

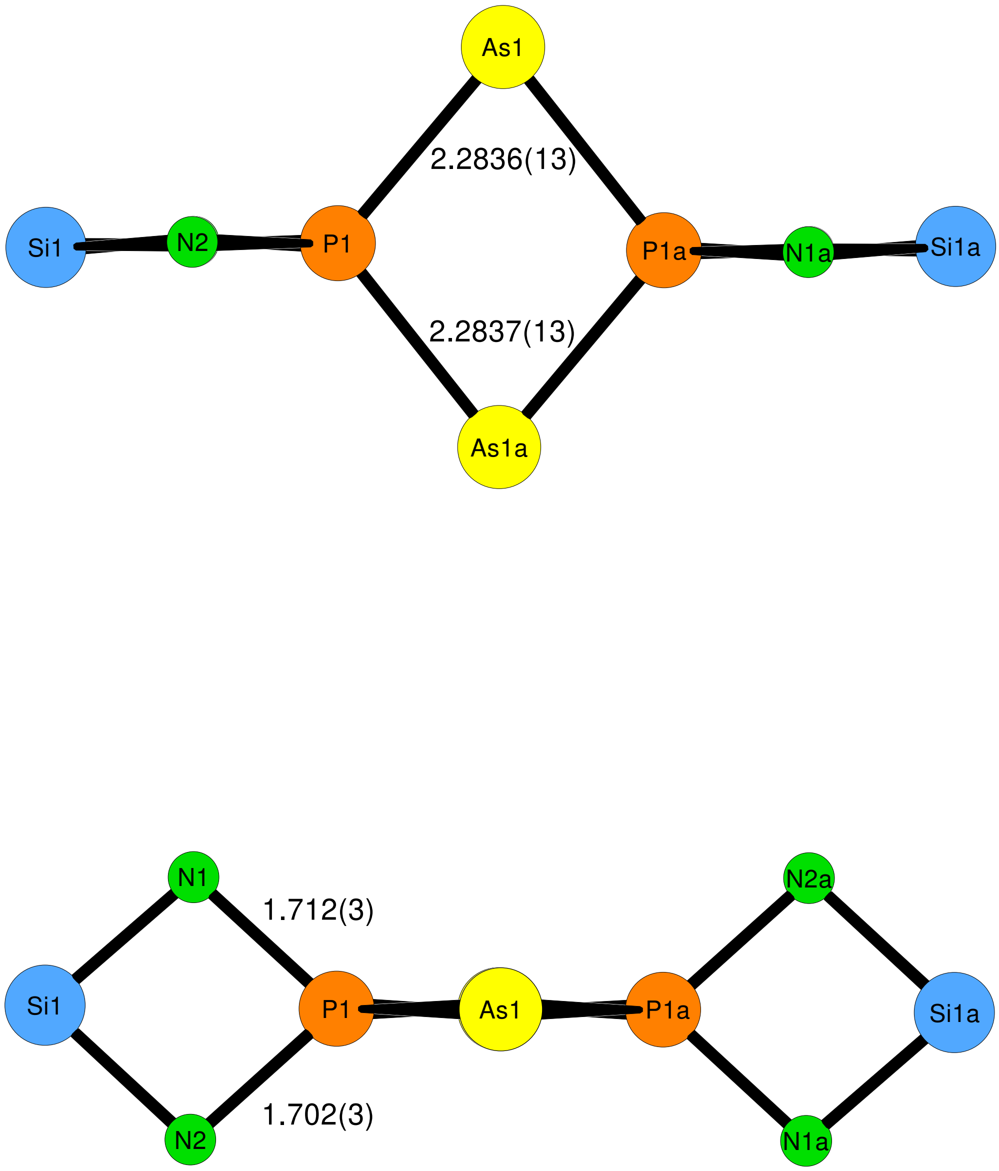


Abb. 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Diarsadiphosphet **52**.

Ebenso wie beim Tetraphosphet **5** weist der zentrale planare Vierring von **52** eine deutliche rautenförmige Verzerrung auf, die sich hier im spitzen Winkel von 79.19(4)° am σ^2-koordinierten Arsenatom widerspiegelt (zum Vergleich: im Tetraphosphet **5** beträgt der entsprechende Wert 79.4(1)°). Der Winkel As1-P1-As1a ist mit 100.81(3)° nur geringfügig größer als der vergleichbare P2-P1-P2a-Winkel in **5** (100.6(1)°). Der nichtbindende P-P- bzw. As-As-Abstand in **52** ist 2.857(14) bzw. 3.508(21) Å. Die entsprechenden nichtbindenden P-P-Abstände im Tetraphosphet **5** besitzen Werte von 2.736(1) bzw. 3.293(1) Å.

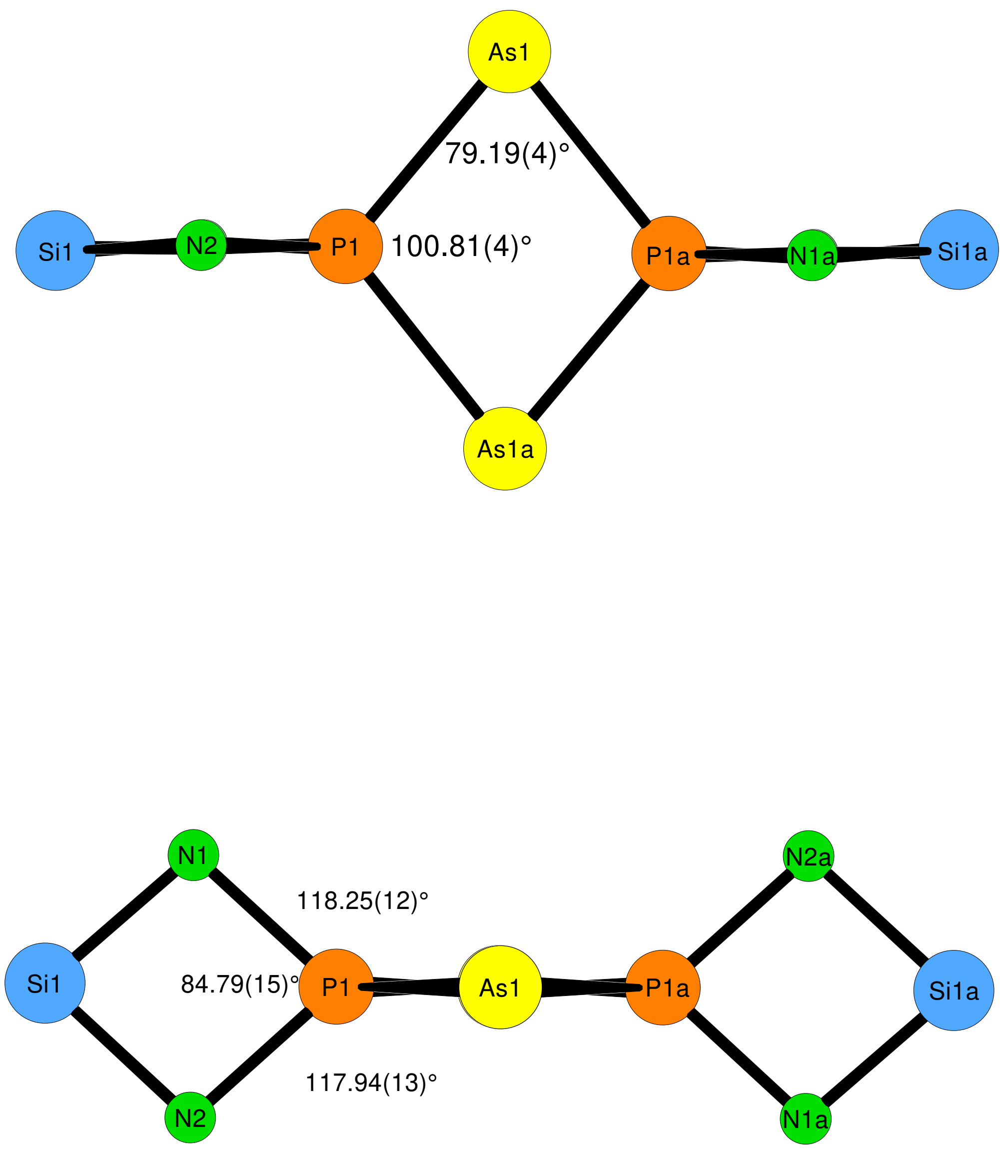


Abb. 8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Diarsadiphosphet **52**.

Tabelle 4: Auswahl experimentell bestimmter P-As-Abstände.

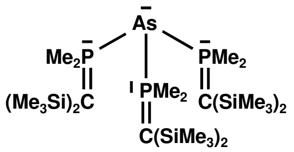
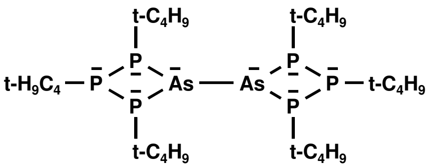
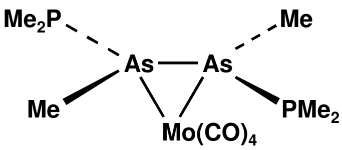
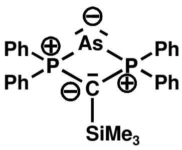
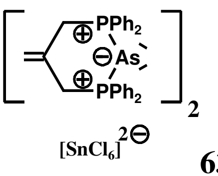
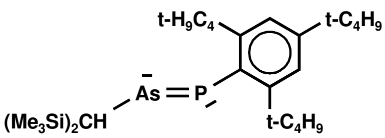
Verbindung	d(P-As) [Å]	Literatur
 **59**	As-P1 2.3830(7) As-P2 2.3858(7) As-P3 2.3874(7)	Karsch et al. 1995 [26a]
 **60**	As1-P2 2.361(2) As1-P4 2.350(3)	Baudler et al. 1982 [37]
 **61**	2.316	W.S. Sheldrick 1975 [38]
 **4**	P1-As1 2.2710(7) P2-As1 2.2692(7) (P1-As1-P2: 69.90(2)°)	Karsch et al. 1996 [7]
 **63**	As-P1 2.250(1) As-P2 2.224(1)	Schmidbaur et al. 1993 [25]
 **64**	2.125(1)	Cowley et al. 1984 [39]
d(P-As) berechnet aus Summe der Kovalenzradien	2.334	[37]

Tabelle 5: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung des Diarsadiphosphets **52**.

Empirische Formel	$C_{20}H_{48}As_2N_4P_2Si_2$
Molekulargewicht	612.59 g/mol
Raumgruppe	$P2_1/n$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 6.4550(10) Å b = 12.400(2) Å c = 18.840(4) Å β = 104.588(11)°
Volumen der Elementarzelle	1496.5(5) $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1.306 g/cm^3
Kristallform	Nadeln (0.1x 0.1x 0.5 mm)
Kristallfarbe	violett
F(000)	592
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK_α (λ = 0.71073 Å)
Messtemperatur	293(2)
Bereich von hkl	-7< h <7 ; -14 < k < 14 ; -22 < l < 22
Messbereich	3.29 < Θ < 25.00
Anzahl der gemessenen Reflexe	10545
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2615
Anzahl der beobachteten Reflexe	1780
Anzahl der verfeinerten Reflexe	2615
Parameter	168
Restraints	0
R_1-Wert $[F_0^2<2\sigma F_0^2]$[a]	0.0383
wR_2-Wert (all data)[b]	0.0602
Wichtungsschema[c]	0.0 / 0.0
GooF ($GooF_{restrain}$)[d]	1.241
max. shift/su	0.038

[a] $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$
[b] $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[wF_o^2)^2]]^{1/2}$
[c] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
[d] $GooF = S = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$

Tabelle 6: Bindungslängen [Å] im Diarsadiphosphet **52**.

P1-As1	2.2836(13)
P1-As1a	2.2837(13)
P1-N1	1.712(3)
P1-N2	1.702(3)
Si1-N1	1.734(3)
Si1-N2	1.742(3)
Si1-C3	1.859(5)
Si1-C4	1.877(4)
N1-C1	1.499(5)
N2-C2	1.496(5)
C1-C11	1.541(6)
C1-C12	1.510(6)
C1-C13	1.530(7)
C2-C21	1.547(6)
C2-C22	1.531(6)
C2-C23	1.527(6)

„Nichtbindende Abstände"

P1---P1a	2.857(14)
As1---As1a	3.508(21)

Tabelle 7: Bindungswinkel [°] im Diarsadiphosphet **52**.

P1-As1-P2a	79.19(4)
As1-P1-As1a	100.81(4)
As1-P1-N1	118.25(12)
As1-P1-N2	117.94(13)
N1-P1-N2	84.79(15)
Si1-N1-P1	96.03(16)
C1-N1-P1	130.8(3)
Si1-N1-C1	133.0(2)
Si1-N2-P1	96.14(16)
C2-N2-P1	131.4(2)
Si1-N2-C2	132.0(3)
N1-Si1-N2	82.94(15)
N1-Si1-C3	115.9(2)
N1-Si1-C4	115.9(2)
N2-Si1-C3	116.9(2)
N2-Si1-C4	115.81(19)
C3-Si1-C4	108.0(2)
N1-C1-C11	107.5(4)
N1-C1-C12	110.6(3)
N1-C1-C13	109.7(4)
C11-C1-C12	109.2(4)
C11-C1-C13	107.4(4)
C12-C1-C13	112.4(4)
N2-C2-C21	109.8(3)
N2-C2-C22	110.3(3)
N2-C2-C23	108.1(3)
C21-C2-C22	111.1(4)
C21-C2-C23	108.4(4)
C22-C2-C23	109.2(4)

Tabelle 8: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **52**.

Atom	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**U_{eq}***
P1	0.07593(18)	0.59223(7)	0.46294(6)	0.0250(2)
As1	0.25783(7)	0.45331(3)	0.52089(2)	0.03342(13)
Si1	0.1992(2)	0.75618(8)	0.39679(7)	0.0328(3)
N1	0.1582(5)	0.7212(2)	0.48309(17)	0.0301(8)
N2	0.1254(5)	0.6229(2)	0.37862(17)	0.0300(8)
C1	0.1704(8)	0.7834(3)	0.5517(2)	0.0377(11)
C2	0.0899(7)	0.5605(3)	0.31027(19)	0.0364(10)
C3	0.4711(8)	0.7939(4)	0.3843(3)	0.0540(14)
C4	0.0196(8)	0.8618(3)	0.3523(3)	0.0510(13)
C11	0.2903(10)	0.8886(3)	0.5414(3)	0.0652(17)
C12	0.2864(10)	0.7197(4)	0.6123(3)	0.0729(19)
C13	- 0.0495(9)	0.8148(4)	0.5664(3)	0.0631(16)
C21	- 0.1462(8)	0.5573(5)	0.2831(2)	0.0612(14)
C22	0.1789(10)	0.4464(4)	0.3212(3)	0.0710(16)
C23	0.2020(9)	0.6188(4)	0.2547(2)	0.0595(15)

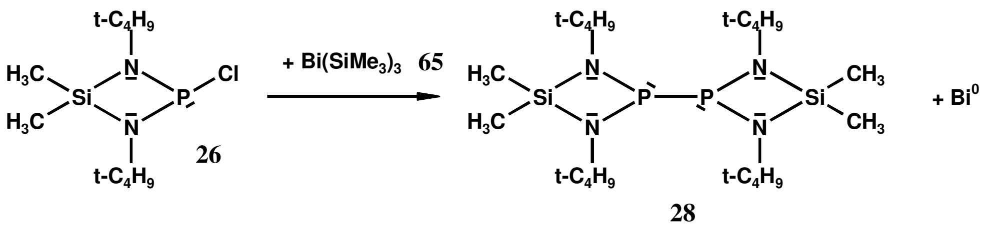
* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **52**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0288(7)	0.0189(4)	0.0279(6)	0.0037(4)	0.0051(5)	0.0001(4)
As1	0.0305(3)	0.02832(19)	0.0416(2)	0.0109(2)	0.00508(17)	0.0026(2)
Si1	0.0311(8)	0.02533(5)	0.0430(7)	0.0121(5)	0.0084(6)	- 0.0014(5)
N1	0.037(2)	0.0205(14)	0.032(2)	0.0039(13)	0.0039(17)	- 0.0012(13)
N2	0.035(2)	0.0289(16)	0.0261(18)	0.0049(14)	0.0056(15)	- 0005(14)
C1	0.053(3)	0.0205(19)	0.039(3)	- 0.0086(18)	0.006(2)	- 0.0062(19)
C2	0.046(3)	0.045(2)	0.019(2)	0.0049(19)	0.0075(18)	0.004(2)
C3	0.051(4)	0.047(3)	0.066(4)	0.026(2)	0.014(3)	- 0.002(2)
C4	0.047(3)	0.038(2)	0.070(4)	0.018(2)	0.017(3)	0.001(2)
C11	0.088(5)	0.031(2)	0.077(4)	- 0.017(2)	0.012(3)	- 0.024(3)
C12	0.109(6)	0.053(3)	0.049(3)	- 0.006(3)	- 0.019(3)	0.005(3)
C13	0.077(5)	0.039(3)	0.078(4)	- 0.020(3)	0.029(3)	- 0.001(3)
C21	0.056(4)	0.082(3)	0.044(3)	- 0.001(3)	- 0.002(2)	- 0.018(3)
C22	0.119(5)	0.042(3)	0.053(3)	- 0.008(3)	0.015(3)	0.017(3)
C23	0.069(4)	0.084(4)	0.029(3)	0.005(2)	0.020(3)	- 0.006(3)

3.4 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (26) mit Tris(trimethylsilyl)bismutan (65)

Die Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)bismutan (**65**) führt in glatter Reaktion zur Bildung des Tetrakis(amino)diphosphans **28** (siehe **Schema 23**).



Schema 23: Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)bismutan **65**.

Weitere phosphorhaltige Reaktionsprodukte lassen sich in der Reaktionslösung nicht nachweisen (siehe Spektrum der Reaktionslösung in **Abb. 9**). Das im Reaktionsverlauf gebildete elementare Bismut fällt als schwarzer, teilweise kristalliner Niederschlag aus (einzelne Kristalle bis 1 mm Kantenlänge). Die Bildung weiterer schwerlöslicher phosphorhaltiger Reaktionsprodukte kann anhand einer Elementaranalyse des Rückstandes ausgeschlossen werden.

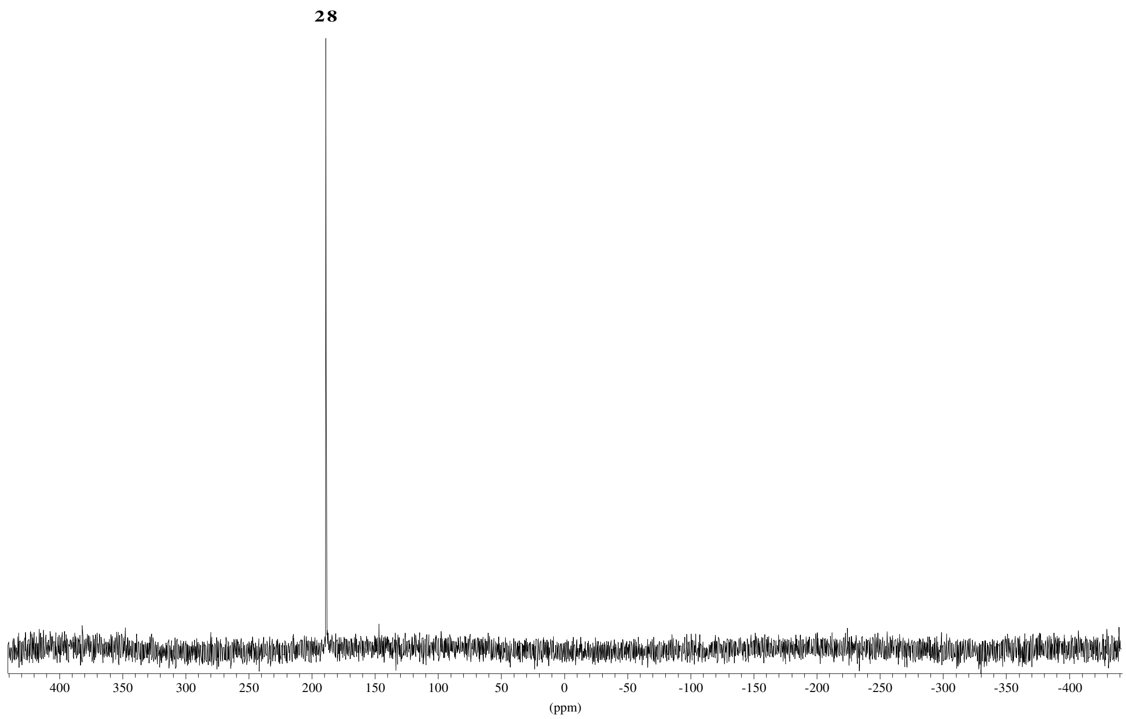
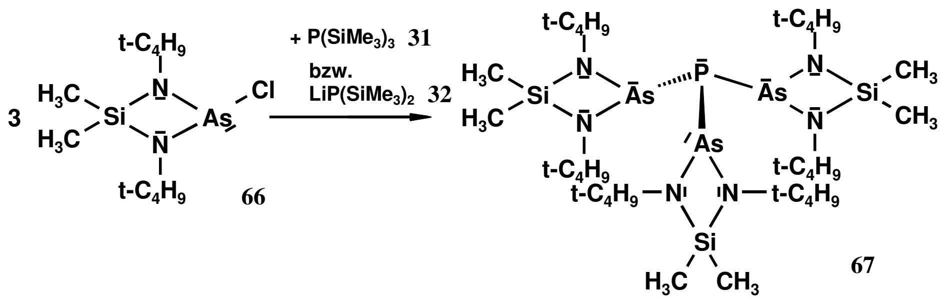


Abb. 9: ^{31}P-NMR-Spektrum zur Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)bismutan.

3.5 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (66) mit einem Unterschuss bzw. äquimolaren Mengen Tris(trimethylsilyl)phosphan (31) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (32)

3.5.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Die Isolierung und Charakterisierung eines isotetraphosphananalogen Tris(arsanyl)phosphans **67** gelingt bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**). Auch hierbei beobachtet man unabhängig davon, ob man **31** bzw. **32** einsetzt, den gleichen Reaktionsverlauf.



Schema 24: Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**).

Abb. 10 gibt das ^{31}P-NMR-Spektrum der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32)** wieder. Die beobachteten Signale bei δ_P = -36 und δ_P = -137 können über Vergleich mit den chemischen Verschiebungen des entsprechenden Di- bzw. Triphosphans (**33** bzw. **34**; s. **Abb. 3** und **Tabelle 1**) dem Arsanylphosphan **68** und dem Bis(arsanyl)phosphan **69** zugeordnet werden. Das intensitätsstärkste Signal findet sich bei δ_P = 43 und ist nicht ad hoc deutbar.
Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Reaktionen (siehe **3.2**, **3.3** und auch **3.4**) bleiben alle Reaktionsprodukte zunächst in Lösung. Erst nach starkem Einengen der Reaktionslösung bilden sich in der Kälte (-20° C) blassgelbe, überwiegend nadelförmige Kristalle. Diese lösen sich sehr gut in allen gängigen Lösungsmitteln. Die Reinigung von **67** erfolgt durch mehrmaliges Waschen mit kaltem n-Pentan. Dem so gereinigten Produkt kann im ^{31}P-NMR-Spektrum das Singulett-Signal bei δ_P = 43 zugeordnet werden (Ausbeute: 58%. d. Th.).

Wie die anschließende Charakterisierung durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse zeigt, handelt es sich hierbei um das zum Tris(phosphanyl)phosphan **30** homologe Tris(arsanyl)phosphan **67**.

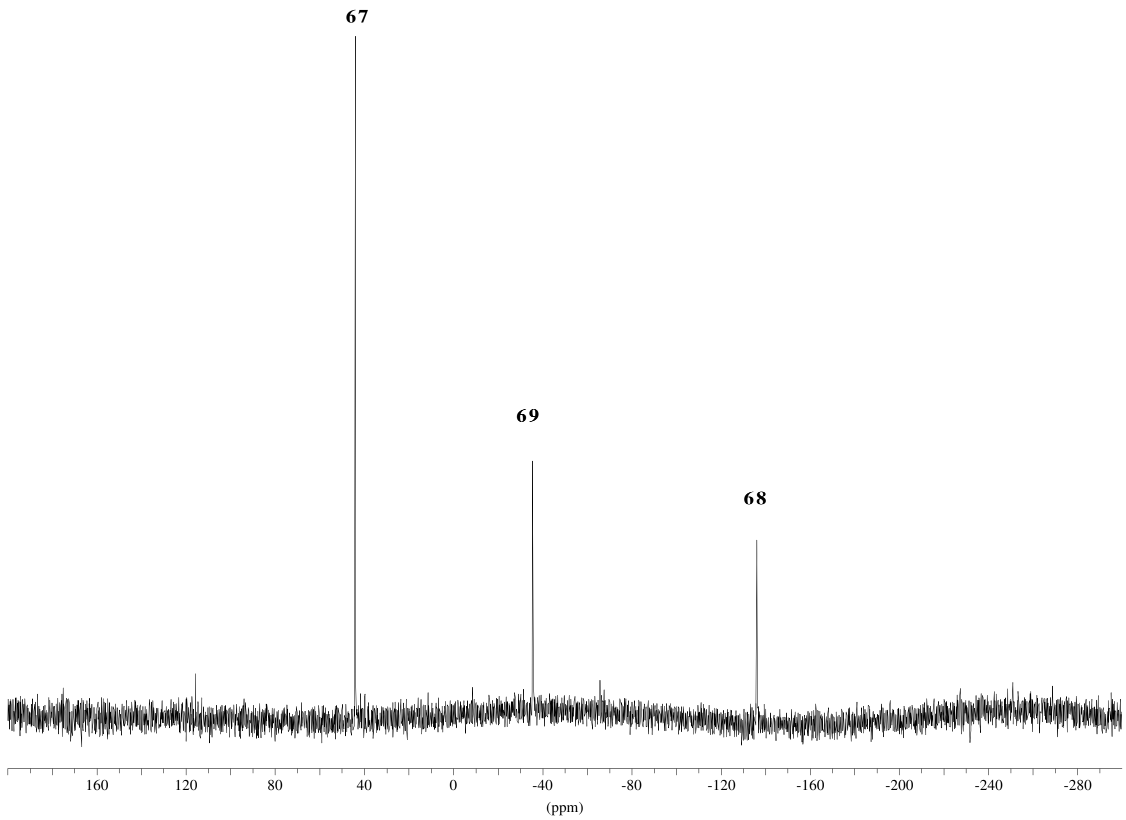
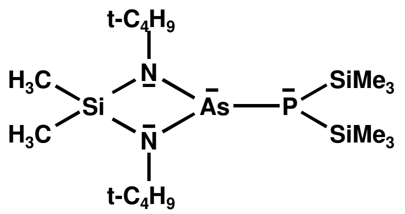
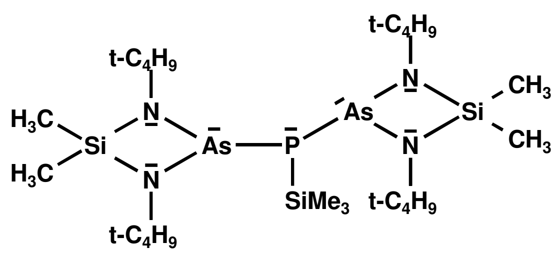


Abb. 10: ^{31}P-NMR-Spektrum zur Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan.

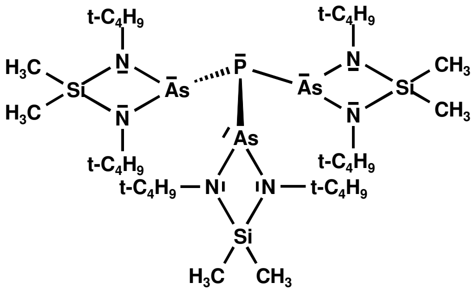
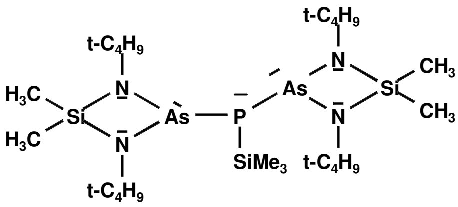
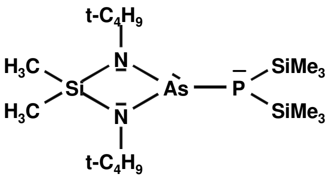


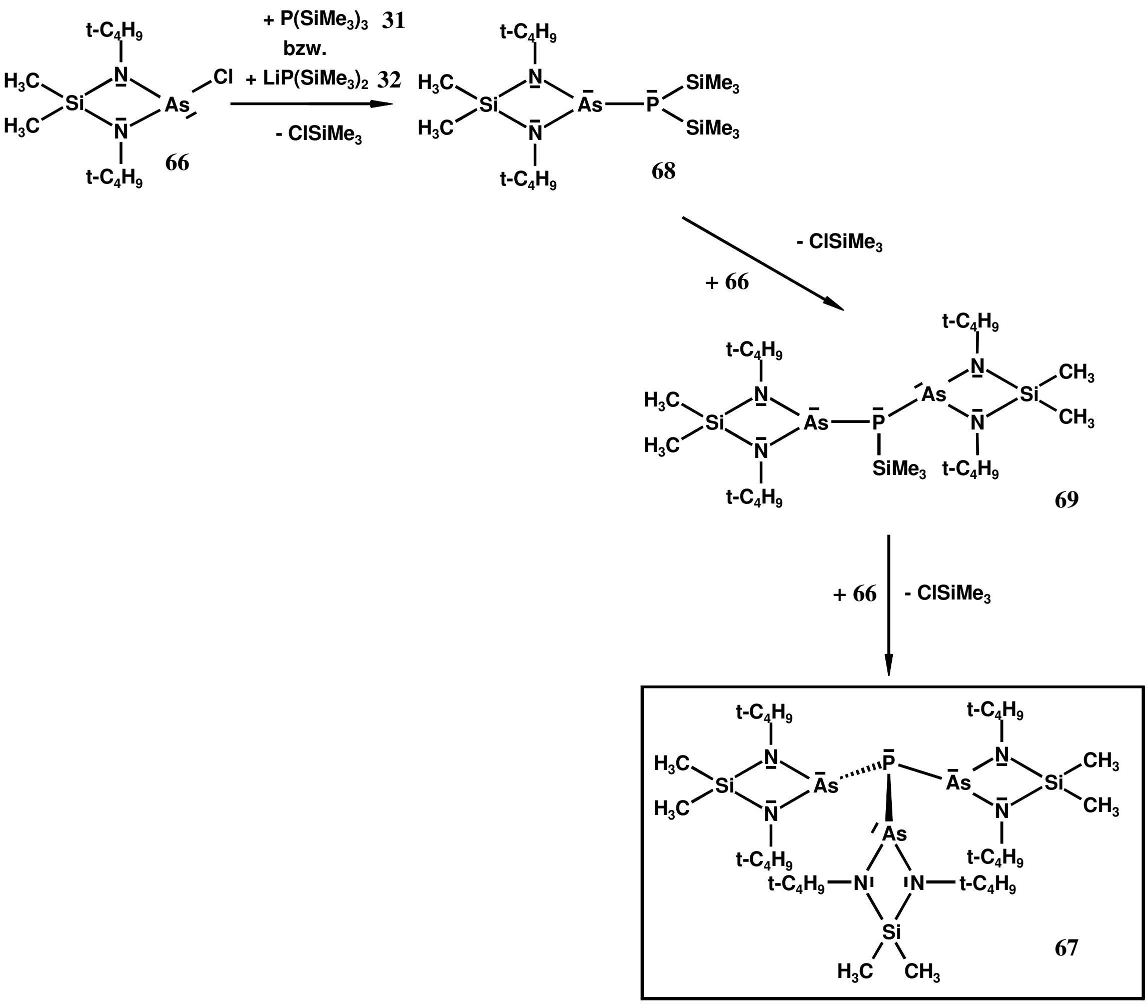
68



69

Tabelle 10: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen **67**, **68** und **69**.

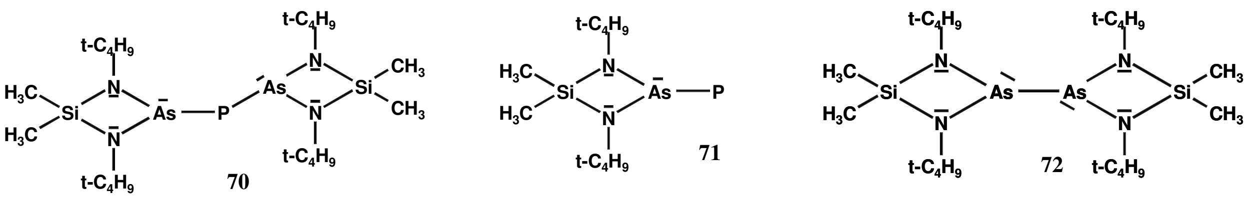
Produkt	δ_P	*J* [Hz]	Bemerkungen
 **67**	43.2	-	vgl. mit **30** (δ_P = 28.6)
 **68**	-36.4	-	vgl. mit **34** (δ_P = -40)
 **69**	-137.2	-	vgl. mit **33** (δ_P = -136)



Schema 25: Denkbarer Reaktionsverlauf der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **67** findet man drei Signale im Verhältnis von 6:1:1. Das größte Signal bei δ_H = 1.43 kann den ingesamt 54 äquivalenten Wasserstoffatomen der tert-Butylgruppen zugeordnet werden. Den 18 Wasserstoffatomen der Silylgruppen entsprechen zwei intensitätsgleiche, dicht beieinander liegende Signale bei δ_H = 0.49. Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen werden nicht beobachtet.
Das ^{13}C-NMR-Spektrum von **67** zeigt bei δ_C = 52.4 das Signal für die an die tertiären Kohlenstoffatome gebundenen Methylgruppen. Bei δ_C = 8.0 und δ_C = 8.1 findet man die Resonanzsignale der Silylgruppen-Kohlenstoffkerne. Den tertiären Kohlenstoffatomen kann die Resonanz bei δ_C = 33.6 zugeordnet werden. Alle Signale weisen aufgrund von ^{13}C-^{31}P-Kopplungen Aufspaltungen auf. Dabei sind die $^{3}J_{CP}$- bzw. $^{4}J_{CP}$-Aufspaltungen der tert-Butylgruppen-Signale mit Werten von jeweils 1.8 Hz gleich groß. Die $^{4}J_{CP}$-Aufspaltungen der Silylgruppen-Signale besitzen mit 2.7 bzw. 4.5 Hz etwas größere Werte.

Im Massenspektrum von **67** beobachtet man mit einer Intensität von unter 0.5% den Molekül-Peak (m/z = 855.9). Für die Instabilität des Produktes spricht das Auftreten des intensitätsstärksten Peaks bei m/z = 274.9, dem das $Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2As$-Fragment zugeordnet werden kann. Die durch die Abspaltung eines bzw. zweier dieser Diazaarsasilitidin-Einheiten gebildeten Fragmente $[M - As(N\text{-}^tBu)_2SiMe_2]^+$ (**70**) bzw. $[M - 2\ As(N\text{-}^tBu)_2SiMe_2]^+$ (**71**) werden mit Intensitäten von 0.76 bzw. 1.05 % detektiert. Letzteres entspricht somit formal einem Arsanylphosphiniden **71**. Sein formales "Dimerisierungsprodukt" $[Me_2Si(^tBuN)_2AsP]_2$ (**73**) konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Das Auftreten des $[Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2As]_2^+$-Fragmentes (**72**) mit einer Intensität von 3.36 % kann einerseits über die Rekombination zweier $[Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2As]^+$-Fragmente, andererseits über die direkte Abspaltung des Tetrakis(amino)diarsans **72** aus dem Tris(arsanyl)phosphan **67** erklärt werden.



Schema 26: Im Massenspektrum von **67** beobachtete Fragmente **70**, **71** und **72**

3.5.2 Molekülstruktur des Tris(arsanyl)phosphans 67

Die Zucht von Kristallen gelingt wegen der überaus guten Löslichkeit der Substanz in den üblichen Lösungsmitteln nur schwer. Die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse sind nachfolgend zusammengestellt.
Das Tris(arsanyl)phosphan **67** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung finden sich in **Tabelle 12**. Die ermittelte Molekülstruktur ist in **Abb. 11** wiedergegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Bindungslängen, Bindungswinkel, Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller "Nichtwasserstoffatome" sind den **Tabellen 13-16** zu entnehmen.

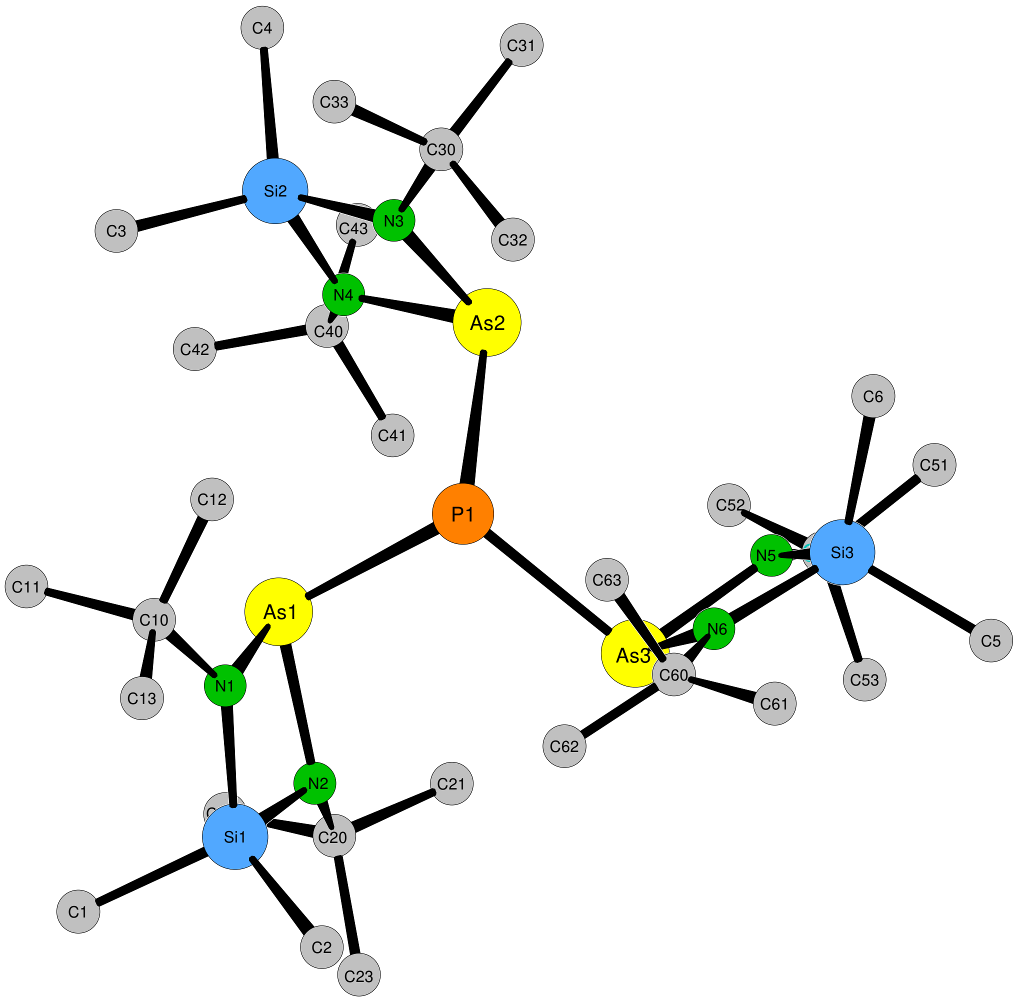


Abb. 11: Molekülstruktur des Tris(arsanyl)phosphans **67**.

In **Abb. 12** erkennt man gut die schaufelradartige (propellerartige) "all-trans"-Anordnung der drei Arsanyl-Gruppen um das pyramidale Phosphoratom (Winkelsumme: 333°) und die angenäherte C_3-Symmetrie.

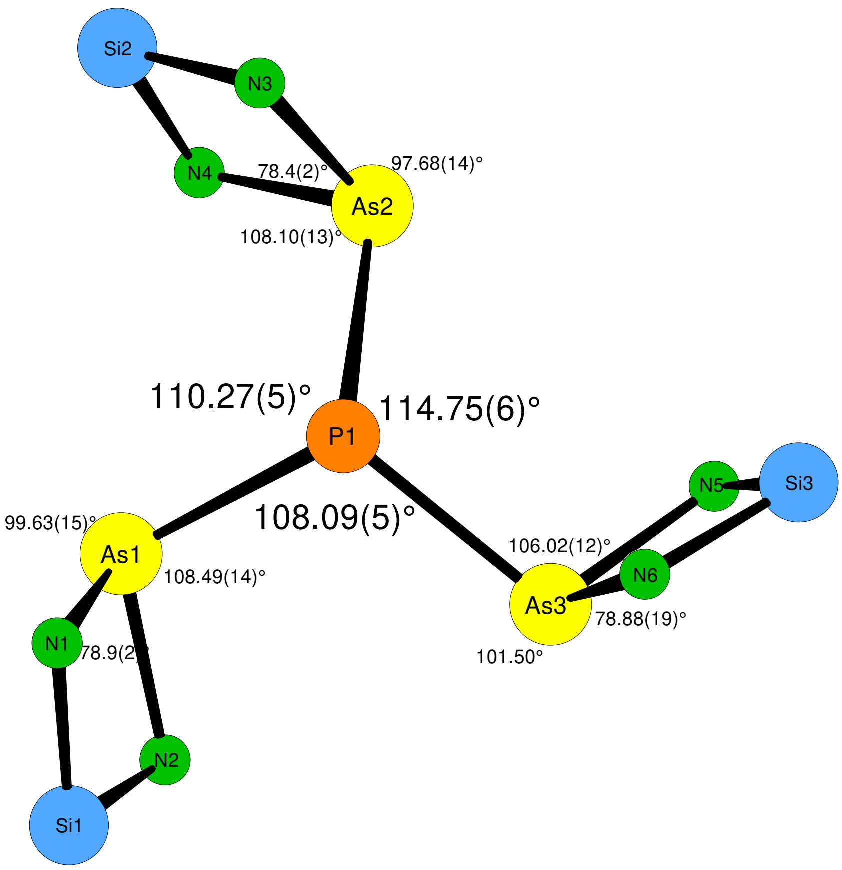


Abb. 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **67**.

Die Phosphor-Arsen-Bindungslängen sind mit mittleren 2.377 Å etwas größer als der aus der Summe der Kovalenzradien berechnete Abstand (2.334 Å)[37] und als der experimentell bestimmte Wert für den Me_2P-As(Me)-As(Me)-PMe_2-Liganden in dem Molybdän-Komplex **61** (vgl. **Tab. 4**, S. 32). Sie zeigen jedoch gute Übereinstimmung mit den P-As-Einfachbindungen des Tris(alkylidenphosphoranyl)arsans **59**[26a] und des Diarsahexa-phosphans **60**[37] (vgl. **Tab. 4**, S. 32).

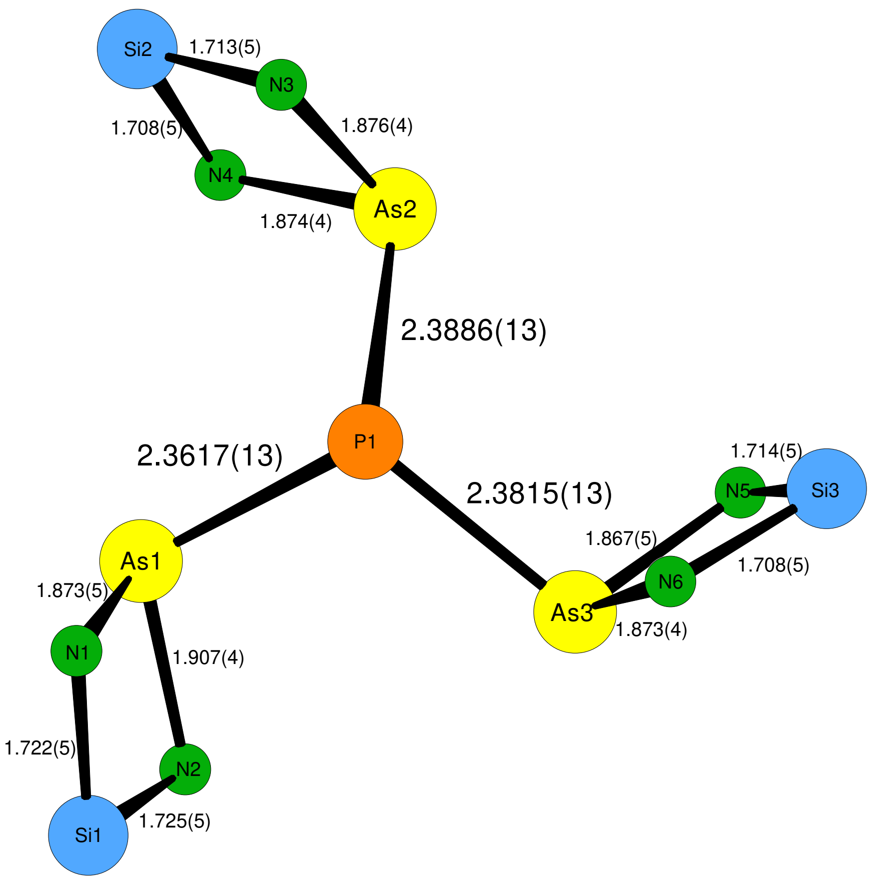
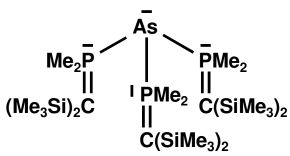


Abb. 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **67**.

Vergleich mit verwandten Strukturen

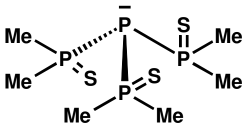
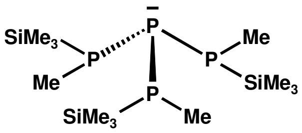
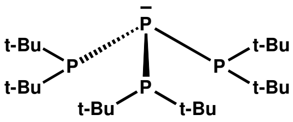
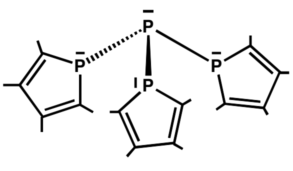
Bereits 1968 wurde von H. Schumann die Synthese eines Tris(arsanyl)phosphans $P(AsPh_2)_3$ (**74**) beschrieben[40], das über Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektroskopie charakterisiert worden war. Das Tris(arsanyl)phosphan **67** ist der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, der mittels einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden ist. Strukturell eng verwandt mit **67** ist ein von H. Karsch beschriebenes, zu **67** "inverses", Tris(alkylidenphosphoranyl)arsan **59**. Desweiteren bietet sich ein Vergleich mit den Strukturen der Isotetraphosphane **75, 76** und **77**, sowie des Tris(trimethylthiophosphanyl)phosphans **78** an. Außerdem ist ein Bezug zu den Tris(diorganylphosphanyl)methanen **79**, **80** und den Tris(diorganylthiophosphanyl)methanen **81** gegeben, bei denen jeweils das zentrale Phosphoratom durch das isovalenzelektronische CH-Fragment ersetzt ist. Eine enge Strukturverwandtschaft zeigt das Tris(arsanyl)phosphan **67** auch mit einem Tris(germanyl)phosphan **82**. Mit Ausnahme von **81** liegen alle Verbindungen im Kristall in der "all-trans"-Konfiguration vor (siehe **Tabelle 11**).

Tabelle 11: ausgewählte Vergleichsstrukturen zu **67**.

Verbindung	**Bindungs-längen [Å]**	**Bindungs-winkel [°]**	**Konfigu-ration**	**Literatur**
67	P-As1 2.365(5) P-As2 2.387(4) P-As3 2.384(16) ⌀ = 2.379	As1-P As2 108.12(1) As2-P-As3 114.74(1) As3-P1-As1 110.12 ⌀ = 110.99, Σ = 332.98	"all-trans" C_3	—
 **59**	As-P1 2.3830(7) As-P2 2.3858(7) As-P3 2.3874(7) ⌀ = 2.3854	P1-As-P2 104.82(2) P1-As-P3 106.06(2) P2-As1-P3 105.88(2) ⌀ = 105.59, Σ = 316.76	"all-trans" C_3	Karsch et al. 1995 [26a]

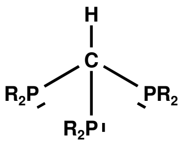
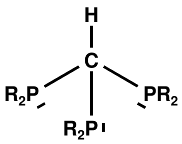
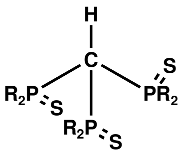
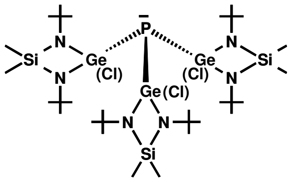
...Fortsetzung

Tabelle 11 (Fortsetzung): ausgewählte Vergleichsstrukturen zu **67**.

Verbindung	**Bindungs-längen [Å]**	**Bindungs-winkel [°]**	**Konfigu-ration**	**Literatur**
 **78**	P1-P2 2.222(2) P1-P3 2.230(2) P1-P4 2.226(2) ⌀ = 2.226(2)	P2-P1-P3 106.6(1) P2-P1-P4 104.8(1) P3-P1-P4 105.8(1) ⌀ = 105.7, Σ = 317.2	"all-trans" C_3	Scheer et al. 1992 [42]
 **75**	P1-P13 2.181(6) P1-P11 2.194(7) P1-P12 2.227(7) ⌀ = 2.201 P2-P24 2.181(7) P2-P25 2.208(9) P2-P26 2.214(7) ⌀ = 2.201	P1-P13-P11 106.0(2) P1-P13-P12 105.6(2) P1-P11-P12 104.6(3) ⌀ = 105.4, Σ = 316.2 P2-P24-P25 105.1(3) P2-P24-P26 105.8(3) P2-P25-P26 103.5(3) ⌀ = 104.8, Σ = 314.4	"all-trans" C_3 (SSS) bzw. (RRR)	Fritz et al. 1987 [41a]
 **76**	⌀ (P-P) = 219.08(4)	⌀ (P-P-P) = 120	"all-trans" C_{3h}	Fritz et al. 1999 [41b]
 **77**	P1-P2 2.217(5) P1-P3 2.237(5) P1-P4 2.215(5)	P2-P1-P3 106.4(2) P2-P1-P4 102.4(2) P3-P1-P4 103.8(2)	"all-trans" C_3	Cowley et al. 1997 [41c]

... Fortsetzung

Tabelle 11 (Fortsetzung): ausgewählte Vergleichsstrukturen zu **67**.

Verbindung	**Bindungs-längen [Å]**	**Bindungs-winkel [°]**	**Konfigu-ration**	**Literatur**
 **79** R = Me	⌀(C1-P) = 1.856(7)	⌀(P-C1-P) = 115.4(3) ⌀(H-C1-P) = 102.6(4) ⌀(C-P-C) = 101.3 fehlgeordnet, P-Atome "links- und rechtshändig" angeordnet	"all-trans" C_3 verzerrt tetraedrisch	Karsch et al. 1979 [43a]
 **80** R = Ph	C-P1 1.867(1) C-P2 1.871(1) C-P3 1.877(1) ⌀ = 1.872	P1-C-P2 115.15(6) P1-C-P3 115.01(6) P2-C-P3 117.40(6) ⌀ = 115.85, Σ = 347.56	"all-trans" C_3	Schmidbaur et al. 1991 [43b]
 **81**	C-P1 1.871(6) C-P2 1.881(6) C-P3 1.896(7) ⌀ = 1.883	P1-C-P2 112.5(3) P1-C-P3 117.2(3) P2-C-P3 116.2(3) ⌀ = 115.3, Σ = 345.9	"cis" C_S	McFarlane et al. 1981 [44]
 **82**	Ge1-P1 2.329(4) Ge2-P1 2.319(4) Ge3-P1 2.298(3) Ge1-P2 2.300(3) Ge2-P2 2.299(4) Ge3-P2 2.318(4) *	Ge1-P1-Ge2 115.0(2) Ge1-P1-Ge3 115.2(2) Ge2-P1-Ge3 113.5(1) Ge1-P2-Ge2 117.0(1) Ge1-P2-Ge3 115.5(2) Ge2-P2-Ge3 113.5(2) *	"all-trans" C_3 extrem flache trigonale Pyramide (beinahe trigonal planar), sterisch bedingt	Veith et al. 1984 [46]

* Mit Splitlage für Phosphoratome verfeinert.

Tabelle 12: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung des Tris(arsanyl)phosphans **67**.

Empirische Formel	$C_{30}H_{72}As_3N_6PSi_3$
Molekulargewicht	856.94 g/mol
Raumgruppe	$P2_1/n$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 10.360(2) Å b = 38.020(8) Å c = 12.150(2) Å β = 106.20(3)°
Volumen der Elementarzelle	4595.7(15) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1.671
Kristallform	taflig (0.3x0.2x0.1mm)
Kristallfarbe	blassgelb
F(000)	2354
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK_α (λ = 0.71073 Å)
Messtemperatur	293(2) K
Bereich von hkl	-11 < h < 11 ; -45 < k < 45 ; -14 < l < 14
Messbereich	5.12 < Θ < 25.00
Anzahl der gemessenen Reflexe	53960
Anzahl der unabhängigen Reflexe	7716
Anzahl der beobachteten Reflexe	4852
Anzahl der verfeinerten Reflexe	7716
Parameter	443
Restraints	0
R_1-Wert $[F_o^2<2\sigma F_o^2]$[a]	0.0447
wR_2-Wert (all data)[b]	0.0859
Wichtungsschema[c]	0.0 / 0.0
GooF ($GooF_{restrain}$)[d]	1.283
max shift/su	0.01

[a] $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$
[b] $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[wF_o^2)^2]]^{1/2}$
[c] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$
[d] $GooF = S = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$

Tabelle 13: Bindungslängen [Å] im Tris(arsanyl)phosphan **67**.

As1-P1	2.3617(13)
As2-P1	2.3886(13)
As3-P1	2.3815(13)
As1-N1	1.873(5)
As1-N2	1.907(4)
As2-N3	1.876(4)
As2-N4	1.874(4)
As3-N5	1.873(4)
As3-N6	1.867(5)
Si1-N1	1.722(5)
Si1-N2	1.725(5)
Si2-N3	1.713(5)
Si2-N4	1.708(5)
Si3-N5	1.714(5)
Si3-N6	1.708(5)
Si1-C1	1.892(7)
Si1-C2	1.861(7)
Si2-C3	1.851(8)
Si2-C4	1.881(6)
Si3-C5	1.876(6)
Si3C6	1.882(6)
N1-C10	1.465(7)
N2-C20	1.470(8)
N3-C30	1.456(7)
N4-C40	1.462(8)
N5-C50	1.470(7)
N6-C60	1.442(8)

C10-C11	1.516(9)
C10-C12	1.557(9)
C10-C13	1.499(10)
C20-C21	1.498(9)
C20-C21	1.518(10)
C20-C23	1.538(8)
C30-C31	1.536(10)
C30-C32	1.498(9)
C30-C33	1.524(10)
C40-C41	1.493(10)
C40-C42	1.526(12)
C40-C43	1.446(10)
C50-C51	1.535(8)
C50-C52	1.519(9)
C50-C53	1.504(7)
C60-C61	1.526(14)
C60-C62	1.447(11)
C60-C63	1.487(13)

Tabelle 14: Bindungswinkel [°] im Tris(arsanyl)phosphan **67**.

As1-P1-As2	110.27(5)
As1-P1-As3	108.09(5)
As2-P1-As3	114.75(6)
N1-As1-P1	99.63(15)
N2-As1-P1	108.49(14)
N1-As1-N2	78.9(2)
N3-As2-P1	97.68(14)
N4-As2-P1	108.10(13)
N3-As2-N4	78.4(2)
N5-As3-P1	106.02(12)
N6-As3-P1	101.50(14)
N6-As3-P1	101.50(14)
Si1-N1-As1	96.1(2)
C10-N1-Si1	133.5(4)
C10-N1-As1	125.9(4)
Si1-N2-As1	94.7(2)
C20-N2-Si1	132.3(3)
C20-N2-As1	124.5(4)
Si2-N3-As2	96.4(2)
C30-N3-Si2	133.1(3)
C30-N3-As2	125.2(4)
Si2-N4-As2	96.7(2)
C40-N4-Si2	132.8(4)
C40-N4-As2	126.3(4)
Si3-N5-As3	96.2(2)
C50-N5-Si3	132.1(3)
C50-N5-As3	123.9(3)
Si3-N6-As3	96.6(3)
C60-N6-Si3	135.4(4)
C60-N6-As3	127.9(4)

C1-Si1-N1	113.9(3)
C2-Si1-N1	116.3(3)
C1-Si1-N2	116.1(3)
C2-Si1-N2	116.4(3)
C1-Si1-C2	105.7(3)
N1-Si1-N2	88.3(2)
C3-Si2-N3	116.7(4)
C4-Si2-N3	115.8(3)
C3-Si2-N4	114.8(3)
C4-Si2-N4	115.7(3)
C3-Si2-C4	105.9(4)
N3-Si2-N4	87.8(2)
C5-Si3-N5	115.8(3)
C6-Si3-N5	115.3(3)
C5-Si3-N6	114.4(3)
C6-Si3-N6	116.7(3)
C5-Si3-C6	106.4(3)
N5-Si3-N6	87.9(2)

...Fortsetzung

Tabelle 14 (Fortsetzung): Bindungswinkel [°] im Tris(arsanyl)phosphan **67**.

N1-C10-C11	111.0(6)
N1-C10-C12	111.6(5)
N1-C10-C13	112.2(6)
C11-C10-C12	104.3(6)
C11-C10-C13	110.2(7)
C12-C10-C13	107.2(7)
N2-C20-C21	110.4(5)
N2-C20-C22	112.0(6)
N2-C20-C23	107.0(6)
C21-C20-C22	109.0(7)
C21-C20-C23	107.1(7)
C22-C20-C23	111.2(6)
N3-C30-C31	109.6(6)
N3-C30-C32	110.2(4)
N3-C30-C33	109.1(6)
C31-C30-C32	106.4(5)
C31-C30-C33	112.4(6)
C32-C30-C33	108.9(8)
N4-C40-C41	111.2(5)
N4-C40-C42	106.7(7)
N4-C40-C43	113.7(6)
C41-C40-C42	102.8(7)
C41-C40-C43	114.7(9)
C42-C40-C43	106.6(9)
N5-C50-C51	107.9(5)
N5-C50-C52	110.9(5)
N5-C50-C53	112.4(4)
C51-C50-C52	107.1(6)
C51-C50-C53	109.7(5)
C52-C50-C53	108.8(6)

N6-C60-C61	111.8(7)
N6-C60-C62	113.2(7)
N6-C60-C63	113.1(6)
C61-C60-C62	112.7(9)
C61-C60-C63	99.6(10)
C62-C60-C63	105.5(10)

Tabelle 15: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **67**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}*
P1	0.16989(15)	0.13145(3)	1.11232(10)	0.0538(3)
As1	0.15219(6)	0.103892(11)	1.21872(4)	0.05416(16)
As2	0.04689(6)	0.185358(11)	1.09012(4)	0.05690(16)
As3	0.10154(6)	0.092104(11)	0.095419(4)	0.05219(15)
Si1	0.2665(2)	0.04032(4)	1.32135(15)	0.0810(5)
Si2	0.1146(2)	0.22247(3)	1.28518(14)	0.0763(5)
Si3	0.1392(2)	0.12069(4)	0.76473(12)	0.0764(5)
N1	0.3226(5)	0.08313(10)	1.3305(4)	0.0741(13)
N2	0.1087(5)	0.05557(9)	1.2490(4)	0.0701(13)
N3	0.1858(5)	0.21404(9)	1.1765(4)	0.0686(12)
N4	- 0.0076(5)	0.19274(9)	1.2230(4)	0.0748(13)
N5	0.0111(5)	0.11960(9)	0.8285(3)	0.0611(11)
N6	0.2365(5)	0.09899(11)	0.8817(3)	0.0724(12)
C1	0.2821(9)	0.01897(16)	1.4652(6)	0.111(2)
C2	0.3464(9)	0.00918(16)	1.2419(7)	0.119(3)
C3	0.2155(10)	0.21093(18)	1.4319(6)	0.122(3)
C4	0.0557(9)	0.26894(14)	1.2938(7)	0.119(3)
C5	0.1092(9)	0.09576(18)	0.6267(5)	0.112(2)
C6	0.1965(10)	0.16594(18)	0.7368(7)	0.128(3)
C10	0.4462(7)	0.10047(16)	1.3968(5)	0.0794(16)
C11	0.4367(9)	0.1106(2)	1.5150(6)	0.146(3)
C12	0.4691(9)	0.1360(2)	1.3413(7)	0.134(3)
C13	0.5683(9)	0.0782(3)	1.4064(10)	0.172(4)
C20	- 0.0264(8)	0.04053(14)	1.2303(6)	0.087(2)
C21	- 0.1206(8)	0.05548(18)	1.1239(6)	0.111(2)
C22	- 0.0831(10)	0.0473(2)	1.3309(8)	0.144(3)
C23	- 0.0147(11)	0.00089(15)	1.2099(9)	0.164(4)
C30	0.2818(8)	0.23314(15)	1.1314(6)	0.088(2)
C31	0.2116(10)	0.26453(19)	1.0597(8)	0.146(3)
C32	0.3452(10)	0.2088(2)	1.0645(8)	0.146(3)
C33	0.3912(9)	0.24846(18)	1.2310(8)	0.133(3)

* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

...Fortsetzung

Tabelle 15 (Fortsetzung): Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **67**.

Atom	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**U_{eq}***
C40	- 0.1408(8)	0.18557(15)	1.2368(6)	0.0892(19)
C41	- 0.1955(11)	0.1516(2)	1.1817(10)	0.174(4)
C42	- 0.1212(13)	0.1782(3)	1.3639(10)	0.198(5)
C43	- 0.2325(10)	0.2150(3)	1.2072(14)	0.291(9)
C50	- 0.1359(7)	0.12033(12)	0.7811(5)	0.0711(16)
C51	- 0.1698(9)	0.14551(16)	0.6783(7)	0.131(3)
C52	- 0.2025(8)	0.13490(19)	0.8680(7)	0.116(2)
C53	- 0.1934(7)	0.08453(13)	0.7437(6)	0.106(2)
C60	0.3739(8)	0.08703(18)	0.9184(5)	0.0931(19)
C61	0.4251(12)	0.0762(4)	0.8244(10)	0.306(8)
C62	0.3948(15)	0.0593(6)	1.0123(13)	0.367(16)
C63	0.4688(12)	0.1144(4)	0.9810(14)	0.246(7)

* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Tabelle 16: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **67**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0589(10)	0.0519(6)	0.0500(7)	- 0.0043(5)	0.0141(6)	- 0.0010(6)
As1	0.0594(4)	0.0515(3)	0.0498(3)	0.0003(2)	0.0125(2)	0.0058(2)
As2	0.0660(4)	0.0517(3)	0.0536(3)	0.0015(2)	0.0178(3)	- 0.0014(2)
As3	0.0556(4)	0.0515(2)	0.0496(3)	- 0.0033(2)	0.0150(2)	0.0010(2)
Si1	0.0923(16)	0.0622(8)	0.0915(12)	0.0144(8)	0.0306(10)	0.0225(8)
Si2	0.1017(16)	0.0602(8)	0.0740(10)	- 0.0159(8)	0.0362(10)	-0.0050(8)
Si3	0.0909(15)	0.0907(10)	0.0497(8)	0.0001(8)	0.0229(8)	- 0.0123
N1	0.059(4)	0.075(3)	0.077(3)	0.002(2)	0.000(2)	0.015(2)
N2	0.069(4)	0.049(2)	0.089(3)	0.005(2)	0.016(3)	- 0.003(2)
N3	0.076(4)	0.055(2)	0.077(3)	- 0.011(2)	0.026(3)	- 0.015(2)
N4	0.075(4)	0.066(2)	0.096(3)	- 0.009(2)	0.045(3)	0.001(2)
N5	0.060(4)	0.065(2)	0.054(2)	- 0.0027(19)	0.009(2)	- 0.007(2)
N6	0.055(4)	0.109(3)	0.057(2)	- 0.002(2)	0.022(2)	0.009(3)
C1	0.132(7)	0.093(4)	0.115(5)	0.049(4)	0.045(5)	0.039(4)
C2	0.140(8)	0.082(4)	0.158(7)	- 0.001(4)	0.081(6)	0.015(4)
C3	0.170(9)	0.115(5)	0.083(5)	- 0.018(4)	0.039(5)	0.002(5)
C4	0.158(9)	0.059(3)	0.158(7)	- 0.031(4)	0.074(6)	0.001(4)
C5	0.136(8)	0.143(5)	0.057(4)	- 0.015(4)	0.024(4)	- 0.002(5)
C6	0.152(9)	0.126(5)	0.115(6)	0.027(5)	0.051(6)	- 0.046(5)
C10	0.053(5)	0.108(4)	0.068(4)	0.009(3)	0.001(3)	0.010(3)
C11	0.097(7)	0.241(8)	0.085(5)	- 0.029(5)	0.002(5)	- 0.040(6)
C12	0.086(7)	0.163(6)	0.131(6)	0.008(6)	- 0.008(5)	- 0.047(5)
C13	0.067(8)	0.199(8)	0.223(10)	- 0.029(8)	- 0.002(6)	0.037(6)
C20	0.105(7)	0.066(3)	0.096(5)	0.008(3)	0.039(4)	- 0.009(4)
C21	0.079(6)	0.132(5)	0.116(6)	0.010(5)	0.016(5)	- 0.038(4)
C22	0.111(9)	0.187(7)	0.151(8)	- 0.003(6)	0.063(6)	- 0.043(6)
C23	0.160(10)	0.067(4)	0.266(11)	- 0.018(5)	0.062(8)	- 0.027(5)
C30	0.109(6)	0.070(4)	0.101(4)	- 0.013(4)	0.052(4)	- 0.036(4)
C31	0.194(11)	0.103(5)	0.157(7)	0.030(6)	0.078(7)	-0.047(6)
C32	0.175(9)	0.132(5)	0.185(7)	- 0.051(6)	0.141(7)	- 0.077(5)
C33	0.103(8)	0.102(5)	0.194(9)	- 0.036(6)	0.042(7)	- 0.034(5)

...Fortsetzung

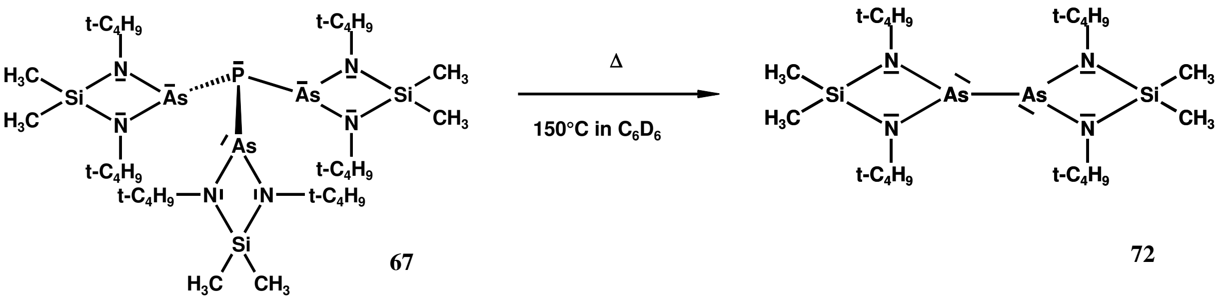
Tabelle 16 (Fortsetzung): Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **67**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C40	0.088(6)	0.079(4)	0.119(5)	- 0.005(4)	0.058(4)	0.005(4)
C41	0.112(10)	0.183(8)	0.261(12)	- 0.091(9)	0.108(8)	- 0.071(7)
C42	0.161(13)	0.296(12)	0.171(11)	0.001(9)	0.102(9)	- 0.060(9)
C43	0.060(8)	0.211(10)	0.62(3)	0.176(13)	0.124(11)	0.070(7)
C50	0.070(5)	0.060(3)	0.071(3)	- 0.006(3)	0.000(3)	0.000(3)
C51	0.132(8)	0.095(4)	0.128(6)	0.048(5)	- 0.026(5)	0.004(4)
C52	0.064(6)	0.137(5)	0.131(6)	- 0.039(5)	0.001(5)	0.007(4)
C53	0.084(6)	0.061(3)	0.144(6)	- 0.004(3)	- 0.018(4)	- 0.008(3)
C60	0.076(6)	0.138(5)	0.071(4)	- 0.013(4)	0.031(4)	0.013(4)
C61	0.197(18)	0.60(4)	0.372(18)	0.34(2)	0.185(14)	0.28(2)
C62	0.124(11)	0.67(2)	0.128(8)	- 0.045(12)	0.033(7)	0.204(13)
C63	0.061(10)	0.290(14)	0.349(18)	- 0.179(14)	- 0.005(10)	0.008(10)

3.5.3 Thermolyse des Tris(arsanyl)phosphans 67

Wie bereits geschildert, lassen sich im Massenspektrum von **67** neben anderen Fragmenten das Tetrakis(amino)diarsan **72** und mit geringer Intensität das $[Me_2Si(^tBuN)_2AsP]$-Fragment **71** nachweisen. Diese Beobachtung legt nahe, dass beim thermischen Zerfall von **67** analog zu den Umsetzungen unter **3.2** und **3.3** als weiteres Cyclodiphosphazenhomologes das Dimerisierungsprodukt $[Me_2Si(^tBuN)_2AsP]_2$ (**73**) entstehen könnte. Über die NMR-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse von **67** wird nachfolgend berichtet.

Im Gegensatz zum Tris(phosphanyl)phosphan **30** bzw. dem vermuteten Tris(phosphanyl)arsan **55** ist das Tris(arsanyl)phosphan **67** wesentlich stabiler. Selbst beim mehrstündigen Erhitzen auf 80°C in Benzol beobachtet man keine Zersetzung. Erst bei einer Temperatur von 150°C (im geschlossenen Rohr) findet der allmähliche Zerfall statt. Im ^{31}P-NMR-Spektrum nimmt die Intensität des Singulett-Signals bei δ_P = 43 kontinuierlich ab, ohne dass dabei jedoch gleichzeitig das Auftreten eines neuen Signals beobachtet wird. Aufschlussreicher ist die Betrachtung des ^{1}H-NMR-Spektrums. **Abb. 14a** zeigt das Spektrum des Tris(arsanyl)-phosphans **67** mit Signalen bei δ_H = 1.42 (s, $C(CH)_3$, 54 H), 0.49 (s, $Si(CH_3)$, 9 H) und 0.48 (s, $Si(CH_3)$, 9 H). Nach einer Thermolysedauer von einer Stunde findet man neben den Signalen von **67** drei neue Signale bei δ_H = 1.30 (s, $C(CH_3)$, 36 H) , 0.45 (s, $Si(CH_3)$, 6 H) und 0.28 (s, $Si(CH_3)$, 6 H), die dem Tetrakis(amino)diarsan **72** zugeordnet werden können (**Abb. 14b**). Auf diese Verbindung, die bereits auf anderem Wege gezielt hergestellt und charakterisiert werden konnte, wird in Abschnitt **3.8** näher eingegangen. Das Auftreten weiterer Signalgruppen wird nicht beobachtet. Auch fallen keine schwerlöslichen Produkte aus. Nach einer weiteren Stunde ist das Tris(arsanyl)phosphan **67** nur noch in Spuren nachzuweisen (**Abb. 14c**). Nach 4 Stunden ist **67** schließlich vollständig zu Tetrakis(amino)diarsan **72** und weiteren Produkten zerfallen, die sich dem NMR-spektroskopischen Nachweis entziehen (**Abb. 14d**). Für die Bildung eines Diphosphadiarsets $[Me_2Si(^tBuN)_2AsP]_2$ (**73**) lassen sich keine konkrete Anzeichen finden.



67

72

und weitere Produkte

Schema 27: Der thermische Zerfall des Tris(arsanyl)phosphans **67**.

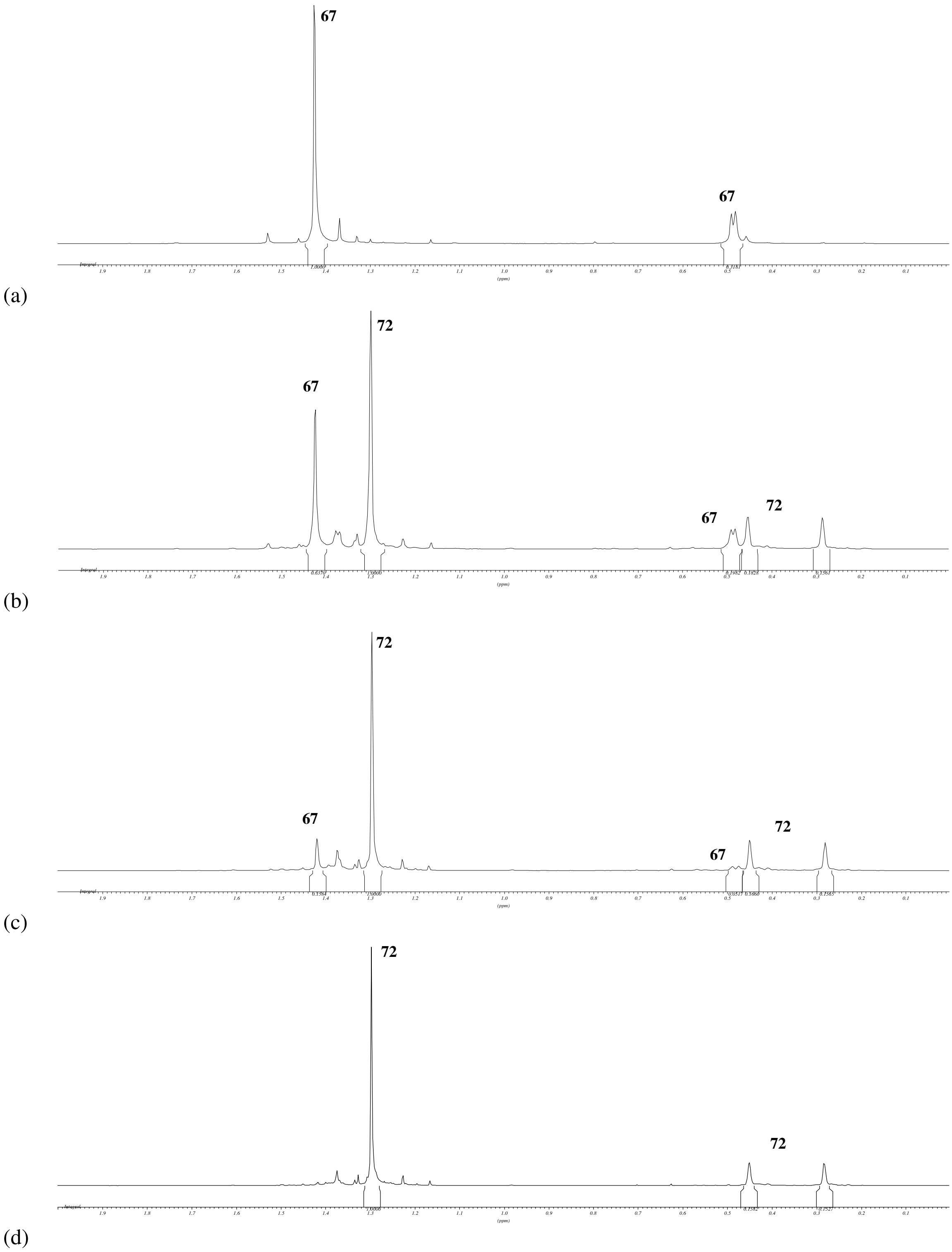
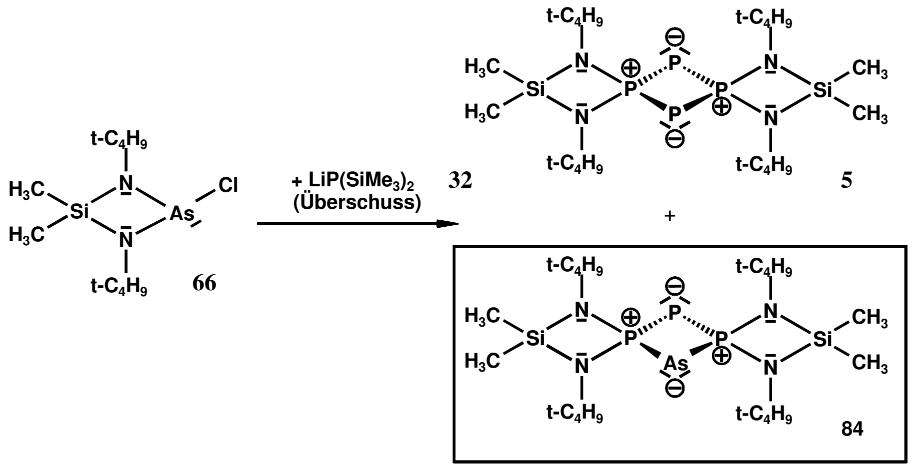


Abb. 14: [1]H-NMR-Spektren zur Thermolyse des Tris(arsanyl)phosphans **67**. (a) Spektrum vor der Thermolyse (geringe Verunreinigungen trotz mehrmaliger Reinigung). (b) nach ein-, (c) nach zwei- und (d) nach vierstündiger Thermolyse bei 150°C in C_6D_6.

3.6 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (66) mit einem Überschuss an Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (32)

3.6.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Zu völlig unerwarteten Produkten führt die Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit einem Überschuss an Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) (Molverhältnis: ca. 3**:**5). Neben dem bereits bekannten Tetraphosphet **5** erhält man mit dem Arsatriphosphet **84** ein weiteres dem Cyclodiphosphazen **1** verwandtes Molekül mit doppelt ungesättigtem Vierringsystem und erstmals unsymmetrischer Verteilung der Pnikogenatome. **5** und **84** bilden hierbei Mischkristalle. Es wird eine Vielzahl von Nebenprodukten beobachtet und die Ausbeute liegt bei nur wenigen Prozent. Mögliche Hinweise, die die Bildung dieser unerwarteten Produkte erklären könnten, ergeben sich aus der ^{31}P-NMR-spektroskopischen Dokumentation des Reaktionsverlaufs, der nachfolgend im Detail beschrieben wird.



Schema 28: Zur Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit einem Überschuss Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**).

Anhand des ^{31}P-NMR-Spektrums der Reaktionslösung beobachtet man zunächst den aus **3.5.1** bekannten Reaktionsverlauf. Ein Unterschied zeigt sich lediglich bei der Verteilung der Produktmengen: während die Intensitäten bei **3.5.1** in der Reihenfolge Tris(arsanyl)phosphan **67**, Bis(arsanyl)phosphan **69**, Arsanylphosphan **68** und Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) abnahmen (vgl. **Abb. 10**, S. 40), beobachtet man bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) im Überschuss eine dazu inverse Verteilung. Das Signal des Tris(trimethylsilyl)phosphans (**31**) dominiert deutlich (siehe Spektrum in **Abb. 15**).

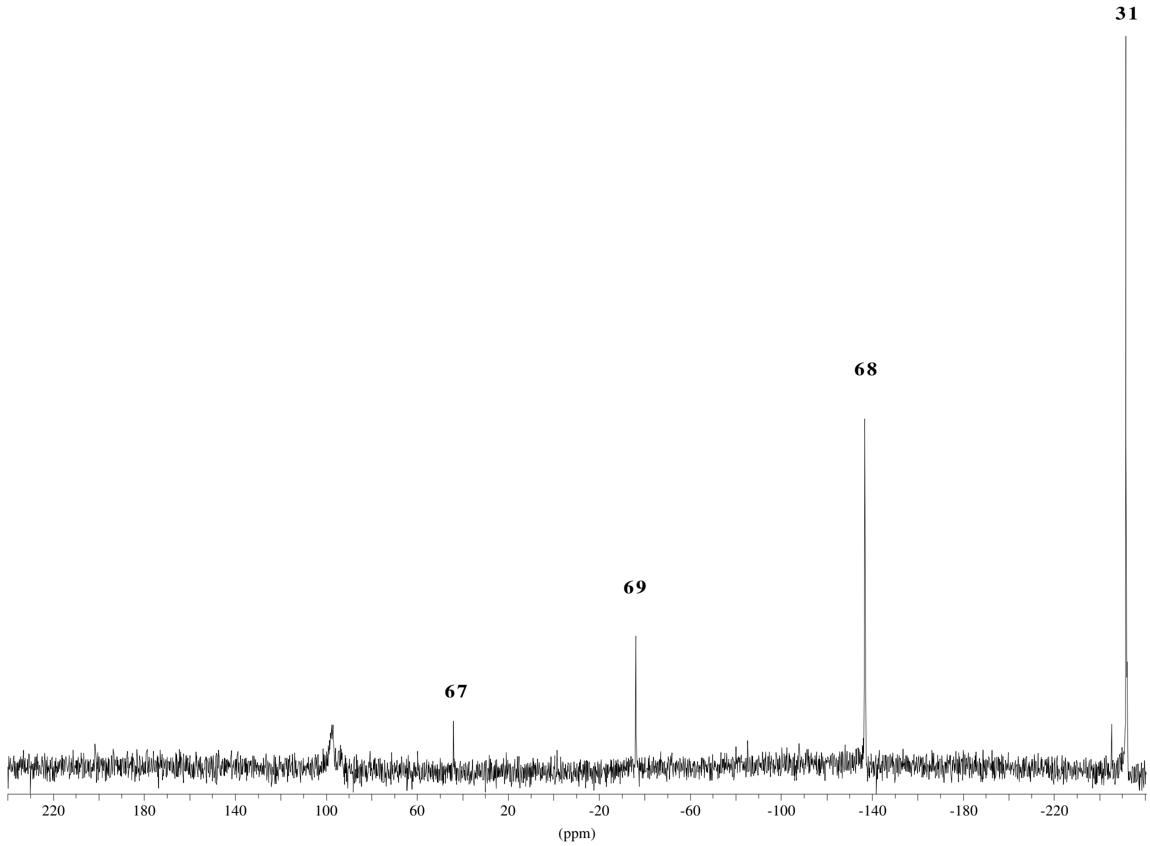
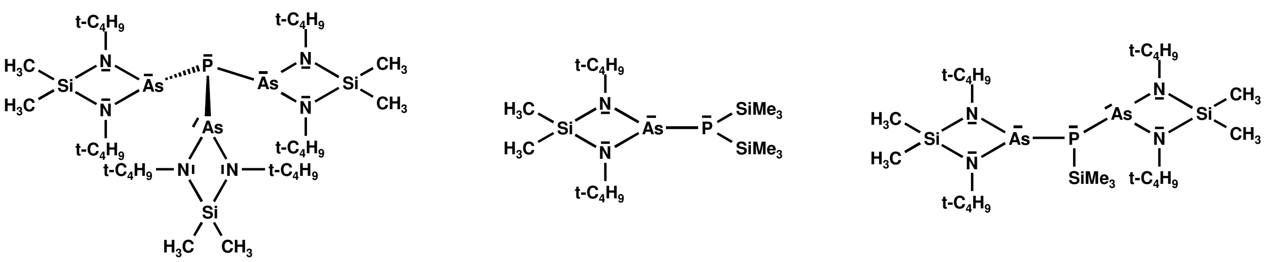


Abb. 15: ^{31}P-NMR-Spektrum zu Beginn der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) im Überschuss (nach 12 Stunden).



67 **68** **69**

Schema 29: Produkte zu Beginn der Umsetzung von **66** mit **32** im Überschuss.

Nach einigen Tagen lassen sich im ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung weitere Signalgruppen erkennen (siehe Spektrum in **Abb. 16**). Ein AB-Spinsystem mit $\delta_P(A)$ = 191, $\delta_P(B)$ = -137 und J_{AB} = 506 Hz kann eindeutig dem aus **3.2.1** bekannten Diphosphan **33** zugeordnet werden (vgl. Spektrum in **Abb. 3**, S. 14). Darüberhinaus beobachtet man im Tieffeldbereich zwischen δ_P = 180 und δ_P = 220 mehrere Signale, die auf die Bildung weiterer am Phosphoratom bis(amino)funktionalisierter Verbindungen hinweisen. So kann etwa ein weiteres AB-Spinsystem ($\delta_P(A)$ = 189, $\delta_P(B)$ = -38, J_{AB} = 480 Hz) mit dem Arsanyldiphosphan **85** in Einklang gebracht werden. Die Verschiebungswerte der beiden Singulett-Signale bei δ_P = 210 und δ_P = 211 sind identisch mit denen des in **3.3.1** diskutierten Arsanylphosphans **53** bzw. des Bis(phosphanyl)arsans **54**. Das Signal bei δ_P = 188 lässt auf die Entstehung des Tetrakis(amino)diphosphans **28** schließen. Die verbleibenden Tieffeld-Signale im Bereich von δ_P = 180 - 220 weisen auf die Bildung weiterer "gemischter" P/As-Verbindungen (z. B. **86** usw.) hin (siehe Tabelle **17**, S. 63).

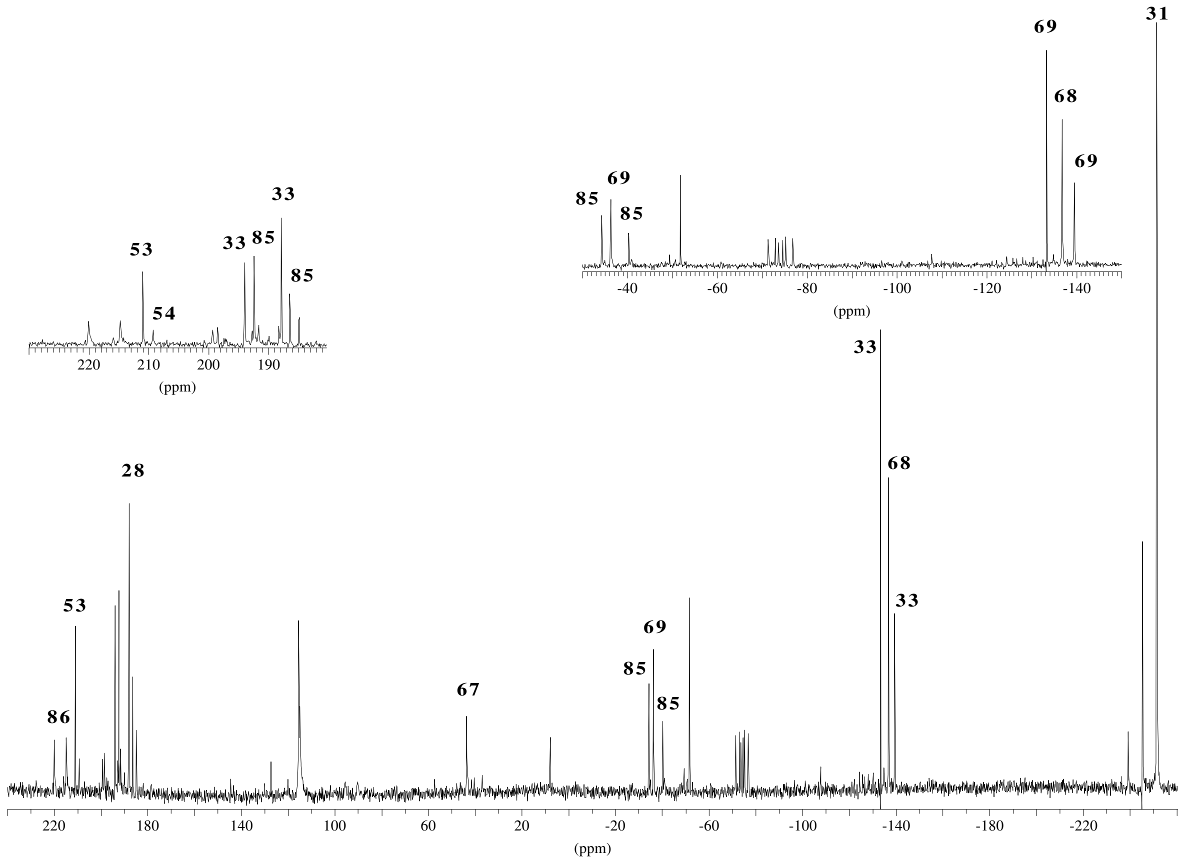
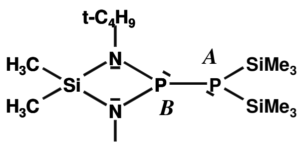
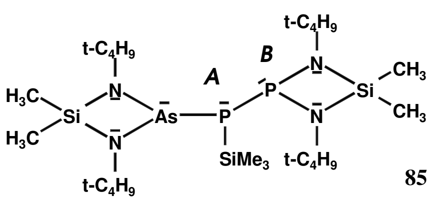


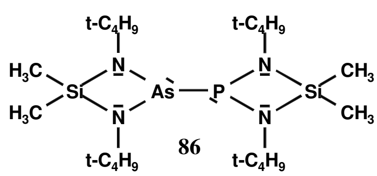
Abb. 16: ^{31}P-NMR-Spektrum zur Umsetzung von **66** mit einem Überschuss von **32** nach 5 Tagen.



33

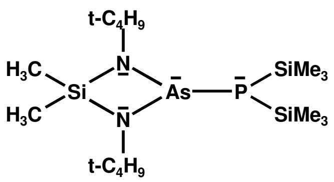
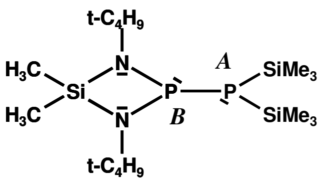
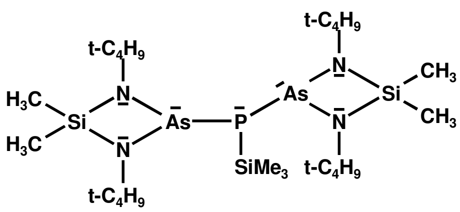
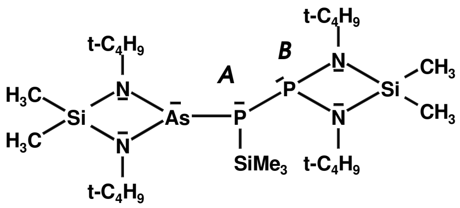


85



86

Tabelle 17: ^{31}P-NMR-spektroskopisch nachgewiesene Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von **66** mit einem Überschuss von **32** nach 5 Tagen Rühren bei Raumtemperatur.

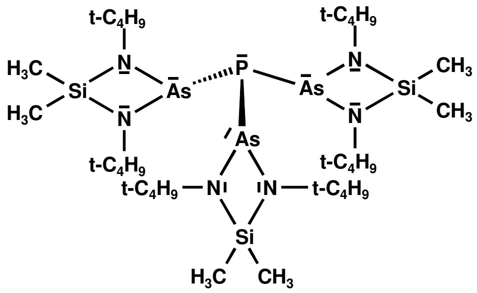
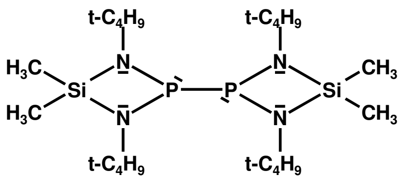
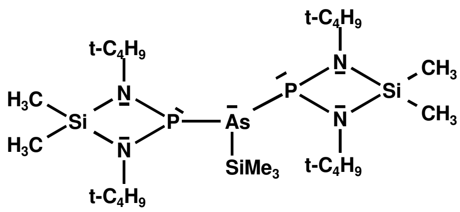
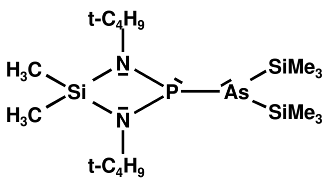
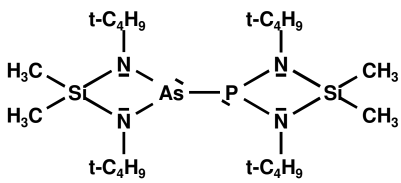
Produkt	δ_P	***J* [Hz]**	**Bemerkungen**
$P(SiMe_3)_3$ **31**	-252		a)
 **68**	-137		a)
 **33**	P_A: -136.9 P_B: 190.6	506	b)
 **69**	-37		a)
 **85**	P_A: -38 P_B: 189	480	b)

a) bereits zu Beginn der Reaktion vorhanden

b) erst nach mehreren Tagen sichtbar

Fortsetzung...

Tabelle 17: (Fortsetzung)

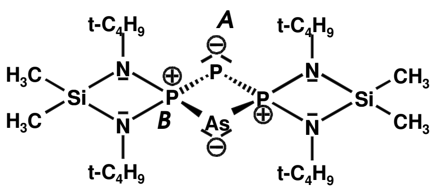
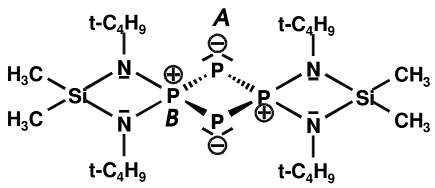
Produkt	δ_P	*J* [Hz]	**Bemerkungen**
 **67**	43		a)
 **28**	188		b)
 **54**	209.1		b)
 **53**	210.5		b)
z. B.  **86** und weitere	220, 214, 199, 198, 192, 191, 184 und weitere		b)

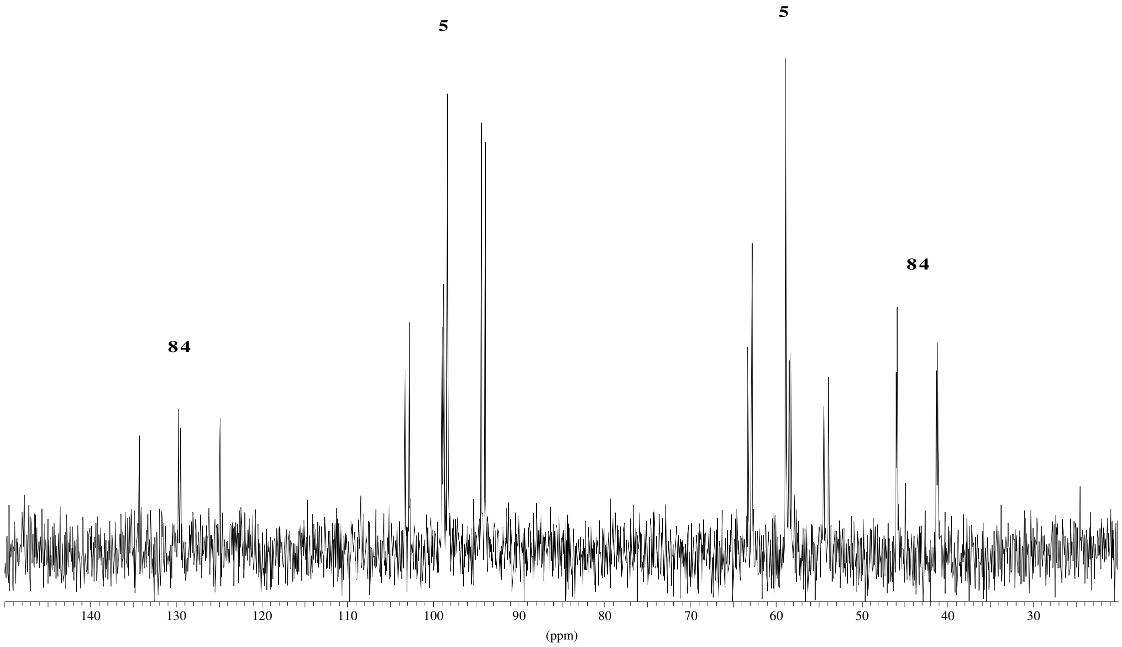
a) bereits zu Beginn der Reaktion vorhanden

b) erst nach mehreren Tagen sichtbar

Aus der Reaktionslösung kristallisieren nach längerer Lagerung bei -28°C schließlich rot-orange Kristalle aus. Sie ähneln in ihrem Habitus denen des Tetraphosphets **5**, lediglich die Farbe weicht etwas ab. Wie die des Tetraphosphets **5** sind sie nur schlecht in gängigen Lösungsmitteln löslich. Die Aufnahme eines ^{31}P-NMR-Spektrums gelingt dennoch bei längeren Messzeiten. Das Spektrum (s. **Abb. 17a**) zeigt neben den charakteristischen Signalen des A_2B_2-Spinsystem des Tetraphosphets **5** (δ_P(A) = 98, δ_P(B) = 59 und J_{AB} = 362 Hz) im gleichen Verschiebungsbereich und mit etwa halber Intensität die Signale eines AB_2-Spinsystem für Verbindung **84** (δ_P(A) = 129.6, δ_P(B) = 43.5 und J_{AB} = 380 Hz).
Ob bei der Bildung von **84** das Tris(phosphanyl)arsan **55** und das Tris(phosphanyl)phosphan **30** beteiligt sind, kann letztendlich nur vermutet werden.

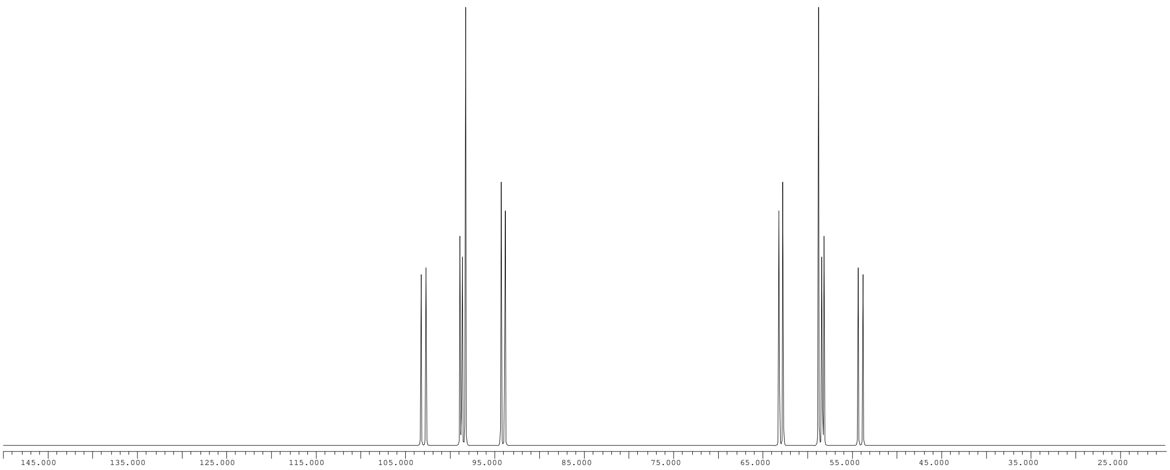
Tabelle 18a: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen **5** und **84**.

Produkt	δ_P	*J* [Hz]
 **84**	129.6 (P_A) 43.5 (P_B)	380
 **5**	59(P^A) 98 (P^B)	362



(a) experimentelles Spektrum

(b) simuliertes AB_2-Spektrum für Verbindung **84**.



(c) simuliertes A_2B_2-Spektrum für Verbindung **5**.

Abb. 17a: ^{31}P-NMR-Spektrum der Kristalle von **5/84**

Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülpeak des Tetraphosphets **5** (m/z = 523) mit etwa gleicher Intensität ein weiteres Signal bei m/z = 567, das dem Arsatriphosphet **84** zugeordnet werden kann (siehe **Abb. 17b** und **Tabelle 18b**).

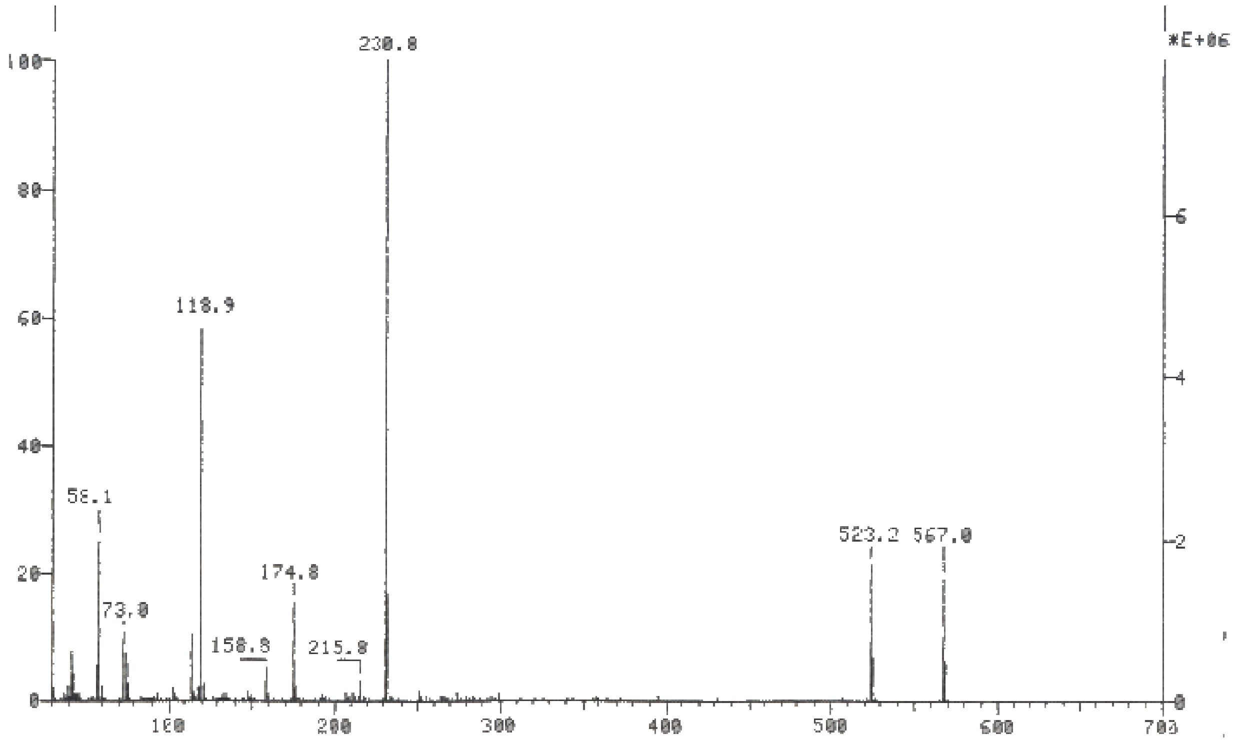


Abb. 17b: Massenspektrum der Mischkristalle aus **5** und **84.**

Tabelle 18b: Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Kristalle von **5/84**
(EI, 70 eV, 1.0 mA, Quellentemperatur: 220°C)

Fragment	**Summenformel**	**m/z**	**rel. Int. (exp.)**	**rel. Int. (ber.)**
[M(**84**)-H]	$C_{20}H_{47}AsN_4P_3Si_2$	567	18.90	18.90
		568	6.24	6.45
		569	2.05	2.29
		570	0.37	0.46
[M(**5**)-H]	$C_{20}H_{47}N_4P_4Si_2$	523	21.27	21.27
		524	6.88	7.26
		525	2.28	2.58
		526	0.40	0.52

$Me_2Si(tBuN)_2P$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231 232 233	100 16.73 7.03	100 17.06 4.61

Die ungefähre Zusammensetzung der Mischkristalle konnte mittels elektronenmikroskopischer Röntgenfluoreszensanalyse bestimmt werden. Die ermittelten P/As/Si-Mengenverhältnisse weisen auf ein 2:1-Gemisch aus Tetraphosphet **5** und Arsatriphosphet **84** hin (siehe **Tabellen 18c/d**). Darüberhinaus belegen die Messungen an mehreren Kristallschichten eine homogene Verteilung innerhalb des Kristalls.

Tabelle 18c/d: Durch elektronenmikroskopische Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte Elementanteile und berechnete Zusammensetzung der Kristalle von **5/84**.

Element	**Atom%**	**Gewicht%**
As	11.14	23.87
P	57.54	50.98
Si	31.32	25.16

Verhältnis	**experimentell**	**theoretisch** (2:1-Gemisch aus **5** und **84**)
Σ (P + As) : Si	2.2 : 1	2 : 1
P : As	5.2 : 1	5 : 1

3.6.2 Molekülstruktur des 2λ^3,4λ^3,1λ^5,3λ^5-Arsatriphosphets 84

Das Tetraphosphet **5** und das Arsatriphosphet **84** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung finden sich in **Tabelle 20**. Die ermittelte Molekülstruktur ist in **Abb. 18** wiedergegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Bindungslängen, Bindungswinkel, Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller "Nichtwasserstoffatome" sind den **Tabellen 21-23** zu entnehmen.

Man erkennt in **Abb. 18** deutlich das von **5** und **52** bekannte dispirocyclische Gerüst, das hier in der σ^2-verbrückenden Position eine Fehlordnung von P- und As-Atomen aufweist. Nur in Verbindung mit den Erkenntnissen aus der ^{31}P-NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie kann diese Fehlordnung auf die Kristallbausteine Tetraphosphet **5** und Arsatriphosphet **84** zurückgeführt werden.

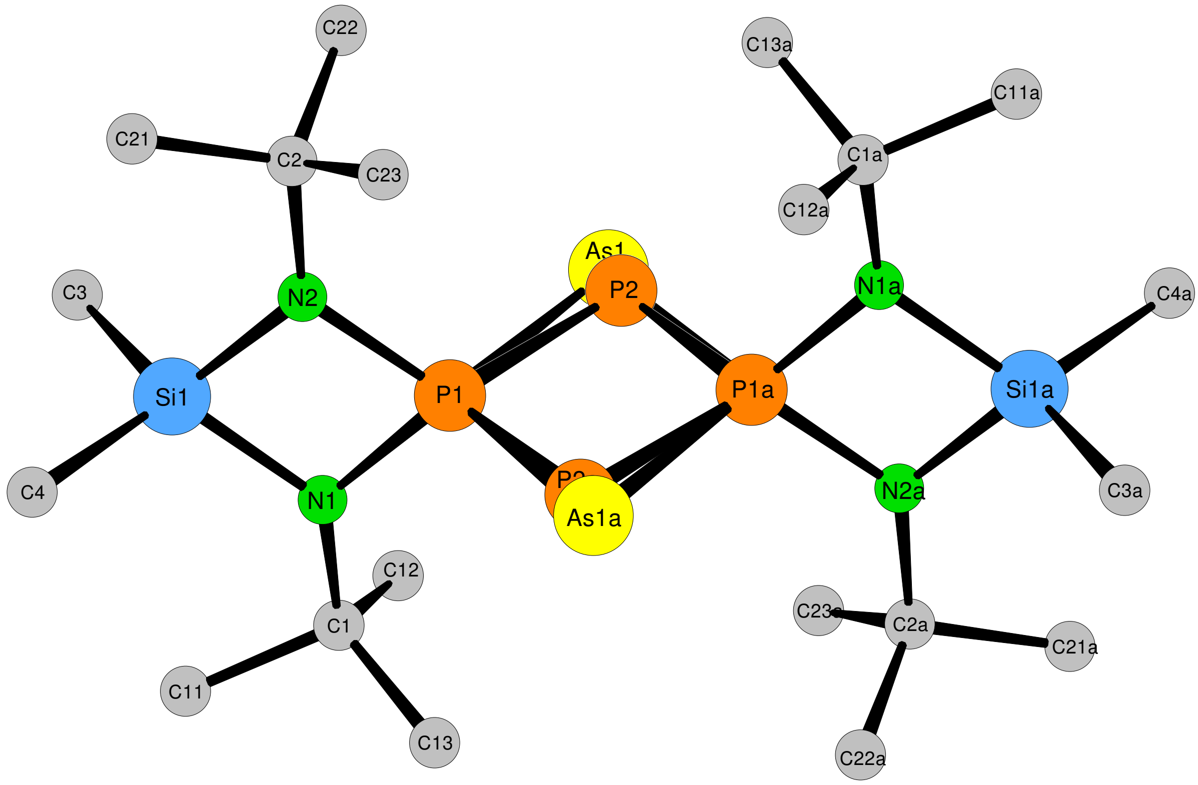
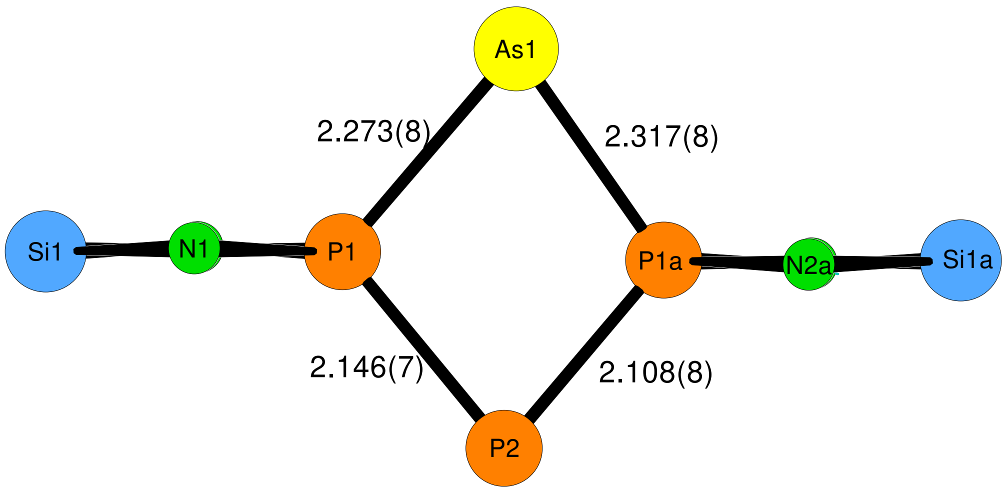


Abb. 18: Die Atomlagen der Moleküle des Mischkristalls aus **5** und **84** (exp. erhaltenes "statistisches Doppelbild").



Die aus den Strukturdaten ermittelten P-As- bzw. P-P-Bindungslängen gleichen mit 2.273(8) und 2.317(8) Å bzw. 2.146(7) und 2.108(8) Å den entsprechenden Werten im Diarsadiphosphet **52** bzw. im Tetraphosphet **5**.

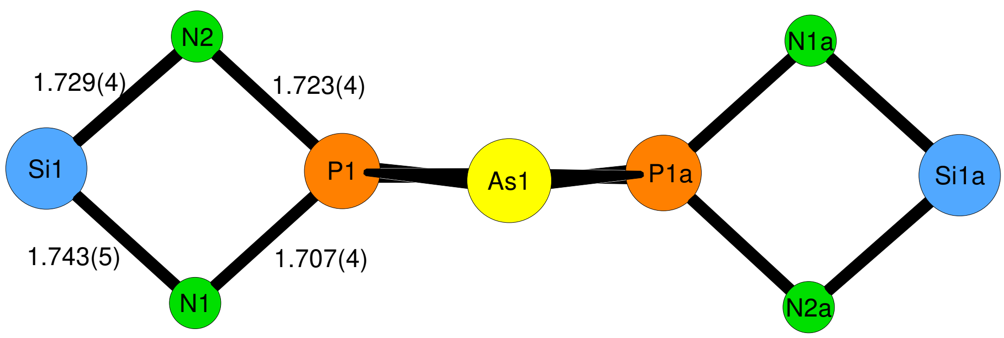
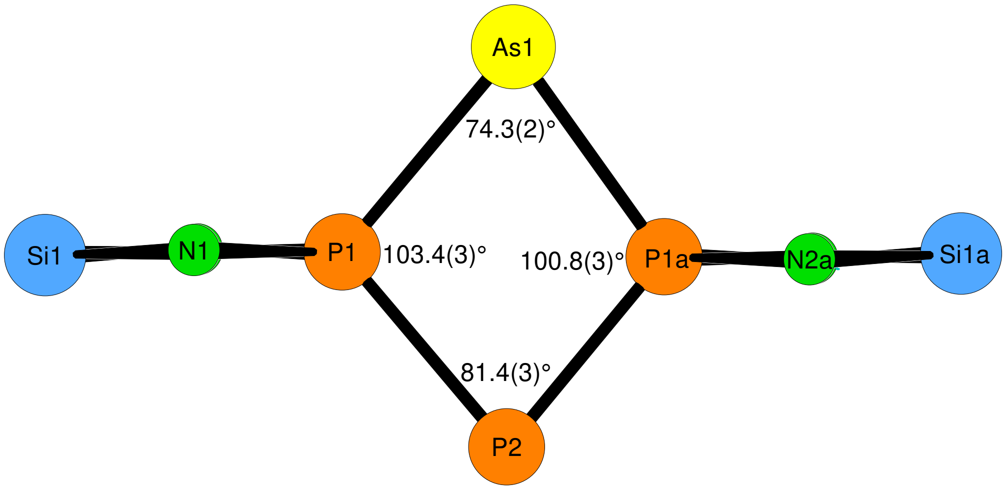


Abb. 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Arsatriphosphet **84**.



Die durch die unsymmetrische Verteilung der Pnikogenatome bedingte "drachenförmige" Verzerrung des zentralen Vierringes in **84** geht aus **Abb. 20** (oben) hervor. Einen direkten Vergleich der Vierecksgeometrien von **5**, **52** und **84** ermöglicht **Tabelle 19**.

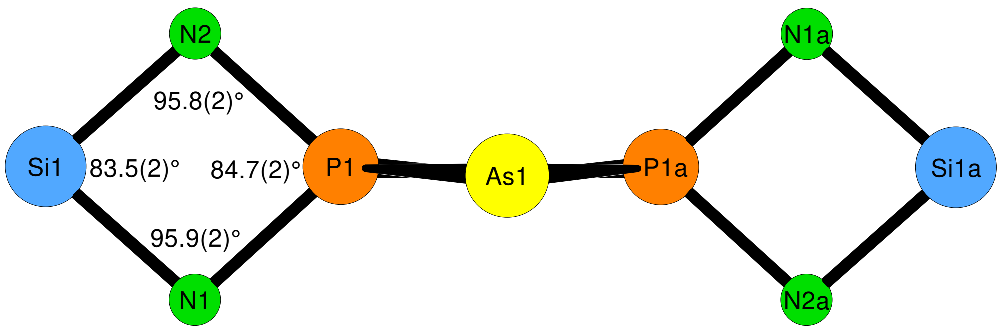
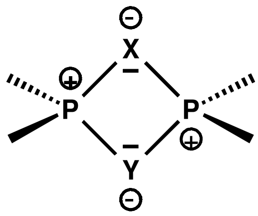


Abb. 20: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Arsatriphosphet **84**.

Das Maß der drachenförmigen Verzerrung bei **84** spiegelt sich in dem spitzen P-As-P-Winkel von 74.3(2)° wider. Der entsprechende Winkel im Diarsadiphosphet **52** beträgt 79.19(4)°. Kleiner sind die Unterschiede bei den Winkeln an den Phosphoratomen, hier beobachtet man nur leichte Winkelaufweitungen gegenüber den Werten in **5** bzw. **52**.

Tabelle 19: Vergleich der Geometrien der zentralen Vierringe in **5**, **52** und **84**.



5: X = Y = P

52: X = Y = As

84: X = As, Y = P

Bindungslängen [Å]	**52**	**84**	**5**
P1-X	2.2836(13)	2.273(8)	2.139(1)
P1-Y	2.2837(13)	2.146(7)	2.142(1)
P1a-X	2.2836(13)	2.317(8)	2.139(1)
P1a-Y	2.2837(13)	2.108(8)	2.142(1)

Nichtbindende Abstände [Å]	**52**	**84**	**5**
P1---P1a	2.857(14)	2.782(14)	2.736(1)
X---Y	3.508(2)	3.458(2)	3.293(1)

Winkel [°]	**52**	**84**	**5**
X-P1-Y	100.81(4)	103.4(3)	100.6(1)
P1-X-P1a	79.19(4)	74.3(2)	79.4(1)
X-P1a-Y	100.81(4)	100.8(3)	100.6(1)
P1-Y-P1a	79.19(4)	81.4(3)	79.4(1)

Tabelle 20: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **5/84**.

Empirische Formel	$C_{20}H_{48}N_4P_4Si_2$ / $C_{20}H_{48}AsN_4P_3$
Molekulargewicht	524.2 / 568.2 g/mol
Raumgruppe	monoklin
Kristallsystem	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a = 6.4420(13) Å b = 12.261(3) Å c = 18.722(4) Å β = 96.97(3)°
Volumen der Elementarzelle	1467.8(5)$Å^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1.237
Kristallform	taflig (0.2x0.15x0.1mm)
Kristallfarbe	rot-orange
F(000)	586
Messgerät	Siemens P4
Strahlung und Wellenlänge	MoK_α (λ = 0.71073 Å)
Messtemperatur	293(2)
Bereich von hkl	-6 < h < 7 ; -13 < k < 12 ; -20 < l < 20
Messbereich	5.11 < Θ < 23.00
Anzahl der gemessenen Reflexe	6177
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2003
Anzahl der beobachteten Reflexe	1509
Anzahl der verfeinerten Reflexe	2003
Parameter	173
Restraints	0
R_1-Wert $[F_o^2<2\sigma F_c^2]^a$	0.0796
wR_2-Wert (all data)^b	0.1793
Wichtungsschema^c	0.03/1.00
GooF ($GooF_{restrain}$)^d	1.198
max shift/su	0.220

^{a} $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$
^{b} $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[wF_o^2)^2]]^{1/2}$
^{c} $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$
^{d} $GooF = S = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$

Tabelle 21a: Bindungslängen [Å] in **84**.

P1-As1	2.273(8)
P1-As1a	2.317(8)
P1-P2	2.146(7)
P1-P2a	2.108(8)
P1-N1	1.707(4)
P1-N2	1.723(4)
Si1-N1	1.743(5)
Si1-N2	1.729(4)
Si1-C3	1.861(6)
Si1-C4	1.850(6)
N1-C1	1.478(7)
N2-C2	1.470(7)
C1-C11	1.535(8)
C1-C12	1.498(9)
C1-C13	1.537(9)
C2-C21	1.517(8)
C2-C22	1.545(9)
C2-C23	1.522(8)

„Nichtbindende Abstände"

P1---P1a	2.782(14)
As1---P2	3.458(22)

Tabelle 21b: Bindungswinkel [°] in **84**.

P1-As1-P1a	74.3(2)
P1-P2-P1a	81.4(3)
P2-P1-As1	103.4(3)
P2-P1-As1a	100.8(3)
N1-P1-As1	117.2(3)
N1-P1-As1a	115.9(2)
N2-P1-As1	114.5(3)
N2-P1-As1a	118.5(3)
N1-P1-P2	118.5(3)
N1-P1-P2a	119.1(3)
N2-P1-P2	119.5(3)
N2-P1-P2a	118.0(3)
N1-P1-N2	84.7(2)
Si1-N1-P1	95.9(2)
C1-N1-P1	132.0(4)
Si1-N1-C1	131.9(3)
Si1-N2-P1	95.8(2)
C2-N2-P1	131.0(3)
Si1-N2-C2	132.5(3)
N1-Si1-N2	83.5(2)
N1-Si1-C3	115.2(3)
N1-Si1-C4	116.3(3)
N2-Si1-C3	116.2(3)
N2-Si1-C4	116.2(3)
C3-Si1-C4	108.1(3)

N1-C1-C11	108.2(5)
N1-C1-C12	110.0(5)
N1-C1-C13	109.4(4)
C11-C1-C12	109.7(5)
C11-C1-C13	107.2(6)
C12-C1-C13	112.2(6)
N2-C2-C21	110.7(5)
N2-C2-C22	110.0(5)
N2-C2-C23	108.6(5)
C21-C2-C22	111.7(6)
C21-C2-C23	108.3(5)
C22-C2-C23	107.4(5)

Tabelle 22: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **5/84**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}*
P1	0.0730(2)	0.58874(9)	0.46449(7)	0.0366(4)
P2	0.2355(12)	0.4565(6)	0.5219(4)	0.0462(15)
As1	0.2692(12)	0.4509(6)	0.5185(5)	0.0355(14)
Si1	0.1977(2)	0.75393(11)	0.39760(9)	0.0441(5)
N1	0.1540(7)	0.7188(3)	0.4847(3)	0.0439(11)
N2	0.1267(7)	0.6200(3)	0.3789(2)	0.0413(11)
C1	0.1652(10)	0.7832(4)	0.5519(3)	0.0527(15)
C2	0.0901(10)	0.5579(5)	0.3113(3)	0.0508(15)
C3	0.0195(9)	0.8601(4)	0.3537(4)	0.0611(17)
C4	0.4691(9)	0.7915(5)	0.3850(4)	0.0631(17)
C11	0.2918(12)	0.8870(5)	0.5420(4)	0.080(2)
C12	-0.0505(11)	0.8134(5)	0.5670(4)	0.073(2)
C13	0.2850(13)	0.7180(6)	0.6138(4)	0.086(2)
C21	0.1821(13)	0.4442(5)	0.3210(4)	0.077(2)
C22	-0.1464(10)	0.5546(6)	0.2845(4)	0.072(2)
C23	0.1976(12)	0.6168(6)	0.2544(4)	0.075(2)

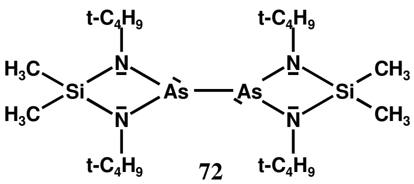
* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

Tabelle 23: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **5/84**.

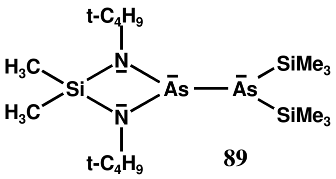
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0463(8)	0.0288(7)	0.0317(8)	0.0030(6)	-0.0076(6)	-0.0002(6)
P2	0.050(3)	0.042(2)	0.045(2)	0.0092(18)	-0.0016(19)	0.0046(16)
As1	0.037(2)	0.028(2)	0.041(2)	0.0066(17)	0.0003(17)	0.0012(15)
Si1	0.0471(9)	0.0348(7)	0.0480(10)	0.0120(7)	-0.0038(8)	0.0002(7)
N1	0.059(3)	0.028(2)	0.043(3)	0.002(2)	-0.004(2)	-0.006(2)
N2	0.053(3)	0.039(2)	0.030(2)	0.008(2)	-0.0043(19)	0.001(2)
C1	0.076(4)	0.032(3)	0.047(4)	-0.007(3)	-0.007(3)	-0.006(3)
C2	0.068(4)	0.051(3)	0.031(3)	0.004(3)	-0.002(3)	-0.003(3)
C3	0.058(4)	0.051(3)	0.073(4)	0.021(3)	0.001(3)	0.006(3)
C4	0.052(3)	0.063(3)	0.072(5)	0.019(4)	-0.003(3)	0.001(3)
C11	0.101(5)	0.047(3)	0.086(5)	-0.016(4)	-0.006(4)	-0.028(4)
C12	0.090(5)	0.055(4)	0.074(5)	-0.018(4)	0.004(4)	0.011(4)
C13	0.127(7)	0.069(4)	0.055(4)	-0.018(4)	-0.027(4)	0.000(5)
C21	0.132(7)	0.057(3)	0.037(4)	-0.004(3)	-0.003(4)	0.011(4)
C22	0.069(4)	0.096(5)	0.044(4)	0.002(4)	-0.022(3)	-0.014(4)
C23	0.103(5)	0.080(4)	0.044(4)	0.006(4)	0.019(4)	0.001(4)

3.7 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (66) mit Tris(trimethylsilyl)arsan (51)

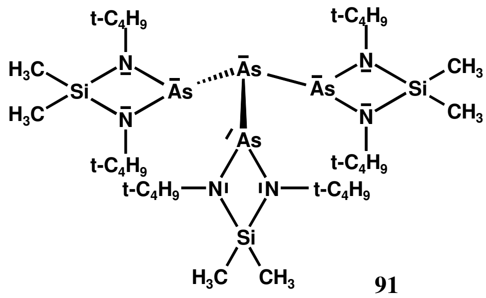
Bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) (Molverhältnis 1:1) erhält man nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels ein hochviskoses rot-oranges Öl. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Öls ist in **Abb. 21a** dargestellt. Im Bereich der tert-Butyl-H-Atome (δ_P = 1.2 - 1.4) erkennt man im wesentlichen drei und in der Region der Silyl-H-Atome (δ_P = 0 - 0.55) insgesamt acht (teilweise überlagerte) Signale. Die Signale bei δ_H = 1.29, 0.47 und 0.27 weisen auf die Bildung des Tetrakis(amino)diarsans **72** hin (vgl. **3.5.3** und **3.8**). Die verbleibenden Signale können anhand der ermittelten Integrale und der Verschiebungswerte dem Tris(arsanyl)arsan **91**, dem Diarsan **89** und dem Edukt Tris(trimethylsilyl)arsan **51** zugeordnet werden (siehe **Tabelle 24**).



72



89



91

Tabelle 24: ^{31}P-NMR-Daten der Verbindungen **72**, **89** und **91**.

Verbindung	δ_H	Zuordnung	Bemerkungen
91	1.40 0.47 0.44	t-C_4H_9, 54H $NSiCH_3$, 9H $NSiCH_3$, 9H	vgl. mit **67**
72	1.29 0.47 0.27	t-C_4H_9, 36H $NSiCH_3$, 6H $NSiCH_3$, 6H	-
89	1.26 0.52 0.39 0.35	t-C_4H_9, 18H $AsSiCH_3$, 18H $NSiCH_3$, 3H $NSiCH_3$, 3H	-
$As(SiMe_3)_3$ (**51**)	0.34	$AsSiCH_3$, 27H	

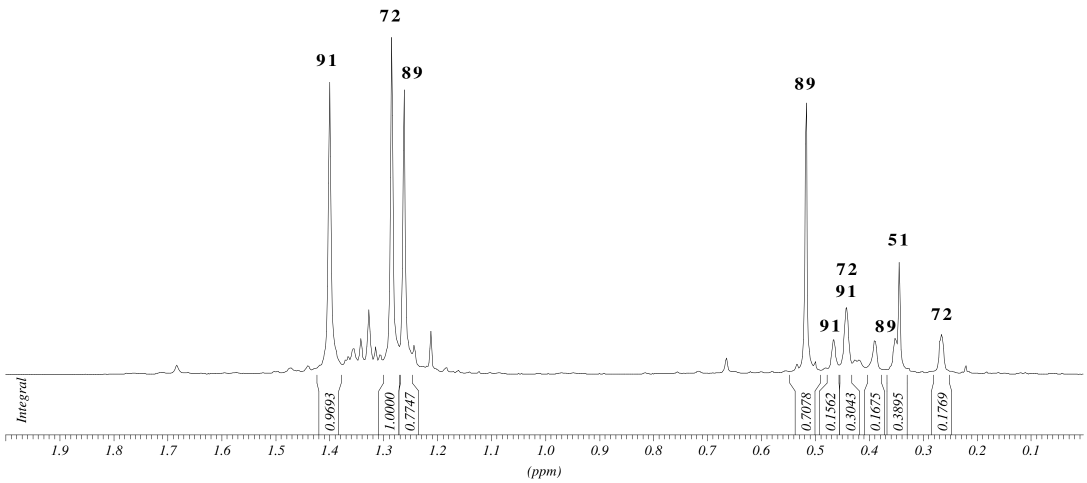


Abb. 21a: [1]H-NMR-Spektrum des erhaltenen Öls bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) im Molverhältnis 1:1.

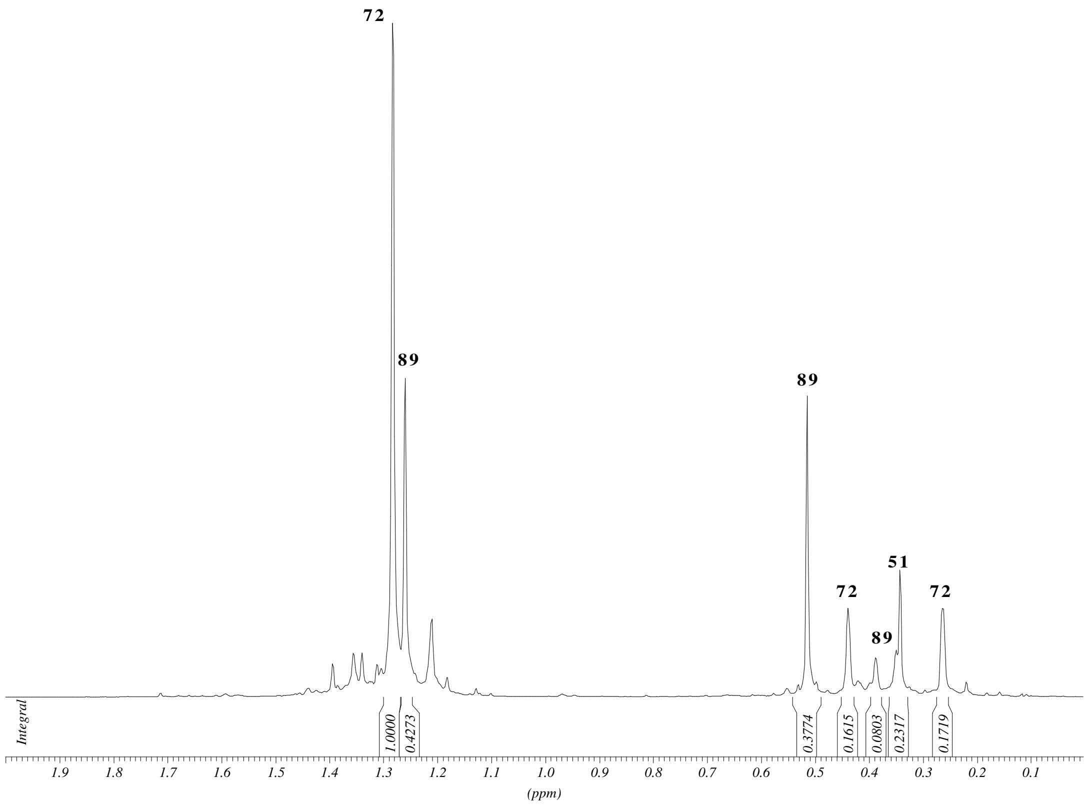


Abb. 21b: [1]H-NMR-Spektrum des Öls nach einstündiger Thermolyse bei 80°C.

Nach mehrwöchiger Lagerung bei -28°C erstarrt das isolierte Öl teilweise. Die wenigen Milligramm der festen gelb-orangen, überwiegend amorphen Masse wurden massenspektrometrisch untersucht. Bei m/z = 349 beobachtet man das intensitätstärkste Signal. Dieses kann einem $Me_2Si(N^tBu)_2AsAs$-Fragment (**92)** zugeordnet werden. Den Peak des Oxidationsproduktes von **92** [M(**92**)+O] detektiert man bei m/z = 365. Weiterhin findet man bei m/z = 551 den Massenpeak des Tetrakis(amino)diarsans **72**.
Das Fragmentierungsmuster ähnelt dem des Tris(arsanyl)phosphans **67** (vgl. **3.5.1**). Es fehlen jedoch im vorliegenden Fall der Molekülpeak für **91** sowie ein $[(Me_2Si(N^tBu)As)_2As]$-Fragment (**93**), die entsprechenden Fragmente treten jedoch auch bei **67** nur mit Intensitäten von < 0.5 bzw. 0.76% auf. Im Unterschied zum Massenspektrum von **67**, bei dem das $[Me_2Si(N^tBu)_2AsP]^+$-Fragment lediglich mit einer Intensität von 1.05% beobachtet wird, ist das entsprechende $[Me_2Si(N^tBu)_2AsAs]^+$-Fragment (**92)** im vorliegenden Fall das intensitätsstärkste Signal. Hinweise für die Bildung eines Dimeren von **92** lassen sich nicht beobachten.

Tabelle 25: Beobachtete Fragmente im Massenspektrum des amorphen Rückstandes. (EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 220°C)

Fragment	**Summenformel**	**m/z**	**rel. Int. [%] (exp.)**	**rel. Int. [%] (ber.)**
[M(**91**)]$^+$	$C_{30}H_{72}As_4N_6Si_3$	900	n.b.	-
[M(**93**)]$^+$	$C_{20}H_{48}As_3N_4Si_2$	625	n.b.	
[M(**72**)]$^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4Si_2$	551 552	6.61 1.92	6.61 2.26
[M(**92**)+O]$^+$ +	$C_{10}H_{24}As_2N_2OSi$	365 366 367	67.22 16.01 5.91	67.22 11.49 3.24
[M(**92**)]$^+$	$C_{10}H_{24}As_2N_2Si$ (bzw. $C_{13}H_{33}AsN_2Si_2$)	349 350 351	100 25.35 9.44	100 17.06 4.61
$[Me_2Si(^tBuN)_2As]^+$	$C_{10}H_{24}AsN_2Si$	275 276 277	55.35 9.37 4.79	55.35 14.13 5.32

Die Zusammensetzung des Öls ändert sich bei der Thermolyse. **Abb. 21b** gibt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Öls nach einstündigem Erwärmen auf 80°C wieder. Man beobachtet hierbei das vollständige Verschwinden der Signale des Tris(arsanyl)arsans **91** und die gleichzeitige Zunahme der Signale des Tetrakis(amino)diarsans **72**. Dieser Verlauf ähnelt somit der in **3.5.3** beschriebenen Thermolyse des Tris(arsanyl)phosphans **67**. Konkrete Hinweise auf die Bildung weiterer Produkte lassen sich im NMR-Spektrum nicht finden. Jedoch lässt die Vielzahl kleinerer nicht interpretierbarer Signale Raum für Spekulationen. Denkbar wäre z. B. ein Gemisch oligomerer Arsanylarsanidene $(Me_2Si(N^tBu)_2AsAs)_n$.
Bei Raumtemperatur verläuft der Zersetzungsprozess wesentlich langsamer. So konnten bei einer weiteren Umsetzung (**66** und **51** im Molverhältnis 3:1) nach zwei- bis dreiwöchiger Reaktionszeit neben dem Zersetzungsprodukt Tetrakis(amino)diarsan **72** noch deutliche Mengen an **91** nachgewiesen werden (siehe **Abb. 21c**).

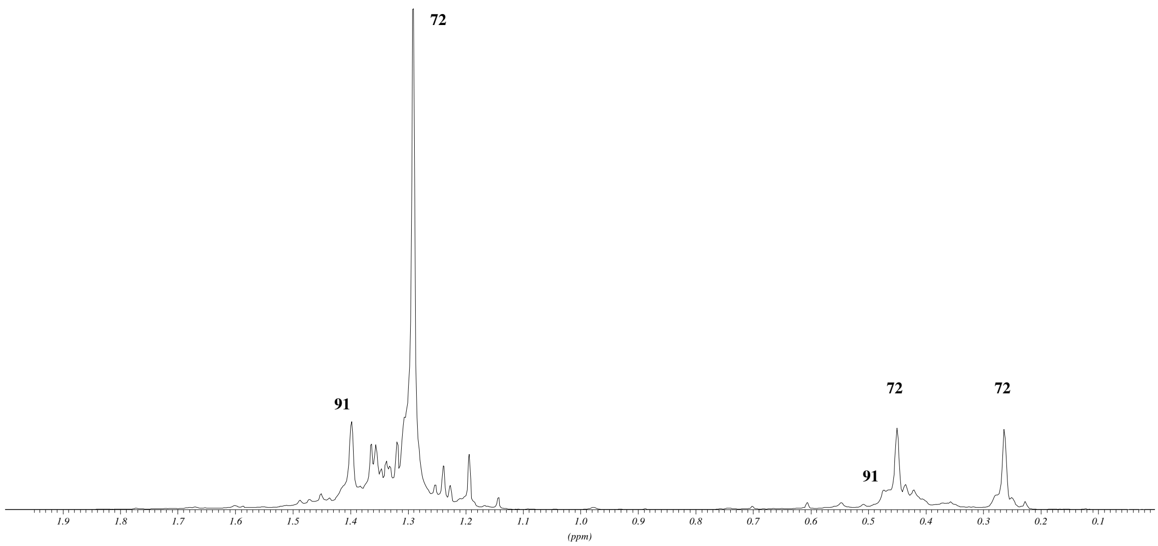
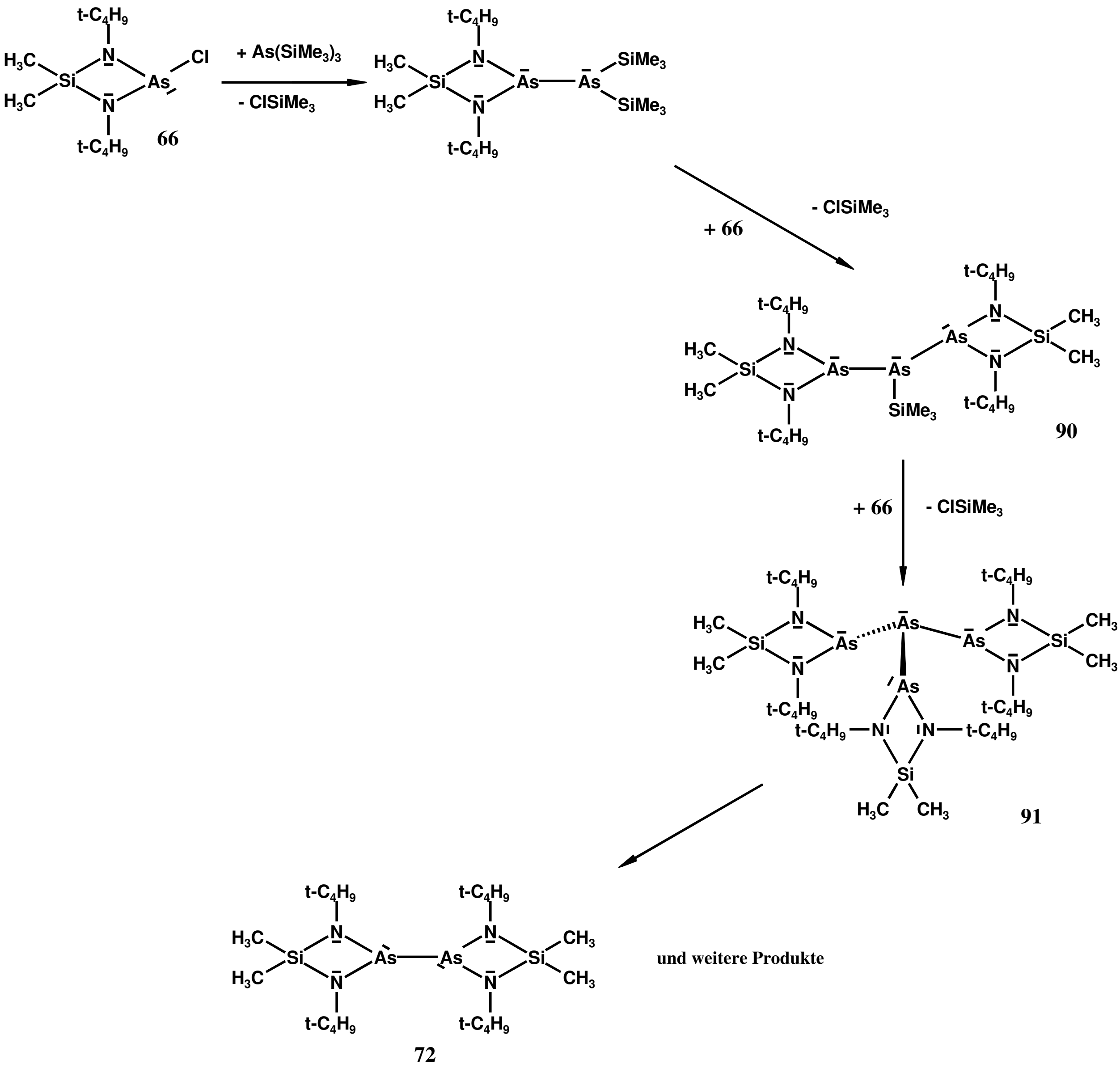


Abb. 21c: ^{1}H-NMR-Spektrum zur Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)arsan **51** im Molverhältnis 3:1 nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Untersuchungen zur Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethyl)-silylarsan **51** weisen auf den in **Schema 29** skizzierten Reaktionsverlauf hin. Das Tris(arsanyl)arsan **91** ordnet sich hinsichtlich seiner thermischen Stabilität offensichtlich zwischen dem Tris(phosphanyl)phosphan **30** und dem Tris(arsanyl)phosphan **67** ein. Als Zersetzungsprodukt lässt sich das Tetrakis(amino)diarsan **72** nachweisen. Konkrete Hinweise für die Bildung eines Tetraarsets **92** werden nicht beobachtet.

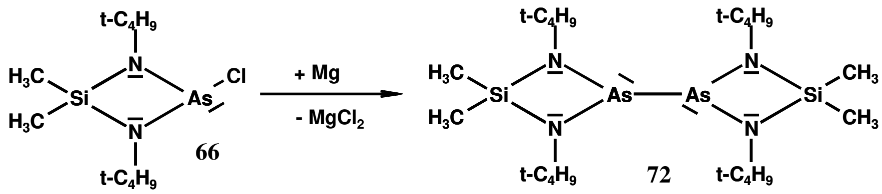


Schema 29: Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**).

3.8 Die Molekülstrukturen des Tetrakis(amino)diarsans 72 und des Bis(arsanyl)oxids 94

Diarsane waren in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dabei interessiert unter anderem die Frage nach möglichen thermochromen Effekten bei dieser Verbindungsklasse. Thermochromie wird auch bei den homologen Distibanen und Dibismutanen beobachtet und über intermolekulare "sekundäre" Bindungen zwischen den Pnikogen-Atomen erklärt [54].

Bereits in den vorhergehenden Kapiteln **3.5.3** und **3.7** wurde über das Tetrakis(amino)diarsan **72** als Zerfallsprodukt des Tris(arsanyl)phosphans **67** bzw. des Tris(arsanyl)arsans **91** berichtet. **72** ist das erste näher charakterisierte aminosubstituierte Diarsan. Die Verbindung konnte von mir bereits während meiner Diplomarbeit[29] in 80-prozentiger Ausbeute gezielt hergestellt und über Elementaranalyse, Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden (siehe **Schema 30**).

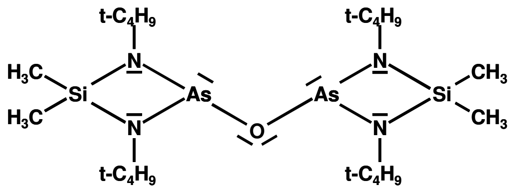


Schema 30: Gezielte Herstellung des Tetrakis(amino)diarsans **72**.

Das zunächst als rot-oranges zähflüssiges Öl isolierte **72** erstarrt im Laufe mehrerer Monate. Dabei bilden sich überwiegend rot-orange, zum kleineren Teil aber auch blassgelbe Kristalle. Diese können unter dem Mikroskop voneinander getrennt und separat charakterisiert werden. Wie die weiteren Untersuchungen zeigten, handelt es sich hierbei um Kristalle des Tetrakis(amino)diarsans **72** (rot-orange) und dessen Oxidationsproduktes, des Bis(arsanyl)oxids **94** (blassgelb). Auffällig ist die stoffliche Analogie zur allseits bekannten Cadet´schen Flüssigkeit, die aus dem Diarsan $Me_2AsAsMe_2$ (**95**) und dem Bis(arsanyl)oxid $Me_2AsOAsMe_2$ (**96**)[55] besteht.

Bereits bei der Charakterisierung des "öligen" Tetrakis(amino)diarsans **72** machte sich dessen extreme Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff bemerkbar. So findet sich im Massenspektrum neben dem Molekülpeak für **72** auch stets der des Oxidationsproduktes **94**.

Da das ^{1}H- und das ^{13}C-NMR-Spektrum des Öls ursprünglich nur die Signale des Tetrakis(amino)diarsans **72** zeigten (^{1}H-NMR: δ_H = 1.30, t-Bu, 18H ; δ_H = 0.45 SiMe, 3H ; δ_H = 0.29, SiMe, 3H und ^{13}C-NMR: δ_C = 50.9, $\underline{C}Me_3$; δ_C = 43.2, $C\underline{Me}_3$; δ_C = 9.0, SiMe ; δ_C = 7.2, SiMe), muss die partielle Oxidation von **72** wohl mit Undichtigkeiten des Glasgefäßes während der langen Lagerung in Zusammenhang gebracht werden. Die NMR-Daten des Bis(arsanyl)oxids **94** unterscheiden sich von denen des Tetrakis(amino)diarsans **72** deutlich (^{1}H-NMR: δ_H = 1.33, t-Bu, 18H ; δ_H = 0.50, SiMe, 3H ; δ_H = 0.41, SiMe, 3H und ^{13}C-NMR: δ_C = 51.5, $\underline{C}Me_3$; δ_C = 33.8, $C\underline{Me}_3$; δ_C = 8.2, SiMe ; 7.2, SiMe).



Schema 31: Das Bis(arsanyl)oxid **94**.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der beiden Kristallstrukturanalysen wiedergegeben werden.

3.8.1 Molekülstruktur des Tetrakis(amino)diarsans 72

Das Tetrakis(amino)diarsan **72** kristallisiert in Form rot-oranger quaderförmiger Plättchen monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ aus. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung finden sich in **Tabelle 27**. Die Bindungslängen, Bindungswinkel, Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller „Nichtwasserstoffatome" sind den **Tabellen 28-31** zu entnehmen. **Abb. 22** gibt die Molekülstruktur des Tetrakis(amino)diarsans **72** wieder. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde wegen der Übersichtlichtlichkeit verzichtet.

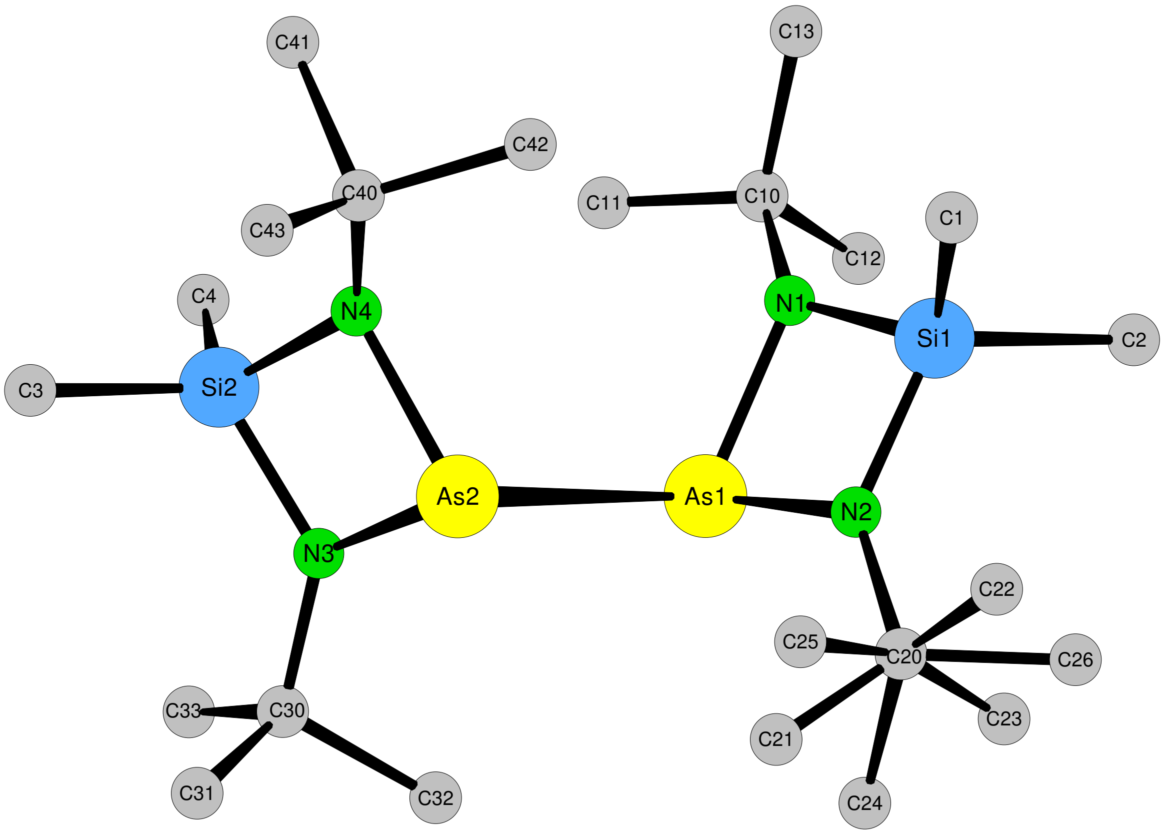


Abb. 22: Molekülstruktur des Tetrakis(amino)diarsans **72**.

Die beiden Molekülhälften können über eine C_2-Achse senkrecht zur As-As-Bindungsachse ineinander überführt werden. Man beobachtet eine Fehlordnung der tert-Butyl-Gruppe an N2.

Die Konformation des Moleküls wird durch die Projektion entlang der As1-As2-Bindungsachse verdeutlicht (siehe **Abb. 23**). Die Torsionswinkel betragen: N1-As1-As2-N3: -159.4°, N1-As1-As2-N4: 118.0°, N2-As1-As2-N3: 119.0° und N2-As1-As2-N4: 36.4°. Die Konformation weicht somit deutlich um 61.5° von der idealen "trans"-Konformation (auch anti oder antiperiplanar genannt), wie sie etwa in dem Diarsahexaphosphan **60** oder dem Tetramethyldiarsan **95** (siehe **Tabelle 26**) vorliegt, ab und nähert sich der halbekliptischen "gauche"-Konformation (auch synclinal genannt) an, die man ebenso häufig bei Diarsanen beobachtet (siehe **Tabelle 26**).

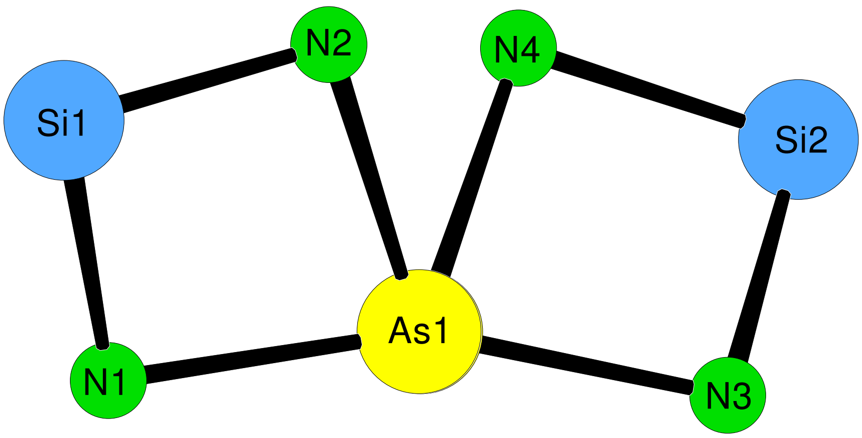


Abb. 23: Projektion entlang der As-As-Bindungsachse in **72**.

Auffällig ist der extrem große Arsen-Arsen-Abstand von 2.673(3) Å in **72**, der weit entfernt von den sonst üblichen Abständen für Diarsane ist (Abweichung um etwa 9% vom Mittelwert, siehe **Tabelle 26**) und auch deutlich über dem Wert von 2.479(4) Å im Tetrakis(pentafluorophenyl)diarsan **103** liegt. Der beobachtete As-As-Abstand übertrifft sogar die sehr langen As-As-Abstände im Realgar (2.59 Å) und in Verbindung **104** (2.60 Å). Der extrem lange As-As-Abstand in **72** könnte auf die besonderen elektronischen Eigenschaften der $Me_2Si(N^tBu)_2$-Substituenten zurückgeführt werden. Ein Bezug lässt sich zu den ungewöhnlich langen N-N-Abständen im Distickstofftetraoxid **105** und Distickstofftrioxid **106** oder der beträchtlichen S-S-Bindungslänge im Dithionit-Ion **107** herstellen (vgl. [56]). Die Arsen-Stickstoff-Abstände im Tetrakis(amino)diarsan **72** weisen jedoch gegenüber den üblichen Werten für P-N-Einfachbindungen keine merkliche Verkürzung auf (vgl. [71b]).

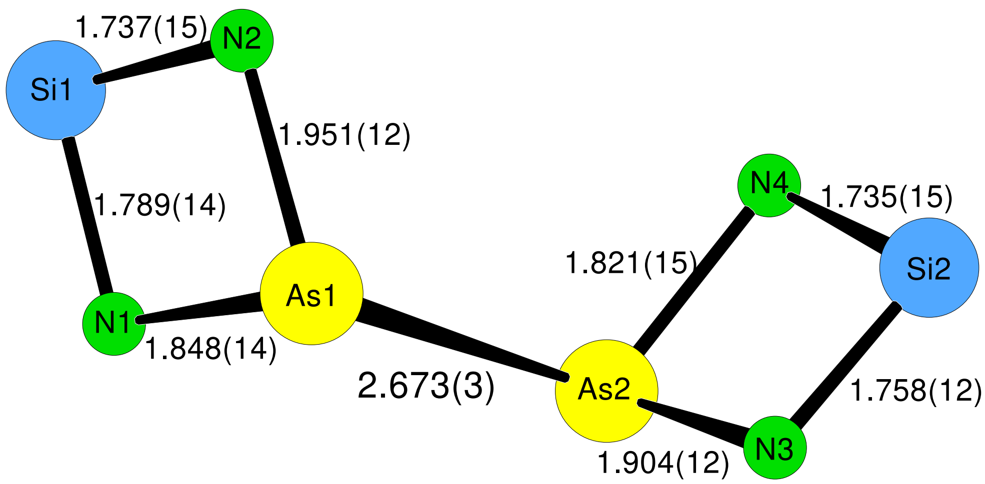


Abb. 24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Tetrakis(amino)diarsan **72**.

Die Koordinationssphäre um die beiden Arsen-Zentren kann als verzerrt Ψ-tetraedrisch bezeichnet werden (Winkelsumme: 290.8° bzw. 283.3°). Bei der Geometrie der beiden Bis(amino)arsanyl-Ringe beobachtet man insgesamt keine nennenswerte Abweichung von der des Bis(amino)chlorarsans **66** (vgl. [71a]).

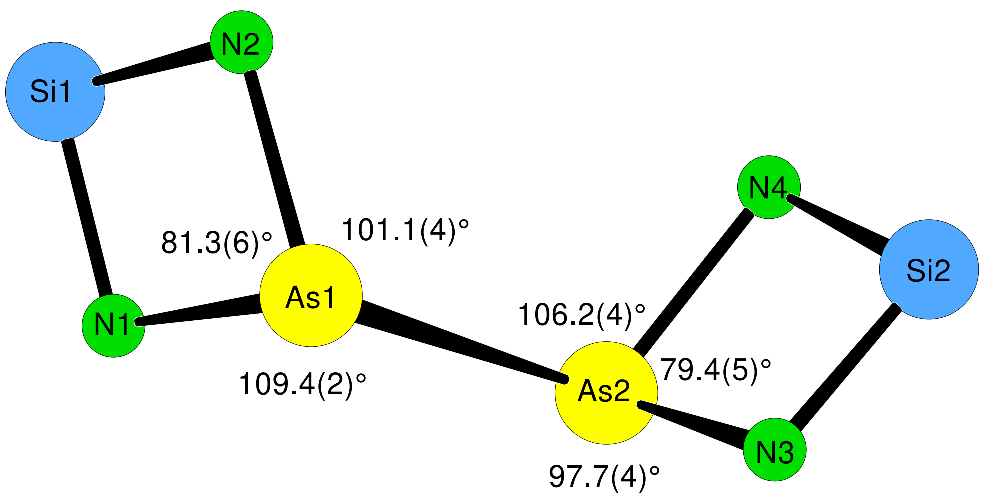


Abb. 25: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Tetrakis(amino)diarsan **72**.

Tabelle 26: Literaturbekannte Diarsane und weitere Vergleichsstrukturen.

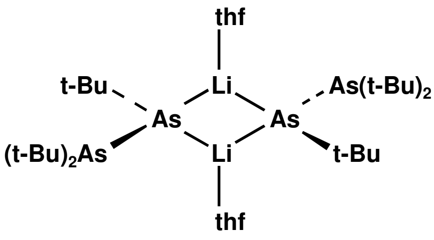
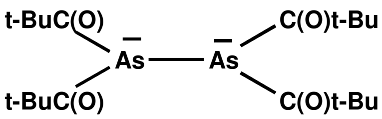
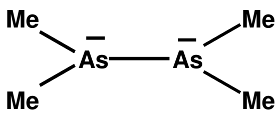
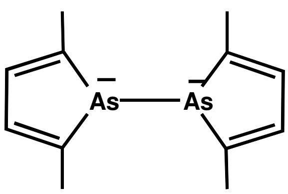
Verbindung	**d(As-As) [Å]**	**Bemerkungen**	**Literatur**
 **96**	2.403		Jones et al. 1986 [57]
 **97**	2.417(1)	2 um 86° gegeneinander verdrehte Molekülhälften Torsionswinkel: **C20-As2-As1-C10 = -86**°, C25-As2-As1-C15 = -92, C20-As2-As1-C15 = 179°, C25-As2-As1-C10 = 3°, "**gauche**" Molekül besitzt nahezu C_2-Punktsymmetrie	Becker et al. 1992 [58]
 **95**	2.429(1)	Torsionswinkel: C-As-As´-C´´´ = -82.5° und C-As-As´-C´180° "**trans**" Molekülsymmetrie: 2/m (C_2h) keine intermolekularen "sekundären" Bindungen ("Thermochromie")	Becker et al. 1988 [59]
 **98**	2.438(1)	keine Thermochromie Dimethylarsolyl-Ringe sind nicht streng planar C_2-Symmetrie Torsionswinkel: C4-As1-As2-C13 = -18.7° und C7-As1-As2-C10 = 69.7° nahezu ekliptische "**gauche**"-Konformation (Minimierung der Methyl-Methyl-Wechselwirkungen), auch in Lösung, kürzeste intermolekulare Abstände: 4.104(2) und 4.495(2) Å	Ashe et al. 1983 [60]

Tabelle 26 (Fortsetzung): Literaturbekannte Diarsane und weitere Vergleichsstrukturen.

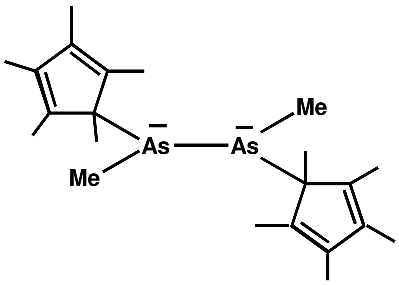
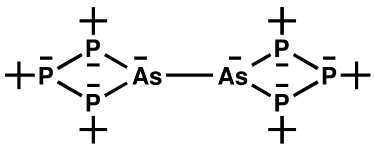
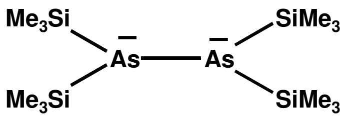
Verbindung	d(As-As) [Å]	Bemerkungen	Literatur
 **99**	2.440(1)	erstes "unsymmetrisches" Diarsan (zwei asymmetrische As-Zentren) As-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert (jeder Winkel deutlich kleiner als tetrahedral) Torsionswinkel: C6a-Asa-As-C6 = -180.1(2)°; C1-As-Asa-C1a = 180.2(1)°; C1-As-Asa-C6a = 78.1(2)° "**trans**"-Anordnung (der beiden sperrigen Pentamethyl-cylopentadienyl-Liganden) intermolekularer As-As-Abstand: 4.95 Å (keine "sekundäre Bindung")	Li et al. 1994 [61]
 **60**	2.441(2)	Torsionswinkel: P2-As-As*-P2* = 180°, P4-As-As*-P4* = 180°, P2-As-As*-P4* = 97.19(8)°, P4-As-As*-P2* = 97.18(9)°, 2 geringfügig gefaltete Vierringe "**trans**"-ständig über eine exocycl. As-As-Bdg. verknüpft, Molekülstruktur analog zu t-Bu_6P_8 (nicht jedoch gleiche Kristallstrukturen), "all-trans"-Anord. der t-Bu-Gruppen (und freien Elektronenpaare), jedoch mit zus. kristallogr. Inversionszentrum in der Mitte der As-As-Bdg, nichtkristallogr. Spiegelebene durch As, P3 ,C3 und C33, nahezu C_{2h}-Symmetrie für Ringatome, keine bemerkenswerten Wechselwirkungen zwischen Nachbarmolekülen.	Baudler et al. 1981 [37]
 **100**	2.458(1)	Beide Bis(trimethylsilyl)arsano-Gruppen können über 2-zählige Drehachse ineinander überführt werden, C_2 Torsionswinkel: Si2´-As´-As-Si2 = -22° (nahezu halbekliptische Stellung, vgl. mit Tetra(cyclohexyl)diphosphan), (Kontakt zwischen Methylgruppen) und Si2´-As´-As-Si1 = - 125.7° "**gauche**"-Anordnung (allg. bevorzugt bei voluminösen Resten), gute Verzahnung der Methylgruppen, kürzester intermolekularer Abstand: 6.62 Å	Becker et al. 1982 [62]

Tabelle 26 (Fortsetzung): Literaturbekannte Diarsane und weitere Vergleichsstrukturen.

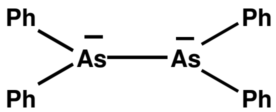
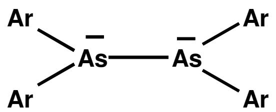
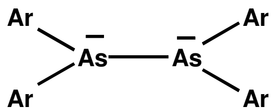
Verbindung	d(As-As) [Å]	Bemerkungen	Literatur
 **101**	2.458(1)	gestaffelte Konfiguration	Zhang et al. 1986 [63[
 **Ar = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$** **102**	2.472(3)	2-zählige Drehachse senkrecht zur As-As-Bindung (C_2), As-Zentren pyramidal koordiniert (Winkelsumme: 306.3°, jedoch relativ große Differenzen bei Einzelwerten) Torsionswinkel: C1-As-As´-C1´ = 51.2° und C10-As-As´-C10´ = 99.0° ≡ 23.9°-Abweichung von "**trans**"-Konfig. gleiche Struktur wie analoges Diphosphan	Power et al. 1991 [64]
 **Ar = C_5F_5** **103**	2.479(4)	Torsionswinkel: 66.1° und 99.0° ≡ 16.5°-Abweichung von idealer "**trans**"-Konfig. (F-F-Wechselwirkungen, jedoch nicht kleiner als Van der Waals R.) kristallographische zweizählige Achse durch As-As-Bindung, 3 unabhängige Halbmoleküle, As-Atome pyramidal koord.	Rheingold et al. 1989 [65]
Mittelwert aus Literaturdaten	2.43(3)		[37]

Tabelle 26 (Fortsetzung): Literaturbekannte Diarsane und weitere Vergleichsstrukturen.

Verbindung	**d(As-As) [Å]**	**Bemerkungen**	**Literatur**
As_4(gasf.)	2.44	As_4-Tetraeder	[67]
α-As	2.52	Netz aus As_6-Ringen	[66]
As_4S_4 (Realgar)	2.59		[75]
$As_2(SiMes^tBu)_2$ **104**	2.60		[76]

Tabelle 27: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung des Tetrakis(amino)diarsans **72** (rot-orange Quader).

Empirische Formel	$C_{20}H_{48}As_2N_4Si_2$
Molekulargewicht	550.64 g/mol
Raumgruppe	$P2_1/n$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 9.317(8) Å b = 19.389(17) Å c = 16.952(13) Å β = 103.77°
Volumen der Elementarzelle	2974(4) $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten	12
Berechnete Dichte	1.471 g/cm^3
Kristallform	taflig (0.2x0.2.0.1)
Kristallfarbe	orange
F(000)	1352
Messgerät	Siemens P4
Strahlung und Wellenlänge	MoK_α (λ = 0.71073 Å)
Messtemperatur	293(2)
Bereich von hkl	-1 < h < 8 ; -2 < k < 18 ; -16 < l < 1 6
Messbereich	1.62 < Θ < 20.01
Anzahl der gemessenen Reflexe	3663
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2699
Anzahl der beobachteten Reflexe	1708
Anzahl der verfeinerten Reflexe	2699
Parameter	282
Restraints	0
R_1-Wert $[F_0^2<2\sigma F_0^2]$[a]	0.1253
wR_2-Wert (all data)[b]	0.1553
Wichtungsschema[c]	0.0/0.0
GooF ($GooF_{restrain}$)[d]	3.005
max shift/su	0.01

[a] $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$
[b] $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[wF_o^2)^2]]^{1/2}$
[c] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$
[d] $GooF = S = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$

Tabelle 28: Bindungslängen [Å] im Tetrakis(amino)diarsan **72**.

As1-As2	2.673(3)
As1-N1	1.848(14)
As1-N2	1.951(12)
As2-N3	1.904(12)
As2-N4	1.821(15)
Si1-N1	1.789(14)
Si1-N2	1.737(15)
Si1-C1	1.92(2)
Si1-C2	1.853(19)
Si2-N3	1.758(12)
Si2-N4	1.735(15)
Si2-C3	1.826(17)
Si2-C4	1.895(15)
N1-C10	1.45(2)
N2-C20	1.38(2)
N3-C30	1.43(2)
N4-C40	1.47(2)
C10-C11	1.60(3)
C10-C12	1.61(2)
C10-C13	1.44(2)
C20-C21	1.49(4)
C20-C22	1.59(4)
C20-C23	1.48(4)
C20-C24	1.78(4)
C20-C25	1.63(5)
C20-C26	1.59(4)
C30-C31	1.52(2)
C30-C32	1.49(3)
C30-C33	1.58(2)
C40-C41	1.47.2
C40-C42	1.61(2)
C40-C43	1.56(2)

Tabelle 29: Bindungswinkel [°] im Tetrakis(amino)diarsan **72**.

N1-As1-N2	81.3(6)
N1-As1-As2	109.4(2)
N2-As1-As2	100.1(4)
N3-As2-N4	79.4(5)
N3-As2-As1	97.7(4)
N4-As2-As1	106.2(4)
Si1-N1-As1	95.1(7)
C10-N1-As1	127.8(11)
C10-N1-Si1	130.2(11)
Si1-N2-As1	93.3(7)
C20-N2-As1	126.3(12)
C10-N2-Si1	139.3(12)
Si2-N3-As2	95.8(6)
C30-N3-As2	127.2(11)
C30-N3-Si2	134.0(11)
Si2-N4-As2	98.0(6)
C40-N4-As2	124.8(10)
C40-N4-Si2	128.2(12)
N1-Si1.N2	89.2(6)
C1-Si1-C2	107.7(8)
C1-Si1-N1	113.1(8)
C1-Si1-N2	114.8(8)
C2-Si1-N1	114.9(7)
C2-Si1-N2	116.5(9)
N3-Si2-N4	85.9(6)
C3-Si2-C4	105.7(8)
C3-Si2-N3	115.8(8)
C3-Si2-N4	118.6(7)
C4-Si2-N3	115.8(7)
C4-Si2-N4	114.7(7)

N1-C10-C11	109.3(16)
N1-C10-C12	108.1(14)
N1-C10-C13	115.6(15)
C11-C10-C12	107.1(14)
C11-C10-C13	106.5(16)
C12-C10-C13	109.9(17)
N2-C20-C21	116(2)
N2-C20-C22	109.9(19)
N2-C20-C23	102.1(19)
C21-C20-C22	107(2)
C21-C20-C23	115(3)
C22-C20-C23	105(3)
N2-C20-C24	111.4(17)
N2-C20-C25	106(2)
N2-C20-C26	115(2)
C24-C20-C25	108(2)
C24-C20-C26	93(2)
C25-C20-C26	123(3)
N3-C30-C31	110.4(14)
N3-C30-C32	110.1(14)
N3-C30-C33	111.7(15)
C31-C30-C32	107.5(17)
C31-C30-C33	107.3(13)
C32-C30-C33	109.7(15)
N4-C40-C41	111.9(14)
N4-C40-C42	105.7(14)
N4-C40-C43	113.0(15)
C41-C40-C42	108.7(15)
C41-C40-C43	112.3(16)
C42-C40-C43	104.6(14)

Tabelle 30: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **72**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}*
As1	0.08432(18)	0.54091(9)	0.68484(12)	0.0440(6)
As2	0.13715(19)	0.65476(10)	0.77607(12)	0.0489(6)
Si1	0.3270(5)	0.4684(3)	0.6789(4)	0.0566(17)
Si2	- 0.0112(5)	0.6497(3)	0.9848(3)	0.0442(15)
N1	0.1940(14)	0.4687(6)	0.7396(10)	0.068(5)
N2	0.2503(13)	0.5444(7)	0.6332(9)	0.065(5)
N3	- 0.0570(13)	0.6672(6)	0.7915(8)	0.040(4)
N4	0.1635(12)	0.6263(7)	0.8809(9)	0.053(5)
C1	0.527(2)	0.4767(10)	0.7419(13)	0.102(8)
C2	0.3183(19)	0.3925(9)	0.6116(13)	0.080(7)
C3	- 0.0236(17)	0.7225(8)	0.9613(12)	0.069(7)
C4	- 0.1177(17)	0.5770(8)	0.9292(11)	0.052(6)
C10	0.1435(19)	0.4130(9)	0.7834(12)	0.067(6)
C11	0.051(2)	0.3589(9)	0.7198(14)	0.103(9)
C12	0.032(2)	0.4449(9)	0.8332(12)	0.088(7)
C13	0.258(2)	0.3741(10)	0.8374(13)	0.089(8)
C20	0.265(2)	0.5886(10)	0.5718(13)	0.065(7)
C21	0.227(4)	0.6622(16)	0.582(2)	0.049(12)
C22	0.430(4)	0.5868(18)	0.562(2)	0.078(14)
C23	0.176(4)	0.554(2)	0.499(2)	0.095(16)
C24	0.090(4)	0.619(2)	0.516(2)	0.095(15)
C25	0.359(5)	0.655(2)	0.617(3)	0.12(2)
C26	0.299(4)	0.552(2)	0.494(3)	0.090(17)
C30	- 0.1775(17)	0. 7019(9)	0.7385(13)	0.054(6)
C31	- 0.1477(18)	0.7789(9)	0.7380(14)	0.096(9)
C32	- 0.196(2)	0.6763(10)	0.6537(14)	0.090(9)
C33	- 0.3264(16)	0.6919(8)	0.7663(12)	0.062(7)
C40	0.306(2)	0.6260(9)	0.9413(12)	0.058(6)
C41	0.2961(17)	0.5905(10)	1.0163(12)	0.079(7)
C42	0.4175(18)	0.5840(10)	0.9001(12)	0.081(8)
C43	0.376(2)	0.6994(9)	0.9580(13)	0.086(8)

* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

Tabelle 31: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **72**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As1	0.0392(10)	0.0439(12)	0.0561(13)	0.0022(11)	0.0258(9)	0.0028(11)
As2	0.0349(10)	0.0614(13)	0.0593(14)	0.0099(12)	0.0287(10)	0.0034(11)
Si1	0.044(3)	0.059(4)	0.081(4)	0.012(3)	0.043(3)	0.004(3)
Si2	0.039(3)	0.040(3)	0.063(4)	- 0.001(3)	0.029(3)	0.002(3)
N1	0.077(9)	0.023(9)	0.129(13)	0.006(9)	0.075(9)	- 0.015(8)
N2	0.043(8)	0.085(11)	0.089(12)	0.008(10)	0.060(8)	0.009(9)
N3	0.040(9)	0.043(9)	0.047(10)	- 0.002(8)	0.033(8)	0.004(7)
N4	0.000(7)	0.089(11)	0.071(12)	0.010(9)	0.012(7)	- 0.004(7)
C1	0.164(17)	0.077(17)	0.099(18)	- 0.022(14)	0.098(15)	- 0.031(14)
C2	0.039(12)	0.093(16)	0.118(19)	- 0.011(14)	0.036(12)	0.000(11)
C3	0.023(10)	0.051(13)	0.142(19)	- 0.012(13)	0.035(11)	0.007(10)
C4	0.050(12)	0.068(14)	0.050(14)	0.003(11)	0.033(11)	0.000(11)
C10	0.058(11)	0.074(14)	0.091(15)	0.027(13)	0.062(11)	0.006(11)
C11	0.123(18)	0.073(16)	0.13(2)	0.014(15)	0.058(16)	- 0.029(14)
C12	0.095(15)	0.080(16)	0.101(18)	- 0.003(14)	0.044(14)	- 0.008(13)
C13	0.088(16)	0.078(16)	0.10(2)	0.038(14)	0.015(15)	- 0.022(13)
C20	0.059(13)	0.062(14)	0.090(17)	0.043(13)	0.047(13)	- 0.019(12)
C21	0.05(2)	0.05(3)	0.05(3)	0.01(2)	0.02(2)	0.00(2)
C22	0.10(3)	0.06(3)	0.09(3)	0.05(2)	0.06(3)	0.01(2)
C23	0.10(3)	0.18(4)	0.00(2)	0.06(3)	0.00(2)	- 0.03(3)
C24	0.10(3)	0.13(4)	0.09(3)	0.09(3)	0.10(3)	0.08(3)
C25	0.06(4)	0.23(5)	0.02(3)	0.07(4)	- 0.08(3)	- 0.02(4)
C26	0.02(4)	0.20(5)	0.07(3)	0.01(3)	0.06(2)	0.01(3)
C30	0.024(11)	0.044(13)	0.105(17)	0.008(12)	0.038(11)	0.009(9)
C31	0.041(13)	0.065(15)	0.18(3)	0.014(16)	0.035(14)	0.010(12)
C32	0.035(13)	0.125(19)	0.09(2)	0.006(17)	- 0.017(14)	0.012(13)
C33	0.042(12)	0.047(12)	0.104(18)	0.008(11)	0.030(12)	0.031(10)
C40	0.105(14)	0.054(14)	0.040(13)	- 0.010(10)	0.066(12)	- 0.004(12)
C41	0.004(11)	0.136(18)	0.097(18)	0.042(15)	0.010(11)	0.024(11)
C42	0.023(12)	0.113(17)	0.105(19)	0.025(15)	0.012(12)	0.009(12)
C43	0.069(15)	0.112(19)	0.067(19)	- 0.024(15)	- 0.004(13)	- 0.019(13)

3.8.2 Molekülstruktur des Bis(arsanyl)oxids 94

Das Bis(arsanyl)oxid **94** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung finden sich in **Tabelle 33**. Die Bindungslängen, Bindungswinkel, Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller „Nichtwasserstoffatome" sind den **Tabellen 34-37** zu entnehmen. Die Molekülstruktur von **94** ist in **Abb. 26** dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde wegen der Übersichtlichkeit verzichtet.

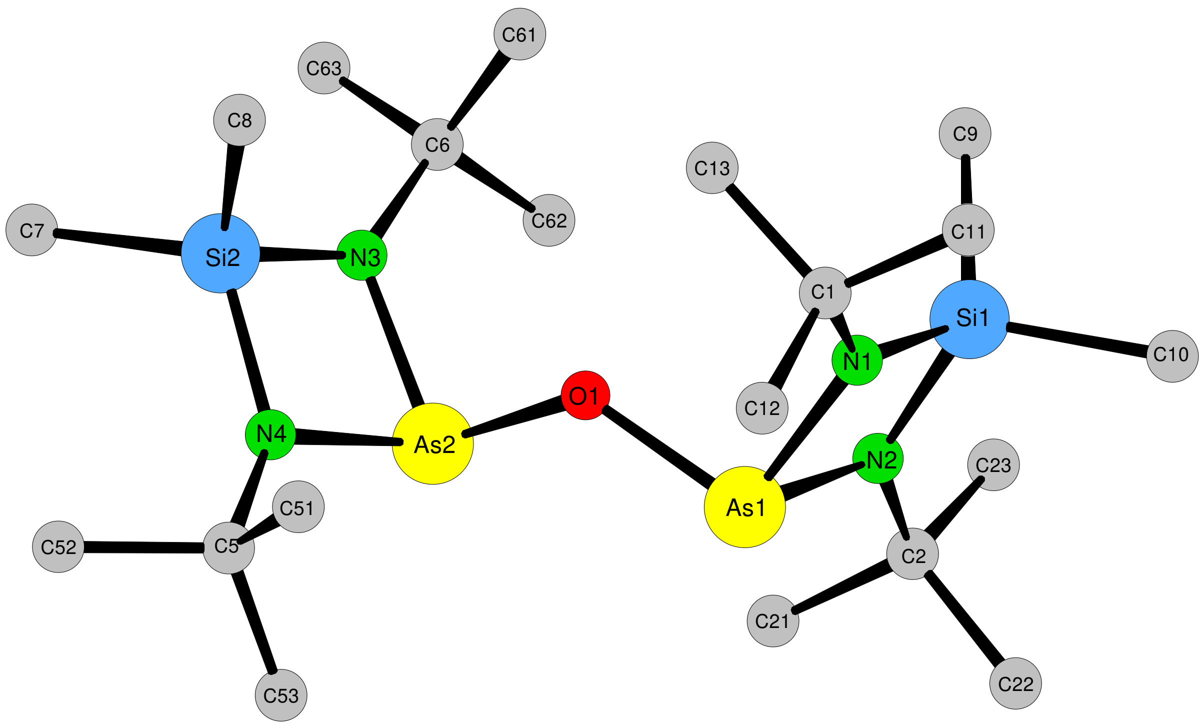


Abb. 26: Molekülstruktur des Bis(arsanyl)oxids **94**.

Die Orientierung der beiden $Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2As$-Ringe geht aus der Projektion entlang der As1-As2-Achse hervor (siehe **Abb. 27**). Die Torsionswinkel betragen hierbei: N1-As1-As2-N3: 8.1°, N1-As1-As2-N4: -83.4°, N2-As1-As2-N3: -75.2°, N2-As1-As2-N4: -166.7°, so dass die beiden Stickstoff-Atome N1 und N3 fast zur Deckung kommen.

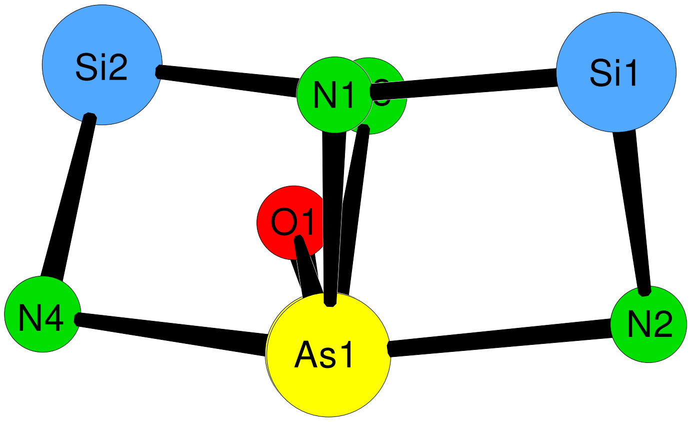


Abb. 27: Projektion entlang der As1-As2-Achse in **94**.

Der Abstand zwischen den beiden Arsen-Zentren beträgt ca. 3.22 Å gegenüber dem As-As-Abstand von 2.673(3) Å im Tetrakis(amino)diarsan **72**. Der Bindungswinkel As1-O1-As2 liegt mit einem Wert von 126.1(3)° genau in der Mitte zwischen den Werten, die man bei den beiden anderen bisher strukturell charakterisierten Bis(arsanyl)oxiden **108** und **109** beobachtet (siehe **Tabelle 32**). Bei den As-O-Bindungen beobachtet man keine ungewöhnliche Kürze, die Atomabstände liegen mit Werten von 1.808(4) und 1.806(4) Å eher im oberen Bereich und unterscheiden sich erheblich von den extrem kurzen Abständen im Bis(arsanyl)oxid **108**[68].

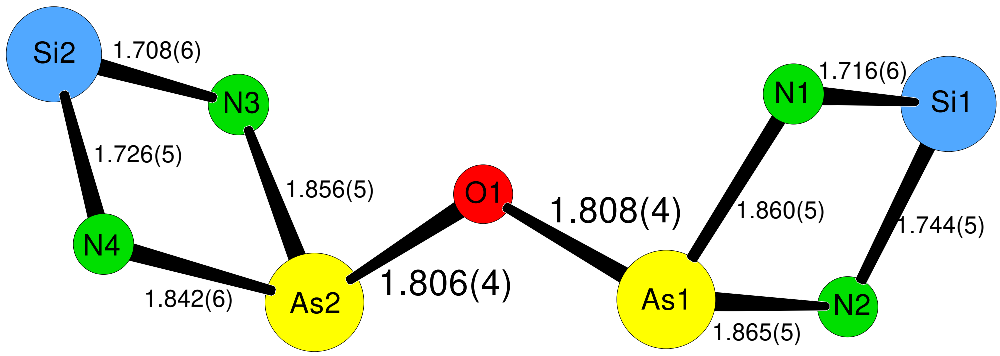


Abb. 28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Bis(arsanyl)oxid **94**.

Die Koordination an den beiden As-Zentren kann als verzerrt Ψ-tetraedrisch angesehen werden (Winkelsumme: 281.1° bzw. 280.8°). Ingesamt weisen die beiden $Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2As$-Ringe keine großen Abweichungen von der Geometrie im Bis(amino)chlorarsan **66** auf (vgl. [71a]).

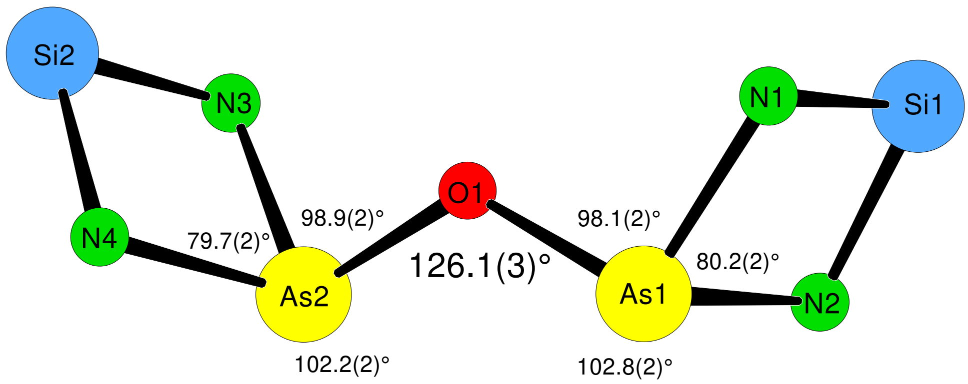


Abb. 29: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Bis(arsanyl)oxid **94**.

Tabelle 32: Strukturdaten bekannter Bis(arsanyl)oxide und verwandte Verbindungen.

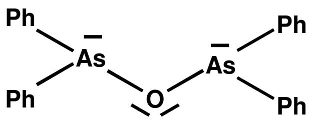
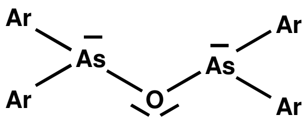
Bis(arsanyl)oxid	**d(As-O) [Å]**	**As-O-As-Winkel [°]**	**Literatur**
 **108**	1.67	137 (R-Wert: 18 % !)	Cullen und Trotter 1963 [68]
 **Ar = C_5F_5** **109**	1.792(3)	116.2(3)	Rheingold et al. 1989 [65]
As_4O_6	1.78	128	[69]

Tabelle 33: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung des Bis(arsanyl)oxids **94** (hellgelbe Nadeln).

Empirische Formel	$C_{20}H_{48}As_2N_4OSi_2$
Molekulargewicht	566.64 g/mol
Raumgruppe	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 12.059(2) Å b = 14.934(3) Å c = 17.103(3) Å β = 104.26(3)°
Volumen der Elementarzelle	2985.2(9)$Å^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1.261 g/cm^3
Kristallform	Nadeln (0.4x0.1x0.1)
Kristallfarbe	hellgelb
F(000)	1192
Messgerät	Siemens P4
Strahlung und Wellenlänge	MoK_α (λ = 0.71073 Å)
Messtemperatur	293(2)
Bereich von hkl	-1 < h < 8 ; -3 < k < 18 ; -20 < l < 19
Messbereich	1.74 < Θ < 25.51
Anzahl der gemessenen Reflexe	5330
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3960
Anzahl der beobachteten Reflexe	3013
Anzahl der verfeinerten Reflexe	3960
Parameter	282
Restraints	0
R_1-Wert $[F_0^2<2\sigma F_0^2]^a$	0.0589
wR_2-Wert (all data)^b	0.1533
Wichtungsschema^c	0.1000/0.0000
GooF ($GooF_{restrain}$)^d	1.060
max shift/su	0.204

^{a} $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$
^{b} $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[wF_o^2)^2]]^{1/2}$
^{c} $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a{\cdot}P)^2 + b{\cdot}P]$ mit $P = (F_o^2 + 2\,F_c^2)/3$
^{d} $GooF = S = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$

Tabelle 34: Bindungslängen [Å] Bis(arsanyl)oxid **94**.

As1-O1	1.808(4)
As2-O1	1.806(4)
As1-N1	1.860(5)
As1-N2	1.865(5)
As2-N3	1.856(5)
As2-N4	1.842(6)
Si1-N1	1.716(6)
Si1-N2	1.744(5)
Si1-C9	1.865(7)
Si1-C10	1.875(7)
Si2-N3	1.708(6)
Si2-N4	1.726(5)
Si2-C7	1.868(7)
Si2-C8	1.887(8)
N1-C1	1.466(9)
N2-C2	1.455(8)
N3-C6	1.467(7)
N4-C5	1.475(7)
C1-C11	1.530(9)
C1-C12	1.526(9)
C1-C13	1.520(10)
C2-C21	1.541(8)
C2-C22	1.533(9)
C2-C23	1.518(9)
C5-C51	1.532(9)
C5-C52	1.532(9)
C5-C53	1.493(10)
C6-C61	1.509(9)
C6-C62	1.515(11)
C6-C63	1.521(9)

Tabelle 35: Bindungswinkel [°] im Bis(arsanyl)oxid **94**.

As1-O1-As2	126.1(3)
N1-As1-N2	80.2(2)
O1-As1-N1	98.1(2)
O1-As1-N2	102.8(2)
N4-As2-N3	79.7(2)
O1-As2-N3	98.9(2)
O1-As2-N4	102.2(2)
N1-Si1-N2	87.8(3)
N1-Si1-C9	117.5(3)
N2-Si1-C9	114.7(3)
N1-Si1-C10	113.6(3)
N2-Si1-C10	117.4(3)
C9-Si1-C10	105.7(3)
N3-Si2-N4	87.4(3)
N3-Si2-C7	113.8(3)
N4-Si2-C7	115.0(3)
N3-Si2-C8	117.2(3)
N4-Si2-C8	115.0(3)
C7-Si2-C8	107.7(4)
C1-N1-Si1	136.2(4)
C1-N1-As1	125.7(4)
Si1-N1-As1	96.6(3)
C2-N2-Si1	133.9(4)
C2-N2-As1	125.0(4)
Si1-N2-As1	95.4(3)
C6-N3-Si2	136.2(5)
C6-N3-As2	126.0(5)
Si2-N3-As2	96.4(2)
C5-N4-Si2	136.2(5)
C5-N4-As2	126.5(4)
Si2-N4-As2	96.3(2)

N1-C1-C11	108.3(6)
N1-C1-C12	109.8(6)
N1-C1-C13	111.3(6)
C12-C1-C11	108.8(6)
C13-C1-C11	108.6(6)
C13-C1-C12	110.1(7)
N2-C2-C21	110.5(6)
N2-C2-C22	111.3(6)
N2-C2-C23	108.4(5)
C22-C2-C21	108.6(6)
C23-C2-C21	108.5(6)
C23-C2-C22	109.5(6)
N4-C5-C51	109.5(5)
N4-C5-C52	108.7(5)
N4-C5-C53	110.1(6)
C51-C5-C52	109.5(6)
C53-C5-C51	109.2(6)
C53-C5-C52	109.9(6)
N3-C6-C61	110.4(6)
N3-C6-C62	110.2(5)
N3-C6-C63	109.4(5)
C61-C6-C62	109.0(6)
C61-C6-C63	109.7(6)
C62-C6-C63	108.0(6)

Tabelle 36: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **94**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}*
As1	0.92129(6)	0.61670(4)	0.05489(3)	0.0349(3)
As2	0.77785(6)	0.75469(4)	- 007672(3)	0.0318(3)
O1	0.8050(4)	0.6941(3)	0.0175(2)	0.0443(13)
Si1	1.01486(18)	0.67732(11)	0.20346(9)	0.0393(6)
Si2	0.56021(19)	0.80177(11)	- 0.09586(11)	0.0399(6)
N1	0.9055(5)	0.6060(3)	0.1600(3)	0.0373(16)
N2	1.0396(5)	0.6918(3)	0.1080(3)	0.0338(15)
N3	0.6903(5)	0.8475(3)	- 0.0515(3)	0.0355(14)
N4	0.6334(5)	0.7157(3)	- 0.1283(3)	0.0377(15)
C1	0.8089(7)	0.5641(4)	0.1839(4)	0.046(2)
C2	1.1403(7)	0.7139(4)	0.0793(4)	0.0370(19)
C5	0.6036(6)	0.6286(4)	-0.1685(4)	0.0406(19)
C6	0.7323(7)	0.9209(4)	0.0051(4)	0.038(2)
C7	0.4713(8)	0.8723(5)	- 0.1780(5)	0.061(2)
C8	0.4670(8)	0.7667(5)	- 0.0273(5)	0.062(2)
C9	0.9767(7)	0.7818(5)	0.2507(4)	0.054(2)
C10	1.1308(7)	0.6229(5)	0.2826(4)	0.063(2)
C11	0.8488(8)	0.5369(5)	0.2727(4)	0.067(3)
C12	0.7710(8)	0.4803(5)	0.1333(5)	0.065(2)
C13	0.7091(8)	0.6288(6)	0.1746(5)	0.071(3)
C21	1.1055(7)	0.7425(5)	- 0.0100(4)	0.055(2)
C22	1.2219(7)	0.6338(5)	0. 0874(5)	0.061(2)
C23	1.2014(7)	0.7916(5)	0.1289(5)	0.061(2)
C51	0.5760(7)	0.5613(4)	- 0.1084(5)	0.058(2)
C52	0.4984(7)	0.6410(5)	- 0.2391(5)	0.075(3)
C53	0.7015(7)	0.5942(5)	- 0.1988(4)	0.057(2)
C61	0.7083(8)	0.9017(5)	0.0860(4)	0.064(3)
C62	0.8600(9)	0.9329(5)	0.0162(5)	0.069(3)
C63	0.6737(8)	1.0076(4)	- 0.0289(5)	0.069(3)

* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **94**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As1	0.0528(7)	0.0242(3)	0.0277(3)	-0.0027(2)	0.0098(3)	0.0012(3)
As2	0.0459(7)	0.0242(3)	0.0249(3)	-0.0009(2)	0.0079(3)	0.0022(3)
O1	0.058(4)	0.046(3)	0.025(2)	0.0077(18)	0.003(2)	0.009(2)
Si1	0.0558(18)	0.0338(9)	0.0273(8)	0.0008(7)	0.0085(9)	0.0015(9)
Si2	0.0507(18)	0.0276(9)	0.0408(10)	0.0032(7)	0.0098(9)	0.0060(9)
N1	0.052(5)	0.033(3)	0.029(2)	0.005(2)	0.014(3)	-0.001(3)
N2	0.035(5)	0.036(3)	0.031(3)	-0.002(2)	0.009(3)	-0.004(3)
N3	0.052(5)	0.022(2)	0.031(3)	-0.002(2)	0.007(2)	0.007(2)
N4	0.044(5)	0.025(3)	0.041(3)	-0.002(2)	0.004(3)	0.006(2)
C1	0.062(7)	0.039(4)	0.042(4)	0.007(3)	0.020(4)	0.001(4)
C2	0.042(6)	0.037(3)	0.036(3)	0.005(3)	0.016(3)	0.004(3)
C5	0.045(6)	0.030(3)	0.044(4)	-0.007(3)	0.006(3)	0.001(3)
C6	0.048(7)	0.029(3)	0.040(3)	-0.003(3)	0.016(3)	-0.003(3)
C7	0.066(7)	0.044(4)	0.065(5)	0.010(4)	0.001(5)	0.018(4)
C8	0.068(8)	0.051(5)	0.073(5)	0.005(4)	0.028(5)	0.007(4)
C9	0.070(7)	0.046(4)	0.045(4)	-0.010(3)	0.013(4)	-0.010(4)
C10	0.071(7)	0.075(6)	0.036(4)	0.014(4)	0.000(4)	0.010(5)
C11	0.106(8)	0.057(5)	0.046(4)	0.011(4)	0.034(4)	-0.018(5)
C12	0.085(8)	0.050(4)	0.065(5)	-0.003(4)	0.028(5)	-0.021(4)
C13	0.072(8)	0.069(6)	0.0089(6)	0.020(5)	0.048(5)	0.006(5)
C21	0.057(7)	0.070(5)	0.040(4)	0.013(3)	0.017(4)	-0.001(4)
C22	0.065(7)	0.047(4)	0.075(5)	0.012(4)	0.025(5)	0.020(4)
C23	0.065(7)	0.059(5)	0.066(5)	0.000(4)	0.029(5)	-0.015(4)
C51	0.071(7)	0.031(4)	0.073(5)	-0.003(3)	0.019(4)	-0.009(4)
C52	0.086(8)	0.053(5)	0.063(5)	-0.010(4)	-0.023(5)	0.001(5)
C53	0.080(7)	0.036(4)	0.053(4)	-0.019(3)	0.013(4)	-0.008(4)
C61	0.100(8)	0.055(5)	0.044(4)	-0.014(3)	0.033(4)	-0.010(4)
C62	0.091(9)	0.055(5)	0.063(5)	-0.031(4)	0.022(5)	-0.018(5)
C63	0.112(8)	0.019(3)	0.075(5)	-0.005(3)	0.022(5)	0.006(4)

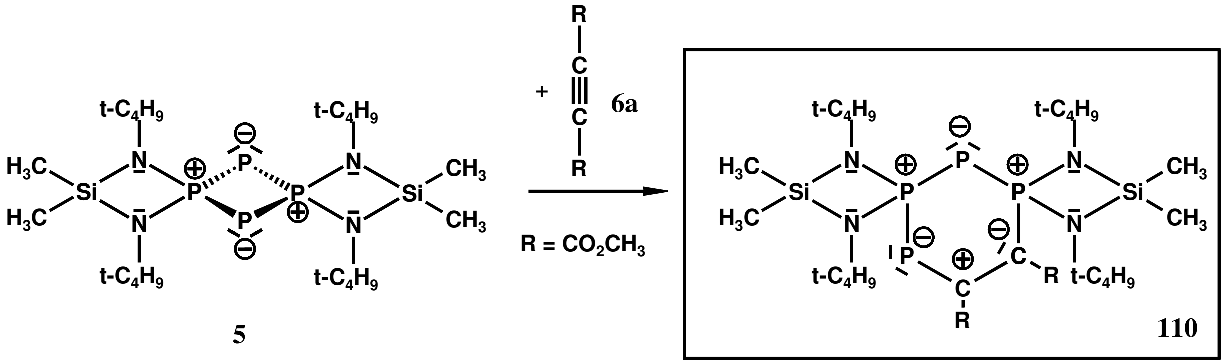
3.9 Erste orientierende Untersuchungen zur Reaktivität des $1\lambda^5,3\lambda^5$-Tetraphosphets 5 und des $2\lambda^3,4\lambda^3,1\lambda^5,3\lambda^5$-Diarsadiphosphets 52

Wie bereits in der Einleitung kurz geschildert reagieren λ^5-Phosphete mit ungesättigten Verbindungen wie etwa Alkinen unter Ringerweiterung zu neuartigen Sechsringheterocyclen. Besonders eingehend wurde dieses Reaktionsverhalten am Beispiel des $1\lambda^5,3\lambda_5$-Diphosphets **2** untersucht. So konnten Fluck et al. durch Umsetzung von **2** mit den verschiedensten Alkinen eine Vielzahl von $1\lambda^5,3\lambda^5$-Diphosphininen herstellen[21a-i](siehe **Tabelle 41**).
Von besonderem Interesse waren deshalb erste Untersuchungen, die die Eignung des Tetraphosphets **5** und des Diarsadiphosphets **52** als Synthesebaustein für den Aufbau neuartiger phosphorreicher Ringsysteme prüfen sollten. In den folgenden Abschnitten werden die Umsetzungen von **5** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **6a** und Diphenylacetylen **6b** sowie die Reaktion von **52** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **6a** beschrieben.

3.9.1 Umsetzung des Tetraphosphets 5 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (6a)

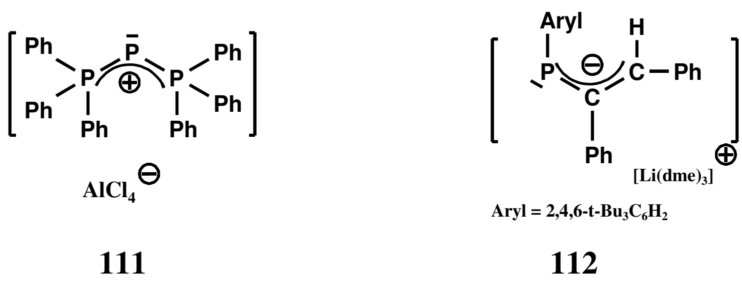
3.9.1.1 Reaktionsverlauf

Die Umsetzung des Tetraphosphets **5** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**) führt in überraschend glatter Reaktion zum $1\lambda^5,3\lambda^5,2\lambda^3,4\lambda^3$-Tetraphosphinin **110** (86 % Ausbeute).



Schema 31: Umsetzung des Tetraphosphets **5** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**).

Dieses kann formal als Resultat der Kombination eines Triphosphenium-Kations analog **111**[47] und einem Phosphaallyl-Anion analog zu **112**[48] betrachtet werden. Im Folgenden sollen diese beiden Begriffe, zunächst der besseren Anschauung wegen, bei der Diskussion der NMR-Spektren und der Molekülstruktur des Tetraphosphinins **110** verwendet werden.



Schema 32: Ein Triphosphenium-Kation (**111**) und ein Phosphaallyl-Anion (**112**).

Das Tetraphosphinin **110** wird nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan in Form ockerfarbener Kristalle erhalten. Diese lösen sich in gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln gleichermaßen gut, wobei in allen Fällen tiefgrüne bis schwarze Lösungen erhalten werden.

3.9.1.2 ³¹P-NMR-Daten des 1λ⁵,3λ⁵,2λ³,4λ³-Tetraphosphinins 110

Erste Hinweise für die Bildung des Tetraphosphinins **110** und dessen Struktur ergeben sich aus dem ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung (siehe Spektrum in **Abb. 30**). Dieses dokumentiert ein ABCD-Spinsystem.

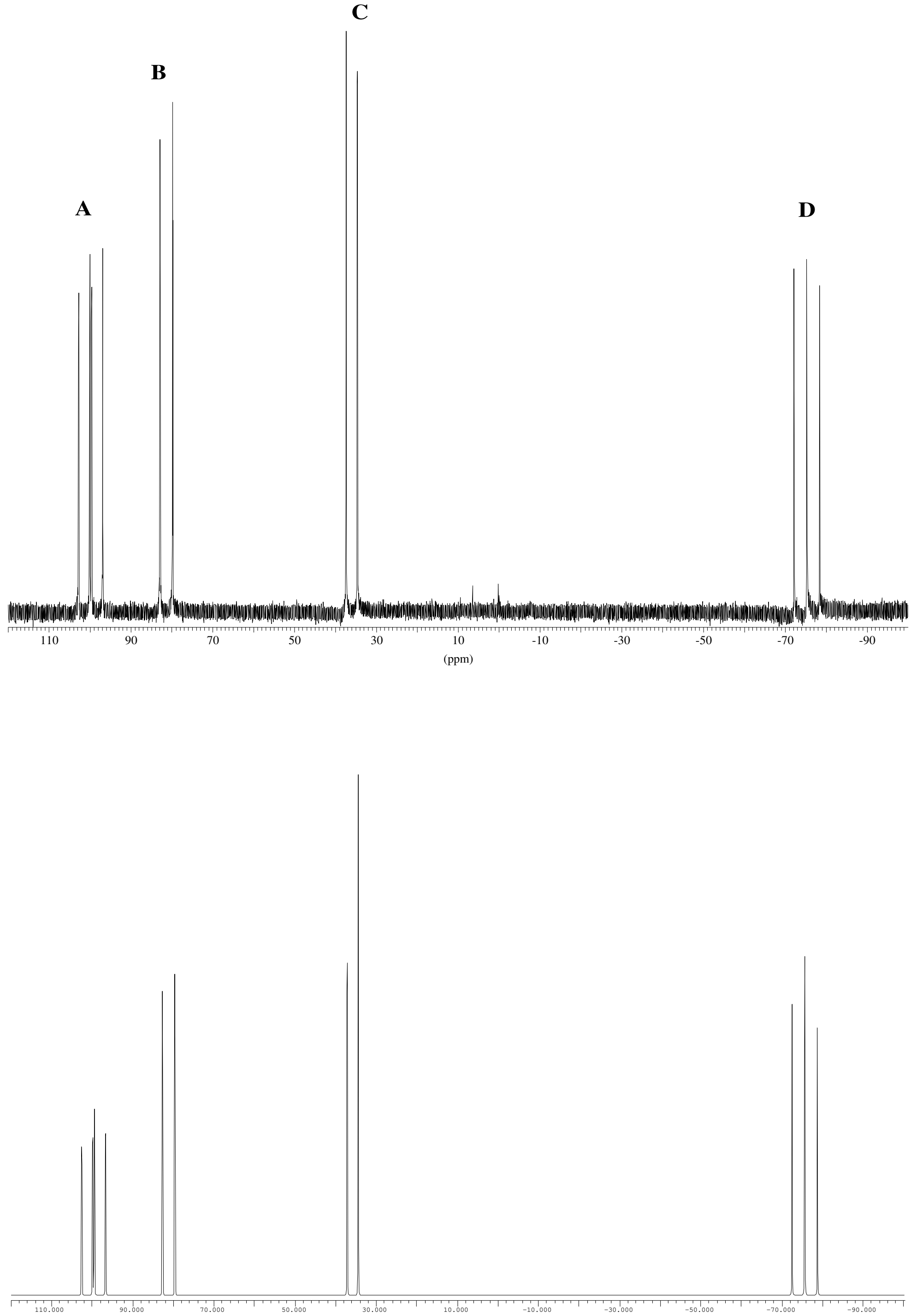
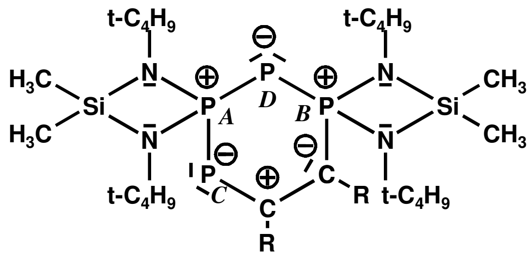


Abb. 30: ^{31}P-NMR-Spektrum des Tetraphosphinins **110**; bei δ_P = 0-10 Signale von Verunreinigungsspuren.

(a) experimentelles und (b) simuliertes Spektrum.

Die beiden Tieffeldsignale bei δ_P = 100 und bei δ_P = 81 können den beiden σ^4-koordinierten Phosphor-Atomen und das Hochfeldsignal bei δ_P = -75 dem σ^2-koordinierten Phosphor der formalen Triphosphenium-Einheit zugeordnet werden. Diese Verschiebungswerte sind typisch für Triphosphenium-Ionen, wie etwa **111**, **113**, **114** und **115**, bzw. Verbindungen, die ein solches Strukturelement enthalten, wie etwa das Triphosphet **3**, das Triphosphinin **16** oder das Tetraphosphinin **17** (siehe **Tabelle 40**). Während die Werte für die σ^4-koordinierten Phosphoratome gut mit den entsprechenden Werten für das Tetraphosphet **5** übereinstimmen, zeigt der σ^2-Phosphor demgegenüber einen deutlichen Tieffeld-Shift. Das verbleibende Signal bei δ_P = 34 kommt dem σ^2-Phosphor der Phosphaallyl-Einheit zu, was gut mit dem Verschiebungswert im acyclischen Phosphaallyl-Anion **112** übereinstimmt.

Tabelle 38: ^{31}P-NMR-Daten des Tetraphosphinins **110**.



Atom	δ_P	J [Hz]
P^A	100.3	$^1J_{AD}$ = 510.8 $^1J_{AC}$ = 443.3 $^2J_{AB}$ = 19.3
P^B	81.2	$^1J_{BD}$ = 497.9 $^2J_{AB}$ = 19.3 $^3J_{BC}$ = 12.8
P^C	33.7	$^1J_{AC}$ = 443.3 $^2J_{CD}$ = 4 $^3J_{BC}$ = 12.8
P^D	-75.4	$^1J_{AD}$ = 510.8 $^1J_{BD}$ = 497.9 $^2J_{DC}$ = 4

In **Abb. 31** sind die einzelnen Teilbereiche des ABCD-Spinsystems von **110** noch einmal vergrößert dargestellt. Eine detaillierte Analyse der Aufspaltungsmuster ermöglicht die Bestimmung der einzelnen Kopplungskonstanten. Die direkten Phosphor-Phosphor-Kopplungen liegen in einem Bereich zwischen 443 und 511 Hz. Ungewöhnlich klein ist die ^{2}J-Kopplung zwischen den beiden σ^{2}-koordinierten Phosphor-Atomen[vgl. 20b, 49] (siehe **Tabelle 38**).

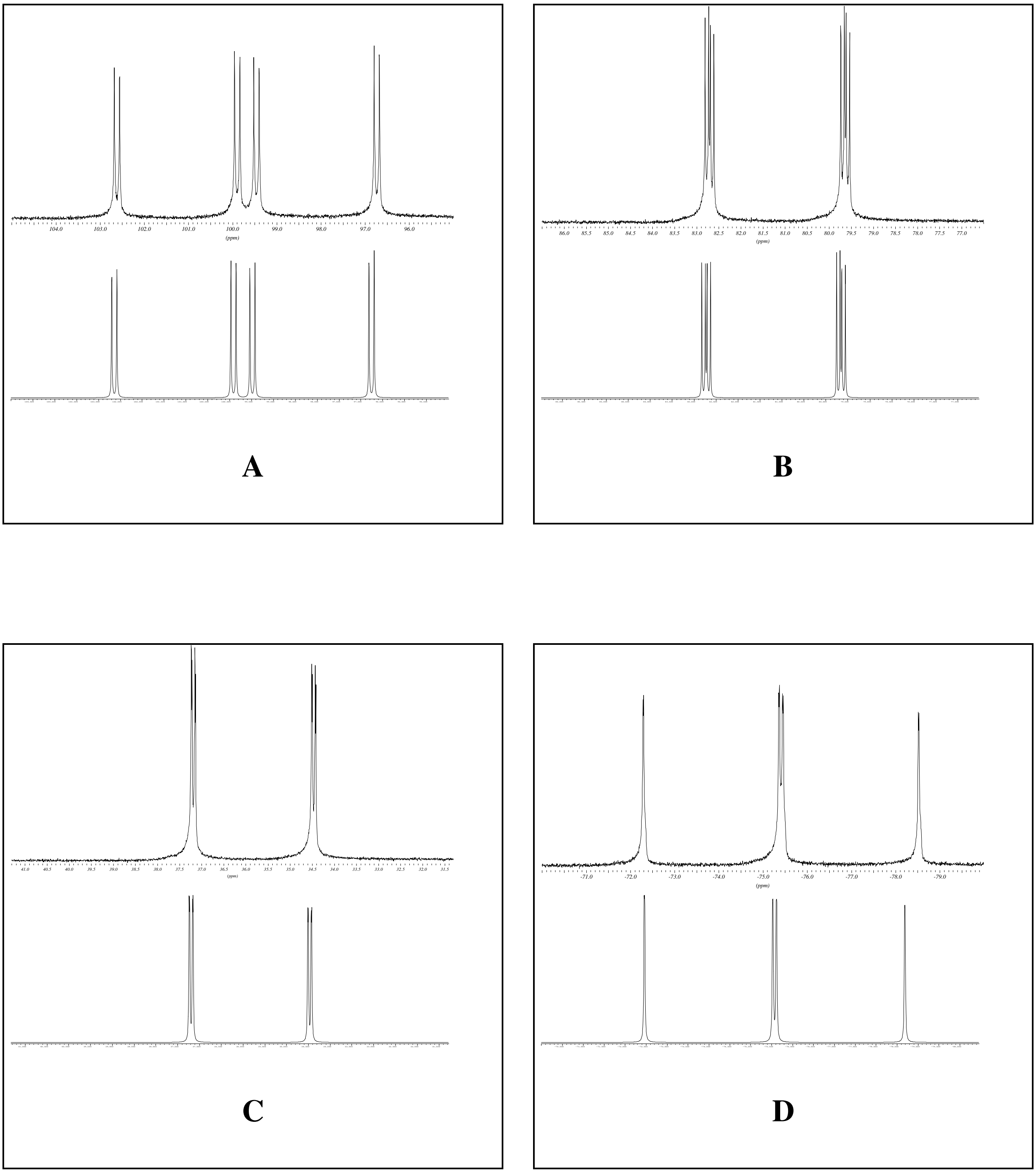


Abb. 31: Teilbereiche des ^{31}P-NMR-Spektrums von **110**. Experimentelle (oben) und simulierte Teilspektren .

3.9.1.3 ^{13}C-NMR-Daten des 1λ^5,3λ^5,2λ^3,4λ^3-Tetraphosphinins 110

Abb. 32 gibt das ^{13}C-NMR-Spektrum des Tetraphosphinins **110** wieder. Unproblematisch ist die Zuordnung der Signale für die beiden $Me_2Si(N\text{-}^tBu)_2P$-Einheiten. Im Hochfeld-Bereich zwischen $\delta_C = 1$ und $\delta_C = 6$ beobachtet man die Signale der vier chemisch nicht äquivalenten Silyl-Gruppen. Die Resonanzen für die an die tertiären Kohlenstoffatome gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta_C = 32.5$ und $\delta_C = 33.4$. Die beiden Signalsätze für die tertiären Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen und der Methoxygruppen liegen mit Werten von $\delta_C = 52.7$ bzw. $\delta_C = 53.3$ und $\delta_C = 50.9$ bzw. $\delta_C = 52.3$ dicht beieinander. Die beiden Signale bei $\delta_C = 167.3$ und $\delta_C = 172.3$ können den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Diese gleichen damit fast exakt den entsprechenden Werten im Diphosphinin **7a** ($\delta_C = 167.5$ und $\delta_C = 172.3$, siehe **Tabelle 41**). Die verbleibenden beiden Multiplett-Signale bei $\delta_C = 100.9$ und $\delta_C = 175.6$ können somit den beiden Ringkohlenstoffatomen des zentralen Sechsringes zugewiesen werden. Diese stark voneinander abweichenden Verschiebungswerte weisen wiederum auf eine ylidische Natur der Bindungen hin. Die Verschiebungswerte ähneln denen des Phosphaallyl-Anions **112** und der jeweiligen Allyl-Einheiten im Diphosphinin **7** und im Triphosphinin **16** (siehe **Tabelle 40** und **41**).

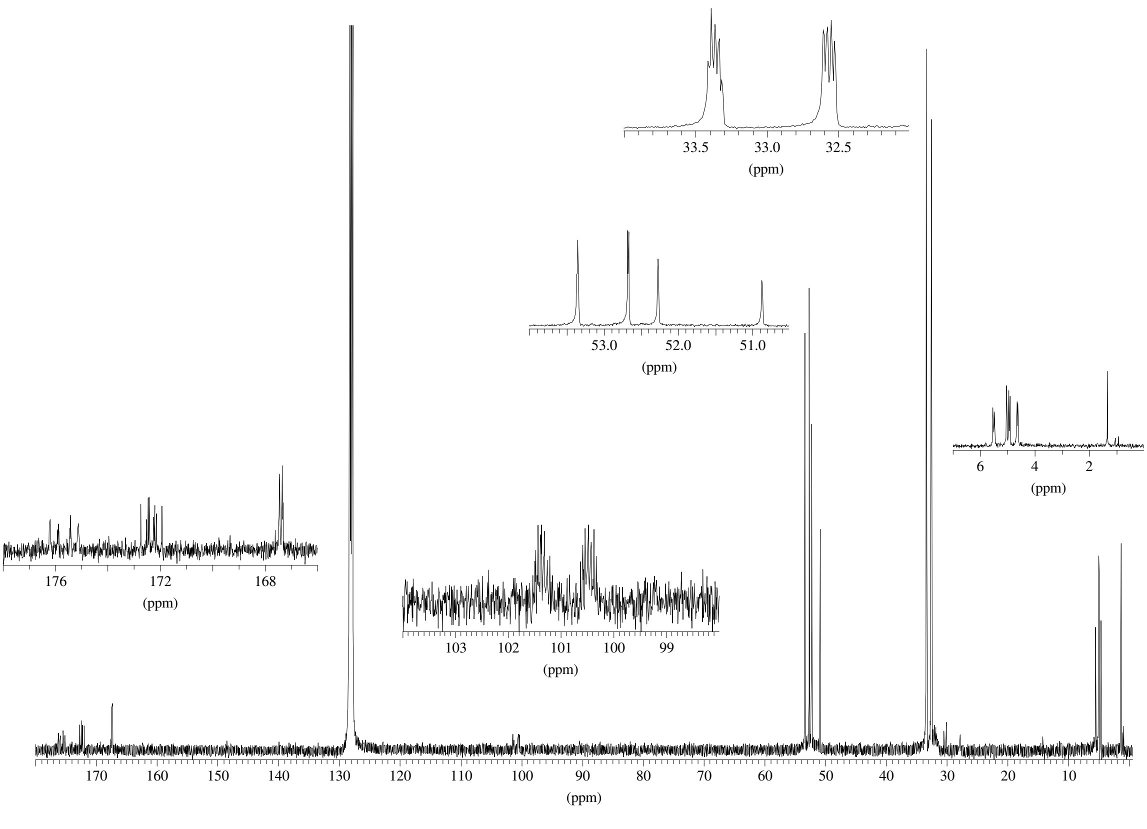


Abb. 32: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Tetraphoshinins **110**.

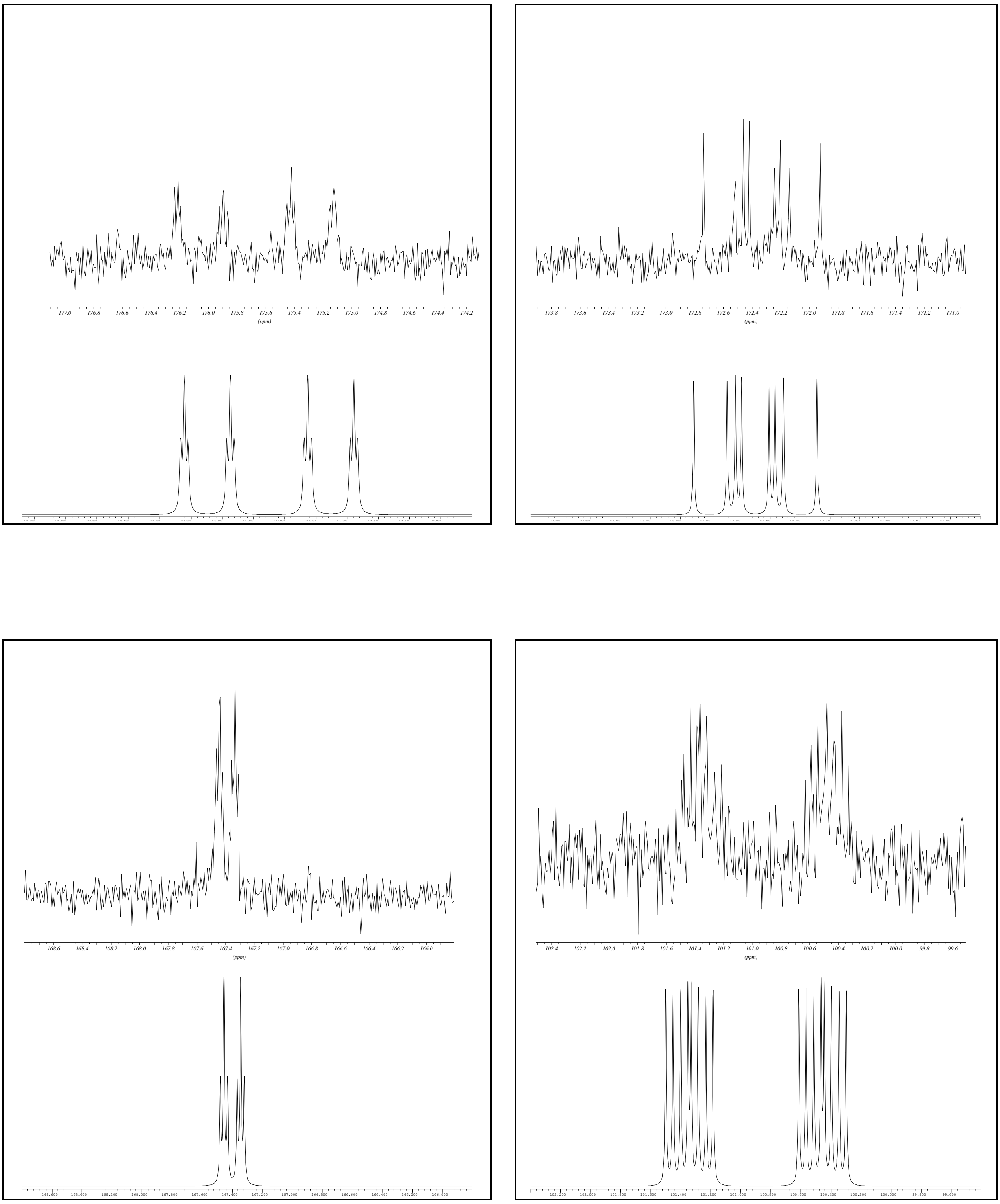
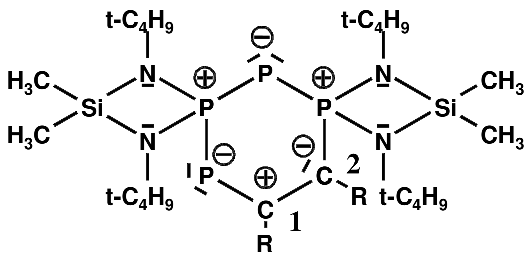


Abb. 33: Tieffeldsignale des $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrums von **110** (experimentelle und simulierte Spektren).

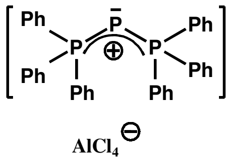
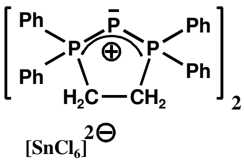
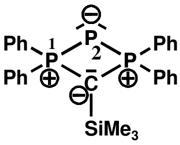
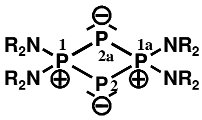
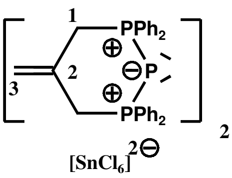
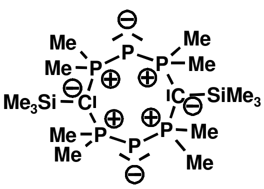
Tabelle 39: ^{13}C-NMR-Daten von Verbindung **110**.



δ_C	Multiplizität	J_{CP}	Zuordnung
1.3	m	-	$SiCH_3$
4.6	m	-	$SiCH_3$
5.0	m	-	$SiCH_3$
5.5	m	-	$SiCH_3$
32.5	m	2.4 (q)	$C(\underline{C}H_3)_3$
33.4	m	2.4 (q)	$C(\underline{C}H_3)_3$
50.9	s	-	OCH_3
52.3	s	-	OCH_3
52.7	m	1.6	$\underline{C}(CH_3)_3$
53.3	m	1.6	$\underline{C}(CH_3)_3$
100.9	m	89.1 16.9 10.0 4.8	C=C (C2)
167.3	m	11.2 2.5 2.5	C=O
172.3	m	32.1 28.1 22.5	C=O
175.6	m	79.5 29.7 2.5 2.5	C=C (C1)

Im Massenspektrum kann der Molekülpeak von **110** (m/z = 665.3) mit einer Intensität von 0.78 % detektiert werden.

Tabelle 40: ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten von Vergleichsverbindungen zu **110**.

Verbindung	δ_P	δ_C	Literatur
 **111**	PPh_3 = 30 P = -174 J = 502 Hz		Schmidpeter et al. 1985 [45a]
 **113**	AB_2 P(A) = -231.6 P(B) = 63.8 J_{AB} = 448.9 Hz		Schmidpeter et al. 1982 [45b]
 **3**	P_1 = +20.2 P_2 = -86.3 J_{12} = 261.0 Hz		Karsch et al. 1996 [7]
 **5**	P_1 = +102.4 P_2 = 62.6 J_{PP} = 372 Hz		Frank et al. 1996 [8]
 **114**	AB_2 P_A = -213.44 P_B = 22.98 J_{AB} = 431.4 Hz	C_1 = 35.8 C_2 = 124.03 C_3 = 131.08	Schmidbaur et al. 1993 [25]
 **115**	AB_2 P_A = -109.53 P_B = 7.86 J_{AB} = 250.7 Hz		Karsch et al. 1995 [26]

...Fortsetzung

Tabelle 40 (Fortsetzung): ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten von Vergleichsverbindungen zu **110**.

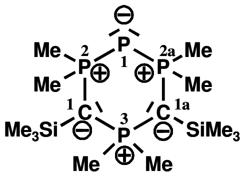
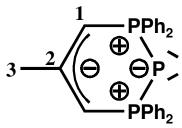
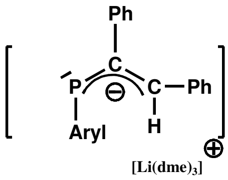
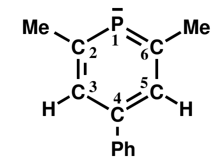
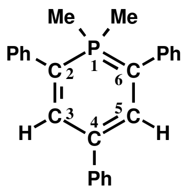
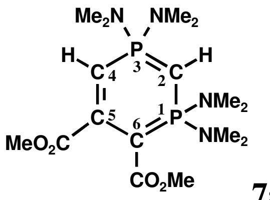
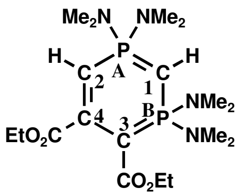
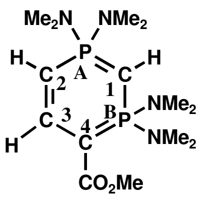
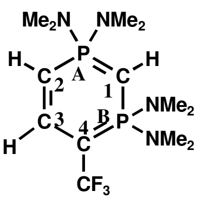
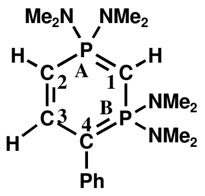
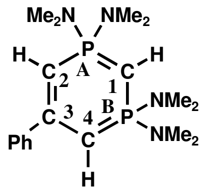
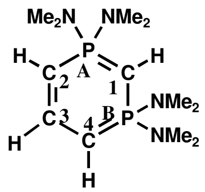
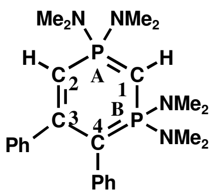
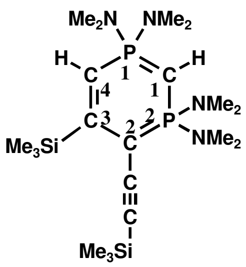
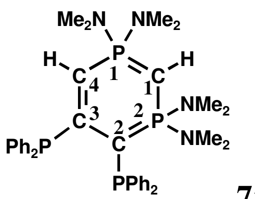
Verbindung	δ_P	δ_C	Literatur
 **17**	P_1 = -140.36 P_2 = +5.48 P_3 = +13.50 J_{12} = 348.3 Hz J_{13} = 12.7 J_{23} = 24.3	-	Karsch et al. 1995 [26]
 **16**	AB_2 P_A = -232.94 P_B = 16.10 J_{AB} = 374.5 Hz	sec. C = 55.70 tert. C = 159.5 prim. C = 30.5	Schmidbaur et al. 1993 [25]
 Aryl = 2,4,6-t-Bu$_3$C$_6$H$_2$ **112**	65.2	155.0 $^1J_{CP}$ = 40.4 Hz 34.7 $^2J_{CP}$ = 10.2 Hz	Niecke et al. 1993 [48]

Tabelle 41: ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten weiterer bekannter Phosphinine.

Phosphinin	δ_P	δ_C	Literatur
 **116**	+ 211		Märkl 1966 [16]
 **15**	-8		Märkl 1963 [17]
 **7a**	P_1 = 53.6 P_2 = 56.1 J_{PP} = 55.0 Hz	C_2 = 5.2 C_4 = 75.3 C_5 = 156.7 C_6 = 64.3 C(O) = 172.3 u.167.5	Fluck et al. 1987 [21b,c,d]
 **7b**	P_A = 53.0 P_B = 55.6 $^2J_{AB}$ = 54.9 Hz	C_1 = 5.3 C_2 = 75.0 C_3 = 64.6 C_4 = 157.2 C(O) = 171.8 und 167.4	Fluck et al. 1989 [21c]
 **7c**	P_A = 69.2 P_B = 70.6 J_{AB} = 164.2	C1 = -3.5 C2 = 70.7 C3 = 78.4 C4 = 147.3	Fluck et al. 1990 [21d]
 **7d**	P_A = 68.6 P_B = 70.0 J_{AB} = 157.8	C1 = -3.4 C2 = 53.3 C3 = 76.5 C4 = 142.5	Fluck et al. 1990 [21d]

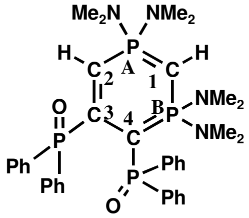
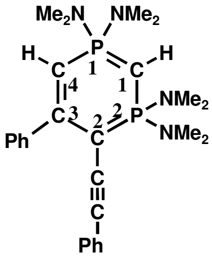
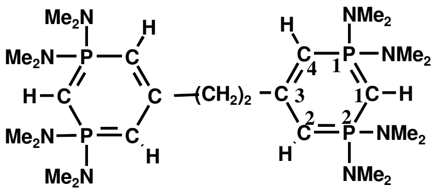
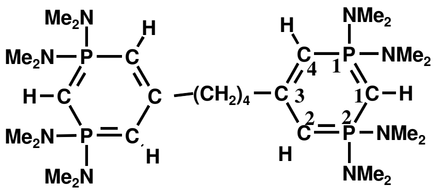
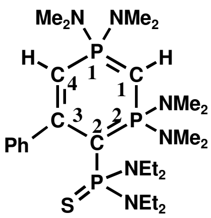
....Fortsetzung

Tabelle 41: ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten weiterer bekannter Phosphinine (Fortsetzung).

Phosphinin	δ_P	δ_C	Literatur
 **7e**	$P_A = 71.1$ $P_B = 71.9$ $J_{AB} = 161.3$	C1 = -3.1 C2 = 48.2 C3 = 97.0 C4 = 134.0	Fluck et al. 1990 [21d]
 **7f**	$P_A,P_B = 60.568$	C1 = 1.1 C2,C4 = 52.9 C3 = 163.0	Fluck et al. 1990 [21d]
 **7g**	$P_A,P_B = 60.210$	C1 = 2.1 C2,C4 = 52.0 C3 = 150.5	Fluck et al. 1990 [21d]
 **7h**	$P_A = 59.2$ $P_B = 56.2$ $J_{AB} = 57.8$	C1 = 2.7 C2 = 58.8 C3 = 162.6 C4 = 72.4	Fluck et al. 1991 [21e]
 **7i**	P1 = 58.7 P2 = 54.7 $J_{PP} = 44.3$	C1 = 3.4 C2 = 69.6 C3 = 165.8 C4 = 58.6	Fluck et al. 1991 [21e]
 **7j**	P1 = 54.0 P2 = 63.1 J_{PP} =	C1 = 5.2 C2 = 78.6 C3 = 166.6 C4 = 59.7	Fluck et al. 1994 [21g]

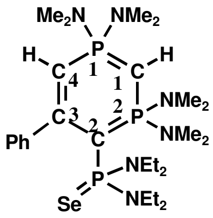
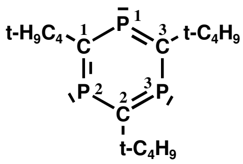
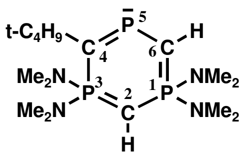
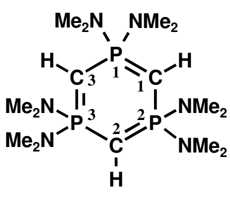
....Fortsetzung

Tabelle 41: ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten weiterer bekannter Phosphinine (Fortsetzung).

Phosphinin	δ_P	δ_C	**Literatur**
 **7k**	P_A = 51.7 P_B = 62.9 J_{AB} = 54.1	C1 = 9.4 C2 = 86.3 C3 = 152.2 C4 = 61.6	Fluck et al. 1993 [21f]
 **7l**	P1 = 55.1 P2 = 59.1 J_{PP} = 57.2	C1 = 2.4 C2 = 55.5 C3 = 164.9 C4 = 66.2	Fluck et al. 1997 [21h]
 **7m**	P_A,P_B = 61.467	C1 = 0.44 C2,C4 = 51.37 C3 = 166.08	Fluck et al. 1997 [21h]
 **7n**	P_A,P_B = 61.323	C1 = 0.51 C2,C4 = 51.57 C3 = 165.80	Fluck et al. 1997 [21h]
 **7o**	P1 = 51.3 P2 = 62.5 J_{PP} = 58.6	C1 = 11.8 C2 = 61.3 C3 = 164.6 C4 = 82.7	Fluck et al. 1999 [21i]

....Fortsetzung

Tabelle 41: ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten weiterer bekannter Phosphinine (Fortsetzung).

Phosphinin	δ_P	δ_C	**Literatur**
 **7p**	P1 = 51.6 P2 = 62.6 J_{PP} = 57.5	C1 = 12.1 C2 = 59.8 C3 = 164.6 C4 = 85.2	Fluck et al. 1999 [21i]
 **117**	232.6	211.8	Binger et al. 1995 [22]
 **9**	P_1 = 57.5 P_3 = 59.0 P_5 = 295.5 $^2J_{P1P3}$ = 30.0 Hz $^2J_{P1P5}$ = 45.0 Hz $^2J_{P3P5}$ = 49.2 Hz	C_2 = 8.3 C_4 = 100.8 C_6 = 62.8	Fluck et al. 1986 [23]
 **118**	65.4	-3.17 $^1J_{PC}$ = 142.5 Hz	Fluck et al. 1990 [24]

3.9.1.4 Molekülstruktur des Tetraphosphinins 110

Endgültige Klarheit über die Struktur des Tetraphosphinins liefert eine Kristallstrukturanalyse. **110** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung finden sich in **Tabelle 44**. Die ermittelte Molekülstruktur ist in **Abb. 34** dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde wegen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Bindungslängen, Bindungswinkel, Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter aller „Nichtwasserstoffatome" sind den **Tabellen 45 - 48** zu entnehmen.

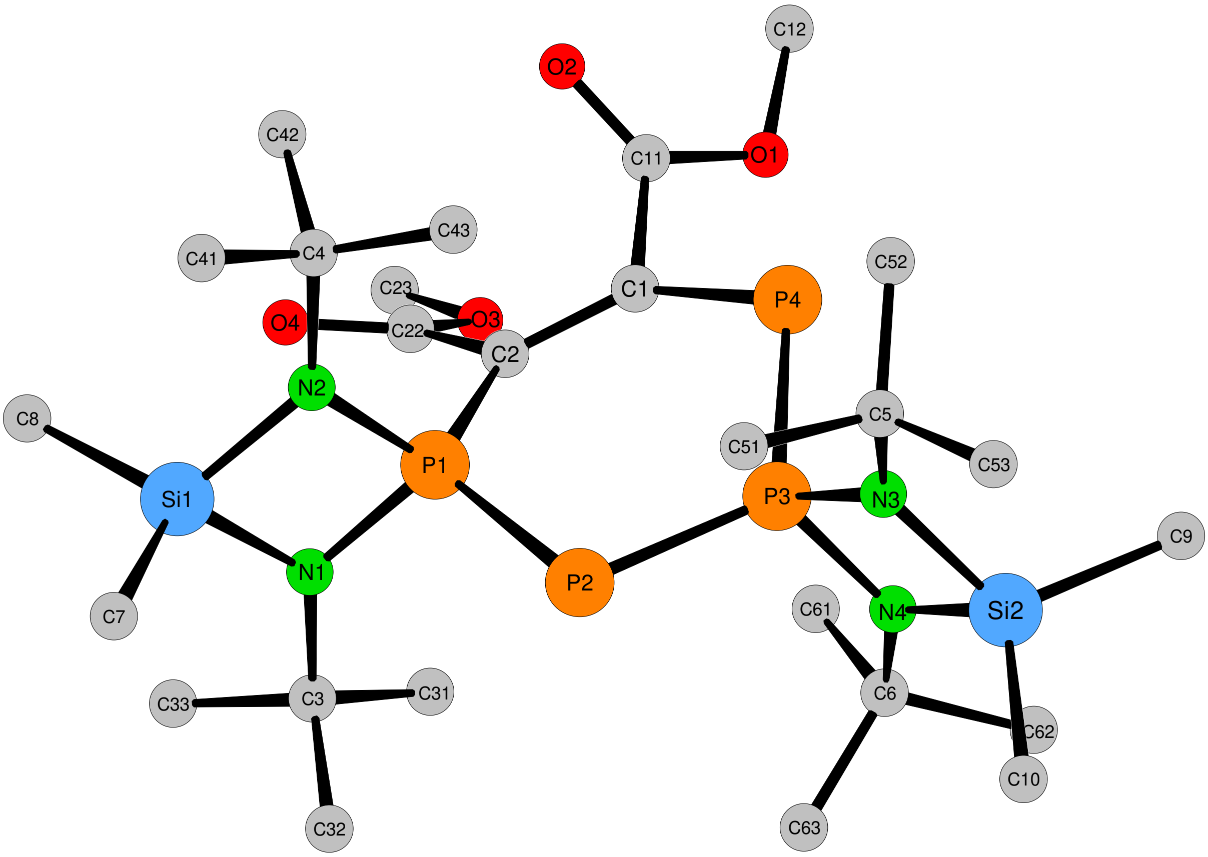


Abb. 34: Molekülstruktur des Tetraphosphinins **110**.

In einer Projektion entlang der C1-P2-Achse (siehe **Abb. 35**) erkennt man sehr gut die Torsion des zentralen Sechsringes (Torsionswinkel: P2-P3-P4-C1 –27.00(10)° ; P4-P3-P2-P1 13.05(6)° ; C2-P1-P2-P3 13.80(10)° ; P3-P4-C1-C2 15.7(3)° ; P4-C1-C2-P1 15.0(4)° ; P2-P1-C2-C1 -31.6(2)°), die sich anschaulich mit einer Verkippung der P1-P2-P3- und der C2-C1-P4-Triade beschreiben lässt (Zwischenebenenwinkel: 27°).

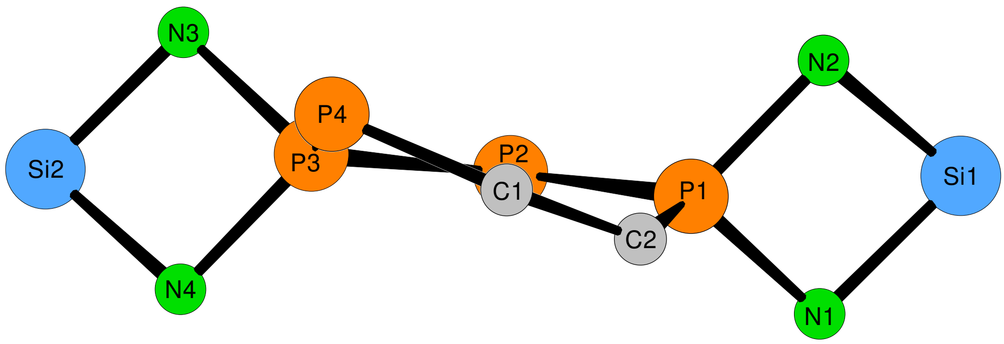


Abb. 35: Projektion entlang der C1-P2-Achse im zentralen Sechsring von **110**.

Die Ringinnenwinkel sind an den beiden σ^2-koordinierten Phosphoratomen mit 105.50(8)° (an P4) bzw. 106.18(3)° (an P2) und den beiden σ^4-koordinierten Phosphoratomen mit 116.68(7)° (an P1) bzw. 118.60(3)° (an P3) jeweils annähernd gleich groß. Die Winkel an den beiden Ring-Kohlenstoffatomen unterscheiden sich mit 124.01(17)° (an C2) und 138.64(17)° (an C1) merklich voneinander.

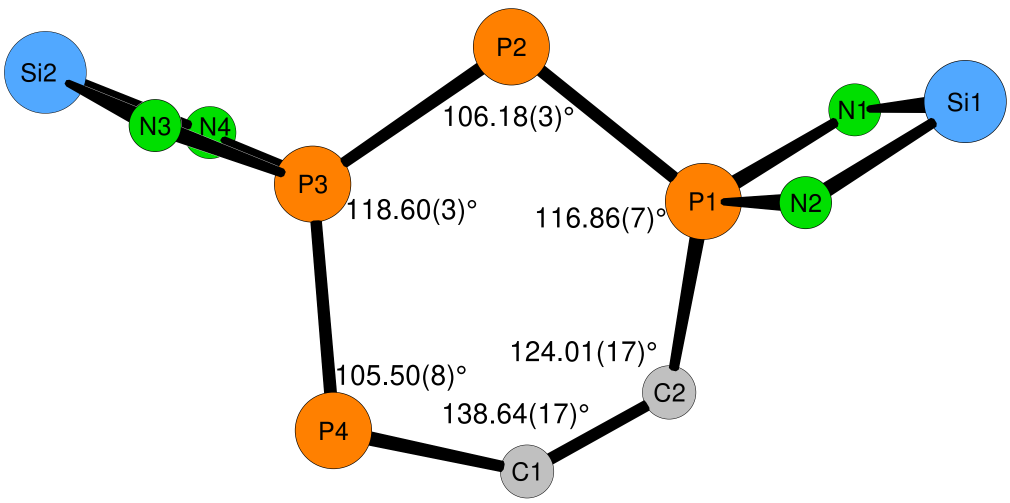


Abb. 36: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im zentralen Sechsring von **110**.

Die einzelnen Bindungslängen im Sechsring liegen jeweils zwischen den Werten der entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen. So betragen etwa die Phosphor-Phosphor-Abstände innerhalb der Triphosphenium-Einheit 2.1182(8) und 2.1049(8) Å. Im Vergleich hierzu erscheint der Phosphor-Phosphor-Abstand zum σ^2-Phosphor der benachbarten Phosphaallyl-Einheit mit 2.1335(8) Å relativ lang. Die Werte fallen jedoch alle in den für Triphosphenium-Ionen (z.B. **111** und **113**) und verwandte Verbindungen (z.B. **3**, **5**, und **17**) typischen Bereich (vgl. **Tabelle 42** und **43**). Die beiden Phosphor-Kohlenstoff-Abstände betragen 1.799(2) und 1.741(2) Å, wobei der größere Wert wiederum zwischen einem Bindungspartner der Phosphaallyl-(C2) und einem der Triphosphenium-Einheit (P1) beobachtet wird. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um Bindungen zu unterschiedlich koordinierten Phosphoratomen handelt (σ^2-koordinierter Phosphor hat normalerweise einen um 0.02 - 0.04 Å größeren Kovalenzradius als vierfach koordinierter Phosphor). Allgemein bewegen sich die σ^4-P-C-Abstände von 1.68 Å bis zu 1.76 Å für sterisch anspruchsvolle Phosphinine (vgl. **Tabelle 42**). Die σ^2-P-C-Abstände reichen in den literaturbekannten Phosphininen **9**, **116** und **117** (vgl. **Tabelle 42**), dem Phosphaallyl-Anion **112** und den Phosphaallyl-Komplexen **103** - **104** (vgl. **Tabelle 43**) von 1.70 bis 1.76 Å.

Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand ordnet sich mit 1.402(3) Å ebenfalls in der Mitte zwischen Einfach- (1.54 Å) und Doppelbindung (1.33 Å) ein. Vergleichbare Werte finden sich für die C-C-Bindungen der Phosphinine **7**, **14** und **99** sowie der Phosphaallyl-Komplexe **102** - **104**, etwas kürzer fällt diese Bindung im "freien" Phosphaallyl-Anion **95** aus.

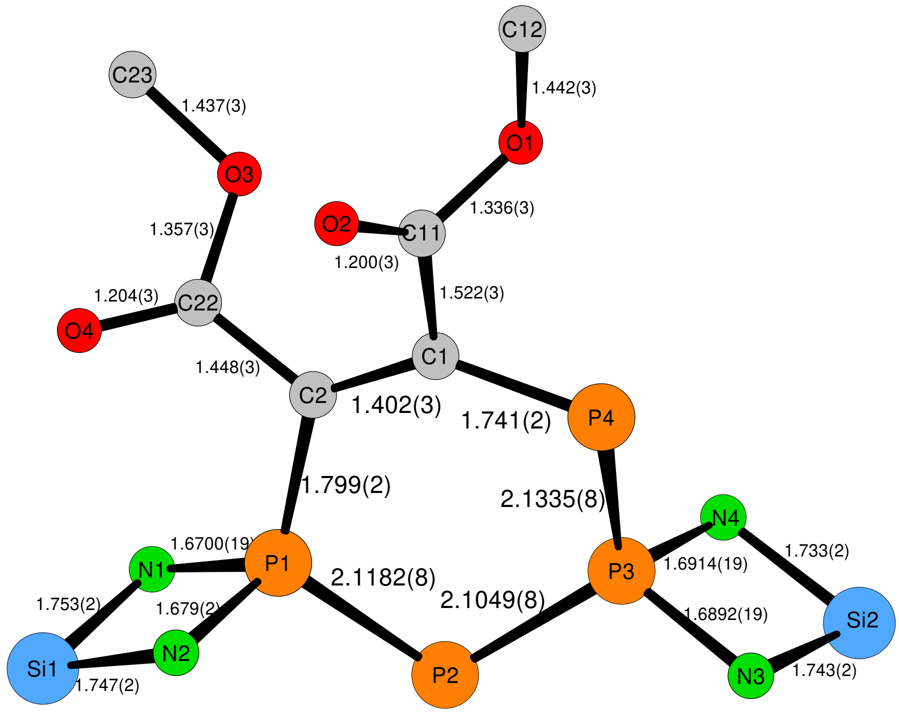
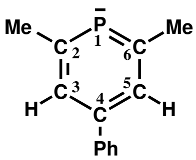
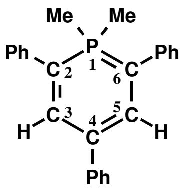
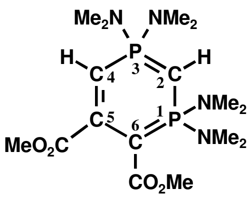
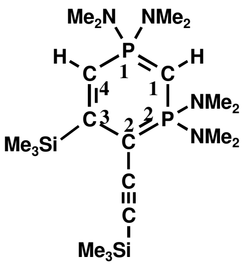
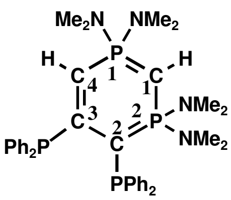


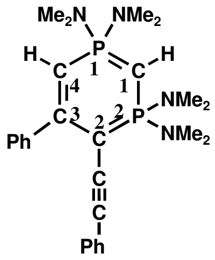
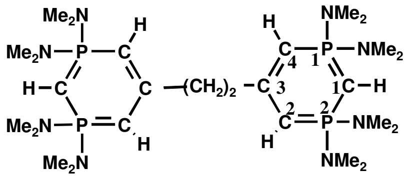
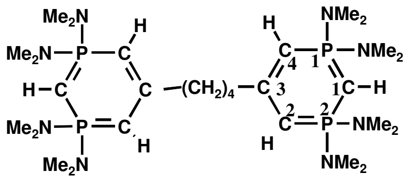
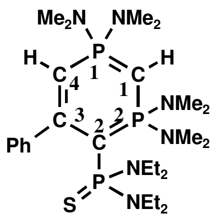
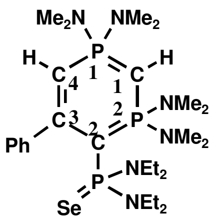
Abb. 37: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **110**.

Tabelle 42: Strukturdaten bekannter Phosphinine.

Phosphinin [Literatur]	Bindungs- längen [Å]	Bindungs - winkel [°]	Bemerkungen
 **116**[16]	P1-C2 1.746 P1-C6 1.754 C2-C3 1.396 C3-C4 1.372 C4-C5 1.404 C5-C6 1.410	C6-P1-C2 102.9 P1-C2-C3 122.0 C2-C3-C4 125.9 C3-C4-C5 122.5 C4-C5-C6 123.4 C5-C6-P1 123.3	planar (maximale Auslenkung 0.5 pm)
 **15**[17]	P1-C2 1.758 P1-C6 1.749 C2-C3 1.383 C3-C4 1.405 C4-C5 1.406 C5-C6 1.400	C6-P1-C2 104.7 P1-C2-C3 120.5 C2-C3-C4 127.5 C3-C4-C5 119.0 C4-C5-C6 128.0 C5-C6-P1 119.7	annähernd gleiche Molekülgeometrie wie λ^3-Phosphinin, experimentelle und spektroskopische Hinweise sprechen gegen Aromaten (max. Ausl. 5.5 pm)
 **7a**[21b,c,d]	P1-C2 1.682(3) P1-C6 1.736(3) C2-P3 1.702(3) P3-C4 1.749(3) C4-C5 1.432(4) C5-C6 1.362(4)	C6-P1-C2 108.0(1) P1-C2-P3 125.6(2) C2-P3-C4 109.2(1) P3-C4-C5 120.8(2) C4-C5-C6 128.6(3) C5-C6-P1 125.6(2)	leicht gewellt P1-C2-P3-C4 -10.4 C2-P3-C4-C5 +16.3 P3-C4-C5-C6 -11.5 C4-C5-C6-P1 -2.1 C5-C6-P1-C2 +7.7 C6-P1-C2-P3 +0.1 (max. Ausl. 0.103 Å)
 **7i**[21e]	P1-C1 1.687(6) P2-C1 1.684(6) P1-C4 1.734(6) P2-C2 1.738(5) C2-C3 1.429(8) C3-C4 1.389(8)	C1-P1-C4 108.8(3) C1-P2-C2 109.4(3) P1-C1-P2 124.7(4) P2-C2-C3 124.2(4) C2-C3-C4 124.7(5) P1-C4-C3 126.2(5)	fast planar, größte Abweichung der Ringatome von der Ebene: 0.102 Å
 **7j**[21g]	P1-C1 1.681(3) P2-C1 1.700(3) P2-C2 1.753(2) C2-C3 1.427(3) C3-C4 1.372(4) P1-C4 1.729(3)	P1-C1-P2 123.8(2) P2-C2-C3 120.3(2) C2-C3-C4 127.4(2) C1-P1-P4 108.2(1) C1-P2-C2 109.7(1) P1-C4-C3 125.9(2)	

....Fortsetzung

Tabelle 42: Strukturdaten bekannter Phosphinine (Fortsetzung).

Phosphinin [Literatur]	Bindungs-längen [Å]	Bindungs-winkel [°]	Bemerkungen
 **7l**[21h]	P1-C1 1.686(7) P2-C1 1.707(7) P1-C4 1.757(6) P2-C2 1.754(6) C2-C3 1.411(8) C3-C4 1.371(8)	C1-P2-C2 109.5(3) C1-P1-C4 109.6(3) P1-C1-P2 123.4(4) P2-C2-C3 123.2(4) C2-C3-C4 128.4(6) P1-C4-P3 123.7(5)	
 **7m**[21h]	P1-C1 1.7020(12) P2-C1 1.7021(14) P1-C4 1.7173(13) P2-C2 1.7194(13) C2-C3 1.390(2) C3-C4 1.392(2)	C1-P1-C4 110.18(7) C1-P2-C2 110.06(6) P1-C1-P2 122.88(7) P2-C2-C3 124.70(10) C2-C3-C4 127.31(11) P1-C4-C3 124.57(10)	
 **7n**[21h]	P1-C1 1.698(2) P2-C1 1.700(2) P1-C4 1.717(2) P2-C2 1.723(2) C2-C3 1.392(2) C3-C4 1.391(2)	C1-P1-C4 110.03(8) C1-P2-C2 110.11(8) P1-C1-P2 122.75(9) P2-C2-C3 124.03(12) C2-C3-C4 127.54(14) P1-C4-C3 124.62(12)	
 **7o**[21i]	P1-C1 1.687(3) P1-C4 1.732(3) P2-C1 1.708(3) P2-C2 1.775(3) C3-C4 1.392(4) C2-C3 1.446(3)	C4-P1-C1 108.0(2) P1-C1-C2 120.7(2) C1-P2-C2 109.7(1) P2-C2-C3 115.5(2) C4-C3-C2 124.7(3) C3-C4-P1 126.8(2)	C2-C3-C4-P1 -8.2 P2-C2-C3-C4 -26.2 C1-P2-C2-C3 42.2 C2-P2-C1-P1 -28.1 C4-P1-C1-P2 0.7 C1-P1-C4-C3 21.6 (Faltungswinkel zw. C1-P2-C2 und P1- C4-C3 = 135°)
 **7p**[21i]	P1-C1 1.692(3) P1-C4 1.738(3) P2-C1 1.711(3) P2-C2 1.785(3) C3-C4 1.379(4) C2-C3 1.441(4)	C4-P1-C1 108.3(2) P1-C1-C2 120.3(2) C1-P2-C2 109.4(1) P2-C2-C3 115.7(2) C4-C3-C2 125.0(2) C3-C4-P1 126.7(2)	C2-C3-C4-P1 -8.3 P2-C2-C3-C4 -26.2 C1-P2-C2-C3 42.3 C2-P2-C1-P1 -28.3 C4-P1-C1-P2 1.1 C1-P1-C4-C3 21.5 (Faltungswinkel zw. C1-P2-C2 und P1- C4-C3 = 135°)

....Fortsetzung

Tabelle 42: Strukturdaten bekannter Phosphinine (Fortsetzung).

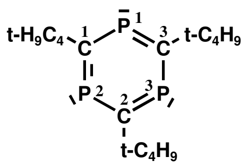
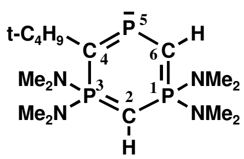
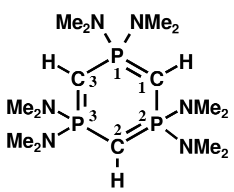
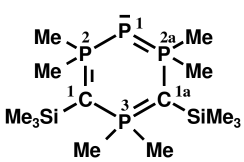
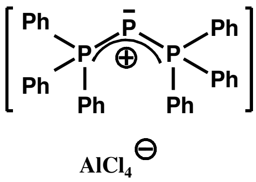
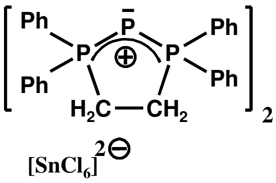
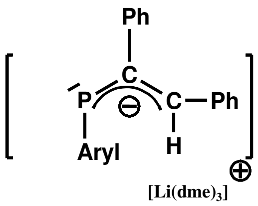
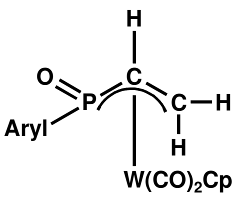
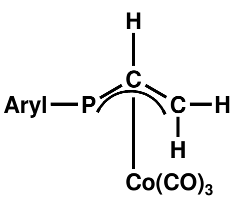
Phosphinin [Literatur]	Bindungs- längen [Å]	Bindungs - winkel [°]	Bemerkungen
 **117**[22]	P1-C1 1.725(5) P1-C3 1.729(5) P2-C1 1.724(5) P2-C2 1.719(4) P3-C2 1.727(4) P3-C3 1.718(4)	C1-P1-C3 109.3(2) C1-P2-C2 109.6(2) C2-P3-C3 109.0(2) P1-C1-P2 130.3(3) P2-C2-P3 130.8(3) P1-C3-P3 130.9(3)	planar nicht hexagonal, gleich lange P-C-Bindungen
 **9**[23]	P1-C2 1.688(2)* C2-P3 1.697(2)* P3-C4 1.758(2)+ C4-P5 1.709(2)* P5-C6 1.700(2)* C6-P1 1.715(2)*	C6-P1-C2 109.4(1) P1-C2-P3 128.1(1) C2-P3-C4 111.9(1) P3-C4-P5 121.9(1) C4-P5-C6 113.7(1) P5-C6-P1 128.2(1)	leicht gewellt max. Auslenk. 0.193 Å (Absenkung des Phosphaalkinteils) *zusätzliche bindungsverkürzende Anteile wirksam +verlängert aufgrund sterischen Effektes der t-Butylgruppe
 **118**[24]	P1-C1 1.688(2) P1-C3 1.694(2) P2-C1 1.693(2) P2-C2 1.690(2) P3-C2 1.691(2) P3-C3 1.691(2)	C1-P1-C3 113.0(1) P1-C1-P2 127.0(1) C1-P2-C2 113.2(1) P2-C2-P3 126.6(1) C2-P3-C3 113.3(1) P1-C3-P3 126.8(1)	fast planarer Ring (max. Ausl. 0.055 Å) äquivalente Bindungslängen "pseudo-aromatisches" System mit stark polaren Bindungen N-Umgebung deutlich eingeebnet
 **17**[26]	P1-P2 2.134(1) P2-C1 1.725(1) P3-C1 1.742(2)	P2-P1-P2a 98.1(3) P1-P2-C1 116.4(1) P2-C1-P3 114.7(1) C1-P3-C1a 117.0(1)	Faltung entlang P1-P3 Interpl.-Winkel: 127° ylid. Strukturmodell Bindungen aufgrund pol. Bindungsanteile verkürzt formal: Kombination von $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^5$-Triphosphinin und λ^3-Phosphinin C-Atome sind planar koordiniert

Tabelle 43: Strukturdaten weiterer Vergleichsverbindungen.

Verbindung	Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]	Literatur
 **111**	P1-P2 2.137(6) P1-P2a 2.128(6)	P2-P1-P2a 102.2(2)	[45a]
 **113**	P1-P2 2.122(1) P1-P2a 2.128(2)	P2-P1-P2a 88.9(1)	[45b]
 Aryl = 2,4,6-t-$Bu_3C_6H_2$ **112**	P1-C1 1.757(6) C1-C2 1.366(6)	P1-C1-C2 128.7(6)	[48a]
 Aryl = 2,4,6-t-$Bu_3C_6H_2$ **119**	P-C1 1.762(4) C1-C2 1.414(6) P1-C3 1.839(4)	P-C1-C2 111.5(4)	[48b]
 Aryl = 2,4,6-t-$Bu_3C_6H_2$ **120**	P1-C1 1.755(5) C1-C2 1.421(7) P1-C3 1.849(4)	P1-C1-C2 112.1(5)	[48b]

....Fortsetzung

Tabelle 43 (Fortsetzung): Strukturdaten weiterer Vergleichsverbindungen.

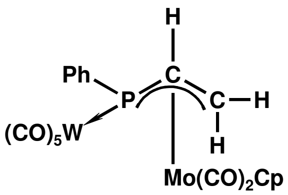
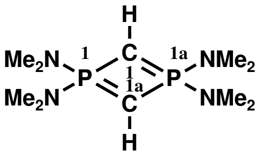
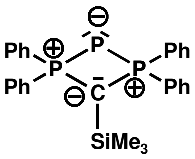
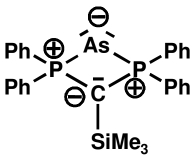
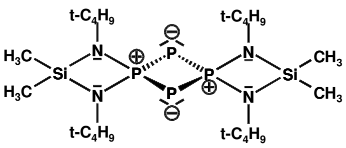
Verbindung	Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]	Literatur
 **121**	P-C1 1.755(3) C1-C2 1.397(5) P-C3 1.811(3)	P-C1-C2 117.3(2)	[48b]
 **2**	P1-C1 1.725(1) P1----P1a 2.410	P1-C1-P1a 88.6(1) C1-P1-C1a 91.4(1)	[5]
 **3**	P1-P3 2.1489(5) P2-P3 2.1530(6) P1-C1 1.729(1) P2-C1 1.738(1) P1----P2 2.5483	P1-C1-P2 94.64(7) C1-P2-P3 96.03(5) C1-P1-P3 96.44(5) P1-P3-P2 72.65(2)	[7]
 **4**	P1-As1 2.2710(7) P2-As1 2.2692(7) P1-C1 1.741(2) P2-C1 1.731(2) P1---P2 2.6008(9)	P1-C1-P2 97.0(1) C1-P2-As1 96.59(8) C1-P1-As1 96.21(8) P1-As1-P2 69.90(2)	[7]
 **5**	P1-P2 2.139(1) P1-P2a 2.142(1) P1---P1a 2.736(1) P2---P2a 3.293(1)	P1-P2-P1a 79.4(1) P2-P1-P2a 100.6(1)	[8]

Tabelle 44: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung des Tetraphosphinins **110**.

Empirische Formel	$C_{26}H_{54}N_4O_4P_4Si_2$
Molekulargewicht	666.8 g/mol
Raumgruppe	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	a = 10.4626(10) Å b = 23.708(2) Å c = 17.2636(18) Å β = 104.588(11)
Volumen der Elementarzelle	4144.1(7)$Å^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1.184 g/cm^3
Kristallform	Nadeln (0.5x0.5x1.5 mm)
Kristallfarbe	ockerfarben
F(000)	1592
Messgerät	Stoe IPDS
Strahlung und Wellenlänge	MoK_α (λ = 0.71073 Å)
Messtemperatur	293(2)
Bereich von hkl	-12 < h < 12 ; -30 < k < 30 ; -22 < l < 22
Messbereich	2.44 < Θ < 27.50
Anzahl der gemessenen Reflexe	33211
Anzahl der unabhängigen Reflexe	8828
Anzahl der beobachteten Reflexe	5884
Anzahl der verfeinerten Reflexe	8828
Parameter	419
Restraints	0
R_1-Wert $[F_0^2<2\sigma F_0^2]$[a]	0.0438
wR_2-Wert (all data)[b]	0.1012
Wichtungsschema[c]	0.0388/1.3484
GooF ($GooF_{restrain}$)[d]	1.019
max shift/su	0.01

[a] $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$
[b] $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[w F_o^2)^2]]^{1/2}$
[c] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
[d] $GooF = S = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$

Tabelle 45: Bindungslängen [Å] im Tetraphosphinin **110**.

P1-P2	2.1182(8)
P1-N1	1.6700(19)
P1-N2	1.679(2)
P1-C2	1.799(2)
P2-P3	2.1049(8)
P3-P4	2.1335(8)
P3-N3	1.6892(19)
P3-N4	1.6914(19)
P4-C1	1.741(2)
N1-C3	1.482(3)
N2-C4	1.477(3)
N3-C5	1.468(4)
N4-C6	1.470(3)
Si1-N1	1.753(2)
Si1-N2	1.747(2)
Si1-C7	1.845(2)
Si1-C8	1.849(3)
Si2-N3	1.743(2)
Si2-N4	1.733(2)
Si2-C9	1.858(3)
Si2-C10	1.853(3)
O1-C11	1.336(3)
O1-C12	1.442(3)
O2-C11	1.200(3)
O3-C22	1.357(3)
O3-C23	1.437(3)
O4-C22	1.204(3)

C1-C2	1.402(3)
C1-C11	1.522(3)
C2-C22	1.448(3)
C3-C31	1.525(4)
C3-C32	1.521(4)
C3-C33	1.531(3)
C4-C41	1.524(4)
C4-C42	1.530(3)
C4-C43	1.514(4)
C5-C51	1.546(5)
C5-C52	1.486(5)
C5-C53	1.505(4)
C6-C61	1.528(4)
C6-C62	1.532(3)
C6-C63	1.529(4)

Tabelle 46: Bindungswinkel [°] im Tetraphosphinin **110**.

C2-P1-P2	116.86(7)
N1-P1-N2	86.85(10)
N1-P1-P2	108.52(7)
N2-P1-P2	113.81(7)
N1-P1-C10	113.92(10)
N2-P1-C10	113.06(10)
P3-P2-P1	106.18(3)
P2-P3-P4	118.60(3)
N3-P3-N4	85.66(10)
N3-P3-P2	113.36(7)
N4-P3-P2	114.45(7)
N3-P3-P4	109.28(7)
N4-P3-P4	110.76(7)
C1-P4-P3	105.50(8)
P1-N1-Si1	95.47(11)
C3-N1-P1	132.46(15)
C3-N1-Si1	131.48(15)
P1-N2-Si1	95.37(11)
C4-N2-P1	130.46(15)
C4-N2-Si1	132.93(15)
P3-N3-Si2	95.62(11)
C5-N3-P3	131.92(16)
C5-N3-Si2	132.28(16)
P3-N4-Si2	95.92(10)
C6-N4-P3	130.14(15)
C6-N4-Si2	133.35(15)

C2-C1-P4	138.64(17)
C1-C2-P1	124.01(17)
N2-Si1-N1	82.25(9)
N1-Si1-C8	117.99(13)
N1-Si1-C7	113.65(12)
N2-Si1-C8	116.34(12)
N2-Si1-C7	114.79(12)
C8-Si1-C7	109.70(12)
N4-Si2-N3	82.80(9)
N3-Si2-C10	116.16(13)
N3-Si2-C9	115.64(13)
N4-Si2-C10	115.72(13)
N4-Si2-C9	114.90(13)
C10-Si2-C9	109.64(15)
C11-O1-C12	115.7(2)
C22-O3-C23	115.2(2)
C2-C1-C11	113.47(19)
C11-C1-P4	107.45(15)
C1-C2-C12	121.94(19)
C22-C2-P1	113.91(15)
O1-C11-C1	112.14(18)
O2-C11-C1	123.9(2)
O2-C11-O1	123.9(2)
O3-C22-C2	111.3(2)
O4-C22-C2	127.4(2)
O4-C22-O3	121.2(2)

...Fortsetzung

Tabelle 46 (Fortsetzung): Bindungswinkel [°] im Tetraphosphinin **110**.

N1-C3-C32	110.6(2)
N1-C3-C33	106.9(2)
C32-C3-C33	109.9(2)
N1-C3-C31	111.3(2)
C32-C3-C31	109.4(3)
C33-C3-C31	108.8(2)
N2-C4-C43	110.60(19)
N2-C4-C41	107.8(2)
C43-C4-C41	108.5(3)
N2-C4-C42	109.7(2)
C43-C4-C42	110.2(2)
C41-C4-C42	109.9(2)
N3-C5-C52	112.0(3)
N3-C5-C53	109.1(2)
C52-C5-C53	111.5(4)
N3-C5-C51	109.4(3)
C52-C5-C51	110.4(5)
C53-C5-C51	104.1(3)
N4-C6-C61	110.3(2)
N4-C6-C62	107.8(2)
C61-C6-C62	109.0(2)
N4-C6-C63	109.9(2)
C61-C6-C63	110.7(2)
C62-C6-C63	109.0(2)

Tabelle 47: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **110**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}*
P1	0.25104(6)	0.64993(2)	0.67788(3)	0.2800(13)
P2	0.20043(7)	0.57450(2)	0.61149(3)	0.03490(15)
P3	0.23009(6)	0.50863(2)	0.69589(3)	0.02666(13)
P4	0.25786(7)	0.52943(3)	0.81926(3)	0.03753(169
O1	0.4383(2)	0.57088(7)	0.96192(9)	0.0465(5)
O2	0.3242(2)	0.65175(8)	0.94719(10)	0.0541(5)
O3	0.5360(2)	0.67395(8)	0.86517(11)	0.0518(5)
O4	0.4036(2)	0.73928(7)	0.79355(12)	0.0672(7)
Si1	0.19379(8)	0.74330(2)	0.60613(4)	0.03558(16)
Si2	0.22821(8)	0.40472(3)	0.65901(4)	0.03595(16)
N1	0.3223(2)	0.69376(7)	0.62560(19)	0.0337(4)
N2	0.1272(2)	0.69683(7)	0.66409(10)	0.0332(4)
N3	0.1169(2)	0.45656(7)	0.67131(11)	0.0338(4)
N4	0.3408(2)	0.45946(7)	0.68408(11)	0.0316(4)
C1	0.3248(2)	0.59710(9)	0.82979(12)	0.0316(5)
C2	0.3399(2)	0.64268(9)	0.78113(12)	0.0313(5)
C3	0.4422(3)	0.68878(10)	0.59517(14)	0.0400(6)
C4	0.0175(3)	0.70176(10)	0.70332(14)	0.0401(6)
C5	- 0.0246(3)	0.45469(12)	0.66816(17)	0.0497(7)
C6	0.4805(3)	0.46554(10)	0.68373(15)	0.0399(6)
C7	0.1028(3)	0.74698(11)	0.49981(14)	0.0497(7)
C8	0.2308(3)	0.81540(10)	0.64640(17)	0.0565(8)
C9	0.2537(4)	0.34581(12)	0.7323(2)	0.0661(9)
C10	0.2041(4)	0.37605(13)	0.55650(18)	0.0643(9)
C11	0.3627(3)	0.61094(9)	0.91875(13)	0.0357(5)
C12	0.4692(4)	0.57830(13)	1.04755(14)	0.0679(10)
C22	0.4231(3)	0.69050(10)	0.81228(14)	0.0429(6)
C23	0.6228(4)	0.71890(14)	0.9014(2)	0.0731(10)
C31	0.5464(3)	0.65196(13)	0.6499(2)	0.0627(8)
C32	0.4080(4)	0.66420(15)	0.51109(17)	0.0638(9)
C33	0.4979(3)	0.74841(12)	0.59398(19)	0.0595(8)

* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

...Fortsetzung

Tabelle 47 (Fortsetzung): Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome von **110**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}*
C41	- 0.0921(3)	0.73588(13)	0.64830(18)	0.0581(8)
C42	0.0655(3)	0.73196(14)	0.78372(16)	0.0638(9)
C43	- 0.0365(3)	0.64407(12)	0.7155(2)	0.0605(8)
C51	- 0.0987(4)	0.49841(17)	0.6066(4)	0.121(2)
C52	- 0.0500(5)	0.4651(3)	0.7478(3)	0.187(4)
C53	- 0.0800(4)	0.39881(14)	0.6341(2)	0.0774(11)
C61	0.5484(3)	0.50856(12)	0.74662(17)	0.0518(7)
C62	0.5471(3)	0.40804(13)	0.7044(2)	0.0645(9)
C63	0.4915(3)	0.48320(13)	0.60046(17)	0.0551(7)

* $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j$

Tabelle 48: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **110**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0327(4)	0.0234(3)	0.0266(3)	0.0001(2)	0.0049(2)	0.0008(2)
P2	0.0483(4)	0.0255(3)	0.0271(3)	-0.0015(2)	0.0025(2)	0.0004(3)
P3	0.0262(3)	0.0236(2)	0.0299(3)	-0.0015(2)	0.0067(2)	-0.0005(2)
P4	0.0508(5)	0.0318(3)	0.0302(3)	-0.0003(2)	0.0106(3)	-0.0044(3)
O1	0.0647(14)	0.0442(10)	0.0250(8)	0.0010(7)	0.0005(8)	0.0132(9)
O2	0.0723(15)	0.0495(11)	0.0364(9)	-0.0105(8)	0.0058(9)	0.0170(10)
O3	0.0459(13)	0.0471(10)	0.0518(10)	0.0016(8)	-0.0071(9)	-0.0112(9)
O4	0.0948(19)	0.0310(10)	0.0577(12)	0.0030(8)	-0.0141(11)	-0.0091(10)
Si1	0.0453(5)	0.0242(3)	0.0332(3)	0.0016(2)	0.0025(3)	-0.0002(3)
Si2	0.0420(5)	0.0249(3)	0.0425(4)	-0.0035(2)	0.0136(3)	-0.0014(3)
N1	0.0380(13)	0.0283(9)	0.0335(9)	0.0036(7)	0.0066(8)	-0.0024(8)
N2	0.0386(13)	0.0270(9)	0.0329(9)	0.0001(7)	0.0070(8)	0.0048(8)
N3	0.0313(13)	0.0299(9)	0.0411(10)	-0.0048(8)	0.0106(8)	-0.0053(8)
N4	0.0296(12)	0.0271(9)	0.0391(10)	0.0012(7)	0.0103(8)	0.0027(8)
C1	0.0330(15)	0.0322(11)	0.0275(10)	-0.0020(8)	0.0035(9)	0.0054(9)
C2	0.0300(15)	0.0274(10)	0.0327(11)	0.0052(8)	0.0010(9)	-0.0002(9)
C3	0.0388(17)	0.0391(13)	0.0433(13)	0.0058(10)	0.0124(11)	-0.0065(11)
C4	0.0462(18)	0.0367(12)	0.0384(12)	-0.0037(10)	0.0123(11)	0.0108(11)
C5	0.0302(18)	0.0598(17)	0.0617(17)	-0.0208(13)	0.0165(13)	-0.0143(13)
C6	0.0296(16)	0.0399(13)	0.0506(14)	0.0047(10)	0.0111(11)	0.0059(10)
C7	0.061(2)	0.0436(14)	0.0389(13)	0.0101(11)	0.0021(12)	0.0002(13)
C8	0.074(2)	0.0295(13)	0.0603(17)	-0.0001(11)	0.0052(15)	-0.0020(13)
C9	0.075(3)	0.0375(15)	0.089(2)	0.0160(15)	0.0252(18)	-0.0020(14)
C10	0.068(3)	0.0614(19)	0.0645(19)	-0.0249(15)	0.0190(16)	-0.0031(16)
C11	0.0407(16)	0.0345(12)	0.0304(11)	-0.0020(9)	0.0061(10)	0.0022(10)
C12	0.102(3)	0.0668(19)	0.0238(12)	0.0039(12)	-0.0041(14)	0.0167(18)
C22	0.0546(19)	0.0355(13)	0.0337(12)	0.0002(9)	0.0017(11)	-0.0059(11)
C23	0.066(3)	0.068(2)	0.072(2)	-0.0088(16)	-0.0081(17)	-0.0265(17)
C31	0.045(2)	0.0649(19)	0.082(2)	0.0242(16)	0.0230(16)	0.0079(15)
C32	0.061(2)	0.083(2)	0.0563(17)	-0.0141(16)	0.0313(15)	-0.0141(17)
C33	0.057(2)	0.0498(16)	0.0732(19)	0.0098(14)	0.0186(16)	-0.0155(14)

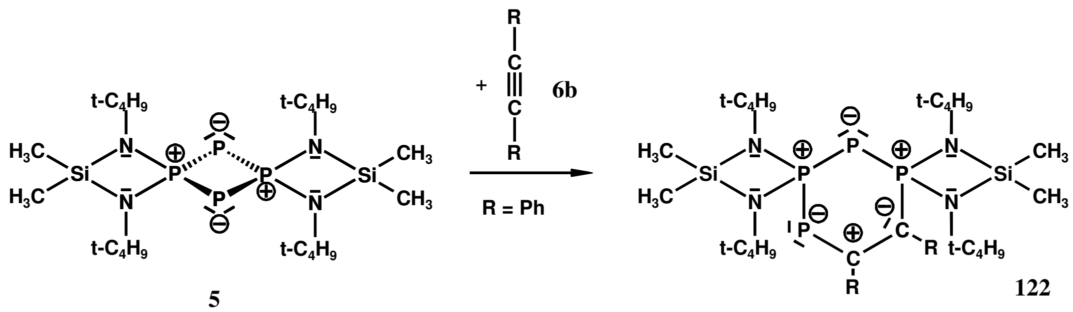
...Fortsetzung

Tabelle 48 (Fortsetzung): Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **110**.

Atom	**U_{11}**	**U_{22}**	**U_{33}**	**U_{23}**	**U_{13}**	**U_{12}**
C41	0.050(2)	0.0629(18)	0.0596(17)	0.0008(14)	0.0105(14)	0.0208(15)
C42	0.069(2)	0.078(2)	0.0451(15)	-0.0194(14)	0.0148(14)	0.0183(17)
C43	0.058(2)	0.0532(17)	0.083(2)	0.0076(15)	0.0411(17)	0.0064(14)
C51	0.032(3)	0.076(3)	0.233(6)	0.009(3)	-0.008(3)	-0.0018(18)
C52	0.081(4)	0.398(10)	0.108(3)	-0.138(5)	0.071(3)	-0.122(5)
C53	0.050(2)	0.0577(19)	0.121(3)	-0.0102(19)	0.015(2)	-0.0241(16)
C61	0.0328(18)	0.0600(17)	0.0593(16)	0.0033(13)	0.0058(12)	-0.0041(13)
C62	0.042(2)	0.0535(18)	0.100(2)	0.0145(16)	0.0218(17)	0.0194(14)
C63	0.047(2)	0.0663(19)	0.0613(17)	0.0053(14)	0.0311(14)	0.0032(14)

3.9.2 Umsetzung des Tetraphosphets 5 mit Diphenylacetylen (6b)

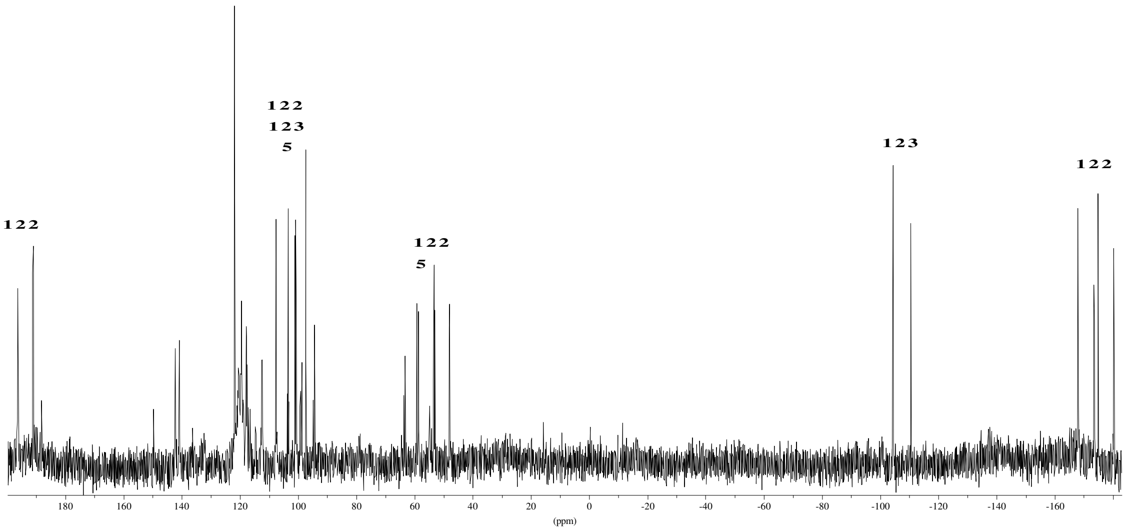
Wie zuvor beschrieben, reagiert das Tetraphosphet **5** bereitwillig mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **6a** in einer formalen Insertionsreaktion zum Tetraphosphinin **110**. Eine Reaktion des Tetraphosphets **5** mit Diphenylacetylen **6b** erfolgt hingegen nur bei drastischeren Reaktionsbedingungen. So beobachtet man erst nach zweiwöchigem Erhitzen der Reaktionslösung im geschlossenen Rohr auf 160°C einen nennenswerten Umsatz. **Abb. 38** zeigt das ^{31}P-NMR-Spektrum der erhaltenen intensiv roten Lösung. Dominiert wird das Spektrum von einem ABCD-Spinsystem mit Signalen bei δ_P(A) = 193.8, δ_P(B) = 104.3, δ_P(C) = 53.3 und δ_P(D) = -174.1. Daneben ist mit ebenfalls hoher Intensität ein AB-Spinsystem mit δ_P(A) = 101.3, δ_P(B) = -106.7 und J_{AB} = 494.4 Hz deutlich zu erkennen. Desweiteren beobachtet man neben dem teilweise überlagerten A_2B_2-Spektrum des nicht vollständig verbrauchten Tetraphosphets **5** noch einige vereinzelte Singulettsignale, die jedoch gegenüber den Gesamtintensitäten der Linienspektren von **122** und **123** kaum von Bedeutung sind.
Das Aufspaltungsmuster des ABCD-Spinsystems ähnelt stark dem des Tetraphosphinins **110** (vgl. **Abb. 38** mit **Abb. 30**, S. 110) und lässt auf die Bildung des Derivates **122** schließen. Vergleicht man die entsprechenden Teilbereiche von **122** und **110** genauer, so fällt auf, dass sich die jeweiligen Kopplungskonstanten nur geringfügig unterscheiden (siehe **Tabelle 49**). Signifikante Unterschiede beobachtet man jedoch bei den chemischen Verschiebungen. Während sich der Gesamtbereich der chemischen Verschiebungen für **110** von δ_P = 100.3 bis δ_P = -75.4 erstreckt, reicht er bei **122** von δ_P = 194 bis δ_P = -174, also einem mehr als doppelt so großen Bereich. Die Phenylsubstitution hat unterschiedlichen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der einzelnen Phosphoratome. Während man bei den Phosphoratomen P1 und P4 Tieffeldverschiebungen von $\Delta\delta$ = 23.1 und 160.1! gegenüber den entsprechenden Signalen in **110** beobachtet, sind die Signale von P2 und P3 um $\Delta\delta$ = 98.7 und 47.0 gegenüber denen in **110** zu höherem Feld verschoben.



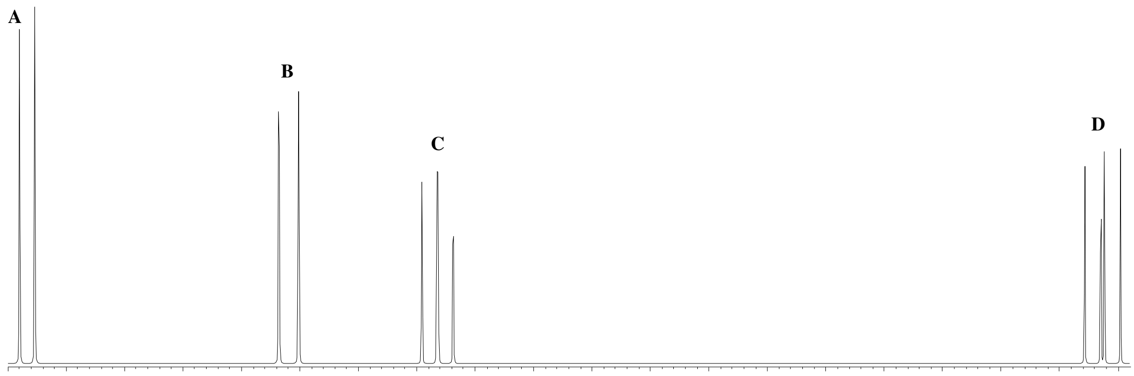
Schema 33: Umsetzung des Tetraphosphets **5** mit Diphenylacetylen **6b**.

Da eine Isolierung von **122** bisher nicht gelang, konnten keine ^{13}C-NMR-Daten bestimmt werden.

(a)



(b)



(c)

Abb. 38: (a) experimentelles ^{31}P-NMR-Spektrum zur Umsetzung von **5** mit Diphenylacetylen **6b**.

(b) simuliertes ABCD-Spektrum für Verbindung **122**.

(c) simuliertes AB-Spektrum für Verbindung **123**.

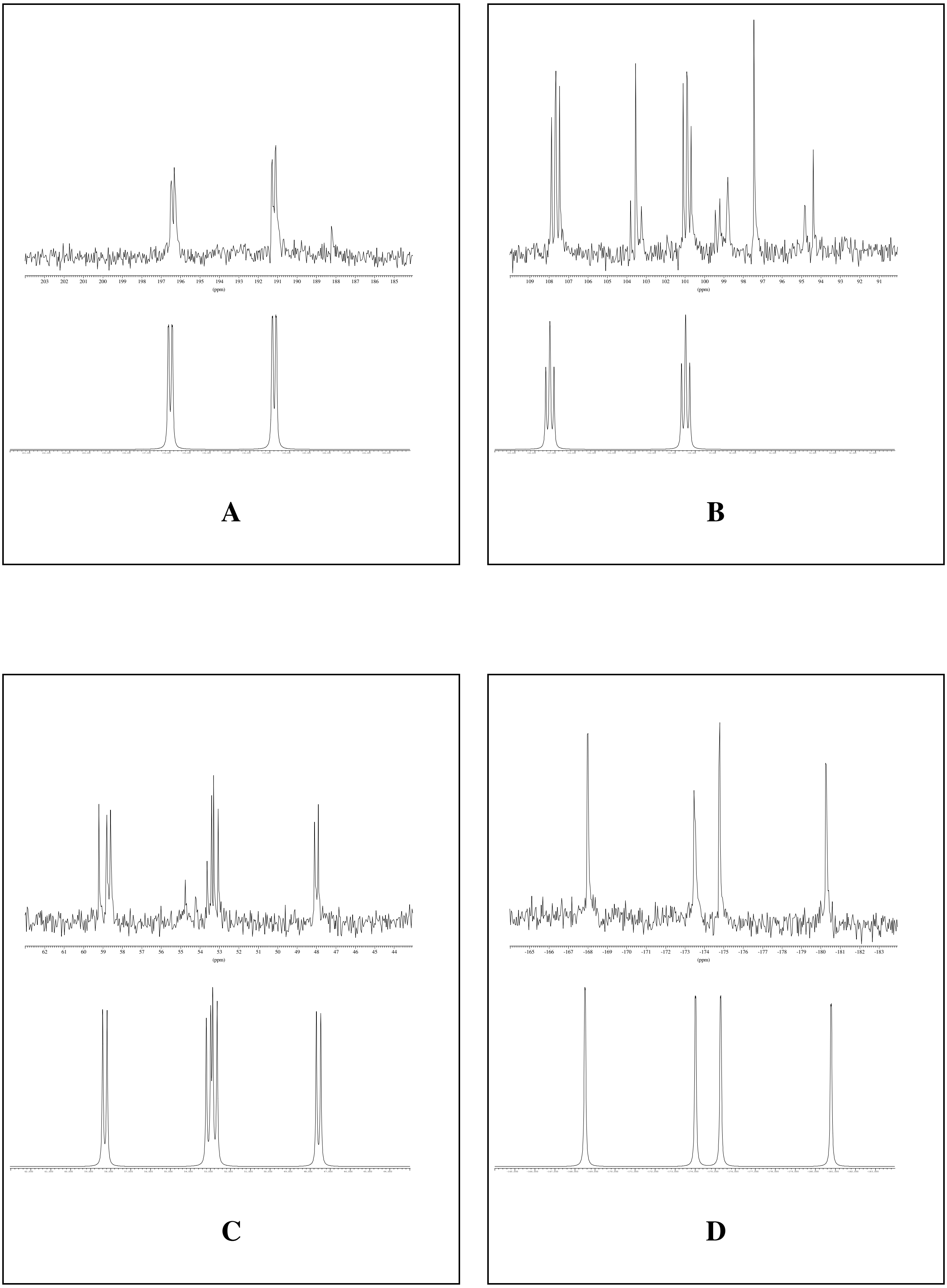
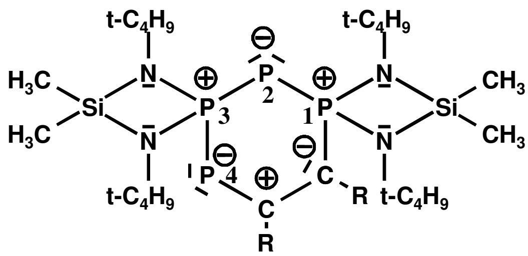


Abb. 39: Teilbereiche des ABCD-Spektrums von Verbindung **122**.
Experimentelle (oben) und simulierte Teilspektren.

Tabelle 49: Vergleich der ^{31}P-NMR-Daten von Verbindung **122** mit denen des Tetraphosphinins **110**.



110: R = CO_2Me
122: R = Ph

122 (R = Ph)			**110** (R = CO_2CH_3)	
δ_P	**J [Hz]**	**Zuordnung**	**δ_P**	**J [Hz]**
193.8 (A)	**$^1J_{AC}$ = 421.1** **$^2J_{AD}$ = 1** **$^3J_{AB}$ = 15.3**	**P4**	33.7 (C)	$^1J_{AC}$ = 443.3 $^2J_{CD}$ = 4 $^3J_{BC}$ = 12.8
104.3 (B)	**$^1J_{BD}$ = 549.3** **$^2J_{BC}$ = 18.3** **$^3J_{AB}$ = 15.3**	**P1**	81.2 (B)	$^1J_{BD}$ = 497.9 $^2J_{AB}$ = 19.3 $^3J_{BC}$ = 12.8
53.3 (C)	**$^1J_{CD}$ = 445.6** **$^1J_{AC}$ = 421.1** **$^2J_{BC}$ = 18.3**	**P3**	100.3 (A)	$^1J_{AD}$ = 510.8 $^1J_{AC}$ = 443.3 $^2J_{AB}$ = 19.3
-174.1 (D)	**$^1J_{BD}$ = 549.3** **$^1J_{CD}$ = 445.6** **$^2J_{AD}$ = 1**	**P2**	-75.4 (D)	$^1J_{BD}$ = 497.9 $^1J_{AD}$ = 510.8 $^2J_{DC}$ = 4

Ein weiterer Hinweis für **122** findet sich im Massenspektrum der eingeengten Reaktionslösung (siehe **Abb. 40** und **Tabelle 50**). Man beobachtet zwar nicht direkt den Molekülpeak, dafür aber bei m/z = 470.9 mit einer Intensität von 5.07 % ein charakteristisches Fragment, welches durch Abspaltung eines Phosphanyl-Fragmentes $[Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$ (m/z = 231.0) aus **122** gebildet wird. Ein entsprechendes Fragment ($[M($**110**$) - Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$) wird auch im Massenspektrum des Tetraphosphinins **110** beobachtet.

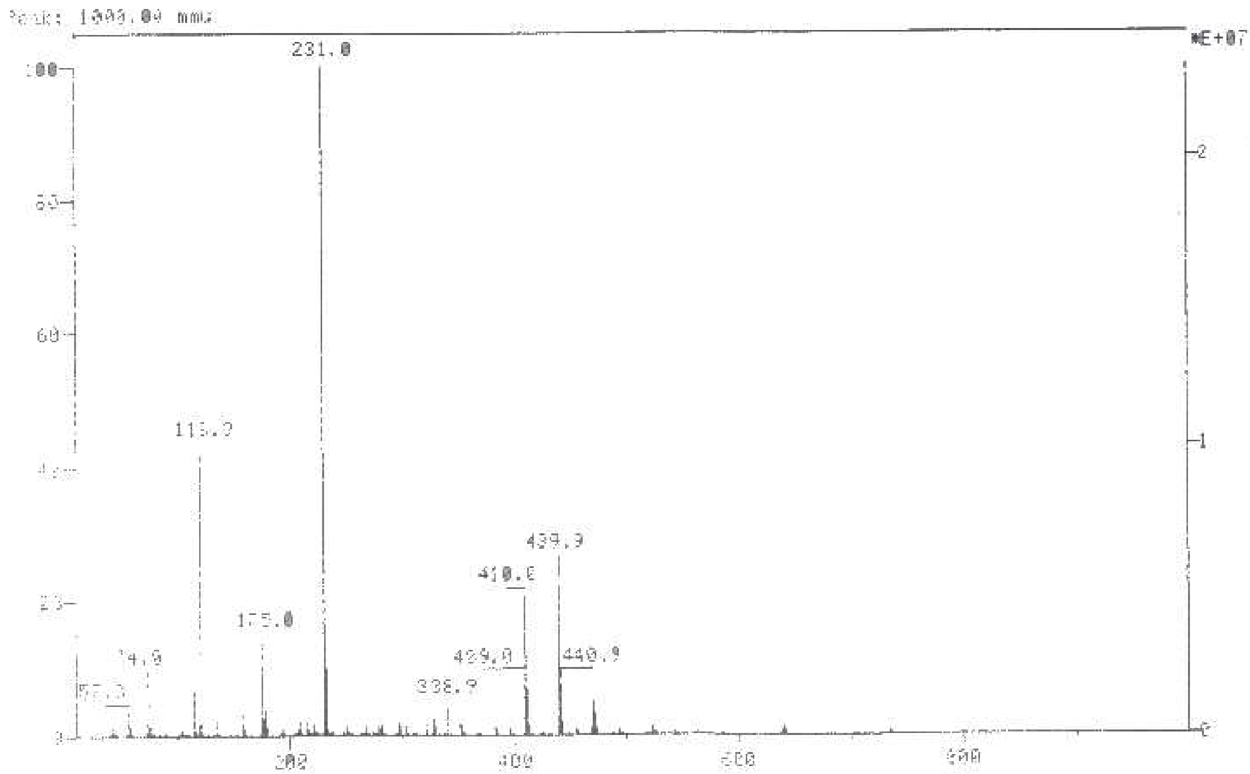
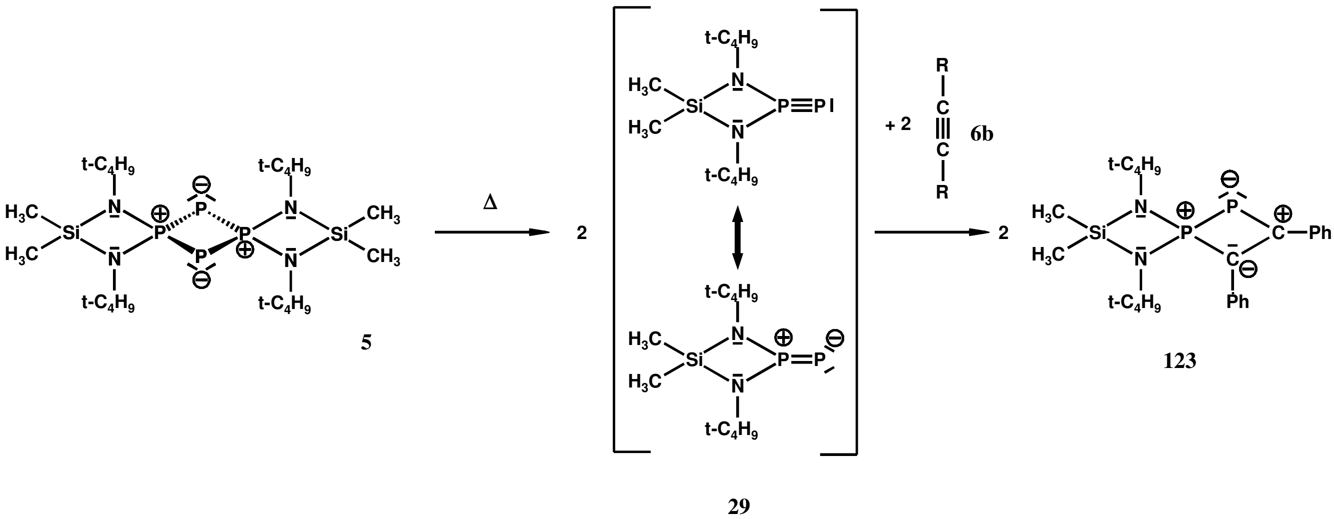


Abb. 40: Massenspektrum der eingeengten Reaktionslösung.

Tabelle 50: Im Massenspektrum der Reaktionlösung beobachtete Fragmente.

Fragment	**Summen-formel**	**m/z**	**rel. Int.[%] (exp.)**	**rel. Int. [%] (ber.)**
[M(**122**)]$^+$	$C_{34}H_{58}N_4P_4Si_2$	702	n. b.	-
[M(**122**) – $Me_2Si(N^tBu)_2P$]$^+$	$C_{24}H_{34}N_2P_3Si$	471 472 473	5.07 3.05 0.93	5.07 1.66 0.43
[M(**123**)]$^+$	$C_{24}H_{34}N_2P_2Si$	440 441 442	22.48 7.61 1.99	22.48 7.37 1.90
[M(**123**)- P + H]$^+$	$C_{24}H_{35}N_2PSi$	410 411 412	20.83 6.94 1.69	20.83 6.83 1.76
[$Me_2Si(N^tBu)_2P$]$^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231 232 233	100 16.76 10.11	100 17.06 4.61

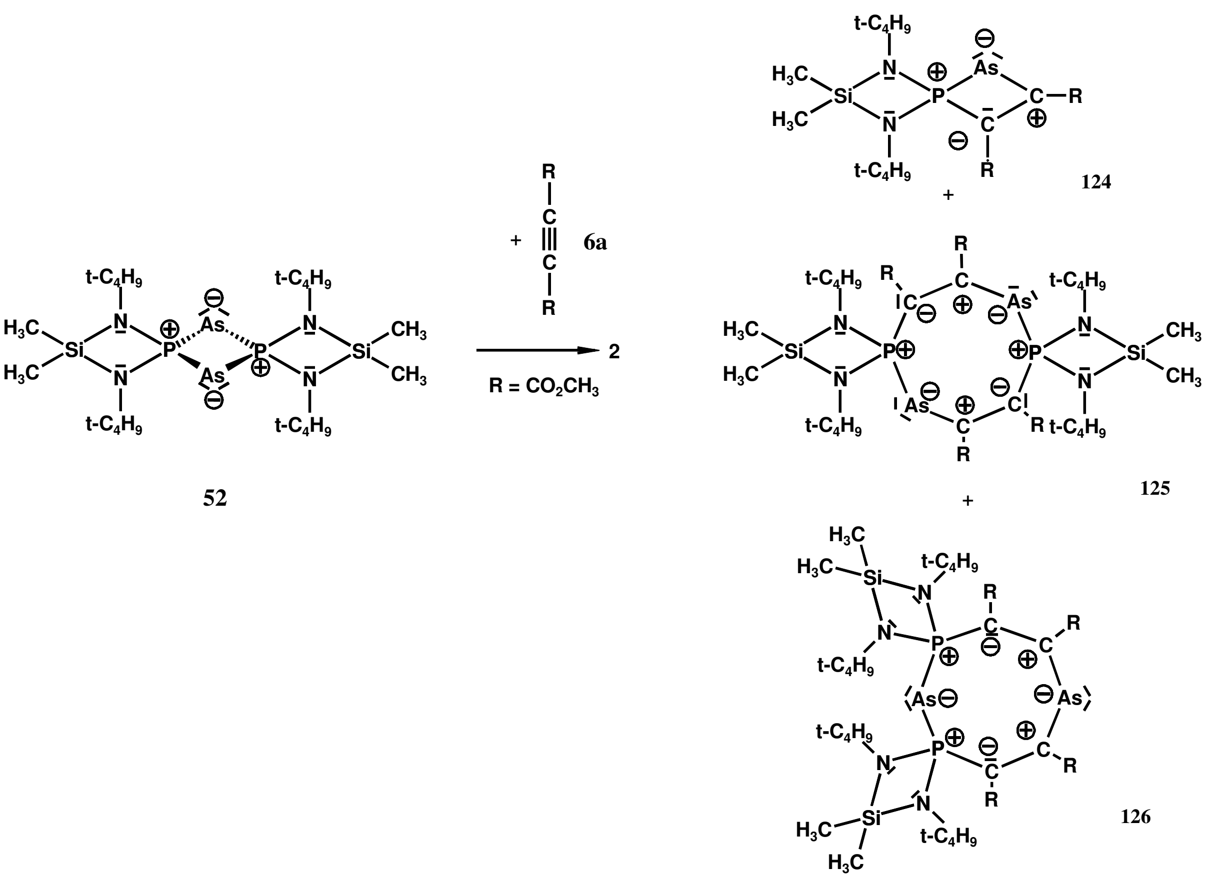
Über das beobachtete AB-Spinsystem (δ_P(A) = 101.3, δ_P(B) = -106.7, J_{AB} = 494.4 Hz) kann spekuliert werden. Da im Massenspektrum des Tetraphoshets **5** bei erhöhter Quellentemperatur ein Phosphidophosphoran **29** beobachtet wird, liegt es nahe, dass auch bei den vorliegenden drastischen Reaktionsbedingungen eine solche monomere Spezies aus **5** generiert wird und demnach das beobachte AB-System einem etwaigen Abfangprodukt **123** zugeordnet werden kann. Bei dieser Reaktion würden pro Äquivalent an **5** jeweils zwei Äquivalente an Diphenylacetylen (**6b**) verbraucht. Tatsächlich können bei stöchiometrischen Einwaagen an **5** und **6b** noch größere Mengen an unverbrauchtem Tetraphosphet **5** nachgewiesen werden. Auch **123** konnte bisher nicht isoliert werden, so dass auch hier aufschlussreiche ^{13}C-NMR-Daten zur Zeit nicht verfügbar sind. Einen weiteren Beleg für die Bildung von **123** liefert das Massenspektrum der eingeengten Reaktionslösung. Dort beobachtet man bei m/z = 439.9 mit einer Intensität von 22.48 % den für **123** erwarteten Molekülpeak (siehe **Tabelle 50**).



Schema 34: Zur Bildung des denkbaren "Abfangproduktes" **123**.

3.9.3 Umsetzung des Diarsadiphosphets 52 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (6a)

Bei der Umsetzung des Diarsadiphosphets **52** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**) beobachtet man eine rasche Reaktion. Im Vergleich zur Umsetzung des Tetraphosphets **5** mit **6a** scheint die Reaktion im vorliegenden Fall jedoch wesentlich unselektiver zu verlaufen. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen der eingeengten Reaktionslösung lassen auf die Bildung der Heterocyclen **124**, **125** und **126** schließen. Letztere ähneln einem von Karsch et al. beschriebenen achtgliedrigen Phosphorheterocyclus **115** (siehe **Tabelle 40**, S. 116), der auch als Dimer eines $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$-Triphosphets diskutiert wird[26]. Eine vergleichbare Monomer/Dimer-Beziehung liegt möglicherweise auch bei den Verbindungen **124**, **125** und **126** vor.
Die Bildung von **125** bzw. **126** kann formal durch die Insertion von 2 Äquivalenten Acetylendicarbonsäuredimethylester **6a** in die P-As-Bindungen des Diarsadiphosphets **52** erklärt werden. Die Entstehung eines Sechsringheterocyclus, eines den Tetraphosphininen **110** bzw. **122** entsprechenden Diarsadiphosphinins konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.



Schema 35: Umsetzung des Diarsadiphospets **52** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**).

Das ^{31}P-NMR-Spektrum der eingeengten Reaktionslösung weist drei intensitätsstarke Signale bei δ_P = 148, δ_P = 140 und δ_P = 37 auf. Die Integration des Spektrums ergibt ein ungefähres Signalverhältnis von 2:2.6:1 (siehe **Abb. 41**).

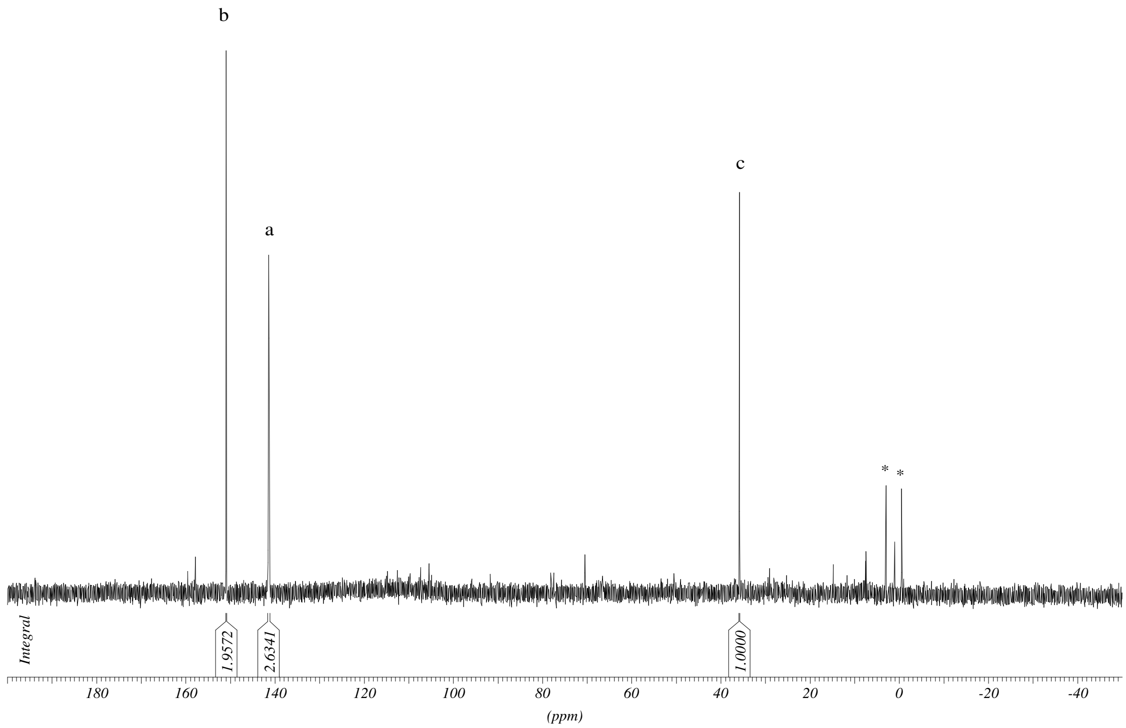


Abb. 41: ^{31}P-NMR-Spektrum zur Umsetzung des Diarsadiphosphets **52** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester **6a** (* Hydrolyseprodukt, J_{PH} = 571 Hz).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet man drei gleichartige Signalsätze (**a**, **b** und **c**), die in ihren Intensitäten denen der Phosphorsignale entsprechen. Jeder dieser Signalsätze besteht aus zwei Signalen im Bereich der OMe-, einem im Bereich der CMe_3- und zwei im Bereich der SiMe-Protonen (teilweise Überlagerung von Signalen in Letzterem). Die Verteilung der ingesamt fünf Intensitäten eines jeden Signalsatzes entspricht dabei jeweils einem relativen Verhältnis von 1:1:6:1:1. Entsprechende Signalmuster sind für die Verbindungen **124**, **125** und **126** zu erwarten (siehe **Abb. 42** und **Tabelle 51**).

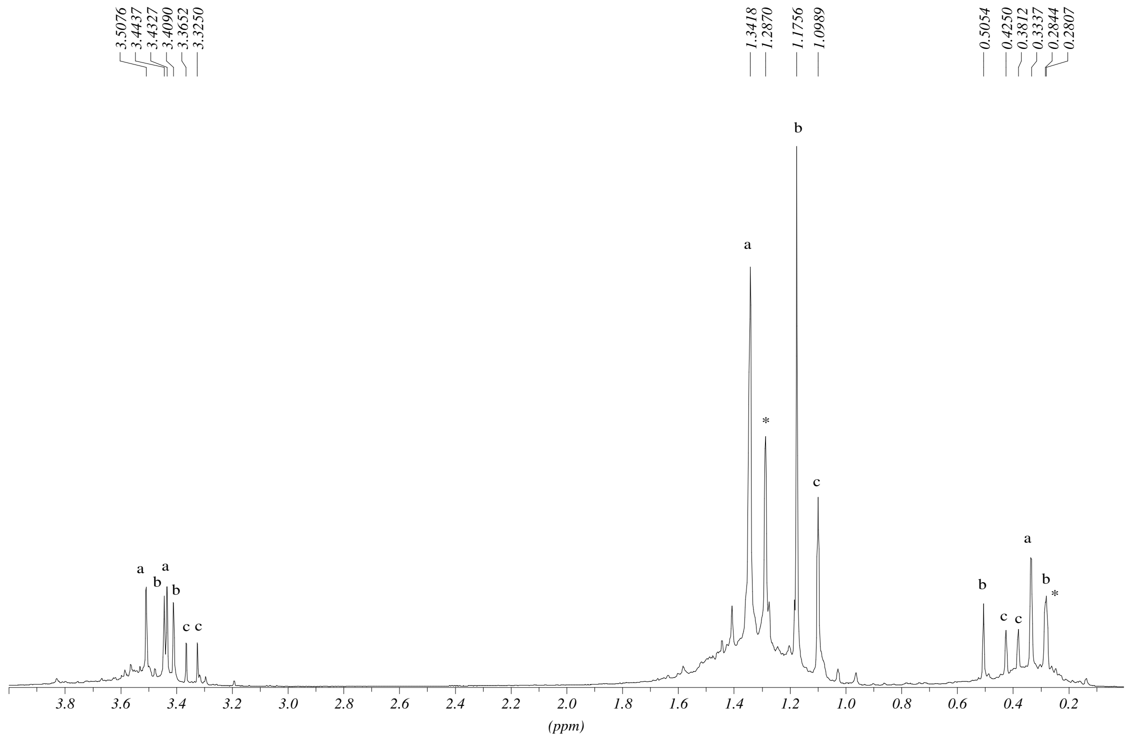


Abb. 42: ^{1}H-NMR-Spektrum zur Umsetzung des Diarsadiphosphets **52** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester **6a** (*Hydrolyseprodukt).

Tabelle 51: Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtete Signalsätze **a**, **b** und **c**.

Signalsatz	δ_H			**rel. Intensitäten der Signalsätze**
a	3.51 3.43	1.34	0.33 0.33	2.6
b	3.44 3.41	1.76	0.51 0.28	2
c	3.36 3.33	1.10	0.43 0.38	1
Zuordnung	OMe	CMe_3	SiMe	
rel. Intensitäten innerhalb der Signalsätze	1:1	6	1:1	

Das ^{13}C-NMR-Spektrum erlaubt nur für eine der drei Verbindungen die Bestimmung der Verschiebungswerte der Ring- und der Carboxyl-Kohlenstoff-Kerne. Das beobachtete einfache Aufspaltungsmuster (Dublett-Signale) weist auf das $2\lambda^3,1\lambda^5$-Arsaphosphet **124** hin (siehe **Abb 43**. und **Tabelle 52**). Entsprechende Daten für **125** bzw. **126** konnten aufgrund zu geringer Signalintensitäten nicht ermittelt werden.

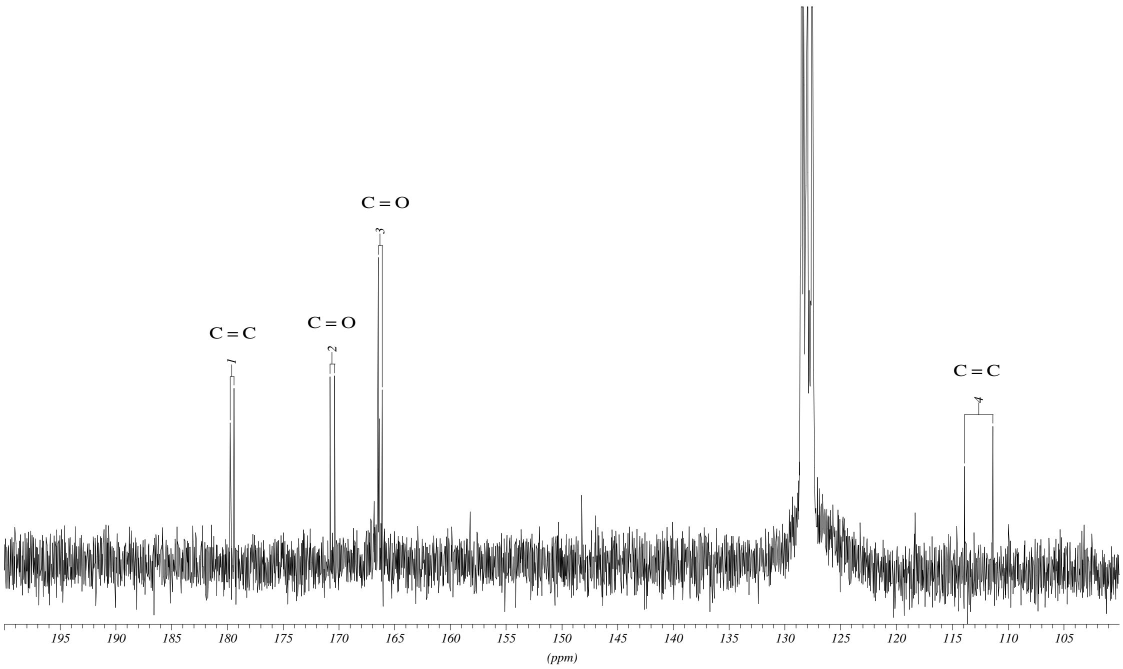
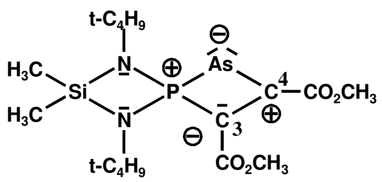


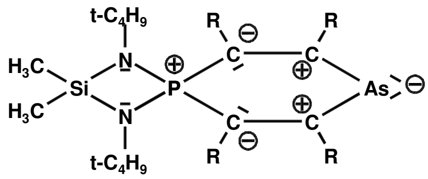
Abb. 43: Tieffeldbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums der Reaktionslösung.

Tabelle 52: ^{13}C-NMR-Daten für das Arsaphosphet **124** (nur Tieffeldsignale).



δ_C	Multiplizität	J_{CP} [Hz]	Zuordnung
112.6	d	128.0	C=C (C3)
166.3	d	18.6	C=O
170.6	d	20.3	C=O
179.6	d	16.1	C=C (C4)

Weitere Belege für **124**, **125** und **126** finden sich im Massenspektrum der eingeengten Reaktionslösung. So beobachtet man bei m/z = 896 den für **125** bzw. **126** zu erwartenden Molekülpeak. Die Fragmente mit m/z = 590 ([M(**125/126**) − $Me_2Si(N^tBu)_2PAs]^+$) und m/z = 531([M(**125/126**) − $Me_2Si(N^tBu)_2PAs$ - $CO_2CH_3]^+$) können ebenfalls als Hinweise auf **125** bzw. **126** gedeutet werden. Die Möglichkeit, diese Fragmente mit einem denkbaren Reaktionsprodukt **127** in Verbindung zu bringen, erscheint aufgrund der im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachteten Intensitätsverhältnisse wenig plausibel. Die Masse bei m/z = 448 entspricht dem Molekülpeak des Arsaphosphets **124** (dieses kann auch als $[M/2]^+$-Fragment von **125** bzw. **126** gedeutet werden). Mit m/z = 375 ([M(**124**) - $CO_2CH_3]^+$) und m/z = 262 ([M(**124**) - As + 2H]$^+$) werden weitere Fragmentierungsprodukte von **124** beobachtet.



127

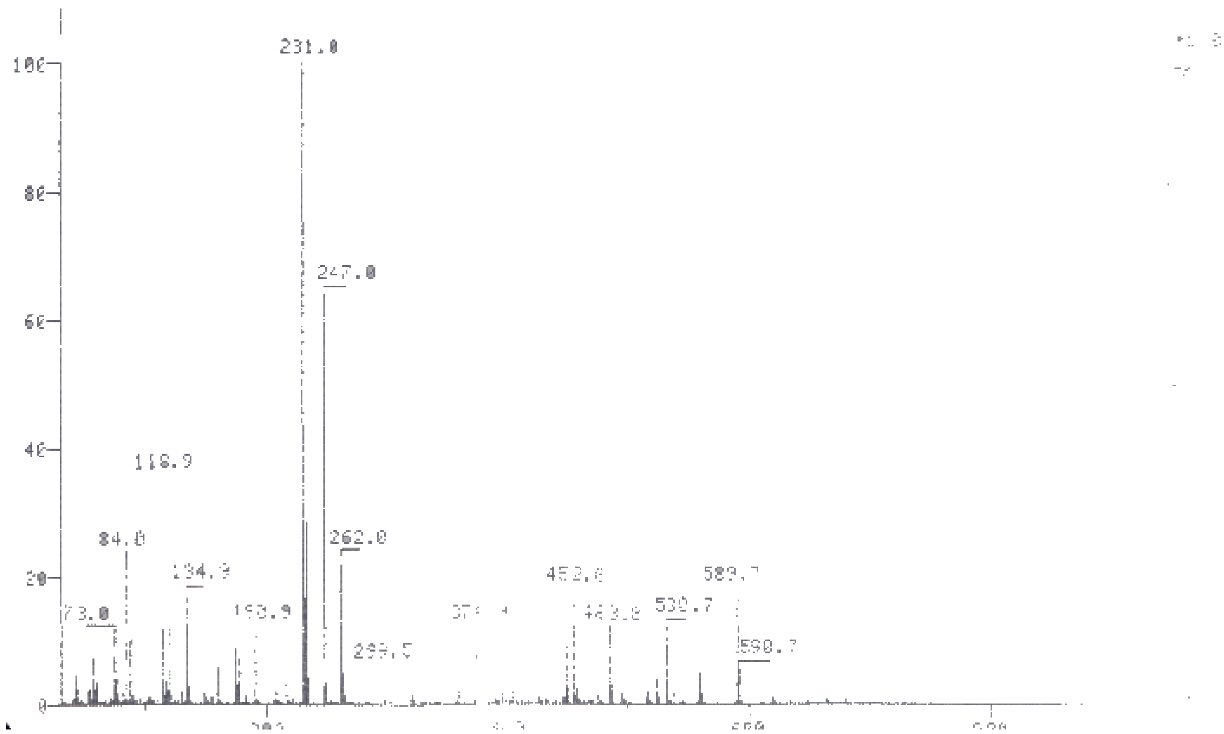


Abb. 44: Massenspektrum der eingeengten Reaktionslösung.

Tabelle 53: Fragmente im Massenspektrum der eingeengten Reaktionslösung.

Fragment	Summenformel	m/z	rel. Int.[%] (exp.)	rel. Int. [%] (ber.)
$[M(\mathbf{125})]^+$ bzw. $[M(\mathbf{126})]^+$	$C_{32}H_{60}As_2N_4O_8P_2Si_2$	896	1.05	-
$[M(\mathbf{125/126})$ – $Me_2Si(N^tBu)_2PAs]^+$	$C_{22}H_{36}AsN_2O_8PSi$	590 591 592	16.95 5.41 1.60	16.95 5.23 1.60
$[M(\mathbf{125/126})$ – $Me_2Si(N^tBu)_2PAs$ - $CO_2CH_3]^+$	$C_{20}H_{33}AsN_2O_6PSi$	531 532 533	12.14 3.36 1.16	12.14 3.46 1.02
$[M(\mathbf{124})]^+$	$C_{16}H_{30}AsN_2O_4PSi$	448 449 450	9.78 2.38 -	9.78 2.34 0.66
$[M(\mathbf{124})$ - $CO_2CH_3]^+$	$C_{14}H_{27}AsN_2O_2PSi$	389 390 391	1.34 - -	1.34 0.29 0.08
$[M(\mathbf{124})$ - As + 2H$]^+$	$C_{16}H_{32}N_2O_4PSi$	375 376 377	10.53 2.44 -	10.53 2.52 0.71
$[Me_2Si(N^tBu)_2P + OCH_3]^+$	$C_{11}H_{27}N_2OPSi$	262 263 264	21.58 4.84 1.24	21.58 3.93 1.08
$[Me_2Si(N^tBu)_2P + O]^+$	$C_{10}H_{24}N_2OPSi$	247 248 249	63.79 11.09 3.22	63.79 10.91 3.07

4. Experimenteller Teil

4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

4.1.1 Ausgangsverbindungen

Die für die Synthesen benötigten Ausgangsverbindungen wurden über den Handel bezogen bzw. mit Hilfe der angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

Verbindung	**Literatur**
2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin **26**	[70]
2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin **66**	[71]
Tris(trimethylsilyl)phosphan **31** bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid **32**	[72]
Tris(trimethylsilyl)arsan **51**	[73]
Tris(trimethylsilyl)bismutan **65**	[73]

4.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen wurden in Hinblick auf die Luftempfindlichkeit von Edukten und Produkten in einer trockenen Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Argon der Lieferqualität 4.8 (99.998%) der Firma Messer Griesheim wurde mittels BTS-Katalysator desoxygeniert, mit Hilfe von KOH-Plätzchen von Kohlendioxid befreit und mittels Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknet. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung frisch destilliert.

Alle Reaktionen bzw. Destillationen von empfindlichen Substanzen wurden an einer modifizierten Stock´schen Vakuumapparatur durchgeführt [74].

4.1.3 Elementaranalysen

Die C,H,N-Elementaranalysen wurden mit dem Elemental Analyzer EA 240 von Perkin-Elmer durchgeführt.

4.1.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 90 der Fa. Finnigan aufgenommen.

4.1.5 NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen werden nach der δ-Skala, die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) ohne Berücksichtigung der Vorzeichen angegeben. Die Multiplizität wird mit den folgenden Kleinbuchstaben gekennzeichnet: s = Singulett, d = Dublett und m = Multiplett.
Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Bruker AMX 400 (400.13 MHz) und
Bruker WP 200 (200.06 MHz)
Tetramethylsilan bzw. Lösungsmittel als interner Standard

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Bruker AMX 400 (100.62 MHz) und
Bruker WP 200 (50.31 MHz)
Tetramethylsilan bzw.
Lösungsmittel als interner Standard

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Bruker AMX 400 (161.98 MHz) und
Bruker WP 200 (80.99 MHz)
85%ige H_3PO_4 als externer Standard

Spektrensimulation: Für die Simulation der ^{31}P-und ^{13}C-NMR-Spektren wurden die Programme PANIC und GNMR verwendet.

4.2 Versuchsbeschreibungen

4.2.1 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (**26**) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**)

Methode A: Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (31)

Zu einer auf -10°C gekühlten Lösung von 13.58 g (0.051 mol) des Bis(amino)chlorphosphans **26** in 80 ml THF tropft man langsam eine Lösung von 3.4 g (0.0136 mol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) in 10 ml trockenem THF. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Die Lösung färbt sich dabei orange und ein gelber Niederschlag fällt aus. ^{31}P-NMR-spektroskopisch lässt sich die fast vollständige Umsetzung von **26** nachweisen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird anschließend 2 bis 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird dann vom Lösungsmittel befreit und mit 50 ml Hexan aufgenommen. Der gelbe feinkristalline Niederschlag an **5** wird abgetrennt und mehrmals mit wenigen Millilitern n-Hexan gewaschen. Die löslichen Reaktionsrückstände werden destillativ aufgearbeitet, wobei man das Tetrakis(amino)diphosphan **28** als orange-rotes zähflüssiges Öl erhält (Sdp. 117-119°C / 3×10^{-3} Torr). Geeignete Einkristalle von **5** können aus sehr verdünnten THF-Lösungen bei -20°C oder durch Umkristallisieren aus siedendem THF erhalten werden.

Ausbeute: 5.4 g an **5** (76% d. Th.)

Elementaranalyse: Kristalle des Tetraphosphets **5** ($C_{20}H_{48}N_4P_4Si_2$, M = 524.70 $gmol^{-1}$).

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	45.78	9.22	10.68
gefunden	44.58	8.94	9.67

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **5** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_H	**Multiplizität**	**Zuordnung**
1.81	s	t-C_4H_9, 18H
0.25	s	$Si(CH_3)$, 6H

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Reaktionslösung, T = 298 K.

δ_P	***J* [Hz]**	**Bemerkungen**
P_A = 98 P_B = 59	362	A_2B_2-Spektrum (14 Linien aufgelöst)

Methode B: Umsetzung mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (32)

Zu einer auf -18°C gekühlten Lösung von 0.76 g (2.84 mmol) des Bis(amino)chlorphosphans **26** in 25 ml trockenem THF gibt man portionsweise 0.82 g (3.33 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid • 0.86 THF (**32**). Die Lösung färbt sich bereits bei der Zugabe gelb-orange. Man lässt langsam auftauen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur, wobei die Farbe der Reaktionslösung an Intensität gewinnt. ^{31}P-NMR-spektroskopisch lässt sich die vollständige Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** nachweisen. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie unter **Methode A** beschrieben.

Ausbeute: nicht bestimmt

4.2.2 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diaza-phosphasiletidin (**26**) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) in Gegenwart potentieller Abfangreagenzien

Analog zu **4.2.1** wurden Umsetzungen des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) in Gegenwart potentieller Abfangreagenzien durchgeführt (experimentelle Einzelheiten siehe unten stehende Tabelle). Der Reaktionsverlauf wurde ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktionen nehmen den gleichen Verlauf wie unter **4.2.1** beschrieben, es lassen sich keinerlei Hinweise für etwaige Abfangprodukte finden.

Tabelle: Umsetzungen in Gegenwart potentieller Abfangreagenzien.

Abfangreagenz	Einwaage Abfang-reagenz [g (mmol)]	Einwaage **31** (a) bzw. **32** (b) [g (mmol)]	Einwaage Bis(amino)chlor-phosphan **26** [g (mmol)]	Menge an Lösungsmittel THF [ml]
Cyclohexen	3.1 (40)	1.12 (4.5)^{b}	1.22 (4.6)	20
Cyclohexadien	1.92 (24)	0.3 (1.2)^{a}	1.34 (5)	15
Diphenylacetylen	1 (6.25)	0.36 (1.44)^{a}	2.3 (8.6)	20

4.2.3 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (**26**) mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**)

Zu einer auf -58°C gekühlten Lösung von 7.9 g (30 mmol) des Bis(amino)chlorphosphans **26** in 50 ml trockenem THF tropft man langsam eine Lösung von 2.73 g (9.3 mmol) Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) in 20 ml trockenem THF, wobei man zunächst keine sichtbaren Veränderungen beobachtet. Anschließend lässt man langsam auftauen. Ab etwa 0°C nimmt die Reaktionslösung langsam eine blassgelbe Farbe an, nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur liegt eine rot-orange Lösung über einem feinkristallinen violetten Niederschlag des Diarsadiphosphets **52** vor. Letzterer wird abgetrennt und mehrmals mit wenigen Millilitern n-Hexan gewaschen. In der Reaktionslösung lassen sich ^{31}P-NMR-spektroskopisch das Tetrakis(amino)diphosphan **28** (auf dessen Isolierung verzichtet wurde), sowie weitere Nebenprodukte nachweisen.

Ausbeute: 2.9 g an **52** (51% d. Th.).

Elementaranalyse: Kristalle des Diarsadiphosphets **52**
($C_{20}H_{48}As_2N_4P_2Si_2$, M = 612.59 gmol^{-1}).

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	39.21	7.90	9.15
gefunden	38.97	7.52	10.77

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **52** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_H	Multiplizität	Zuordnung
1.83	s	tert-C_4H_9, 18 H
0.24	s	$Si(CH_3)_2$, 6 H

^{31}**P-NMR-Spektroskopie:** Kristalle von **52** in THF, T = 298 K.

δ_P	***J* [Hz]**	**Bemerkungen**
28	-	schwerlöslich, daher sehr schwach

Massenspektrometrie: Kristalle von **52** (EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 220°C).

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität [%]
$[M]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4P_2Si_2$	612	611.6	15.75
$[M/2\text{-}As]^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231	230.9	100
$[M/2\text{-}As\text{-}{}^tC_4H_9]^+$	$C_6H_{16}N_2PSi$	175	174.9	15.59
$[M/2\text{-}As\text{-}2{}^tC_4H_9]^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	118.9	35.77
${}^tC_4H_9$	C_4H_9	57	57.0	18.57

4.2.4 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (**26**) mit Tris(trimethylsilyl)bismutan (**65**)

Zu einer auf -55°C gekühlten Lösung von 1.03 g (2.4 mmol) Tris(trimethylsilyl)bismutan (**65**) in 15 ml trockenem Dimethoxyethan tropft man eine Lösung von 1.66 g (6.2 mmol) des Bis(amino)chlorphosphans **26** in 10 ml trockenem Dimethoxyethan. Anschließend lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Ab ca. -55°C beginnt sich die Lösung zunehmend dunkler zu färben. Man erhält schließlich eine tiefschwarze Suspension. Nach Abtrennen des schwarzen Niederschlages bleibt eine gelb-orange Lösung zurück.

Elementaranalyse: schwarzer Rückstand.

	C [%]	**H [%]**	**N [%]**
berechnet	-	-	-
gefunden	0.59 (0.46)	0.37 (0.22)	—

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Reaktionslösung, T = 298 K.

δ_P	**Zuordnung**
188	28

4.2.5 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (**66**) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) im Molverhältnis 3:1 bzw. 1:1

Methode A: Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (31)

0.88 g (2.8 mmol) des Bis(amino)chlorarsans **66** werden in 15 ml trockenem THF gelöst und auf -75°C gekühlt. Dazu tropft man langsam eine Lösung von 0.26 g (1 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**32**) in 5 ml trockenem THF. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei sich die Reaktionslösung nach mehrtägigem Rühren langsam gelb-orange verfärbt. ^{31}P-NMR-spektroskopisch lässt sich die vollständige Umsetzung nachweisen. Die Reaktionslösung wird stark eingeengt, bis an einem bestimmten Punkt eine leichte Trübung einsetzt. In der Kälte (-20°C) bilden sich allmählich blassgelbe, teils großflächige Kristalle des Tris(arsanyl)phosphans **67**, diese lösen sich sehr gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Ausbeute: 0.50 g an **67** (58 % d. Th.).

Methode B: Umsetzung mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (32)

Zu einer auf -68 °C gekühlten Lösung von 280.9 mg (0.9 mmol) des Bis(amino)chlorarsans **66** in 5 ml trockenem THF tropft man eine Lösung von 202.5 mg Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid • 0.86 THF **32** (0.8 mmol) in 3 ml trockenem THF. Anschließend lässt man langsam auftauen, wobei sich die Reaktionslösung rotorange verfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man anschließend mehrere Tage. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie unter **Methode A** beschrieben.

Ausbeute: nicht bestimmt

Elementaranalyse: Kristalle von **67** ($C_{30}H_{72}As_3N_6PSi_3$, M = 856.94 $gmol^{-1}$).

	C [%]	**H [%]**	**N [%]**
berechnet	42.05	8.47	9.81
gefunden	41.69	8.32	9.43

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **67** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_P = 43

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **67** in C_6D_6 , T = 298 K.

δ_H	**Multiplizität**	**Zuordnung**
1.43	s	t-C_4H_9, 36 H
0.49 0.49	s s	$Si(CH_3)$, 6 H $Si(CH_3)$, 6 H

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **67** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_C	**Multiplizität**	**Zuordnung**
52.4	d, $^3J_{CP}$ = 1.8 Hz	$\underline{C}(CH_3)_3$
33.6	d, $^4J_{CP}$ = 1.8 Hz	$C(\underline{C}H_3)_3$
8.1 8.0	d, $^4J_{CP}$ = 4.5 Hz d, $^4J_{CP}$ = 2.7 Hz	$Si(CH_3)$ $Si(CH_3)$

Massenspektrometrie: Kristalle von **67** (EI, 70 eV,1.0 mA, QT = 220°C).

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität [%]
$[M]^+$	$C_{30}H_{72}As_3N_6PSi_3$	856	855.9	< 0.5
$[M - Me_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4PSi_2$	581	582.8	0.76
$[(Me_2Si(N^tBu)_2As)_2O]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4OSi_2$*	566	566.9	4.13
$[(Me_2Si(N^tBu)_2As)_2]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4Si_2$	550	550.8	3.36
$[M - 2\ Me_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{10}H_{24}AsN_2PSi$	306	305.8	1.05
$[Me_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{10}H_{24}AsN_2Si$	275	274.9	100
$[Me_2Si(N^tBu)_2As - Me]^+$	$C_9H_{21}AsN_2Si$	260	258.8	11.53
$[Me_2Si(N^tBu)_2As - {}^tBu]^+$	$C_6H_{15}AsN_2Si$	218	218.8	13.50
$[Me_2Si(N^tBu)_2As -2\ {}^tBu]^+$	$C_2H_6AsN_2Si$	161	162.8	31.44
${}^tBu$	C_4H_9	57	57.0	4.84

* Teilweise Oxidation des abgespaltenen $[Me_2Si(N\text{-}{}^tBu)_2As]_2$-Fragmentes durch vorhandene Spuren von Luftsauerstoff in der Ionisationskammer.

Thermolyse des Tris(arsanyl)phosphans (67)

Ca. 100 mg des Tris(arsanyl)phosphans **67** werden in 1 ml Deuterobenzol gelöst und im geschlossenen NMR-Röhrchen über vier Stunden unter ^1H- und ^{31}P-NMR-Reaktionskontrolle vorsichtigt auf 150°C erwärmt (Siliconöl-Bad, im geschlossenen Abzug, Schutzbrille).

4.2.6 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (**66**) mit einem Überschuss Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**)

Zu einer auf -18°C gekühlten Lösung von 1 g (3.2 mmol) des Bis(amino)chlorarsans **66** in 25 ml trockenem THF gibt man portionsweise 1.23 g (5 mmol) $LiP(SiMe_3)_2$ • 0.86 THF (**32**). Die Lösung wird bereits bei Zugabe intensiv rot-orange. Man lässt auftauen und rührt anschließend ein bis zwei Wochen bei Raumtemperatur. Bei -20°C bilden sich aus der Reaktionslösung rot-orange Kristalle bestehend aus dem Tetraphosphet **5** und dem Arsatriphosphet **84**.

Ausbeute: nicht bestimmt

Elementaranalyse: elektronenmikroskpische Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Atom%	Gewicht%
As	11.14	23.87
P	57.54	50.98
Si	31.32	25.16

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **5/84** in THF, T = 298 K.

Produkt	δ_P	*J* [Hz]	Bemerkungen
5	129.6 (P^A) 43.5 (P^B)	380	A_2B_2-Spektrum
84	98 (P^A) 59(P^B)	362	AB_2-Spektrum

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **5/84** in C_6D_6 , T = 298 K.

δ_H	Multiplizität	Zuordnung
1.81	s	t-C_4H_9, 18 H
1.79	s	t-C_4H_9, 18 H
0.25	s	Si(CH_3), 12 H

Massenspektrometrie: Kristalle von **5/84** (EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 220°C).

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität [%]
[M(**84**)]$^+$	$C_{20}H_{48}AsN_4P_3Si_2$	568	567.0	18.9
[M(**5**)]$^+$	$C_{20}H_{48}N_4P_4Si_2$	524	523.2	21.27
[M(**84**)/2-As]$^+$ bzw.[M(**5**)/2-P]$^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231	230.8	100
[M(**84**)/2-As-$^tC_4H_9$]$^+$ bzw. [M(**5**)/2-P-$^tC_4H_9$]$^+$	$C_6H_{16}N_2PSi$	175	174.8	15.23
[M(**84**)/2-As-2$^tC_4H_9$]$^+$ bzw. [M(**5**)/2-P-2$^tC_4H_9$]$^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	118.9	58.23
$^tC_4H_9$	C_4H_9	57	58.1	25.01

4.2.7 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (**66**) mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**)

(A) Umsetzung im Molverhältnis 1:1

1.12 g (3.6 mmol) des Bis(amino)chlorarsans **66** werden in 10 ml trockenem THF gelöst und auf -58°C gekühlt. Dazu tropft man langsam eine Lösung von 0.93 g (3.2 mmol) Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) in 5 ml trockenem THF. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei sich die Farbe der Lösung allmählich von farblos über gelb nach orange ändert. Nach mehrtägigem Rühren werden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein rot-oranges zähflüssiges Öl, das bei -20°C teilweise erstarrt.

Ausbeute: nicht bestimmt

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Öl in C_6D_6.

Zusammensetzung des Öls	δ_H	Zuordnung
91	1.40 0.47 0.44	$t\text{-}C_4H_9$, 54H $NSiCH_3$, 9H $NSiCH_3$, 9H
72	1.29 0.47 0.27	$t\text{-}C_4H_9$, 36H $NSiCH_3$, 6H $NSiCH_3$, 6H
89	1.26 0.52 0.39 0.35	$t\text{-}C_4H_9$, 18H $AsSiCH_3$, 18H $NSiCH_3$, 3H $NSiCH_3$, 3H
$As(SiMe_3)_3$ (**51**)	0.34	$AsSiCH_3$, 27H

Massenspektrometrie: amorpher Rückstand (EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 220°C).

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität [%]
$[M]^+$	$C_{30}H_{72}As_4N_6Si_3$	900	-	-
$[M - Me_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{20}H_{48}As_3N_4Si_2$	625	-	-
$[(Me_2Si(N^tBu)_2As)_2]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4Si_2$	550	550.8	6.61
$[M - 2\ Me_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{10}H_{24}As_2N_2Si$	350	348.8	100
$[Me_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{10}H_{24}AsN_2Si$	275	274.8	55.35
$[Me_2Si(N^tBu)_2As - Me]^+$	$C_9H_{21}AsN_2Si$	260	258.8	5.71
$[Me_2Si(N^tBu)_2As - {}^tBu]^+$	$C_6H_{15}AsN_2Si$	218	218.8	5.59
$[Me_2Si(N^tBu)_2As -2\ {}^tBu]^+$	$C_2H_6AsN_2Si$	161	162.8	14.47
^tBu	C_4H_9	57	57.9	30.57

Thermolyse des Tris(arsanyl)arsans (91)

Ca. 100 mg des öligen Rückstandes werden in 1 ml Deuterobenzol gelöst und im geschlossenen NMR-Röhrchen unter ^{1}H-NMR-Reaktionskontrolle vorsichtigt eine Stunde lang auf 80°C erwärmt (Siliconöl-Bad, im geschlossenen Abzug, Schutzbrille).

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Öl in C_6D_6.

Zusammensetzung des Öls nach vierstündiger Thermolyse	δ_H	Zuordnung
72	1.29 0.47 0.27	$t-C_4H_9$, 36H $NSiCH_3$, 6H $NSiCH_3$, 6H
89	1.26 0.52 0.39 0.35	$t-C_4H_9$, 18H $AsSiCH_3$, 18H $NSiCH_3$, 3H $NSiCH_3$, 3H
$As(SiMe_3)_3$ (**51**)	0.34	$AsSiCH_3$, 27H

(B) Umsetzung im Molverhältnis 3:1

1.86 g (6 mmol) des Bis(amino)chlorarsans **66** werden in 10 ml trockenem THF gelöst und auf -58°C gekühlt. Dazu tropft man langsam eine Lösung von 0.54 g (2 mmol) Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) in 5 ml trockenem THF. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei sich die Farbe der Lösung allmählich von farblos über gelb nach orange ändert. Nach zweiwöchigem Rühren werden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein rot-oranges zähflüssiges Öl.

Ausbeute: nicht bestimmt

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Öl in C_6D_6.

Zusammensetzung des Öls	δ_H	Zuordnung
91	1.40	$t\text{-}C_4H_9$, 54H
	0.47	$NSiCH_3$, 9H
	0.44	$NSiCH_3$, 9H
72	1.29	$t\text{-}C_4H_9$, 36H
	0.47	$NSiCH_3$, 6H
	0.27	$NSiCH_3$, 6H

4.2.8 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsasiletidin (**66**) mit Magnesium[29]

Zu einer Lösung von 0.78 g (2.5 mmol) des Bis(amino)chlorarsans **66** in 40 ml trockenem THF gibt man 30.4 mg (1.3 mmol) Magnesiumspäne und lässt mehrere Tage bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionszeiten sind hierbei sehr variabel, was auf die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Magnesiumspäne zurückgeführt werden kann. Zur Aktivierung können einige Körnchen Iod zugesetzt werden. Die anfangs farblose Reaktionslösung färbt sich allmählich über leicht gelb nach intensiv orange. Nach Vakuumdestillation erhält man ein zähflüssiges rot-oranges Öl (Siedepunkt: 75°C bei 10^{-2} Torr). Nach mehreren Monaten kristallisieren aus diesem Öl rot-orange Kristalle von **72** und hellgelbe Kristalle von **94**, die unter dem Mikroskop separiert und getrennt elementaranalytisch, NMR-spektroskopisch und röntgenographisch untersucht werden können.

(A) Charakterisierung des Tetrakis(amino)diarsans 72

Elementaranalyse: $C_{20}H_{48}As_2N_4Si_2$, M = 550.64 $gmol^{-1}$, rot-oranges Öl von **72**.

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	43.6	8.8	10.2
gefunden	42.85	8.41	9.97

^{1}H-NMR-Spektroskopie: rot-orange Kristalle von **72** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_H	Multiplizität	Zuordnung
1.30	s	t-C_4H_9 , 18H
0.45 0.29	s s	$Si(CH_3)$, 3H $Si(CH_3)$, 3H

^{13}C-NMR-Spektroskopie: rot-orange Kristalle von **72** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_C	Multiplizität	Zuordnung
50.9	s	$\underline{C}(CH_3)_3$
43.2	s	$C(\underline{C}H_3)_3$
9.04 7.2	s s	$Si(CH_3)_2$ $Si(CH_3)_2$

Massenspektrometrie: EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 220°C, rot-oranges Öl von **72**.

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität [%]
$[M+O]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4OSi_2$*	566	566.6	9.36
$[M]^+$	$C_{20}H_{48}As_2N_4Si_2$	550	550.6	19.54
$[M/2]^+$	$C_{10}H_{24}AsN_2Si$	275	274.8	100
$[M/2-CH_3]^+$	$C_9H_{21}AsN_2Si$	260	258.8	18.49
$[M/2-{}^tC_4H_9]^+$	$C_6H_{15}AsN_2Si$	218	218.8	4.51
$[M/2-2{}^tC_4H_9]^+$	$C_2H_6AsN_2Si$	161	162.8	18.71
$[{}^tC_4H_9]^+$	C_4H_9	57	57.0	5.10

* teilweise Oxidation von $[M]^+$ durch vorhandene Spuren von Luftsauerstoff in der Ionisationskammer des Massenspektrometers

(B) Charakterisierung des Bis(arsanyl)oxids 94

Elementaranalyse: $C_{20}H_{48}As_2N_4OSi_2$, M = 566.64 gmol^{-1}, hellgelbe Kristalle (**94**).

	C [%]	**H [%]**	**N [%]**
berechnet	42.39	8.54	9.89
gefunden	42.41	8.69	9.79

Massenspektrometrie: siehe oben

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **94** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_H	**Multiplizität**	**Zuordnung**
1.33	s	t-C_4H_9 , 18 H
0.50 0.41	s s	$SiCH_3$, 3H $SiCH_3$, 3H

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **94** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_C	**Multiplizität**	**Zuordnung**
51.5	s	$\underline{C}(CH_3)_3$
33.8	s	$C(\underline{C}H_3)_3$
8.2 7.2	s s	$Si(CH_3)_2$ $Si(CH_3)_2$

4.2.9 Umsetzung des Tetraphosphets **5** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**)

0.59 g (1.14 mmol) des Tetraphosphets **5** werden in 80 ml siedendem THF gelöst. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft dann langsam eine Lösung von 0.16 g (1.14 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**) in 5 ml trockenem THF langsam zu. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von anfangs schwach gelb über orange und rot-braun nach intensiv grün. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (^{31}P-NMR-Reaktionskontrolle). Nach starkem Einengen der Reaktionslösung (bis zur ersten Trübung) kristallisiert das Tetraphosphinin **110** bei -20°C in Form beiger nadelförmiger Kristalle aus. Das Reaktionsprodukt **110** löst sich in Pentan und Benzol unter intensiver Grünfärbung.

Ausbeute: 0.65 g an **110** (86 % d. Th.).

Elementaranalyse: Kristalle von **110** ($C_{26}H_{54}N_4O_4P_4Si_2$, M = 666.8 $gmol^{-1}$).

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	46.83	8.16	8.40
gefunden	46.88	8.15	8.40

Massenspektrometrie: Kristalle von **110** (EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 220°C).

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität [%]
$[M]^+$	$C_{26}H_{54}N_4O_4P_4Si_2$	666	665.3	0.78
$[M\text{-}2Me]^+$	$C_{24}H_{48}N_4O_4P_4Si_2$	636	635.2	1.24
$[M - Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$	$C_{16}H_{30}N_2O_4P_3Si$	435	435.1	3.26
$[Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231	231.2	100

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **110** in C_6D_6, T = 298 K.

Atom	δ_P	***J* [Hz]**
P^A	100.3	$^1J_{AD} = 510.8$ $^1J_{AC} = 443.3$ $^2J_{AB} = 19.3$
P^B	81.2	$^1J_{BD} = 497.9$ $^2J_{AB} = 19.3$ $^3J_{BC} = 12.8$
P^C	33.7	$^1J_{AC} = 443.3$ $^2J_{CD} = 4$ $^3J_{BC} = 12.8$
P^D	-75.4	$^1J_{AD} = 510.8$ $^1J_{BD} = 497.9$ $^2J_{DC} = 4$

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **110** in C_6D_6 , T = 298 K.

δ_H	**Multiplizität**	**Zuordnung**
0.30 0.34 0.39 0.69	s s s s	$SiCH_3$, 3H $SiCH_3$, 3H $SiCH_3$, 3H $SiCH_3$, 3H
1.42 1.45	s s	t-C_4H_9, 18H t-C_4H_9, 18H
3.48 3.49	s s	OCH_3, 3H OCH_3, 3H

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **110** in C_6D_6, T = 298 K.

δ_C	**Multiplizität**	J_{CP}	**Zuordnung**
1.3	m	-	$SiCH_3$
4.6	m	-	$SiCH_3$
5.0	m	-	$SiCH_3$
5.5	m	-	$SiCH_3$
32.5	m	2.4 (q)	$C(\underline{C}H_3)_3$
33.4	m	2.4 (q)	$C(\underline{C}H_3)_3$
50.9	s	-	OCH_3
52.3	s	-	OCH_3
52.7	m	1.6	$\underline{C}(CH_3)_3$
53.3	m	1.6	$\underline{C}(CH_3)_3$
100.9	m	89.1 16.9 10.0 4.8	C=C
167.3	m	11.2 2.5 2.5	C=O
172.3	m	32.1 28.1 22.5	C=O
175.6	m	79.5 29.7 2.5 2.5	C=C

4.2.10 Umsetzung des Tetraphosphets **5** mit Diphenylacetylen (**6b**)

80 mg (0.15 mmol) des Tetraphosphets **5** in 2-3 ml trockenem THF und 27 mg (0.15 mmol) Diphenylacetylen werden im geschlossenen Rohr 2 Wochen auf 150°C erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung langsam orange-rot färbt. Nach dem Abkühlen wird das Rohr unter Schutzgas aufgesprengt (Schutzbrille) und die Reaktionlösung in ein Schlenkrohr mit Hahn überführt. Nachdem man das Lösungsmittel entfernt hat verbleibt ein hochviskoses rot-oranges Öl.

Massenspektrometrie: eingeengte Reaktionslösung (EI, 70 eV, 1 mA, QT = 200°C).

Fragment	**Summenformel**	**Masse**	**m/z**	**Intensität [%]**
[M(**122**)]$^+$	$C_{34}H_{58}N_4P_4Si_2$	702	-	-
[M(**122**) – $Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$	$C_{24}H_{34}N_2P_3Si$	471	470.9	5.07
[M(**123**)]$^+$	$C_{24}H_{34}N_2P_2Si$	440	439.9	22.48
$[Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231	231.0	100
$[Me_2Si(N^tBu)_2P – {}^tC_4H_9]^+$	$C_6H_{16}N_2PSi$	175	175.0	10.44
$[Me_2Si(N^tBu)_2P – 2\ {}^tC_4H_9]^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	118.9	42.02
${}^tC_4H_9$	C_4H_9	57	57.0	3.48

^{31}P-NMR-Spektroskopie: eingeengte Reaktionslösung in C_6D_6 bei 298 K.

(1) ABCD-Spinsystem von Verbindung **122**

δ_P	J [Hz]	Zuordnung
193.8 (A)	$^1J_{AC} = 421.1$ $^2J_{AD} = 1$ $^3J_{AB} = 15.3$	P4
104.3 (B)	$^1J_{BD} = 549.3$ $^2J_{BC} = 18.3$ $^3J_{AB} = 15.3$	P1
53.3 (C)	$^1J_{CD} = 445.6$ $^1J_{AC} = 421.1$ $^2J_{BC} = 18.3$	P3
-174.1 (D)	$^1J_{BD} = 549.3$ $^1J_{CD} = 445.6$ $^2J_{AD} = 1$	P2

(2) AB-Spinsystem von Verbindung **123**: $\delta_P(A) = 101.3$

$\delta_P(B) = -106.7$

$J_{AB} = 494.4$ Hz

4.2.11 Umsetzung des Diarsadiphosphets **52** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (6a)

Zu einer Suspension von 0.44 g (0.7 mmol) Diarsadiphosphet **52** in 75 ml trockenem THF tropft man bei Raumtemperatur 0.09 ml (0.7 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**). Unter starkem Rühren färbt sich die anfangs klare Reaktionslösung allmählich orange-braun, nach mehrstündigem Rühren schließlich intensiv dunkelrot (auch in sehr verdünnter Lösung). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein hochviskoses Öl, welches NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht wird.

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Öl in C_6D_6, T = 298 K.

δ_P	*J* [Hz]	rel. Intensitäten
36.5	-	1
139.5	-	2.6
147.7	-	2

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Kristalle von **110** in C_6D_6 , T = 298 K.

δ_H	Zuordnung	rel. Intensität
3.51	OMe	2.6
3.44		2
3.43		2.6
3.41		2
3.36		1
3.33		1
1.34	CMe_3	12
1.18		15.6
1.10		6
0.51	$SiMe_3$	2
0.43		1
0.38		1
0.33*		5.4
0.28*		2

* überlagerte Signale

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Öl in C_6D_6, T = 298 K.

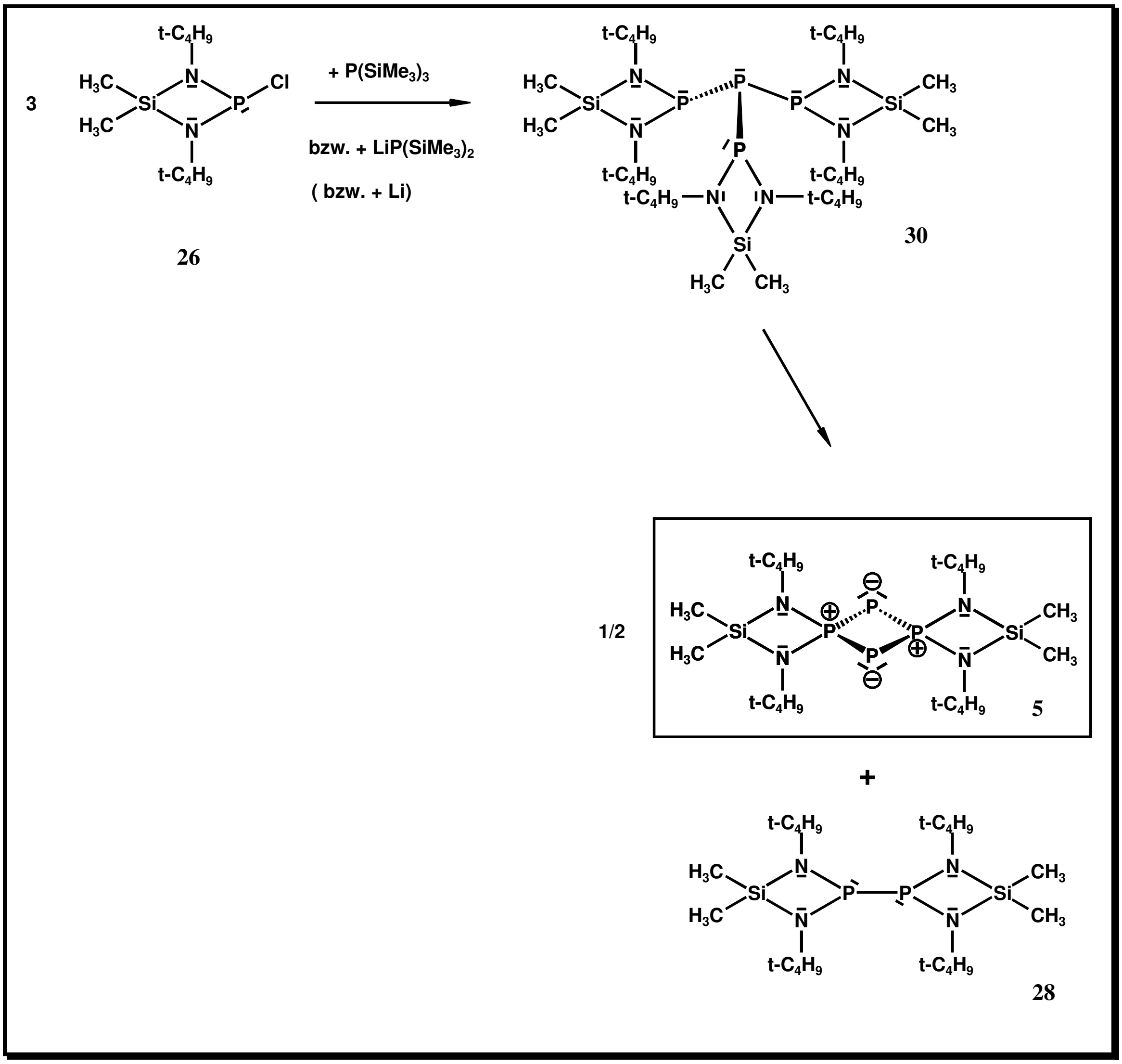
δ_C	Multiplizität	J_{CP} [Hz]	Zuordnung
3.61	d	2.5	
4.77	s	-	
5.42	s	-	$SiCH_3$
6.00	d	3.4	
6.15	s	-	
7.09	s	-	
32.1	d	5.6	
32.3	d	5.9	$C(\underline{C}H_3)_3$
32.6	d	5.6	
32.98	t	5.1	
44.0	s	-	
44.2	s	-	
50.2	s	-	
50.4	s	-	OCH_3
50.6	s	-	
50.7	s	-	bzw.
51.5	s	-	
51.8	s	-	$\underline{C}(CH_3)_3$
52.0	s	-	
52.3	s	-	
52.8	s	-	
112.6	d	128.0	C=C (**124**)
166.3	d	18.6	C=O (**124**)
166.4	dd	2.0 und 6.0	-
170.6	d	20.3	C=O (**124**)
179.6	d	16.1	C=C (**124**)

Massenspektrometrie: eingeengte Reaktionslösung (EI, 70 eV, 1 mA, QT = 200°C).

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	rel. Int.[%]
[M(**125**)]$^+$ bzw. [M(**126**)]$^+$	$C_{32}H_{60}As_2N_4O_8P_2Si_2$	896	895.6	1.05
[M(**125/126**) – $Me_2Si(N^tBu)_2PAs$]$^+$	$C_{22}H_{36}AsN_2O_8PSi$	590	589.7	16.95
[M(**125/126**) – $Me_2Si(N^tBu)_2PAs$ - CO_2CH_3]$^+$	$C_{20}H_{33}AsN_2O_6PSi$	531	530.7	12.14
[M(**124**)]$^+$	$C_{16}H_{30}AsN_2O_4PSi$	448	447.8	9.78
[M(**124**) - CO_2CH_3]$^+$	$C_{14}H_{27}AsN_2O_2PSi$	389	388.9	1.34
[M(**124**) - As]$^+$	$C_{16}H_{30}N_2O_4PSi$	373	374.9	10.53
$[Me_2Si(N^tBu)_2P + OCH_3]^+$	$C_{11}H_{27}N_2OPSi$	262	262.0	21.58
$[Me_2Si(N^tBu)_2P + O]^+$	$C_{10}H_{24}N_2OPSi$	247	247.0	63.79
$[Me_2Si(N^tBu)_2P]^+$	$C_{10}H_{24}N_2PSi$	231	231.0	100
$[Me_2Si(N^tBu)_2P – {}^tC_4H_9]^+$	$C_6H_{16}N_2PSi$	175	175.1	8.86
$[Me_2Si(N^tBu)_2P – 2\ {}^tC_4H_9]^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	119.0	30.55

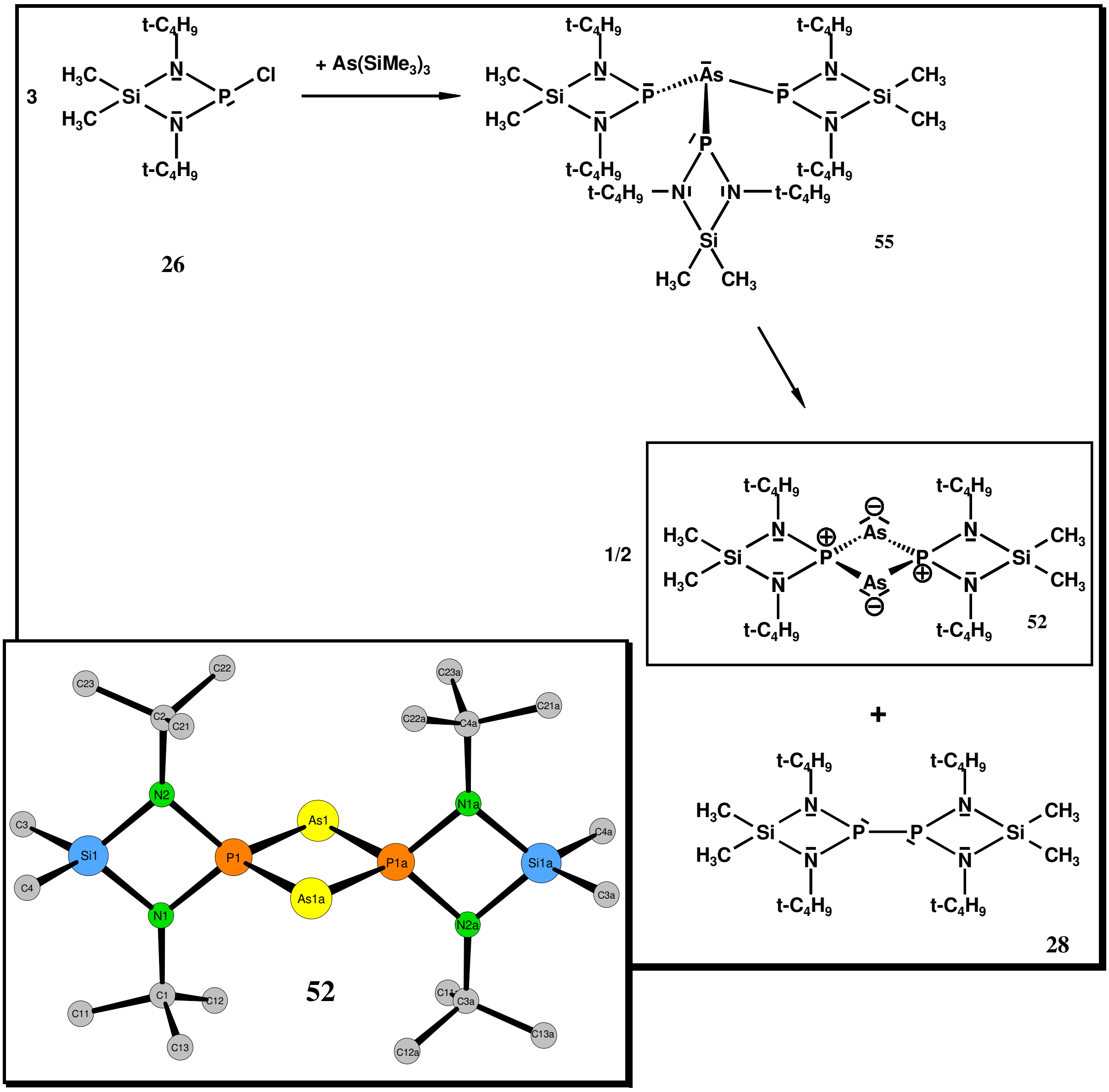
5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer präparativer Zugang für das gemischtvalente Tetraphosphet **5**, einem Homologen des Cyclodiphosphazens, beschrieben. Durch Umsetzung des Bis(amino)chlorphosphans **26** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) kann **5** erstmals in größeren Mengen hergestellt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Stöchiometrie der Reaktion weisen darauf hin, dass hierbei das Tris(phosphanyl)phosphan **30** als Zwischenstufe beteiligt ist.

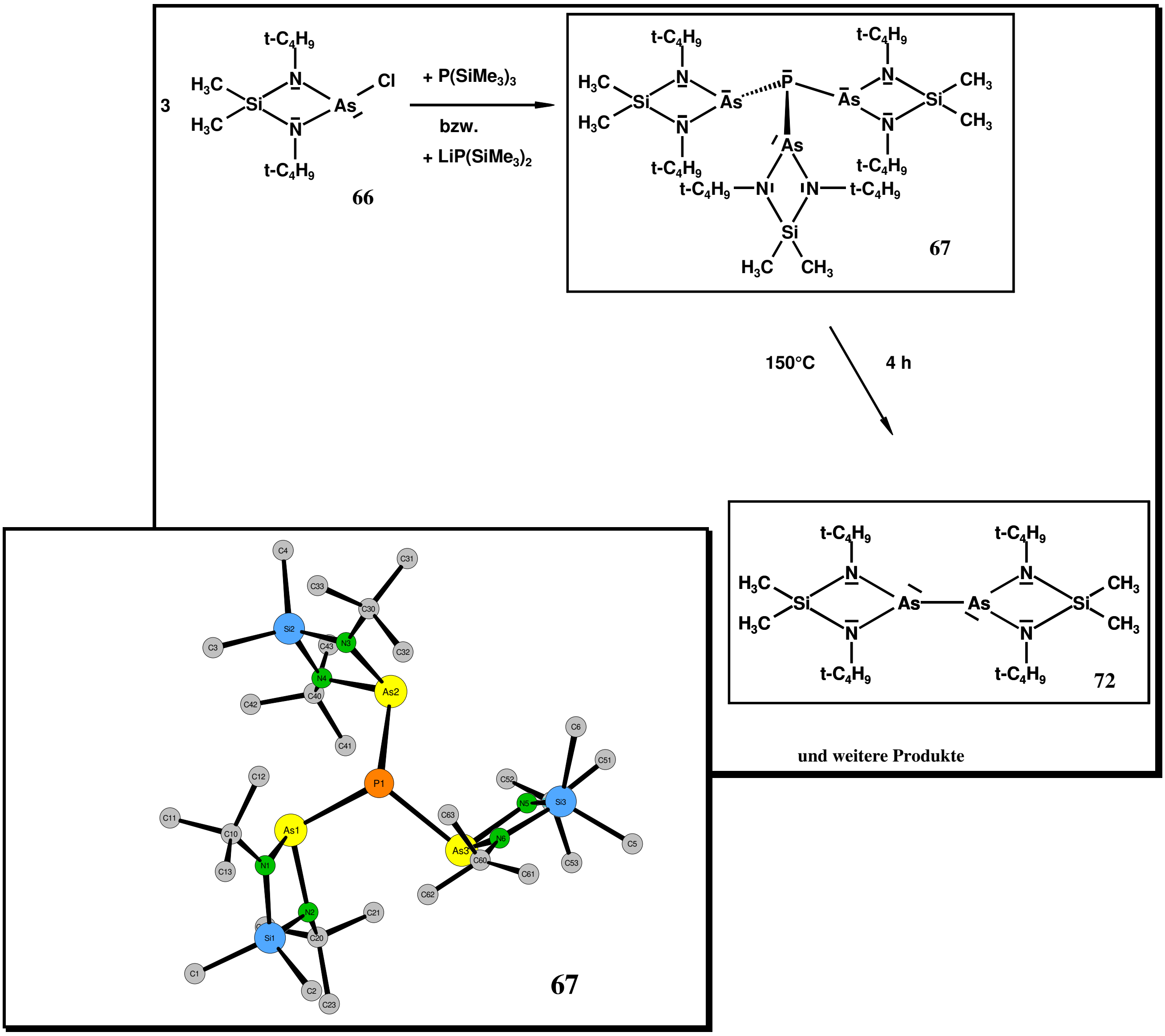


Das für die Synthese von **5** angewandte Konzept ermöglicht die Herstellung weiterer Homologer. So reagiert das Bis(amino)chlorphosphan **26** mit Tris(trimethylsilyl)arsan (**51**) auf analoge Weise zum Diarsadiphosphet **52**. Eine Tris(phosphanyl)arsan-Zwischenstufe (**55**) kann vermutet werden.

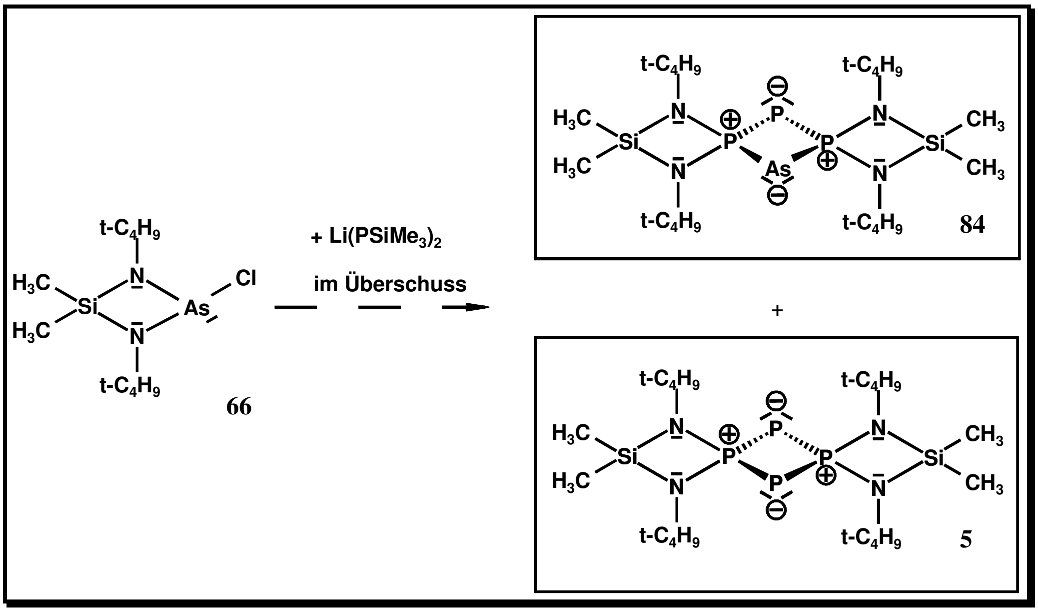
52 kristallisiert isotyp zu **5**. Die Winkel im rautenförmig verzerrten zentralen Vierring von **52** unterscheiden sich mit Werten von 100.81(4)° an P1 bzw. 79.19(4)° an As1 nur geringfügig von den entsprechenden Werten in **5** (100.6(1)° an P1 bzw. 79.4(1)° an P2). Die ermittelten P-As-Bindungslängen liegen mit 2.2836(13) bzw. 2.2837(13) Å in der Mitte der Werte typischer P-As-Einfach- und Doppelbindungen.

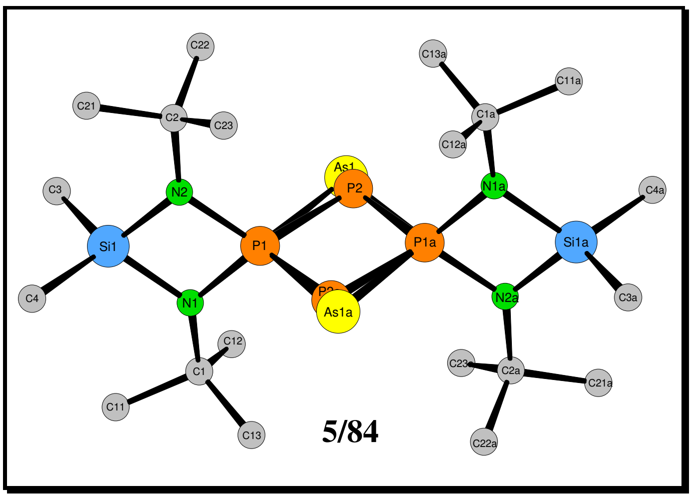


Bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethyl)silylphosphan (**31**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**) kann das Tris(arsanyl)phosphan **67** isoliert werden. Die Molekülstruktur von **67** zeigt eine schaufelradartige "all-trans"-Anordnung der drei Arsanyl-Substituenten um das pyramidale Phosphoratom (Winkelsumme: 333°). Die P-As-Bindungslängen entsprechen mit mittleren 2.377 Å typischen P-As-Einfachbindungswerten.
Im Vergleich zu seinen Analoga **30** und **55** ist das Tris(arsanyl)phosphan **67** wesentlich stabiler. Erst bei Temperaturen über 150°C beobachtet man eine deutliche Zersetzung von **67**. NMR-spektroskopisch lässt sich hierbei das Tetrakis(amino)diarsan **72** als Thermolyseprodukt nachweisen. Man findet keine konkreten Hinweise für die Bildung eines zu **5** bzw. **52** homologen Diphosphadiarsets.

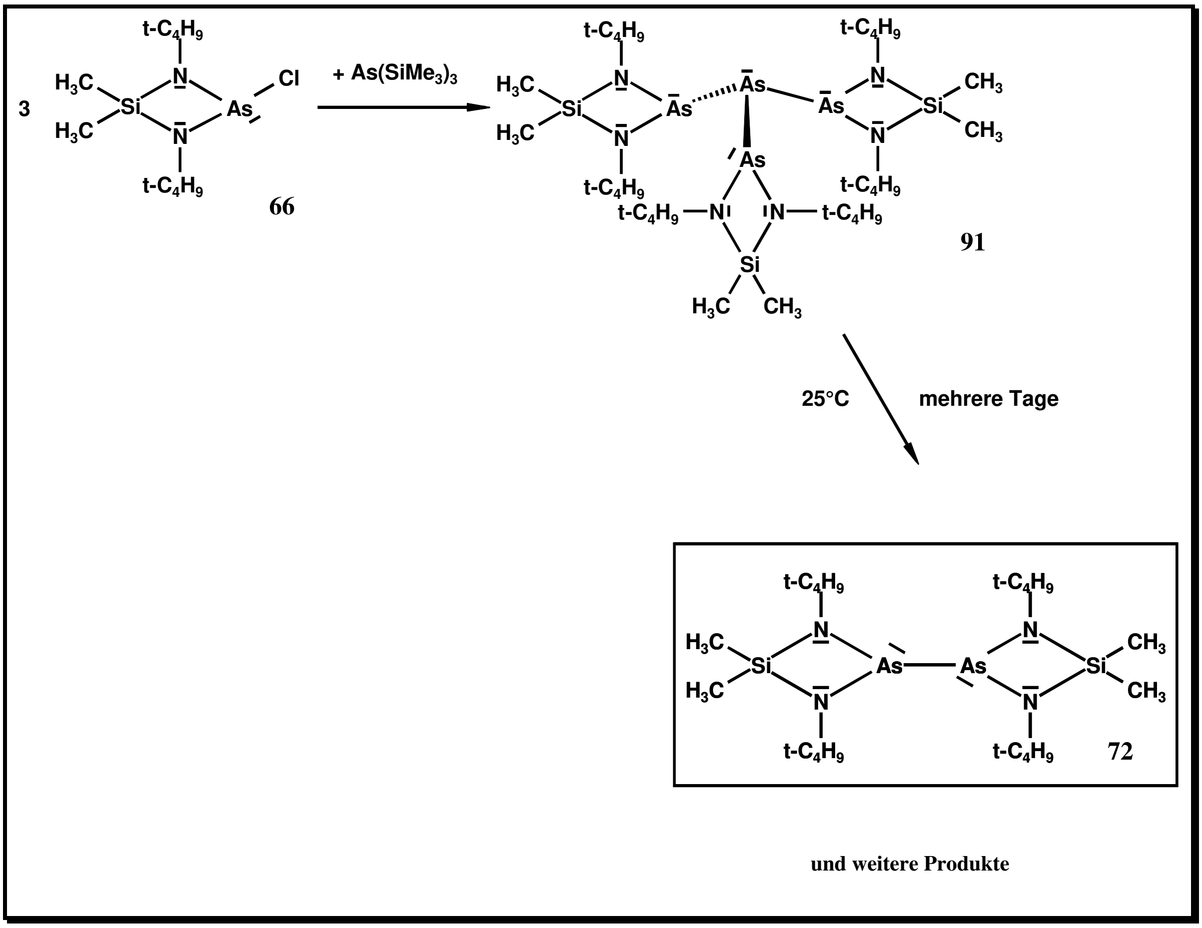


Einen vollkommen unerwarteten Verlauf nimmt die Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit einem Überschuss an Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid (**32**). Neben dem bereits bekannten Tetraphosphet **5** erhält man mit dem Arsatriphosphet **84** einen weiteren Vertreter aus der Familie der cyclodiphosphazenähnlichen Verbindungen. **5** und **84** bilden "echte" Mischkristalle, die ermittelte Molekülstruktur entspricht deshalb einem statistischen Doppelbild. Die durch die unsymmetrische Verteilung der Pnikogenatome in **84** bedingte drachenförmige Verrzerrung des zentralen Vierringes dokumentiert sich im spitzen Winkel von 74.3(2)° an As1. Demgegenüber weisen die Winkel an P1 (103.4(3)°), P1a (100.8(3)°) und P2 (81.4(3)°) nur geringe Unterschiede zu den entsprechenden Werten in **5** und **52** auf. Die P-As-Bindungslängen liegen mit Werten von 2.317(8) und 2.273(8) Å im gleichen Größenordnungsbereich wie die entsprechenden Werte in **52**.

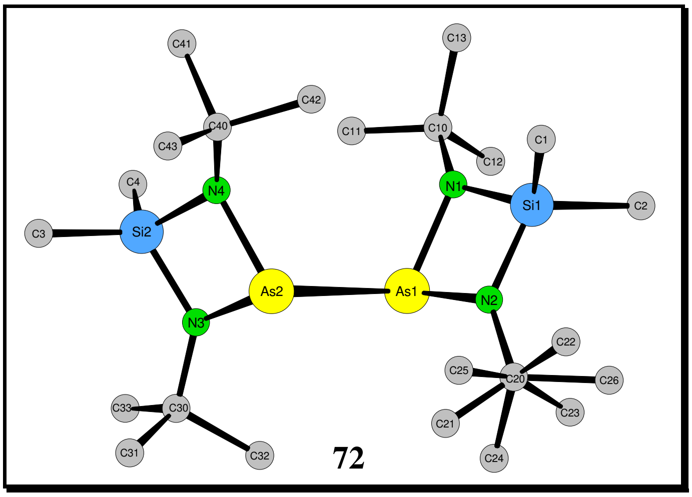


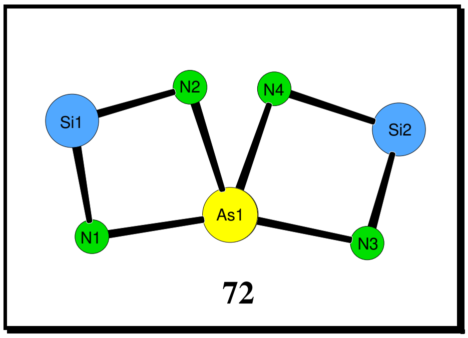


Bei der Umsetzung des Bis(amino)chlorarsans **66** mit Tris(trimethylsilyl)arsan konnte die Bildung des Tris(arsanyl)arsans **91** NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Hinsichtlich seiner thermischen Stabilität ordnet sich **91** zwischen dem Tris(phosphanyl)phosphan **30** und dem Tris(arsanyl)phosphan **67** ein. Die bei Raumtemperatur langsam verlaufende Zersetzung von **91** verläuft analog zur Thermolyse von **67**. Auch hier lässt sich NMR-spektroskopisch das Tetrakis(amino)diarsan **72** als Zersetzungsprodukt nachweisen. Hinweise auf die Bildung eines zu **5** bzw. **52** homologen Tetraarsets werden nicht beobachtet.

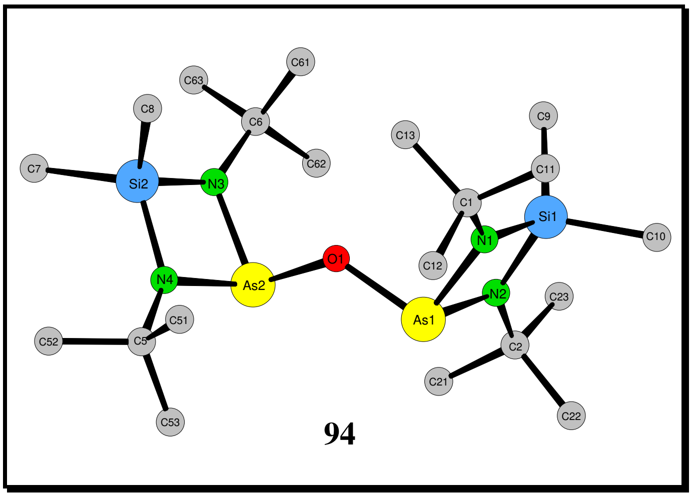


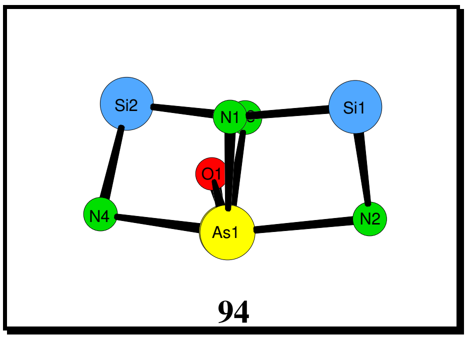
Auch von dem Tetrakis(amino)arsan **72** liegen Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse vor. Die Konformation in **72** weicht um 61.5° von einer idealen trans-Anordnung ab. Der As-As-Abstand ist mit 2.673(3) Å der größte bislang ermittelte. "Sekundäre" As-As-Bindungen zwischen benachbarten Molekülen werden nicht beobachtet.





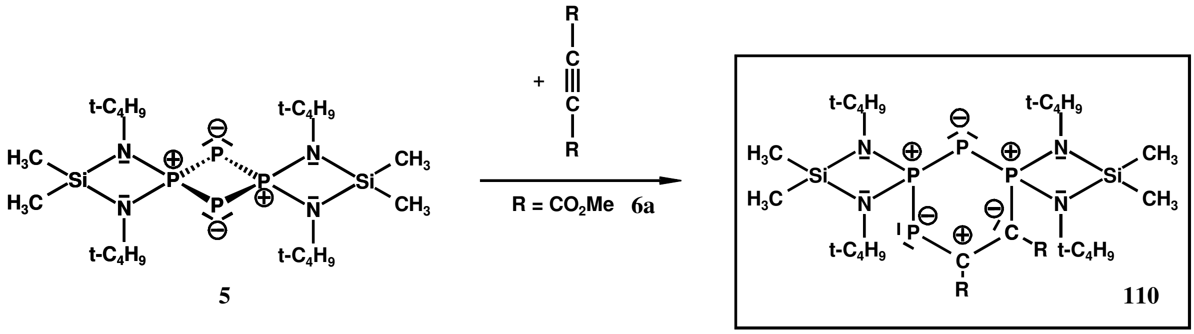
72 ist extrem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Durch Oxidation entsteht das Bis(arsanyl)oxid **94**, von dem ebenfalls eine Kristallstruktur vorliegt. Die As-O-Bindungslängen in **94** betragen 1.808(4) und 1.806(4) Å, der As-O-As-Winkel 126.1(3)°.





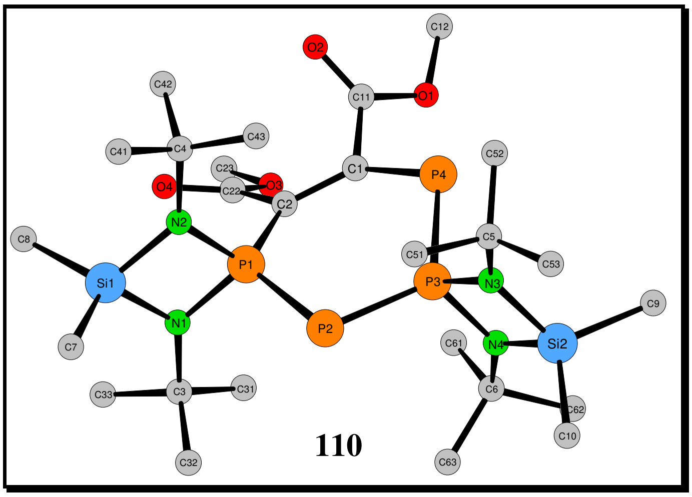
Erste orientierende Untersuchungen belegen die Eignung des Tetraphosphets **5** und des Diarsadiphosphets **52** als Bausteine für die Synthese neuartiger Heterocyclen.

5 setzt sich mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6a**) in glatter Reaktion zu dem Tetraphosphinin **110** um.



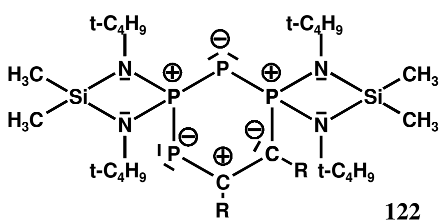
5 **110**

Die ermittelten Strukturparameter für **110** (Torsion des Sechsringes, P-P-Bindungslängen zwischen 2.1182(8) und 2.1335(8) Å, P-C-Abstände von 1.799(2) und 1.741(2) Å sowie die C-C-Bindungslänge von 1.402(3) Å) und die ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten weisen auf einen ylidischen Charakter der Bindungen innerhalb des zentralen Sechsringes hin.



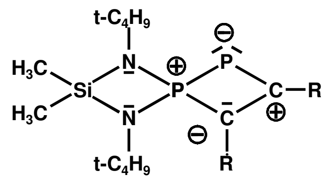
110

Erst unter drastischeren Reaktionsbedingungen (mehrere Tage bei 150°C im geschlossenen Rohr) und wesentlich unselektiver verläuft dagegen die Umsetzung von **5** mit Diphenylacetylen (**6b**). Neben einem weiteren Tetraphosphinin-Derivat **122** lässt sich hierbei ^{31}P-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch das 1λ^5,2λ^3-Diphosphet **123** nachweisen. Dieses resultiert formal aus der 2+2-Cycloaddition des Phosphidophosphorans $Me_2Si(N^tBu)_2P{\equiv}P$ (**29**) an das Alkin **6b**.



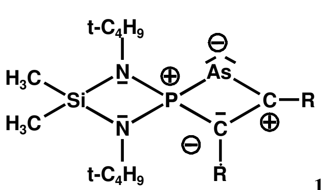
122

R = Ph



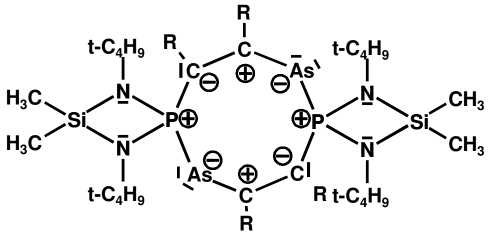
123

Bei der Reaktion des Diarsadiphosphets **52** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **6a** weisen die experimentellen Befunde auf die Bildung des $2\lambda^3,1\lambda^5$-Arsaphosphets **124** hin. Darüberhinaus findet man Hinweise für die achtgliedrigen Acht-π-Elektronen-P/As-Heterocyclen **125** und **126**, die formal aus der Insertion von 2 Äquivalenten **6a** in die P/As-Bindungen des Diarsadiphosphets **52** resultieren.

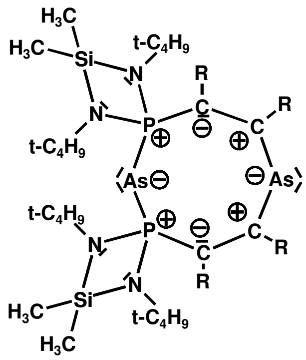


124

R = CO_2CH_3



125



126

6. Literaturverzeichnis

[1] a) R.Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436;
b) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191;
c) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1988**, *27*, 1484.

[2] a) G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 240;
b) L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2618.

[3] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089;
b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6969;
c) R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494-6498;
d) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 568-577.

[4] R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402.

[5] a) J. Svara, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1258-1263;
b) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur* **1986**, *29*, 23-29.

[6] a) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 1903-1906;
b) R. Ambrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785-10786.

[7] H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2242.

[8] a) V. Petry, *Dissertation Universität Kaiserslautern* **1996**;
b) W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1512;
c) E. Gerwalin, *Diplomarbeit Universität Kaiserslautern* **1996**;
d) S. Konietzny, persönliche Mitteilung.

[9] a) E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge, A. Müller, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 202;
b) E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 181;
c) E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass, P. G. Jones, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 383;
d) E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, *Chemiker-Zeitung* **1987**, *111*, 309.

[10] G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2485.

[11] U. Heim, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher, M. Sanchez, R. Réau, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 68.

[12] a) E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1213;

b) E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1002.

[13] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. A. Malik, *Chem. Commun.* **1996**, 631.

[14] R. K. Mishra, B. K. Mishra, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 151, 44-46.

[15] J. Liebig, *Ann. Chem.* **1834**, *11*, 139.

[16] a) G. Märkl, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 220;

b) G. Märkl, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Vol. E1, Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 72;

c) G. Märkl, *Chemie in unserer Zeit* **1982**, *16*, 139;

d) G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur* **1977**, *3*, 77;

e) G. Märkl, *Angew. Chem.* **1965**, *24*, 1109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 1023.

[17] a) G. Märkl, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Vol. E1, Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 783;

b) G. Märkl, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 153;

c) A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *24*, 7861.

[18] a) G. Märkl, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 252;

b) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, H. Hamana, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715.

[19] a) M. A. Shaw, J. C. Tebby, R. S. Ward, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 504;

b) M. Davies, A. N. Hughes, S. W. S. Jafry, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3625.

[20] a) D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmitt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 198;

b) G. Jochem, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 773.

[21] a) G. Märkl, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1121;

b) E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, *Chemiker-Zeitung* **1987**, *111*, 309;

c) E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass, P. G. Jones, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 383;

d) E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, *Z. Anorg, Allg. Chem.* **1990**, *588*, 181;

e) E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge, A. Müller, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 202;

f) E. Fluck, K. Bieger, G. Heckmann, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 73;

g) E. Fluck, K. Bieger, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 483;

h) E. Fluck, G. Heckmann, E. Gorbunowa, M. Westerhausen, F. Weller, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 223;

i) S. Plank, G. Heckmann, W. Schwarz, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1712.

[22] a) P. Binger, S. Leininger, J. Stanneck, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227;

b) R. Gleiter, H. Lange, P. Binger, J. Stannek, C. Krüger, J. Bruckmann, U. Zenneck, S. Kummer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1619-1621;

c) F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1233;

d) P. Binger, S. Stutzmann, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 83-86;

e) P. Binger, S. Stutzmann, J. Bruckmann, C. Krüger, J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2071-2074.

[23] a) E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1002;

b) E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1213.

[24] E. Fluck , G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Perk. Trans.* **1990**, 1223.

[25] S. F. Gamper, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 601.

[26] a) H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 557.

b) H. H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 151.

[27] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wollmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351.

[28] A. J. Ashe, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *105*, 125.

[29] T. Hoffmann, *Diplomarbeit Universität Kaiserslautern* **1997**.

[30] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285-296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275.

[31] U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 523.

[32] a) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324-325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 315.

b) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 54-66;

c) H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1617-1621.

[33] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 10, 6463;

b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621;

c) G. Gilette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1429;

d) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354;

e) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959;

f) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1167;

g) P. Dyer, A. Baceiredo, G. Betrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 46.

[34] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520-539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492.

[35] a) G. Fritz, M. Jarmer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 47-60;

b) G. Fritz, K. Stoll, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 41-46;

c) G. Fritz, J. Härer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 185-200;

d) G. Fritz, J. Härer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *500*, 14-22;

e) G. Fritz, T. Vaahs, M. Jarmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *589*, 12-22;

f) G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 34-49;

g) G. Fritz, M. Jarmer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 37-40.

[36] a) M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, M. Dargatz, H. D. Schädler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1047;

b) M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, U. Grünhagen, M. Dargatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 203-210;

c) M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, M. Dargatz, H. D. Schädler, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 177-188.

[37] M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K. F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 299-305.

[38] W. S. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1789.

[39] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2582-2593.

[40] a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 970-983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 937;

b) H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 240.

[41] a)G. Fritz, K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *544*, 127-136;

b) G. Fritz, E. Matern, H. Krautscheid, R. Ahlrichs, J. W. Olkowska, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1604-1607;

c) A. H. Cowley, S. M. Dennis, S. Kamepalli, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 75-77.

[42] M. Scheer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 57-61.

[43] a) H. H. Karsch, U. Schubert, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 518-519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**;

b) H. Schmidbaur, A. Stützer, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1095-1100.

[44] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, J.-M. Bassett, S. O. Grim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1645-1650.

[45] a) J. Bruckmann, C. Krüger, Acta Cryst. **1995**, *C51*, 1152;
b) J. Bruckmann, C. Krüger, Acta Cryst. **1995**, *C51*, 1155.

[46] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 89-102.

[47] a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 226;
b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 63;
c) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 545.

[48] a) E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989-6990;
b) F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 389-397;
c) F. Mercier, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 863-864;
d) F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2859-2861;
e) C. Hugel-Le Goff, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 325-333;
f) F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 955-963.

[49] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3,* Thieme, Stuttgart, **1993**, S. 158.

[50] U. Hein, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher, M. Sanchez, R. Réau, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 68.

[51] G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2458.

[52] E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 65-72.

[53] F. Rosche, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 942-950.

[54] a) G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wesseley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 113;
b) O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 317-322.

[55] Ch. Elchenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie, 3. Auflage*, Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 13.

[56] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Walter de Gruyter, Berlin **1975**, S. 579ff.

[57] A. M. Arif, R. A. Jones, K. B. Kidd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1440.

[58] G. Becker, M. Schmidt, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 101-108.

[59] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 952-958.

[60] A. J. Ashe, W. M. Butler, T. R. Diephouse, *Organometallics* **1983**, *2*, 1005-1008.

[61] X. W. Li, J. Lorberth, K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 229-233.

[62] G. Becker, G. Gutekunst, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 90-101.

[63] C. Ni, Z. Zhang, Z. Xie, C. Qian, Y. Huang, *Jiegou Huaxue* **1986**, 5(3), 181.

[64] H. Chen, M. M. Olmstead, D. C. Pestana, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1783-1787.

[65] A. L. Rheingold, D. L. Staley, M. E. Fountain, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 123-135.

[66] J. Donohue, The Structures of the Elements, *Wiley Interscience*, New York **1974**.

[67] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699.

[68] W. R. Cullen, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2983.

[69] Tables of Interatomic Distances, *Chem. Soc. Special Publ.* **1958**, No. 11.

[70] a) J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 527;
b) O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wollmershäuser, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2078;
c) M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73.

[71] a) M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7-22;
b) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1.

[72] H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, ed. by W. A. Herrmann, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58.

[73] G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs, *Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 3*, ed. by W. A. Herrmann, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 193.

[74] a) D. F. Shriver, M. A. Drezdzon, *The manipulation of air-sensitiv compounds,* 2. Ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**;
b) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3112;
c) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 143.

[75] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1347-1349.

[76] M. Driess, R. Janoscheck, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 449-451;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1992**, *31*, 460-462.

Dank

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, namentlich:

Herrn Dr. G. J. Reiß für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen,
Frau Dipl.-Chem. V. Reiland für die Messung einer Kristallstruktur,
Frau Dr. G. Hornung für die Aufnahme der Massenspektren,
Frau T. Schaible und Frau B. Dusch für die Anfertigung der Elementaranalysen,
der Forschungspraktikantin A. Baumgart für ihre Mitarbeit,
sowie dem Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen" für die finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Thomas Hoffmann
Geburtsdatum:	19.11.1970
Geburtsort:	Grünstadt
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Schulausbildung

1977-1981:	Grundschule Sippersfeld
1981-1986:	Albert-Schweitzer-Hauptschule Winnweiler
1986:	Hauptschulabschluss
1986-1987:	Hauptschule Rockenhausen (freiwilliges 10. Schuljahr)
1987:	Mittlere Reife
1987-1990:	Nordpfalzgymnasium Kirchheimbolanden
1990:	Allgemeine Hochschulreife

Studium

seit 1.10.1990:	Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern
07.12.1992:	Vordiplom
03.01.1997:	Diplom
seit 03.01.1997:	Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Frank
9. März 2000:	Tag der wissenschaftlichen Aussprache