



Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Organophosphorchalkogenide
Erste Phosphor-Chalkogen-Kationen
neue Heterocyclen und Selenophosphonate

vorgelegt von

OLIVER SCHÖN

aus Berlin

Januar 2007

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. KONSTANTIN KARAGHIOSOFF betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den

(Unterschrift)

Dissertation eingereicht am: 19.01.2007

1. Berichterstatter: Prof. Dr. KONSTANTIN KARAGHIOSOFF

2. Berichterstatter: Prof. Dr. THOMAS M. KLAPÖTKE

Mündliche Prüfung am: 05.02.2007

MEINEN ELTERN UND SANDRA GEWIDMET

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis Januar 2007 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von:

Prof. Dr. KONSTANTIN KARAGHIOSOFF

angefertigt.

DANKSAGUNG

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. KONSTANTIN KARAGHIOSOFF, bin ich in vielerlei Hinsicht zu besonderem Dank verpflichtet. Mit steter Diskussionsbereitschaft, innovativen Ideen, vielfältiger Unterstützung und unermüdlichem Einsatz hat er entscheidend zum Erfolg meiner Promotion beigetragen. Nicht zu vergessen sind auch seine Bemühungen, den NMR-Geräten und dem Diffraktometer selbst zu außergewöhnlichen Zeiten wertvolle Ergebnisse zu entlocken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch besonders bei Prof. Dr. THOMAS M. KLAPÖTKE bedanken, ohne dessen tatkräftige und großzügige Unterstützung die Anfertigung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ich bedanke mich für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die Übernahme der Zweitberichterstattung meiner Dissertation.

Ohne viele Helfer wäre die Anfertigung meiner Dissertation nicht möglich gewesen. Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die schöne Zeit und die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl KLAPÖTKE bedanken. Besonders erwähnen möchte ich hierbei meine Laborkollegen Dr. TONI HAMMERL und GUNNAR SPIESS – der guten Seele unseres Labors – die mir gerade in der ersten Zeit mit wertvollen und wichtigen Tipps das präparative Leben etwas erleichterten. Der Laborverstärkung unseres kleinen Arbeitskreises, CHRISSI ROTTER, KARIN LUX danke ich für die gute Stimmung und die moralische Unterstützung während der schwierigen letzten Phase der Arbeit. Bei Dr. habil. MARGARET-JANE CRAWFORD möchte ich mich für gute Zusammenarbeit, einige gute präparative Ideen und ihre Hilfe mit der englischen Sprache bedanken. Der Sekretärin unseres Arbeitskreises, Frau IRENE SCHECKENBACH, erwies sich als unentbehrliche Führerin durch den Dschungel der universitären Bürokratie. Der »Kaffeerunde« wünsche ich allzeit genug Kaffee, Milch und Zucker, wobei der letztere nicht so schnell ausgehen sollte.

Nicht fehlen darf auf dieser Seite natürlich der Dank an meine fähigen F-Praktikanten FABIAN PILLER, MARTIN BREUGST, CHRISTIANE ROTTER, KARIN LUX, MATTHIAS SCHADE, HELENE GIGELMEIER, DARIA TABATABAI und ARTUR NENOW, an meine sehr engagierten und motivierten beiden Bachelor-Studentinnen BRIGITTE KÖHLER und ISABELLA KALISCH sowie an den »Lehrämter« FLORIAN ROBENS mit seiner Zulassungsarbeit. Sie alle haben jeweils ein wertvolles Teilstück zu dieser gesamten Arbeit beigetragen.

Bei der analytischen Abteilung im Hause möchte ich mich für die vielen Messungen, welche im Rahmen dieser Dissertation von ihnen durchgeführt wurden, ebenfalls ganz herzlich bedanken. Besonders erwähnt sei an dieser Stelle PETER MAYER, der mir bei zahllosen Routine-NMR-Proben, der EDV-Hardware und mit immerwährender Hilfsbereitschaft zur Seite stand. Für die Kristallstrukturanalysen möchte ich mich bei Dr. PETER MAYER für die Messung zahlreicher Datensätze und bei Dr. OLIVER ÖCKLER für die Hilfe bei einigen kristallographischen Problemen bedanken. An dieser Stelle sei auch Prof. Dr. ROLAND BÖSE von der Universität Essen für die Tieftemperatur-Einkristallstrukturuntersuchungen an F_3CPCl_2 und $F_3CP(NEt_2)_2$ gedankt. Dr. GERD FISCHER und DAGMAR EWALD versuchten immer wieder, meine Teilchen im Massenspektrometer doch noch »zum fliegen« zu bringen. Bei der Linde AG möchte ich für die freundliche Überlassung einer 2 L F_3CBr -Gasflasche bedanken.

ABSTRACT

This dissertation presents the results of investigations on two topics: firstly, the synthesis and structures of new organophosphorus chalcogen compounds starting from selected dichlorophosphanes RCl_2 via condensation with sodium chalcogenides Na_2Ch_x ($x = 1, 2$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), and secondly, the first investigations on the synthesis and structures of cationic phosphorus chalcogen compounds.

As educts, dichlorophosphanes with organic substituents showing special steric, electronic or mobile properties of the organic substituents were applied. It was possible to optimise or develop new synthesis for nine dichlorophosphanes which showed in some cases very different properties. For the first time, aroxy- and alkoxydichlorophosphanes as well as trifluoromethyldichlorophosphane were structurally investigated using single-crystal X-Ray diffraction.

Using the nine dichlorophosphanes, systematic investigations of the condensation reactions with sodium chalcogenides, and in particular with sodium selenides and -tellurides, were undertaken. Thereby a whole series of new compounds in the quasibinary system RP/Se and RP/Te were identified and characterized. The first crystal structures of triselenatriphosphanes $(\text{RP})_3\text{Se}_3$, a telluratriphosphetane $(\text{AdP})_3\text{Te}$ and of a selenophosphatdiester connected by a Se_4 -bridge could be obtained. A multitude of further new compounds were investigated and characterized using NMR spectroscopy, including the first example of Ditelluradiphosphetane and Tritelluratriphosphanes as well as of a the Ditelluratriphospholane.

With respect to anionic $\text{R}/\text{P}/\text{Ch}$ -compounds, especially the selenophosphonates, new members of many classes of compounds could be structurally investigated for the first time. Several structures of sodium salts of triselenophosphonates and diselenophosphonates with a diselenide bridge were investigated. The first structurally examined triphosphonate and triselenoxodiphosphonate are presented as well as three new sodium salts of diselenophosphatesters.

The second area of research was concerned with a systematic study of the synthesis and structures of organophosphorus chalcogen compounds. Within this largely unknown field the first systematic research was carried out. The direct alkylation of the phosphoruschalcogenides P_4S_3 and P_4Se_3 with alkyl- or arylhalogenides was examined, which resulted in RP_4Ch_x^+ cations ($x = 3, 4, 5$). These cations were identified using heteronuclear NMR spectroscopy and the structures adopted in solution identified. The structure of the AdP_4S_4^+ cation, which is isolobal with $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ was determined for the tetrachloroaluminate salt using X-ray diffraction. Likewise, the first carbon phosphorus selenium cation $\text{P}_3\text{Se}_3\text{CH}_2^+$ was investigated by NMR spectroscopy and single crystal X-Ray diffraction.

The highlight of the work is the synthesis, structure determination using single crystal X-Ray diffraction and complete ^{31}P and ^{77}Se NMR spectroscopic characterisation of the first binary phosphorus chalcogen cation in the salt $[\text{P}_3\text{Se}_4^+][\text{AlCl}_4^-]$. The $[\text{P}_3\text{Se}_4^+]$ cation shows Nortricyclene structure.

Kurze Inhaltsübersicht

Inhaltsverzeichnis	XIII
1 Einführung	30
2 Dichlorphosphane: Synthese und Struktur	35
3 Quasibinäre Heterocyclen	56
4 Unerwartete Phosphor-Chalkogen-Verbindungen	117
5 Natriumphosphonate	150
6 Kondensationsreaktionen	249
7 Phosphor-Chalkogen-Kationen	266
8 Zusammenfassung	312
9 Arbeitstechnik, Analytik und Edukte	322
10 Synthesen von Dichlorphosphanen	330
11 Reaktionen von Dichlorphosphanen	337
12 Kationen	370
13 Anhang	381

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	XIII
Substituentenschlüssel	XXVII
Erläuterungen zu den Kristallstrukturen	XXVIII
1 Einführung	30
1.1 Allgemeine Aufgabenstellung	31
1.2 Heterocyclen $(RP)_nCh_m$ (Ch = S, Se, Te)	31
1.3 Phosphor-Schwefel- und Phosphor-Selen-Kationen	32
1.4 Aufbau der Arbeit	33
2 Dichlorphosphane: Synthese und Struktur	35
2.1 Allgemeines	36
2.2 Einteilung und Auswahl der Dichlorphosphane	36
2.2.1 Alkoxy- und Aroxydichlorphosphane	36
2.2.2 Alkyl- und Aryldichlorphosphane	37
2.2.3 Perfluorierte Organyldichlorphosphane	38
2.2.4 Trityldichlorphosphan	38
2.2.5 Übersicht der NMR-Daten	38
2.3 Sperrige Aroxydichlorphosphane 1a und 1b	39
2.3.1 Synthese	39
2.3.2 Strukturen	39
2.3.2.1 Molekül- und Kristallstruktur von 1a	39
2.3.2.2 Molekül- und Kristallstruktur von 1b	41
2.3.3 Eigenschaften	42
2.4 1-Adamantoldichlorphosphan 1c	43
2.4.1 Synthese	43
2.4.2 Molekül- und Kristallstruktur	43
2.4.3 Eigenschaften	45
2.5 2,4,6-Tri-<i>tert</i>-butylphenyldichlorphosphan 1d	45
2.5.1 Eigenschaften	45
2.6 1-Adamantyldichlorphosphan 1e	45

2.6.1	Synthese	45
2.6.2	Eigenschaften	46
2.7	Triptycenyldichlorphosphan 1f	47
2.7.1	Synthese	47
2.7.2	Eigenschaften	48
2.8	Pentafluorophenyldichlorphosphan 1g	48
2.8.1	Synthese	48
2.8.2	Eigenschaften	48
2.9	Trifluormethyldichlorphosphan 1h	48
2.9.1	Synthese	48
2.9.2	Kristallstrukturen	50
2.9.2.1	Kristallstruktur von $F_3CP(NEt_2)_2$ 37h	50
2.9.2.2	Kristallstruktur von F_3CPCl_2 1h	51
2.10	Triphenylmethyldichlorphosphan 1i	53
2.10.1	Synthese	53
2.10.2	Molekülstruktur	54
2.10.3	Eigenschaften	54
2.11	Trends in den Molekülstrukturen von 1	54
3	Quasibinäre Heterocyclen	56
3.1	Einführung in quasibinäre neutrale Verbindungen	57
3.1.1	Phosphor-Chalkogen-Verbindungen $(RP)_nCh_m$	57
3.1.2	Struktur motive	57
3.1.3	Synthesen	59
3.2	Ziele	59
3.2.1	Substituenteneinfluss	59
3.2.2	Molekül- und Kristallstrukturen	60
3.2.3	P/Te-Heterocyclen $(RP)_nTe_m$	60
3.3	Selenadiphosphirane und Telluradiphosphirane	60
3.3.1	Kenntnisstand	60
3.3.2	Bildung	61
3.3.3	NMR-Spektroskopie	61
3.4	Chalkogena-triphosphetane und -tetraphosholane (Se, Te)	62
3.4.1	Kenntnisstand	62
3.4.2	Bildung	63
3.4.3	NMR-Spektroskopie	63

3.4.4	Kristallstrukturen	65
3.4.4.1	2,3,4-Trisadamantyltelluratriphosphetan 6e	65
3.4.4.2	Tetrakis(adamantyl)cyclotetraphosphan 7e	71
3.5	1,3-Diselena- und 1,3-Ditellura-2,4-diphosphetane	74
3.5.1	Kenntnisstand	74
3.5.2	Bildung	74
3.5.3	NMR-Spektroskopie	75
3.6	1,3-Diselena-2,4-diphosphetan-2-selenide	76
3.6.1	Kenntnisstand	76
3.6.2	Bildung	76
3.6.3	NMR-Spektroskopie	76
3.7	1,3-Dichalkogena-2,4-diphosphetan-2,4-chalkogenide	78
3.7.1	Allgemeines	78
3.7.2	Synthese	78
3.7.3	NMR-Spektren von 15e	79
3.7.4	Massenspektrometrie	81
3.7.5	Molekül- und Kristallstrukturen	81
3.7.5.1	Molekül- und Kristallstruktur von 15e	81
3.7.5.2	Molekül- und Kristallstruktur von 15e · CS ₂	84
3.7.5.3	Molekül- und Kristallstruktur des Tritylperthiophosphonsäureanhydrids 14i	85
3.7.5.4	Vergleich der Molekülstrukturen	87
3.8	1,3-Diselena- und 1,3-Ditellura-2,4,6-triphosholane	88
3.8.1	Allgemeines	88
3.8.2	Entstehung	88
3.8.3	NMR-Spektroskopie	89
3.9	1,2,3,5-Tetraselena-4,6-diphosphinane	92
3.9.1	Entstehung	92
3.9.2	NMR-Spektroskopie	93
3.10	1,3,5-Triselena- und 1,3,5-Tritellura-2,4,6-triphosphinane	94
3.10.1	Allgemeines	94
3.10.2	Synthesen	95
3.10.3	NMR-Spektroskopie	95
3.10.4	Massenspektroskopie	98
3.10.5	Strukturen	99
3.10.5.1	Molekül- und Kristallstruktur von 20i	99
3.10.5.2	Molekül- und Kristallstruktur von 20f	101
3.10.5.3	Vergleich der Molekülstrukturen	103
3.11	1,3,5,7-Tetraselena-2,4,6,8-tetraphosphocane	103

3.11.1	Allgemeines	103
3.11.2	Synthese	104
3.11.3	NMR-Spektroskopie	104
3.11.4	Massenspektrometrie	105
3.11.5	Strukturen	106
3.11.5.1	Molekül- und Kristallstruktur von 22i	106
3.11.5.2	Molekül- und Kristallstruktur von 22i · 1½ Toluol	109
3.11.5.3	Molekül- und Kristallstruktur von 22g	111
3.11.5.4	Struktureller Vergleich	116

4 Unerwartete Phosphor-Chalkogen-Verbindungen 117

4.1 Kurze Einführung zu diesem Kapitel 117

4.2 Triselenatetraphosphabicyclo[2.2.1]heptane 118

4.2.1	Allgemeines	118
4.2.2	Bildung	118
4.2.3	NMR-Spektroskopie	119
4.2.3.1	Norbornansysteme	119
4.2.3.2	Tritylselenide	120
4.2.4	Molekül- und Kristallstruktur von Trt_2Se_3	122

4.3 Erster Tetraselanbisselenophosphorsäurediester 124

4.3.1	Allgemeines	124
4.3.2	Synthese	124
4.3.3	NMR-Spektroskopie	125
4.3.4	Molekül- und Kristallstruktur von 26a	125

4.4 Phosphanselenide mit P–H-Bindungen 128

4.4.1	Allgemeines	128
4.4.2	Bildung	128
4.4.3	NMR-Spektren	129
4.4.4	Molekül- und Kristallstruktur von 27a	132

4.5 Trialkoxyphosphan(selenide) 134

4.5.1	Allgemeines	134
4.5.2	Bildung und NMR-Spektren	134
4.5.3	Molekül- und Kristallstruktur von 31c	134

4.6 Phosphinsäuren und Phosphonsäuremonoester 137

4.6.1	Allgemeines	137
4.6.2	Bildung und NMR-Spektren	137
4.6.3	Strukturen	138
4.6.3.1	Phosphonsäure-(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)ester 32a	138

4.6.3.2	Phosphonsäure-(4-Methyl-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenyl)ester 32b	140
4.6.3.3	(<i>R</i>)-Pentafluorphenylphosphinsäure 32g	143
4.6.3.4	Tritylphosphinsäure 32i · ½ AcOH	145
4.6.3.5	Tritylphosphonigsäure 32i	147
4.6.3.6	Vergleich der Kristallstrukturen	148

5 Natriumphosphonate 150

5.1 Phosphonat-Anionen (RP)_nCh_m²⁻ (Ch = O, S, Se) 151

5.2 Zielsetzung 152

5.3 Trichalkogenophosphonate 152

5.3.1	Allgemeines	152
5.3.2	Bildung	152
5.3.3	NMR-Spektroskopie	153
5.3.4	Massenspektrometrie	154
5.3.5	Molekül- und Kristallstrukturen	154
5.3.5.1	Natriumtrityltriselenophosphonat 41i	154
5.3.5.2	Triptycenyiltriselenophosphonat 41f	158
5.3.5.3	Natriumadamantyltriselenophosphonat 41e	163
5.3.5.4	Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat 41h · 2 THF	168
5.3.5.5	Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat 41h · 4 THF	171
5.3.5.6	Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat 41h · MeCN · 3 H ₂ O	174
5.3.5.7	Natriumtrifluormethyltrithiophosphonat 39h · 2 H ₂ O	178
	Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat 41h · 2 H ₂ O	178
5.3.5.8	Natriumtrifluormethylphosphonat 38h · 5 H ₂ O	185
5.3.5.9	Adamantylphosphonsäure 38e	189
5.3.5.10	Pentafluorphenylphosphonsäure 38g	191
5.3.5.11	Strukturvergleich	193

5.4 Monoorganylselenophosphinate 195

5.4.1	Allgemeines	195
5.4.2	Bildung	195
5.4.3	NMR-Spektroskopie	195

5.5 Diselenophosphatester 196

5.5.1	Allgemeines	196
5.5.2	Synthese	196
5.5.3	NMR-Spektroskopie	196
5.5.4	Kristallstrukturen	197
5.5.4.1	Molekül- und Kristallstruktur von 44a · 3 THF	197
5.5.4.2	Molekül- und Kristallstruktur von 44b · 3 THF	199

4.5.4.3	Molekül- und Kristallstruktur von 44c · 2 THF	200
5.5.4.4	Vergleich der Kristallstrukturen der Natriumdiselenophosphatester 44	203
5.6 Selenohypodiphosfonate		204
5.6.1	Allgemeines	204
5.6.2	Bildung	204
5.7 Seleno- und Thiodiphosfonate		207
5.7.1	Allgemeines	207
5.7.2	Bildung	207
5.7.3	NMR-Spektroskopie	208
5.7.4	Strukturen	210
5.7.4.1	Natriumadamantyltetrathiodiphosphonat 51e · 2 MeCN · H ₂ O	210
5.7.4.2	Natriumadamantyltriselenodiphosphonat 50e · 3 THF	213
5.8 Diphosphonatanionen mit Diselenid- und Disulfidbrücken		217
5.8.1	Allgemeines	217
5.8.2	Bildung	217
5.8.3	NMR-Spektroskopie	218
5.8.4	Strukturen	219
5.8.4.1	Kristallstrukturen von 56e (· 3 MeCN · THF) (· 2 MeCN) und 55e (· 2 MeCN)	219
5.8.4.2	Kristallstruktur von 55e · 2 H ₂ O	228
5.8.4.3	Kristallstruktur von 55e · 2 THF	231
5.8.4.4	Kristallstruktur von 54f · 5 MeCN · 4 H ₂ O	235
5.8.4.5	Vergleich der Kristallstrukturen	240
5.9 Erstes Diphosphonat mit Triselenidbrücke		241
5.9.1	Entstehung	241
5.9.2	Kristallstruktur von 57i	241
5.10 Erstes Triphosphonatanion mit dreiwertigem Phosphor		243
5.10.1	Bildung	243
5.10.2	Kristallstruktur von 58i	244
6 Kondensationsreaktionen		249
6.1 Einleitung		250
6.1.1	Grundsätzliches zu Umsetzungen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂ und (TMS) ₂ Se	250
6.1.2	Grundsätzliches zu Umsetzungen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂ und (TMS) ₂ Te	251
6.2 Reaktionen von 1a und 1b		251
6.2.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂ und (TMS) ₂ Se	251
6.2.2	Verbindung d1	252
6.2.3	Stöchiometriebetrachtungen	253

6.2.4	Molekül- und Kristallstruktur von 1Na · MeCN	253
6.2.5	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂ und (TMS) ₂ Te	256
6.2.6	Fazit	257
6.3 Reaktionen von 1c		257
6.3.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂ und (TMS) ₂ Se	257
6.4 Reaktionen von 1d		258
6.4.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂	258
6.4.2	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te und Na ₂ Te ₂	259
6.4.3	Fazit	259
6.5 Reaktionen von 1e		259
6.5.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂ und (TMS) ₂ Se	259
6.5.2	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂ und (TMS) ₂ Te	260
6.5.3	Fazit	260
6.6 Reaktionen von 1f		261
6.7 Reaktionen von 1g		261
6.7.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂ und (TMS) ₂ Se	261
6.7.2	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂	262
6.8 Reaktionen 1h		262
6.8.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Se, Na ₂ Se ₂ und (TMS) ₂ Se	262
6.8.2	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂ und (TMS) ₂ Te	263
6.8.3	Fazit	264
6.9 Reaktionen von 1i		264
6.9.1	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂ und (TMS) ₂ Te	264
6.9.2	Kondensationsreaktionen mit Na ₂ Te, Na ₂ Te ₂ und (TMS) ₂ Te	265
7 Phosphor-Chalkogen Kationen		266
7.1 Homonukleare Nichtmetall-Kationen		267
7.2 Binäre Pentel-Chalkogen-Kationen		268
7.2.1	Arsen/Chalkogen	268
7.2.2	Phosphor/Selen	269
7.2.3	Phosphor/Schwefel	269
7.2.4	Ein einfacher Versuch mit Folgen	270
7.3 Strategien und Taktik		270
7.3.1	Konzept und Strategie	270
7.3.2	Zielsetzung und Taktik	272

7.4 Bekannte Phosphorsulfide und -selenide	272
7.4.1 Phosphorsulfide	272
7.4.2 Phosphorselenide	275
7.4.3 Telluride	275
7.5 Kationische Heteronortricyclen-Käfige $RP_4Ch_3^+$	276
7.5.1 Apikale <i>P</i> -Alkylierung	276
7.5.1.1 Entstehung	276
7.5.1.2 NMR-Spektroskopie	276
7.5.2 Basale <i>P</i> -Alkylierung	277
7.5.2.1 Entstehung	277
7.5.2.2 NMR-Spektroskopie	277
7.5.3.1 Entstehung	279
7.5.3.2 NMR-Spektroskopie	279
7.6 Kationische Käfigverbindungen $RP_4Ch_4^+$	280
7.6.1 Entstehung	280
7.6.2 NMR-Spektroskopie	281
7.6.3 Molekül- und Kristallstruktur von 66e	284
7.7 Käfigverbindungen $RP_4S_5^+$	286
7.7.1 Entstehung	286
7.7.2 NMR-Spektroskopie	286
7.8 Erste <i>P,Ch,C</i>-Kationen mit Nortricyclenstruktur	287
7.8.1 Entstehung	287
7.8.2 NMR-Spektroskopie	287
7.8.3 Molekül- und Kristallstruktur von 70	290
7.9 Die Kationen $P_4S_3CMe_2Cl^+$ und $P_4Se_3CMe_2Cl^+$	293
7.9.1 Entstehung	293
7.9.2 NMR-Spektroskopie	293
7.10 Das erste binäre <i>P/Se</i>-Kation: $P_3Se_4^+$	295
7.10.1 Entstehung	295
7.10.2 NMR-Spektroskopie	296
7.10.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[P_3Se_4^+][AlCl_4^-]$ / $[P_3Se_4^+][AlBr_4^-]$	298
7.11 Kristallstrukturen von Chlorphosphoniumsalzen	304
7.11.1 $[(4-MeOC_6H_4)_2PCl_2]_2 [Sn_2Cl_{10}]$ 73u	304
7.11.2 $[(MesCH_2)_2PCl_2][AlCl_4]$ 73w	306
7.11.3 $[Ad_2PCl_2][AlCl_4]$ 73e	308
7.11.4 $[AdPCl_3][AlCl_4]$ 74e	310

8. Zusammenfassung	312
8.1 Dichlorphosphane $\text{R}\text{P}\text{Cl}_2$ mit »noninnocent« Substituenten R	313
8.2 Phosphor-Selen-Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Se}_m$	313
8.3 Phosphor-Tellur-Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Te}_m$	315
8.4 Unerwartete Nebenprodukte – die Folge von Mobilität	317
8.5 Natrium Selenophosphonate	317
8.6 Kationische Phosphor-Chalkogen-Polycyclen	320
9 Analytik, Arbeitstechnik und Edukte	322
9.1 Analytik	323
9.1.1 NMR-Spektroskopie	323
9.1.1.1 Geräte	323
9.1.1.1 Standards und Messfrequenzen	323
9.1.1.2 Locksignal	323
9.1.1.3 Temperatur	323
9.1.1.4 Satellitenmuster	323
9.1.1.5 Integralausbeuten	324
9.1.2 Massenspektrometrie	324
9.1.3 Schwingungsspektroskopie	325
9.1.3.1 Infrarotspektroskopie	325
9.1.3.2 Ramanspektroskopie	325
9.1.4 Röntgenanalytik an Einkristallen	325
9.1.5 Schmelzpunkte	325
9.1.6 Elementaranalyse	325
9.2 Arbeitstechnik	326
9.2.1 Allgemeine Schlenktechnik	326
9.2.2 Zentrifuge	326
9.2.3 Abfüllen der NMR-Proben	326
9.3 Chemikalien	327
9.3.1 Absolute Lösemittel	327
9.3.2 Phosphorchalkogenide	327
9.3.2.1 Reinigung von P_4S_3	327
9.3.2.2 Darstellung von P_4Se_3	328
9.3.3 Lewis Säuren	328
9.3.4 Trisdiethylaminophosphan	328

9.3.5	Literaturverbindungen	328
9.3.6	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von RPOCl_2 mit M_2Ch_m	329
10 Synthesen von Dichlorphosphanen		330
10.1	2,4,6-Tri-<i>tert</i>-butylphenoxydichlorphopshan 1a	331
10.2	2,6-Di-<i>tert</i>-butyl-4-methylphenoxydichlorphopshan 1b	331
10.3	1-Adamantoxydichlorphosphan 1c	332
10.4	Supermesityldichlorphosphan 1d	332
10.5	1-Adamantydichlorphosphan 1e	332
10.5.1	1-Adamantyltrichlorphosphoniumtetrachloroaluminat 74e	332
10.5.2	1-Adamantylidichlorphosphan 1e	333
10.6	9-Triptycenyldichlorphosphan 1f	333
10.7	Pentafluorphenyldichlorphosphan 1g	333
10.8	Trifluormethyldichlorphosphan 1h	333
10.8.1	Bisdiethylaminotrifluormethylphosphan 37h	333
10.8.2	Trifluormethyldichlorphosphan 1h	334
10.9	Triphenylmethyldichlorphosphan 1i	335
10.10.1	Triphenylmethylphosphonigsäure 32i	335
10.10.2	Triphenylmethyldichlorphosphan 1i	335
10.11	Mesityldichlorphosphan 1j	336
10.12	Synthese von <i>p</i>-Methoxyphenyldichlorphosphan 1u	336
11 Reaktionen von Dichlorphosphanen		337
11.1	Reaktionen Anionisch beweglicher Dichlorphosphate	338
11.1.1	Reaktionen von 1a	338
11.1.1.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	338
11.1.1.2	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	338
11.1.1.3	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:1)	338
11.1.1.4	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	338
11.1.1.5	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	339
11.1.1.6	Umsetzung mit Na_2Se_2 (2:3)	339
11.1.1.7	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)	339
11.1.1.8	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)	340
11.1.1.9	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (3:2:2)	340

11.1.1.10	Umsetzung mit grauem Selen	340
11.1.1.11	Umsetzung mit Na_2Te (1:1)	340
11.1.1.12	Umsetzung mit Na_2Te_2 (1:1)	340
11.1.1.13	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Te}$ (1:1)	341
11.1.1.14	Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 (1:1:1)	341
11.1.1.15	Umsetzung von 44a mit Se_2Cl_2	341
11.1.2	Reaktionen von 1b	341
11.1.2.1	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	341
11.1.2.2	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	341
11.1.2.3	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	342
11.1.3	Reaktionen von 1c	342
11.1.3.1	Umsetzung mit 1-Adamantol und Na_2Se (1:1:2)	342
11.1.3.2	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	342
11.1.3.3	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	342
11.1.3.4	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	343
11.1.3.5	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	343
11.2	Reaktionen neutraler Dichlorphosphane	343
11.2.1	Reaktionen von 1-Adamantylchlorphosphan 1e	343
11.2.1.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	343
11.2.1.2	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	344
11.2.1.3	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:1)	344
11.2.1.4	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	344
11.2.1.5	Umsetzung mit Na_2Se und Mg (1:1:1)	345
11.2.1.6	Umsetzung mit Na_2Se_2 (2:3)	345
11.2.1.7	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	345
11.2.1.8	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)	346
11.2.1.9	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)	346
11.2.1.10	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (3:2:2)	346
11.2.1.11	Umsetzung mit Na_2S (1:1)	347
11.2.1.12	Umsetzung mit Na_2S_2 (2:3)	347
11.2.1.13	Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (1:1:1)	347
11.2.1.14	Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (2:1:1)	348
11.2.1.15	Umsetzung von AdPCL_2 mit Na_2S und Na_2S_2 (2:2:1)	348
11.2.1.16	Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (2:1:2)	349
11.2.1.17	Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (3:2:2)	349
11.2.1.18	Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 (1:1:1)	350
11.2.1.19	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Te}$ (1:1)	350
11.2.1.20	Hydrolyse von AdPCL_2	350
11.2.1.21	Oxidative Umsetzung von AdPCL_2 mit H_2O_2	350
11.2.2	Reaktionen von Triptycenyldichlorphosphan 1f	351
11.2.2.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	351

11.2.2.2	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	351
11.2.2.3	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	351
11.2.2.4	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)	352
11.2.2.5	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)	352
11.2.2.6	Umsetzung mit Na_2Se_2 (2:3)	352
11.2.3	Reaktionen von Supermesityldichlorphosphan 1d	352
11.2.3.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	352
11.2.3.2	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	353
11.2.3.3	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:1)	353
11.2.3.4	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	353
11.2.3.5	Umsetzung mit Na_2Te (1:1)	353
11.2.3.6	Umsetzung mit Na_2Te_2 (1:1)	353
11.3	Reaktionen perfluorierter Dichlorphosphane	354
11.3.1	Reaktionen von Pentafluorphenyldichlorphosphan 1g	354
11.3.1.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	354
11.3.1.2	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	354
11.3.1.3	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	354
11.3.1.4	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	354
11.3.1.5	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	355
11.3.1.6	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:1)	355
11.3.1.7	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	355
11.3.1.8	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)	355
11.3.1.9	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)	355
11.3.1.10	Umsetzung mit Na_2Se_2 (2:3)	356
11.3.1.11	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (3:2:2)	356
11.3.1.12	Umsetzung mit Na_2Se (1:2)	356
11.3.1.13	Umsetzung mit Na_2Te (1:1)	356
11.3.1.14	Umsetzung mit Na_2Te_2 (1:1)	356
11.3.1.15	Umsetzung mit H_2O und H_2O_2	357
11.3.2	Reaktionen mit Trifluormethyldichlorphosphan 1h	357
11.3.2.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	357
11.3.2.2	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	357
11.3.2.3	Umsetzung von Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:3)	357
11.3.2.4	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	358
11.3.2.5	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)	358
11.3.2.6	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)	358
11.3.2.7	Umsetzung mit Na_2Se_2 im Verhältnis (2:3)	358
11.3.2.8	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (3:2:2)	358
11.3.2.9	Umsetzung mit Na_2Se (1:2)	359
11.3.2.10	Umsetzung mit Na_2Se und Hg (2:1:1)	359
11.3.2.11	Umsetzung mit Na_2Se und NaF (1:1:1)	359

11.3.2.12	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	359
11.3.2.13	Umsetzung mit Na_2S (1:1.5)	359
11.3.2.14	Umsetzung mit Na_2Te (1:1)	360
11.3.2.15	Umsetzung mit Na_2Te_2 (1:1)	360
11.3.2.16	Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 (1:1:1)	360
11.3.2.17	Umsetzung mit $\text{Te}(\text{TMS})_2$ (1:1)	360
11.4	Reaktionen von Trityldichlorphosphan 1i	361
11.4.1	Umsetzung von TrtPCl_2 mit reduzierenden Reagenzien	361
11.4.1.1	Umsetzung ^{213,214} mit Phosphanen und AlCl_3	361
11.4.1.2	Umsetzung mit P_4S_3 und AlCl_3	362
11.4.2	Umsetzung mit Sulfiden	362
11.4.2.1	Umsetzung mit Na_2S (1:1)	362
11.4.2.2	Umsetzung mit Na_2S_2 (1:1)	363
11.4.2.3	Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (1:1:1)	363
11.4.2.4	Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (2:2:1)	364
11.4.3	Umsetzung mit Seleniden	364
11.4.3.1	Umsetzung mit Na_2Se (1:1)	364
11.4.3.2	Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)	365
11.4.3.3	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:1)	365
11.4.3.4	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)	366
11.4.3.5	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)	366
11.4.3.6	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)	366
11.4.3.7	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)	366
11.4.3.8	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (6:3:4)	367
11.4.3.9	Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (3:2:2)	367
11.4.3.10	Umsetzung mit Na_2Se_2 (2:3)	367
11.4.3.11	Umsetzung mit Na_2Se und Se (2:3:1)	368
11.4.4	Umsetzung mit Telluriden	368
11.4.4.1	Umsetzung mit Na_2Te bei -40°C	368
11.4.4.2	Umsetzung Na_2Te bei 0°C	368
11.4.4.3	Umsetzung mit Na_2Te_2 bei 0°C	368
11.4.4.4	Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 bei 0°C	369
11.4.4.5	Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Te}$ bei -78°C	369

12 Kationen

370

12.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

371

12.2 Umsetzungen von P_4S_3

372

12.2.1 Alkylierungen mit CR_2X_2

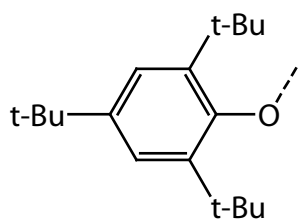
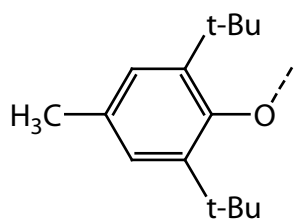
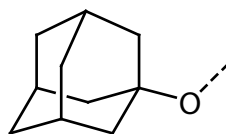
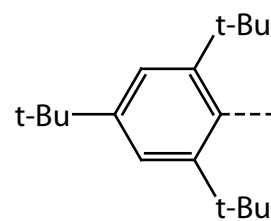
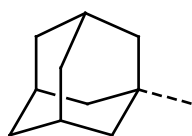
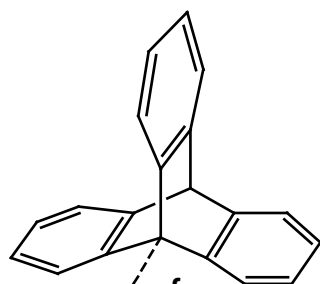
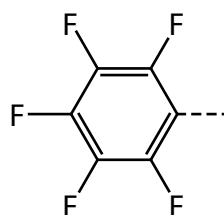
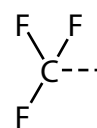
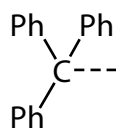
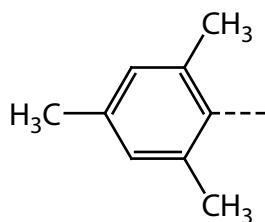
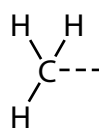
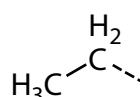
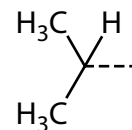
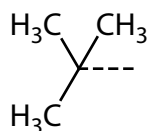
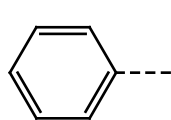
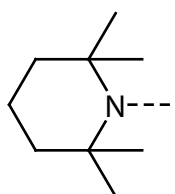
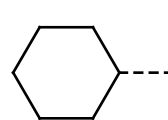
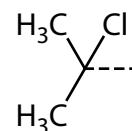
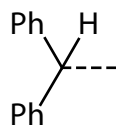
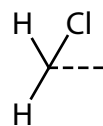
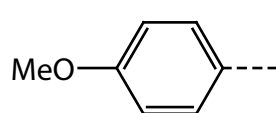
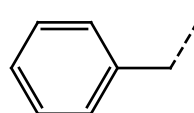
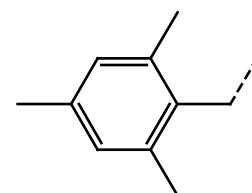
372

12.2.2 Alkylierungen mit R-X und $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$

373

12.2.3	Umsetzungen mit MesPCl ₂ 1j	376
12.3	Umsetzungen von P₄Se₃	377
12.3.1	Alkylierungen mit CR ₂ X ₂	377
12.3.2	Alkylierungen mit R-X und AlCl ₃ /GaCl ₃	378
12.3.3	Umsetzungen mit MesPCl ₂	380
13	Anhang	381
13.1	Ausblick	382
13.1.1	Dichlorphosphane: Weitere Substituenten	382
13.1.1.1	Mischungen von Dichlorphosphanen untereinander	382
13.1.1.2	Trityltuning	382
13.1.1.3	Verstärkte elektronische Eigenschaften von Dichlorphosphanen	383
13.1.1.4	Chelatliganden	384
13.1.1.5	Schwieriges Schlachtfeld: Silyldichlorphosphane	384
13.1.1.6	Funktionalisierte Dichlorphosphane	385
13.1.1.7	Chalkogenadichlorphosphane	386
13.1.1.8	Verbindungen mit mehr als einer PCl ₂ -Einheit	386
13.1.2	Phosphonatanionen: Komplexchemie	387
13.1.2.1	Neue Chalkogenide	387
13.1.2.2	Nachträgliche Komplexbildung	387
13.1.2.3	Templat-Chemie	387
13.1.3	Phosphor-Chalkogen-Kationen	388
13.1.3.1	Andere Lösemittel	388
13.1.3.2	Andere Lewis-Säuren	388
13.1.3.4	Inverse positive Polarisierung	388
13.2	Formelverzeichnis	389
13.3	Tabelle Bindungslängen [Å]	392
13.4	Kristallographische Daten	393
13.5	Literaturverzeichnis	413

Substituentenschlüssel

**a****b****c****d****e****f****g****h****i****j****k****l****m****n****o****p****q****r****s****t****u****v****w**

Erläuterungen zu den Kristallstrukturen

In der Arbeit sind 54 Kristallstrukturen beschrieben und mit zahlreichen Abbildung veranschaulicht. Vorab sollen einige für alle Strukturen geltende Konventionen festgelegt werden, um die Konsistenz zu wahren:

Alle Bindungslängen werden wie in der Kristallographie üblich in Ångström ($1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$) angegeben und diskutiert. Die Ausdehnung der thermalen Ellipsoiden beträgt in allen Abbildungen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit der Abbildungen vollständig verzichtet. An andere Elemente (Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff) gebundene Wasserstoffatome werden abgebildet. In einigen Fällen wurden alle oder Teile der Kohlenstoffatome ebenfalls weggelassen, die genaue Auswahl wird in der jeweiligen Bildunterschrift spezifiziert. Die kristallographischen Daten der einzelnen Verbindungen befinden sich im Anhang 13.4 in tabellarischer Form. In Tabelle 145 (13.3) ist zu Vergleichszwecken eine Auswahl an Referenzwerten für verschiedene Bindungslängen enthalten.

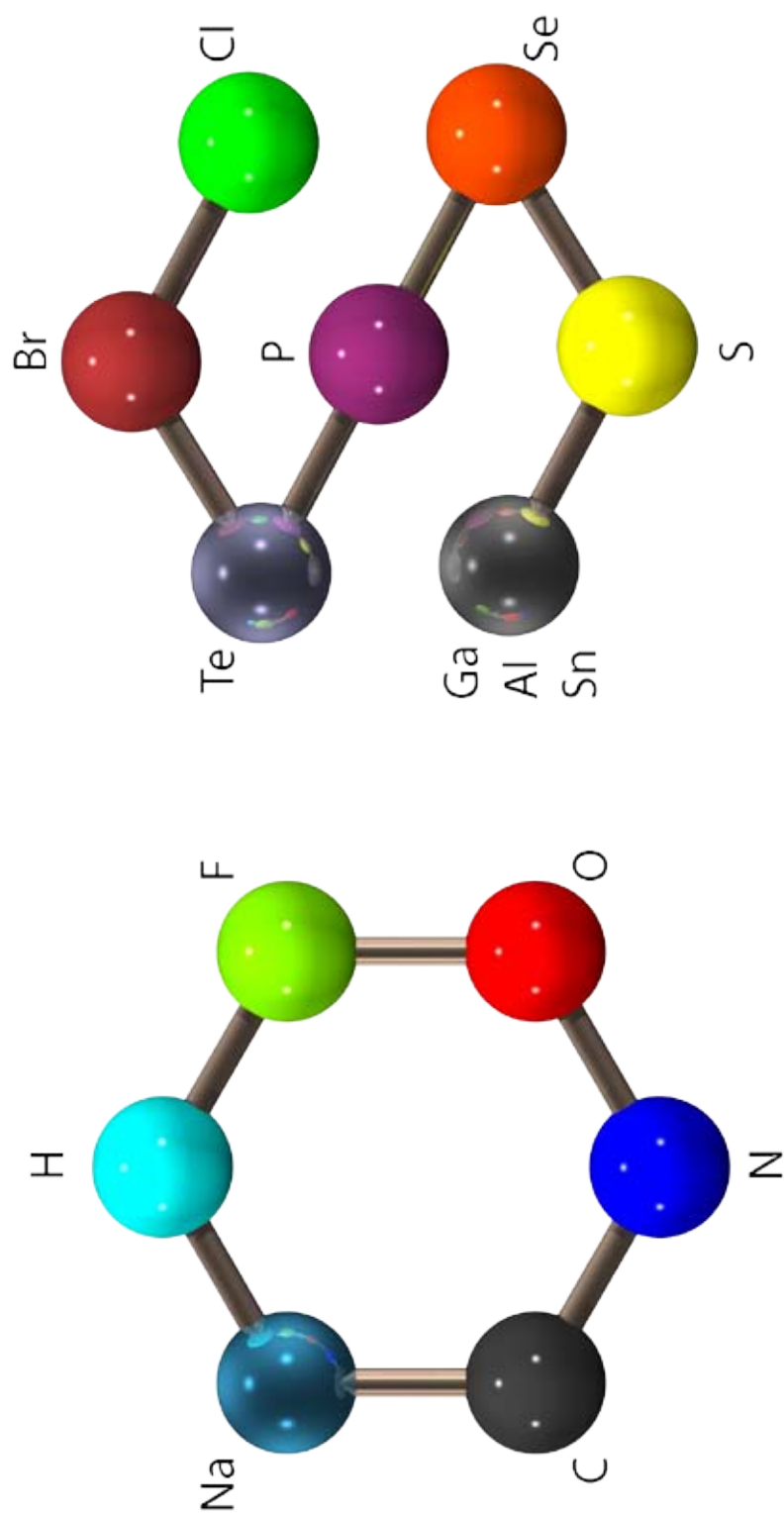
Um die Übersichtlichkeit in den Abbildungen zu verbessern und einen schnelleren Überblick zu gewährleisten wird ein einheitliches Farbschema der beteiligten Elemente für alle Abbildungen verwendet (nächste Seite). Zusätzlich werden in mindestens einer zur Strukturbeschreibung verwendeten Abbildung alle Atome aus der Tabelle der ausgewählten Strukturparameter mit ihren Bezeichnungen markiert sein. Die Abbildungen der Elementarzellen sind fast immer Projektionen entlang einer Achse der Elementarzelle, d.h. der Betrachter blickt auf diese Achse, welche dann senkrecht zur Papierebene steht. Um einen vollständigen Eindruck des Koordinatensystems zu ermöglichen ist in der Bildunterschrift die von links nach rechts verlaufende Raumrichtung gekennzeichnet ($x \rightarrow$).

An dieser Stelle sollen auch noch zwei in der Arbeit verwendete Begriffe zur Beschreibung von Kristallstrukturen erklärt und definiert werden.

Dies ist zum einen die Bezeichnung X -Fläche, wobei x eine der drei Achsen der Elementarzelle vertritt. Die A -Fläche ist dabei die Ebene, welche durch die b - und die c -Achse aufgespannt wird. Sollte zwischen diesen Achsen ein 90° Winkel bestehen so steht die a -Achse senkrecht auf der A -Fläche. Analog werden die B -Fläche aus a - und c -Achse und die C -Fläche aus der a - und b -Achse gebildet.

Zum anderen soll die Kontaktzahl k definiert werden. Diese gibt bei den Strukturen anionischer Verbindungen die Anzahl der Kontakte des Anions zu den Natriumionen in der Umgebung an. Dabei werden nur die direkten Kontakte innerhalb der ersten Koordinationssphäre berücksichtigt. Die Kontaktzahl beschreibt gut die strukturellen Veränderungen in unterschiedlicher Strukturen gleichartiger Anionen.

Farbschema



1 Einführung

Das Element Phosphor hat seit seiner Entdeckung im Jahre 1669 durch den Alchemisten Hennig Brand viele Chemiker fasziniert und auch heute noch nichts von dieser magischen Anziehungskraft verloren. Diese resultiert aus der Vielfalt des Phosphors. Sowohl die schiere Anzahl seiner Verbindungen, als auch die Zahl der Struktur motive scheint unerschöpflich zu sein. Nicht umsonst wird der Phosphor manchmal mit dem vielfältigsten aller Elemente – dem Kohlenstoff – verglichen, mit welchem er im Sinne der »Schrägbeziehung« eng verbunden ist*. Aus dem großen Gebiet der Phosphorchemie werden in dieser Arbeit Phosphor-Chalkogen-Verbindungen herausgegriffen. Dabei werden Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen, da es sich hierbei um eine sehr gut untersuchte Substanzklasse handelt, nur am Rande erwähnt. Das Hauptinteresse konzentriert sich auf Verbindungen des Phosphors mit den schwereren Chalkogenen Schwefel, insbesondere aber Selen und Tellur. Verbindungen mit Phosphor-Selen oder Phosphor-Tellur-Bindungen sind kaum geläufig, wenig bekannt und werden immer noch als »ungewöhnlich« betrachtet. Aber gerade dies, zusammen mit der präparativen Herausforderung in dieses unerforschte Gebiet einzudringen, machen den besonderen Reiz dieser Chemie aus. Hinzu kommt die Verfügbarkeit NMR-aktiver Isotope (^{77}Se , $I = \frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit 7.58 %; ^{125}Te , $I = \frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit 6.99 %), welche eine breite Anwendung der NMR-Spektroskopie ermöglichen. Dadurch können Verbindungen mit P–Se und P–Te-Bindungen oft bereits in der Reaktionslösung zweifelsfrei identifiziert und charakterisiert werden. In der vorliegenden Dissertation sollte unter Nutzung dieser Vorteile unser Grundwissen über Verbindungen mit P–Se und P–Te-Bindungen erweitert und vervollständigt werden.



»Der Alchemist auf der Suche nach dem Stein der Weisen« (1771) von JOSEPH WRIGHT

*) KEITH B. DILLON, FRANCOIS MATHEY, JOHN F. NIXON »Phosphorus: The Carbon Copy« 1997, Wiley-VCH.

1.1 Allgemeine Aufgabenstellung

Die in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse gehören zu zwei Themenbereichen, deren gemeinsamer Nenner Verbindungen mit einem (Haupt)gerüst aus Phosphor und Schwefel-, Selen- bzw. Telluratomen bilden.

Der erste Themenbereich befasst sich mit Verbindungen $(RP)_nCh_m$ ($Ch = S, Se, Te$). Sie sind formal aus Chalkogenatomen Ch und dazu isolobalen Phosphinideneinheiten RP aufgebaut und können als »quasibinäre« Verbindungen betrachtet werden. Während Heterocyclen $(RP)_nSe_m$ mit »gewöhnlichen« Substituenten R ($Me, Et, Ph \dots$) vor allem durch Arbeiten^{1,2} in unserem Arbeitskreis bekannt sind, richtet sich das Hauptinteresse in dieser Arbeit auf Derivate mit »noninnocent*« Substituenten sowie auf Tellurverbindungen $(RP)_nTe_m$.

Der Zweite Themenbereich befasst sich mit binären Phosphor-Schwefel und Phosphor-Selen Kationen. Binäre Phosphor-Chalkogen-Kationen sind bislang nicht bekannt. Mit den hier beschriebenen Untersuchungen wurde ein praktisch unerforschtes Gebiet der Phosphorchemie betreten. Die hier gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse können möglicherweise einen Weg zu ersten homonuklearen Phosphorkationen aufzeigen.

1.2 Heterocyclen $(RP)_nCh_m$ ($Ch = S, Se, Te$) mit »noninnocent« Phosphorsubstituenten

Die Synthese der Heterocyclen $(RP)_nCh_m$ ($Ch = S, Se, Te$) sollte ausgehend von den entsprechenden Dichlorphosphanen RP_2Cl_2 durch Kondensation mit Natriummonochalkogeniden Na_2Ch und -dichalkogeniden Na_2Ch_2 sowie mit $(TMS)_2Ch$ versucht werden. Als »noninnocent« Phosphorsubstituenten sollten sterisch besonders anspruchsvolle, anionisch bzw. kationisch mobile oder elektronisch aktive Substituenten R verwendet werden. Ein wichtiges Ziel der Arbeit war es den Einfluss der »noninnocent« Substituenten am Phosphoratom auf das Reaktionsverhalten der Dichlorphosphane RP_2Cl_2 sowie auf Zusammensetzung, Struktur, Stabilität und Eigenschaften der gebildeten Heterocyclen $(RP)_nCh_m$ zu untersuchen und zu verstehen. Im Einzelnen sollten folgende Problemstellungen bearbeitet werden:

- * *Synthese von speziellen Dichlorphosphanen mit mobilen, elektronisch aktiven oder sterisch anspruchsvollen Substituenten*
Besonderen Wert sollte auf die Ausarbeitung präparativ brauchbarer Synthesewege und -bedingungen gelegt werden, vor allem im Falle zwar literaturbekannter, aber nur schlecht dokumentierter Synthesen.
- * *Systematische Untersuchung der Kondensationsreaktionen dieser Dichlorphosphane mit Na_2Ch , Na_2Ch_2 sowie $(TMS)_2Ch$.*
Erkenntnisse über Identität, Struktur und Eigenschaften der gebildeten Phosphor-Chalkogen-Heterocyclen, sowie über die Produktverteilung der Kondensationsreaktionen lagen im Mittelpunkt des Interesses.

*) C.K. JØRGENSEN, *Struct. Bonding* 1966, 1, 234.

- * *Untersuchung der Molekülstrukturen der Heterocyclen $(RP)_nCh_m$ im Kristall.*
Hier bilden Fragen nach der Konformation sowie nach möglichen intermolekularen Wechselwirkungen den Schwerpunkt.
- * *Bildung und Eigenschaften von Phosphor-Tellur-Heterocyclen $(RP)_nTe_m$.*
Bei diesen Verbindungen sollte sich der Einfluss von »noninnocent« Substituenten am stärksten bemerkbar machen. Die Untersuchungen sollten Erkenntnisse über mögliche Struktur motive, Strukturvielfalt sowie Stabilität von P/Te-Heterocyclen liefern.

1.3 Phosphor-Schwefel- und Phosphor-Selen-Kationen

Ziel der Arbeit war es einen präparativen Zugang zu kationischen P/S- und P/Se-Polycyclen $(RP)_nP_mCh_x^{y+}$ (Ch = S, Se) zu finden und damit die Grundlage für eine weitere systematische Untersuchung dieser praktisch unbekanntenen Kationenfamilie zu schaffen. Folgende Fragen standen im Mittelpunkt des Interesses:

- * *Für welche Verhältnisse $n/m/x$ sind Kationen $(RP)_nP_mCh_x^{y+}$ existent?*
- * *Welche Strukturen haben Kationen $(RP)_nP_mCh_x^{y+}$?*
Diese Frage sollte sowohl für die Strukturen in Lösung (NMR) als auch im festen Zustand (Röntgenbeugung an Einkristallen) geklärt werden.
- * *Wie ist die Existenz von Kationen $(RP)_nP_mCh_x^{y+}$ vom Substituenten R abhängig?*
- * *Wie ist die Bildung von Kationen $(RP)_nP_mCh_x^{y+}$ von den Reaktionsbedingungen abhängig?*

Ein wichtiges Ziel der Untersuchungen war es die Chancen für die Existenz bzw. Synthese eines ersten binären Phosphor-Chalkogen-Kations auszuloten und, falls möglich, ein Salz eines derartigen Kations herzustellen.

1.4 Aufbau der Arbeit

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in sechs Kapitel aufgeteilt. Jedem Kapitel geht eine Einleitung zu dem in ihm behandelten Thema und die Zielsetzung der Untersuchungen voraus.

Kapitel 2: Dichlorphosphane: Synthese und Eigenschaften

Hier werden die zu untersuchenden Dichlorphosphane vorgestellt. Die Auswahl der einzelnen Substituenten R wird erörtert sowie für jedes verwendete Dichlorphosphan werden Synthese, Eigenschaften und eventuell die Molekülstruktur beschrieben.

Kapitel 3: Quasibinäre Heterocyclen $(RP)_nCh_m$

Die bei den Kondensationsreaktionen entstandenen Heterocyclen $(RP)_nCh_m$ werden detailliert vorgestellt. Die analytischen und spektroskopischen Daten, welche die Identität der Verbindungen belegen, werden näher betrachtet. Die Substanzen werden mit bereits bekannten Vertretern – so vorhanden – verglichen und die Veränderungen verschiedener Parameter bei den unterschiedlichen Vertretern einer Substanzklasse diskutiert.

Kapitel 4: Unerwartete Phosphor-Chalkogen-Verbindungen

Bei den Kondensationsreaktionen der untersuchten Dichlorphosphane mit Na_2Ch , Na_2Ch_2 oder $(TMS)_2Ch$ entstehen völlig unerwartet auch eine Reihe anderer (nicht quasibinärer) Substanzklassen. Diese – zum Teil recht ungewöhnlichen – Verbindungen und ihrer Charakterisierung werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Kapitel 5: Natriumphosphonate

Kapitel 5 widmet sich den anionischen Produkten von Kondensationsreaktionen. Die neuen Verbindungen werden mit ihren analytischen Daten vorgestellt und ein Vergleich mit eventuell bekannten Derivaten vollzogen. Durch umfangreiche Strukturuntersuchungen durch Röntgenbeugung an Einkristallen werden erste Aussagen über die Koordinationschemie der Anionen möglich.

Kapitel 6: Überblick über die Kondensationsreaktionen von Dichlorphosphanen

Dieses Kapitel beschließt die Darstellung der Ergebnisse der Kondensationsreaktionen von Dichlorphosphanen mit Na_2Ch , Na_2Ch_2 oder $(TMS)_2Ch$. Die Reaktionen, ihre Produktverteilung und die daraus gewonnen Erkenntnisse bilden hierbei den Fokus.

Phosphor-Chalkogen Kationen (Kapitel 7)

Dieser Teil der Arbeit berichtet von den Ergebnissen zur Synthese und Strukturaufklärung von Phosphor-Chalkogen-Kationen. Die identifizierten Kationen werden besprochen und einige beobachtete allgemeine Trends bei der Bildung diskutiert.

2 Dichlorphosphane: Synthese und Struktur

2.1	Allgemeines	36
2.2	Einteilung und Auswahl der Dichlorphosphane	36
2.3	Sperrige Aroxydichlorphosphane 1a und 1b	39
2.4	1-Adamantoldichlorphosphan 1c	43
2.5	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyldichlorphosphan 1d	45
2.6	1-Adamantyldichlorphosphan 1e	45
2.7	Triptycenyldichlorphosphan 1f	47
2.8	Pentafluorophenyldichlorphosphan 1g	48
2.9	Trifluormethyldichlorphosphan 1h	48
2.10	Triphenylmethyldichlorphosphan 1i	53
2.11	Trends in den Molekülstrukturen von 1	54

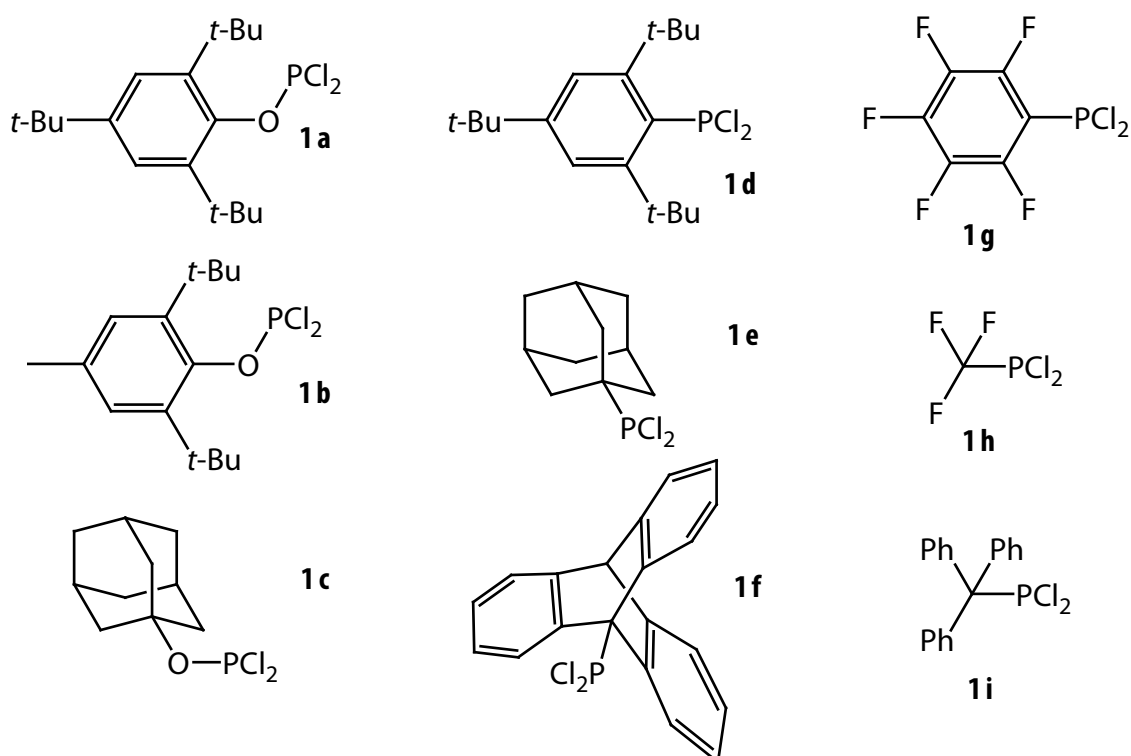


Abbildung 1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Dichlorphosphane **1**.

2.1 Allgemeines

Dihalogenphosphane sind wichtige Edukte für die Synthese verschiedenster Organophosphorverbindungen. Beispiele sind die Darstellung chiraler tertiärer Phosphane⁴, welche breite Anwendung als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse^{5,6} finden, sowie bei der Darstellung von Insektiziden⁷.

Es sind meist die Dichlorphosphane, welche für die Synthese eingesetzt werden. Sie sind ausgehend vom Phosphortrichlorid PCl_3 – einem leicht verfügbaren, kostengünstigen technisch wichtigem Phosphorhalogenid – auf einfache Weise zugänglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Dichlorphosphanen mit ausgewählten Substituenten R für die Synthese von P/Se Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Se}_m$ (Kapitel 3) und von Selenophosphonaten (Kapitel 5) verwendet. In vielen Fällen wurden die Literaturvorschriften für die Synthesen der Verbindungen optimiert. Im Folgenden sollen die Auswahl, die Synthese, die Struktur und wichtige Eigenschaften der verwendeten Dichlorphosphane **1** diskutiert werden.

Dichlorphosphane sind ausgehend von PCl_3 durch Reaktion mit einem Nucleophil allgemein zugänglich. Das Nucleophil kann eine Verbindung mit einem aktiven Wasserstoffatom sein, z.B. ein Alkohol, Thiol oder ein sekundäres Amin. Auch metallorganische Reagenzien lassen sich einsetzen, wie z.B. ein Grignard-Reagenz für die Synthese von Mesityldichlorphosphan⁸. Die Verwendung von Organolithiumverbindungen ist nicht Allgemein möglich, da es bei der Synthese zu einer Redoxreaktion kommt, bei welcher neben Lithiumchlorid auch unlösliche Phosphor-subhalogenide als Niederschlag und das entsprechende Dimer der organischen Komponente entstehen. Umgehen lässt sich diese Nebenreaktion durch Verwendung von Chlorbisdimethylaminophosphan als elektrophilem Reagenz, ein Beispiel hierfür ist die Synthese von *p*-Trifluormethylphenyldichlorphosphan⁹.

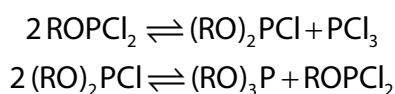
2.2 Einteilung und Auswahl der Dichlorphosphane

Ein Ziel dieser Arbeit ist es den Einfluss von »noninnocent« Substituenten auf Produktverteilung, Struktur und Eigenschaften der Reaktionsprodukte von Dichlorphosphanen mit Chalkogeniden zu untersuchen. Das Augenmerk bei der Auswahl der Substituenten lag auf drei Punkten:

- elektronischer Einfluss
- sterischer Einfluss
- Mobilität

2.2.1 Alkoxy- und Aroxydichlorphosphane

Alkoxy- und Aroxydichlorphosphane $(\text{RO})\text{PCl}_2$ sind gute exemplarische Beispiele für Dichlorphosphane mit einem elektronegativen und anionisch mobilen Substituenten. Es ist bekannt, dass derartige Verbindungen leicht dismutieren:



Da alle drei Chlorphosphane am Gleichgewicht beteiligt sind, ist auch die Reaktion jedes Chlorphosphans mit dem Chalkogenid grundsätzlich möglich. Die Lage des Dismutationsgleichgewichts ist von der Sterik des Oxysubstituenten abhängig. Sterisch anspruchsvolle Aroxy- oder Alkoxy substituenten verschieben die Dismutation auf die Seite des Dichlorphosphans. Um also die Reaktionen von Dichlorphosphanen untersuchen zu können ist also ein sterisch anspruchsvoller Alkohol als Substituent wünschenswert. Um dieser Anforderung gerecht zu werden wurden die beiden Aroxydichlorphosphane 2,6-Bis-*tert*-butyl-4-methyldichlorphosphan **1a** und das 2,4,6-Tris-*tert*-butyldichlorphosphan **1b** sowie das 1-Adamantoxydichlorphosphan **1c** als Alkoxydichlorphosphan ausgewählt.

Der 1-Adamantoxysubstituent **c** wurde nicht nur wegen seines sterischen Anspruchs selektiert, sondern auch weil durch das starre Gerüst eine Umlagerung¹⁰ vom Alkoxydichlorphosphan in ein Alkylphosphoryldichlorid unterbunden wird. Die beiden Phenolderivate **a** und **b** werden technisch als Stabilisatoren eingesetzt und sind daher kommerziell gut verfügbar. Sie besitzen durch die Delokalisation der negativen Ladung in den Phenylring ein gut stabilisiertes Anion. Durch ihren starken sterischen Anspruch sollen sie die Dismutation wirkungsvoll unterdrücken. Das Gleichgewicht liegt durch den hohen Raumanspruch der Substituenten tatsächlich nahezu vollständig auf der Seite des Dichlorphosphans, was sich ³¹P-NMR-spektroskopisch belegen lässt.

2.2.2 Alkyl- und Aryldichlorphosphane

Von Interesse sind hier Dichlorphosphane mit sterisch anspruchsvollen C-gebundenen und damit praktisch immobilen Resten. Durch die fehlende Mobilität und einen gegenüber den bereits untersuchten einfachen Verbindungen¹ nicht veränderten elektronischen Einfluss bestimmt die Sterik alleine das Reaktionsverhalten. Dadurch lassen sich ihre Auswirkung auf die Produktpalette und die Produktkonstitution direkt ohne Beeinflussung durch andere Parameter untersuchen.

Die Substitution mit einem ausladenden Kohlenwasserstoffgerüst sollte mehrere positive Effekte mit sich bringen. So ist von einer erhöhten Löslichkeit der entstehenden Produkte in organischen Lösemitteln auszugehen. Desweiteren kann der hohe Raumanspruch des Substituenten niedrige Koordinationszahlen am Phosphoratom stabilisieren, was zu interessanten neuen Verbindungen wie z.B. monomeren Spezies wie RPSe₂ (**34**) führen kann.

Um eine genügend hohe sterische Abschirmung eines Alkylsubstituenten zu erzeugen ist auf jeden Fall ein tertiäres Kohlenstoffatom als Bindungspartner der PCl₂-Einheit erforderlich. Eine Substitution eines tertiären Kohlenstoffatoms durch Aromaten scheidet aufgrund der dadurch stark veränderten elektronischen Struktur (siehe Trityldichlorphosphan **1i**, Abschnitt 2.10.3) leider aus. Durch eine weitere Verbrückung der Phenylgruppen in *meta*-Position wird jedoch erreicht, dass ein planarer Zustand, wie ein Carbeniumion oder ein Radikal ihn erfordern würden, nicht mehr realisiert werden kann. Dadurch bekommt das Triptycenyldichlorphosphan **1f** die Rollen eines rein aliphatischen Substituenten. Als weiter Substituent mit einem starren Gerüst wurde das 1-Adamantylidichlorphosphan **1e** als wünschenswerte Ausgangsverbindung selektiert.

Der sterische Anspruch beider Dichlorphosphate **1e** und **1f** ist eher auf die Peripherie ausgerichtet als auf die direkte Umgebung des Phosphoratoms. Dies zeigt sich zum Beispiel an der Tatsache, dass bei Umsetzungen beider Dichlorphosphate unter reduktiven Bedingungen keine Bildung von Diphosphenen **35** ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet wird. Bei den aromatischen Substituenten bieten sich sofort einige schon in anderen Bereichen der elementorganischen Chemie sehr erfolgreich eingesetzte Substituenten wie Mesityl **j** (2,4,6-Trimethylphenyl) und Supermesityl **d** (2,4,6-Tris-*tert*-butylphenyl) an. Da Reaktionen von Mesityldichlorphosphan **1j** mit Chalkogeniden waren bereits untersucht sind¹, wurde das sterisch deutlich anspruchsvollere Supermesityldichlorphosphan **1d** für die Untersuchungen ausgewählt. Die bisherigen Arbeiten zu **1d** fokussierten eher auf die Diphosphene – von denen das erste mit diesem Substituenten synthetisiert wurde¹¹ – und die darauf aufbauende Folgechemie, welche L. WEBER¹² zusammenfassend dargestellt hat.

Ein weiterer Vorteil der drei hier ausgewählten Dichlorphosphate liegt in der verbesserten Kristallisationsneigung der von ihnen bei den Umsetzungen mit Chalkogeniden gebildeten Produkte. Die gewährt zusätzliche Informationen über die Produkte durch die Möglichkeit der Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung an Einkristallen.

2.2.3 Perfluorierte Organyldichlorphosphate

Perfluorierte Alkyl- und Arylsubstituenten vereinen einen starken induktiv elektronenziehenden Effekt mit einer stabilen und deshalb immobilen P–C-Bindung. Daher kann an ihnen und ihren Reaktionsprodukten mit Chalkogeniden der elektronische Einfluss des Substituenten R untersucht werden.

Als Modelle wurden die beiden einfachsten Verbindungen dieser Substanzklasse untersucht, das aliphatische Trifluormethyldichlorphosphan **1h**, und das aromatische Pentafluorphenyldichlorphosphan **1g**. Während **1g** präparativ gut zugänglich ist (Abs. 2.8.1), waren die Literaturangaben für die Synthese von **1h** eher verwirrend und ungenau (Abs.2.9.1). Im Rahmen der Arbeit wurde die Darstellung rekonstruiert und eine detaillierte Syntheseprozedur erarbeitet.

2.2.4 Trityldichlorphosphan

Das Trityldichlorphosphan **1i** stellt einen Sonderfall dar, es ist ein seltenes Beispiel für ein Dichlorphosphan mit einem kationisch mobilen Substituenten. Die Mobilität beruht auf der hohen Stabilität des Tritylkations. Es ist daher formal dem HPCl_2 an die Seite zu stellen, welches allerdings im Gegensatz zu **1i** nicht stabil ist. Es bietet die bisher einzigartige Möglichkeit quasi-binäre Selenverbindungen $(\text{RP})_m\text{Se}_n$ und Selenophosphate mit inverser Polarität der P–C-Bindung herzustellen und zu studieren.

2.2.5 Übersicht der NMR-Daten

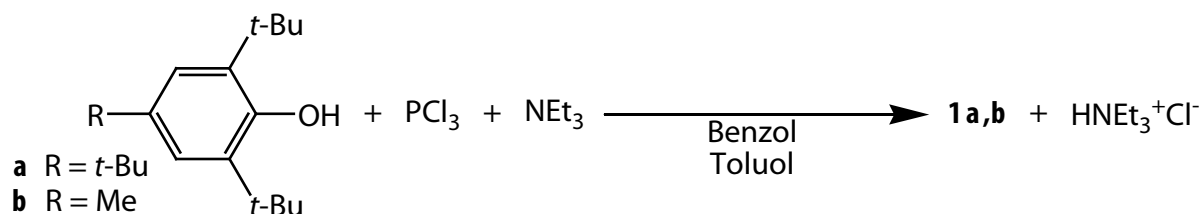
Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der verwendeten Dichlorphosphate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: ^{31}P -NMR-Daten der Dichlorphosphate **1a-i** in THF.

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i
$\delta^{31}\text{P}$	201.6	202.1	191.5	152.8	190.1	182.1	134.9	131.7	182.1

2.3 Sperrige Aroxydichlorphosphane **1a** und **1b**

2.3.1 Synthese



Die Synthese der Aroxydichlorphosphane **1a** und **1b** erfolgt einfach und selektiv aus dem 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol bzw. dem 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, Phosphortrichlorid und Triethylamin in einem einzigen Reaktionsschritt in Benzol³ oder Toluol¹³ als Lösemittel. Ebenso ist eine Herstellung¹⁴ über die Lithiumphenolate möglich. Das Dichlorphosphan **1a** wird als dunkelgelber Feststoff isoliert; **1b** ist bei Raumtemperatur eine klare, blaßgelbliche, viskose Flüssigkeit.

2.3.2 Strukturen

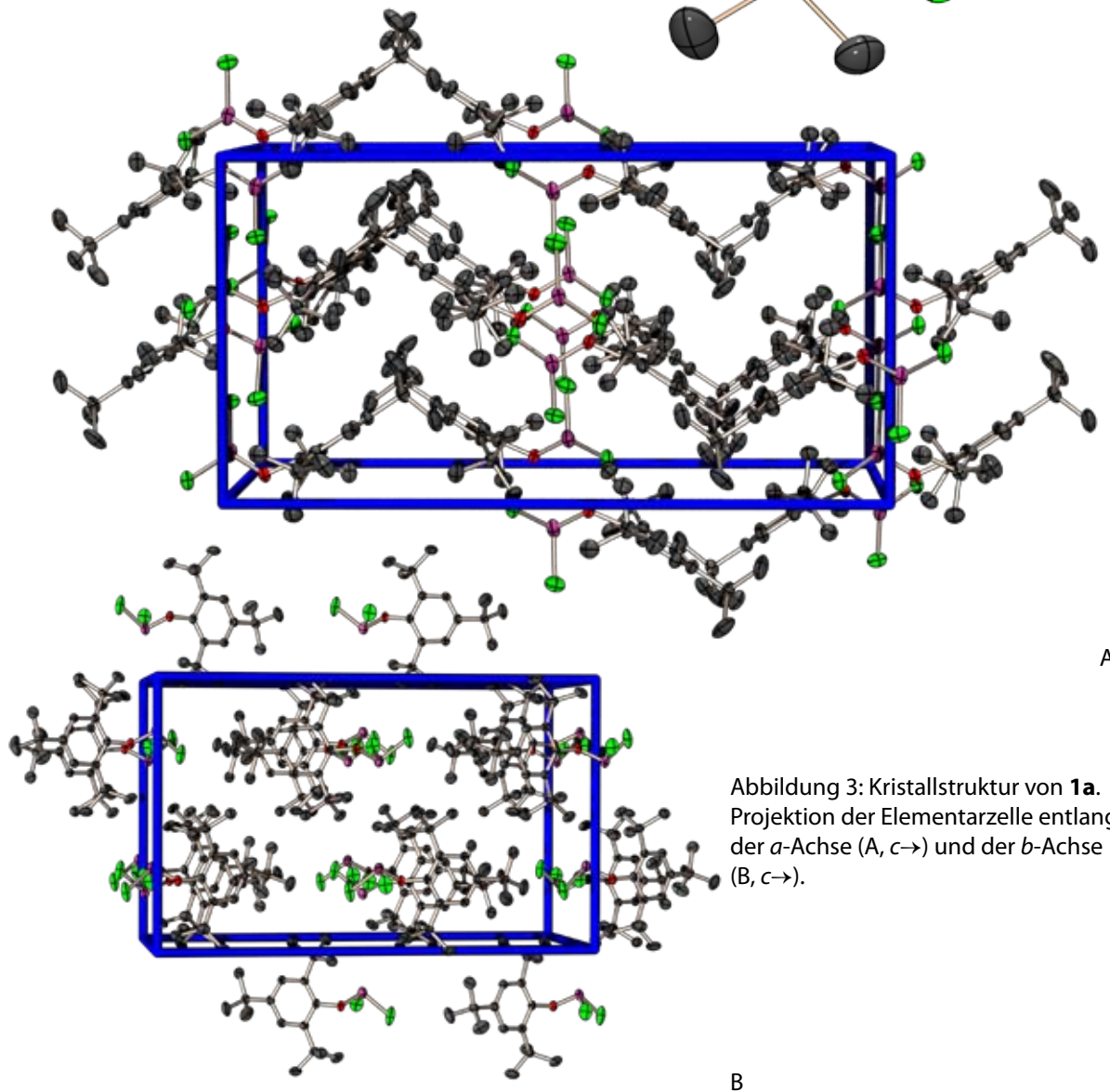
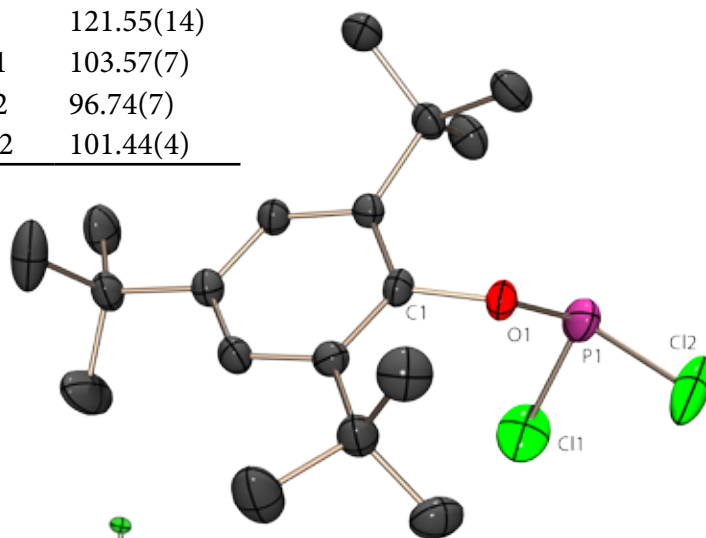
2.3.2.1 Molekül- und Kristallstruktur von **1a**

Das 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxydichlorphosphan **1a** ist das erste strukturell charakterisierte Aroxydichlorphosphan. Einkristalle von **1a**, die für eine Strukturuntersuchung mittels Röntgenbeugung geeignet waren, wurden aus einer Lösung in Diethylether erhalten. Das Dichlorphosphan kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle ohne Einschluss von Diethylether. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur (Abbildung 2). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 2. Das Phosphoratom ist verzerrt Ψ -tetraedrisch umgeben, die Winkel am Phosphoratom P1 liegen zwischen $97.74(7)^\circ$ und $103.57(7)^\circ$. Auffallend ist der mit $1.614(2) \text{ \AA}$ recht kurze P–O-Abstand (mittlere Abstand in einer P(III)–O-Einfachbindung 1.661 \AA ; Tabelle 145). Interessanterweise ordnet die *para*-ständige *tert*-Butylgruppe in dieser Struktur mit der 2,4,6-Tris-*tert*-butylphenyleinheit nicht fehl.

Im Kristall sind die Moleküle in Stapeln entlang der *b*-Achse angeordnet. Es gibt vier unterschiedliche Stapel, wobei in jedem davon die Aryleinheiten der Moleküle deckungsgleich übereinander liegen (Abbildung 3B). Der Abstand zweier Moleküle innerhalb eines Stapels beträgt $b/2$ (6.034 \AA), wie in Abbildung 3 oben gut zu erkennen ist. Die vier Stapel sind symmetriegeneriert, unterscheiden sich aber bezüglich ihrer Orientierung und Neigung gegenüber der *a*-Achse. Bei der Projektion entlang dieser Achse führt dies zu einer gewellten Struktur (Abbildung 3A). Zwischen den einzelnen Molekülen oder Stapeln werden keine auffälligen Kontakte beobachtet.

Tabelle 2: Ausgewählte Strukturparameter von **1a**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
O1–P1	1.614(2)	C1–O1–P1	121.55(14)
C1–O1	1.420(3)	O1–P1–Cl1	103.57(7)
P1–Cl1	2.049(1)	O1–P1–Cl2	96.74(7)
P1–Cl2	2.057(1)	Cl1–P1–Cl2	101.44(4)

Abbildung 2: Molekülstruktur von **1a** im Kristall, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.Abbildung 3: Kristallstruktur von **1a**. Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c*→) und der *b*-Achse (B, *c*→).

2.3.2.2 Molekül- und Kristallstruktur von **1b**

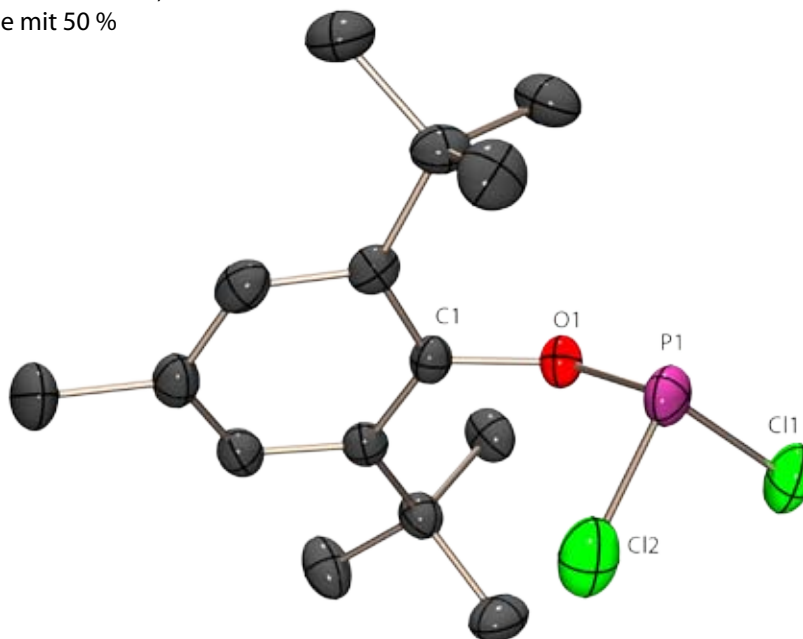
Farblose Einkristalle von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl-phenoxydichlorphosphan **1b** wurden direkt aus der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung bei -25°C erhalten. Die Datensammlung am Diffraktometer erfolgte problemlos bei 200 K. Das Dichlorphosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei genau ein Molekül eine Formeleinheit und auch die asymmetrische Einheit darstellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 3. Die Molekülstruktur von **1b** entspricht weitgehend der von **1a**, wie in Abbildung 4 zu sehen. Das Phosphoratom ist wiederum Ψ -tetraedrisch mit Winkeln zwischen $97.65(5)^\circ$ und 102.34° umgeben. Der P–O-Abstand ist mit 1.610 \AA sogar noch etwas kürzer als in **1a**.

Die Packung im Kristall ist hingegen bedingt durch das andere Kristallsystem von **1a** verschieden. Beim Blick entlang der *a*-Achse (Abbildung 5A) zeigt sich eine lose Stapelung entlang der *c*-Achse, in deren Projektion man den Versatz der Moleküle untereinander gut erkennen kann (Abbildung 5B). Eine intermolekulare Wechselwirkung ist nicht erkennbar.

Tabelle 3: Ausgewählte Strukturparameter von **1b**.

Bindungsabstände [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
O1–P1	1.610(1)	C1–O1–P1	125.35(11)
C1–O1	1.422(2)	O1–P1–Cl1	97.96(5)
P1–Cl1	2.060(1)	O1–P1–Cl2	102.34(6)
P1–Cl2	2.069(1)	Cl1–P1–Cl2	101.21(3)

Abbildung 4: Molekülstruktur von **1b** im Kristall, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



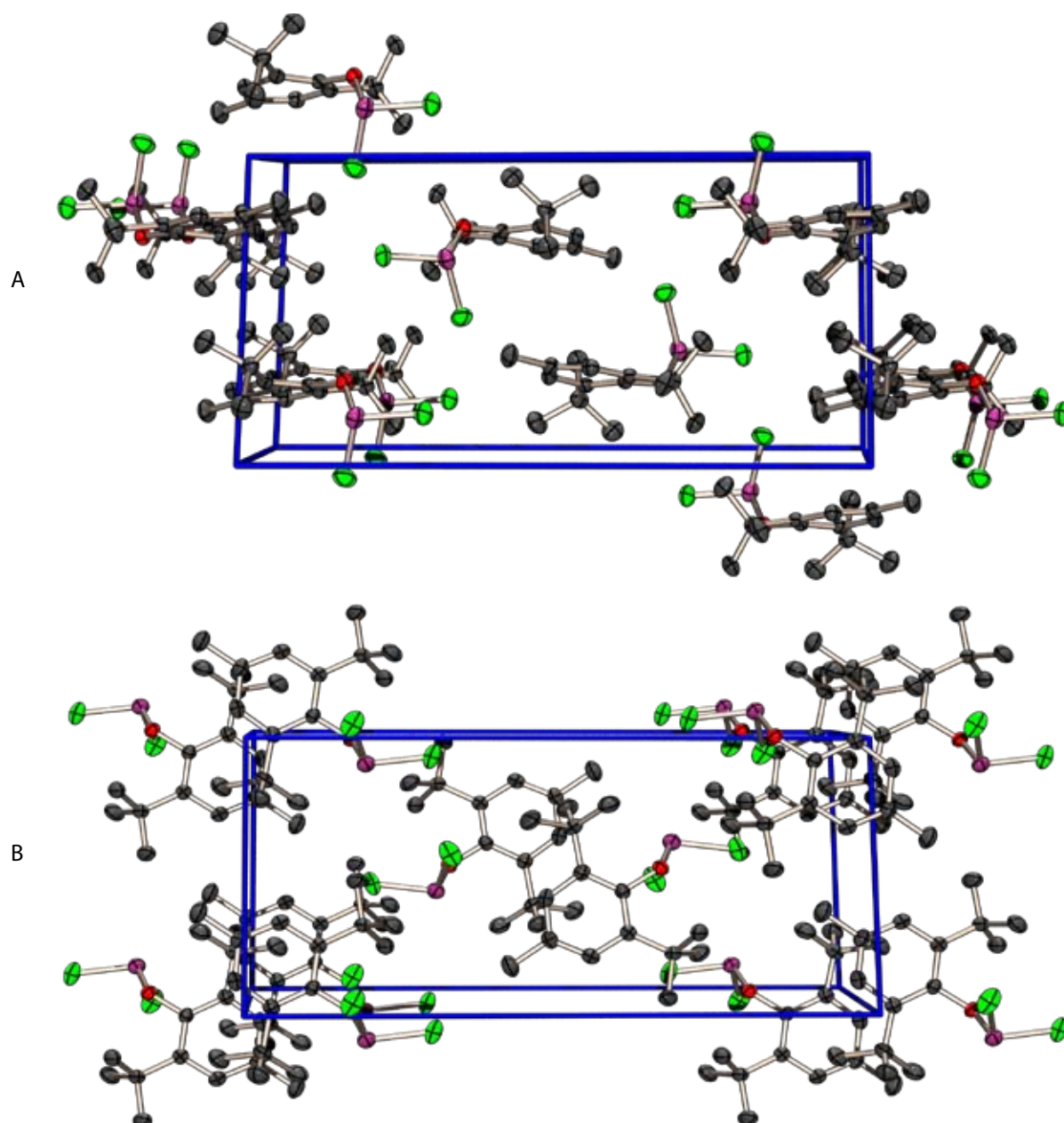


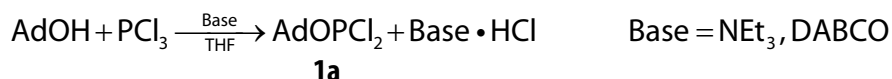
Abbildung 5: Kristallstruktur von **1b**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *b*→) und der *c*-Achse (B, *b*→).

2.3.3 Eigenschaften

Diese Verbindungen zeigen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit, sind aber unter Inertgasatmosphäre unbegrenzt haltbar. Sie sind gut in organischen Lösemitteln löslich und reagieren sehr schnell mit Nucleophilen. Umsetzungen mit diesen beiden Dichlorphosphanen werden in der Regel bei -30°C durchgeführt um eine kontrollierte Reaktionsführung zu gewährleisten. Die Reaktionsprodukte von **1a** sind in organischen Lösemitteln meist etwas besser löslich als die des Methylderivates **1b**.

2.4 1-Adamantoldichlorphosphan **1c**

2.4.1 Synthese



Die Synthese von Adamantoxydichlorphosphan **1c** geht von 1-Adamantol und Phosphortrichlorid aus, und benötigt zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes eine Hilfsbase. Mit Triethylamin sind Ausbeuten von lediglich 45 % im mmol-Maßstab möglich; auch die Abtrennung von Edukt erweist sich als problematisch. Wird hingegen *Diazabicyclooktan* (DABCO®) als Hilfsbase verwendet, so kann **1c** im Gramm-Maßstab mit einer Ausbeute von etwa 80 % isoliert werden. Als weitere Synthesemöglichkeit ist in der Literatur Metathesereaktion von AdOP(OEt)₂ mit Phosphortrichlorid erwähnt, diese Reaktion führt allerdings zu Nebenprodukten¹⁵.

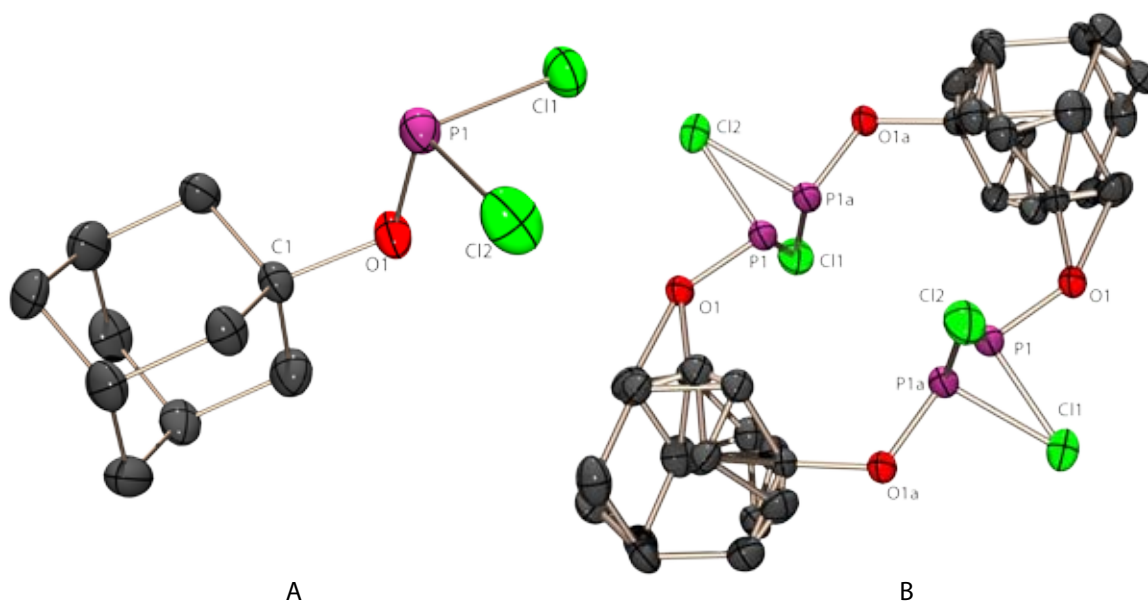
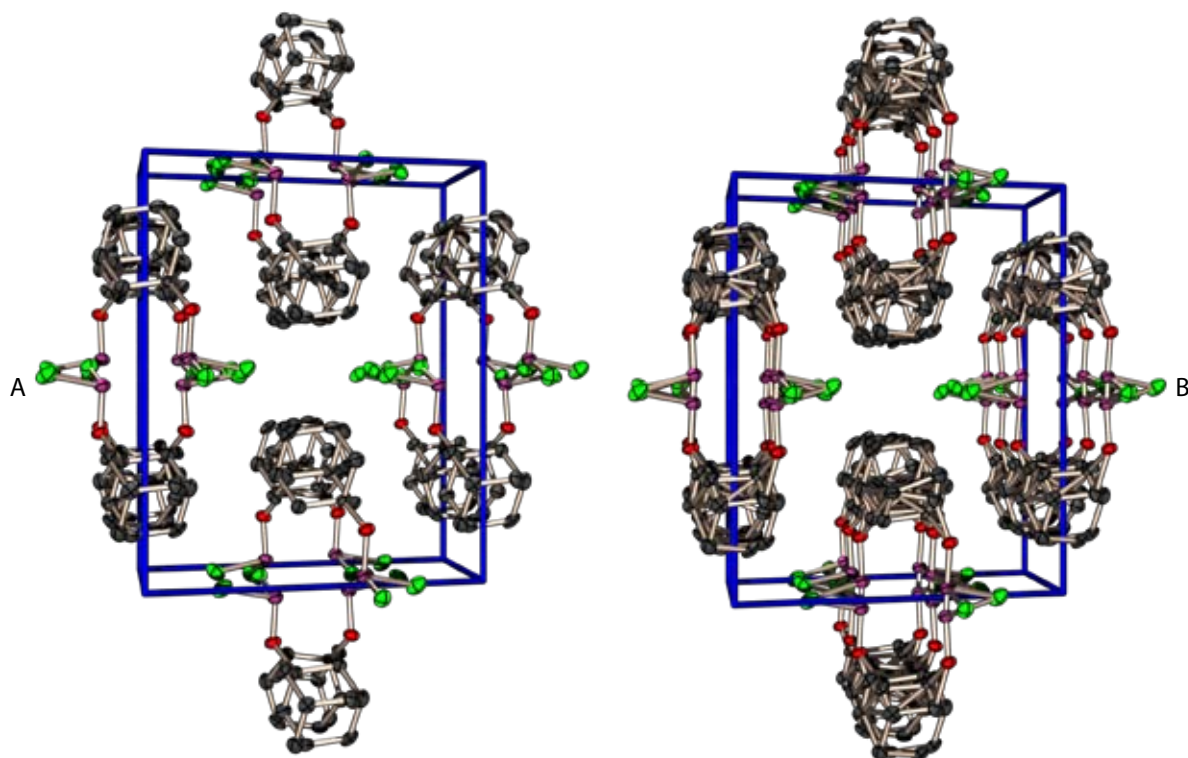
2.4.2 Molekül- und Kristallstruktur

Die Molekülstruktur von 1-Adamantoldichlorphosphan **1c** konnte anhand von bei 4° C aus THF gewonnen Einkristallen röntgenografisch ermittelt werden und stellt die erste Struktur eines Alkoxydichlorphosphans dar. Das Dichlorphosphan kristallisiert ohne Lösemittel in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 6A ist die asymmetrische Einheit, welche aus einem Molekül Dichlorphosphan besteht, abgebildet. Das Phosphoratom ist pyramidal koordiniert, der Winkelbereich erstreckt sich von 96.66(8)°–102.08(9)°. Auffällig ist die recht kurze P–O-Bindung (1.595(2) Å), die sogar um 0.02 Å kürzer ist als die entsprechende Bindung in **1a**.

Bemerkenswert an der Kristallstruktur von **1c** ist die komplizierte Packung im Kristall, welche durch eine Fehlordnung noch weiter an Komplexität gewinnt. Der interessante Fehlordnungseffekt – in Abbildung 6B für eine dimere Einheit gut zu erkennen – kann durch zwei unterschiedlich mögliche Orientierungen der Moleküle im Kristall erklärt werden, welche im Verhältnis von etwa 9:1 vorkommen. Die Moleküle ordnen sich ohne Fehlordnung inversionssymmetrisch zueinander an (siehe O1 und P1 in Abbildung 6B), wobei sich die Chloratome auf speziellen Lagen befinden. Die Fehlordnung zeigt sich nun besonderes gut in den Atomen O1a und P1a, welche die spiegelsymmetrische, alternative Anordnung einnehmen. Die beiden Anordnungsvarianten unterscheiden sich eigentlich nur in der »Richtung« der Anordnung innerhalb eines Doppelstranges. Die nicht fehlgeordnete Anordnung der Dichlorphosphaneinheiten in der Elementarzelle ist in Abbildung 7A zu sehen, wobei auch die zwei Doppelstränge in der Elementarzelle entlang der *c*-Achse gut zu erkennen sind. Entlang eines Stranges alterniert die Orientierung der Moleküle in einer Art Zick-Zack-Muster, was zu einer Maximierung der Abstände der OPCL₂-Gruppen innerhalb eines (Doppel)Stranges führt. Durch die Fehlordnung wird nun auch die alternative Zickzacklinie jedes Stranges teilweise besetzt, was zu einem, in Abbildung 7B dargestellten, insgesamt höher symmetrischen Bild der Doppelstränge führt.

Tabelle 4: Ausgewählte Strukturparameter von **1c**.

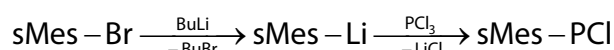
Bindungsabstände [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
O1–P1	1.595(2)	C1–O1–P1	119.65(15)
C1–O1	1.494(3)	O1–P1–Cl1	96.66(8)
P1–Cl1	2.058(1)	O1–P1–Cl2	102.08(9)
P1–Cl2	2.078(1)	Cl1–P1–Cl2	97.96(5)

Abbildung 6: Molekülstruktur von **1c** im Kristall; asymmetrische Einheit (A) und fehlgeordnetes Dimeres (B); thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.Abbildung 7: Projektion der Elementarzelle von **1c** entlang der c -Achse ($a \rightarrow$); (A), ohne (B) mit Fehlordnung.

2.4.3 Eigenschaften

Das Adamantoxydichlorphosphan **1c** ist den beiden Aroxydichlorphosphanen **1a** und **1b** in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Es ist ebenfalls stark hydrolyseempfindlich und löst sich sehr gut in organischen Lösemitteln. Es liegt bei Raumtemperatur als amorpher weißer Feststoff vor, welcher bei Anwesenheit von Lösemittelspuren zerfließt.

2.5 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyldichlorphosphan **1d**



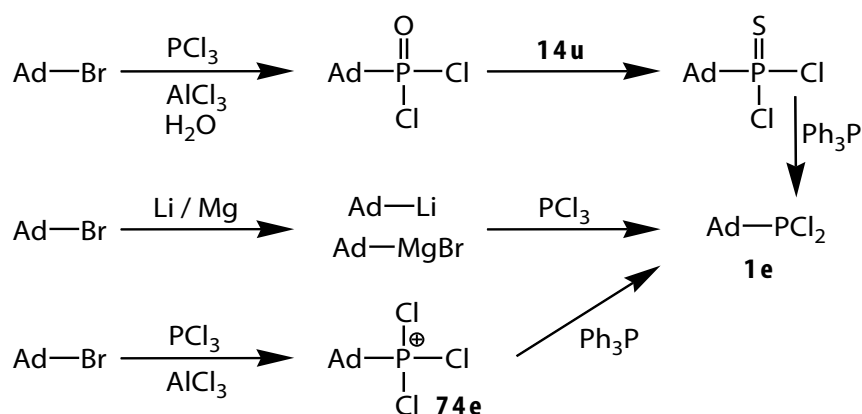
Das auch kurz als Supermesityldichlorphosphan bezeichnete **1d** ist das am besten bekannte und voruntersuchte Dichlorphosphan mit einem sperrigen organischen Substituenten. Die Synthese¹⁶ erfolgt über eine Organolithium-Zwischenstufe. Ausgehend vom Supermesityldichlorphosphan **1d** wurde das erste Diphosphen¹⁷ (**35d**) von M. YOSHIFUJI synthetisiert und charakterisiert.

2.5.1 Eigenschaften

Das Phosphoratom in **1d** ist durch die beiden *ortho*-ständigen *tert*-Butylsubstituenten des Phenylgerüsts sterisch sehr effektiv abgeschirmt. So ist **1d** das sterisch anspruchsvollste Dichlorphosphan, welches im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fand. Die macht sich auch in den Handlungseigenschaften bemerkbar, das Dichlorphosphan ist luftstabil und hydrolysiert nur sehr langsam; es kann problemlos für kurze Zeit an der Atmosphäre gehandhabt werden.

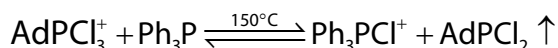
2.6 1-Adamantyldichlorphosphan **1e**

2.6.1 Synthese



Für das Adamantyldichlorphosphan **1e** sind in der Literatur drei Synthesewege beschrieben. Die erste Synthese wurde von KOENIG et al.¹⁸ ausgearbeitet und ist dreistufig. Sie geht aus von Adamantylbromid, welches mit PCl₃/AlCl₃ in das Phosphorylchlorid überführt wird. Anschließend wird dieses mit LAWESSON's Reagenz **14u** zum Thiophosphorylchlorid umgesetzt. Im letzten

Schritt wird das Thiophosphorylchlorid mit Ph_3P entschweifelt unter Bildung von **1e**. Attraktiver als die dreistufige Synthese erscheint auf den ersten Blick eine Eintopfsynthese, bei welcher der Adamantylsubstituent als AdLi oder AdMgBr eingeführt wird. AdLi war Gegenstand umfangreicher Untersuchungen^{19,20,21}, lies sich aber in der Praxis nicht mit Ausbeuten besser als ca. 50–60 % erzeugen. Die Grignardverbindung, deren Synthese von einer russischen Gruppe^{22,23} berichtet wurde, ergab ein ähnliches Bild. Auch eine neuere Vorschrift zur Synthese²⁴ von **1e** über die Grignardverbindung erwies sich als nicht reproduzierbar. Das Hauptproblem bei diesen Verfahren ist neben der mäßigen Ausbeute die Aufreinigung des Produktes **1e**, wobei insbesondere die Abtrennung vom nicht verbrauchten AdBr problematisch ist. Der dritte Syntheseweg, nach dem im Rahmen dieser Arbeit **1e** erfolgreich erhalten werden konnte, ist eine zweistufige Synthese. Im ersten Schritt wird das kommerziell erhältliche 1-Bromadamantan in reinem Phosphortrichlorid unter Zugabe von Aluminiumtrichlorid zum Adamantyltrichlorphosphonium-tetrachloroaluminat **74e** umgesetzt²⁵. Dieses ist in PCl_3 unlöslich, fällt als hellgraues Pulver aus und kann einfach abgetrennt und durch Spülen mit Pentan gereinigt werden. Dieses Zwischenprodukt kann nun in der Schmelze mit Triphenylphosphan zu **1e** umgesetzt werden²⁶. Adamantylchlorphosphan **1e** kann dabei als die flüchtigere Komponente aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt und in reiner Form erhalten werden.



2.6.2 Eigenschaften

Adamantylchlorphosphan **1e** ist bei Raumtemperatur eine weiße, wachsartige, etwas zerfließende nichtkristalline Masse. Es lässt sich mechanisch nur schwer aus Gefäßen entfernen. Das es sich gut in organischen Lösemitteln löst wird es als gravimetrisch hergestellte 0.5 M Lösung verwendet.

Das Adamantylchlorphosphan ist dem bereits untersuchten *tert*-Butylchlorphosphan **1n** in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Zu diesem Themenkomplex liegen bereits Untersuchungen von SCHMUTZLER et al²⁷ vor. Sie verglichen die NMR-Daten verschiedener gleichartiger Adamantyl- und *tert*-Butyl-Phosphorverbindungen miteinander und kristallisierten zwei isotype Platinkomplexe. Aus den Daten folgerten sie eine starke Ähnlichkeit der beiden Substituenten, sowohl in den ³¹P-NMR-Daten als auch im sterischen Anspruch. Als Unterschied stellten sie eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit von Adamantyl-Phosphor-Verbindungen gegenüber den *tert*-Butyl-Verbindungen fest. Im Rahmen der Dissertation zeichnete sich die 1-adamantylsubstituierten Verbindungen durch eine große Neigung zur Kristallisation aus.

2.7 Triptycenyldichlorphosphan **1f**

2.7.1 Synthese

Eine Synthese für das Triptycenyldichlorphosphan **1f** wurde erst kürzlich von C. JONES²⁸ et al. im Rahmen einer Arbeit über Triptycenylylverbindungen der Elemente der Hauptgruppen 13 und 15 veröffentlicht. Das Dichlorphosphan **1f** fällt bei der Synthese als mikrokristallines weißes Pulver an. Die Reaktionsprodukte des Triptycenyldichlorphosphans zeigen eine recht hohe Tendenz zur Kristallisation. Die Problematik der Synthese von **1f** ist nicht die abschließende Umsetzung von Triptycenylylbromid mit *n*-Butyllithium und Phosphortrichlorid zum Dichlorphosphan sondern die Darstellung des Grundgerüsts (Abbildung 8). Im ersten Schritt wird Anthracen selektiv an der 9-Position bromiert. Für die Bromierung gibt es mehrere Varianten: Die Umsetzung mit elementarem Brom ist zwar möglich²⁹, jedoch entsteht hierbei auch das symmetrische Dibromprodukt. Die Reaktion lässt sich durch den Einsatz von CuBr₂ in Tetrachlorkohlenstoff recht selektiv durchführen³⁰, dem steht jedoch sowohl der hohe Preis von CuBr₂ als auch die Giftigkeit von Tetrachlorkohlenstoff entgegen. Eine weitere Möglichkeit ist die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid³¹, jedoch ist auch hier die Abtrennung vom Edukt und vom Disubstitutionsprodukt schwierig³². In der neueren Literatur³³ findet sich eine dritte Variante, bei der das benötigte Brom *in situ* durch Reaktion von HBr mit H₂O₂ in einer Wasser/Dichlormethan-Mischung erzeugt wird. Leider erwies sich auch hier die Aufreinigung des Produktes als problematisch. Die zweite Stufe ist eine klassische Diels–Alder-Reaktion, wobei als Dienophil das Arin (Bezotrien) fungiert, welches aus Anthranilsäure und *iso*-Pentylnitrit *in situ* erzeugt wird. Die Reaktion³⁴ wurde mehrfach unter verschiedenen Bedingungen^{35,36,37} beschrieben. Die Gesamtausbeute bis zur Stufe des 9-Bromtriptycens ist gering und beträgt ca. 25 %.

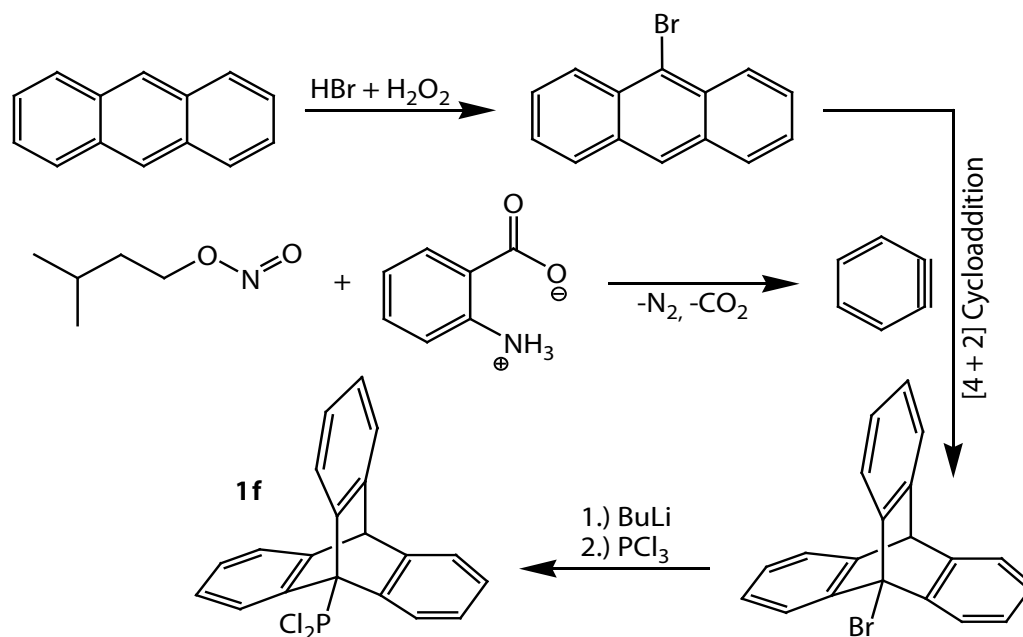


Abbildung 8: Syntheseweg von **1f**

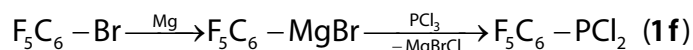
2.7.2 Eigenschaften

Der sterische Anspruch des Triptycenylobstituenten liegt zwischen dem des Trityl- und dem des Adamantylsubstituenten. Durch die starre Verbrückung der drei Phenylringe wird eine mesomere Stabilisierung eines Kations oder Radikals in der Brückenkopfposition unterbunden. Das Triptycenyldichlorphosphan **1f** verhält sich wie ein Alkyldichlorphosphan. Es ist mäßig empfindlich gegenüber Hydrolyse und durch den großen Substituenten recht stabil gegenüber Oxidation. Es kann für sehr kurze Zeit (< 1 min) an der Atmosphäre gehandhabt werden. Phosphor-Chalkogen-Verbindungen mit dem Triptycenylobstituent zeigten eine recht hohe Neigung zur Kristallisation.

2.8 Pentafluorophenyldichlorphosphan **1g**

2.8.1 Synthese

Die Synthese von Pentafluorophenyldichlorphosphan **1g** ist in der Literatur gut beschrieben. Sie erfolgt über eine Grignard-Reaktion ausgehend von kommerziell erhältlichem Pentafluorbrombenzol und Phosphortrichlorid³⁸.



2.8.2 Eigenschaften

Das Pentafluorophenyldichlorphosphan **1g** ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit, welche mit der Zeit eine leicht gelbliche Farbe annimmt. Es ist hydrolyseempfindlich, ein Kontakt mit der Atmosphäre sollte vermieden werden.

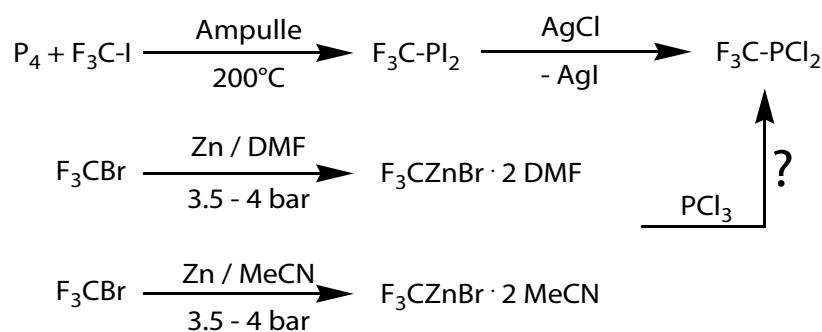
Neben einer Erhöhung der Löslichkeit in organischen Solvenzien sind es vor allem elektronische Effekte des Pentafluorophenylsubstituenten, welche die Reaktivität von **1g** sowie die Stabilität der Produkte beeinflussen.

2.9 Trifluormethyldichlorphosphan **1h**

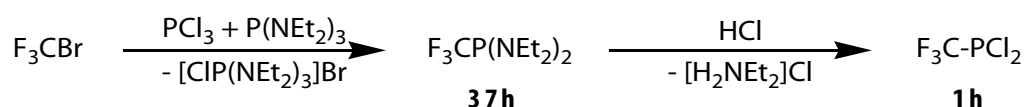
2.9.1 Synthese

Die Darstellung von **1h** ist die aufwendigste Synthese eines Dichlorphosphans innerhalb dieser Arbeit. In der Literatur fand die erste Darstellung über einen Halogenaustausch mit AgCl mit der Diiodverbindung statt³⁹. Diese wird in geringer Ausbeute durch eine Druckreaktion in einer Ampulle von elementarem Phosphor mit F₃CI bei 200° C gewonnen. Nachdem dieser Weg für Grammengen an **1h** ungeeignet erscheint, mussten alternative Syntheserouten gefunden werden. Für die organische Synthese gibt es recht ausführliche Untersuchungen⁴⁰ über die Verwendung der metallorganischen Verbindung F₃CZnBr. Dieses kann in Form von F₃CZnBr · 2 DMF in einer Druckreaktion (3.5–4 bar) synthetisiert werden, auch die reaktivere Acetonitrilverbindung F₃CZnBr · 2 MeCN ist so zugänglich⁴¹. Beide Verbindungen erwiesen sich in der organischen Synthese als wertvolle Reagenzien für die Übertragung einer Trifluormethylgruppe⁴².

Für die Synthese des Dichlorphosphans **1h** durch Umsetzung mit einem Überschuss Phosphortrichlorid erschienen sie jedoch ungeeignet. Das Problem ist das notwendige Lösemittel, da DMF mit PCl_3 reagiert und für beide basische Lösemittel eine Reaktion mit dem stark elektrophilen **1h** nicht auszuschließen ist. Des Weiteren stand nicht ohne weiteres eine Möglichkeit für eine Druckreaktion zur Verfügung.



Der in dieser Arbeit durchgeführte Syntheseweg basiert auf einer Veröffentlichung von RUPPERT und VOLBACH⁴³. Ihnen gelang es ausgehend von $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$, PCl_3 und F_3CBr das Bisdiethylamino-trifluormethylphosphan **37h** selektiv und in guter Ausbeute darzustellen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden später auch kompliziertere Silylaminophosphine hergestellt⁴⁴. Das Phosphan **37h** sollte nach RUPPERT die Schlüsselverbindung zur Darstellung von **1h** sein. Die Durchführung und genauen Bedingungen des zweiten notwendigen Schrittes, der Umwandlung von **37h** in **1h**, waren in der Literatur nicht beschrieben. Zum einen sollte eine Dismutation von **37h** mit PCl_3 zu **1h** führen, welches sich dann abdestillieren ließe. Auf die gleiche Art ist auch die Darstellung der Dibromverbindung durch Dismutation mit PBr_3 beschrieben⁴⁵ (ohne konkrete Vorschrift). Die Dismutationsreaktion erwies sich in der Praxis als unbrauchbar, da eine destillative Trennung der Edukte und Produkte nicht gelang. Als zweiten Syntheseweg wurde die Umsetzung mit gasförmigem Chlorwasserstoff beschrieben. Das beiden Diethylaminogruppen in **37h** werden durch zwei Äquivalente HCl -Gas abgespalten und durch zwei weitere Äquivalente als Diethylammoniumhydrochlorid ausgefällt. Die praktische Durchführung der Reaktion ist recht schwierig, da weder ein geeignetes Lösemittel bekannt war noch die Reaktionstemperatur oder die Reaktionszeit. Auch die Abtrennung des Produktes **1h** war zuerst unklar. Ein Versuch mit Durchleitung eines Überschusses an HCl -Gas durch eine Toluollösung von **37h** zeigte zwar die gewünschte Reaktion, die Ausbeute an **1h** nach Destillation war jedoch sehr gering. Abhilfe schaffte eine Vorschrift aus der Dissertation von WILFRIED BECKER⁴⁶. Durch stöchiometrischen Einsatz von HCl , dem Lösemittel Xylol und einer Schleppe destillation gelang es **1h** rein und in akzeptablen Mengen darzustellen.



2.9.2 Kristallstrukturen

Die beiden Phosphane **37h** und **1h** sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten. Sie wurden unter Schutzgas in Markröhrchen aus Quarzglas überführt und diese dann abgeschmolzen. Herrn Prof. Dr. ROLAND BÖSE von der Universität Essen gelang es bei tiefen Temperaturen mittels Lasertechnik Kristalle direkt auf dem Diffraktometer zu erhalten. An diesen konnten Beugungsexperimente durchgeführt werden und somit die Kristallstrukturen von **37h** und **1h** ermittelt werden. An dieser Stelle sein Herrn Prof. Dr. ROLAND BÖSE und seiner Arbeitsgruppe nochmals für ihre Mühe gedankt.

2.9.2.1 Kristallstruktur von $F_3CP(NEt_2)_2$ **37h**

Das Trifluormethylbisdiethylaminophosphan **37h** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein gesamtes Molekül **37h**, welches in Abbildung 9 dargestellt ist. Das Phosphoratom ist wie erwartet verzerrt pseudotetraedrisch umgeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 enthalten. Die P–N und die P–C-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Der N1–P1–N2-Winkel zwischen den beiden Diethylamimogruppen ist etwas größer als die Winkel N1–P1–C1 und N2–P1–C1 zur Trifluormethylgruppe. Die Raumstruktur im Kristall ist in Abbildung 10 gezeigt; die Moleküle bilden eine lockere Packung ohne nennenswerte Wechselwirkungen untereinander.

Abbildung 9: Molekülstruktur von **37h**: thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

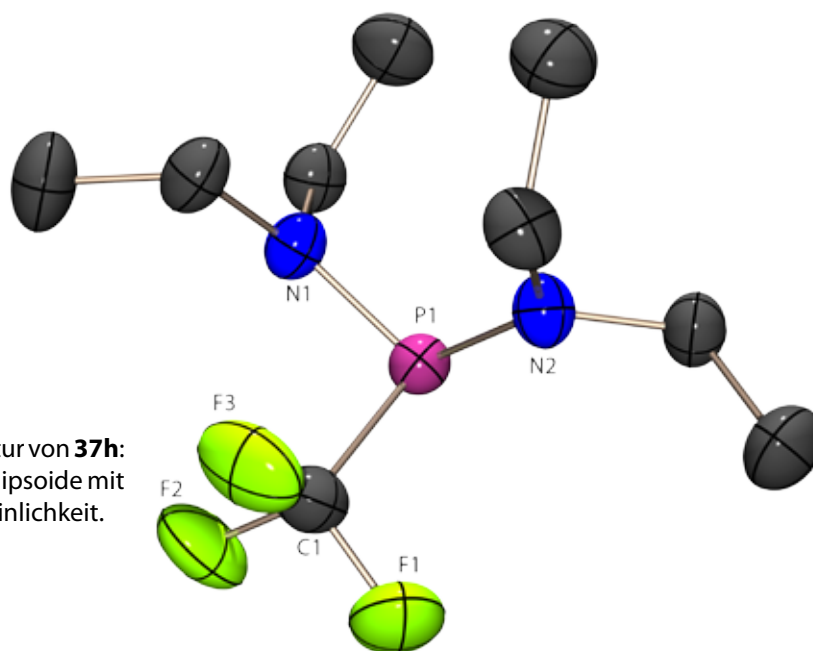


Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter von **37h**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–N1	1.670(1)	N1–P1–N2	113.37(6)
P1–N2	1.672(1)	N1–P1–C1	99.32(7)
P1–C1	1.885(2)	N2–P1–C2	100.50(6)
F1–C1	1.338(2)	P1–C1–F1	111.69(11)
F2–C1	1.346(2)	P1–C1–F2	108.59(11)
F3–C1	1.340(2)	P1–C1–F3	120.36(11)

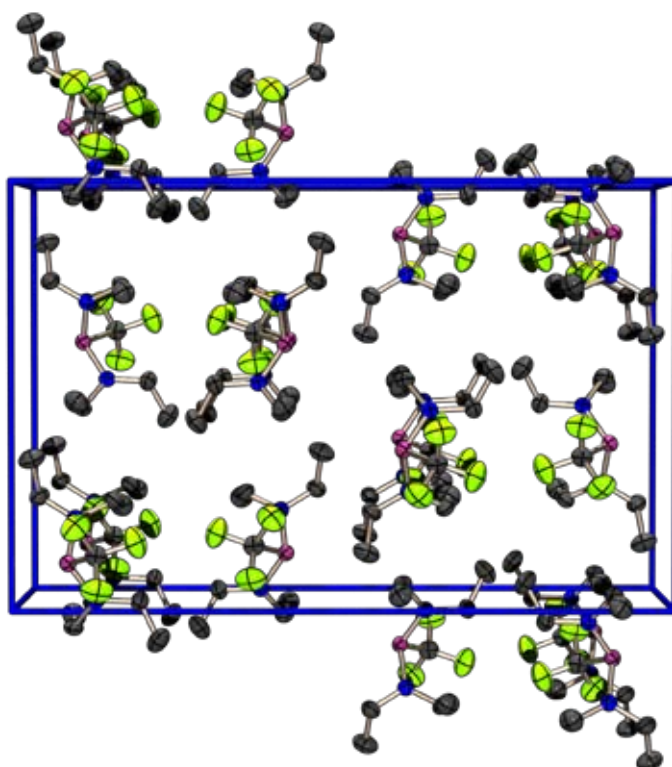


Abbildung 10: Kristallstruktur von **37h**; Projektion entlang der *a*-Achse (*c* →).

2.9.2.2 Kristallstruktur von F₃CPCl₂ **1h**

Das Dichlorphosphan **1h** kristallisiert ebenfalls im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma*. Die asymmetrische Einheit besteht aus den Atomen C1, F1, F2, P1 und Cl1. Der Rest von **1h** wird durch eine Spiegelebene generiert, welche durch die Atome P1–C1–F1 verläuft (Abbildung 11). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 enthalten. Die P–C, P–Cl und C–F Bindungslängen zeigen wiederum kaum Abweichungen von den Durchschnittswerten (Tabelle 145).

Die Kristallstruktur von **1h** ist ein Beispiel für eine klassische Kristallstruktur von Molekülen. Die Elementarzelle enthält insgesamt vier Moleküle (Abbildung 12). Man beobachtet eine lockere Stapelung der Moleküle entlang der *a*-Achse (Abbildung 12A). In dieser Richtung liegen die Moleküle auf Deckung, während entlang der anderen beiden Achsen die Orientierung zwischen benachbarten Molekülen alterniert (Abbildung 12B). Es stehen sich immer eine PCl₂-Einheit und eine CF₃-Gruppe als nächste Nachbarn gegenüber (Abbildung 12C). Nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind nicht zu erkennen.

Tabelle 6: Strukturparameter von **1h** im Kristall.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cl1–P1	2.019(3)	Cl1–P1–C1	95.97(12)
P1–C1	1.893(6)	Cl1–P1–Cl1a	102.14(8)
F1–C1	1.310(7)	P1–C1–F1	115.7(3)
F2–C1	1.329(4)	P1–C1–F2	109.1(3)
		F–C–F (alle)	107.6(3)

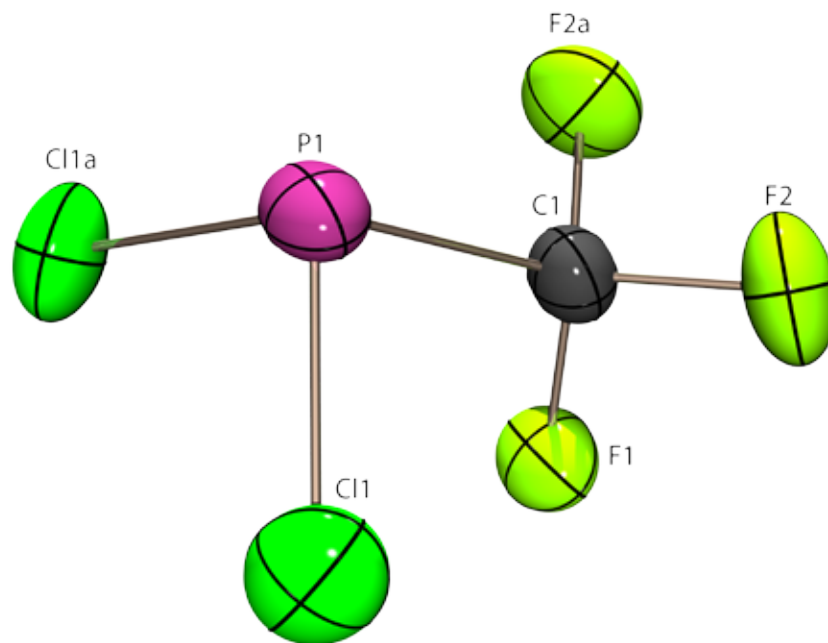


Abbildung 11: Die Molekülstruktur von **1h** im Kristall; thermische Auslenkungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

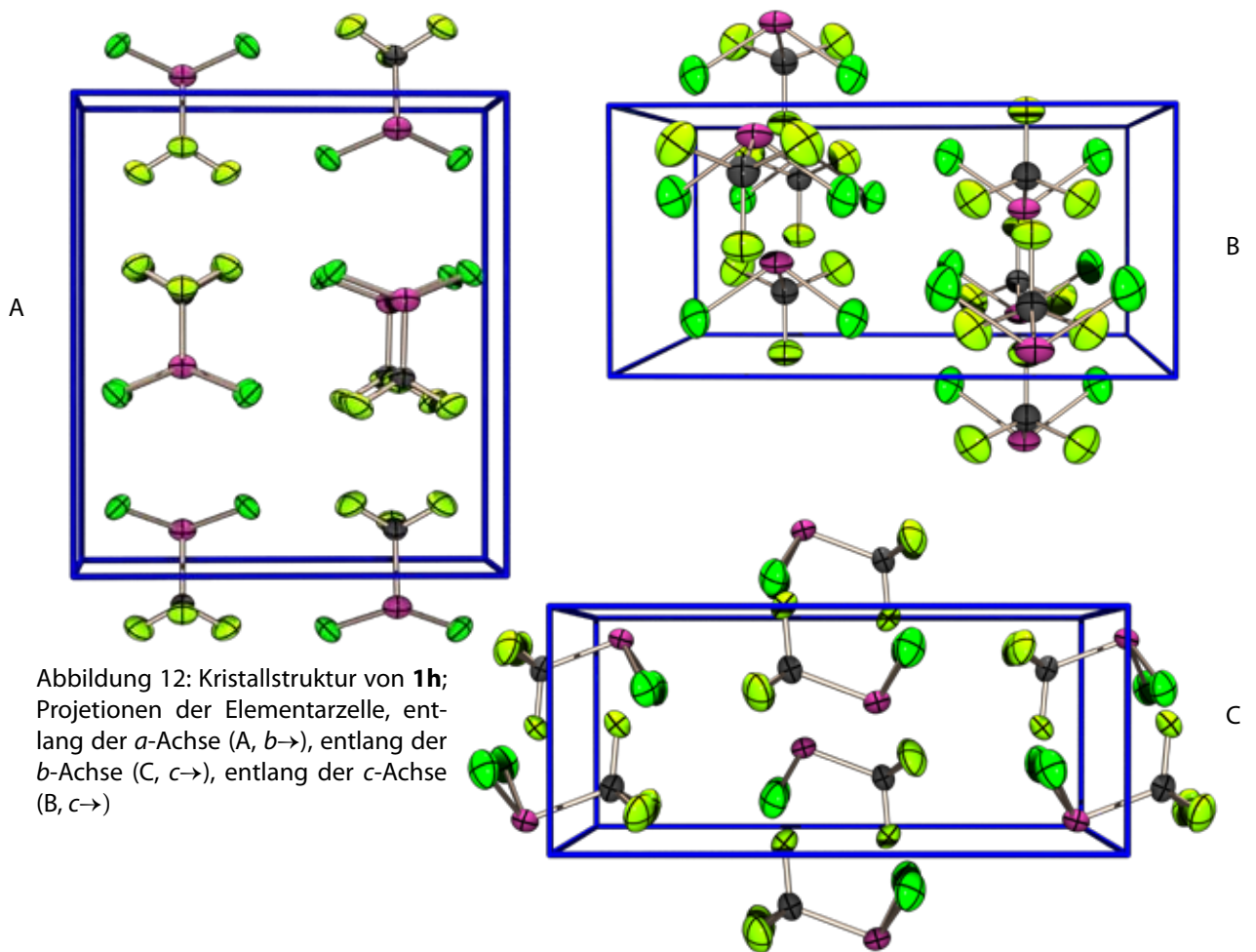


Abbildung 12: Kristallstruktur von **1h**; Projektionen der Elementarzelle, entlang der *a*-Achse (A, *b*→), entlang der *b*-Achse (C, *c*→), entlang der *c*-Achse (B, *c*→)

2.9.3 Eigenschaften

Das Trifluormethyldichlorphosphan **1h** ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 40°C und damit verbunden einem hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur. Das Dichlorphosphan ist pyrophor und verbrennt sofort bei Anwesenheit von Luftsauerstoff unter Nebelbildung mit spürbarer Wärmentwicklung. Es greift Metalle und Silikonfett an und ist als Reinsubstanz deshalb nur schwer handhabbar. Für die Umsetzungen wurde eine 0.5 M Lösung von **1h** in Toluol verwendet. Die Verwendung von THF sollte vermieden werden, da Reaktionen mit diesem Lösemittel beobachtet wurden.

Bedingt durch die elektronegative CF₃-Einheit ist **1h** als ein elektronenarmes Dichlorphosphan anzusehen. Daraus werden eine starke Oxidationswirkung und eine erhöhte Elektrophilie am Phosphoratom erwartet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen mit Natriumseleniden und -telluriden (siehe Abschnitt 5.8) zeigen allerdings, dass die Erwartung einer vollständigen Redoxreaktion unter Bildung von Cyclophosphanen so nicht ganz zutrifft. Auch reagiert **1h** nicht wesentlich schneller als andere Carbodichlorphosphate. Die CF₃-substituierten Reaktionsprodukte sind überraschend stabil.

2.10 Triphenylmethyldichlorphosphan **1i**

2.10.1 Synthese

Die Synthese von Triphenylmethyldichlorphosphan **1i** ist von SCHMUTZLER⁴⁷ et al. ausführlich beschrieben worden. Der zunächst am einfachsten erscheinende Weg einer Umsetzung eines GRIGNARD-Reagenzes TrtMgCl mit PCl₃ erweist sich als nicht praktikabel⁴⁸. SCHMUTZLER's Synthese geht vom Triphenylmethanol aus, welches entweder durch eine Grignard-Reaktion ausgehend von Brombenzol⁴⁹ oder durch Hydrolyse von TrtCl⁴⁹ in heißem Wasser⁴⁹ erhalten werden kann. Dieser Alkohol wird durch Reaktion mit Natriumhypophosphit NaH₂PO₂ in Eisessig unter Schwefelsäurekatalyse in die Triphenylmethylphosphinsäure

TrtPH(O)OH **32i** überführt. Bei dieser Reaktion lässt sich intermediär das intensiv rot gefärbte Trityl-Kation beobachten. In einem zweiten Schritt wird nun **32i** mit Phosphortrichlorid ohne Lösemittel zum Dichlorphosphan umgesetzt.

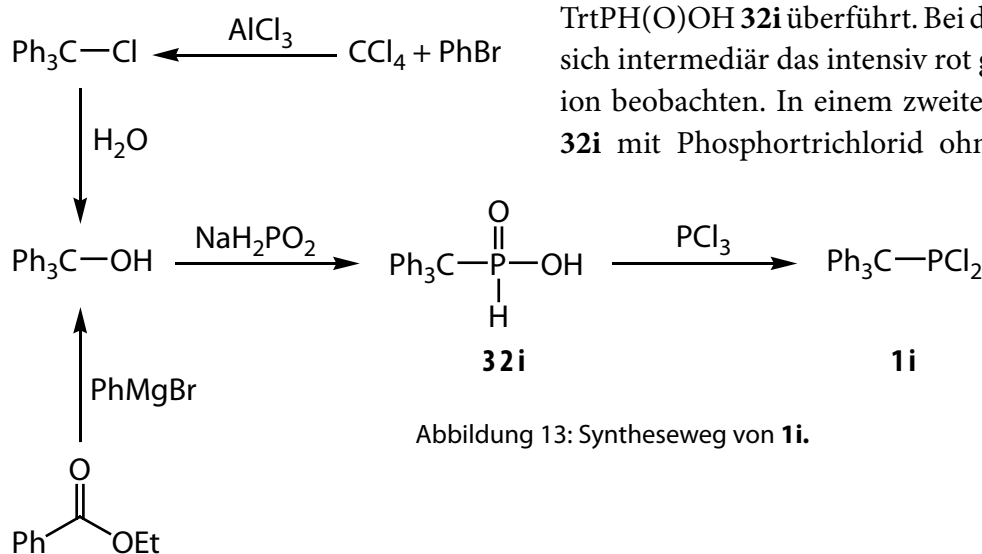


Abbildung 13: Syntheseweg von **1i**.

2.10.2 Molekülstruktur

Daten über die Kristall- und Molekülstruktur von TrtPCl_2 **1i**, welches in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert, wurden von R. SCHMUTZLER publiziert⁴⁷. Der beobachtete P–C-Bindungsabstand ist mit 1.933 Å ungewöhnlich lang für eine Einfachbindung (Durchschnitt 1.85 Å). Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **1i** sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7: Ausgewählte Strukturparameter von **1i**⁴⁷.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
C1–P1	1.933(2)	Cl1–P1–Cl2	98.65(3)
P1–Cl1	2.057(2)	Cl1–P1–C1	102.39(5)
P1–Cl2	2.065(2)	Cl2–P1–C1	103.58(5)

2.10.3 Eigenschaften

Das Trityldichlorphosphan **1i** ist ein weißer, pulveriger Feststoff welcher sich bei Lichteinwirkung über eine längere Zeit gelb verfärbt. Es ist hydrolyseempfindlich, ist aber für kurze Zeit an der Atmosphäre beständig. Nach Luftkontakt sollte es erneut evakuiert werden, um Sauerstoffspuren zu entfernen.

Der Triphenylmethylrest verleiht dem Dichlorphosphan ungewöhnliche Eigenschaften und ein hohes Synthesepotential. Bedingt durch die Stabilität des Tritylkations (als Tetrafluoroborat kommerziell erhältlich) und des Tritylradikals ist die P–C-Bindung in **1i** leicht heterolytisch oder homolytisch spaltbar. Ein Indiz dafür liefert der ungewöhnlich lange P–C-Bindungsabstand (siehe 2.10.2). Die Abspaltung als Trt^+ , welches an seiner intensiven roten Farbe leicht erkennbar ist, lässt sich mit Lewis-Säuren wie AlCl_3 induzieren (formal 1,1-Eliminierung von TrtCl). Außer als Dichlorphosphan kann **1i** auch als Quelle von Chlorphosphiniden PCl reagieren. Nach dieser Betrachtungsweise verhält sich der Tritylligand wie ein »großes Proton« und das TrtPCl_2 **1i** wie das (instabile) Dichlorphosphan HPCl_2 . Das Auftreten von Tritylradikalen zeigt sich an der leichten Bildung des sehr stabilen Ditritylperoxid Trt_2O_2 ⁵⁰. Letzteres wird oft als Nebenprodukt beobachtet, falls Spuren von Luftsauerstoff anwesend sind.

2.11 Trends in den Molekülstrukturen von **1**

In der Literatur sind die Molekül- und Kristallstrukturen von 16 Dichlorphosphanen mit C-gebundenen Substituenten am Phosphoratom beschrieben:

N-(2,3:6,7-Dibenzohepta-2,4,6-trienyl)-*N*-(dichlorophosphino)isopropylamin⁵¹, 10,10-Dichloro-6-dichlorophosphino-10-sila-9-oxa-9,10-dihydrophenanthren⁵², 2-(Dichlorophosphinyl)furan⁵³, Dimethylaminodichlorphosphan⁵⁴, Dichloro-(*N,N*-bis(methylsulfonyl)amino)phosphan⁵⁵, Dichloro-(pentabenzylcyclopentadienyl)phosphan⁵⁶, (2,6-bis(4-*t*-Butylphenyl)phenyl)dichlorophosphan⁵⁷, Tris(dimethylphenylsilyl)methyldichlorphosphan⁵⁸, Dichloro-(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylidenimino)phosphan⁵⁹, Dichloro-(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)phosphan⁶⁰, Dichloro-(2,6-di-isopropylphenylamino)phosphan⁶¹, (1-(Dichlorophosphanyl)ethylidene)triphenylphosphoran⁶², (2,6-Dichloro- α -(dichlorophosphanyl)benzylidene)triphenylphosphoran⁶², (α -(Dichlorophosphanyl)-4-nitrobenzylidene)triphenylphosphoran⁶², 2-(Dichlorophosphanyl)-1-morpholino-1-phenylpropen⁶² und das schon angeprochene Triphenylmethyldichlorphosphan.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ersten Strukturen von Alkoxy- und Aroxydichlorphosphanen (**1a**, **1b** und **1c**) und die erste Struktur eines Dichlorphosphans mit einem perfluorierten Substituenten (**1h**) bestimmt. Für den folgenden Vergleich (Tabelle 8) sind zusätzlich repräsentativ die Daten von TrtPCl_2 ⁴⁷ **1i**, 2-(Dichlorophosphinyl)furan⁵³ **1Fur** und (2,6-bis(4-*t*-Butylphenyl)phenyl)dichlorphosphan **1Ary**⁵⁷ aufgeführt.

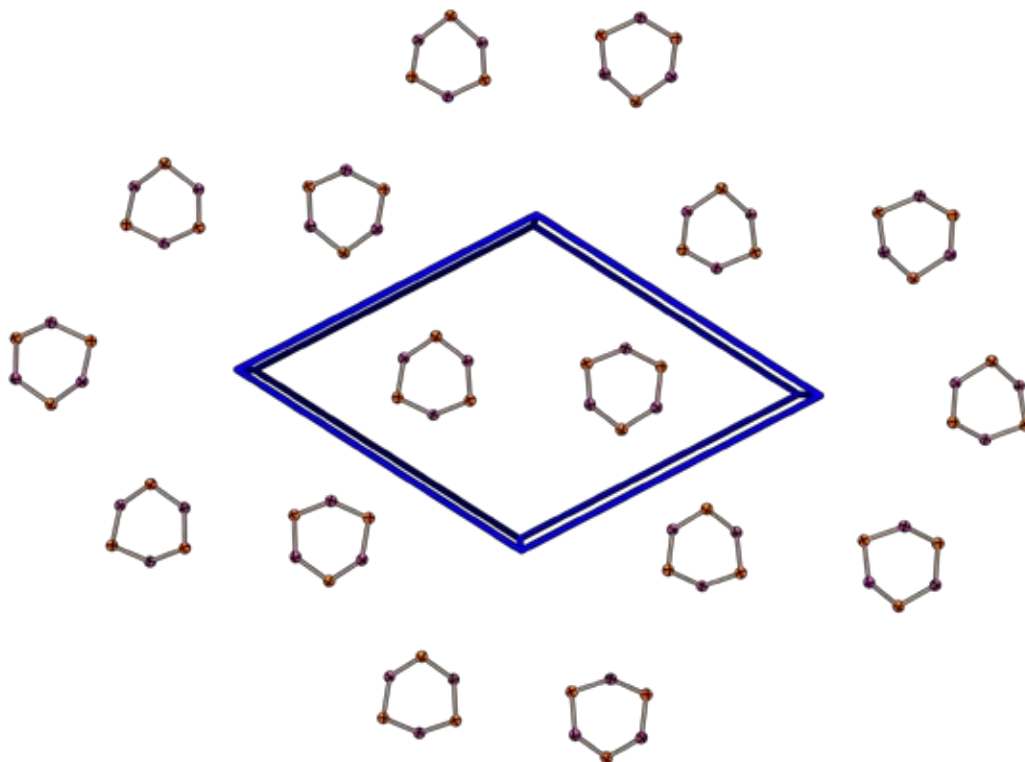
Die Tabelle zeigt eine auffallend geringe Schwankungsbreite in den Bindungslängen und -winkeln am Phosphoratom bei doch sterisch und elektronisch recht unterschiedlichen Vertretern der Stoffklasse. Am wenigsten schwanken der P-Cl-Abstand und der Cl-P-Cl-Winkel, am stärksten der R-P-Abstand. Bei diesem gilt es jedoch zu beachten, dass es sich bei **1a**, **1b** und **1c** um eine P-O-Bindung und bei allen anderen Dichlorphosphanen um eine P-C-Bindung handelt. Der Einfluss des Substituenten macht sich am stärksten in seiner Bindung zum Phosphoratom bemerkbar. Im Trityldichlorphosphan **1i** äußert sich seine elektronische Struktur in einer verlängerten P-C-Bindung während in **1Fur** durch den Donoreffekt des Furanylsubstituenten eine Verstärkung und somit Verkürzung der P-C-Bindung bewirkt wird. Bei der röntgenographischen Bestimmung der Struktur neuer Dichlorphosphane gehört somit diesem Abstand die größte Aufmerksamkeit, erlaubt er doch eine direkte Korrelation zu den elektronischen Eigenschaften des Substituenten.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsparameter von Dichlorphosphanen **1** im Vergleich.

Wert	1a	1b	1c	1h	1i ⁴⁷	1Fur ⁵³	1Ary ⁵⁷
d (P-Cl)	2.049	2.060	2.058	2.019	2.057	2.064	2.062
	2.057	2.069	2.078		2.065	2.068	2.075
d (P-R)	1.614	1.616	1.595	1.893	1.933	1.776	1.833
< Cl-P-Cl	101.4	101.2	98.0	102.1	98.7	98.8	99.7
< Cl-P-R	96.7	98.0	96.7	96.0	102.4	99.8	103.4
	103.6	102.3	102.1	102.1	103.6	100.6	103.5

3 Quasibinäre Heterocyclen

3.1	Einführung in quasibinäre neutrale Verbindungen	57
3.2	Ziele	59
3.3	Selenadiphosphirane und Telluradiphosphirane	60
3.4	Chalkogena-triphosphetane und -tetraphospholane (Se, Te)	62
3.5	1,3-Diselena- und 1,3-Ditellura-2,4-diphosphetane	74
3.6	1,3-Diselena-2,4-diphosphetan-2-selenide	76
3.7	1,3-Diselena-2,4-diphosphetan-2,4-chalkogenide	78
3.8	1,3-Diselena- und 1,3-Ditellura-2,4,6-triphospholane	88
3.9	1,2,3,5-Tetraselena-4,6-diphosphinane	92
3.10	1,3,5-Triselena- und 1,3,5-Tritellura-2,4,6-triphosphinane	94
3.11	1,3,5,7-Tetraselena-2,4,6,8-tetraphosphocane	103

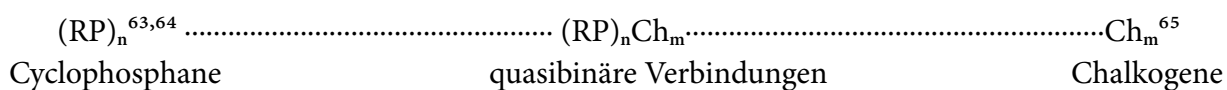


Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur von **20f** in der Projektion entlang der *c*-Achse.

3.1 Einführung in quasibinäre neutrale Verbindungen

3.1.1 Phosphor-Chalkogen-Verbindungen $(RP)_nCh_m$

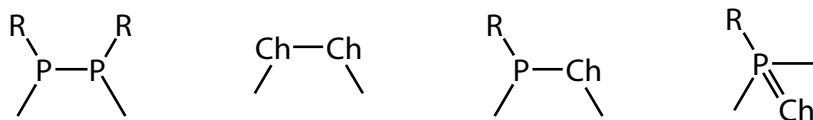
Aus der Kombination von zweibindigen Phosphinideneinheiten ($RP<$) mit zweibindigen Chalkogenatomen ($Ch<$) resultieren formal eine Vielzahl von Verbindungen der Zusammensetzung $(RP)_nCh_m$. Obwohl so prominente Vertreter wie z.B. das in der organischen Synthese vielfach verwendete LAWESSON's Reagenz ($p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{P}$)₂S₄ dieser Verbindungsklasse angehören, sind Phosphor-Chalkogen-Verbindungen dieses Typs allgemein nur wenig geläufig. Dies gilt insbesondere für Verbindungen mit den schwereren Chalkogenen Selen und Tellur.



Entsprechend dieser formalen Betrachtungsweise sind die Verbindungen $(RP)_nCh_m$ zwischen den Cyclophosphanen $(RP)_n$ ($n = 3\text{--}6$) und Diphosphenen $(RP)_2$ einerseits und den elementaren Chalkogenen Ch_m andererseits einzuordnen, und sind folglich als quasibinäre Verbindungen anzusprechen. Im Rahmen dieser Arbeit richtet sich das Augenmerk auf Systeme RP/Ch mit den schweren Chalkogenen ($Ch = S, Se, Te$). Quasibinäre Verbindungen sollten in sich die Eigenschaften beider Strukturelemente (RP und Ch) vereinen und somit eine besondere Vielfalt an unterschiedlichen Repräsentanten, Strukturen sowie interessante chemische Eigenschaften zeigen. Das Betreten und systematische Erforschen dieses noch weitgehend unbekanntes Gebietes und die damit verbundene präparative Herausforderung bilden die Motivation und auch den Reiz sich mit diesem Themenkreis zu beschäftigen.

3.1.2 Struktur motive

In Analogie zu den Cyclophosphanen $(RP)_n$ und den Chalkogen-Homocyclen Ch_m stellen praktisch alle bekannten Verbindungen $(RP)_nCh_m$ Heterocyclen aus Phosphor- und Chalkogenatomen dar. Neben Strukturelementen mit heteroatomaren Bindungen können auch solche mit homoatomaren Bindungen auftreten. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit dass die Chalkogenatome exocyclisch einfach koordiniert an das Ringsystem gebunden sind.



Kombiniert man diese Strukturelemente miteinander und zieht eine Variation der Ringgröße ebenfalls in Betracht, so ergibt sich für die Verbindungen $(RP)_nCh_m$ eine große Vielfalt an zu erwartenden $RP:Ch$ -Verhältnissen und Strukturen.

Erste systematische Untersuchungen in unserem Arbeitskreis an System RP/Se bestätigten diese Erwartung (Abbildung 14). Die vorwiegend auf ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopischen Untersuchungen basierenden Ergebnisse¹ zeigen die Existenz einer Vielzahl P/Se -Heterocyclen; in mehreren Fällen werden für ein bestimmtes $RP:Se$ -Verhältnis isomere Verbindungen beobachtet.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung und Ringgröße der P/Se-Heterocyclen übt der Phosphorsubstituent R aus. Mit besonders elektronenziehenden bzw. sperrigen Substituenten lassen sich die ungewöhnlichen acyclischen Verbindungen RPSe ($\text{R} = -\text{CR}=\text{PPh}_3$)⁶⁶ und **34d**⁶⁷ ($\text{R} = \text{sMes}$) mit einem zweifach koordinierten dreiwertigen bzw. einem dreifach koordiniertem fünfwertigen Phosphoratom isolieren.

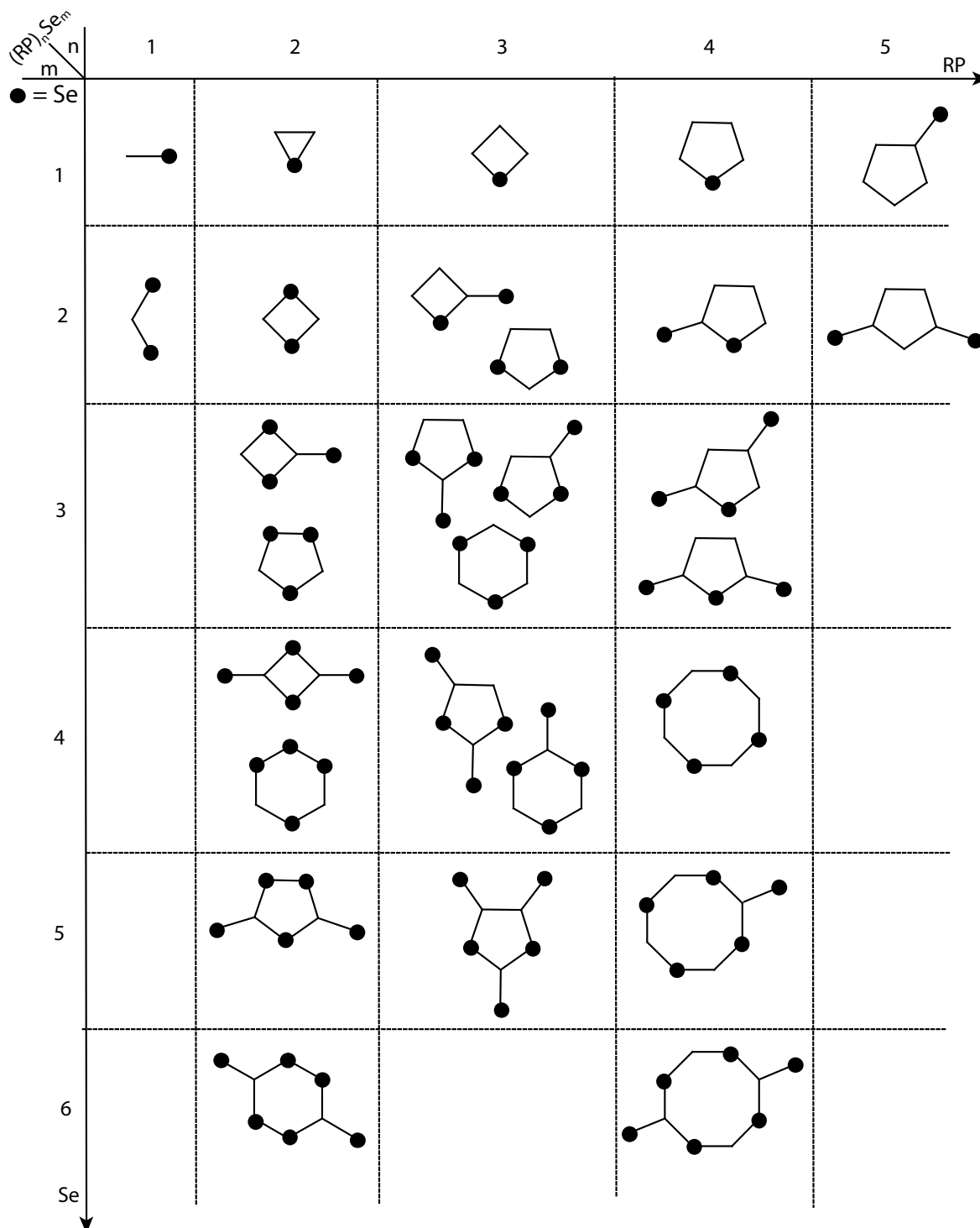
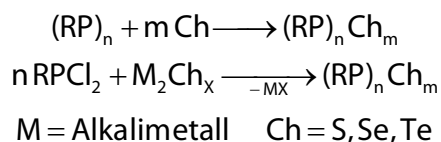


Abbildung 14: Zusammensetzungen und Strukturen von P/Se-Verbindungen $(\text{RP})_n\text{Se}_m$.

3.1.3 Synthesen

Verbindungen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ lassen sich hauptsächlich auf zwei Wegen allgemein herstellen. Zum einen kann ein Cyclophosphan mit Chalkogen direkt umgesetzt werden^{1,2,81}. Dieser Syntheseweg ist beschränkt auf Substituenten R mit denen ein Cyclophosphan stabil ist und auf Chalkogene die in der Lage sind das Cyclophosphan zu oxidieren. Diese Synthese versagt z.B. fast vollständig bei den P/Te-Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Te}_m$, weil die Oxidationskraft des Tellurs meistens nicht ausreicht das betreffende Cyclophosphan $(\text{RP})_n$ zu oxidieren.



Wesentlich allgemeiner Anwendbar ist die Kondensation von Dichlorphosphanen $\text{R} \text{P} \text{Cl}_2$ mit Alkalimetall(poly)chalkogeniden. Sie lässt sich auch unter reduzierenden Bedingungen (z.B. mit einem Alkalimetall oder Magnesium) durchführen und ergibt auf diese Weise phosphorreiche P/Ch-Heterocyclen mit P–P-Bindungen. Anstelle des Alkalimetallchalkogenides M_2Ch_x kann auch die entsprechende Bistrimethylsilylverbindung $(\text{TMS})_2\text{Ch}$ verwendet werden. Auf diesem Wege lassen sich Substituenten R einführen, für die stabile Cyclophosphane $(\text{RP})_n$ bislang unbekannt sind. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist die Möglichkeit die Synthese bei tiefen Temperaturen durchzuführen und damit auch metastabile Verbindungen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ zu erfassen. Dieser Punkt ist für die P/Te-Verbindungen⁶⁸ $(\text{RP})_n\text{Te}_m$ aufgrund der schwachen P–Te-Bindung von besonderer Bedeutung. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Verbindungen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ erfolgten ausschließlich auf diesem Weg.

3.2 Ziele

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der quasibinären Phosphor-Chalkogen-Verbindungen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ wurden drei Ziele verfolgt:

3.2.1 Substituenteneinfluss

Im Mittelpunkt des Interesses stehen »noninnocent« Substituenten R, die einen massiven elektronischen und/oder sterischen Einfluss auf das Phosphoratom ausüben. Ziel war es herauszufinden welche Auswirkungen solche Substituenten auf Zusammensetzung, Stabilität und Struktur der entstehenden Phosphor-Chalkogen-Verbindungen haben. Besondere Aufmerksamkeit wurde kationisch oder anionisch mobile Substituenten gewidmet. Diese Fälle sind deswegen besonders interessant, weil durch die Mobilität des Substituenten die Bildung von P/Ch-Polyheterocyclen $(\text{RP})_n\text{P}_o\text{Ch}_m$ – eine bislang kaum untersuchte Klasse von Polycyclen – möglich wird.

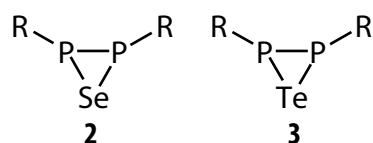
3.2.2 Molekül- und Kristallstrukturen

Die bisherigen Erkenntnisse über Verbindungen des Typs $(RP)_nCh_m$ basieren hauptsächlich auf ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung. Im Falle der Selen- und Tellurverbindungen wurde auch massiv von der ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Spektroskopie Gebrauch gemacht. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es aus den komplexen Gemischen an Phosphor-Chalkogen-Verbindungen definierte Produkte in Substanz zu isolieren und strukturell (außer mit NMR-Methoden) mit Hilfe von Röntgenbeugung an Einkristallen sowie der Massenspektrometrie zu charakterisieren. Dadurch sollten Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in Phosphor-Chalkogen-Heterocyclen im Allgemeinen und sowie über den Einfluss der »besonderen« Substituenten R auf Struktur und Bindungsverhältnisse dieser speziellen Heterocyclen im Besonderen gewonnen werden. Mögliche intermolekulare $P\cdots Ch$ und $Ch\cdots Ch$ Wechselwirkungen im Festkörper, insbesondere im Falle der schweren Chalkogene Selen und Tellur, standen ebenfalls im Mittelpunkt des Interesses bei den durchgeführten Strukturuntersuchungen.

3.2.3 P/Te-Heterocyclen $(RP)_nTe_m$

Phosphor-Tellur-Heterocyclen $(RP)_nTe_m$ sind bis auf wenige Ausnahmen praktisch unbekannt. Ziel dieser Arbeit war es in dieses kaum erforschte Gebiet präparativ vorzudringen und erste systematische Erkenntnisse über diese neuen Heterocyclenfamilie zu gewinnen. Die Synthese von Verbindungen des Typs $(RP)_nTe_m$ ist eine erhebliche präparative Herausforderung. Alle Argumente sprechen auf den ersten Blick gegen einer größeren Zahl von P/Te-Heterocyclen: die P-Te-Bindung ist schwach, die Heterocyclen sollten metastabil sein und vielfach nur bei tiefen Temperaturen existieren. Zusätzlich kommt erschwerend die Lichtempfindlichkeit vieler Tellurverbindungen hinzu, welche auch auf die P/Te-Heterocyclen zutreffen kann. Aber gerade bei dieser Verbindungsklasse sollten die »besonderen« Substituenten am Phosphoratom eine entscheidende stabilisierende Rolle spielen. Ein wichtiges Ziel war es Substituenten R und Reaktionsbedingungen zu finden, welche zu stabilen P/Te-Heterocyclen führen. Damit sollten die Grundlagen für eine systematische Untersuchung dieser Heterocyclenfamilie gelegt werden.

3.3 Selenadiphosphirane und Telluradiphosphirane



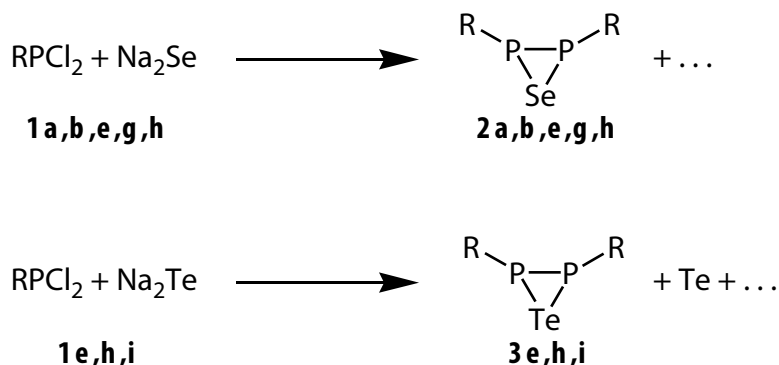
3.3.1 Kenntnisstand

Chalkogenadiphosphirane sind dreigliedrige gesättigte Heterocyclen mit einem Ring aus zwei Phosphoratomen und einem Chalkogenatom. Es sind zwei isomere Formen denkbar: *cis* (C_s) und *trans* (C_2), welche sich NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden lassen. Das Selenadiphosphiran **2b**¹ wurde in unserem Arbeitskreis in Reinsubstanz isoliert und außer NMR-spektroskopisch auch durch Röntgenbeugung an Einkristallen strukturell charakterisiert. Es liegt als das *trans*-Isomere vor, wie auch die anderen drei strukturell charakterisierten molekularen Vertreter der Selenadiphosphirane ($R = (2,6\text{-bis}(\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl-4-tris}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl})-$

phenyl))⁶⁹, Cp^{*70} und (2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl⁷¹). Chalkogenadiphosphirane entstehen bei der Oxidation von Diphosphenen **35** mit elementarem Chalkogen^{72,73,74,75,76,77,78,79} (S, Se). Das Bis(*tert*-butyl)telluradiphosphiran **3n** wurde als einziger bislang NMR-spektroskopisch beobachteter Vertreter der Telluradiphosphirane **3** von DU MONT⁸⁰ publiziert.

3.3.2 Bildung

Im Rahmen der Arbeit konnten fünf neue Selenadiphosphirane und drei neue Telluradiphosphirane erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Die Selenadiphosphirane **2a**, **2b**, **2e**, **2g** und **2h** entstehen bei den Kondensationsreaktionen der entsprechenden Dichlorphosphane mit Na₂Se; ihr Anteil an den Produkten erreicht nicht über 10%. Für die Bildung von **2** ist die Knüpfung einer P–P-Bindung erforderlich, so dass ein Teil des Natriumselenides als Reduktionsmittel reagiert hat. Die Telluradiphosphirane **3e**, **3h** und **3i** wurden als Reaktionsprodukte bei den Kondensationen der entsprechenden Dichlorphosphane mit Natriumditellurid beobachtet. Hier trifft der zu den Selenadiphosphirane analoge Sachverhalt zu und das Tellurid diente als Reduktionsmittel.

3.3.3 NMR-Spektroskopie

Die Selenadiphosphirane **2** mit C-gebundenen Substituenten zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum ein Signal bei relativ hohem Feld (ca. δ = –50 – –80). Der Gesamte für diese Verbindungsklasse beobachtete ³¹P-NMR-Verschiebungsbereich erstreckt sich über fast 200 ppm (–90 – 100 ppm)². Die Hochfeldlage der ³¹P-NMR-Signale wird durch den dreigliedrigen Ring verursacht, in welchem die freien Elektronenpaare der beiden Phosphoratome einen hohen s-Charakter aufweisen und somit den Kern stark abschirmen. Die aroxysubstituierten Heterocyklen **2a** und **2b** zeigen deutlich den starken elektronischen Einfluss der Substituenten auf die Phosphoratome. Durch die direkte Bindung an den elektronegativen Sauerstoff verschiebt sich die Lage des ³¹P-NMR-Signals um fast 150 ppm zu tiefem Feld.

Das Hauptsignal der Selenadiphosphirane wird von einem Paar Satelliten begleitet, welches von dem Isotopomeren mit ⁷⁷Se verursacht wird (A-Teil von A₂X-Spektrum, 7.6% rel. Intensität). Die Kopplungskonstante ¹J_{PSe} ist mit Werten zwischen 127 Hz (für **2e**) und 193 Hz (für **2a**) für eine SeP-Kopplung über eine Bildung betragsmäßig relativ klein, was sicher mit dem geringen s-Charakter der P–Se-Bindung zusammenhängt. Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett. Die ⁷⁷Se chemische Verschiebung der neuen Selenadiphosphirane beträgt zwischen

+196.0 ppm (für **2a**) und –123.3 ppm (für **2g**) und liegt damit in dem für diese Heterocyklen charakteristischen Bereich². Das ³¹P-NMR-Signal der Telluradiphosphetane wird ebenfalls von einem Paar von Satelliten begleitet. Sie stammen vom Isotopomeren mit ¹²⁵Te (nat. Häufigkeit 6.99 %) im Molekül. Die NMR-Daten der neuen Telluradiphosphetane sowie die des bekannten *tert*-Butylderivates **3n** sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Auffallend ist die Hochfeldlage des ³¹P-NMR-Signals des CF₃-substituierten Heterocyclus **3h**. Die Werte für ¹J_{TeP} liegen zwischen 216 und 305 Hz.

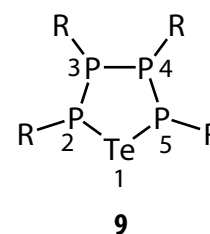
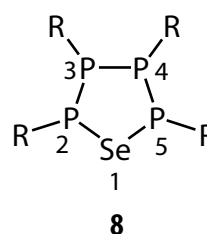
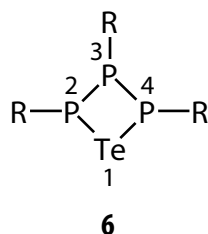
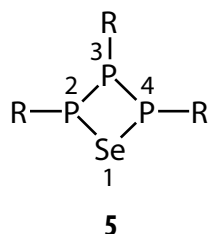
Tabelle 9: NMR-Daten der neuen Selenadiphosphirane **2** (*J* in Hz).

	2a	2b	2d ⁶⁷	2e	2g	2h	2n ¹
$\delta^{31}\text{P}$	46.8	47.4	-48.2	-83.7	-133.5	-125.3	-71.9
$\delta^{77}\text{Se}$	196.0	192.0	42.0	—	-123.3	—	-289.5
¹ J _{SeP}	193.0	192.5	135.7	127.7	139.5	156.0	132.0

Tabelle 10: NMR-Daten der neuen Telluradiphosphirane **3** (*J* in Hz).

	3e	3h	3i	3n ⁸⁰
$\delta^{31}\text{P}$	-77.8	-137.7	-35.0	-70
$\delta^{125}\text{Te}$	—	—	—	-696
¹ J _{TeP}	216.5	285.2	305.2	229

3.4 Chalkogena-triphosphetane und -tetraphospholane (Se, Te)



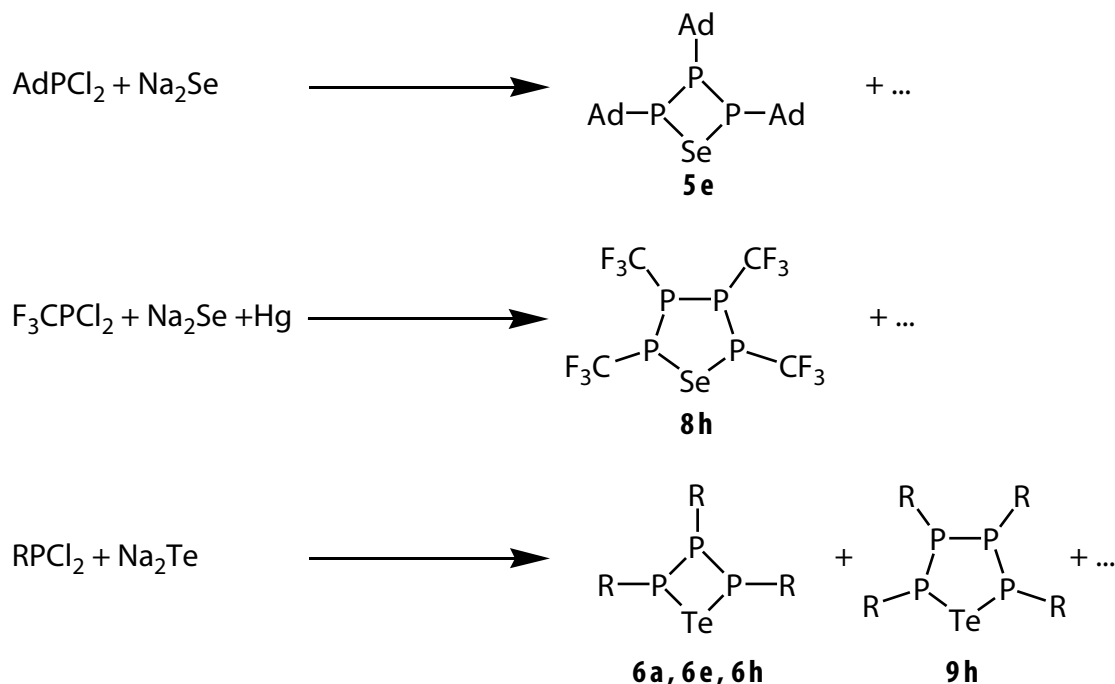
3.4.1 Kenntnisstand

Es sind nur einige wenige Selenatriphosphetane **5** bekannt: Neben den aminosubstituierten Heterocyklen⁸¹ mit R = NPh₂, N(*i*-Pr)₂ und N(*c*-Hex)₂ ist auch ein Cp*-substituiertes Derivat⁸² sowie dessen Se–Cr(CO)₅-Komplex beschrieben. In allen Fällen sind die Substituenten R an den Phosphoratomen *all-trans* zueinander angeordnet. Einziges bislang bekanntes Telluratriphosphetan **6** ist die *tert*-Butylverbindung^{80,83} **6n**, welche in Lösung NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert wurde.

Die Selenatetraphospholane **8** leiten sich formal von den Cyclopentaphosphanen durch isolobalen Austausch einer RP-Einheit durch ein Selenatom ab. Bislang sind sechs Vertreter dieser Klasse gekannt: R = Me⁸¹, Et¹, *t*-Bu, Ph⁸⁴, NPh₂¹ und 4-MeOC₆H₄¹. Vom Phenylderivat liegt eine Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung an Einkristallen vor. Im Gegensatz zu den Selenatetraphospholanen sind von den analogen Telluratetraphospholanen **9** nur die Vertreter mit R = Me¹ und *tert*-Butyl⁸⁰ NMR-spektroskopisch beschrieben.

3.4.2 Bildung

Das adamantylsubstituierte Selenatriphosphetan **5e** sowie die drei neuen Telluratriphosphetane **6a**, **6e**, und **6h** entstehen bei der Kondensation der entsprechenden Dichlorphosphate mit der äquimoleren Menge Na_2Se bzw. Na_2Te . Der Anteil von **5e** an den Reaktionsprodukten der entsprechenden Umsetzung ist mit unter 2% gering. Die Telluratriphosphetane bilden sich deutlich stärker mit Anteilen von ca. 10% für **6a** über 20% für **6h** und schließlich 100% für **6e**.



Sie wurden alle NMR-spektroskopisch charakterisiert (3.4.3). Das Trisadamantyltelluratriphosphetan **6e** konnte als Reinsubstanz in Form von orangefarbenen, bei 195°C unter Zersetzung schmelzenden Kristallen isoliert werden. Verbindung **6e** ist trotz der Anwesenheit von P–Te-Bindungen überraschend stabil. Die Substanz kann kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden und wird von Feuchtigkeit nur langsam angegriffen. **6e** ist das erste in Reinsubstanz isolierte und strukturell charakterisierte (3.4.4.1) Telluratriphosphetan.

Bei den Kondensationen von CF_3PCl_2 **1h** mit Na_2Te entsteht außer **6h** auch das Telluratetraphospholan **9h** mit einem Anteil von 40%. Das analoge CF_3 -substituierte Selenatetraphospholan **8h** wird bei der entsprechenden Kondensation mit Na_2Se nur zu 7% gebildet. Führt man dieselbe Kondensation in Gegenwart von Quecksilber durch erhöht sich der Anteil von **8h** an den Reaktionsprodukten auf über 50%. Die Identität der Chalkogenatetraphospholane **8h** und **9h** wird zweifelsfrei durch ihre ^{31}P und ^{77}Se - bzw. ^{125}Te -NMR-Daten belegt (3.4.3).

3.4.3 NMR-Spektroskopie

Die Chalkogenatriphosphetane **5** und **6** zeigen ^{31}P -NMR-Spektren von A_2M -Typ erster Ordnung, in Einklang mit einer all-*trans*-Orientierung der Phosphorsubstituenten am Ring. Die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 155–312 Hz. Im Falle von **6a** und **6h** gehen die A_2M -Spektren in A_2B -Spektren höherer Ordnung über. Die Signale von **6h** sind auch in Abbildung 34

als Nebenprodukt zu erkennen, wobei die höhere Ordnung des Spinsystems gut sichtbar ist. Die ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-Spektren des Adamantyltelluratriphosphetans **6e** zeigen eine Besonderheit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (A_2M -Spinsystem erster Ordnung) wird nur das Triplet von ^{125}Te -Satelliten begleitet (Abbildung 15). Dies deutet darauf hin, dass die Te,P-Kopplung in dieser Verbindung über zwei Bindungen betragsmäßig größer ist als die Kopplung über eine Bindung. Die $^1J_{\text{TeP}}$ ist offenbar so klein, dass die zugehörigen Satelliten sich innerhalb der Linienbreite des Hauptsignals befinden und nicht aufgelöst sind. Dies ist unseres Wissens nach das erste Beispiel, in der $^1J_{\text{TeP}} < ^2J_{\text{TeP}}$ beobachtet wurde. Ein Grund hierfür könnte in dem hohen p-Charakter der Te–P-Bindung liegen (Winkel am Te um 80° , 3.4.4.1) Diese Vermutung muss allerdings durch die Synthese und strukturelle Untersuchung weiterer Telluratriphospholane erhärtet werden. Die NMR-Daten der neuen Verbindungen von **5** und **6** sind in Tabelle 11 und 12 zusammengefasst.

Tabelle 11: NMR-Daten der neuen Selenatriphosphetane **5** (J in Hz).

	5e	5n¹	5NPh₂¹
$\delta^{31}\text{P}_{2/4}$	-8.2	0.3	68.1
$\delta^{31}\text{P}_3$	-37.1	-14.7	47.2
$^1J_{\text{PP}}$	155.8	160.2	220.2
$^1J_{\text{SeP}}$	192.2	42.7	174.4
$^2J_{\text{SeP}}$	< 5	31.9	32.7

Tabelle 12: NMR-Daten der neuen Telluratriphosphetane **6** (J in Hz).

	6a	6e	6h	6n⁸⁰
$\delta^{31}\text{P}_2$	98.6	-60.4	17.9	-60.5
$\delta^{31}\text{P}_3$	164.9	-27.4	25.2	-4.1
$\delta^{125}\text{Te}$	84.3	-461.1	—	—
$^1J_{\text{PP}}$	-312.4	169.7	-247.5	172.6
$^1J_{\text{TeP}}$	425.0	< 8	≈ 448	—
$^2J_{\text{TeP}}$	—	80.1	—	—

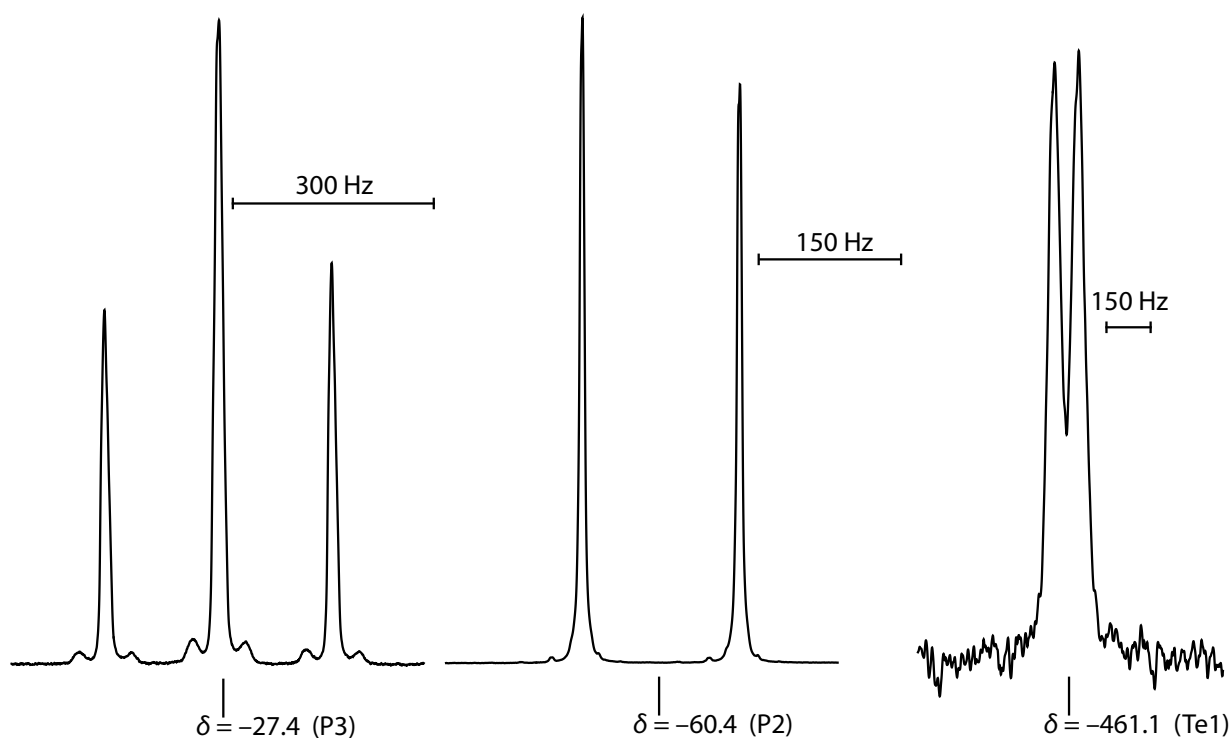


Abbildung 15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6e**.

Für die Chalkogenotetraphospholane **8h** und **9h** beobachtet man in den $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren für das Isotopomere ohne magnetisch aktives Chalkogen das charakteristische Aufspaltungsmuster eines AA' MM'-Spinsystems (Abbildung 16 und 17). Die aus den iterativen Spektrenanpassungen mit SpinWorks⁸⁵ resultierenden NMR-Parameter sind in Tabelle 13 und 14 mit den NMR-Daten einiger bekannter Vertreter zusammengestellt. Spinsymmetrie und P,P-Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit der sterisch günstigen *all-trans*-Anordnung der Phosphorsubstituenten am heterocyclischen Ring. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{SeP}}$ und $^2J_{\text{TeP}}$ sind klein ($< 5\text{--}7\text{ Hz}$), so dass in den ^{77}Se bzw. ^{125}Te -Spektren lediglich ein Triplett ($\Delta_{1/2} = 10$ bzw. 18 Hz) erster Ordnung beobachtet wird.

Tabelle 13: NMR-Daten der neuen Selenotetraphospholane **8** (J in Hz).

	8h	8k¹	8n¹
$\delta^{31}\text{P}_{3/4}$	58.6	61.6	80.4
$\delta^{31}\text{P}_{2/5}$	90.1	111.6	127.9
$\delta^{77}\text{Se1}$	305.6	492.2	210.8
$^1J_{\text{P}_3\text{P}_4}$	-277.0	-309.4	-321.1
$^1J_{\text{P}_2\text{P}_3}$	-256.6	-276.1	-308.6
$^2J_{\text{P}_2\text{P}_4}$	4.5	20.3	-11.0
$^2J_{\text{P}_2\text{P}_5}$	0	19.1	6.0
$^1J_{\text{SeP}}$	239.5	236.5	235.9

Tabelle 14: NMR-Daten der neuen Tellurotetraphospholane **9** (J in Hz).

	9h	9k¹	9n⁸⁰
$\delta^{31}\text{P}_{3/4}$	57.9	61.2	94.8
$\delta^{31}\text{P}_{2/5}$	31.9	74.5	89.9
$\delta^{125}\text{Te1}$	710.1	—	578
$^1J_{\text{P}_3\text{P}_4}$	-268.7	-317.2	319.2
$^1J_{\text{P}_2\text{P}_3}$	-256.5	-278.4	334.9
$^2J_{\text{P}_2\text{P}_4}$	8.6	33.0	12.5
$^2J_{\text{P}_2\text{P}_5}$	4.2	22.0	5.7
$^1J_{\text{TeP}}$	445.2	—	—

3.4.4 Kristallstrukturen

3.4.4.1 2,3,4-Trisadamantyltelluratriphosphetan **6e**

Das 2,3,4-Trisadamantyl-1-tellura-2,3,4-triphosphetan **6e** ist das erste strukturell charakterisierte Telluratriphosphetan. Einkristalle von **6e** wurden aus der Umsetzung von Adamantyl-dichlorphosphan **1e** mit Na_2Te oder Na_2Te_2 bei -25°C isoliert. Die Verbindung kristallisiert in Form kleiner, intensiv dunkelrot gefärbter Stäbchen. Das von der Verbindung verwirklichte Kristallgitter ist monoklin und die zugehörige Raumgruppe $P2_1/n$ nicht ungewöhnlich. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Triphosphetanmoleküle, in der gesamten Zelle somit acht. Die Adamantylliganden nehmen die *all-trans*-Konformation ein. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die P–P und P–C-Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf. Die P–Te-Bindungslängen sind alle verschieden und erstrecken sich über den schmalen Bereich von $2.502(2)$ bis $2.516(2)\text{ \AA}$. Es stehen nur fünf Kristallstrukturen mit einem zweifach koordinierten Telluratom und zumindestens einer P–Te-Bindung für einen Vergleich zur Verfügung:

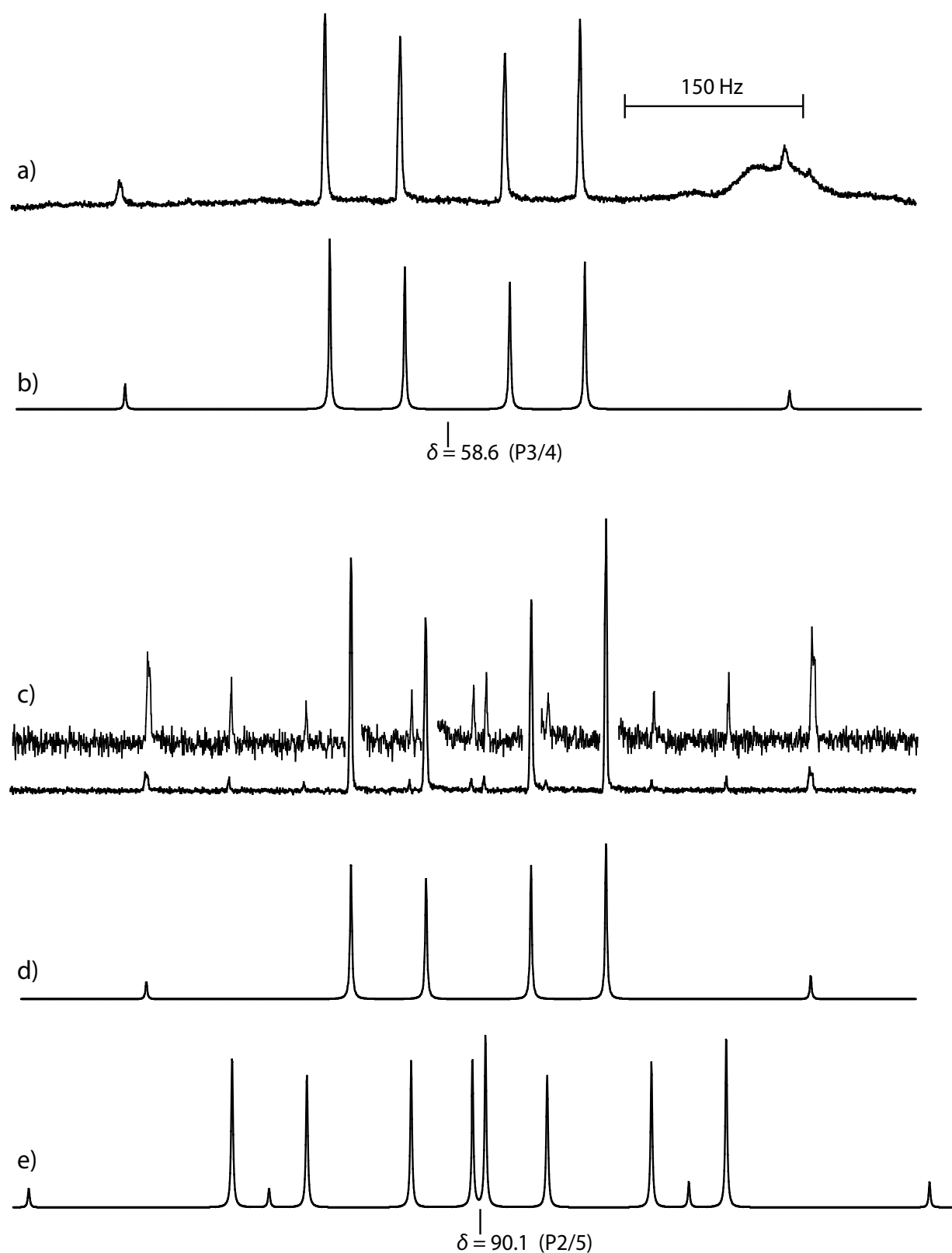


Abbildung 16: Das $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **8h** (ca. 0.1 m in THF); Signal von P2/5: beobachtetes Spektrum (a) und berechnetes Spektrum für das Isotopomere ohne ^{77}Se (b); Signal von P3/4: beobachtetes Spektrum (c), berechnetes Signalmuster für das Isotopomere ohne ^{77}Se (d) und mit ^{77}Se (e).

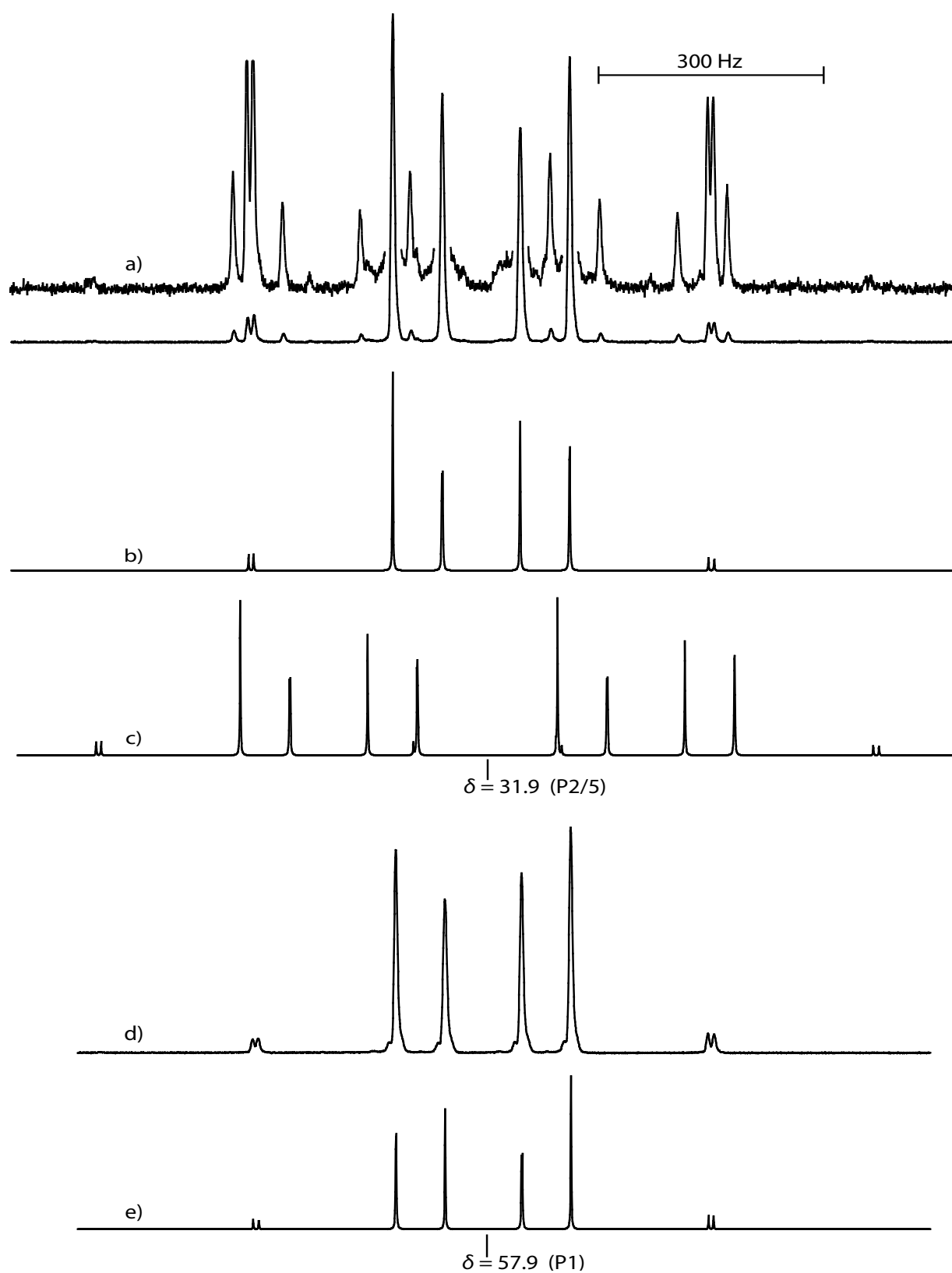


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **9h** (ca. 0.2 m in THF); Signal von P2/5: beobachtetes Spektrum (a), berechnetes Spektrum für das Isotopomere ohne ^{125}Te (b) und mit ^{125}Te (c); Signal von P3/4: beobachtetes Spektrum (d), berechnetes Spektrum für das Isotopomere ohne ^{125}Te (e).

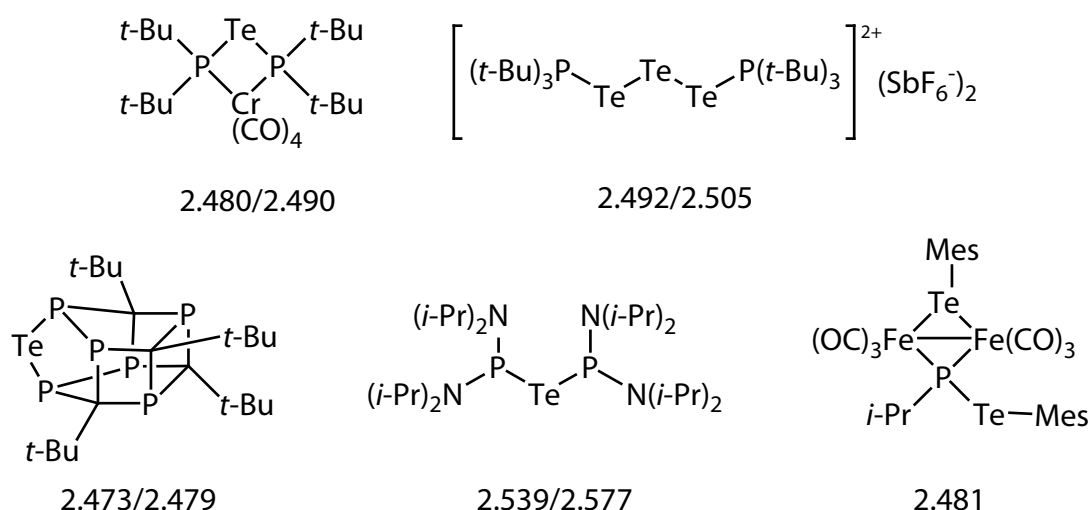


Abbildung 18: strukturell untersuchte Verbindungen mit P–Te-Bindung, unterstehend P–Te-Bindungslänge [Å]; (von oben rechts nach unten links^{86,87,88,89,90})

Die für **6e** beobachteten P–Te-Abstände sind mit denen der anderen Verbindungen in Abbildung 18 gut vergleichbar. Der viergliedrige P_3Te -Ring ist nicht planar (Abbildung 19) und weist einen Faltungswinkel von 161.6° auf. Das Adamantylcyclotetraphosphan **7e** im nachfolgenden Abschnitt beträgt dieser Faltungswinkel 151.2° . Von allen endocyclischen Winkeln ist der P–P–P-Winkel mit $93.19(12)^\circ$ am größten. Er ist auch größer als der mittlere endocyclische P–P–P-Winkel des Cyclotetraphosphans **7e** (siehe Abs. 3.4.4.2) und demonstriert die Verzerrung des Ringsystems durch den Einbau des Telluratoms. Der P–Te–P-Winkel ist mit 80° erwartungsgemäß am kleinsten und die P–P–Te-Winkel fast genau rechtwinklig. Somit ergibt sich ein an einer Ecke etwas gestrecktes und um den Diederwinkel P8–P6–P4–Te2 respektive P7–P5–P3–Te1 (beide 152.8°) hochgeklapptes Quadrat. Die beiden unabhängigen Moleküleinheiten unterscheiden sich in den Strukturparametern nur marginal. Die Projektion der Kristallstruktur entlang der *a*-Achse (Abbildung 20A) zeigt eine lockere Stapelung der Moleküle entlang dieser Achse. Es gibt keine Te–Te-Wechselwirkung, der kürzeste Abstand zweier Telluratome beträgt 7.401 \AA .

Tabelle 15: Ausgewählte Strukturparameter von **6e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Te1–P3	2.502(2)	P3–Te1–P5	80.23(8)	Te2–P6–P8	89.50(10)
Te1–P5	2.516(2)	P4–Te2–P6	80.65(8)	Te2–P6–C21	106.4(2)
Te2–P4	2.507(2)	Te1–P3–C41	105.7(3)	P8–P6–C21	102.9(3)
Te2–P6	2.509(2)	P7–P3–C41	101.7(3)	P6–P8–C1	101.8(3)
P3–P7	2.224(3)	Te1–P3–P7	90.12(10)	P4–P8–C1	101.8(3)
P5–P7	2.227(3)	Te1–P5–C31	105.3(3)	P4–P8–P6	93.64(12)
P4–P8	2.225(3)	P7–P5–C31	102.7(3)	Torsionswinkel	
P6–P8	2.227(3)	Te1–P5–P7	89.71(10)	P5–Te1–P3–P7	–18.44(9)
P3–C41	1.868(8)	P3–P7–C55	101.7(3)	P3–Te1–P5–P7	18.42(9)
P5–C31	1.873(9)	P5–P7–C55	103.1(3)	P4–Te2–P6–P8	–18.23(9)
P7–C55	1.880(9)	P3–P7–P5	93.19(12)	P6–Te2–P4–P8	18.25(9)
P4–C11	1.874(9)	Te2–P4–P8	89.58(10)	Te1–P3–P7–P5	20.66(10)
P6–C21	1.874(8)	Te2–P4–C11	105.1(3)	P4–Te1–P8–P6	152.4
P7–C1	1.878(8)	P8–P4–C11	104.1(3)	P8–P4–P2–Te2	152.8

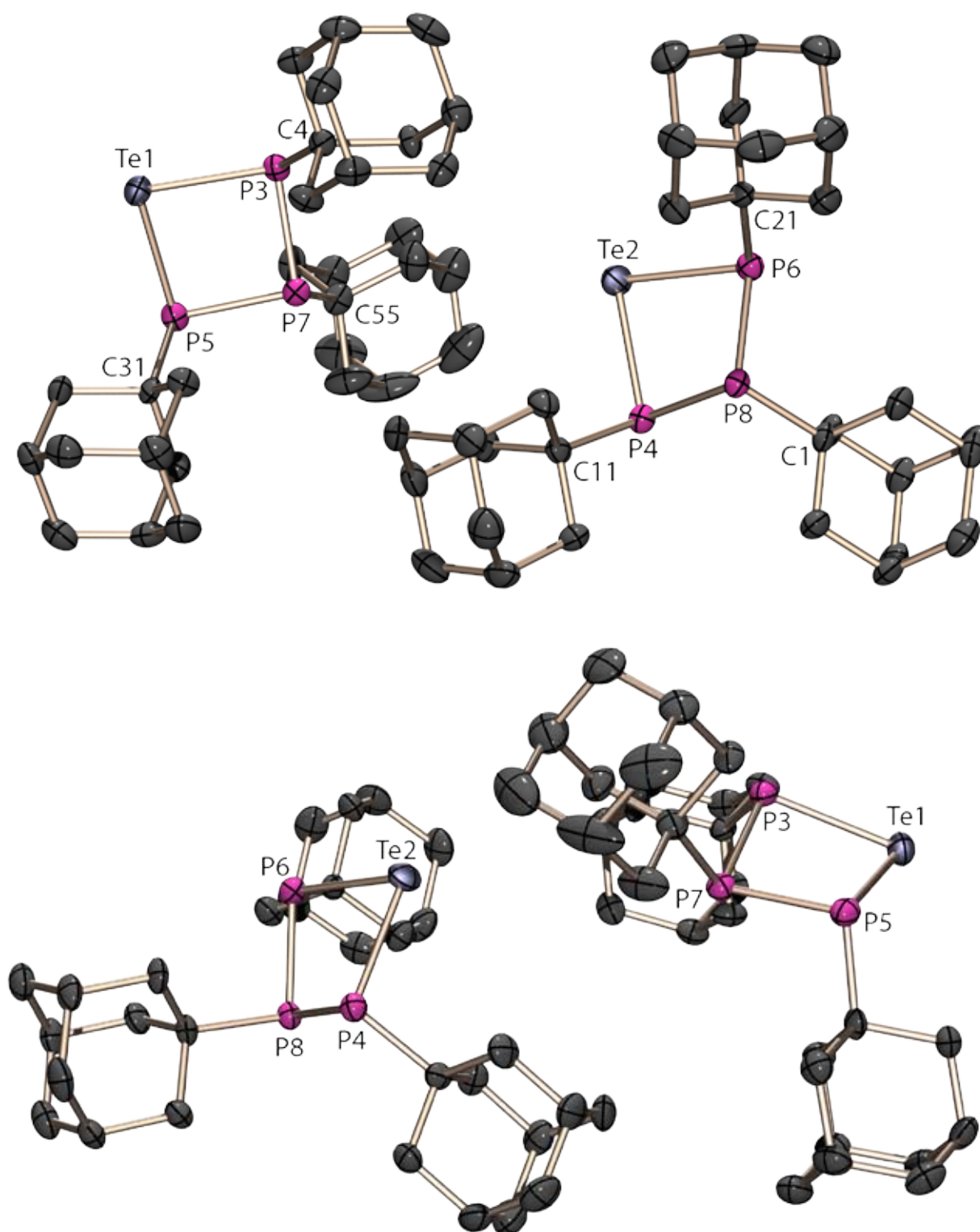


Abbildung 19: Molekülstruktur von **6e**: zwei Ansichten der asymmetrischen Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

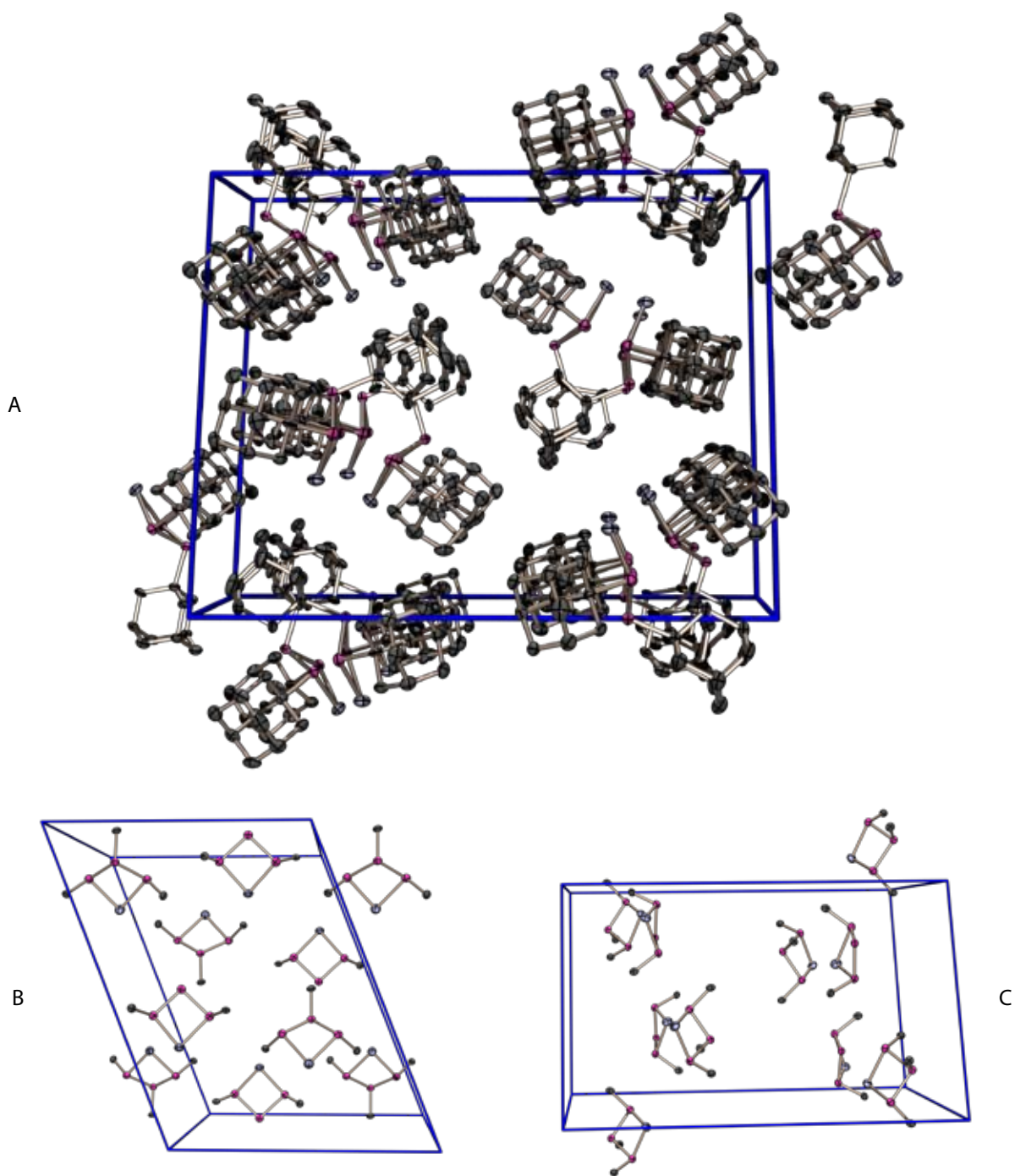


Abbildung 20: Kristallstruktur von **6e**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *b*→); vereinfachte Darstellung (alle Kohlenstoffatome außer den *P*-gebunden wurden weggelassen) entlang der *b*-Achse (B, *a*→) und der *c*-Achse (C, *b*→).

3.4.4.2 Tetrakis(adamantyl)cyclotetraphosphan **7e**

Das Tetrakis(adamantyl)cyclotetraphosphan **7e** entsteht als selenfreies Reduktionsprodukt bei der Umsetzung von AdPCl_2 **1e** mit Na_2Se und Magnesium und bildet farblose Kristalle. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnna$ ohne Einschluß von Lösemittelmolekülen. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des Moleküls, die volle Molekülsymmetrie mit der Punktgruppe D_{2d} wird im Kristall nicht verwirklicht. Das S_4 -Symmetrieelement der Punktgruppe D_{2d} ist zwar erkennbar (Abbildung 21 unten links), wird aber nicht exakt eingehalten. Der Ring aus vier Phosphoratomen ist nicht planar und die Adamantylsubstituenten stehen wie erwartet in der all-*trans*-Anordnung zueinander (Abbildung 21 unten rechts).

Von einer Reihe unterschiedlich substituierter Cyclotetraphosphane^{91,92,93,94} wurde die Molekül- und Kristallstruktur röntgenographisch bestimmt. Für die folgende Diskussion wird zum Vergleich die *tert*-Butylverbindung⁹⁵ herangezogen (Vergleichswerte in Klammern). Die P–P-Bindungslängen sind mit im Mittel 2.229 Å (2.217) typisch für P–P-Einfachbindungen. Die Abweichung zwischen den beiden unterschiedlichen Bindungen ist sehr gering womit der viergliedrige Ring der S_4 -Symmetrie sehr nahe kommt. Die intraannularen Bindungswinkel sind mit 86.3° praktisch gleich mit denen im *tert*-Butylcyclotetraphosphan (87.3°). Der Ring in **7e** ist mit 139.4° etwas steiler gefaltet als der im *tert*-Butylderivat mit 145.1°. Verantwortlich dafür ist der erhöhte Raumbedarf des Adamantylsubstituenten. NIEKE et al. konnten in einer Studie⁹¹ über die Faltungswinkel in unterschiedlichen Cyclotetraphosphanen einen direkten Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch des Phosphorsubstituenten und dem Faltungswinkel feststellen. Der Winkel wird mit Zunahme des Raumanspruches kleiner. Die Elementarzelle von **7e** enthält vier Moleküle, welche nicht in einer Raumrichtung zur Deckung gebracht werden können; erst die Translation zur nächsten Elementarzelle führt zu einem deckungsgleichen Molekül (Abbildung 22A). Die vier Moleküle sind paarweise entgegengesetzt entlang der *b*-Achse orientiert (Abbildung 22B). Es liegen keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen vor.

Tabelle 16: Ausgewählte Strukturparameter von **7e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–P2	2.230(1)	P2–P1–C1	103.93(10)
P1–P2a	2.228(1)	P2–P1–P2a	86.62(4)
P1–C1	1.881(3)	P2a–P1–C1	104.40(10)
P2–C11	1.891(3)	P1–P2–C11	104.26(10)
Torsionswinkel		P1–P2–P1a	86.07(4)
P2a–P1–P2–P1a	28.36(4)	P1a–P2–C11	103.71(10)
P2–P1–P2a–P1a	–28.33(4)		
P1–P2–P2a–P1a	139.4		

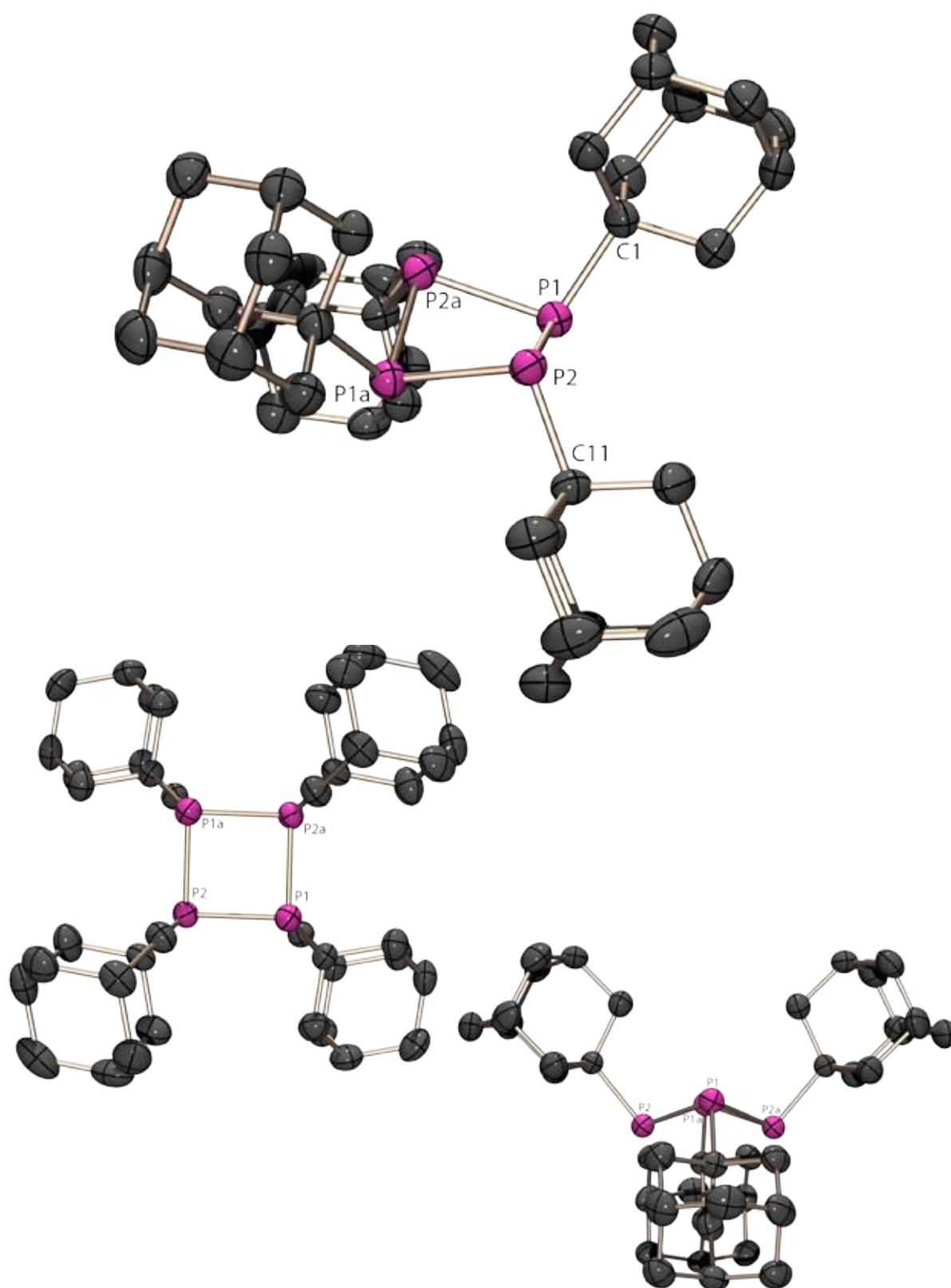


Abbildung 21: Molekülstruktur von **7e** im Kristall aus drei unterschiedlichen Perspektiven thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

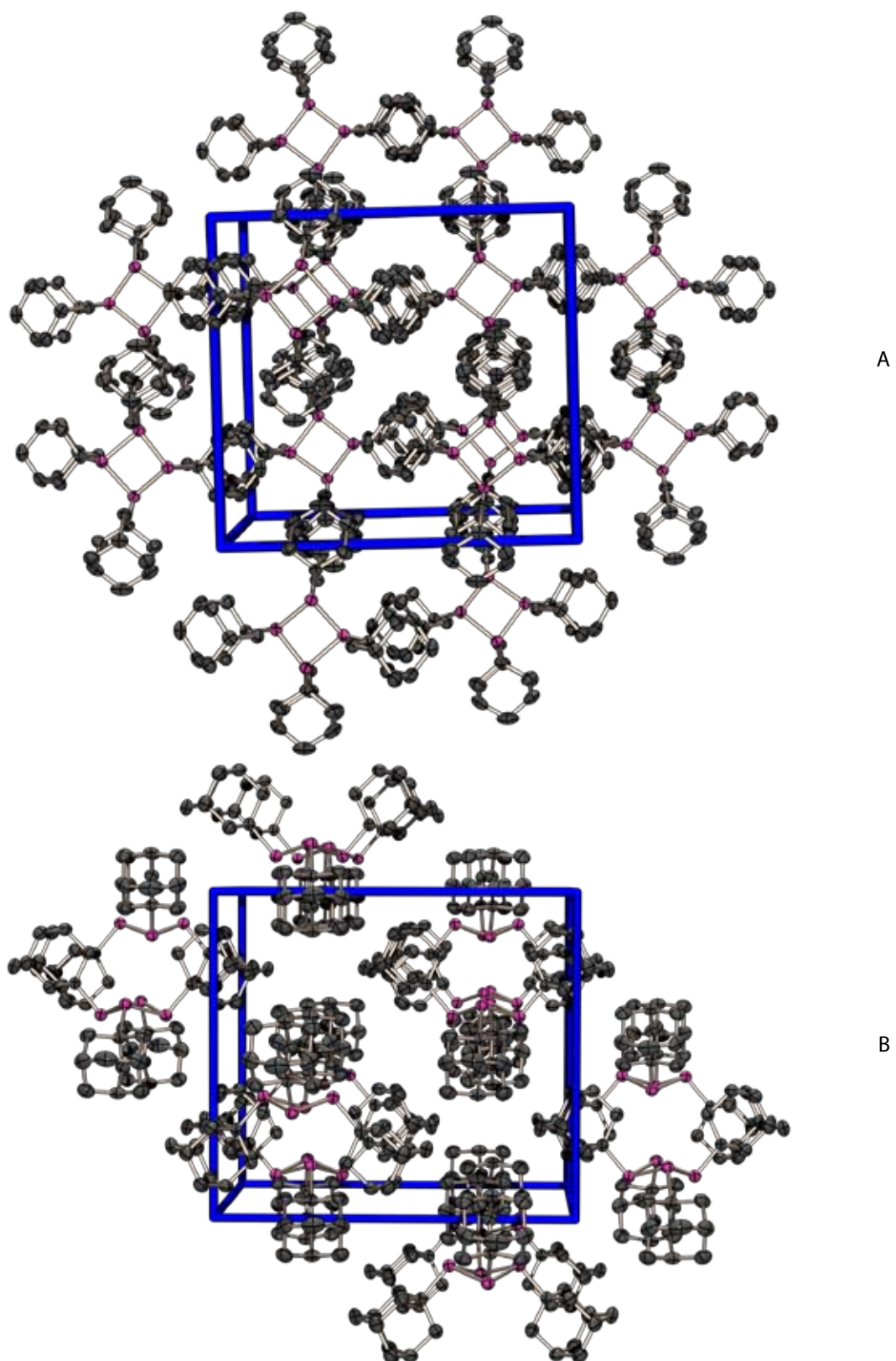
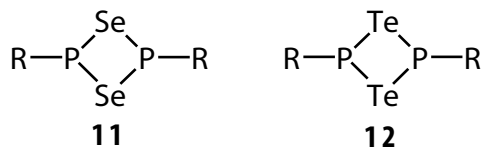


Abbildung 22: Kristallstruktur von **7e**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *b*→) und der *b*-Achse (B, *c*→).

3.5 1,3-Diselena- und 1,3-Ditellura-2,4-diphosphetane

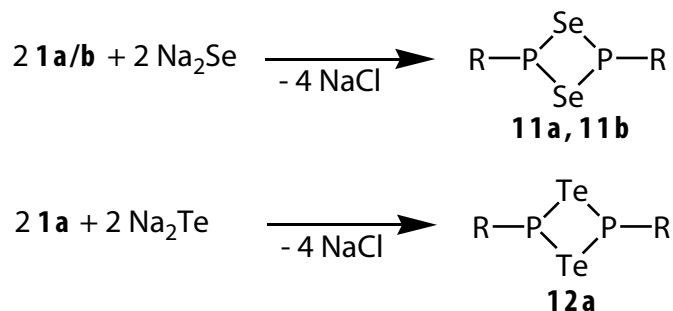


3.5.1 Kenntnisstand

1,3-Ditelluradiphosphetane sind in der Literatur nicht beschrieben. Die Bildung des Diselenadiphosphentans **11b** wurde in unserem Arbeitskreis im Rahmen einer Diplomarbeit³ beobachtet, eine weiteres Derivat mit der sperrigen 2,4-Di-*tert*-butyl-6-methoxyphenylgruppe als Substituenten ist in der neueren Literatur⁹⁶ beschrieben.

3.5.2 Bildung

Die Bildung von Selenadiphosphetanen **11** wurde nur für die sperrigen Aroxysubstituenten **a** und **b** beobachtet. Sie entstehen aus den entsprechenden Dichlorphosphanen **1a** und **1b** durch Kondensation mit einer äquimolaren Menge Natriumdiselenid mit einem Anteil von 60 % (**11a**) bzw. 50 % (**11b**). Als weitere Produkte bei dieser Reaktion entstehen die selenärmeren Selenadiphosphetane (3.3) und die selenreicheren Diselenaphosphetanmonoselenide (3.6).



Bei der Umsetzung von **1a** mit Natriumtellurid entsteht zu über 50 % das telluranaloge System **12a**. Diese aroxysubstituierte Verbindung **12a** ist die erste Verbindung mit einem viergliedrigen P₂Te₂-Ring überhaupt⁹⁷. Die Ringverbindung ist jedoch nicht langzeitstabil und zersetzt sich binnen weniger Stunden bei Raumtemperatur, wobei als ein Zersetzungsprodukt das tertiäre Phosphan **30a** identifiziert werden konnte. Die Stabilität ist jedoch ausreichend, um **12a** zweifelsfrei ³¹P- und ¹²⁵Te-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

Die Verbindungsklassen **11** und **12** stellen formal die Dimere der entsprechenden Chalkogenoxophosphane RP=Se bzw. RP=Te dar – den einfachsten Vertretern der quasibinären Verbindungen (RP)_nCh_m. Während für **11** keinerlei Hinweise auf die Existenz der monomeren Spezies vorliegen, deutet im Falle der Kondensation mit Natriumtellurid das ³¹P-NMR-Spektrum auf die Anwesenheit des Telluroxophosphans **33a** hin (siehe Abs. 6.2.5).

3.5.3 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-Signale von **11a/b** werden von einem Paar ^{77}Se -Satelliten begleitet, welches von dem Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern erzeugt werden und den A-Teil eines A_2X -Spektrums darstellt. Der Intensitätsanteil der Satelliten von 14.0 % sowie das Triplet des X-Teils im ^{77}Se -NMR-Spektrum bei tiefem Feld belegen zweifelsfrei das 1,3-Diseleno-2,4-diphosphetan **11**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **12a** entspricht weitgehend den Spektren der analogen Selenheterocyklen **11**. Der Intensitätsanteil der Sellsatelliten beträgt hier 13.0 %. Die gute Qualität des ^{31}P -NMR-Spektrums erlaubt es in diesem Fall auch die ^{123}Te -Satelliten zu lokalisieren (nat. Häufigkeit von ^{123}Te : 0.908 %; Intensitätsanteil 1.8 %; Abbildung 23).

Tabelle 17: NMR-Daten der 1,3-Dichalkogena-2,4-diphosphetane **11** und **12** (J in Hz).

11	11a	11b	12a
$\delta^{31}\text{P}$	143.3 (s)	144.5 (s)	78.7
$\delta^{77}\text{Se} / \delta^{125}\text{Te}$	667.8 (t)	663.8 (t)	7.9
$^1J_{\text{SeP}} / ^1J_{\text{TeP}}$ [Hz]	185.8	184.4	394.7 ^a

a) Kopplung zu ^{125}Te ; die Kopplung zu ^{123}Te beträgt 327.8 Hz

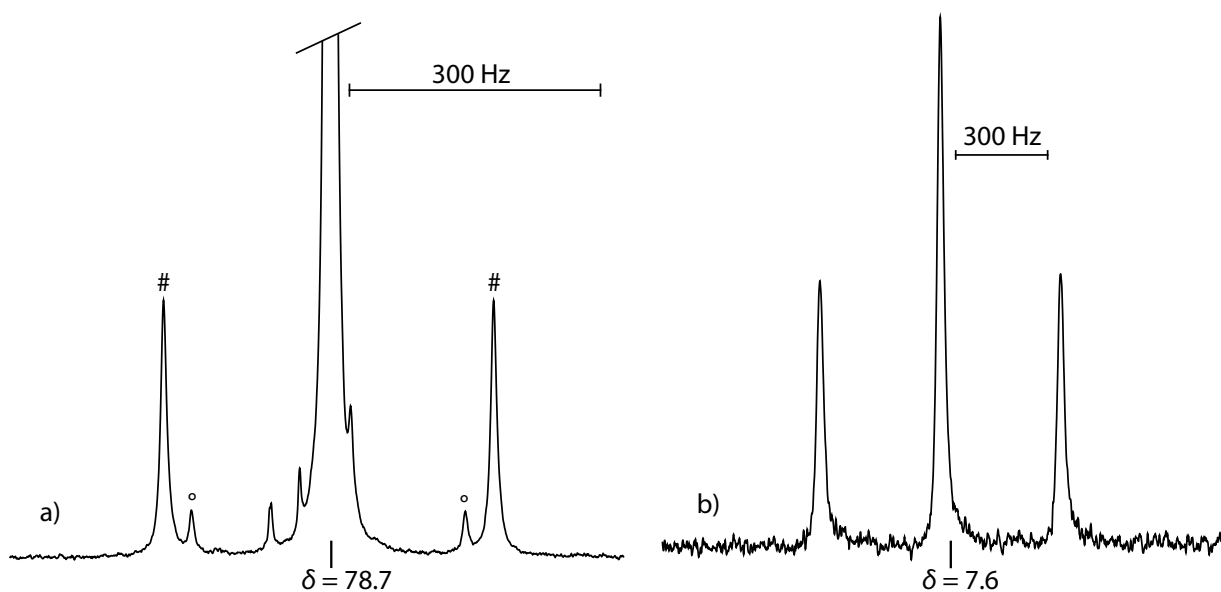
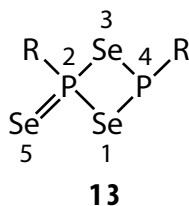


Abbildung 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (a) und $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (b) von **12a** (ca. 0.3 M in THF); die Tellursatelliten sind mit # (^{125}Te) und mit o (^{123}Te) gekennzeichnet.

3.6 1,3-Diselena-2,4-diphosphetan-2-selenide

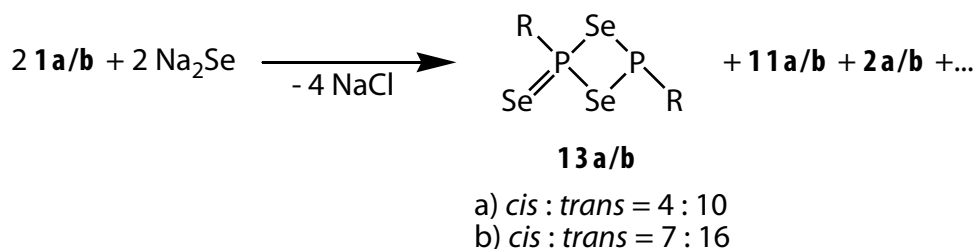


3.6.1 Kenntnisstand

Diselenadiphosphetan Monoselenide **13** sind im Gegensatz zu den entsprechenden Diseleniden **15** (3.7) in der Literatur nicht beschrieben. In unserem Arbeitskreis konnte das aroxysubstituierte **13b** NMR-spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden¹.

3.6.2 Bildung

Die Monoselenide **13a/b** entstehen als *cis/trans*-Isomerengemisch bei der äquimolaren Kondensation der Dichlorphosphane **1a/b** mit Natriumselenid zusammen mit den Diselenadiphosphetanen **11a/b** und den Selenadiphosphiranen **2a/b**.



Bei äquimolarer Umsetzung mit Diselenid entsteht **13a/b** in größeren Anteilen als mit Selenid, die weiteren Produkte der Reaktion sind ebenfalls **11a/b** und **2a/b**. Bei einer Umsetzung von zwei Äquivalenten des Dichlorphosphans **1a** mit jeweils einem Äquivalent Natriumselenid und Natriumdiselenid – der formal richtigen Stöchiometrie – wird **13a/b** nur zu ca. 30 % beobachtet, das Hauptprodukt ist das dynamische System **d1** (siehe 6.2.2).

3.6.3 NMR-Spektroskopie

Die Monoselenide **13a/b** zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum ein Signalmuster des AX-Typs. Die P,P-Kopplungskonstanten im *cis*- und im *trans*-Isomeren unterscheiden sich betragsmäßig deutlich von einander (Tabelle 18). Die Zuordnung für **13a** erfolgte in Anlehnung zu der für **13b**². Das Signal des σ³-Phosphoratoms P4 wird von einem Paar, das Signal des σ⁵-Phosphoratoms P2 von zwei Paaren ⁷⁷Se-Satelliten begleitet, im Einklang mit den beiden unterschiedlichen Selenpositionen im Molekül (Abbildung 24). Die ¹J_{SeP} der endocyclischen Selenatome zum dreifachkoordinierten Phosphoratom P2 ist kleiner als zum tetrakoordinierten P4. Die ¹J_{SeP}-Kopplung zum exocyclisch angebondenen Selenatom liegt mit 859–864 Hz in dem für Phosphanselenide charakteristischen Bereich²⁵².

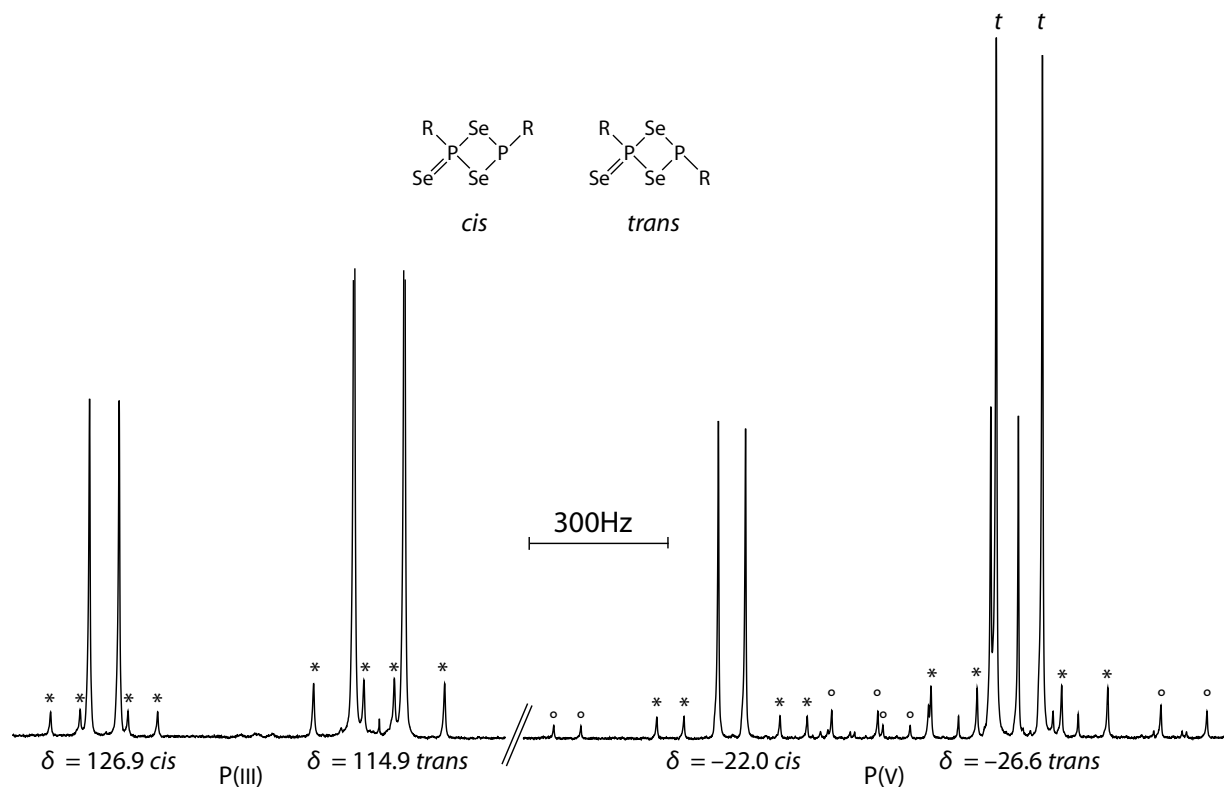


Abbildung 24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13a** (ca. 0.2 m in THF); ^{77}Se -Satelliten des Isotopomeren mit ^{77}Se im Ring (*) und der exocyclischen Position (°).

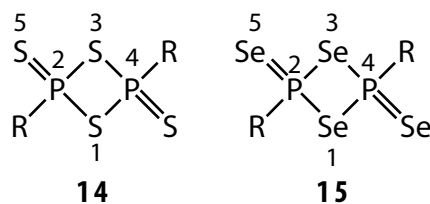
Tabelle 18: NMR-Daten der 1,3-Diselena-2,4-diphosphetan-2-selenide **13** (J in Hz).

13	<i>cis-13a</i>	<i>cis-13b</i> ³	<i>trans-13a</i>	<i>trans-13b</i> ³
$\delta^{31}\text{P4}$	126.9	127.6	114.9	114.9
$\delta^{31}\text{P2}$	-22.0	-21.0	-26.6	-22.6
$^2J_{\text{PP}}$	70.3	70.5	121.5	119.8
$^1J_{\text{Se1P4}}$	180.8	183.1	194.3	193.1
$^1J_{\text{Se1P2}}$	318.9	326.3	341.9	341.9
$^1J_{\text{Se5P2}}$	859.2	858.0	864.1	859.2

Tabelle 19: NMR-Daten von **15e** in CS_2 (J in Hz).

15	15e	15k ¹⁰²	15n ¹⁰²
$\delta^{31}\text{P2/4}$	9.7	-2.2	11.5
$\delta^{77}\text{Se1/3}$	598.6	835.3	621.4
$\delta^{77}\text{Se5}$	128.7	312.2	127.8
$^1J_{\text{P1Se1}}$	264.0	260	260
$^1J_{\text{P1Se5}}$	802.0	730	780

3.7 1,3-Dichalkogena-2,4-diphosphetan-2,4-chalkogenide



3.7.1 Allgemeines

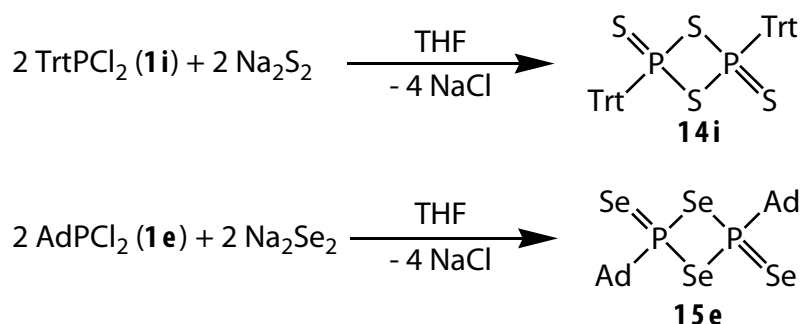
Perthiophosphonsäureanhydride (1,3-Dithia-2,4-diphosphetan-2,4-sulfide) **14** sind literaturbekannt und recht gut untersucht, der prominenteste Vertreter ist das LAWESSON's Reagenz⁹⁸ **14u** (R = 4-MeOC₆H₄). Diese kommerziell erhältliche Verbindung kann leicht aus P₄S₁₀ und Anisol hergestellt werden⁹⁹ und spielt in der präparativen organischen Chemie als mildes Schwefelübertragungsreagenz^{100,101} eine wichtige Rolle. So lassen sich z.B. Ketone in die entsprechenden Thiocarbonylverbindungen überführen.

Die analogen Selenverbindungen, die Perselenophosphonsäureanhydride **15** sind erst seit einiger Zeit bekannt. Diese Heterocyclen wurden hauptsächlich durch Arbeiten in unserem Arbeitskreis¹⁰² sowie der Arbeitsgruppe von Prof. WOOLLINS¹⁰³ präparativ erschlossen. In der Literatur beschrieben sind die Verbindungen mit R = Phenyl¹⁰³, *tert*-Butyl¹⁰⁴, Me, Et 4-MeOC₆H₄ und 4-Et₂NC₆H₄ (alle¹⁰²).

Es stellte sich heraus dass auch die Diselenide **15** sehr gut zur Durchführung eines O/Se-Austausches geeignet sind und sich auf diese Weise Selen in organische Verbindungen einführen lässt¹⁰⁵. Ein Nachteil der Verbindungen ist ihre geringe Löslichkeit in gängigen aprotischen organischen Lösemitteln, was heterogene Reaktionen zur Folge hat.

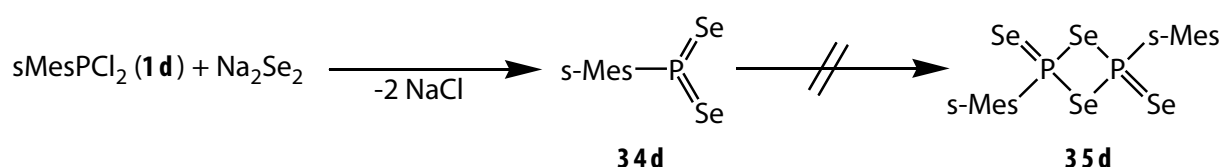
3.7.2 Synthese

Im Rahmen der Dissertation konnten das Tritylperthiophosphonsäureanhydrid **14i** sowie das Adamantylperselenophosphonsäureanhydrid **15e** erstmals hergestellt und vollständig charakterisiert werden.



Beide Verbindungen entstehen bei der Kondensation der entsprechenden Dichlorphosphane **1i** oder **1e** mit Na₂S₂ bzw. Na₂Se₂. Das Disulfid **14i** kann in Form gelber Kristalle isoliert werden, das Diselenid **15e** bildet rote Kristalle (Ausbeute 38%). Beide Heterocyclen können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. **14i** ist in allen gängigen aprotischen Lösemitteln unlöslich; die Bil-

ung von **14i** für die Umsetzung mit Disulfid ist aber bemerkenswert, da für die Umsetzung von **1i** mit Diselenid die Bildung des Norbornansystems **23iSe** (4.2.2) und keiner Verbindung **15i** beobachtet wird. Das Selenderivat **15e** löst sich mäßig in THF und Dichlormethan und gut in CS₂, sehr wahrscheinlich bedingt durch die beiden Adamantylsubstituenten. Somit ist **15e** das erste lösliche Perselenophosphonsäureanhydrid und sollte daher von Interesse für Selenierungsreaktionen in der organischen Chemie sein.



Die Kondensation von Supermesityldichlorphosphan **34d** mit der äquimolaren Menge Na₂Se₂ führt nicht zum entsprechenden Diphosphetandiselenid **15d** sondern bleibt auf der Stufe des monomeren Diselenoxophosphorans⁶⁷ **34d** stehen. Grund der ausbleibenden Dimerisierung von **34d** zu **15d** ist sicher der große sterische Anspruch des sMes-Substituenten (6.4).

3.7.3 NMR-Spektren von **15e**

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **15e** in CS₂ zeigt ein Singulett, welches von zwei Paar ⁷⁷Selen-Satelliten begleitet wird (Abbildung 25). In Lösung liegt offenbar nur eines der beiden möglichen Isomeren vor, sehr wahrscheinlich das *trans*-Isomere. Die ⁷⁷Selen-Satelliten stammen von Isotopomeren mit einem ⁷⁷Se-Kern in endo- bzw. exocyclischer Position. Beide Isotopomeren lassen aufgrund der gleichen Zahl an äquivalenten ⁷⁷Se-Positionen zwei intensitätsgleiche Satellitenmuster erwarten. Die Präsenz eines ⁷⁷Se-Kern in endocyclischer Position (Se1/3) führt zu einem A₂X-Spektrum erster Ordnung (inneres Satellitenpaar). Dagegen bilden die beiden Phosphoratome P1 und P3 und der ⁷⁷Se-Kern des Isotopomeren mit ⁷⁷Se in exocyclischer Position (Se5) ein AA'X-Spinsystem höherer Ordnung. Aufgrund der sehr kleinen Kopplungskonstanten ²J_{PP} und ³J_{SeP} resultiert anstelle des üblichen acht Linien-Musters ein drei Linien Spektrum, in welchem die mittlere Linie (50 % der Intensität) mit dem Hauptsignal überlagert und damit ein Intensitätsverhältnis der Satellitenpaare von 1:2 beobachtet wird (Abbildung 25). Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum von **15e** zeigt in Übereinstimmung damit für das Isotopomere mit ⁷⁷Se in endocyclischer Position ein Triplet und für das Isotopomere mit ⁷⁷Se in exocyclischer Position ein Dublett praktisch erster Ordnung. Im abgebildeten ³¹P-NMR-Spektrum sind auch noch die Signale des Isotopomeren zwei ⁷⁷Se-Kernen (einer endocyclisch und einer exocyclisch) mit geringer Intensität (2 %) erkennbar.

Von den Perselenophosphonsäureanhydriden liegen detaillierte ³¹P- und ⁷⁷Se-Festkörper-NMR-Untersuchungen¹⁰² vor. Die Verbindung **15e** stellt das erste Perselenophosphonsäureanhydrid mit akzeptabler Löslichkeit dar, weshalb es erstmals möglich ist die NMR-Parameter in Lösung mit denen der im Festkörper untersuchten Verbindungen zu vergleichen (Tabelle 19, zwei Seiten vorher). Am besten ist die Übereinstimmung mit den Daten des strukturell verwandten *tert*-Butylderivates **15n**¹⁰².

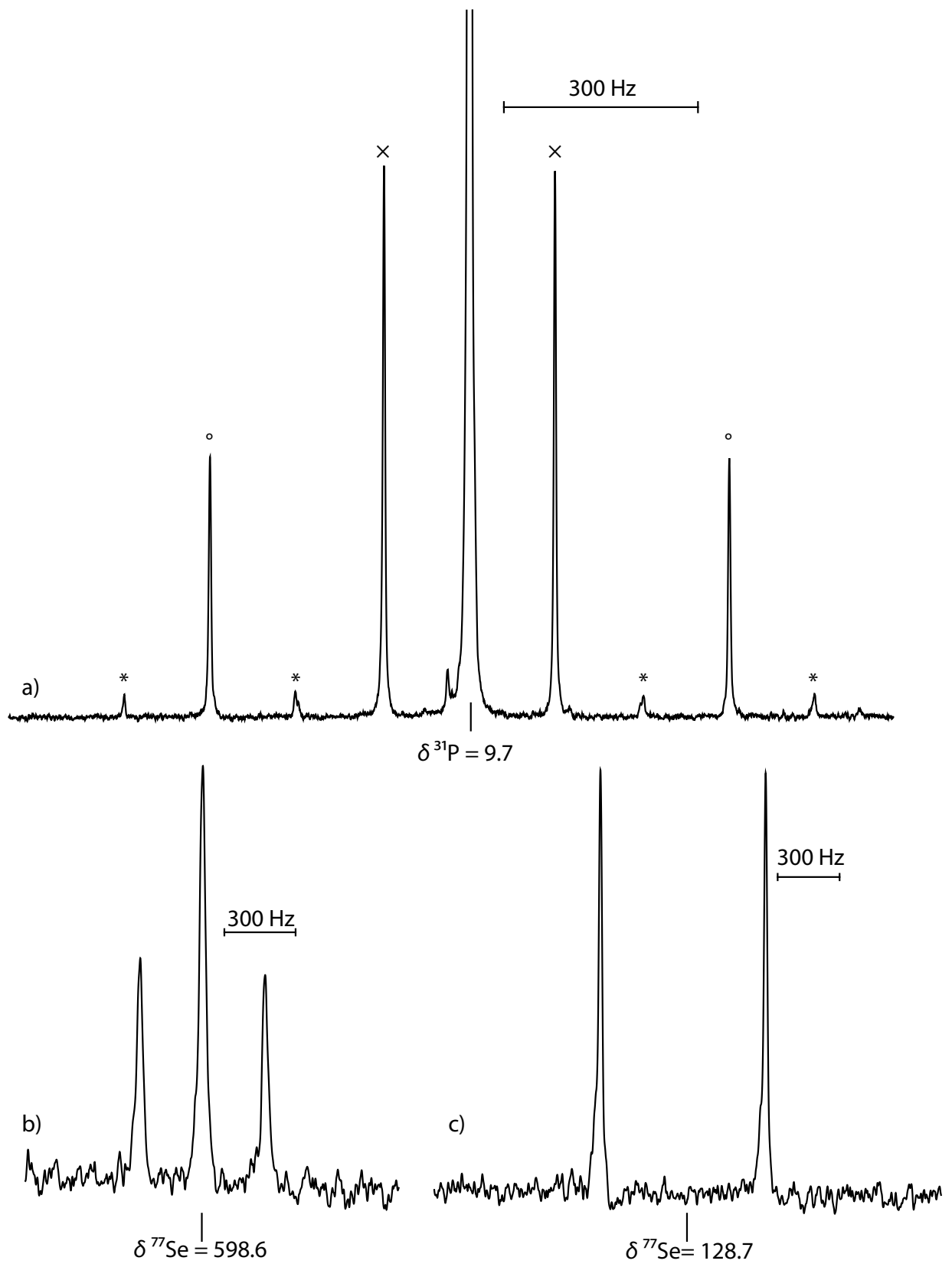


Abbildung 25: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **15e** (ca. 0.3 m in CS_2): a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; ^{77}Se -Satelliten mit einem ^{77}Se -Kern in endo- (x) und exocyclischer (o) Position sowie mit zwei ^{77}Se -Kernen (*) in endo- und exocyclischer Position; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Se1/3 (b) und Se5 (c).

3.7.4 Massenspektrometrie

Ein Ausschnitt aus dem DEI-Massenspektrum von **15e** ist in Abbildung 26 gezeigt. Der Molekülpeak ist gut sichtbar, die Signallage stimmt exakt mit der für die Verbindung **15e** errechneten Summenformel überein. Das Isotopenmuster beweist die Anwesenheit von vier Selenatomen im Molekül (Simulation in Abbildung 26). Das Fragmentierungsmuster zeigt das Auftreten einiger interessanter Spezies und kommt durch den schrittweisen Verlust von Selenatomen zustande. Man beobachtete die Massenpeaks für das entsprechende 1,3-Diselena-2,4-diphosphetanmonoselenid, für das Diselenadiphosphetan und schließlich für das Selenadiphosphiran. Das interessanteste Zerfallsprodukt ist jedoch das Diselenoxophosphoran AdPSe_2 . Sein Auftreten lässt sich durch eine Fragmentierung von **15e** durch eine [2+2]-Cycloreversion erklären. Mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten sind Diselenoxophosphorane stabil und isolierbar⁶⁷.

3.7.5 Molekül- und Kristallstrukturen

3.7.5.1 Molekül- und Kristallstruktur von **15e**

Für eine Strukturbestimmung geeignete rote Einkristalle von **15e** wurden durch langsames Verdunsten einer Dichlormethanolösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülsymmetrie wird bei dieser Verbindung in die Raumgruppensymmetrie eingebracht; so belegt das Inversionszentrum des Moleküls eine entsprechende Lage in der Raumgruppe. Die asymmetrische Einheit ist nur ein Viertel des gesamten Moleküls, wodurch sich auch die Zahl der unabhängigen Strukturparameter verringert (Tabelle 20). Der viergliedrige P_2Se_2 -Ring ist symmetriebedingt perfekt planar (Abbildung 27) und eine perfekte Raute. Es sind in der Literatur lediglich die Kristallstrukturen von zwei weiteren Perselenophosphonsäureanhydriden **15** beschrieben: $\text{R} = \text{Ph}^{103}$ und $t\text{-Bu}^{104}$. Ein Vergleich der Strukturparameter aller strukturell untersuchten Heterocyclen **15** findet sich im Abschnitt 3.7.5.4. Die Kristallpackung von **15e** ist eine einfache Übereinanderstapelung der Moleküle, wobei sich die Inversionszentren der P–Se-Vierringe auf einer C-Fläche auf Höhe $c = \frac{1}{2}$ befinden (Abbildung 28A). Die Inversionszentren befinden sich auf den vier Schnittpunkten dieser Ebene mit den Mitten der A- und B-Zellflächen (Abbildung 28C).

Tabelle 20: Ausgewählte Strukturparameter von **15e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P3	2.279(1)	P3–Se1–P3a	83.54(3)
Se1–P3a	2.279(1)	Se1–P3–Se2	115.69(3)
Se2–P3	2.096(1)	Se1–P3–C1	106.74(8)
P3–C1	1.862(4)	Se1–P3–Se1a	96.47(4)
		Se2–P3–C1	113.78(13)

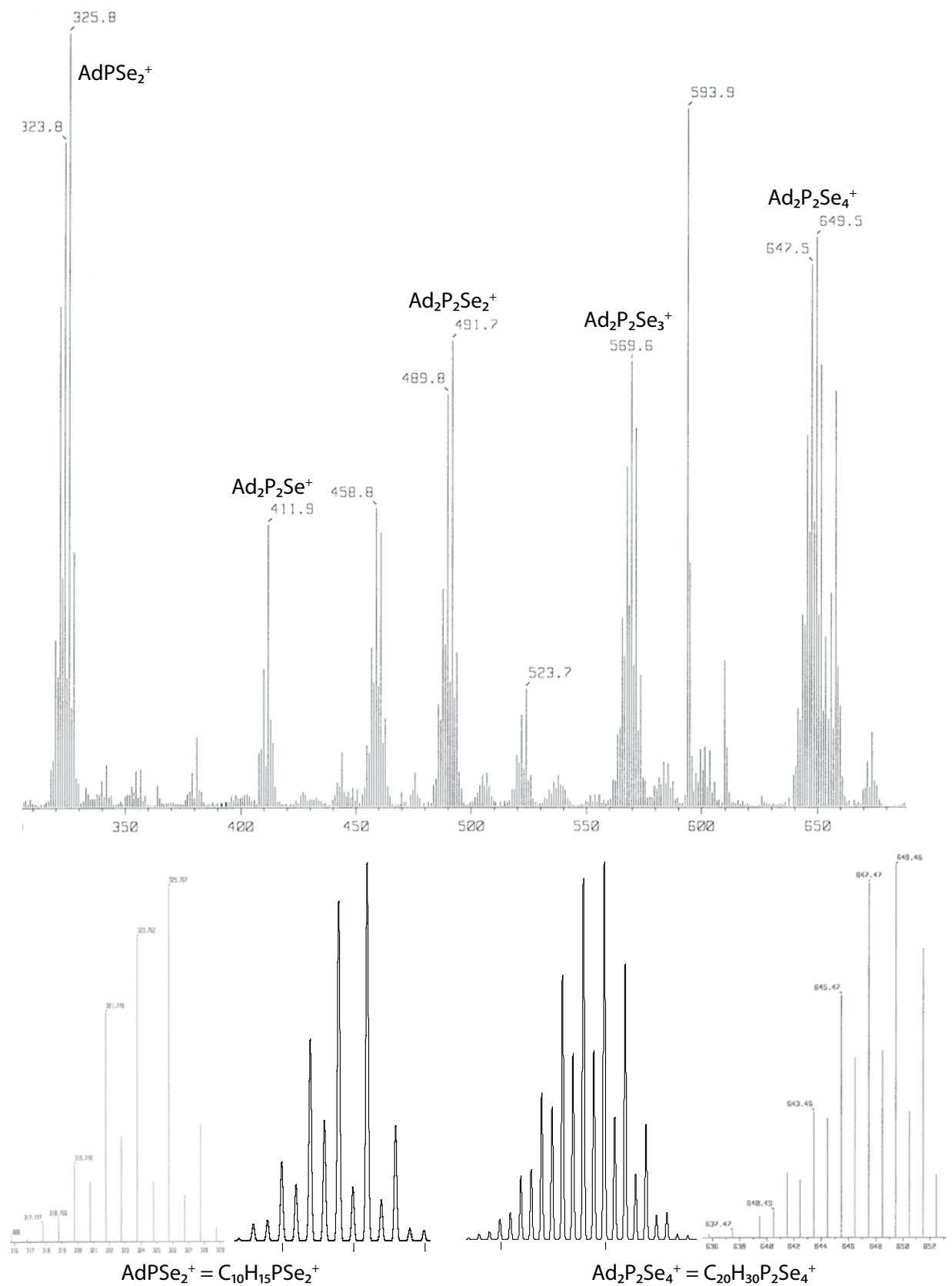


Abbildung 26: Ein Ausschnitt aus dem DEI(CS_2) Massenspektrum von **15e** (oben), beobachtete und berechnete Isotopenverteilung von AdPSe_2^+ (unten links) und $\text{Ad}_2\text{P}_2\text{Se}_4^+$ (unten rechts).

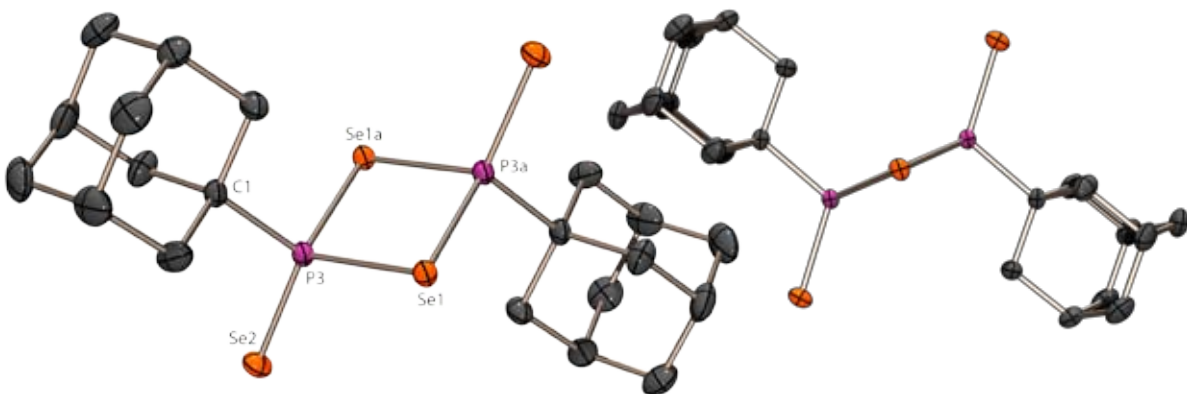


Abbildung 27: Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **15e** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

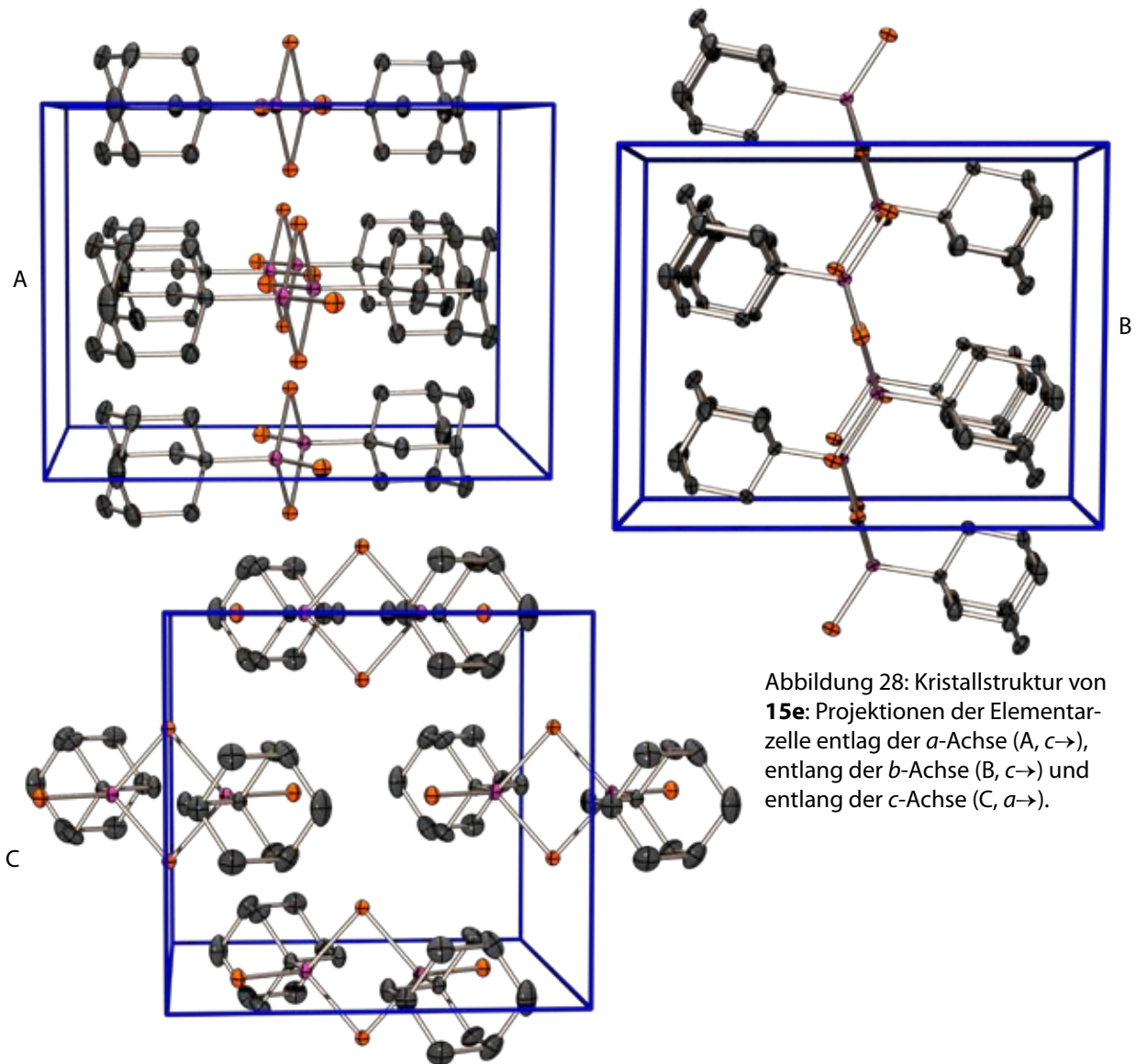


Abbildung 28: Kristallstruktur von **15e**: Projektionen der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c*→), entlang der *b*-Achse (B, *c*→) und entlang der *c*-Achse (C, *a*→).

3.7.5.2 Molekül- und Kristallstruktur von **15e** · CS₂

Rote Einkristalle der solvenshaltigen Struktur **15e** · CS₂ wurden aus einer CS₂-Lösung von **15e** durch abkühlen auf 4° C gewonnen. An dieser Struktur zeigt sich, dass eine kleine Ursache, nämlich der Einbau eines CS₂-Solvensmoleküls in das Kristallgitter, eine große Wirkung entwickelt. Das Kristallsystem ändert sich auf triklin und die Raumgruppe auf *P*-1, womit wenigstens die Zentrosymmetrie erhalten bleibt. In der Elementarzelle von **15e** · CS₂ befindet sich nur ein Molekül Perselenaphosphonsäureanhydrid und ein CS₂-Solvensmolekül; die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils einem halben Molekül. Der viergliedrige Ring ist wiederum planar, jedoch keine perfekte Raute mehr, auch wenn die Abweichung nur marginal ist. Die Strukturparameter (Tabelle 21) werden im Abschnitt 3.7.5.4 diskutiert und weichen nur innerhalb der Standardabweichung von denen der lösemittelfreien Struktur ab. Die Packung der Moleküle im Kristall ist derart, dass ein Molekül **15e** das einziges Symmetrieelement – das Inversionszentrum – besetzt. Die CS₂-Moleküle befinden auf den Kantenmitten der *b*-Achse, die Inversionszentren auf den Flächenmitten der *A*-Flächen (Abbildung 30). Die Kristallpackung ist nur durch die Translationssymmetrie geprägt und stellt somit eine einfache dreidimensionale Abfolge der Moleküle dar.

Tabelle 21: Ausgewählte Strukturparameter von **15e** · CS₂.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P3	2.274(1)	P3–Se1–P3a	84.32(4)
Se1–P3a	2.277(1)	Se1–P3–Se2	114.46(5)
Se2–P3	2.094(1)	Se1–P3–C1	106.14(13)
P3–C1	1.859(4)	Se1–P3–Se1a	95.68(4)
		Se2–P3–C1	114.63(13)
		Se1a–P3–Se2	116.72(5)
		Se1a–P3–C1	107.17(13)

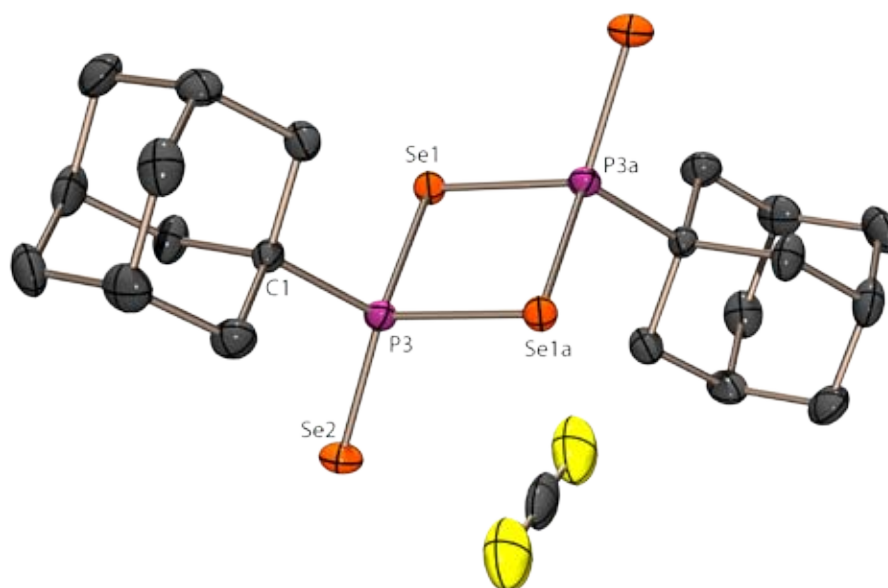


Abbildung 29: Molekülstruktur von **15e** · CS₂ im Kristall, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

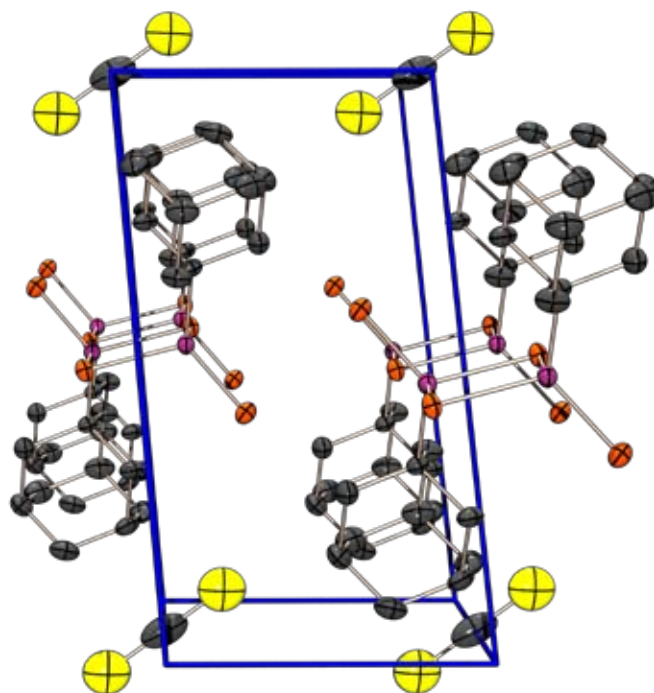
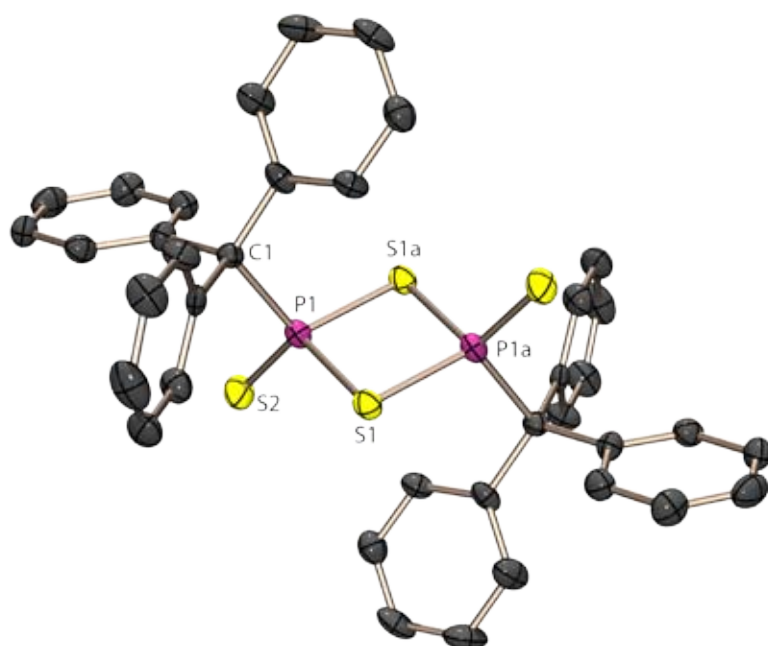


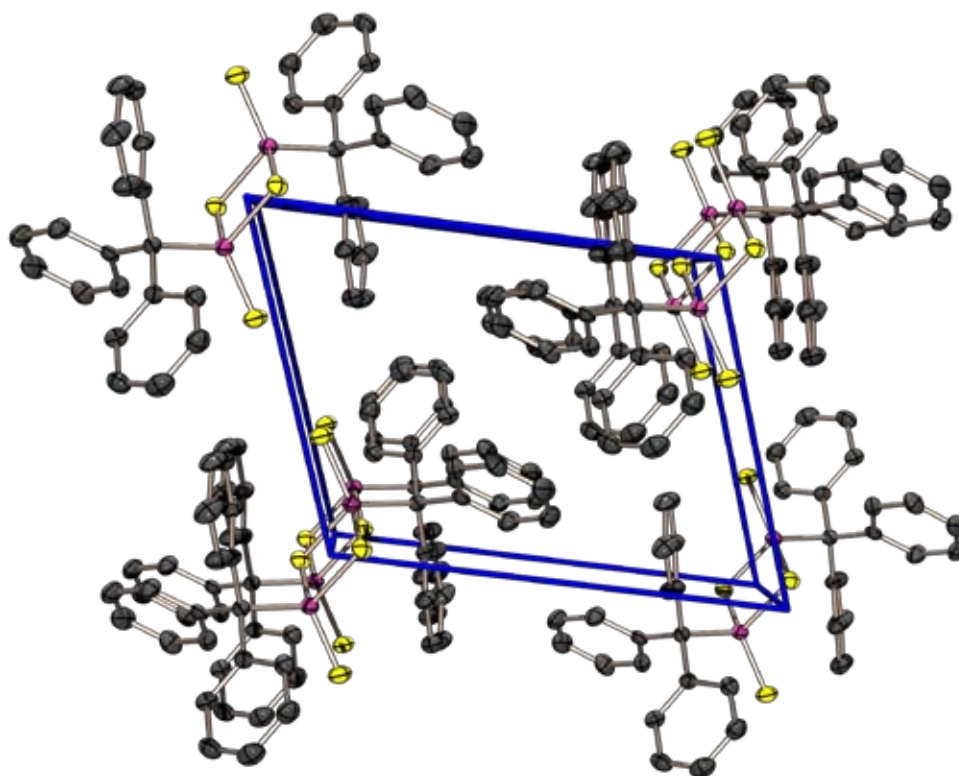
Abbildung 30: Kristallstruktur von **15e** · CS₂; Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (*a* →).

3.7.5.3 Molekül- und Kristallstruktur des Tritylperthiophosphonsäureanhydrids **14i**

Das Tritylperthiophosphonsäureanhydrid **14i** wurde aus CS₂ bei Raumtemperatur als gelbe Einkristalle erhalten und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Es ist lediglich ein Molekül (Abbildung 31) in der Elementarzelle enthalten, die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, die andere Hälfte wird durch das genau in der Mitte des Moleküls gelegenen Inversionszentrums generiert. Dieses Zentrum markiert auch den Mittelpunkt des völlig planaren P–S–P–S viergliedrigen Rings. Er weicht mit Winkeln von 92.82(7)° und 88.17(7)° nur leicht vom idealen Quadrat ab; auch die zwei unabhängigen P–S-Bindungen sind nahezu gleich lang. An die Phosphoratome ist jeweils ein exocyclisches Schwefelatom S2 gebunden, wobei die P1–S2-Bindungslänge von 1.920(2) Å im Vergleich zu der endocyclischen P1–S1-Bindungslänge von 2.122(2) Å wie erwartet kürzer ist. Der sterisch anspruchsvolle Tritylligand vervollständigt die für ein tetrakoordiniertes P(v)-Atom geläufige leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Bemerkenswert ist der mit 1.951(5) Å im Vergleich zu einer P–C-Einfachbindung (1.836 Å) ungewöhnlich lange P–C-Bindungsabstand (Erläuterung in Abs. 2.10.3). Die Packung der Moleküle im Kristall besticht durch ihre Einfachheit. Die Molekülmittelpunkte liegen auf allen Ecken der Elementarzelle, die jeweils gegenüberliegenden Trityl-Einheiten ordnen sich auf Lücke (stagered) an (Abbildung 32).

Tabelle 22: Ausgewählte Strukturparameter von **14i**.

Bindungsabstände [Å]	
P1–S1	2.122(2)
P1–S1a	2.127(2)
P1–S2	1.920(2)
P1–C1	1.955(5)
Bindungswinkel [°]	
P1–S1–P1a	88.17(7)
S1–P1–S2	114.42(8)
S1–P1–C1	111.44(15)
S1–P1–S1a	91.83(7)
S2–P1–C1	112.87(16)
S1a–P1–S2	116.45(8)
S1a–P1–C1	108.02(15)

Abbildung 31: Molekülstruktur von **14i** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.Abbildung 32: Kristallstruktur von **14i**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (*c*→).

3.7.5.4 Vergleich der Molekülstrukturen

Von einer Reihe von symmetrischen, nicht verbrückten Perthiophosphonsäureanhydriden **14** $(\text{RP})_2\text{S}_4$ mit C-gebunden Substituenten R am Phosphoratom ($\text{R} = \text{Me}^{106}$, *i*-Pr¹⁰⁷, *t*-Bu¹⁰⁸, Ph¹⁰⁹, Mes¹¹⁰, 2,4-(CF₃)₂C₆H₃¹¹¹, 4-MeOC₆H₄¹¹², Isityl (2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl)¹¹³, 3-*tert*-Butyl-4-Methoxyphenyl¹¹⁴) wurde die Kristall- und Molekülstruktur röntgenografisch bestimmt. Dabei liegen die Verbindungen mit $\text{R} = 2,4\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ und Isityl *cis*-konfiguriert mit nicht planarem P–S–P–S-Ring vor, alle anderen untersuchten Heterocyclen sind *trans*-konfiguriert mit einem planaren viergliedrigen Ring. Wie aus Tabelle 23 zu ersehen ist, fügen sich die Strukturparameter von **14i** sehr gut in die Reihe der für die untersuchten Derivate ermittelten Werte. Lediglich die P–C-Bindungslänge von **14i** ist aufgeweitet im Vergleich zu den anderen Heterocyclen, bedingt durch den Tritylsubstituenten (s. Abs. 2.10.3). Auch ist der P–S–P–S-Ring in **14i** fast quadratisch, wohingegen bei den anderen Vertretern meist eine stärker rautenförmige Geometrie vorgefunden wird. Die beobachtete Planarität des Vierringes deckt sich mit allen anderen bekannten Vertretern dieser Substanzklasse mit *trans*-Konfiguration. Die genaue Diskussion über die verlängerte P–C-Bindung ist in Abschnitt 2.10.3 zu finden. Im Gegensatz zu den Perthiophosphonsäureanhydriden sind jedoch nur zwei Perselenophosphonsäureanhydride ($\text{R} = \text{Ph}^{103}$ und *t*-Bu¹⁰⁴) strukturell untersucht. Alle Verbindungen zeigen *trans*-Konfiguration und einen planaren P–Se–P–Se-Vierring. Der endocyclische Winkel am Phosphoratom ist in allen Fällen etwas mehr als 10° größer als am Selenatom.

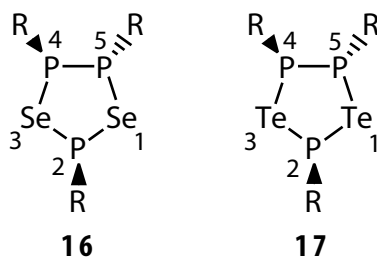
Tabelle 23: Vergleich der Strukturparameter von Perthiophosphonsäureanhydriden **14**.

	$(\text{RP})_2\text{S}_4$	14i
P–S [Å]	2.092–2.139	2.125
P=S [Å]	1.909–1.940	1.920
P–C [Å]	1.794–1.855	1.955
< CP=S [°]	112.2–116.6	112.9
< SPS [°]	90.1–95.3	91.8
< PSP [°]	84.6–88.8	88.2

Tabelle 24: Vergleich der Strukturparameter von Perselenophosphonsäureanhydriden **15**.

	15e	15e · CS ₂	15n ¹⁰⁴	15o ¹⁰³
P–Se [Å]	2.279	2.279	2.269	2.280
P=Se [Å]	2.096	2.094	2.097	2.103
P–C [Å]	1.862	1.859	1.864	1.822
< CP=Se [°]	113.8	106.5	114.0	115.2
< SePSe [°]	96.5	95.7	96.5	94.6
< PSeP [°]	83.5	84.3	83.5	85.4

3.8 1,3-Diselena- und 1,3-Ditellura-2,4,6-triphospholane

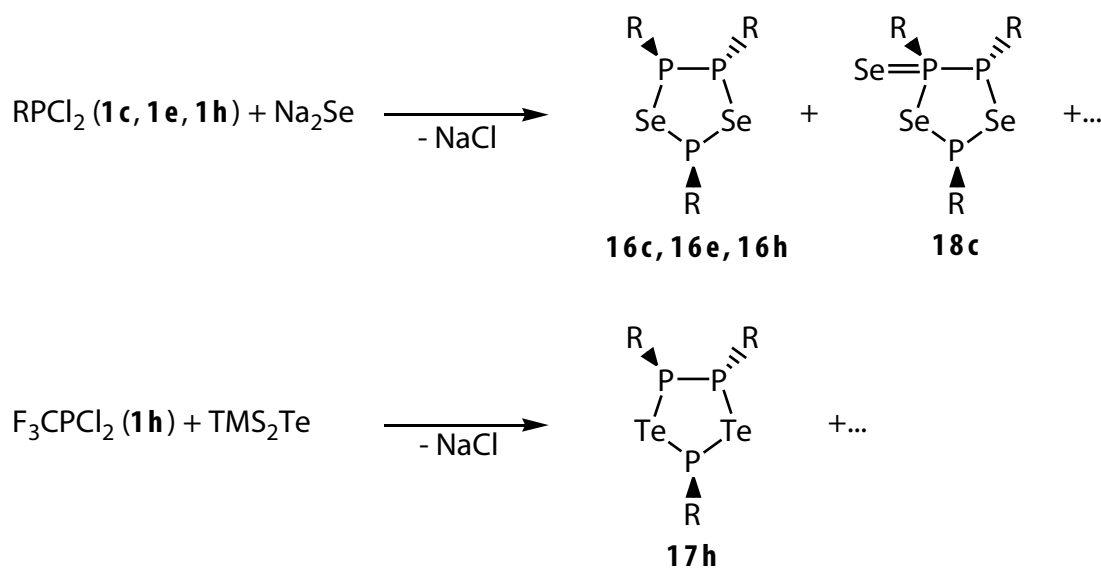


3.8.1 Allgemeines

Es sind fünf Diselenatriphospholane **16** ($R = \text{Me}^{81}, \text{Ph}^{115}, \text{N}(i\text{-Pr})_2^{81}, \text{NPh}_2^{81}, \text{N}(c\text{-Hex}_2)^{81}$) in der Literatur beschrieben. Sie stammen praktisch alle aus Untersuchungen in unserem Arbeitskreis. Als einziges Ditelluratriphospholan **17** wurde das *tert*-Butyl-substituierte Derivat **17n** von DU MONT⁸⁰ beschrieben und ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Von keiner dieser Verbindungen liegt eine Molekül- und Kristallstrukturbestimmung vor.

3.8.2 Entstehung

Die Diselenatriphospholane bilden sich bei äquimolaren Kondensationen von Natriumselenid mit den entsprechenden Dichlorphosphanen. Sie entstehen in Anteilen von ca. 10% (**16c** 10%, **16e** 17%, **16h** 10%) in der Reaktionslösung und sind daher nicht die Hauptprodukte der jeweiligen Reaktion. Im Falle des Adamantoxydichlorphosphans **1c** entsteht auch das entsprechende Diselenatriphospholan-4-selenid **18c** mit einem Anteil von 32% als Hauptprodukt. Es ist nach dem Methylderivat⁸¹ **18k** die zweite Verbindung mit dieser Struktur. Alle anderen Heterocyclen des Typs $(\text{RP})_3\text{Se}_3$ weisen die Triselenatriphosphinanstruktur **20** (Abs. 3.10) auf. Bemerkenswert ist auch die hohe Stabilität der CF_3 -Verbindung **16h**; nach mehreren Monaten in THF-Lösung an Licht unter Inertgas bleibt **16h** unverändert.



Das CF₃-substituierte Ditelluratetraphospholan **17h** wurde bei der äquimolaren Reaktion von **1h** mit (TMS)₂Te mit einem Anteil von 49 % als Hauptprodukt beobachtet. Wie das Selenanalogon **16h** ist **17h** trotz der elektronegativen CF₃-Substituenten am Phosphor überraschend stabil und kann ³¹P- und ¹²⁵Te-NMR-spektroskopisch zweifelsfrei charakterisiert werden. Es zersetzt sich langsam unter Tellurabscheidung und Bildung des Telluratetraphospholans **9h** (Abs. 6.8.2).

3.8.3 NMR-Spektroskopie

Die Diselenatriphospholane zeigen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (**16c** und **16e**) bzw. im ³¹P{¹⁹F}-NMR-Spektrum (**16h**, Abbildung 33) ein ABM-Aufspaltungsmuster erster Ordnung. Die Spinsymmetrie belegt die *trans*-Orientierung der Substituenten an den beiden direkt miteinander verbundenen Phosphoratomen P4 und P5. Die Signale werden von ⁷⁷Se-Satelliten begleitet, welche vom Isotopomeren mit einem ⁷⁷Se-Kern im Ring stammen (ABM-Teile von ABMX-Spektren). Komplementär dazu beobachtet man im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum für die beiden Isotopomere mit einem ⁷⁷Se-Kern die charakteristischen acht Linien Aufspaltungsmuster der X-Teile der ABMX-Spinsysteme.

Die Zuordnung der ³¹P-NMR-Daten von P4 und P5 stützt sich auf die Größe der beiden ²J_{PP}-Kopplungskonstanten. Die betragsmäßig größere Kopplungskonstante wird für den Fall einer *cis*-Orientierung der freien Elektronenpaare der koppelnden ³¹P-Kerne zueinander erwartet. Die NMR-Daten in Tabelle 25 belegen zweifelsfrei die Diselenatriphospholanstruktur von **16**. Die ¹J_{PP}-Kopplung zwischen P4 und P5 ist mit 300–328 Hz typisch für die Kopplung zwischen direkt gebundenen σ³-Phosphoratomen. Die ¹J_{SeP} zu den beiden dreifachkoordinierten Phosphoratomen P4 und P5 ist betragsmäßig größer als die ¹J_{SeP} zum Phosphoratom P2. Für die Verbindung **18c** ist ein weiteres exocyclisch gebundenes Selenatom am Phosphoratom P4 vorhanden. Dies führt zum Auftreten eines weiteren Satellitenpaares im ³¹P-NMR-Signal von P4 mit einer großen ¹J_{SeP}-Kopplungskonstante von 790 Hz. Für das Ditelluratriphosphetan **17h** gelten die analogen Betrachtungen wie für die Selenverbindung **16h**. Für das Isotopomere ohne NMR-aktiven ¹²⁵Te-Kern wird ein ABM-Spektrum erster Ordnung im ³¹P{¹⁹F}-NMR-Spektrum (Abbildung 34) beobachtet. Die Konstitution von **17h** wird durch das ¹²⁵Te-Satellitenmuster und den sich daraus ergebenden Kopplungsparametern (Tabelle 25) eindeutig belegt. Im Gegensatz zum für **17h** beobachteten ABM-Spinsystem wurde für das *tert*-Butylderivat **17n** ein ³¹P-NMR-Spektrum vom A₂M-Typ beobachtet⁸⁰. Eine Neuuntersuchung der NMR-Spektren von **17n** wäre wünschenswert, um diese Diskrepanz zu klären.

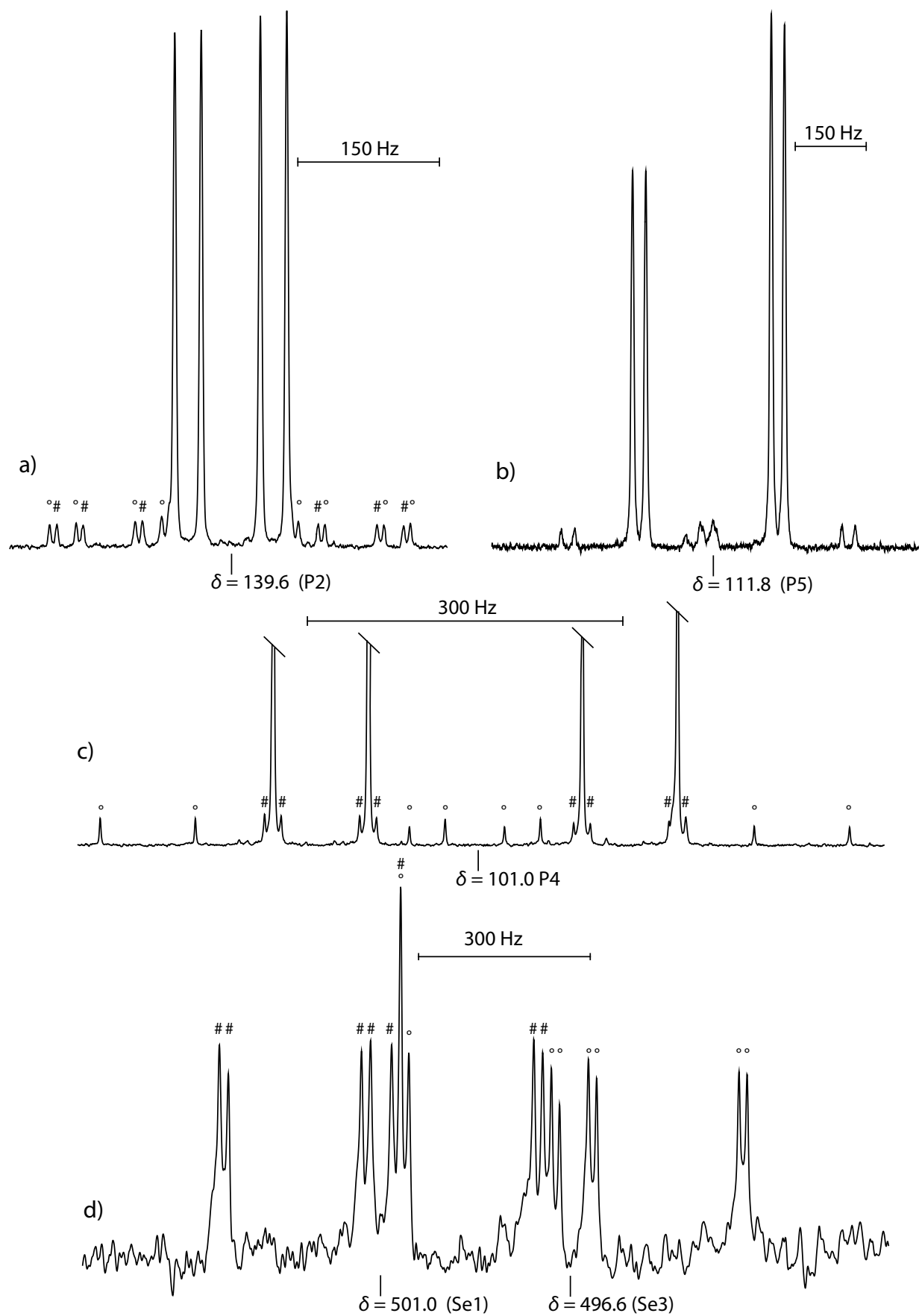


Abbildung 33: $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ und $^{77}\text{Se}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **16h** (ca. 0.25 m in THF); Signale von a) P2, b) P5, c) P4, d) Se1 und Se3; Signale und Satelliten der Isotopomeren von $^{77}\text{Se1}$ (#) und $^{77}\text{Se3}$ (°).

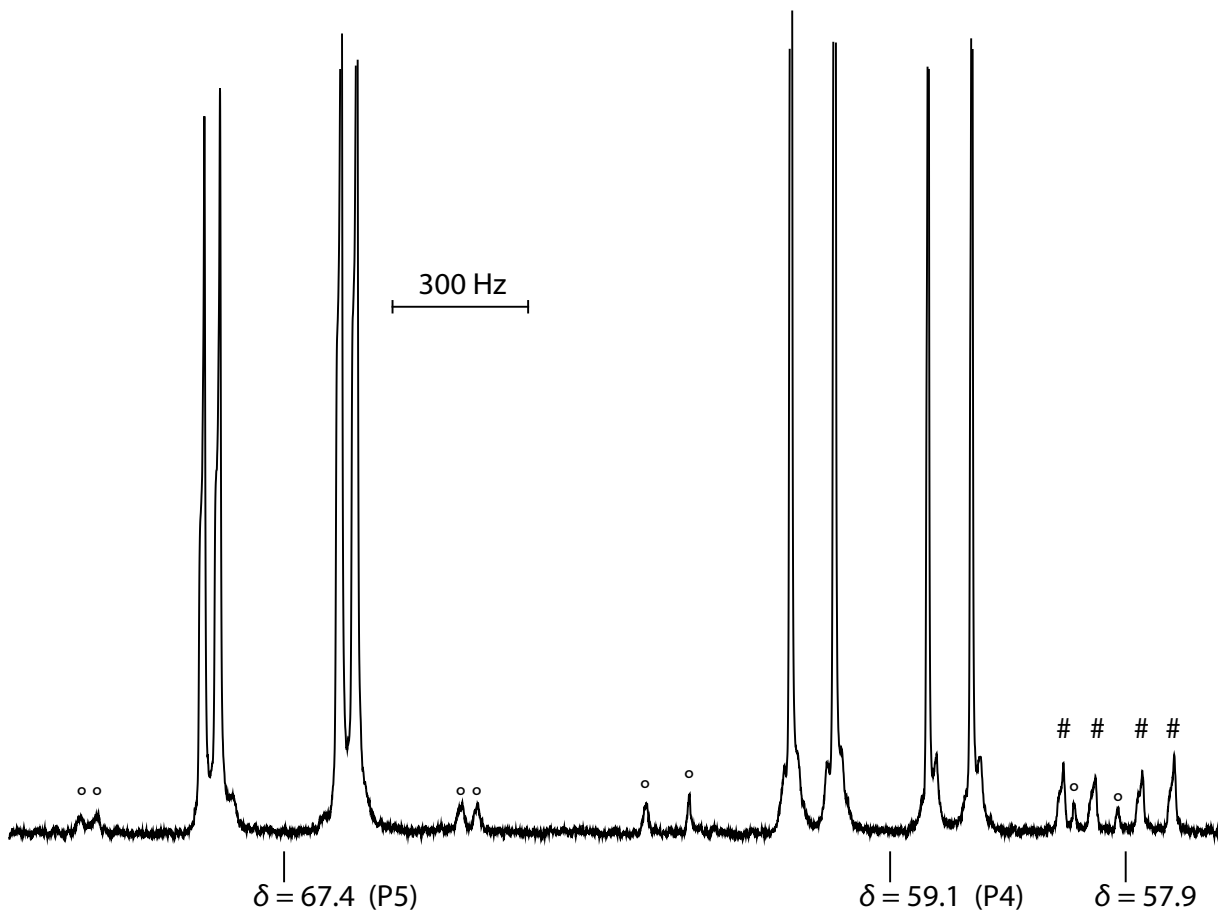


Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **17h** (ca. 0.4 m in THF); Signale von P2, P4, und P5, ^{125}Te -Satelliten sind mit (°) gekennzeichnet. Im Spektrum erkennt man noch die Signale von **9h** (#) und von **6h** (x).

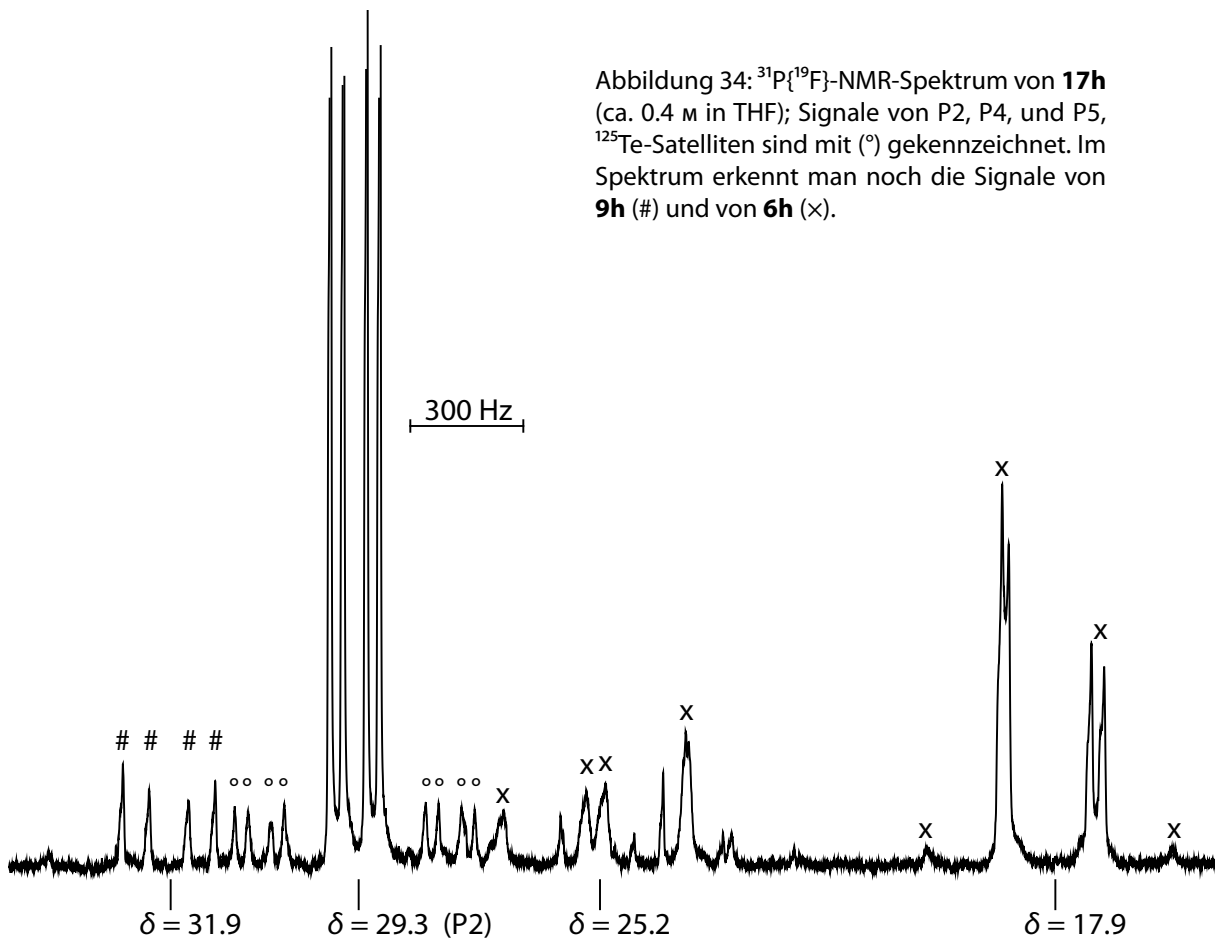
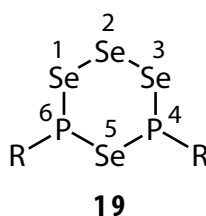


Tabelle 25: NMR-Daten der neuen Heterocyclen **16**, **17** und **18**.

16/18	16o ^{1,115}	16n ¹	16e	16h [*]	16c	18c ^{**}	17h	17n ⁸⁰
$\delta^{31}\text{P2}$	118.9	222.2	206.1	139.6	230.1	203.5	29.3	99.8
$\delta^{31}\text{P5}$	91.3	109.5	86.2	111.8	216.4	133.6	67.4	153.7
$\delta^{31}\text{P4}$	107.6	118.1	101.4	101.0	222.5	145.9	59.1	153.7
$\delta^{77}\text{Se1}$	458.4	283.7	—	501.0	—	—		
$\delta^{77}\text{Se3}$	473.5	278.7	—	496.6	—	—		
$^2J_{\text{P2P5}}$	41.5	8.9	6.8	28.0	30.6	19.1	34.7	26.0
$^2J_{\text{P2P4}}$	84.7	24.0	24.8	90.8	59.8	27.0	96.7	26.0
$^1J_{\text{P4P5}}$	299.5	315.4	315.7	294.3	327.6	376.2	303.7	—
$^1J_{\text{Se1P2}}$	259.5	196.0	195.1	248.6	≈ 400	231.5		
$^1J_{\text{Se3P2}}$	267.5	223.2	223.8	263.8	≈ 400	348.9		
$^1J_{\text{Se1P5}}$	298.5	357.9	353.3	300.4	^a	381.5		
$^1J_{\text{Se3P4}}$	308.0	302.1	289.6	328.4	^a	513.8		
$\delta^{125}\text{Te1}$							—	≈ 588
$\delta^{125}\text{Te3}$							—	≈ 588
$^1J_{\text{Te1P2}}$							≈ 509	—
$^1J_{\text{Te3P2}}$							≈ 509	—
$^1J_{\text{Te1P5}}$							542	—
$^1J_{\text{Te3P4}}$							644	—

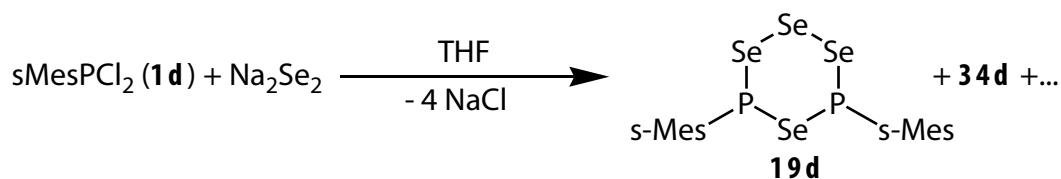
*) $^2J_{\text{Se1P3}} = 15.9$ Hz, $^2J_{\text{Se4P2}} = 14.4$ Hz; **) $^1J_{\text{Se6P3}} = 790$ Hz; ^a) Kopplung nicht aufgelöst.

3.9 1,2,3,5-Tetraselena-4,6-diphosphinane



3.9.1 Entstehung

Bei der Kondensation von äquimolaren Mengen **1d** und Na_2Se_2 entsteht neben dem Hauptprodukt Selenoxophosphan (**34d**, 45 %) das 1,2,3,5-Tetraselena-4,6-diphosphinan **19d** zu 14 %. Die Verbindung kann anhand ihres ^{77}Se -Satellitenmusters im ^{31}P -NMR-Spektrum eindeutig identifiziert werden (3.9.2).



Die Bildung von **19d** ist bemerkenswert, es ist mit der formalen Summenformel $(RP)_2Se_4$ ein Isomeres zu den Perselenophosphonsäureanhydriden **15**. Die Struktur eines sechsgliedrigen Ringes ermöglicht dem System die sperrigen Supermesitylliganden in den äquatorialen Positionen sterisch günstig unterzubringen. Dies ist wahrscheinlich der Hauptgrund für die Bildung von **19d**, sterisch weniger gehinderte Substituenten wie Adamantyl bevorzugen die isomere Form **15**. Ebenso bemerkenswert ist der Einbau einer Triselenideinheit in den Ring, obwohl die Kondensation mit Diselenid durchgeführt wurde. Dies deutet auf eine besondere Stabilität des sechsgliedrigen Ringmotives im Tetraselenadiphosphan hin. Das supermesitylsubstituierte **19d** ist das zweite bekannte Beispiel eines solchen Heterocyclus. Der einzige weitere bekannte Vertreter ist die Verbindung **19p**⁸¹ mit dem ebenfalls sterisch sehr anspruchsvollen Tetramethylpiperidinylsubstituenten, welches in unserer Arbeitgruppe synthetisiert wurde.

3.9.2 NMR-Spektroskopie

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **19d** ist in Abbildung 35 dargestellt, die zugehörigen NMR-Daten finden sich in Tabelle 26. Die beobachteten ^{77}Se -Satelliten können in drei unabhängige Satellitenspektren (Liniensysteme) aufgegliedert werden und entsprechen den drei unterschiedlichen Selenpositionen im Molekül. Zwei der Satellitenspektren sind 1. Ordnung und stammen von den Isotopomeren mit ^{77}Se in den 2- bzw. 5-Positionen im Ring (A-Teile von A_2X -Spektren). Das dritte Muster ist höherer Ordnung und wird durch das Isotopomere mit einem ^{77}Se -Kern an der 1-Position verursacht (A-Teil von $AA'X$). Aus der Simulation dieses Spinsystems lässt sich die ansonsten verdeckte $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante zwischen den beiden isochronen Phosphoratomen bestimmen. Sie ist mit 224 Hz für eine Kopplung über zwei Bindungen hinweg recht groß. In den Trichalkogenatriphosphanen (3.10.3, äquatoriale Ligandenposition) werden ähnliche Werte beobachtet.

Tabelle 26: NMR-Daten der 1,2,3,5-Tetraselenadiphosphanane **19** (J in Hz).

	19	19d	19q ¹
$\delta \ ^{31}P1$		122.8	157.0
$^2J_{PP}$		224.0	193.0
$^1J_{Se1P}$		245.0	229.8
$^3J_{Se1P}$		22.5	12.8
$^1J_{Se5P}$		230.5	270.0
$^2J_{Se3P}$		52.8	57.6

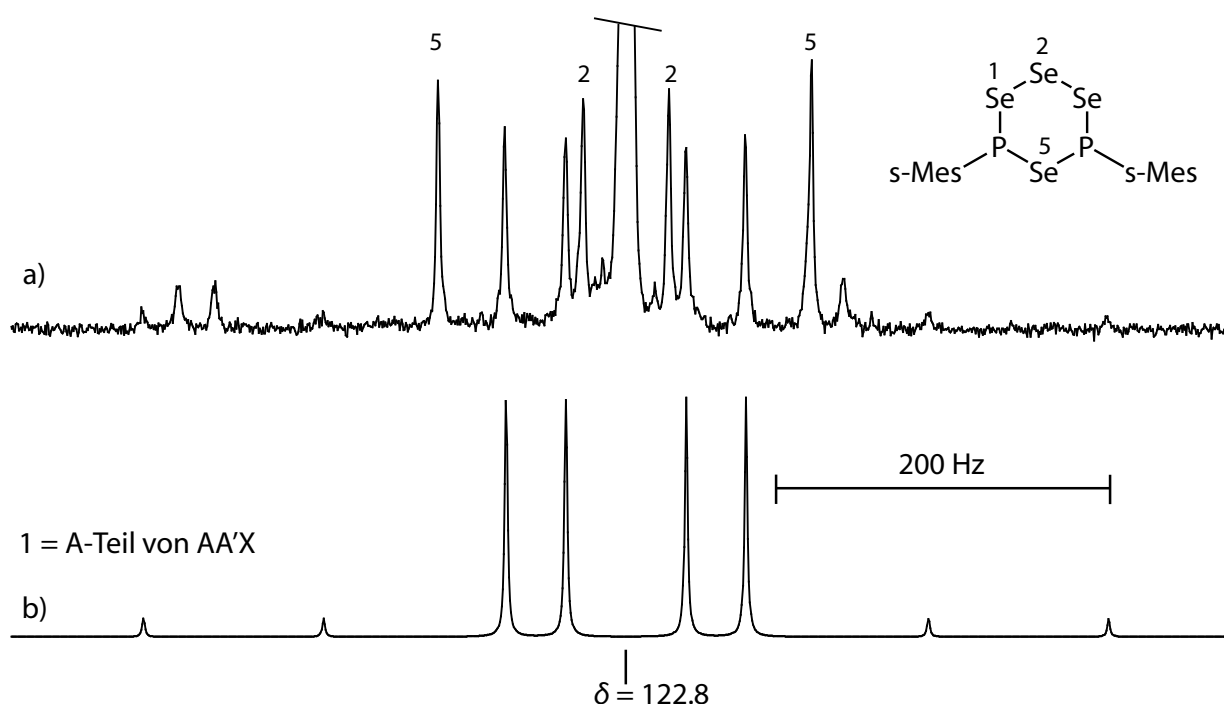
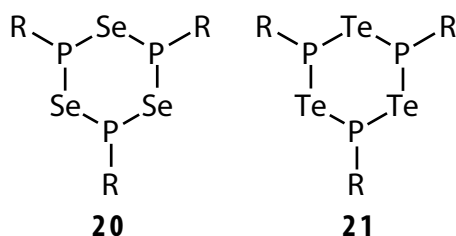


Abbildung 35: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19d**: a) beobachtetes (ca. 0.1 m in THF) und b) für das Isotopomere mit ^{77}Se -Kern in 1-Position berechnetes Spektrum (A-Teil des AA'X-Spinsystems).

3.10 1,3,5-Triselen- und 1,3,5-Tritellura-2,4,6-triphosphinane

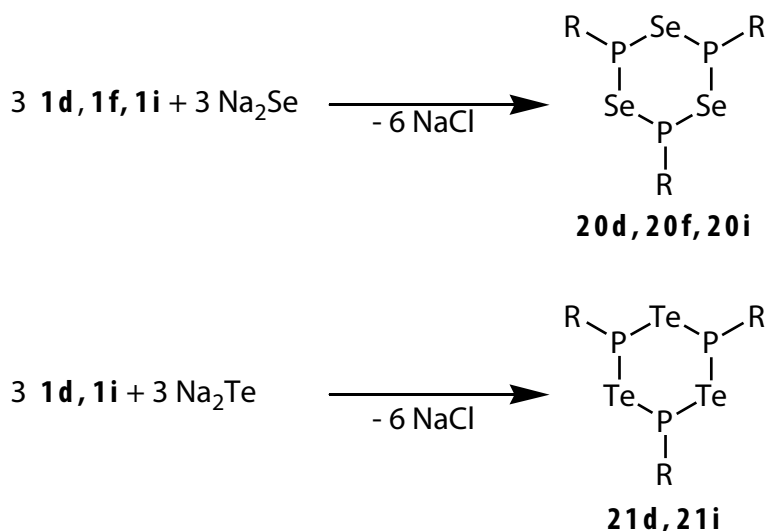


3.10.1 Allgemeines

Die 1,3,5-Triselen- und 1,3,5-Tritellura-2,4,6-triphosphinane sind zwischen den Chalkogenhomocyclen Se_6 ¹¹⁶ und Te_6 ¹¹⁷ einerseits und den Cyclohexaphosphanen $(\text{RP})_6$ ¹¹⁸ andererseits formal einzuordnen. Von den Selenheterocyclen **20** sind bislang vier Verbindungen bekannt, drei davon ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Mes und TMP) wurden in unserem Arbeitskreis¹ hergestellt. In einer Arbeit erwähnt M. YOSHIFUJI¹¹⁹ die mögliche Existenz eines Triselenatriphosphinans mit $\text{R} = 2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-4-MeOC}_6\text{H}_2$; es liegen jedoch keine analytischen Daten vor, welche die Verbindung eindeutig belegen. Telluratriphosphinane **21** sind bislang unbekannt. Es gibt keine Strukturuntersuchungen von Selenatriphosphanen durch Röntgenbeugung an Einkristallen; die Strukturdaten eines analogen Thiatriphosphinans mit $\text{R} = \text{sMes}$ ¹²⁰ sind bekannt.

3.10.2 Synthesen

Es wurden im Rahmen der Arbeit die drei neuen Triselenatriphosphinane **20d**, **20f** und **20i** charakterisiert, die beiden letzteren auch in Reinsubstanz isoliert. Sie werden durch Kondensation der entsprechenden Dichlorphosphane mit einer äquimolaren Menge Natriumdiselenid hergestellt.



Die Reaktion ist nach spätestens 24 h bei Raumtemperatur abgeschlossen. Die Verbindungen bilden sich mit R = sMes (**20d**) und Trt (**20i**) mit 53 % bzw. 66 % als Hauptprodukte der Reaktion, mit Triptycenyln bildet sich **20f** nur zu 17 %. Die Heterocyklen sind in gängigen aprotischen organischen Lösemitteln gut löslich; sie sind luftempfindlich und können daher nur unter Inertgasatmosphäre gehandhabt werden. Das Verbindung **20d** ist in Lösung über Wochen stabil, das Trityltriposphinan **20i** wandelt sich im Laufe der Zeit in das schwerlösliche Tetraphosphocan um (3.11.2). Interessanterweise lies sich kein adamantylsubstituiertes Triselenatriphosphinan beobachten, ganz im Gegensatz zum bekannten *tert*-Butylderivat **20n**.

Die analoge Kondensation der sperrigen Dichlorphosphane **1d** und **1i** mit der äquimolaren Menge Natriumtellurid führt zur Bildung der ersten Telluratriphosphinane **21**. Die Tellurheterocyklen **21d** und **21i** entstehen mit einem Anteil von 21 % bzw. 19 %. Während **21i** in Lösung erstaunlich stabil ist (länger als 10 Tage bei -25°C) zerfällt **21d** binnen weniger Stunden unter Tellurabscheidung zum stabilen Diphosphen **34d**.

3.10.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren belegen zweifelsfrei die symmetrische Trichalkogenatriphosphetanstruktur der Heterocyklen **20** und **21**. In allen Fällen beobachtet man ein Singulett im Bereich von ca. 80–150 ppm, welches von Satelliten des Isotopomeren mit einem magnetisch aktiven Chalkogen (^{77}Se bzw. ^{125}Te) begleitet wird. Die Satelliten zeigen das charakteristische Muster für den A-Teil eines $A_2A'X$ -Spinsystems (Abbildung 36 und 37). Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem PERCH-Programmpaket¹²¹. Sie ergibt neben den Phosphor-Selen/Tellur-Kopplungskonstanten auch die »versteckte« $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwischen den isochronen Phosphoratomen. Die Kopplungskonstante ist für alle Triphosphinane positiv und betragsmäßig groß (Tabelle 27).

Dies deutet auf eine gleichsinnige Ausrichtung der freien Elektronenpaare der koppelnden Phosphoratome hin, und legt daher für die Heterocyclen eine Sesselkonformation mit äquatorialen Positionen der Phosphorsubstituenten nahe. Dies wird für **21f** und **21i** auch durch das Ergebnis einer Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt.

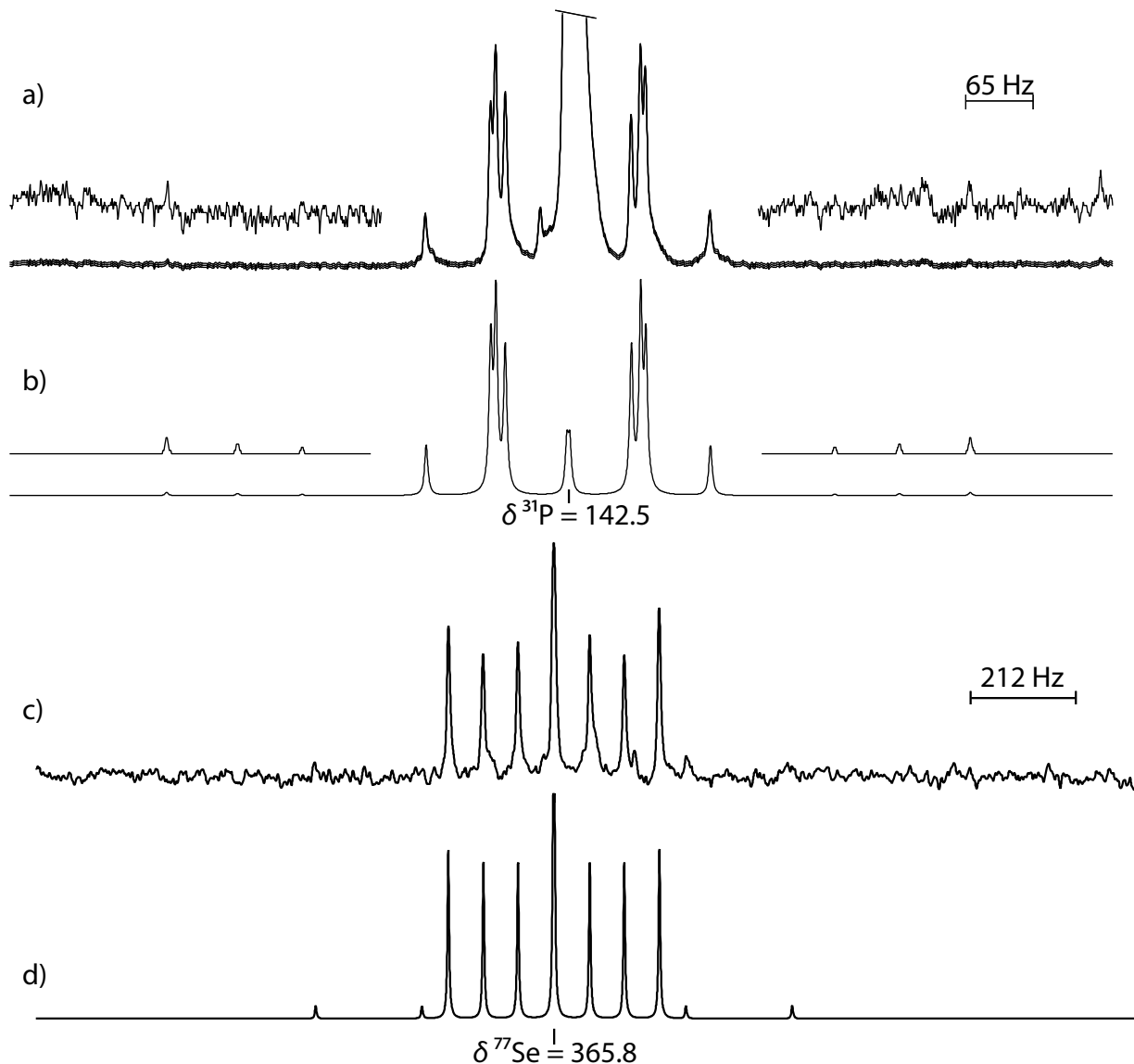


Abbildung 36: NMR-Spektren des Triselenatriphosphinans **20i** (ca. 0.2 m in THF); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: a) beobachtet, b) berechnet für das Isotopomere mit einem ^{77}Se -Kern (A-Teil von $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$); $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: c) beobachtet, d) berechnet für das Isotopomere mit einem ^{77}Se -Kern (X-Teil von $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$).

Tabelle 27: NMR Daten der Triselenatriphosphinane **20** (J in Hz).

	20i	20f	20d	20n¹	20j¹	20q¹
$\delta^{31}\text{P1}$	142.5	98.8	101.7	138.4	88.6	137.8
$\delta^{77}\text{Se}$	365.8	—	434.1	224.4	285.9	598.4
$^2J_{\text{PP}}$	245.9	228.8	236.6	125.1	183.6	380.4
$^1J_{\text{SeP}}$	-220.4	-200.2	-231.4	-220.8	-208.4	-260.9
$^3J_{\text{SeP}}$	3.0	5.5	3.8	8.8	7.7	9.8

Tabelle 28: NMR Daten der Triselenatriphosphinane **21** (J in Hz).

	21d	21i
$\delta^{31}\text{P1}$	57.0	118.1
$\delta^{125}\text{Te}$	—	599.7
$^2J_{\text{PP}}$	325.0	257.1
$^1J_{\text{TeP}}$	-441.7	-398.7
$^3J_{\text{TeP}}$	-0.6	-0.5

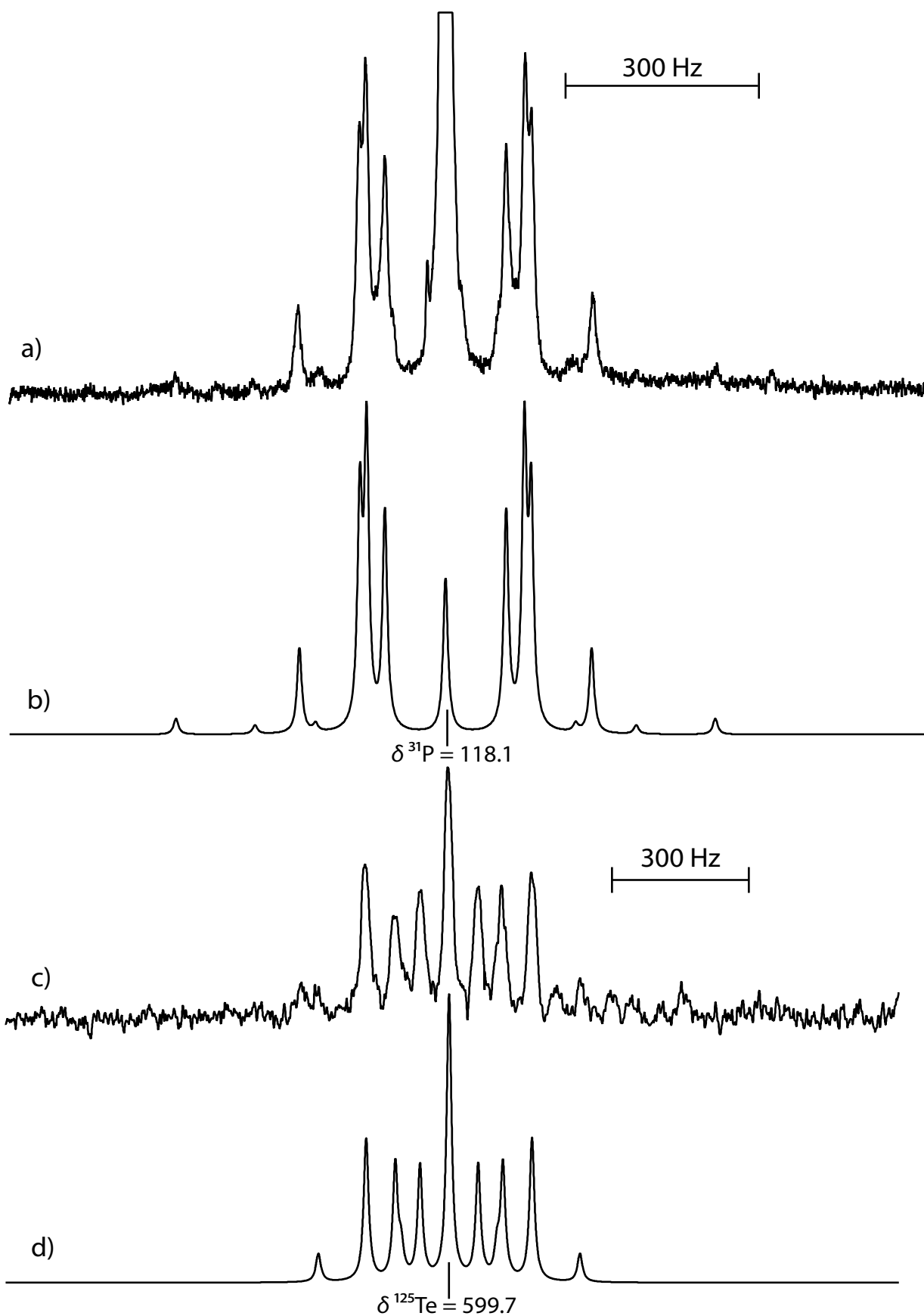


Abbildung 37: NMR-Spektren des Triselenatriphosphinans **21i** (ca. 0.3 m in THF); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: a) beobachtet, b) berechnet für das Isotopomere mit einem ^{125}Te -Kern (A-Teil von $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: c) beobachtet, d) berechnet für das Isotopomere mit einem ^{125}Te -Kern (X-Teil von $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$).

3.10.4 Massenspektroskopie

Das DEI-Massenspektrum (Toluol) des 2,4,6-Triptyceny-1,3,5-triselen-2,4,6-triphosphinans **20f** ist in Abbildung 38 gezeigt. Neben dem Molekülpeak bei $m/z = 1090$ ist ein deutliches Fragmentierungsmuster zu erkennen. Die Anwesenheit von Selen im Molekül und denn Fragmenten äußert sich im Auftreten charakteristischer Isotopenmuster; dies ist am Beispiel von M^+ und dem $\text{Tript}_2\text{P}_2\text{Se}_2^+$ -Fragment in Abbildung 38 aufgezeigt, wobei beobachtete und theoretische Isotopenverteilung nebeneinander dargestellt sind. Das Fragmentierungsmuster zeigt deutlich den schrittweisen Zerfall des Moleküls durch Abgabe von elementarem Selen oder den Verlust von (Tript-P)-Einheiten.

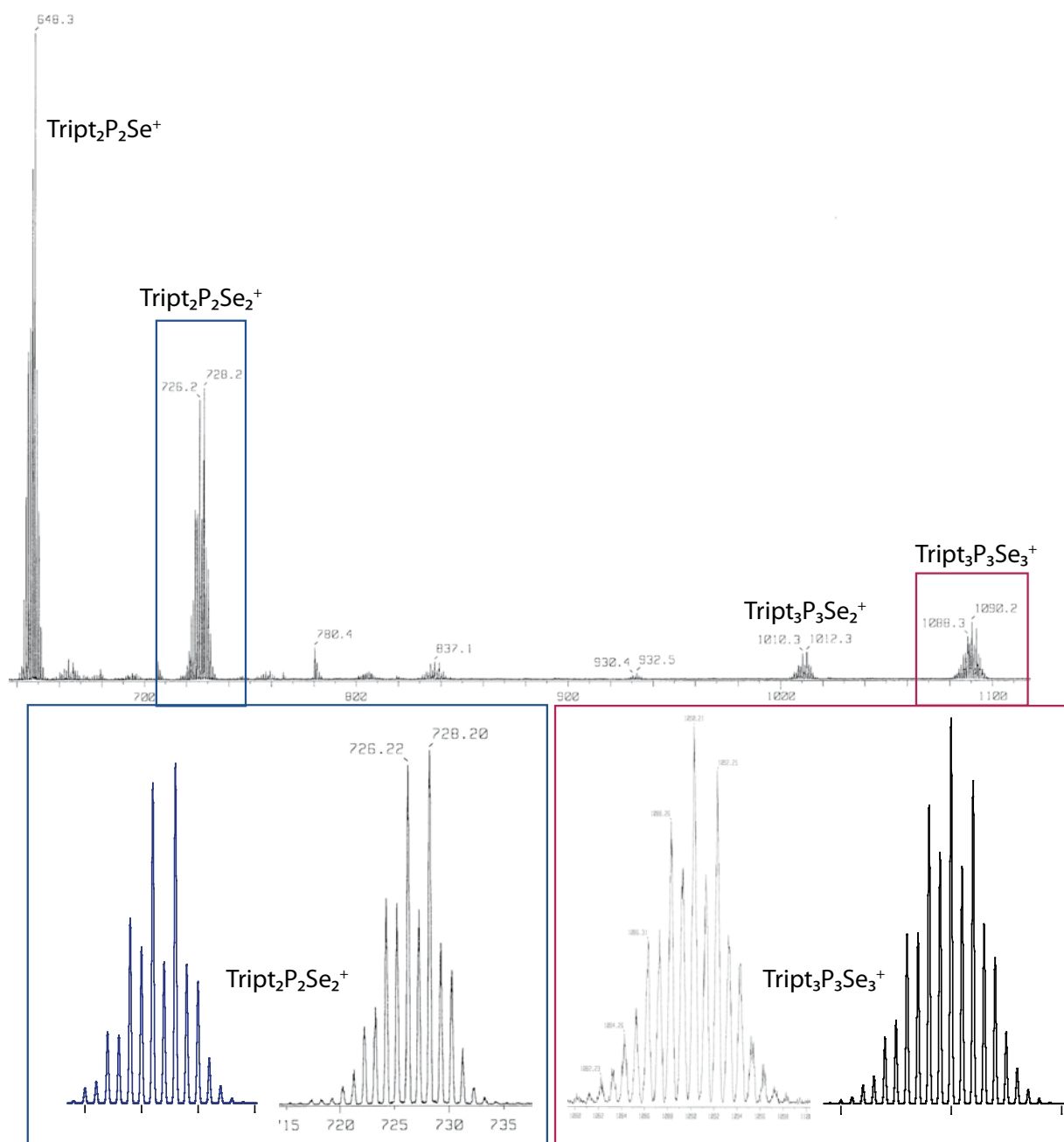


Abbildung 38: Ein Ausschnitt aus dem DEI-Massenspektrum (Toluol) von **20f**.

3.10.5 Strukturen

3.10.5.1 Molekül- und Kristallstruktur von **20i**

Die gelblichen Einkristalle von **20i** konnten direkt aus der abzentrifugierten Reaktionslösung einer äquimolaren Umsetzung von **1i** mit Na_2Se in THF gewonnen werden. Das 2,4,6-Tris(trityl)-1,3,5-triseleno-2,4,6-triphosphan **20i** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit, wie in Abbildung 39 gezeigt, gehört ein komplettes Molekül **20i** zusammen mit einem Solvensmolekül THF.

Der P_3Se_3 -Ring liegt in Sesselkonformation vor, die räumlich anspruchsvollen Tritylreste nehmen die sterisch günstigsten äquatorialen Positionen ein. Die P–Se-Abstände liegen zwischen 2.272(1) und 2.309(1) Å und sind typisch für P–Se-Einfachbindungen. Die P–C-Abstände zum Tritylsubstituenten sind mit 1.929(4)–1.934(3) Å bemerkenswert lang und deutlich länger als P–C-Einfachbindungen (2.10.3). Die endocyclischen Winkel an den Phosphoratomen (101.48(5)–102.35(5)°) sind erwartungsgemäß größer als die Winkel an den Selenatomen (84.26(5)–87.59(5)°), was insgesamt zu einer Verzerrung des sechsgliedrigen Ringes führt.

Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Moleküle sind im Sinne einer Translation entlang der *a*- bzw. *b*-Achse gestapelt. Durch die massive sterische Abschirmung der Tritylsubstituenten kommt es zu recht großen Abständen der zentralen Ringe untereinander; zwischen den Tritylresten kommt es zu keinen nennenswerten Wechselwirkungen, lediglich direkt benachbarte Einheiten zeigen eine auf Lücke befindliche Ausrichtung zueinander.

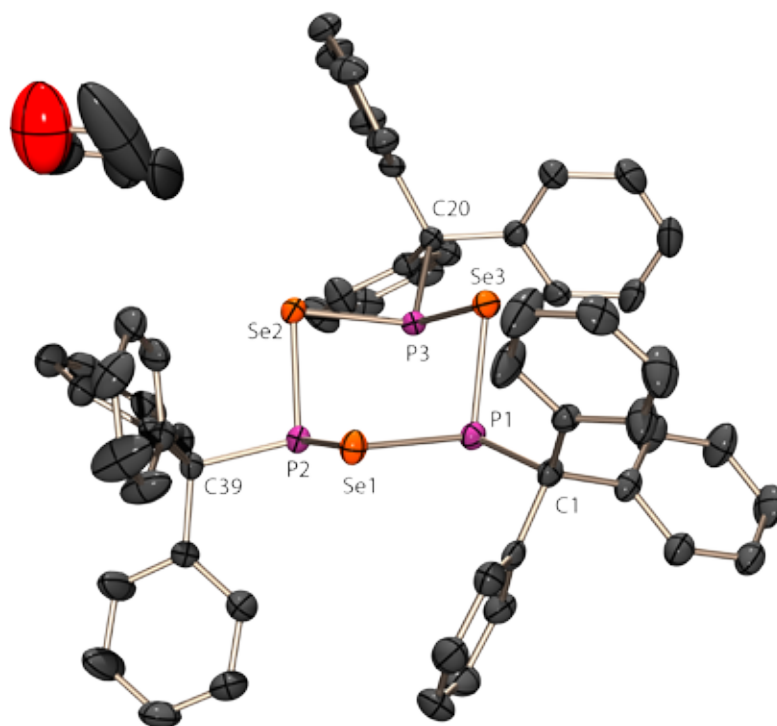


Abbildung 39: Molekülstruktur von **20i**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

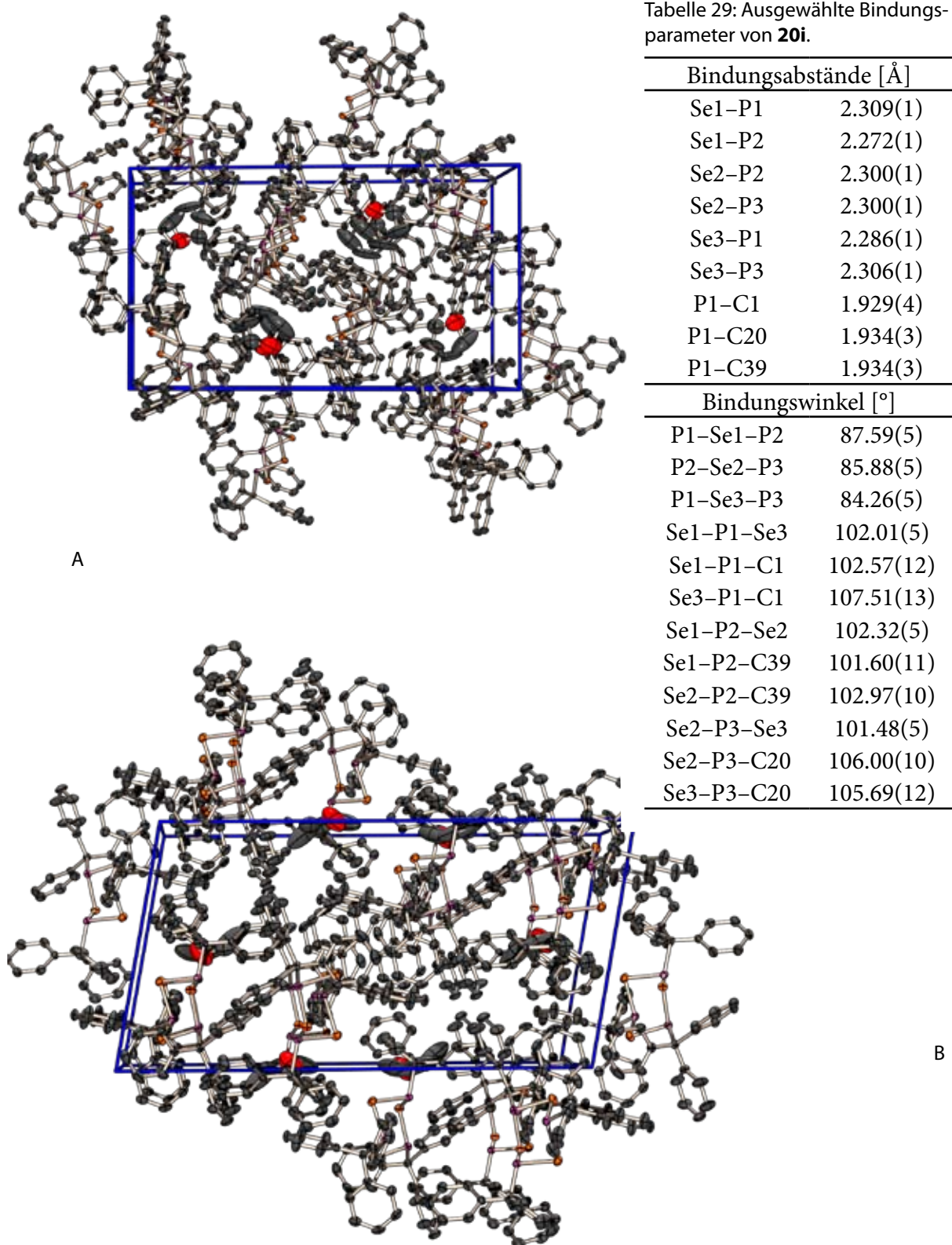


Abbildung 40: Kristallstruktur von **20i**: Blick auf die Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c*→), und der *b*-Achse (B, *c*→)

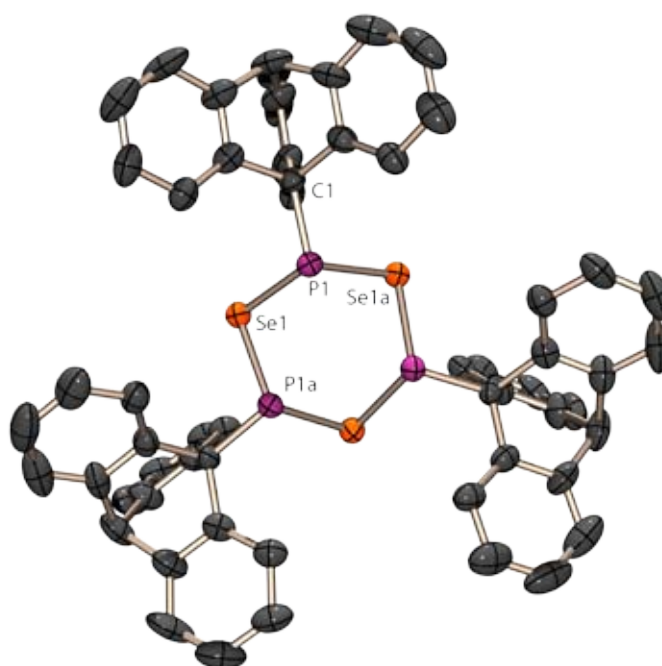
3.10.5.2 Molekül- und Kristallstruktur von **20f**

Für eine Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden aus der äquimolaren Umsetzung von **1f** mit Natriumselenid bei 4° C erhalten. Das 2,4,6-Tris(triptyceny)-1,3,5-Triseleno-2,4,6-triphosphiran **20f** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe P-3 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Triptycenyilverbindung **20f** realisiert durch die trigonale Raumgruppe im Gegensatz zur Tritylverbindung **20i** die C_3 -Symmetrie des Moleküls auch im Kristall. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Triptycenylysubstituenten, einem Phosphor und einem Selenatom und macht damit nur $\frac{1}{3}$ des Moleküls aus. Die Struktur wird dementsprechend nur durch wenige unabhängige Parameter bestimmt; ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 30 enthalten. Die beobachteten Bindungsparameter stimmen gut mit denen des Tritylderivates **20i** überein.

Abbildung 41a zeigt ein Molekül von **20f** in der Draufsicht, in welcher die dreizählige Symmetrie gut erkennbar ist. Wie in **20i** nehmen auch hier die sperrigen Substituenten am Phosphoratom die sterisch günstigen äquatorialen Positionen ein (Abbildung 41B). Im Kristall beobachtet man eine lockere Stapelung der Moleküle in *c*-Richtung, wobei die Anordnung durch die hohe Symmetrie der Raumgruppe vorgegeben ist. Eine Ansicht der Kristallstruktur entlang der *a*-Achse (Abbildung 42) lässt zwei zur *C*-Fläche parallele Schichten erkennen. Ein Blick auf die Struktur entlang der *c*-Achse (Abbildung 42) zeigt deutlich, dass die Moleküle aufeinanderfolgender Schichten nicht deckungsgleich übereinander liegen sondern erst mit dem entsprechende Molekül der nächsten Translationseinheit zur Deckung kommen. In jeder Höhe befinden sich drei durch die dreizählige Symmetrie miteinander verbundene Moleküle, welche zusammen mit den drei Molekülen der anderen *c*-Höhe ein für die Raumgruppe in der *c*-Achsenprojektion typisches Motiv¹²² eines sesselförmigen sechsgliedrigen Ringes erzeugen. Das Motiv ist auf der Titelseite dieses Kapitels abgebildet. Die Struktur des sechsgliedrigen Ringes in Sesselkonformation reproduziert sich in der Kristallpackung als Überstrukturmotiv selbst.

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungsparameter von **20f**.

Bindungsabstände [Å]	
Se1–P1	2.291(1)
Se1–P1a	2.278(2)
P1–C1	1.872(6)
Bindungswinkel [°]	
P1–Se1–P1a	87.50(6)
Se1–P–C1	99.98(17)
Se1–P–Se1b	102.72(5)
Se1b–P–C1	103.96(17)



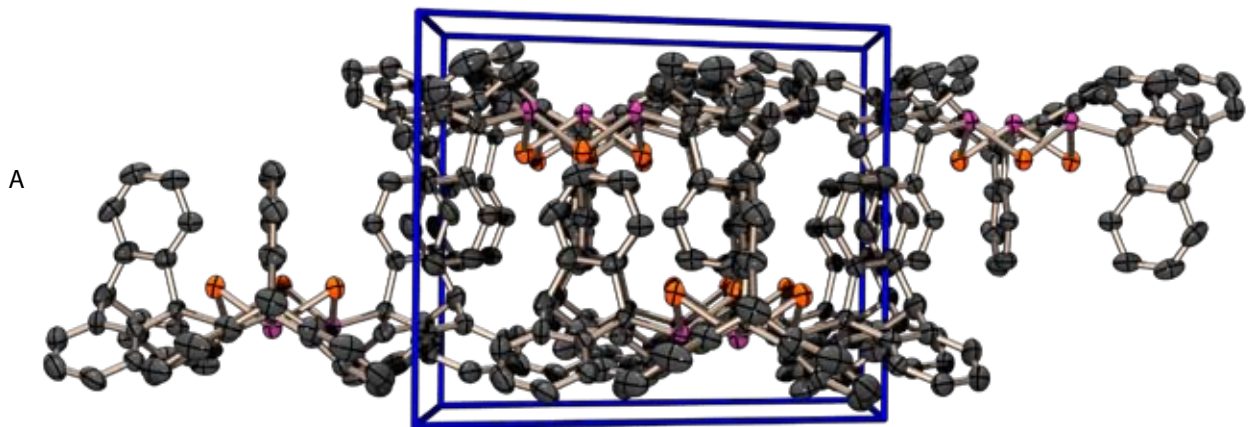


Abbildung 42: Kristallstruktur von **20f**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$), und entlang der c -Achse (B, $b \rightarrow$)

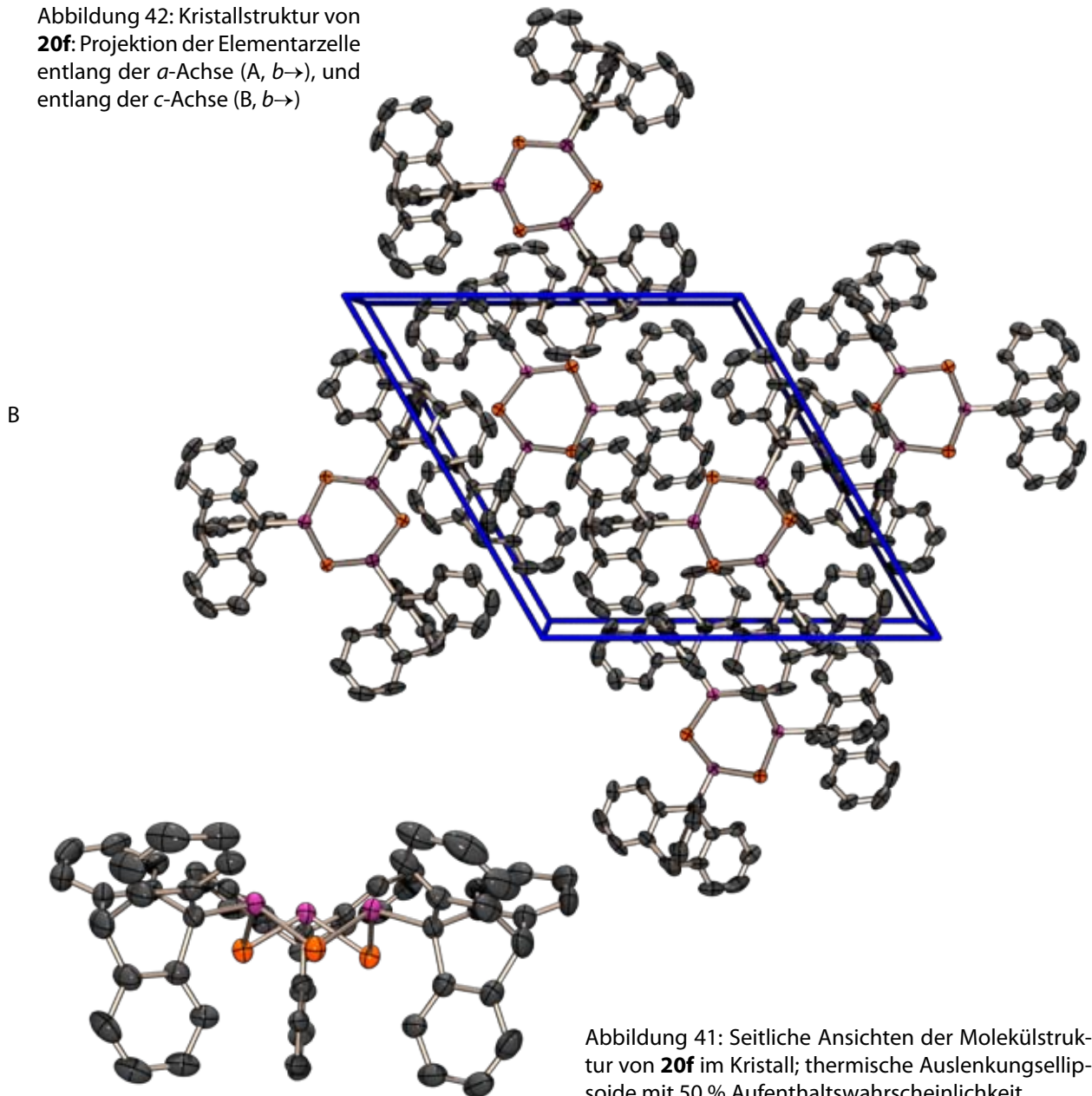


Abbildung 41: Seitliche Ansichten der Molekülstruktur von **20f** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

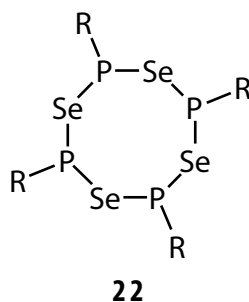
3.10.5.3 Vergleich der Molekülstrukturen

Die Heterocyclen **20f** und **20i** sind die ersten strukturell untersuchten 1,3,5-Triseleno-2,4,6-triphosphinane. Für einen Strukturvergleich bieten sich einerseits das analoge sMes-substituierte Trithiatriphosphinan¹²⁰ und andererseits das Se₆-Molekül¹¹⁶ an. Die Bindungsparameter der drei Triphosphinane sind in Tabelle 31 einander gegenübergestellt. Alle Moleküle enthalten einen sechsgliedrigen Ring in Sesselkonformation. Der Austausch der Selenatome im Triselenatriphosphinan gegen Schwefel führt zu einer Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel sowohl an den Chalkogenen wie auch an den Phosphoratomen. Dagegen führt der formale Austausch von drei Selenatomen des Se₆ gegen RP-Einheiten zu einer Abnahme des endocyclischen Winkels an den verbleibenden Selenatomen von 101.1(3)° in Se₆¹¹⁶ auf 84.3–87.6° in **20i/f**.

Tabelle 31: Ausgewählte Strukturparameter von **20i**, **20f** und (sMesP)₃S₃ im Vergleich.

	20i	20f	(sMesP) ₃ S ₃ ¹²⁰
d(P–Se)	2.309–2.272	2.291/2.278	—
d(P–C)	1.929/1.934	1.872	1.860
< P–Ch–P	84.3–87.6	87.5	91.9
< Ch–P–Ch	101.5–102.4	102.7	105.9

3.11 1,3,5,7-Tetraselena-2,4,6,8-tetraphosphocane

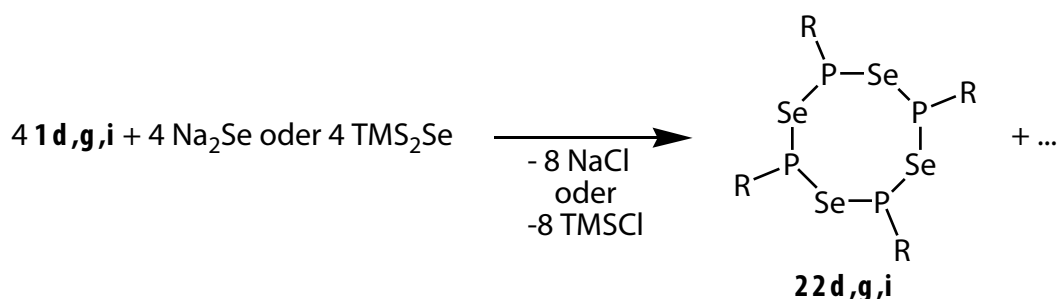


3.11.1 Allgemeines

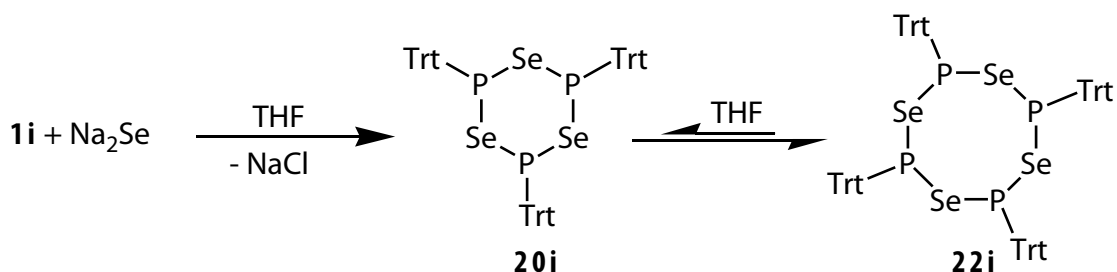
Die Tetraselenatetraphosphocane **22** leiten sich formal von Cyclooctaselenmolekülen durch Austausch jedes zweiten Selenatoms durch eine RP-Einheit ab. Die drei einzigen bislang bekannten Vertreter (R = *t*-Bu, Mes und TMP) wurden in unserem Arbeitskreis¹ synthetisiert. Von den Heterocyclen mit R = Mes und TMP wurden die Molekülstrukturen im Kristall mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt.

3.11.2 Synthese

Die neuen Tetraselenatetraphosphocane **22d** (R = sMes), **22g** (R = C₆F₅) und **22i** (R = Trt) wurden aus den entsprechenden Dichlorphosphanen durch Kondensation mit Na₂Se oder (TMS)₂Se erhalten:



Das Tetraphosphocan **22d** bildet sich mit einem Anteil von 11 % neben dem Hauptprodukt Triselenatriphosphinan **20d**. Hingegen ist **22g** mit 51 % Anteil das Hauptprodukt der äquimolaren Reaktion von **1g** mit Na₂Se und aus der Reaktion von **1g** mit (TMS)₂Se kann es bei -25°C in Form farbloser Kristalle (Ausbeute 13 %) erhalten werden. Für die Umsetzung von Trityldichlorphosphan **1i** mit Na₂Se ist das Triselenatriphosphinan **20i** das Hauptprodukt (66 %), **22i** entsteht nur zu 9 %. Nach längerer Zeit (3 Wochen) kristallisiert das Tetraphosphocan **22i** aus der Reaktionslösung aus und kann in Form gelber Kristalle in Reinsubstanz isoliert werden. Dies legt ein Gleichgewicht zwischen **20i** und **22i** nahe, welches sich mit der Zeit zugunsten des in THF schwer löslichen Tetraphosphocans **22i** verschiebt. Für den *tert*-Butylsubstituenten wird ebenfalls ein solches Gleichgewicht zwischen **20n** und **22n** beobachtet².



Das Trityltetraphosphocan ist in allen gängigen aprotischen organischen Lösemitteln nur schlecht löslich, das Pentafluorphenylderivat **22g** löst sich mäßig, die Supermesitylverbindung **22d** gut in THF. Die Verbindungen sind luftempfindlich und können nur unter Inertgasatmosphäre gehandhabt werden.

3.11.3 NMR-Spektroskopie

Die Identität der neuen Tetraselenatetraphosphocane **22d** und **22g** konnte durch die charakteristischen Signalmuster der ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren belegt werden. Bei dem Isotopomeren ohne ⁷⁷Se-Kern ist für die vier isochronen Phosphoratome ein Singulett zu beobachten. In den Isotopomeren mit einem ⁷⁷Se-Kern sind die vier Phosphoratome zwar isochron aber nicht mehr isogam und das resultierende Satellitenmuster ergibt den A-Teil eines AA'A''A'''X-Spek-

trums höherer Ordnung. Ebenso zeigt dieses Isotopomere im ^{77}Se -Spektrum das typische Aufspaltungsmuster¹ für den X-Teil. Aufgrund der mäßigen Löslichkeit der Tetraphosphocane **22** und der bei diesem Spinsystem bestehenden Notwendigkeit für die Simulation möglichst alle intensitätsschwachen Signale beobachten zu können war eine iterative Spektrenanpassung nicht möglich. Tabelle 32 enthält die ^{31}P - und ^{77}Se - chemischen Verschiebungen der neuen Heterocyclen zusammen mit denen der bekannten Vertreter.

Tabelle 32: ^{31}P - und ^{77}Se - chemische Verschiebungen der 1,3,5,7-Tetraselena-2,4,6,8-tetrphosphocane **22**.

	22d	22g	22i	22j²	22n²	22p²
$\delta^{31}\text{P1}$	78.4	49.1	122.8	80.2	134.4	115.8
$\delta^{77}\text{Se}$	466.7	442.6	—	378.3	238.3	668.2

3.11.4 Massenspektrometrie

Im DCI+ -Massenspektrum (Isobutan) von **22i** kann der MH^+ -Molekülpeak mit einer geringen Intensität (0.02 %) detektiert werden. Das beobachtete Isotopenmuster (Abbildung 43) entspricht der Anwesenheit von vier Selenatomen im Molekül und belegt zweifelsfrei dessen Zusammensetzung. Wie für Tritylverbindungen zu erwarten, entspricht das stabilste Fragment im Massenspektrum dem Trt^+ -Kation (100 %).

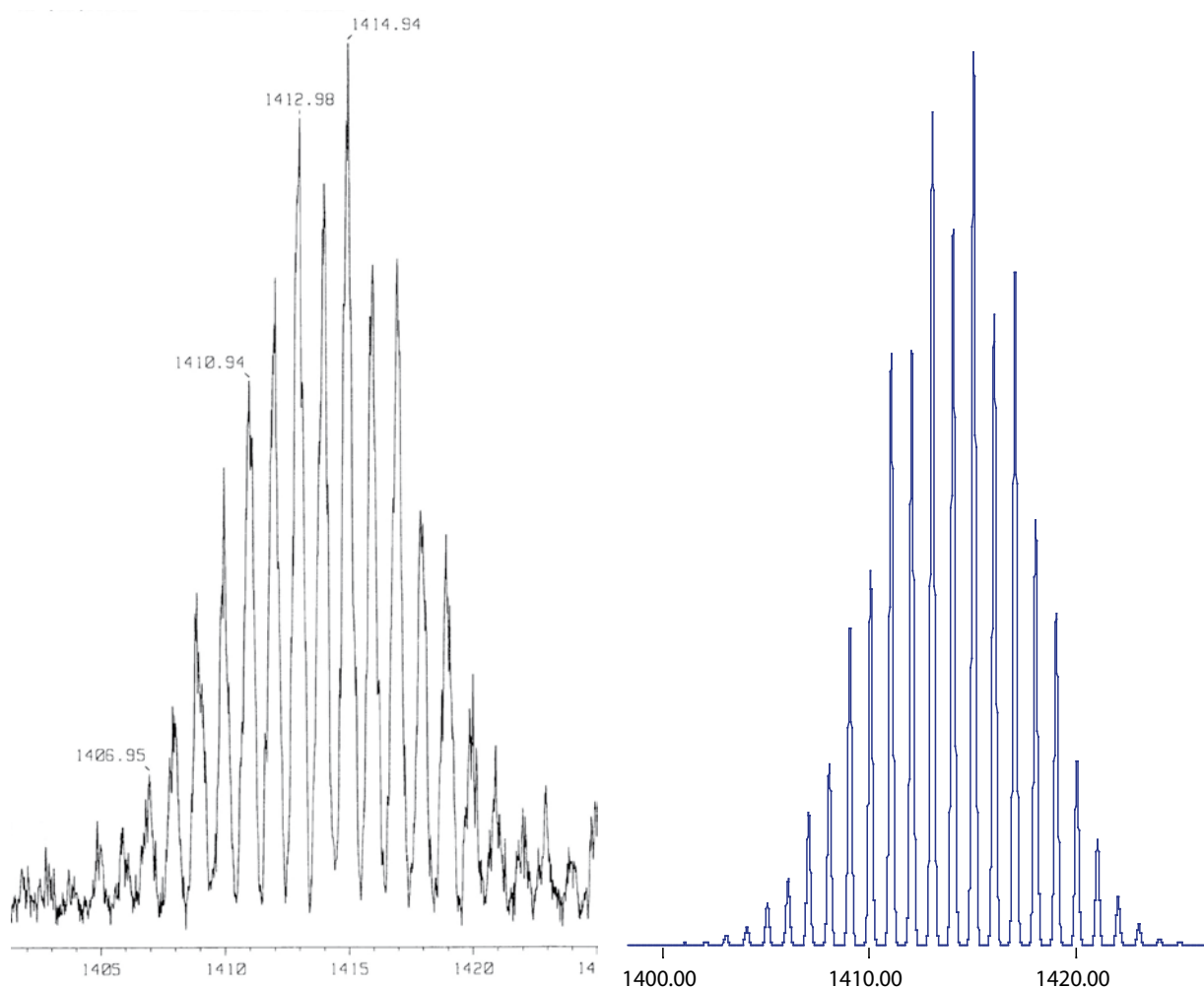


Abbildung 43: a) Der Molekülpeak MH^+ im DCI+ Massenspektrum von **22i**; rechts für $\text{C}_{67}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Se}_4\text{H}^+ (= (\text{TrtSe})_4\text{H}^+)$ berechnete Isotopenverteilung.

3.11.5 Strukturen

3.11.5.1 Molekül- und Kristallstruktur von **22i**

Für eine Strukturuntersuchung mittels Röntgenbeugung taugliche Einkristalle von **22i** konnten aus einer nicht allzu konzentrierten THF-Lösung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert ohne Einschluß von Solvensmolekülen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des Moleküls; die andere Hälfte wird durch eine durch die Atome C28, P4, P3 und C20 führende Spiegelebene erzeugt (Abbildung 44). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 33 enthalten. Die P–Se-Abstände sind mit denen der Triselenatriphosphinane **20** gut vergleichbar und entsprechen mit 2.253(1)–2.279(1) Å einer P–Se-Einfachbindung. Der achtgliedrige P_4Se_4 -Ring nimmt Kronenform an, die sperrigen Tri-tyl-substituenten belegen alle äquatorialen Positionen. Die P–C-Bindungsabstände zu den Substituenten sind mit 1.925(8)–1.946(4) Å deutlich länger als P–C-Einfachbindungen (siehe 2.10.3). Die Kronenform ist leicht verzerrt und die Symmetrie des Moleküls dadurch von C_{4v} (Idealfall) auf C_s erniedrigt. Insbesondere die im Vergleich zu P3–Se1 um 0.07 Å verkürzte P4–Se2-Bindung trägt zur Verzerrung bei. Die Regelmäßigkeit der Faltung in der Kronenform wird durch die Verzerrung nicht beeinflusst, die beiden Abstände gegenüberliegender Selenatome sind symmetrieäquivalent und 5.028 Å groß. Die endocyclischen Winkel an den Selenatomen sind wie die in den Triselenatriphosphinanen **20** mit 94.47° und 91.57(6)° kleiner als die endocyclischen Winkel an den pyramidal umgebenen Phosphoratomen (101.10(8)°–104.96(6)°).

Die Packung im Kristall erfolgt »Krone auf Krone« in zwei Stapeln entlang der *c*-Achse (Abbildung 45A). Die achtgliedrigen Ringe sind derart gestapelt, dass jeweils Phosphor- und Selenatome aufeinanderfolgender Moleküle übereinander zu liegen kommen (siehe Abbildung 45B). Zwischen den einzelnen Molekülen sind keine nennenswerten Kontakte festzustellen.

Tabelle 33: Ausgewählte Strukturparameter von **20i**

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P3–C20	1.941(7)	Se1–P3–C20	99.88(14)
P5–C1	1.946(4)	Se2–P4–C28	101.90(14)
P4–C28	1.925(8)	Se1–P5–C1	98.52(18)
P3–Se1	2.260(1)	Se2–P5–C1	101.00(15)
P5–Se1	2.275(2)	P3–Se1–P5	94.47(7)
P5–Se2	2.279(1)	P4–Se2–P5	91.57(6)
P4–Se2	2.253(1)	Se1–P3–Se1a	102.32(8)
		Se2–P3–Se2a	101.10(8)
		Se1–P5–Se2	104.96(6)

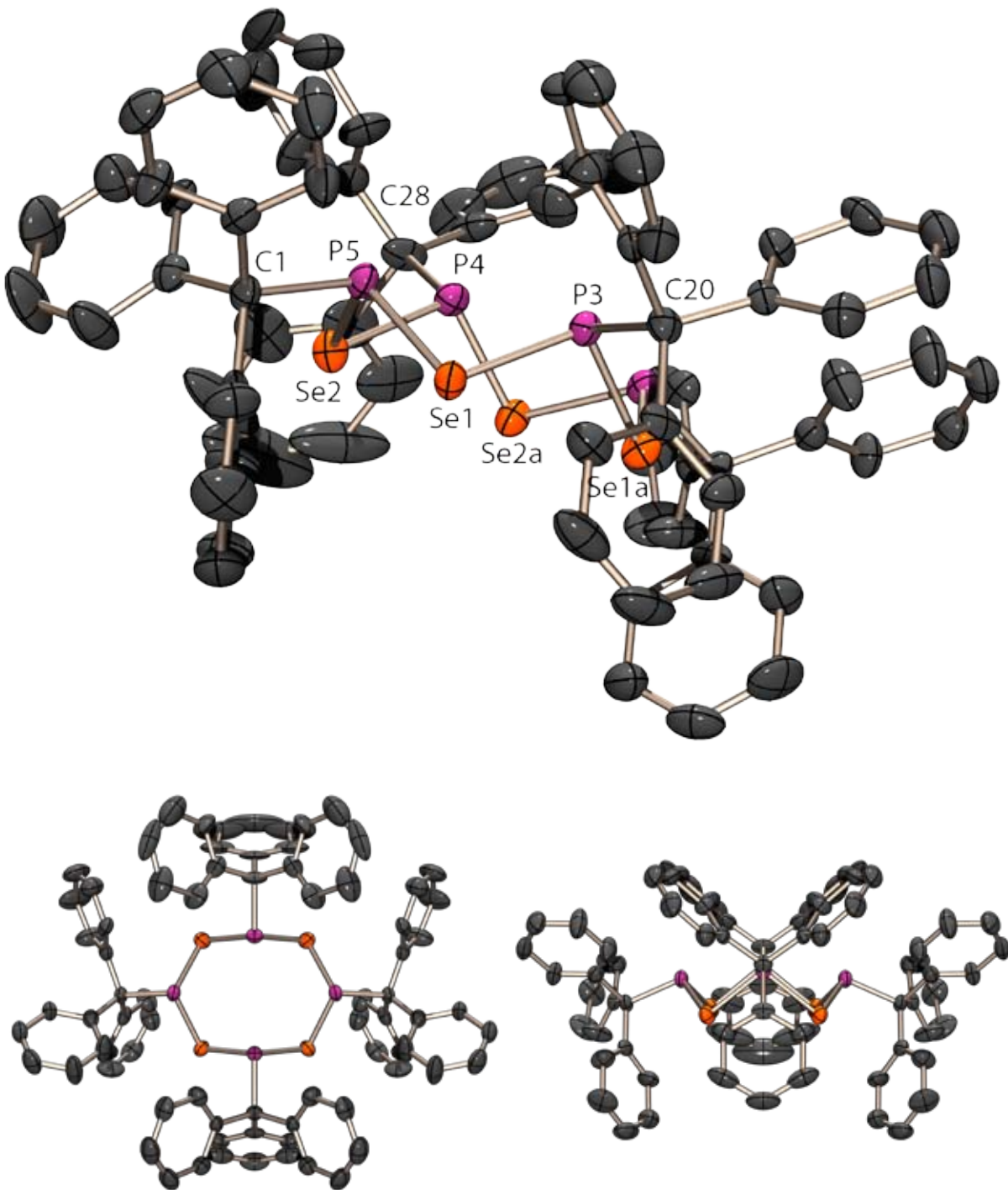


Abbildung 44: Drei verschiedene Ansichten der Molekülstruktur von **22i** im Kristall; thermische Auslenkungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

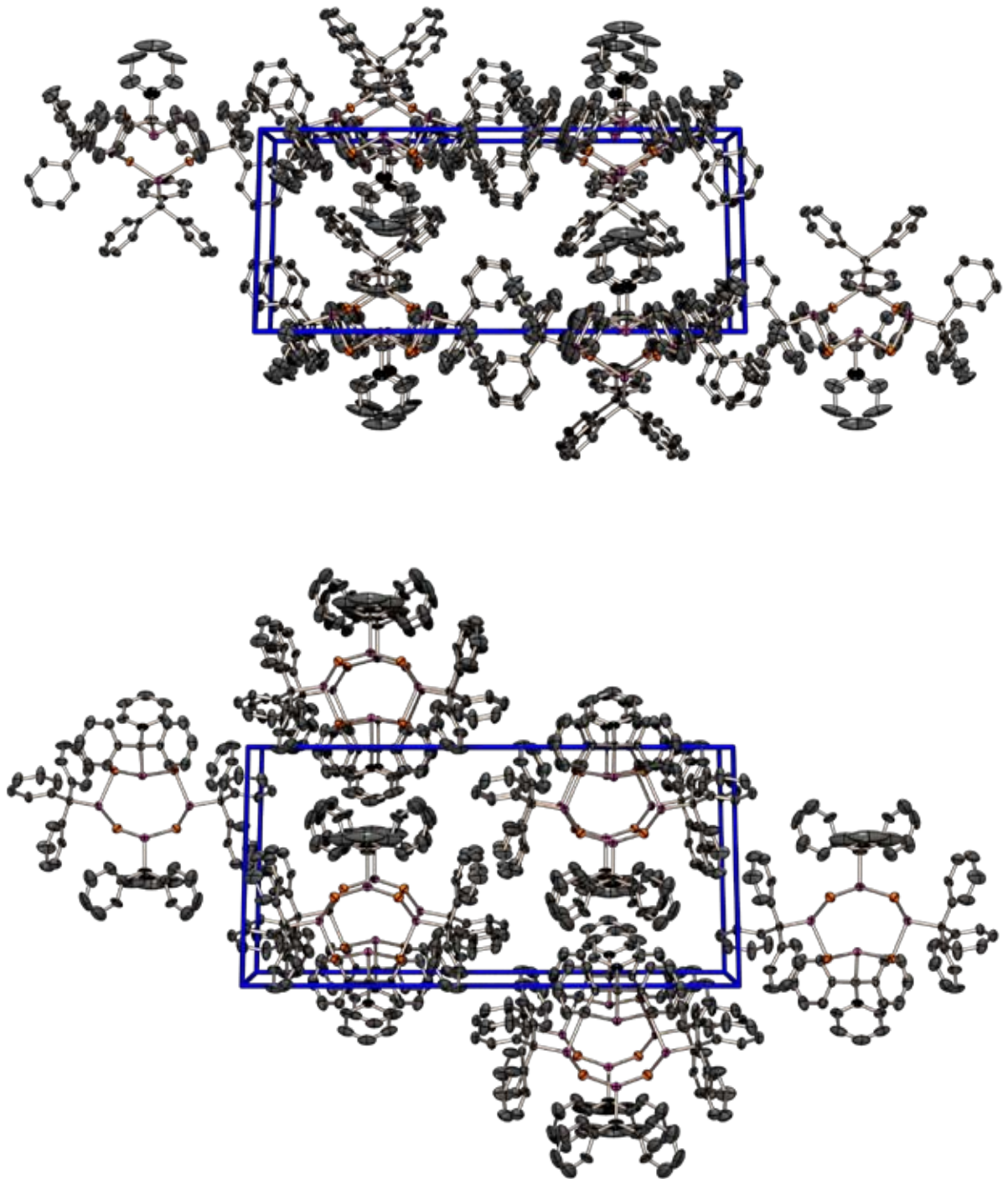


Abbildung 45: Kristallstruktur von **20i**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$) und der c -Achse (B, $b \rightarrow$).

3.11.5.2 Molekül- und Kristallstruktur von **22i** · 1½ Toluol

Wird das Tetraselenatetraphosphocan **22i** aus Toluol kristallisiert, so enthalten die Kristalle 1½ Moleküle des Lösemittels für jedes Tetraphosphocanmolekül im Kristallgitter. Die triklinen Kristalle dieser Verbindung weisen die monokline Raumgruppe $P-1$ auf; in der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle **22i** und drei Moleküle Toluol. Von den Toluolmolekülen ist eines vollständig vorhanden, das andere ist zum Teil auf einer speziellen Lage platziert und zudem noch durch zwei gleichwertige alternative Anordnungen fehlgeordnet (Abbildung 46 unter Se3). Der kronenförmige achtgliedrige P_4Se_4 -Ring besitzt keine Eigensymmetrie, so dass alle P–Se-Abstände im Ring verschieden sind. Die Bindungsabstände und -winkel von **22i** · 1½ Toluol (Tabelle 34) unterscheiden sich kaum von denen im solvensfreien **22i**.

Im Kristallgitter sind die Moleküle in Stapeln angeordnet, welche entlang einer Diagonale der B -Fläche verlaufen. Im Gegensatz zur solvensfreien Kristallstruktur ist hier das Stapelmuster »Krone auf umgekehrter Krone«; es sind abwechselnd die Phosphor- und die Selenatome zweier translatorisch aufeinander folgender Moleküle einander zugewandt. Nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall liegen auch hier nicht vor.

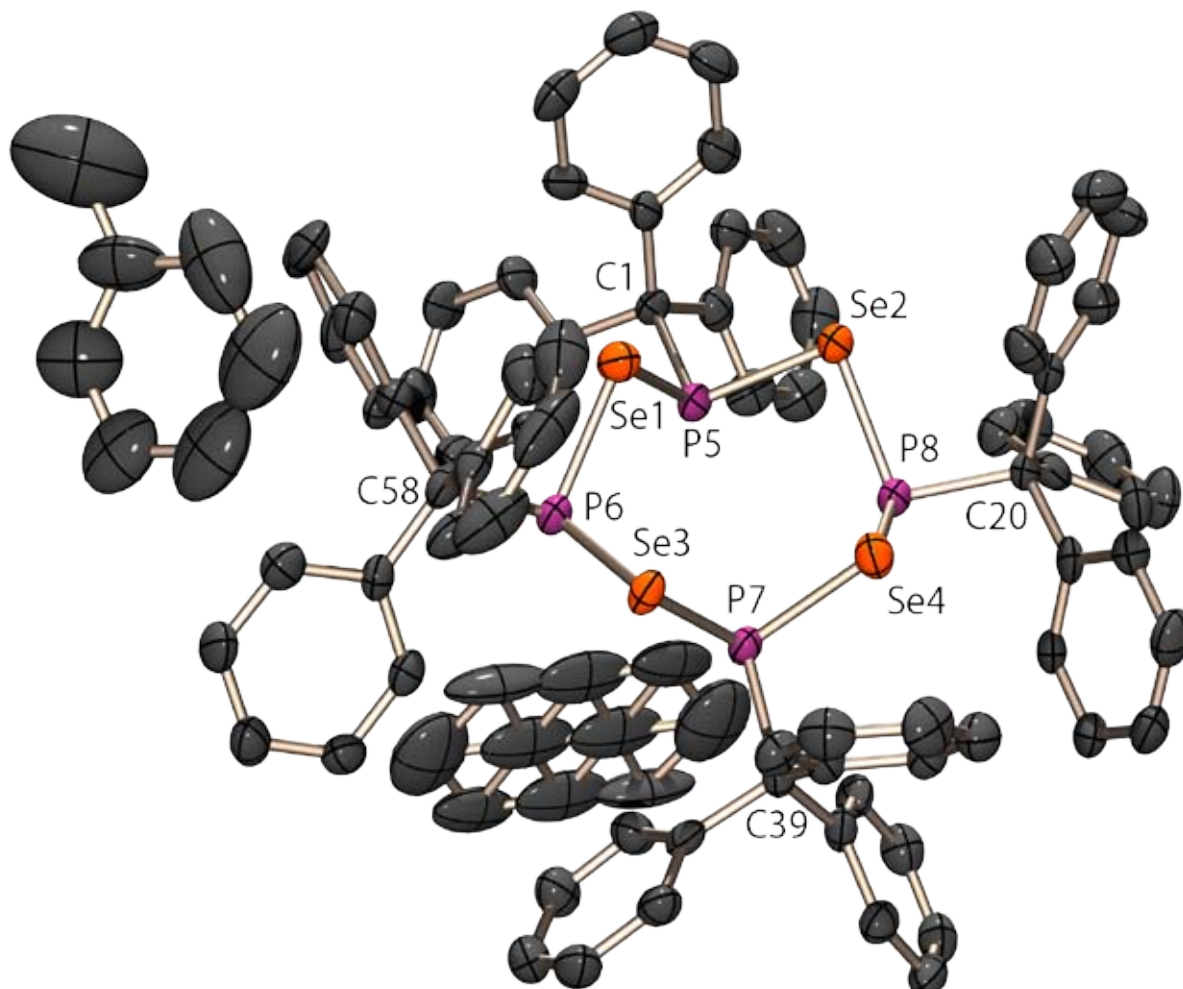


Abbildung 46: Molekülstruktur von **22i** · 1½ Toluol: asymmetrische Einheit; die Fehlordnung im Lösemittel Toluol wurde symmetriekompletiert, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

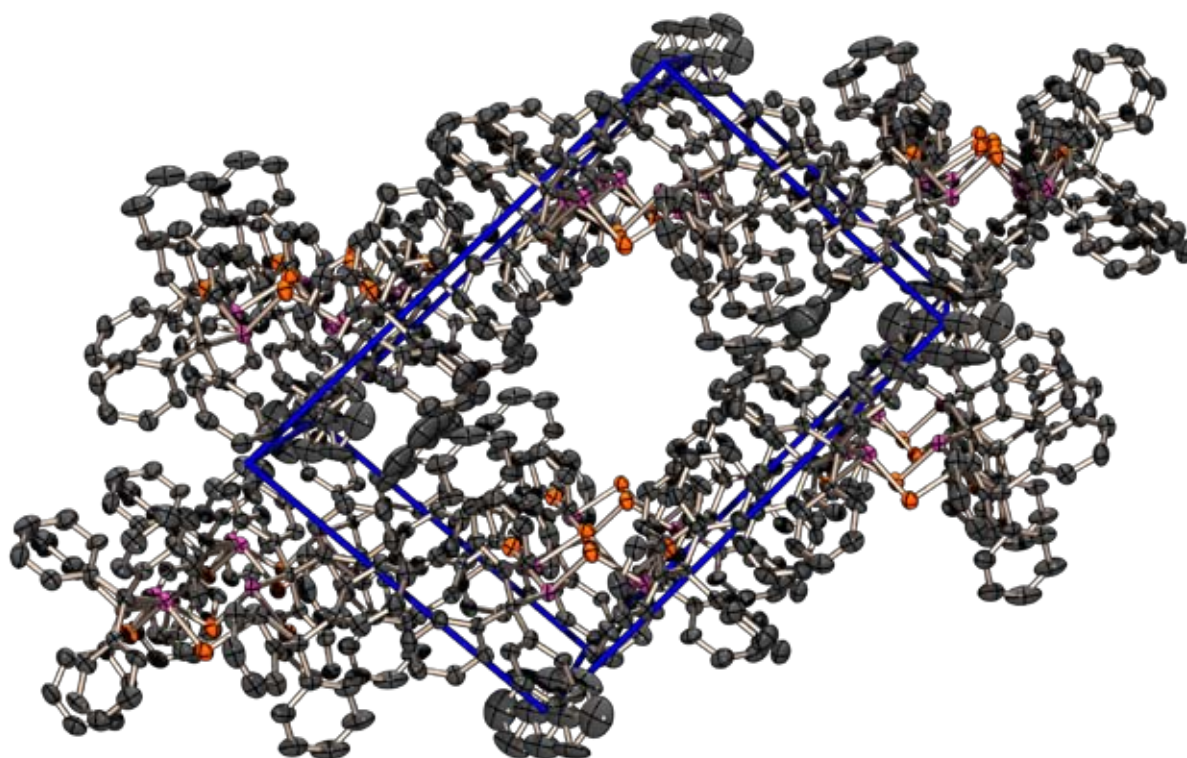


Abbildung 47: Kristallstruktur von **22i** · 1½ Toluol: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (*c*-Achse nach oben rechts); im Hohlraum in der Mitte ist statistisch verteiltes Lösemittel vorhanden, welches durch die SQUEEZE-Prozedur¹²³ entfernt wurde.

Tabelle 34: Ausgewählte Strukturparameter von **22i** · 1½ Toluol.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P5	2.262(2)	P5–Se1–P6	94.55(8)
Se1–P6	2.275(2)	P5–Se2–P8	90.78(7)
Se2–P5	2.277(2)	P6–Se3–P7	91.34(8)
Se2–P8	2.288(2)	P7–Se4–P8	96.41(8)
Se3–P6	2.274(2)	Se1–P5–Se2	100.38(8)
Se3–P7	2.282(2)	Se1–P6–Se3	103.90(8)
Se4–P7	2.263(2)	Se3–P7–Se4	99.26(8)
Se4–P8	2.276(2)	Se2–P8–Se4	103.83(9)
P5–C1	1.940(8)	Se1–P5–C1	102.2(2)
P6–C58	1.948(8)	Se2–P5–C2	100.4(2)
P7–C39	1.956(7)	Se1–P6–C58	101.7(2)
P8–C20	1.954(6)	Se3–P6–C58	98.7(2)
		Se3–P7–C39	99.4(2)
		Se4–P7–C39	101.52(19)
		Se2–P8–C20	101.21(19)
		Se4–P8–C20	101.7(2)

3.11.5.3 Molekül- und Kristallstruktur von **22g**

Farblose, sehr luftempfindliche Einkristalle von 2,4,6,8-Tetrakis(pentafluorphenyl)-1,3,5,7-tetraselena-2,4,6,8-tetraphosphocan **22g** wurden bei der Umsetzung von $C_6F_5PCl_2$ **1g** mit $(TMS)_2Se$ in Toluol direkt aus der Reaktionslösung nach 48 h bei $-25^\circ C$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 48 dargestellt, sie enthält ein komplettes Molekül **22g** und zwei Toluol-Solvensmoleküle. Letztere werden in allen weiteren Abbildungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Im Kristall sind die Tetraphosphocanmoleküle fehlgeordnet, wie in den Abbildung 48 und 49 deutlich zu sehen betrifft die Fehlordnung hauptsächlich die Atompositionen des achtegliedrigen P_4Se_4 -Ringes. Die Moleküle belegen zwei entgegengesetzte Orientierungen im Raum mit 86.2 zu 13.8 %, wobei die mit normalen Markierungen versehenen Atome in Abbildung 49 zur Hauptorientierung, die mit dem Zusatz a gekennzeichneten Atome zu Nebenorientierung gehören. Die beiden Orientierungen kann man am besten mit der Möglichkeit der Moleküle, sowohl »richtig« als auch »auf dem Kopf« zu stehen, erklären. Die beiden Orientierungen sind genau gegenläufig. Ob es sich bei dem Effekt um eine statistisch verteilte Fehlordnung handelt oder ob es komplette Domänen im Kristall mit der umgedrehten Orientierung gibt lässt sich nicht ermitteln. Die Hauptorientierung ist in Abbildung 50, die Nebenorientierung in Abbildung 51 gezeigt. Eine ähnliche Situation wurde auch für das bislang einzige strukturell charakterisierte 1,3,5,7-Tetrathio-2,4,6,8-tetraphosphocan¹²⁴ beobachtet, in welchem ein Verhältnis von 78.7/21.3 % vorliegt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind für das Molekül in beiden Orientierungen in den Tabellen 35 und 36 gegenübergestellt. Aufgrund der Fehlordnung sind die Strukturparameter mit etwas größeren Standardabweichungen behaftet; dies gilt insbesondere für die Parameter der Nebenorientierung. Zur Diskussion der Strukturparameter wird an dieser Stelle daher nur das Molekül in der Hauptorientierung herangezogen. Das Tetraselena-tetraphosphocan liegt in Kronenform vor. Die P–Se Abstände sowie die Winkelsituation an den Phosphor und Selenatomen entsprechen weitgehend denen in den beiden Strukturen von **22i** beobachteten. Die C_6F_5 -Substituenten stehen praktisch orthogonal zur mittleren Ebene des P_4Se_4 -Ringes (Abbildung 52). Interessant an der Struktur ist auch die starke Verzerrung des achtegliedrigen Ringes, in Abbildung 52 gut zu erkennen. Eine Beschreibung des Phänomens findet sich im nachfolgenden Abschnitt 3.11.5.4 im Vergleich mit der Verzerrung der anderen bekannten Strukturen.

Der Aufbau des Kristalls ist in den Projektionen entlang der *a*-, *b*-, und *c*-Achse in Abbildung 53 zu erkennen; der Übersicht halber wurde nur die Hauptkomponente berücksichtigt. Es zeigt sich eine Stapelung der Moleküle entlang der *c*-Achse, wobei die zwei inversionsverbundenen, gegenläufig orientierten Einheiten der Elementarzelle mit denen der nächsten Translationseinheit übereinander gestapelt werden. Der Abstand zwischen deckungsgleichen Molekülen beträgt $c = 14.6 \text{ \AA}$. Die Kristallpackung ist nur durch die Translation bestimmt und zeigt keine besonderen Struktur motive.

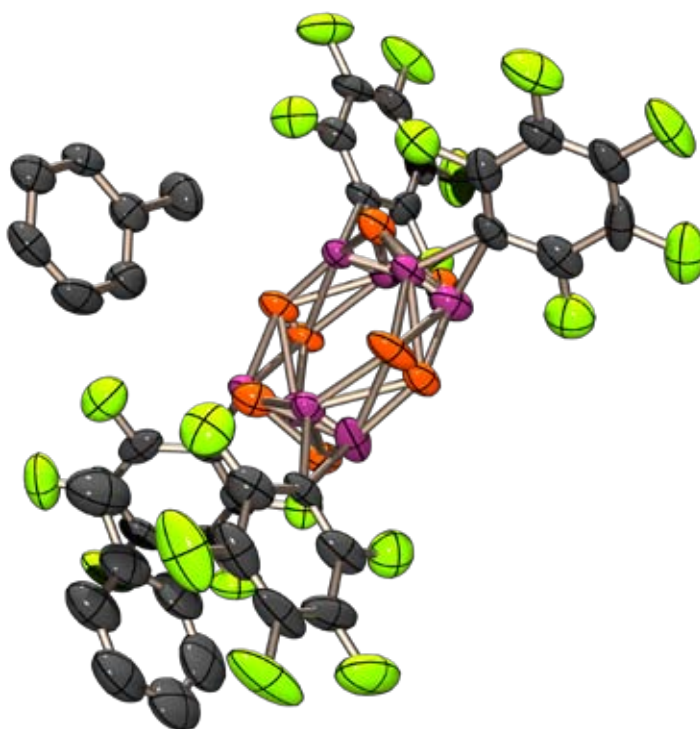


Abbildung 48: Molekülstruktur von **22g** im Kristall: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

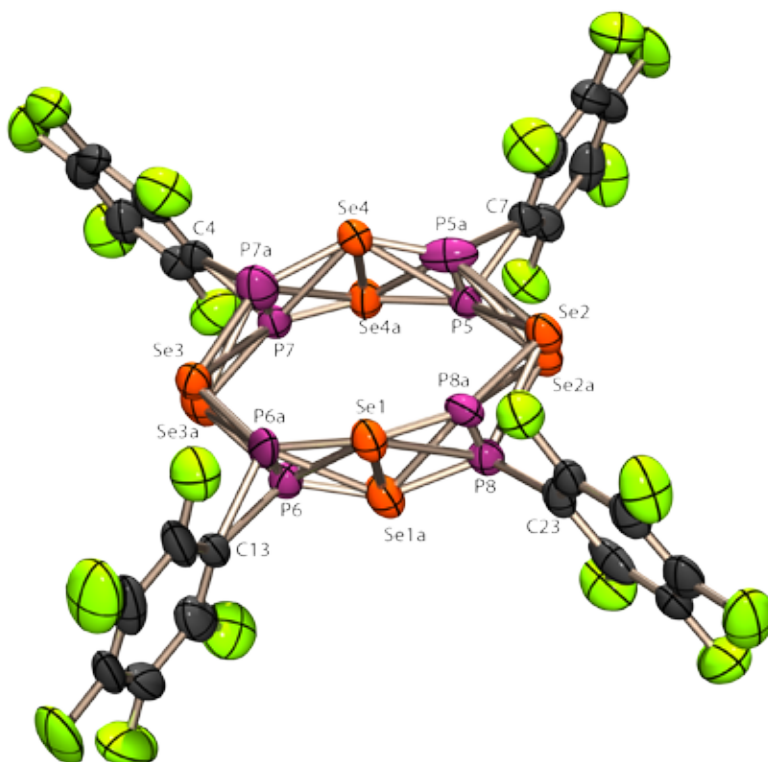


Abbildung 49: Molekülstruktur von **22g** im Kristall: Ansicht der beiden überlagerten Orientierungen, die Atombezeichnungen der Orientierung mit geringerer Besetzung sind mit »a« gekennzeichnet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

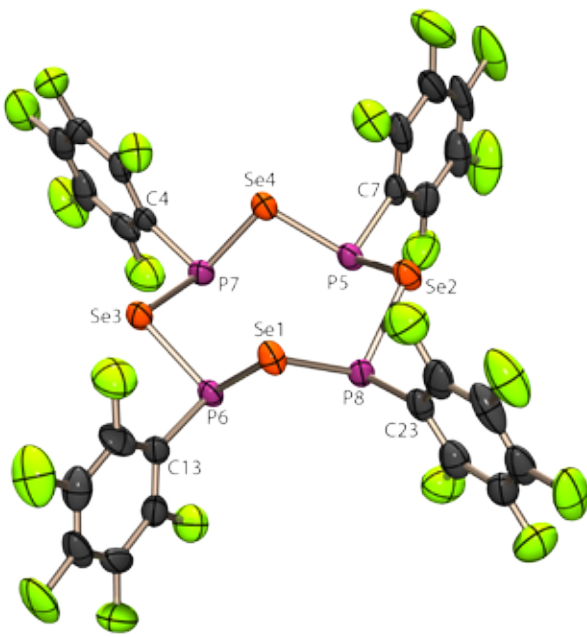


Abbildung 50: Molekülstruktur von **22g** im Kristall: Ansicht des Moleküls in der Hauptorientierung (86.2%); thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

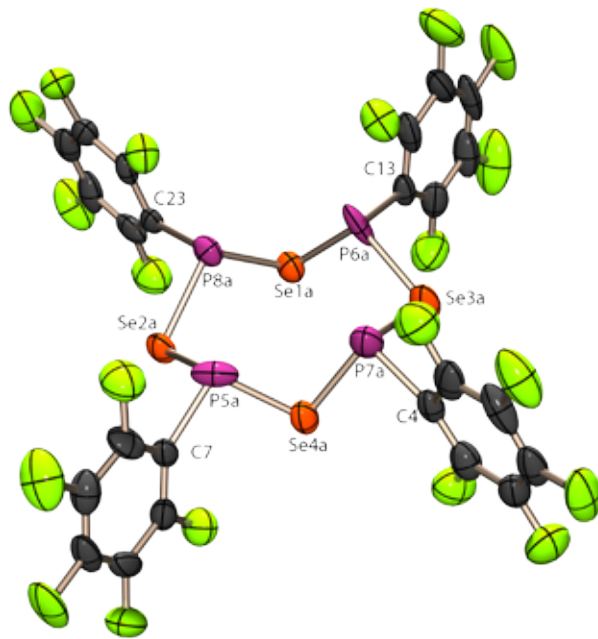


Abbildung 51: Molekülstruktur von **22g** im Kristall: Ansicht des Moleküls in der Nebenorientierung (13.8%); thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

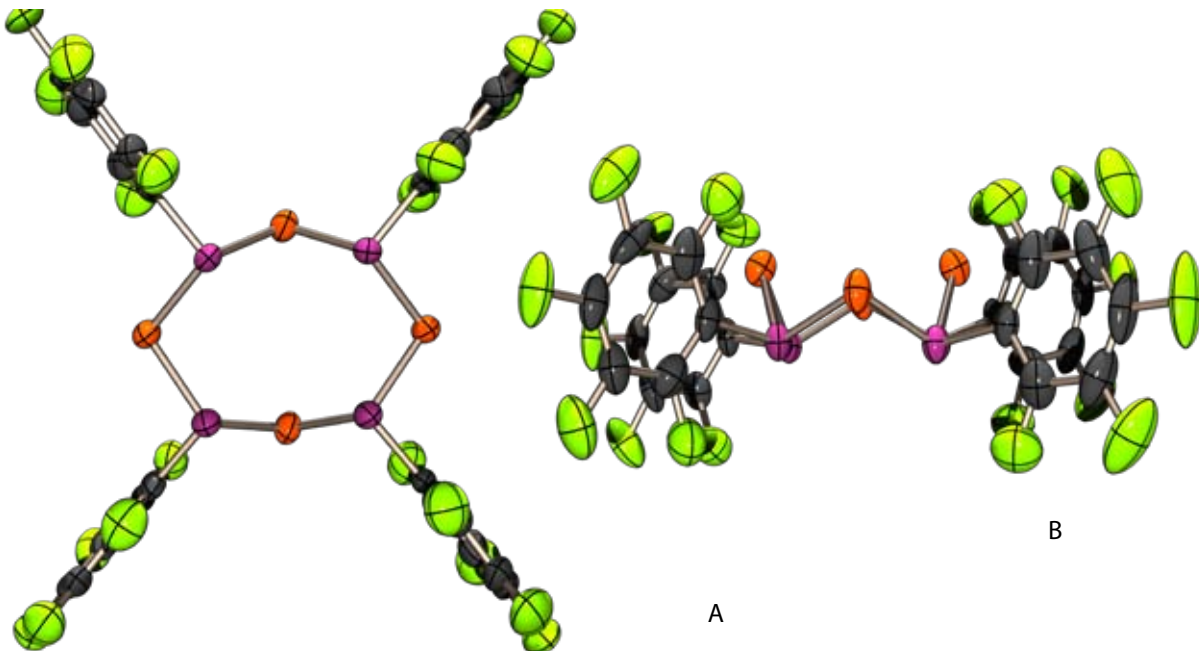


Abbildung 52: Molekülstruktur von **22g** im Kristall: Ansicht des Moleküls in der Hauptorientierung A) Draufsicht, B) Seitenansicht des kronenförmigen P_4Se_4 -Ringes; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

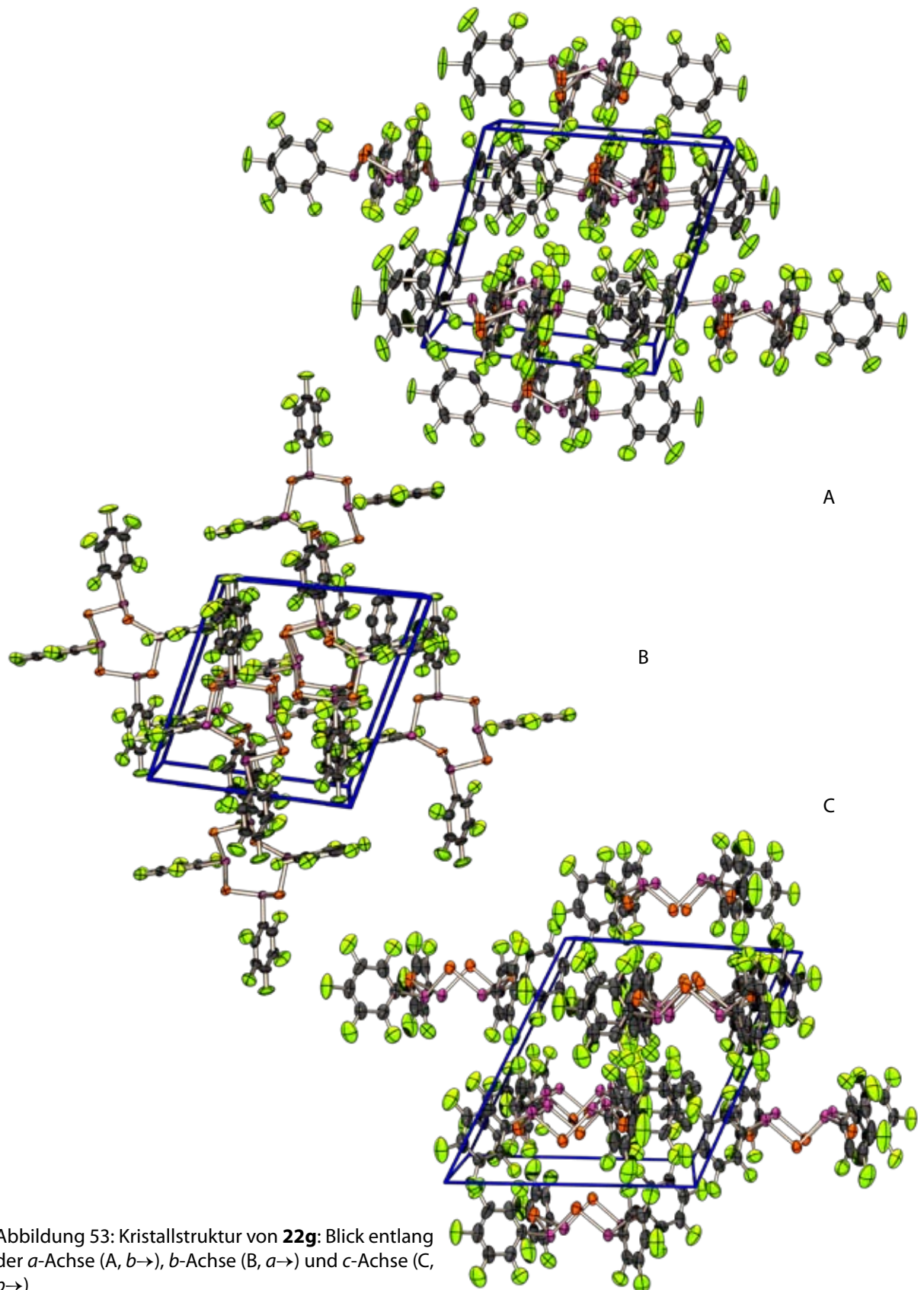


Abbildung 53: Kristallstruktur von **22g**: Blick entlang der *a*-Achse (A, *b*→), *b*-Achse (B, *a*→) und *c*-Achse (C, *b*→)

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungswinkel von **22g**
(links Molekül in der Haupt-, rechts in der Nebenorientierung).

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
P6–Se1–P8	92.24(10)	P6A–Se1A–P8A	93.3(8)
P5–Se2–P8	92.37(11)	P5A–Se2A–P8A	89.4(8)
P6–Se3–P7	91.27(12)	P6A–Se3A–P7A	93.8(9)
P5–Se4–P7	89.85(10)	P5A–Se4A–P7A	92.0(8)
Se2–P5–Se4	104.92(11)	Se2A–P5A–Se4A	104.8(8)
Se1–P6–Se3	102.61(11)	Se1A–P6A–Se3A	104.4(10)
Se3–P7–Se4	104.99(11)	Se3A–P7A–Se4A	104.8(10)
Se1–P8–Se2	103.67(12)	Se1A–P8A–Se2A	103.0(8)
Se2–P5–C7	97.6(3)	Se2A–P5A–C7	83.5(9)
Se4–P5–C7	99.9(3)	Se4A–P5A–C7	94.7(8)
Se1–P8–C23	99.0(3)	Se1A–P8A–C23	95.0(7)
Se1–P6–C13	98.7(3)	Se1A–P6A–C13	92.6(10)
Se3–P7–C4	95.1(3)	Se3A–P7A–C4	91.9(10)
Se4–P7–C4	100.2(3)	Se4A–P7A–C4	90.3(9)
Se3–P6–C13	95.4(3)	Se3A–P6A–C13	97.4(11)
Se2–P8–C23	95.4(3)	Se2A–P8A–C23	93.1(8)

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungsabstände von **22g**
(links Molekül in der Haupt-, rechts in der Nebenorientierung).

Bindungsabstände [Å]		Bindungsabstände [Å]	
Se1–P6	2.283(3)	Se1A–P6A	2.26(2)
Se1–P8	2.272(3)	Se1A–P8A	2.230(19)
Se2–P8	2.281(3)	Se2A–P8A	2.300(18)
Se2–P5	2.268(3)	Se2A–P5A	2.34(3)
Se3–P7	2.281(3)	Se3A–P7A	2.23(2)
Se3–P6	2.274(4)	Se3A–P6A	2.21(3)
Se4–P7	2.278(3)	Se4A–P7A	2.26(2)
Se4–P5	2.283(3)	Se4A–P5A	2.18(2)
P5–C7	1.849(7)	P5A–C7	1.929(19)
P6–C13	1.853(7)	P6A–C13	1.87(2)
P7–C4	1.854(10)	P7A–C4	1.89(3)
P8–C23	1.815(10)	P8A–C23	2.13(2)

3.11.5.4 Struktureller Vergleich

Mit den in dieser Arbeit neu vorgestellten drei Strukturen der Tetraselenatetraphosphocane **22i**, **22i** · 1½ Toluol und **22g** liegen zusammen mit den beiden Strukturen² von **22j** und **22p** nunmehr fünf Strukturuntersuchungen an P/Se-Heterocyclen dieser Art vor. Ausgewählte Bindungsparameter der fünf Strukturen sind in Tabelle 37 einander gegenübergestellt. Die Substituenten an den Phosphoratomen besetzen in allen Fällen die sterisch günstigeren äquatorialen Positionen. Trotz der z.T. recht unterschiedlichen phosphorgebundenen Substituenten sind die P–Se-Bindungslängen (Δ 0.057 Å) sowie die Winkel an den Selen- und Phosphoratomen in den fünf Strukturen recht ähnlich. In allen Verbindungen sind die endocyclischen Winkel an den Selenatomen um ca. 10° kleiner als am Phosphoratom. In allen Fällen nimmt der Tetraselenatetraphosphocanring eine Kronenform an, wie sie etwa vom Se₈¹²⁵ geläufig ist. Die Kronenform ist in den fünf Verbindungen unterschiedlich verzerrt. Als Maß für diese Verzerrung werden die Se–Se-Kontaktabstände gegenüberliegender Selenatome verwendet, welche im elementaren α -Se₈ mit ebenfalls nicht perfekte Kronenform zwischen 5.161 Å bis 5.320 Å (Durchschnitt 5.262 Å) betragen. Das lösemittelfreie Molekül **22i** zeigt als einziges keine Verzerrung und ist dem Se₈ am ähnlichsten. Der Einbau von Toluol in die Kristallstruktur von **22i** bewirkt ausgehend von der »Gleichgewichtslage« eine Verzerrung um ca. ± 0.4 Å, der C₆F₅-Substituent verursacht die stärkste Verzerrung mit nahezu ± 0.8 Å. Die Kronenform des P₄Se₄-Ringmotives kann daher als sehr flexibel und anpassungsfähig angesehen werden.

Tabelle 37: Vergleich der Strukturparameter verschiedener Tetraselena-2,4,6,8-tetraphosphocane **22**

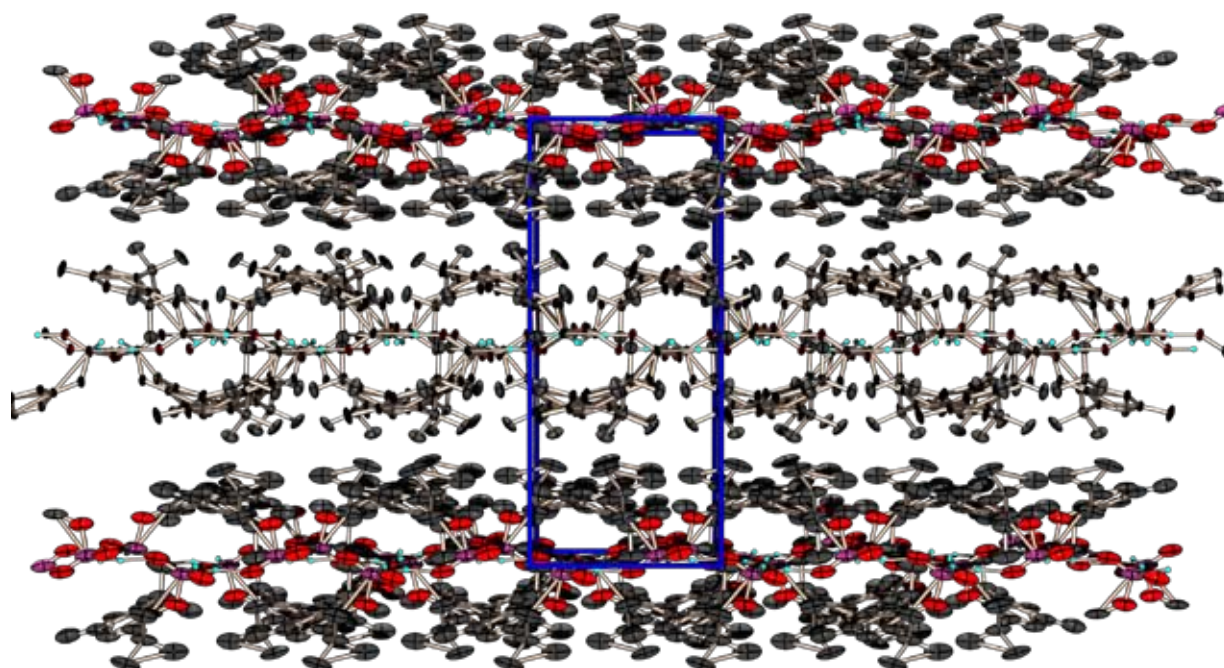
Parameter	22j ²	22p ²	22i	22i · Tol	22g
d(P–Se)	2.257–2.285	2.291–2.314	2.253–2.279	2.262–2.288	2.274–2.283
d(P–C)	1.821–1.831	(1.674–1.692)	1.925–1.946	1.940–1.956	1.815–1.854
< P–Se–P	92.0–93.8	89.2–92.5	91.6–94.5	90.8–96.4	89.9–92.4
< Se–P–Se	104.3–108.4	96.9–103.9	101.1–105.0	99.3–103.9	102.6–150.0
< Se–P–C	97.9–106.6	(104.6–112.0)	98.5–101.9	89.7–102.2	95.1–100.2
Se...Se	5.271/4.971	5.562/4.328	5.028	5.400/4.539	5.755/4.142

4 Unerwartete Phosphor-Chalkogen-Verbindungen

4.1 Kurze Einführung zu diesem Kapitel	117
4.2 Triselenatetraphosphabicyclo[2.2.1]heptane	118
4.3 Erster Tetraselanbisselenophosphorsäurediester	124
4.4 Phosphanselenide mit P–H-Bindungen	128
4.5 Trialkoxyphosphan(selenide)	134
4.6 Phosphinsäuren und Phosphonsäuremonoester	137

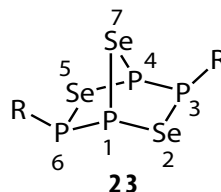
4.1 Kurze Einführung zu diesem Kapitel

An dieser Stelle sollen neue neutrale Verbindungen vorgestellt werden, die ebenfalls bei Umsetzungen von Dichlorphosphanen entstanden sind, aber nicht mehr als quasibinäre Verbindungen einzuordnen sind. Einige gehören bereits bekannten Stoffklassen an, andere bilden die ersten Verbindungen ihrer Art. Die hier vorgestellten neuen Spezies zeigen, dass es auch abseits des erwarteten Reaktionsweges viel Interessantes zu entdecken gibt.



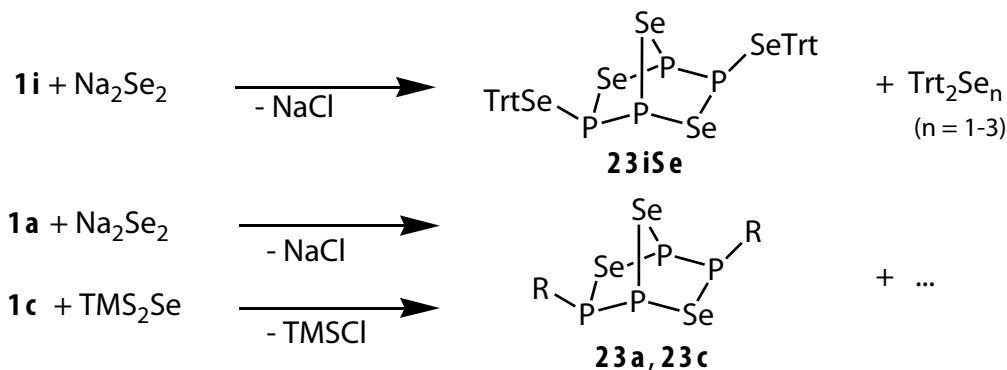
Kristallstruktur von **32b**: Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse (*a*→).

4.2 Triselenatetraphosphabicyclo[2.2.1]heptane



4.2.1 Allgemeines

Heteronorbornane mit einem Gerüst aus Phosphor- und Selenatomen sind am Beispiel 2,5,7-Triselena-1,3,4,6-tetraphosphabicyclo[2.2.1]heptane **23** in der Literatur zahlreich beschrieben. Sie sind ausgehend vom Iodderivat $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ ¹²⁶ durch Substitution der Iodatome mit einer Vielzahl von Reagenzien wie z.B. Alkohole¹²⁷, Aminverbindungen¹²⁸ oder Phosphorylide¹²⁹ leicht zugänglich. Die einzigen strukturell durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersuchten Heteronorbornane **23** sind die Derivate mit $\text{R} = \text{I}^{126,130}$ und CN^{131} .



Im Rahmen dieser Arbeit wurde überraschend die Bildung von drei neuen Heteronorbornanen **23a**, **23c** und **23iSe** ($\text{R} = \text{TrtSe}$) beobachtet. Die Bildung des Bicyclus aus einzelnen Phosphor- und Selengliedern ist bemerkenswert und demonstriert die große thermodynamische Stabilität des Norbornangerüsts.

4.2.2 Bildung

Die OR-substituierten Heteronorbornane **23a** und **23c** wurden bei Kondensationsreaktionen der entsprechenden Dichlorphosphate **1a** und **1c** mit Na_2Se_2 bzw. $(\text{TMS})_2\text{Se}$ unter den Reaktionsprodukten mit einem Anteil von <3% (**23a**) bzw. 23% (**23c**) ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet. Das Norbornangerüst bildet also aus den Einzelkomponenten, wobei ein Teil der Phosphor- atome ihre OR-Substituenten verlieren.

Die äquimolaren Umsetzung von Trityldichlorphosphan **1i** mit Na_2Se_2 führt nicht, wie zuerst erwartet, zum Diselena-diphosphatdiselenid **15**, sondern überraschend zum Norbornansystem **23iSe**, welches mit 84% Anteil das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Die Bildung von **23iSe** beinhaltet die partielle Spaltung der P-Trt-Bindung im Trityldichlorphosphan **1i**. In der Reaktionslösung wurden als weitere Reaktionsprodukte die (Poly)Selane Trt_2Se_n ($n=1-3$) ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch identifiziert und das Trt_2Se_3 zusätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert. Die Bildung von Polyseleniden konnte nur beim Triphenylmethylsubstituenten beobachtet werden.

4.2.3 NMR-Spektroskopie

4.2.3.1 Norbornansysteme

Die Heteronorbornane **23** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das Isotopomere ohne ^{77}Se ein AA'BB'-Spinsystem höherer Ordnung¹³². Das beobachtete und berechnete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für dieses Isotopomere des Aroxy-substituierten Derivates **23a** sind in Abbildung 54 dargestellt. Die aus der iterativen Spektrenanpassung resultierenden NMR-Parameter sind in Tabelle 38 zusammengefasst und stimmen gut mit denen literaturbekannter OR-substituierter Heteronorbornane **23** überein.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden von ^{77}Se -Satelliten begleitet, die von dem Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern im Molekül stammen. Im Falle von **23iSe** ist die Spektrenqualität ausreichend um eine vollständige Analyse des Satellitenspektrums zu ermöglichen (Abbildung 56). Die ^{77}Se -Satelliten bilden den A- bzw. B-Teil von AA'BB'X-Spektren. Für das Isotopomere mit einem ^{77}Se in 7-Position führt die Kopplung mit dem Selenkern aufgrund dessen symmetrischer Position zur Aufspaltung 1. Ordnung im ^{77}Se -NMR-Spektrum. Die Signale der ^{77}Se -Kerne der 2/5-Position sowie die exocyclischen Positionen zeigen dagegen bedingt durch die unterschiedlich großen Kopplungen zu den isochronen Phosphoratomen P1/4 und P3/6 Aufspaltungsmuster höherer Ordnung. Die aus den iterativen Spektrenanpassungen resultierenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 39 enthalten.

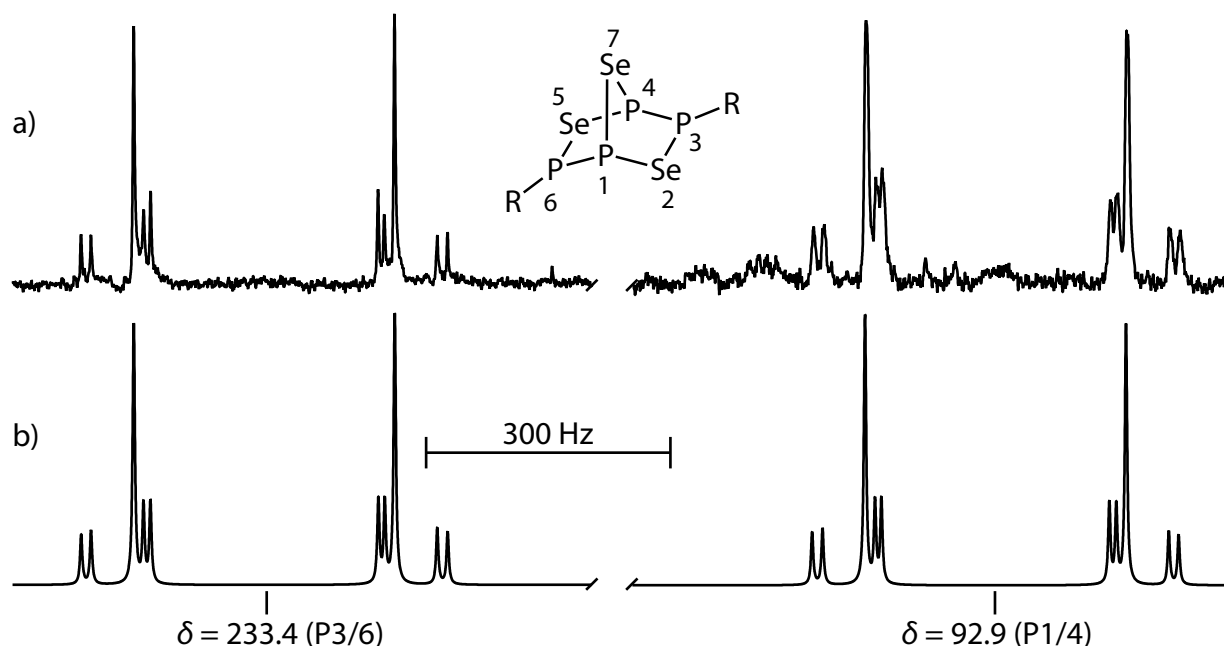


Abbildung 54: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **23a**: a) experimentelles Spektrum (ca. 0.1 m in THF), b) berechnetes Spektrum für das Isotopomere ohne ^{77}Se (AA'BB'-Spektrum).

Tabelle 38: ^{31}P -NMR-Daten der neuen sowie literaturbekannter OR-substituierter Heteronorbornane **23** (J in Hz).

23	23a	23c*	23Ok ¹²⁷	23Ol ¹²⁷	23Om ¹²⁷	23On ¹²⁷	23Oo ¹²⁷
$\delta^{31}\text{P}_{3/6}$	233.4	197.3	188.8	185.8	184.4	182.5	191.2
$\delta^{31}\text{P}_{1/4}$	92.9	80.8	109.7	108.0	105.6	100.3	110.7
$^1J_{\text{P1P6}}$	-309.1	-300.4	-297.9	-299.2	-300.3	-302.7	-297.4
$^2J_{\text{P1P3}}$	15.8	19.0	20.0	19.7	19.3	19.6	21.5
$^2J_{\text{P1P4}}$	68.4	56.2	43.1	42.4	41.4	42.1	46.8
$^3J_{\text{P3P6}}$	9.4	6.8	0	0	0	0	0

Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme¹³³ negativer $^1J_{\text{PP}}$ und positiver $^2J_{\text{PP}}$

Tabelle 39: NMR-Daten von **24i**; (J in Hz).

$\delta^{31}\text{P}(3/6)$	124.4	$^1J_{\text{P1P6}}$	-280.2	$^2J_{\text{Se2P4}}$	-29.2	$^1J_{\text{Se2P3}}$	-228.2
$\delta^{31}\text{P}(1/4)$	82.6	$^2J_{\text{P1P3}}$	26.7	$^2J_{\text{Se2P6}}$	-0.2	$^1J_{\text{Se8P3}}$	-264.9
$\delta^{77}\text{Se}(7)$	787.1	$^2J_{\text{P1P4}}$	66.1	$^2J_{\text{Se7P3}}$	8.3	$^3J_{\text{Se8P1}}$	-3.3
$\delta^{77}\text{Se}(2/5)$	528.1	$^3J_{\text{P3P6}}$	-6.6	$^1J_{\text{Se2P1}}$	-262.4	$^4J_{\text{Se8P6}}$	5.5
$\delta^{77}\text{Se}(8)$	701.7	$^2J_{\text{Se8P4}}$	49.3	$^1J_{\text{Se7P1}}$	-280.2		

Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme¹³³ negativer $^1J_{\text{PP}}$, positiver $^2J_{\text{PP}}$, und negativer $^1J_{\text{Se}}$.

4.2.3.2 Tritylselenide

Für das Trityltriselenid Trt_2Se_3 werden im ^{77}Se -NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 2:1 beobachtet (Abbildung 55). In dem sehr gut aufgelösten Spektrum sind auch die ^{77}Se -Satelliten des Isotopomeren mit zwei ^{77}Se -Kernen zu erkennen. Man beobachtet für beide Signale ein Dublett (AM-Spektrum) von ^{77}Se -Satelliten mit einer $^1J_{\text{SeSe}}$ -Kopplungskonstante von 45.6 Hz. Dieser Wert liegt in der Mitte des für neutrale Polyselenverbindungen beobachteten Bereichs für $^1J_{\text{SeSe}}$ von 22–66.5 Hz²⁵². Die ^{77}Se -Satelliten des Signals von Se1 haben einen Intensitätsanteil von 7.3 %, die des Signals von Se2 von 14.1 %. Das Trityltriselenid zeigt eine Hochfeldverschiebung der Signallagen gegenüber den Werten anderer Dialkyltriselenide (Tabelle 40). Das Monoselenid Trt_2Se und das Diselenid Trt_2Se_2 konnten anhand der Lage ihrer ^{77}Se -NMR-Signale relative zu denen von Trt_2Se_3 identifiziert werden. Bemerkenswert ist die starke Tieffeldverschiebung der Signallage verglichen mit anderen Alkylseleniden (Tabelle 40); die ^{77}Se -chemische Verschiebung reagiert sehr empfindlich auf den Substituenten.

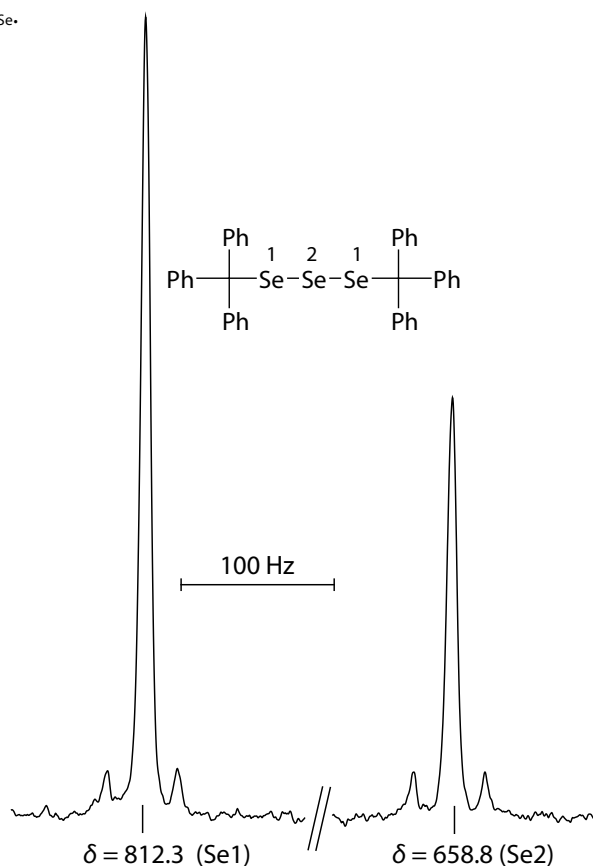


Abbildung 55: $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Trt_2Se_3 (ca. 0.2 M in THF).

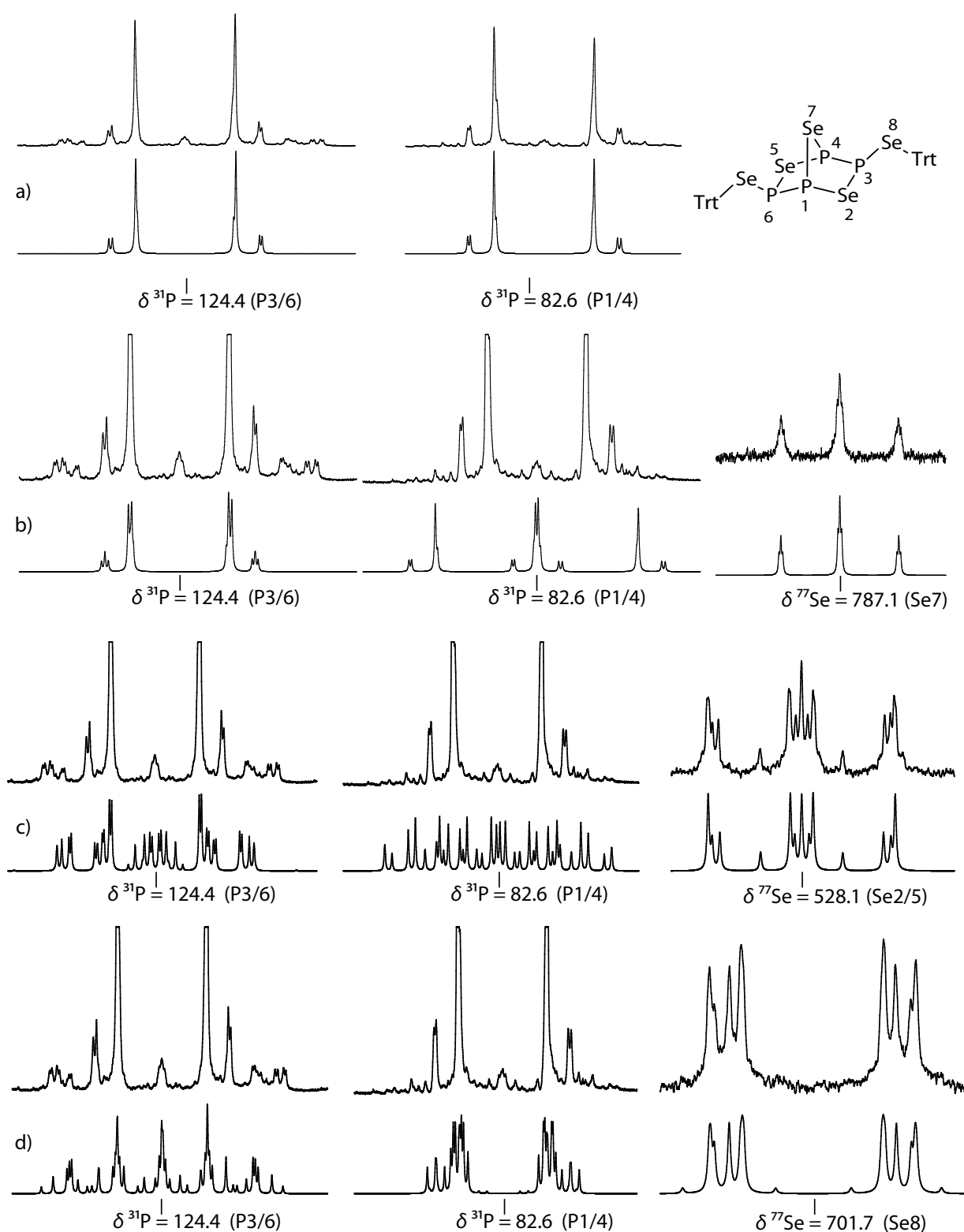


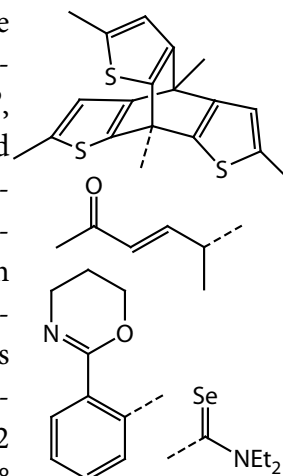
Abbildung 56: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **24i** (ca. 0.5 m in CS_2): a) Isotopomeres ohne NMR-aktives Selen, b) Isotopomeres mit ^{77}Se in 7-Position, c) Isotopomeres mit ^{77}Se in 2/5-Position, d) Isotopomeres mit ^{77}Se in 8-Position; jeweils beobachtetes (oben) und berechnetes (unten) Spektrum.

Tabelle 40: NMR-Daten der Tritylselenide im Vergleich (alle Vergleichsdaten²⁵²; J in Hz)

	Trt ₂ Se	<i>t</i> -Bu ₂ Se	Bnz ₂ Se	Trt ₂ Se ₂	<i>t</i> -Bu ₂ Se ₂	Bnz ₂ Se ₂	Trt ₂ Se ₃	<i>c</i> -Hex ₂ Se ₃	Bnz ₂ Se ₃
δ ⁷⁷ Se1	768.6	601	333	820.9	491	402	812.3	578.5	538.9
δ ⁷⁷ Se2	—	—	—	—	—	—	658.8	495.5	583.2
¹ J_{SeSe}	—	—	—	—	—	—	45.6	—	—

4.2.4 Molekül- und Kristallstruktur von Trt₂Se₃

Es sind neun Kristallstrukturen für nicht komplexgebundene offenkettige Triselenide R₂Se₃ mit R = C(SiMe₃)₃¹⁶⁶, C(Se)NEt₂¹⁶⁷, Methyl-thiophentriptycenylderivat¹⁶⁸, 1,3-bis(2-(5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazin-2-yl)phenyl)¹⁶⁹, Pent-3-en-2-oyl¹⁷⁰, CH(*t*-Bu)₂¹⁷¹, 2,4- und 2,6-Dichlorbenzyl¹⁷² und PhSiMe₂²⁷⁶ bekannt. Ebenfalls strukturell bekannt sind neben den offenkettigen Formen auch Selenketten in Ringsystemen (z.B. 4,7-Dimethoxybenzotriseselen¹⁶³) und Komplexe mit Übergangsmetallen¹⁶⁴, jedoch kein unsymmetrisch substituiertes Triselenid. Die meisten Verbindungen entstanden bei Arbeiten zur Verwendung organischer Selenverbindungen als Synthesereagenzien¹⁶⁵. Die Bindungslängen in den bekannten offenkettigen Strukturen reichen von 2.312–2.485 Å für Se–Se und 1.883–2.012 für Se–C, die Bindungswinkel an den Selenatomen liegen zwischen 100.0° und 111.2° und die Diederwinkel (C–Se–Se–Se) zwischen 72.1–104.9°.



Das Triselenid mit dem C(Se)NEt₂-Substituent bildet eine Ausnahme, da bei diesem eine fast planare Geometrie mit Diederwinkeln von 172.6° und 179.2° auftritt. Es sind zudem noch drei Ditrityltrichalkogene kristallographisch untersucht (in Klammern sind die beiden C–Ch–Ch–Ch Diederwinkel angegeben): TrtS–Se–STrt¹⁷³ (86.2°, 100.2°), TrtS₃¹⁷⁴ (86.4°, 100.1°) und TrtS–Te–STrt¹⁷⁵ (beide 80.2°).

Das Ditrityltriseselenid Trt₂Se₃ kristallisiert nach drei Wochen aus der Reaktionslösung in Form gelber Kristalle aus. Die Struktur ist in der triklinen Raumgruppe *P*–1 zu lösen. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Trt₂Se₃ und ein Molekül THF (Abbildung 57). Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel finden sich in Tabelle 41. Die Se–Se-Bindungsabstände sind mit 2.315(1) Å und 2.324(1) Å fast äquivalent und im Vergleich zu den anderen Verbindungen etwas kürzer als im Durchschnitt. Die beiden Se–C-Bindungsabstände sind dagegen mit 2.037(3) Å und 2.055(3) Å um maximal 0.043 Å länger als bisher in Verbindungen dieses Typs beobachtet. Dies deutet auf eine schwache Se–C-Bindung hin. Die Winkel am Selenatom und die beiden C–Se–Se–Se Diederwinkel sind mit den Werten in den bekannten Verbindungen vergleichbar. Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle ist Abbildung 58 dargestellt. Entlang der *a*-Achse bilden sich zwei zueinander versetzte lockere Stapel von Triselenidmolekülen, welche keine besonderen Kontakte untereinander enthalten. Auf gleicher Höhe (*a*-Achse) gegenüberliegende Tritylsubstituenten stehen sich auf Lücke entgegen.

Tabelle 41: Ausgewählte Strukturparameter von Trt_2Se_3 .

Bindungsabstände [Å]		Bindungs- und Diederwinkel [°]	
Se1–Se2	2.324(1)	Se2–Se1–Se3	108.09(3)
Se1–Se3	2.315(1)	Se1–Se2–C1	104.19(7)
Se2–C1	2.037(3)	Se1–Se3–C14	106.32(8)
Se3–C14	2.055(3)	Se3–Se1–Se2–C1	104.49(8)
		Se2–Se1–Se3–C14	87.74(8)

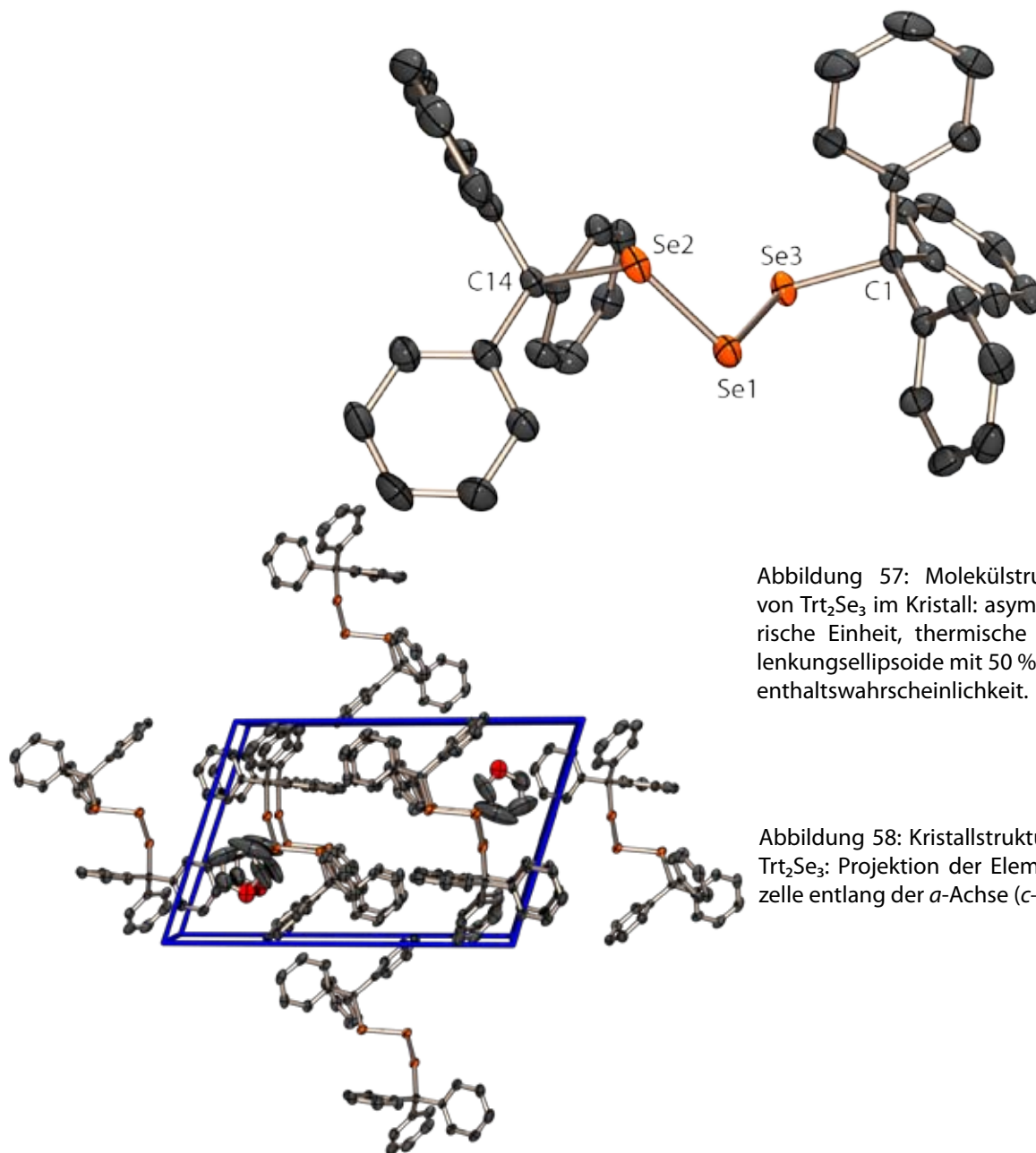
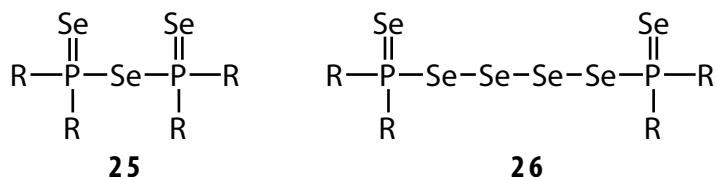


Abbildung 57: Molekülstruktur von Trt_2Se_3 im Kristall: asymmetrische Einheit, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

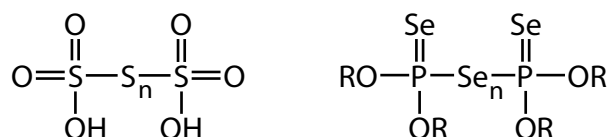
Abbildung 58: Kristallstruktur von Trt_2Se_3 : Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse ($c \rightarrow$)

4.3 Erster Tetraselenbisselenophosphorsäurediester



4.3.1 Allgemeines

In Analogie zu den Polysulfandisulfonsäuren²²⁰ steht die Verbindungsreihe der Polyselandiphosphorsäuren. Diese Verbindungen haben bislang nur wenig Beachtung gefunden.

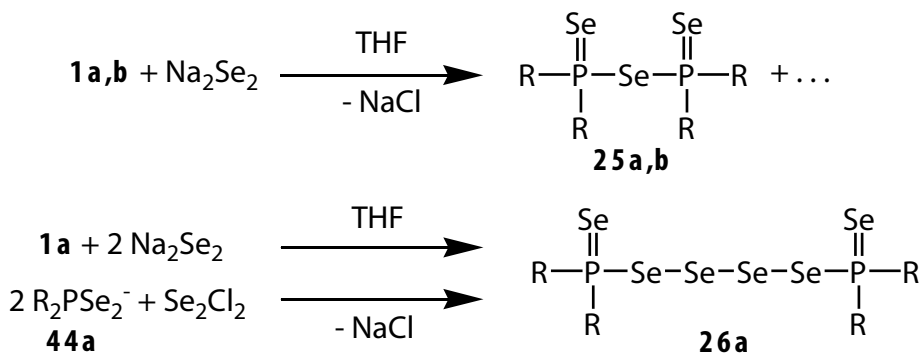


Die meisten bekannten Vertreter sind Diester und beziehen sich auf die Diselanderivate ($n = 2$, R = Alkyl, Aryl); beschrieben sind ebenfalls Verbindungen mit $n = 1$ (R = EtO, *i*-PrO und *n*-PrO)¹³⁴, und ein Triselanderivat ($n = 3$, R = EtO)¹³⁵. Letztere sowie die Diselenadiphosphorsäurediester mit R = *i*-Pr¹³⁶ sind die einzigen strukturell untersuchten Verbindungen dieses Typs. Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige neue Diphosphorsäurediester **25** sowie ein erstes Beispiel eines Tetraselandiphosphorsäurediesters **26** erhalten werden. Die Struktur von **26** wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt.

4.3.2 Synthese

Die Ester **25a** und **25b** wurden unter den Reaktionsprodukten der Kondensationen der Aroxydichlorphosphane **1a,b** mit Na₂Se₂ ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet und charakterisiert. Sie bilden sich mit einem Anteil von bis zu 10 %, sehr wahrscheinlich ausgehend vom Diaroxychlorphosphan (RO)₂PCL, welches im Gleichgewicht mit den Dichlorphosphanen steht.

Der Tetraselanselenophosphorsäurediester **26a** entsteht bei der Kondensation von **1a** mit einem Überschuss an Na₂Se oder Na₂Se₂ in geringer Menge und wird aus der Reaktionslösung in Form dunkelroter Kristalle isoliert. Der Ester kann auch gezielt als Hauptprodukt durch Kondensation von zwei Äquivalenten des entsprechenden Diselenophosphatdiesters **44a** mit Se₂Cl₂ synthetisiert werden.



4.3.3 NMR-Spektroskopie

Die Verbindungen **25a** und **25b** wurden durch ihre ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert und charakterisiert. Sie zeigen für das Isotopomere ohne ^{77}Se -Kern ein Singulett. Dieses wird von zwei ^{77}Se -Satellitenspektren begleitet, die im Intensitätsverhältnis von 1:2 zueinander stehen (Abbildung 59). Insgesamt machen die ^{77}Se -Satelliten 19.4% der Gesamtintensität des ^{31}P -Signales aus, was der Anwesenheit von drei Selenatomen im Molekül entspricht. Das intensitätsschwächere Satellitenspektrum besteht aus einem Dublett und stammt von dem Isotopomeren mit ^{77}Se in der verbrückenden Position (A-Teil von A_2X). Das intensitätsstarke Satellitenspektrum zeigt das typische acht Linien-Muster für den A-Teil eines $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystems und stammt von dem Isotopomeren mit ^{77}Se in den anderen zwei Positionen. Die NMR-Daten der neuen Ester **25** sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

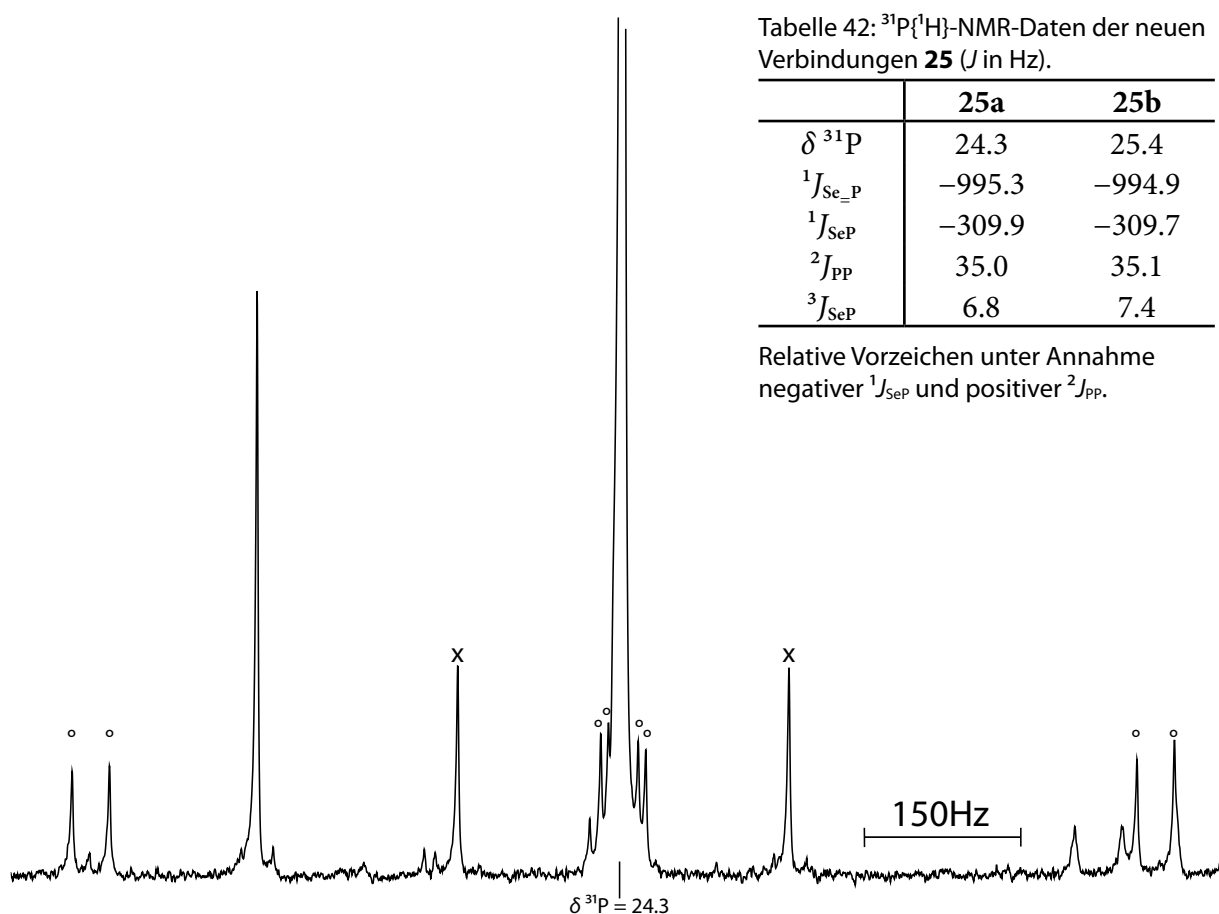


Tabelle 42: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der neuen Verbindungen **25** (J in Hz).

	25a	25b
$\delta^{31}\text{P}$	24.3	25.4
$^1J_{\text{Se-P}}$	-995.3	-994.9
$^1J_{\text{SeP}}$	-309.9	-309.7
$^2J_{\text{PP}}$	35.0	35.1
$^3J_{\text{SeP}}$	6.8	7.4

Relative Vorzeichen unter Annahme negativer $^1J_{\text{SeP}}$ und positiver $^2J_{\text{PP}}$.

Abbildung 56: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **25a** in THF (ca. 0.2 M in THF), ^{77}Se -Satelliten des Isotopomeren mit ^{77}Se in der verbrückenden Position (x); und die anderen beiden Positionen (o).

4.3.4 Molekül- und Kristallstruktur von 26a

Es ist gelungen mit **26a** den ersten Vertreter eines Tetraseländiphosphorsäurediesters strukturell zu charakterisieren. Verbindung **26a** kristallisiert in Form dunkelroter Prismen in der orthorhombischen Raumgruppe $Pccn$. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des neutralen Moleküls und es befinden sich vier Moleküle in der Elementarzelle. Das komplette Molekül ist in

Abbildung 60 zu sehen, wobei die rechte Hälfte symmetriegeneriert ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 43 enthalten. Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Die P–O-Abstände sind im Vergleich zu P–O-Einfachbindungen geringfügig (um etwa 0.05 Å) verkürzt. Der zwischen den beiden Sauerstoffatomen eingeschlossene Winkel ist mit 98.45(14)° gegenüber den anderen Winkeln am Phosphoratom etwas gestaucht. Die Bindungslängen und -winkel stimmen recht gut mit den Daten des ebenfalls untersuchten Dimorpholinetraselenids¹³⁷ überein, und auch die isolierte Se₄²⁻-Einheit¹⁴³ in Na₂Se₄ zeigt nur geringfügige Unterschiede zur Se₄-Kette in **26a**. Der größte Unterschied besteht im Torsionswinkel der Kette. In Na₂Se₄ ist dieser um 17.05° größer als in der P₂Se₄-Subeinheit von **26a**.

Die Packung der Moleküle im Raum ist zwar einfach, ist aber bedingt durch die sehr ausladenden Substituenten in Abbildungen schwierig zu erkennen. Die Moleküle stapeln sich locker entlang der *c*-Achse, was in der Projektion entlang der *a*-Achse in Abbildung 61A oben zu erkennen ist. Der mittlere Abstand zwischen den so gebildeten Schichten ist etwas größer als *c*/2 (8.6 Å), wobei diese durch die zwei unterschiedlichen Höhen bezogen auf die *c*-Achse gewellt erscheinen. Die Projektion entlang der *c*-Achse enthüllt einen strangförmigen Aufbau in diese Richtung, wobei die Stapelfolge nicht von einer deckungsgleichen sondern von einer alternierend spiegelbildlichen Anordnung geprägt wird (Abbildung 58B, vereinfachte Darstellung). Nennenswerte intermolekulare Kontakte liegen nicht vor.

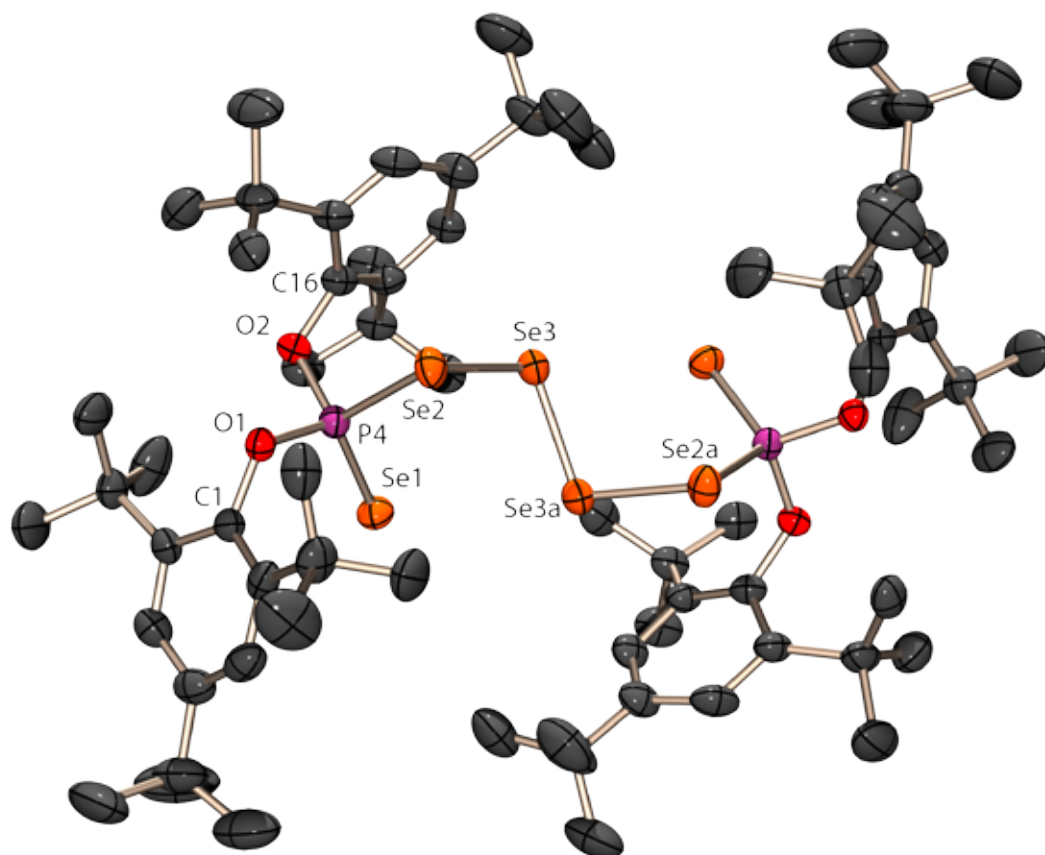


Abbildung 60: Die Molekülstruktur von **26a** im Kristall, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

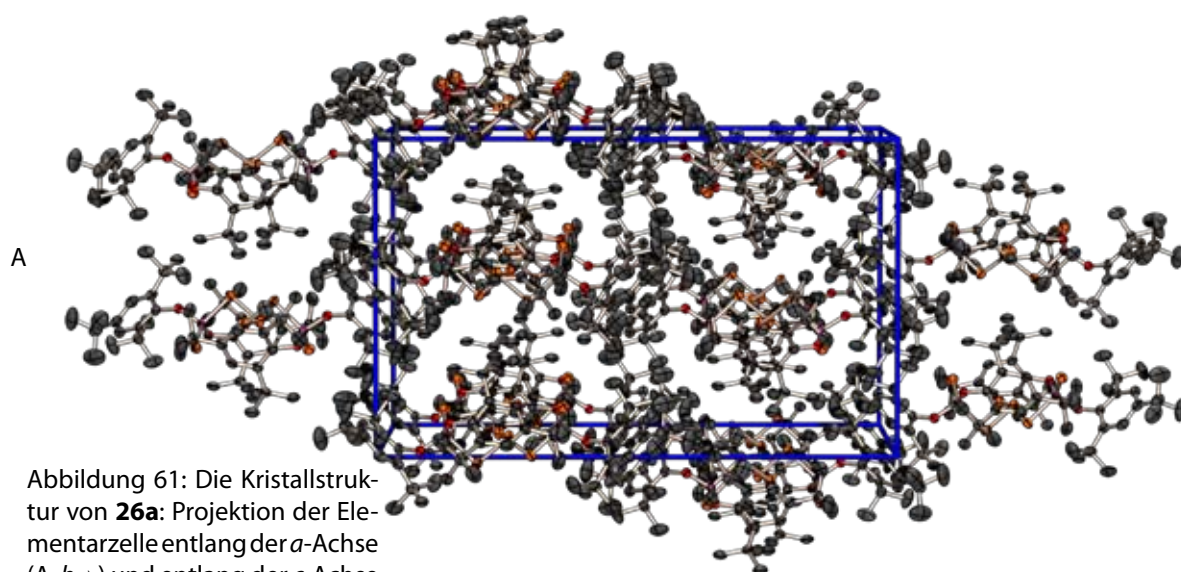


Abbildung 61: Die Kristallstruktur von **26a**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$) und entlang der c -Achse (B, $b \rightarrow$), daneben die vereinfachte Darstellung der Projektion entlang der c -Achse ($b \rightarrow$, alle Kohlenstoff und Sauerstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

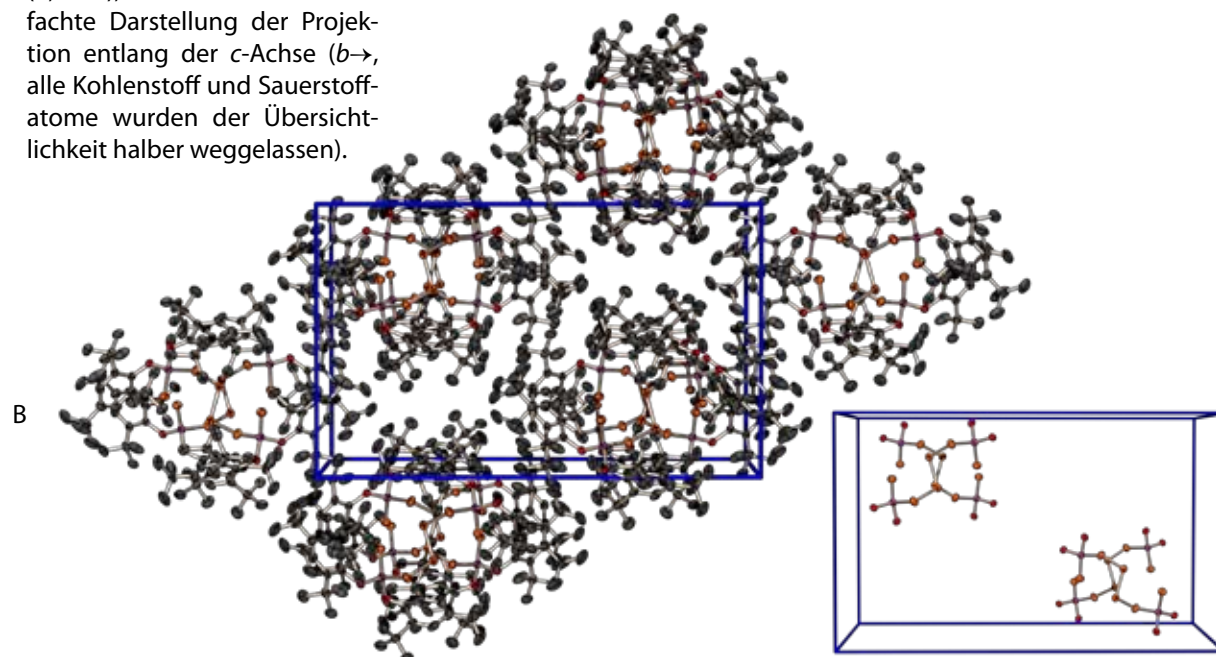
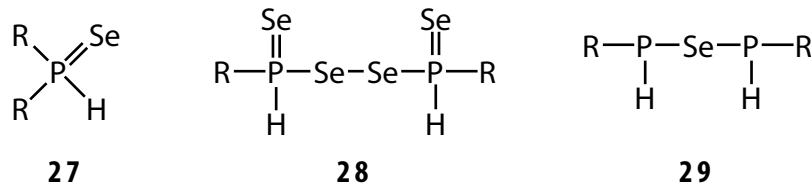


Tabelle 41: Ausgewählte Strukturparameter von **26a**.

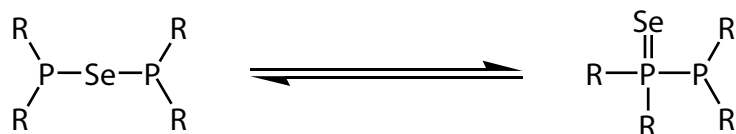
Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel	
Se1–P4	2.069(1)	Se3–Se2–P4	98.32(3)	P4–Se2–Se3–Se3a	–80.09(4)
Se2–P4	2.274(1)	Se2–Se3–Se3a	102.22(2)	Se3–Se2–P4–Se1	43.06(5)
Se2–Se3	2.322(1)	Se1–P4–Se2	113.70(5)	Se3–Se2–P4–O1	168.25(10)
Se3–Se3a	2.328(1)	Se1–P4–O1	114.30(11)	Se3–Se2–P4–O2	–88.69(10)
O1–P4	1.610(3)	Se1–P4–O2	118.97(10)	Se2–Se3–Se3a–Se2a	–109.38(2)
O2–P4	1.620(3)	Se2–P4–O1	104.37(10)		
O1–C1	1.434(5)	Se2–P4–O2	105.06(10)		
O1–C16	1.430(5)	O1–P4–O2	98.45(14)		
		P4–O1–C1	122.4(2)		
		P4–O2–C16	120.4(2)		

4.4 Phosphanselenide mit P–H-Bindungen



4.4.1 Allgemeines

Verbindungen mit P–H und P–Se-Bindungen zum gleichen Phosphoratom sind selten. Im Zuge der Umsetzungen von Dichlorphosphanen mit Na_2Se bzw. Na_2Se_2 wurden insbesondere nach längerer Zeit in THF überraschend Verbindungen mit den Strukturtypen **27–29** in Lösung NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert. Die Selenide **27** sind Diester der selenohypophosphonigen Säure; formal können sie aber auch als Selenide der ansonsten wenig stabilen Phosphane $(\text{RO})_2\text{PH}$ angesehen werden. In der Literatur sind Derivate von **27** mit komplexen Nucleotidsubstituenten am Phosphoratom beschrieben und finden in der letzten Zeit Interesse in der Biochemie^{138,139}. Von den einfachen Derivaten sind nur die mit $\text{R} = \text{Me}^{140}$, *p*-Chlorbenzyl, *n*-Pr und *n*-Bu¹⁴¹ bekannt. Strukturelle Untersuchungen an Diestern **27** sind bislang nicht beschrieben. Von den selenverbrückten Phosphanen **29** sind zwei Beispiele mit $\text{R} = \text{Ph}$ und *p*-BrC₆H₄ als Liganden in den Komplex mit je zwei $\text{Mn}(\text{Me-cp})(\text{CO})_2$ -Fragmenten bekannt¹⁴²; sie wurden auch strukturell untersucht. In der freien Form sind Diphosphane **29** bislang unbekannt, wohl aber die Isomeren Diphosphanmonoselenide^{142a}. Zwischen beiden Formen existiert ein Gleichgewicht^{142b}, dessen Lage von den elektronischen Eigenschaften des Substituenten abhängig ist. Über Diphosphetandiselenide des Typs **28** mit einer Se₂-Brücke zwischen den Phosphoratomen ist nichts bekannt.

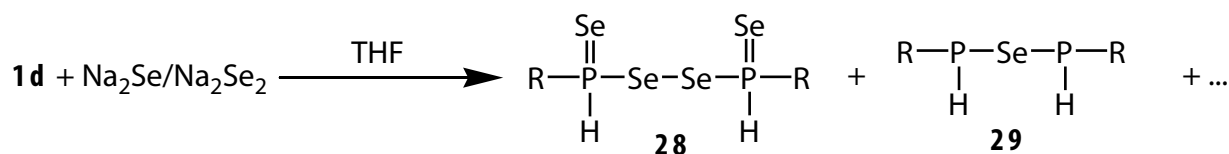
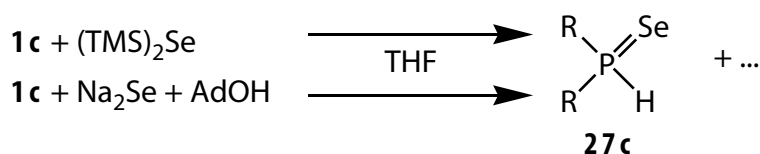
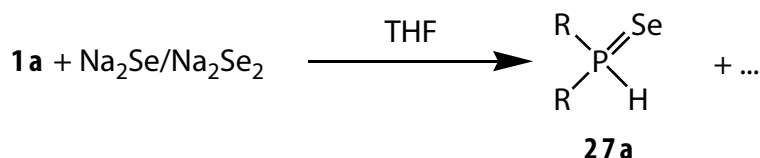


4.4.2 Bildung

Der Phosphonigsäurediester **27a** wurde bei Kondensationsreaktionen des Dichlorphosphans **1a** mit Selenid oder Diselenid nach längerer Zeit unter den Reaktionsprodukten mit einem Anteil von 2–9% beobachtet. Aus diesen Lösungen wurden die Verbindungen in kristalliner Form gewonnen. Der analoge adamantoxysubstituierte Diester **27a** bildet sich bei der Kondensation von **1c** mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$. Er entsteht mit einem Anteil von 39% als Hauptprodukt, wenn die Kondensation von **1c** mit Na_2Se_2 in Gegenwart von einem Äquivalent Adamantol durchgeführt wird.

Die beiden Supermesitylverbindungen **28d** und **29d** bilden sich in Anteilen von bis zu 15% bei verschiedenen Umsetzungen von **1d** mit Na_2Se bzw. Na_2Se_2 . Die Bildung der beiden Phosphane **28d** und **29d** im Zuge der genannten Reaktionen impliziert die Anwesenheit einer Protonenquelle. Ihre Herkunft konnte bislang nicht festgestellt werden. In den ³¹P-NMR-Spektren wur-

den keine Signale von möglichen Hydrolyseprodukten beobachtet, so dass Spuren von Wasser als denkbare Protonenquelle ausgeschlossen werden können. Das Diphosphan **29d** ist meines Wissens nach die erste Verbindung dieser Art, welche frei in Lösung nachgewiesen wurde. Ihre Stabilität sowie die fehlende Neigung in das entsprechende Diphosphanmonoselenid überzugehen sind interessant und mit Sicherheit auf die beiden sperrigen Supermesitylliganden an den Phosphoratomen zurückzuführen.



4.4.3 NMR-Spektren

Die Diester **27** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, welches von einem Paar ^{77}Se -Satelliten mit einem Intensitätsanteil von 7.6% an der Gesamtintensität des Signals begleitet wird. Die NMR-Daten sind in Tabelle 44 enthalten. In ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren werden die Linien durch die große $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung dubeltiert. Die $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante ist mit weit über 900.0 Hz (**27a**) bemerkenswert groß.

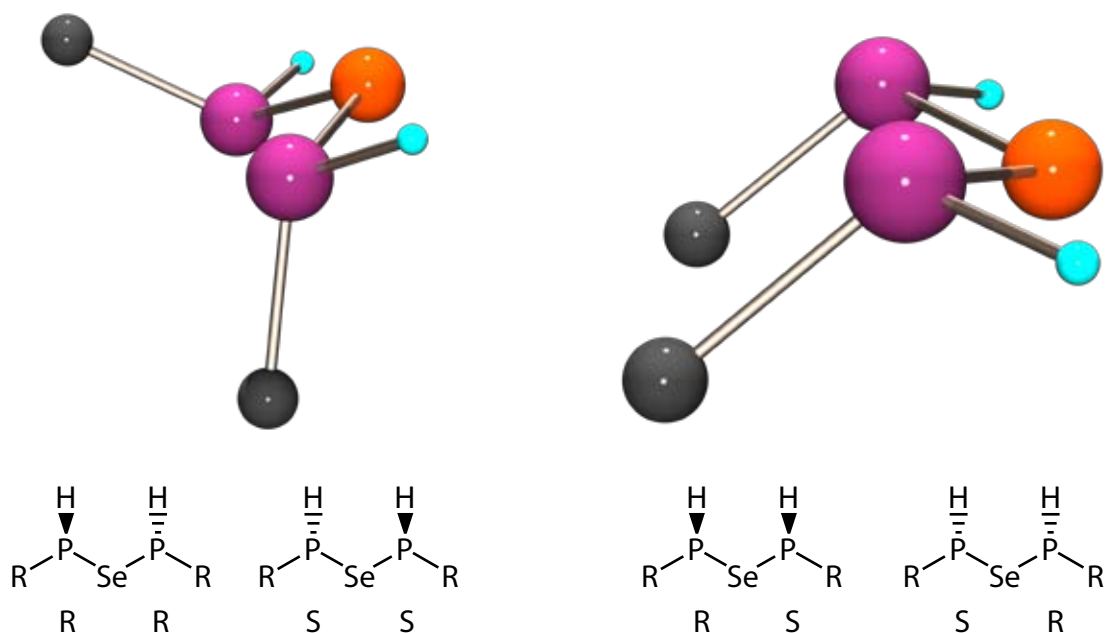
Die Identität der Supermesitylverbindungen **28d** und **29d** ergibt sich zweifelsfrei aus den ^{31}P -NMR-Daten. Die aus den iterativen Anpassungen der ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren mit SpinWorks⁸⁵ resultierenden Werte sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **29d** ist in Abbildung 63 dargestellt. Das Diphosphan besteht aus einem Gemisch von insgesamt vier Diastereomeren, welche die zwei Enantiomerenpärchen *RR/SS* und *RS/SR* bilden (Abbildung 62). Dementsprechend werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale (ca. 2:3) beobachtet, die von jeweils einem Paar ^{77}Se -Satelliten (Intensitätsanteil 7.6%) begleitet werden. Die Satellitenintensität entspricht einem Selenatom im Molekül. Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet jedes der beiden Signale in das charakteristische Linienmuster des A-Teils eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems auf. Durch die betragsmäßig kleine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante werden anstelle der erwarteten 10 Linien nur 6 beobachtet. Eine Zuordnung der Signale zu den beiden Stereoisomeren wird durch die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ermöglicht. So entspricht das Signal bei -45.6 ppm mit der betragsmäßig großen P,P-Kopplung (166.3 Hz) dem *RS/SR*-Diastereomeren mit einer gleichsinnigen Orientierung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen¹⁴⁴ (Abbildung 62).

Tabelle 44: NMR-Daten der Diester **27** (J in Hz).

	27a	27c	27OI ¹⁴⁰
$\delta^{31}\text{P}$	81.5	38.8	70.4
$^1J_{\text{PH}}$	628.3	593.0	630.6
$^1J_{\text{SeP}}$	900.0	846.2	860.0

Tabelle 45: NMR-Daten von **28d** und **29d** (J in Hz).

	28d		29d RR/SS	29d SR/RS
$\delta^{31}\text{P}$	-2.3	$\delta^{31}\text{P}$	-45.6	-46.9
$^1J_{\text{PH}}$	-448.9	$^1J_{\text{PH}}$	-207.5	-207.4
$^1J_{\text{Se=P}}$	734.6	$^1J_{\text{SeP}}$	141.3	136.0
$^1J_{\text{SeP}}$	≈ 56	$^2J_{\text{PP}}$	62.0	166.3
$^3J_{\text{PP}}$	15.9	$^3J_{\text{PH}}$	-2.6	-8.6
$^4J_{\text{PH}} = ^5J_{\text{HH}}$	< 3 Hz	$^4J_{\text{HH}}$	< 2 Hz	< 2 Hz

Abbildung 62: Die Stereoisomerie von **29d**: (alle Kohlenstoffatome bis auf die beiden P -gebundenen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt, ChemDraw3D-Darstellung).

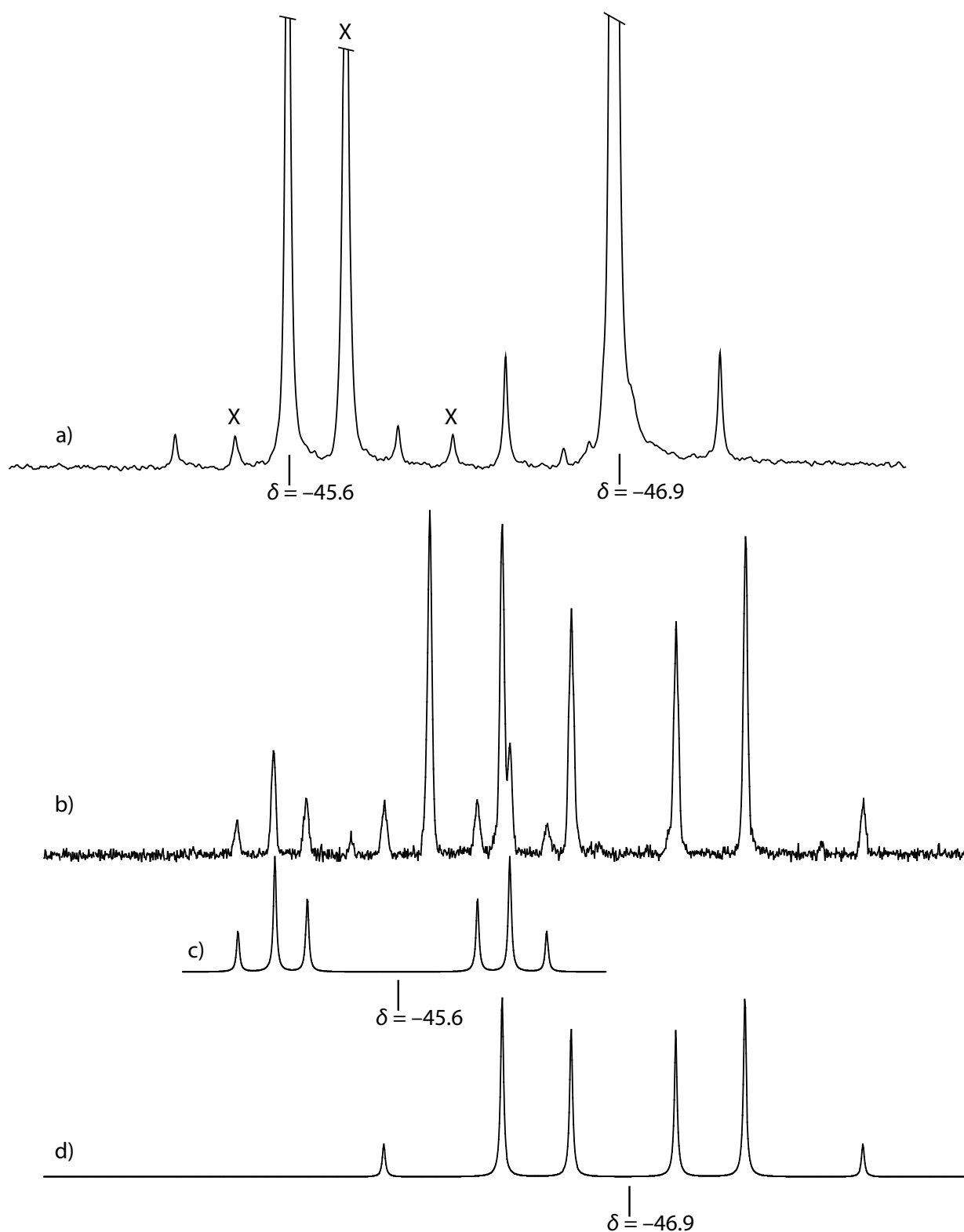


Abbildung 63: ^{31}P -NMR-Spektren von **29d**: a) beobachtetes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (ca. 0.25 m in THF), b) beobachtetes ^{31}P -NMR-Spektrum, c) und d), berechnete Spektren für die beiden Diastereomere (jeweils A-Teil von AA'BB'-Spektren); (x = Signale einer bislang nicht identifizierten Verbindung).

4.4.4 Molekül- und Kristallstruktur von **27a**

Der Diester **27a** kristallisiert in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$; die Elementarzelle weist mit 36.77 \AA eine sehr lange c -Achse auf. Die asymmetrische Einheit umfasst genau ein Molekül (Abbildung 64); in der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Lösemittel ist in der Struktur nicht eingeschlossen. Die *tert*-Butylgruppen an den 4-Positionen der Phenylringe zeigen eine starke thermische Bewegung. Der Diester **27a** ist der erste strukturell röntgenographisch untersuchte Diester der selenophosphonigen Säure und die erste strukturell untersuchte Verbindung mit einem $>P(\text{Se})\text{H}$ Strukturfragment überhaupt. Der verwandte cyclische Diester der Thiophosphonigsäure¹⁴⁵ $[\text{CH}_2\{6\text{-}t\text{-Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2]\text{P}(\text{S})\text{H}$ weist einen P–O Abstand von 1.585 \AA und einen P–H-Abstand von 1.36 \AA auf; der O–P–O-Winkel beträgt 110.3° . Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 46 enthalten. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Der P–Se-Abstand ist mit $2.051(1) \text{ \AA}$ typisch für Phosphanselenide. Die P–O Abstände sind mit $1.614(2) \text{ \AA}$ und $1.599(3) \text{ \AA}$ etwas länger als beim Schwefelderivat jedoch etwas verkürzt gegenüber dem Standardwert von ca. 1.661 \AA für eine P–O-Einfachbindung (Tabelle 145). Das an das Phosphoratom angebundene Wasserstoffatom wurde in der Differenz-FOURIER-Analyse gefunden und isotrop verfeinert. Der Abstand zum Phosphoratom beträgt $1.29(3) \text{ \AA}$. In der Kristallpackung fehlen nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen. Die Moleküle sind entlang aller drei Raumrichtungen locker übereinander gestapelt; die Stapelung ist entlang der beiden kurzen Achsen (Abbildung 65) deutlich erkennbar.

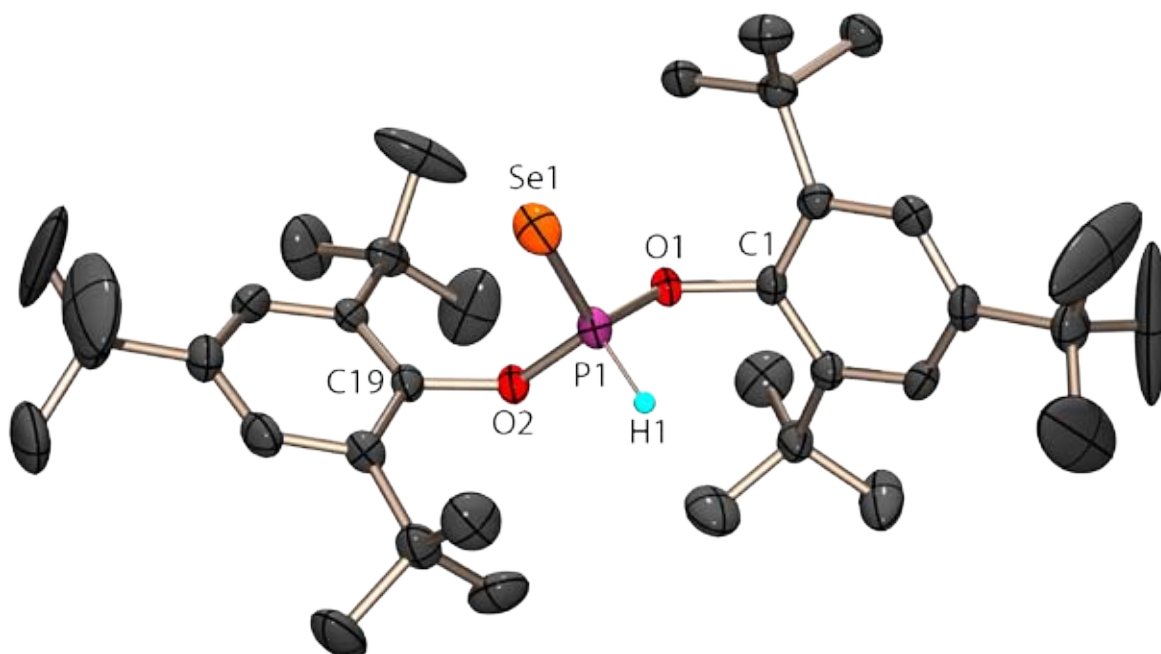
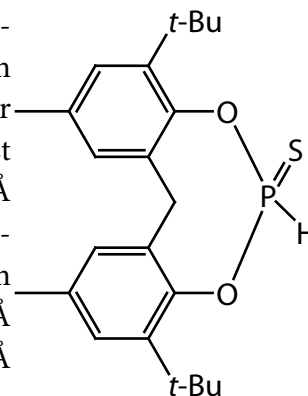


Abbildung 64: Molekülstruktur von **27a** im Kristall: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

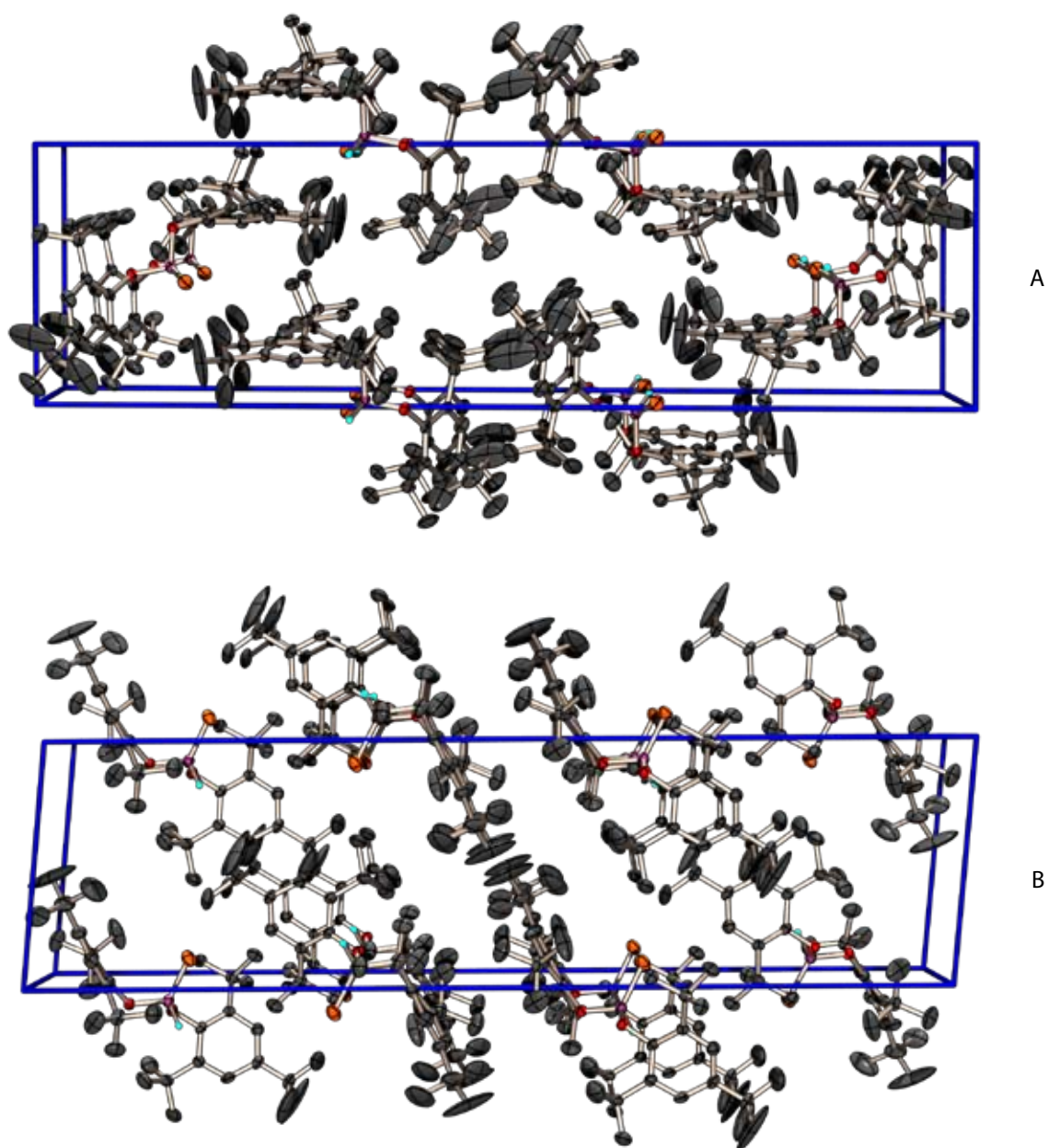
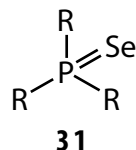


Abbildung 65: Kristallstruktur von **27a**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c*->), entlang der *b*-Achse (B, *c*->)

Tabelle 46: Ausgewählte Strukturparameter von **27a**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Se1-P1	2.051(1)	Se1-P1-O1	120.75(10)
P1-O1	1.614(2)	Se1-P1-O2	116.02(9)
P1-O2	1.599(3)	O1-P1-O2	99.27(13)
P1-H1	1.29(3)	Se1-P1-H1	112.6(14)
O1-C1	1.441(4)	O1-P1-H1	104.1(14)
O2-C19	1.428(4)	O2-P1-H1	101.5(14)
		P1-O1-C1	114.3(2)
		P1-O2-C19	123.3(2)

4.5 Trialkoxyphosphan(selenide)

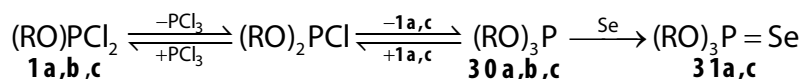


4.5.1 Allgemeines

Triester der Selenophosphorsäure $(\text{RO})_3\text{P}=\text{Se}$ **31** sind in der Literatur wohlbekannt. Sie können ausgehend von Phosphortrichlorid durch Umsetzung mit dem entsprechenden Alkohol und anschließender Oxidation des gebildeten Phosphonsäureesters $(\text{RO})_3\text{P}$ **30** mit elementarem Selen leicht gewonnen werden^{146a}. Lediglich zwei Selenophosphorsäureester wurden strukturell untersucht (siehe 4.5.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Ester **31a** und **31c** erhalten und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Molekülstruktur **31c** im Kristall wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt und wird hier vorgestellt.

4.5.2 Bildung und NMR-Spektren

Die neuen Selenophosphorsäureester **31a,c** wurden bei verschiedenen Kondensationsreaktionen der entsprechenden Dichlorphosphane **1a,c** mit Seleniden und Diseleniden als Nebenprodukte NMR-spektroskopisch identifiziert. Der Ester **31c** wurde in Form von luftstabilen, farblosen Kristallen isoliert. Die Ester **30a,b** und **31a,c** sind gut in aprotischen organischen Lösemitteln löslich. Die Verbindungen entstehen sehr wahrscheinlich durch Selenierung der entsprechenden Phosphonsäureester $(\text{RO})_3\text{P}$ **30a,c** welche als Teil eines Dismutationsgleichgewichtes ausgehend von den Dichlorphosphanen gebildet werden. Im Falle von **30a,b** konnte das intermediäre Auftreten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch belegt werden.



Die ^{31}P -NMR-Daten der neuen Ester **30** und **31** sind in Tabelle 47 zusammengefasst, die ^{31}P -chemische Verschiebungen und die $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstanten stimmen mit denen literaturbekannter Vertreter²¹² überein. Bemerkenswert ist die für **31c** beobachtete große $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplung von 1000.2 Hz.

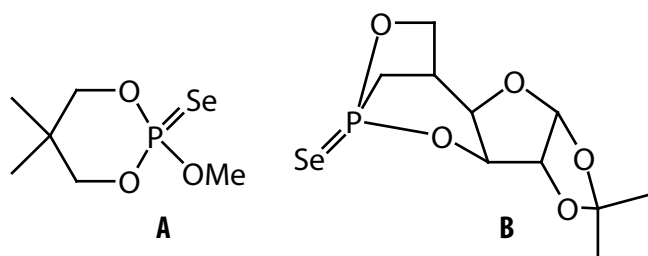
Tabelle 47: NMR-Daten der neuen Phosphonsäureester **30** und Selenophosphorsäureester **31** (J in Hz).

	30a	30b	31a	31c
$\delta^{31}\text{P}$	180.3	180.2	42.4	29.3
$^1J_{\text{PSe}}$	—	—	820.8	1000.2

4.5.3 Molekül- und Kristallstruktur von **31c**

Für eine Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **31c** werden durch langsame Verdunstung einer Reaktionslösung aus der Umsetzung von **1c** mit Na_2Se in THF erhalten. Der Ester kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$. Bedingt durch die hohe Symmetrie enthält die asymmetrische Einheit lediglich $\frac{1}{3}$ des gesamten Moleküls. Aufgrund der

6-fachen Vervielfältigung der allgemeinen Punktlage in der Raumgruppe ist die Elementarzelle mit nur zwei Molekülen besetzt. Die dreizählige Achse verläuft genau durch die P=Se-Bindung, wodurch sich die Zahl der unabhängigen Bindungen und Winkel im Molekül stark reduziert. Es ist von zwei cyclischen Selenophosphatestern **A** und **B** die Molekülstruktur im Kristall ermittelt worden. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **31c** sind in Tabelle 48 enthalten



und den entsprechenden Parametern von **A** und **B** gegenübergestellt. Ein Vergleich mit den anderen beiden Selenophosphatestern ist nur bedingt möglich; insbesondere werden die Bindungswinkel am Phosphoratom in den beiden verbrückten Derivaten **A** und **B** durch die Konformation der Ringe beeinflusst.

Verbindung **31c** ist der erste strukturell charakterisierte nicht verbrückte symmetrische Selenophosphatester (Abbildung 66). Das Phosphoratom ist in allen Verbindungen leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, die Se–P–O-Winkel bewegen sich in einem engen Bereich zwischen 112–118°. Die P=Se-Abstände sind typisch für Phosphanselenide, ebenso sind die P–O-Abstände in den drei Estern mit 1.565–1.601 Å im durchschnittlich für eine P(v)–O-Bindung (Tab. 145). Die größten Unterschiede werden bei den O–P–O-Winkeln beobachtet, die aber auch stärksten von der weiteren Umgebung der Estersubstituenten beeinflusst werden. Die Packung im Kristall ist trotz der hochsymmetrischen Raumgruppe recht einfach. Die Moleküle ordnen sich deckungsgleich in Stapeln entlang der *c*-Achse (Abbildung 67) an.

Die Struktur wird in der chiralen hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ beschrieben. Das Molekül **31c** ist nur auf den ersten Blick achiral, es hat die molekulare Symmetrie der Punktgruppe C_3 und ist als Propeller-Molekül mit chiraler dreizähliger Achse zu behandeln. Im Kristall bildet es einen racemischen Zwilling mit einer Verteilung von 89:11 der beiden Enantiomeren, wobei in den Abbildungen das (*M*)-Enantiomere mit dem höheren Anteil abgebildet ist. Die (*M*)-Konfiguration ergibt sich aus den entsprechenden Regeln für organische Moleküle¹⁴⁸, wobei hier die Punkte 1,2,3 und 4 für die Bestimmung der Drehrichtung gemäß den CIP-Regeln durch die Atome Se, P, O und C festgelegt sind und der Blick entlang der P–O-Bindung von P nach O erfolgt. Die untergeordnete (*P*)-Orientierung kann erzeugt werden, indem die in der Kristallstruktur vorhandenen losen Stränge in die gegenläufige Richtung projiziert, wobei dabei **31c** gespiegelt wird und somit seine Drehrichtung ändert.

Tabelle 48: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **31c**.

	31c	A ¹⁴⁶	B ¹⁴⁷
d P1–Se1 [Å]	2.095(1)	2.055	2.047
d P1–O1 [Å]	1.576(2)	1.565–1.588	1.573–1.601
< Se1–P1–O1 [°]	116.7(1)	112.4–116.1	114.0–118.4
< O–P1–O [°]	101.4(1)	100.8–106.5	97.3–104.6

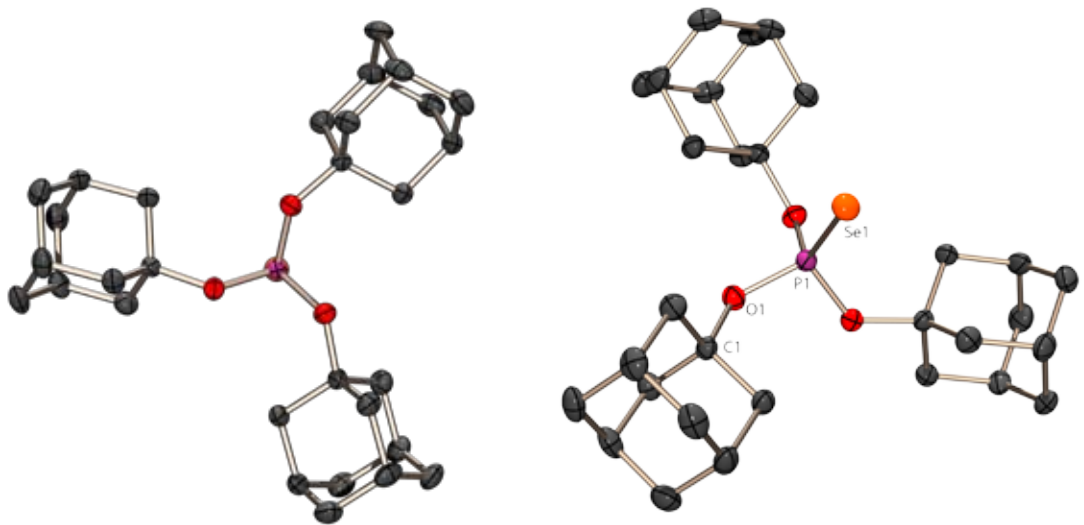


Abbildung 66: Molekülstruktur von **31c** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

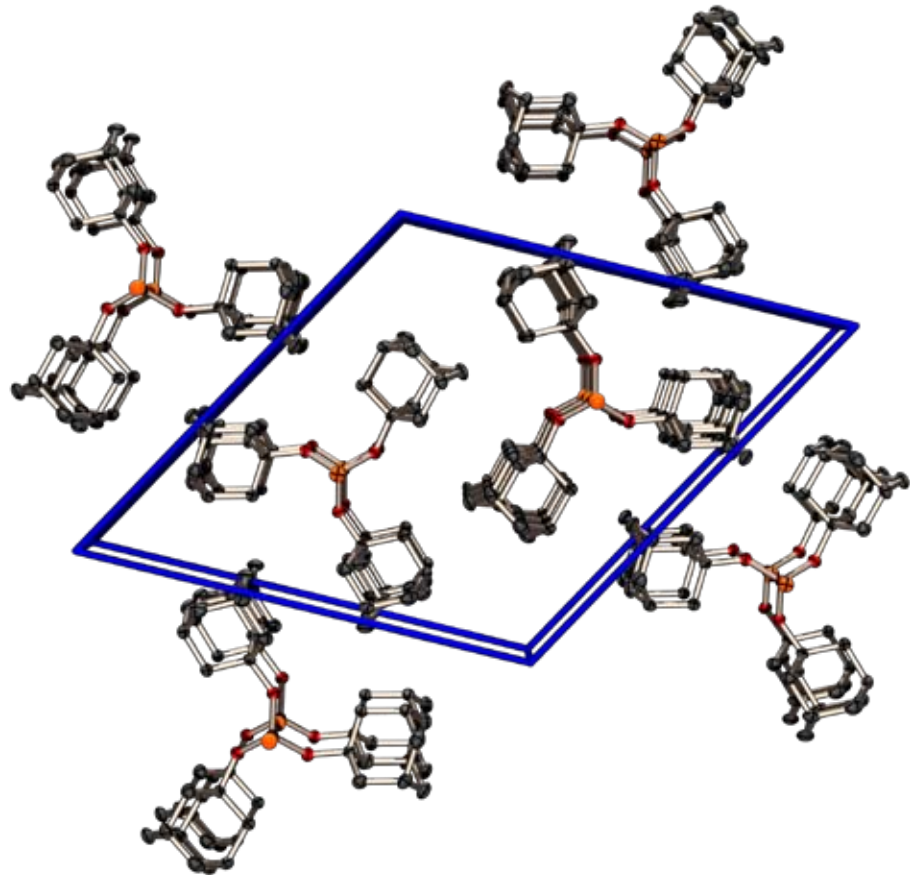
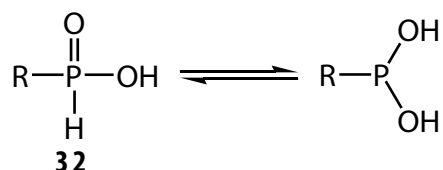


Abbildung 67: Kristallstruktur von **31c**: Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse.

4.6 Phosphinsäuren und Phosphonsäuremonoester

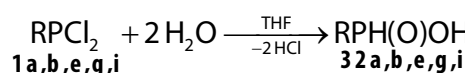


4.6.1 Allgemeines

Über die Organophosphinsäuren **32** gibt es umfangreiche Literatur^{150a}. Die Verbindungen weisen eine Tautomerie zur Hypophosphorigen Säure und in ihrer freien Phosphinsäureform eine Enantiomerie auf. Das Tautomerie-Gleichgewicht wurde unter anderem für R = Ph¹⁴⁹, C₆F₅³⁸ und CF₃^{150,151} untersucht. Außer bei der stark elektronegativen CF₃-Gruppierung liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite; alle bekannten Kristallstrukturen zeigen die Phosphonsäureform. Für den Fall R = OR sind die Verbindungen als Phosphonsäuremonoester einzuordnen. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf den Molekül- und Kristallstrukturen der freien Säuren. Durch die Anwesenheit einer OH-Funktion können intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in den Strukturen auftreten und eine Vernetzung der Moleküle zu interessanten Strukturmotiven im Kristall bewirken.

4.6.2 Bildung und NMR-Spektren

Die Synthese der Verbindungen **32a,b,e,g,i** erfolgt aus dem entsprechenden Dichlorphosphan in THF durch vorsichtige Hydrolyse an Luft. Der Umsatz ist vollständig und die freien Säuren kristallisieren als Racemat mit der Zeit aus. Es handelt sich um farblose, luftstabile Feststoffe, welche in polaren organischen Lösemitteln gut löslich sind.



Die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten^{38,152} der Pentafluorphenylphosphinsäure **32g** waren bereits bekannt, ebenso die ³¹P-NMR-Daten^{153,154} der Adamantylphosphinsäure **32e**. Die NMR-Daten der neuen Säuren **32** sind in Tabelle 49 aufgeführt. Die große ¹J_{PH}-Kopplung ist für die Verbindungen typisch²¹².

Tabelle 49: NMR-Daten der neuen Säuren **32** in CDCl₃ (*J* in Hz).

	32a	32b	32e	32g	32i ⁴⁷	32o ¹⁵⁵
δ ³¹ P	0.7	1.31	41.6	7.3	41.5	21.5
δ ¹ H (P-H)	—	—	5.69	7.80	7.48	6.16
¹ J _{PH}	686.7	703.1	514.4	634.5	570.4	566

4.6.3 Strukturen

4.6.3.1 Phosphonsäure-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)ester **32a**

Der freie Phosphonsäureester **32a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Es ist kein Lösemittel in die Struktur integriert und die asymmetrische Einheit umfasst ein ganzes Molekül (Abbildung 68). Die Strukturparameter sind in Tabelle 50 aufgeführt und werden beim Vergleich mit den anderen Strukturen diskutiert (4.6.3.6). Die Winkel um das Phosphoratom beschreiben einen leicht verzerrten Tetraeder. Die Kristallpackung wird von einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung bestimmt. Diese Wechselwirkung zwischen der OH-Funktion O2–H30 und dem O3-Atom des nächsten Moleküls führt zur Bildung einer fast linearen Kettenstruktur, aus welcher in Abbildung 69 ein Ausschnitt gezeigt ist. Die vier Moleküle in der Elementarzelle bilden zwei Enantiomerenpaare (*R*+*S*), wobei jedes Paar in einen Strang integriert ist. Es ergibt sich eine alternierende Abfolge der Enantiomeren(paare) in einem Strang, die Abfolge des anderen Stranges ist symmetriebedingt gegenläufig. Insgesamt sind die Stränge wie auch der Elementarzelleninhalt racemisch. Die Stränge verlaufen im Kristall parallel zur *c*-Achse und (fast) senkrecht zu den anderen beiden Achsen. In der Projektion entlang der *a*-Achse in Abbildung 70A sind zwei Wasserstoffbrücken eingezeichnet. In der Ansicht entlang der *c*-Achse (Abbildung 70B, »Draufsicht«) sind die beiden Stränge und ihre gegenläufige Orientierung erkennbar.

Tabelle 50: Ausgewählte Strukturparameter von **32a**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O1	1.583(2)	O1–P1–O2	107.15(13)
P1–O2	1.531(3)	O1–P1–O3	114.17(14)
P1–O3	1.465(3)	O2–P1–O3	113.06(17)
P1–H2	1.26(3)	O2–P1–H12	105.4(11)
O1–C1	1.422(4)	O3–P1–H12	114.1(12)
O2–H30	0.80(6)	O1–P1–H12	101.9(12)
		P1–O1–C1	128.3(2)
H-Brücke	O2–H30⋯O3	P1–O2–H30	114(4)
d (O–H)	d (H⋯O)	d (O⋯O)	< (O–H⋯O)
0.80(6)	1.74(6)	2.531(4)	175(6)

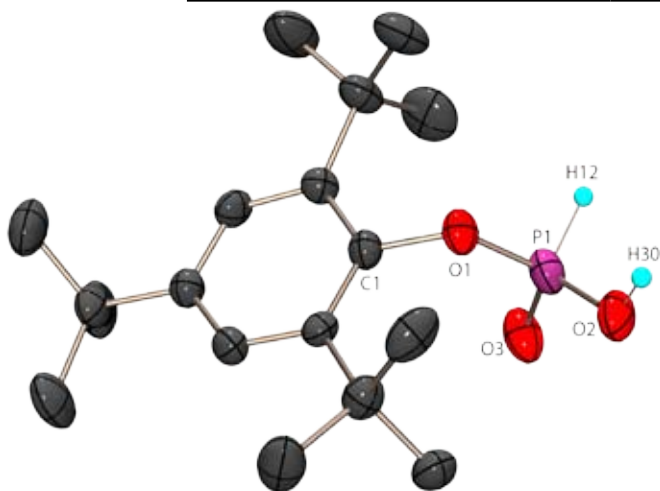


Abbildung 68: Molekülstruktur von **32a** im Kristall: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

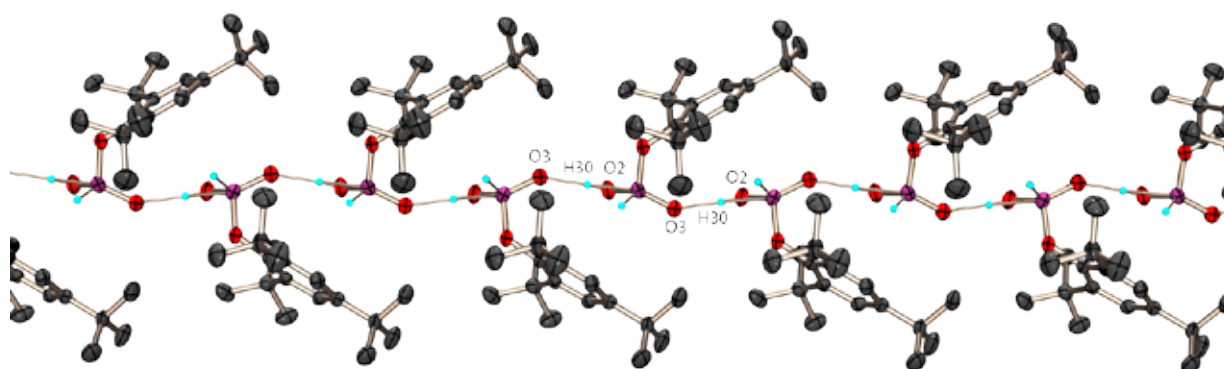


Abbildung 69: Kristallstruktur von **32a**: Strang aus alternierenden Enantiomeren.

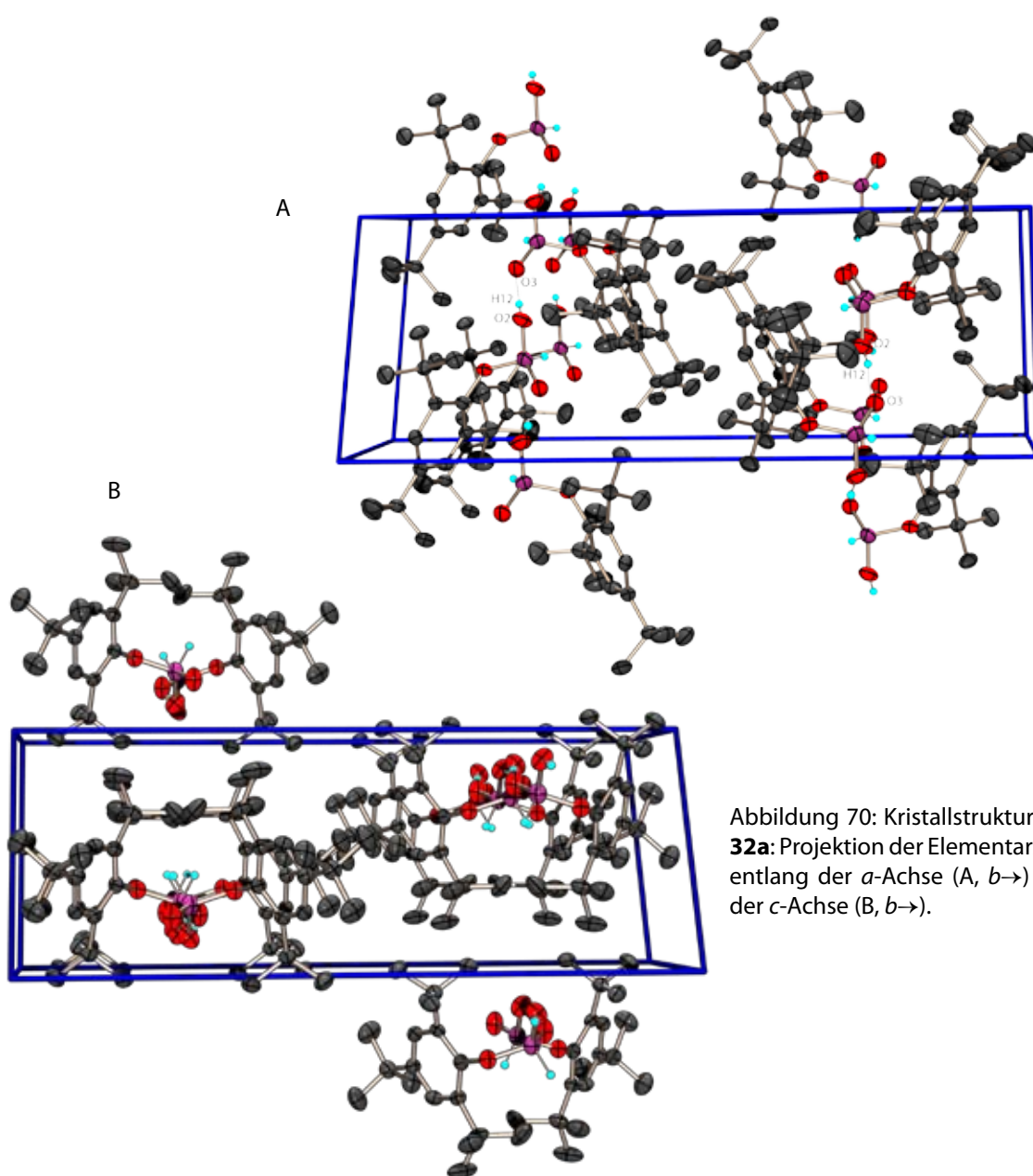


Abbildung 70: Kristallstruktur von **32a**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *b*→) und der *c*-Achse (B, *b*→).

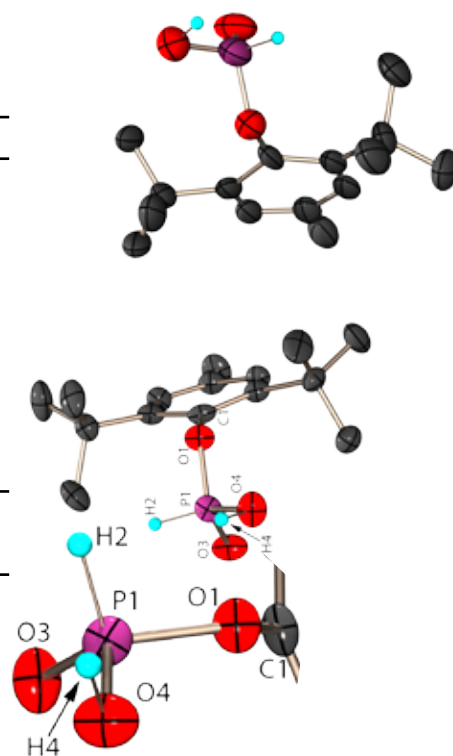
4.6.3.2 Phosphonsäure-(4-Methyl-2,6-di-*tert*-butylphenyl)ester **32b**

Der Ester **32b** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Die Lösung der Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbna* (Standardaufstellung: *Pbcn*) bereitete Probleme, eine Verfeinerung unter $wR_2 \approx 40\%$ war nicht möglich. Erst der Übergang zur nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pca2*₁ ermöglichte eine befriedigende Strukturlösung. In dieser Raumgruppe enthält die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur zwei voneinander unabhängige Moleküle **32b**, von denen jedoch eines nur zu 83,3% besetzt ist (Abbildung 71). Dies ist auch der Grund für den Bruch der Zentrosymmetrie, da es nun nicht mehr möglich ist die beiden Moleküle durch eine Punktspiegelung aufeinander abzubilden. Die Bindungsparameter für das vollständig besetzte Molekül sind in Tabelle 51 aufgeführt. Die Packung im Kristall ähnelt der von **32b**. Es bilden sich ähnliche Stränge von alternierenden Enantiomeren, die entlang der *a*-Achse und senkrecht zur *b*- und *c*-Achse verlaufen. Ein Ausschnitt aus einem Strang und die ihn verknüpfenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 72 gezeigt. Die Kristallpackung besteht durch die Ausrichtung der Stränge entlang der Achsen. In der »Draufsicht« auf die *c*-Achse in Abbildung 73A und 73B ist die Anordnung der Stränge im Raum sichtbar. Die Stränge verpassen knapp spezielle Punktlagen und liegen nicht genau auf der *a*-Achse oder in der Mitte der Elementarzelle. Entlang der *b*-Achse alternieren voll- und teilbesetzte Stränge. Bei der Projektion der vereinfachten Superzelle entlang der *b*-Achse blickt man auf eine »Ebene« von teilbesetzten Strängen, deren »Laufrichtung« entlang der *a*-Richtung (»rechts oder links«) sich im Verlauf der dazu senkrechten *c*-Richtung abwechselt (Abbildung 74A). Blickt man nun entlang der *c*-Achse (Abbildung 74B) so erkennt man ein ebenfalls abwechselndes Muster aus voll- und teilbesetzten Strängen (unterschiedliche Größe der thermalen Ellipsoiden) in einer Ebene. Die Stränge interagieren nicht miteinander, sie werden durch die sperrigen Substituenten voneinander separiert (siehe Titelblatt dieses Kapitels).

Tabelle 51: Ausgewählte Strukturparameter von **32b**.
(Es sind nur die Daten des voll besetzten Moleküls aufgeführt).

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O1	1.570(2)	O1–P1–O3	113.85(10)
P1–O3	1.480(2)	O1–P1–O4	105.48(12)
P1–O4	1.539(2)	O3–P1–O4	114.97(14)
P1–H2	1.26(8)	O4–P1–H2	103(2)
O4–H4	1.09(9)	O1–P1–H2	103(2)
O1–C1	1.442(3)	O3–P1–H2	115(2)
		P1–O1–C1	126.34(16)
H-Brücke	O4–H4···O3	P1–O4–H4	107(2)
d (O–H)	d (H···O)	d (O···O)	< (O–H···O)
1.09(9)	1.42(9)	2.484(3)	165(7)

Abbildung 71: Molekülstruktur von **32b**: asymmetrische Einheit, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



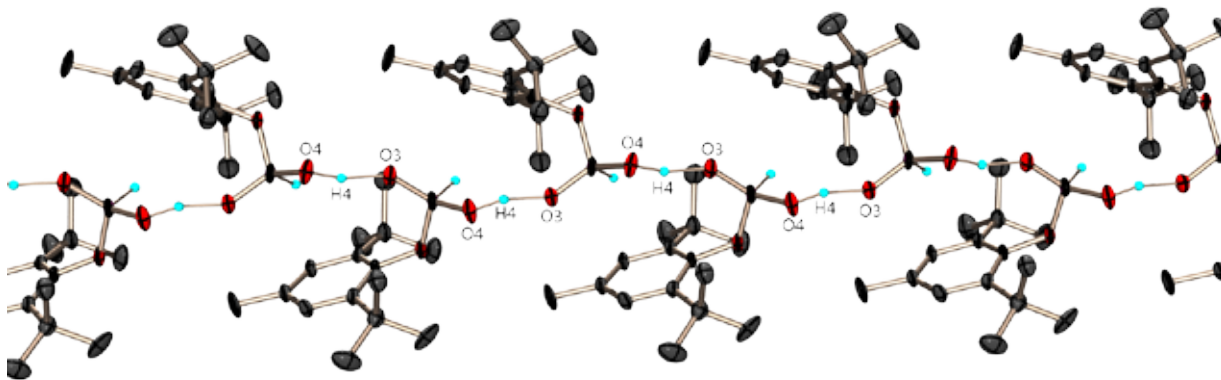


Abbildung 72: Kristallstruktur von **32b**: Ein Strang aus alternierenden Enantiomeren.

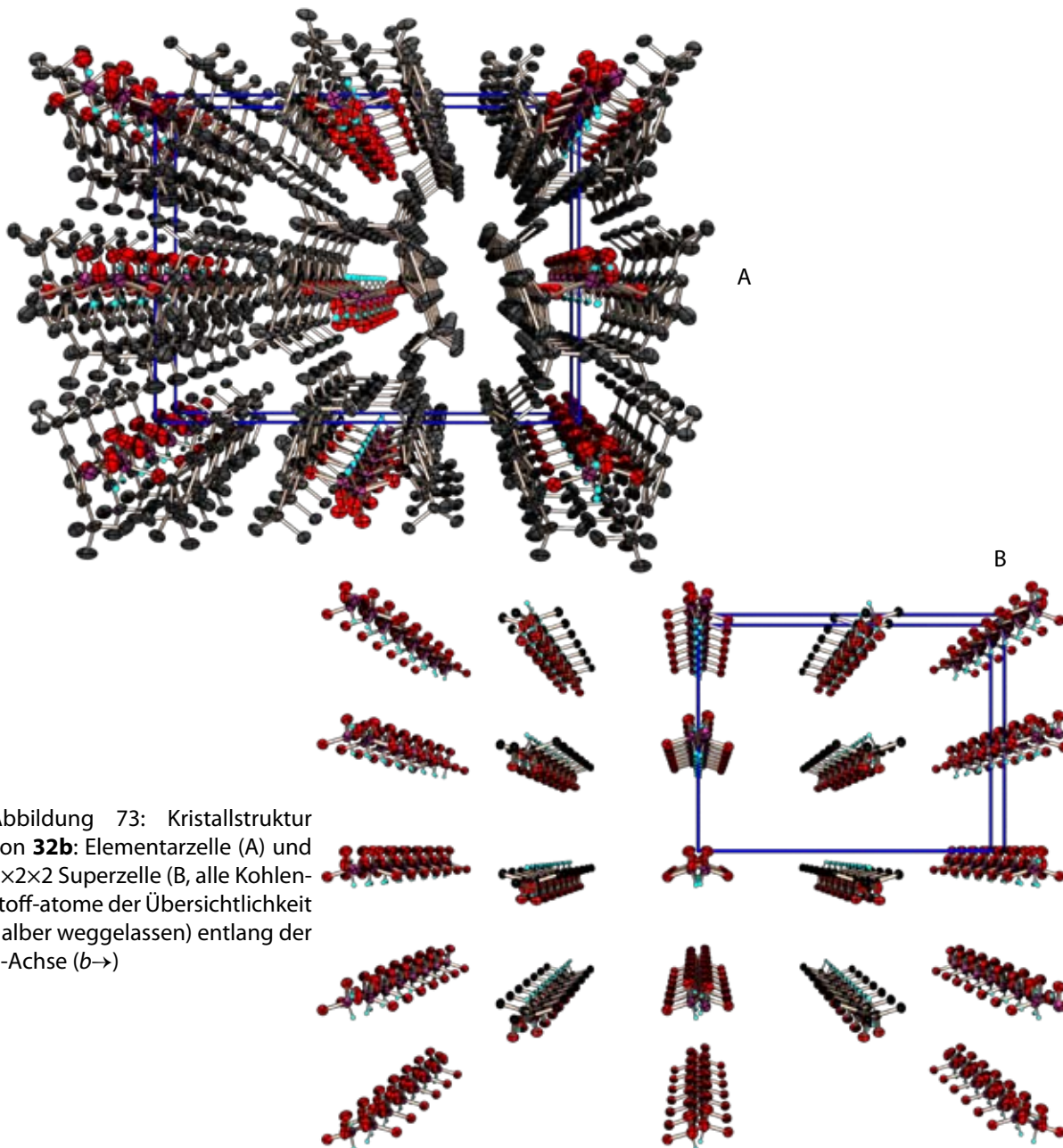


Abbildung 73: Kristallstruktur von **32b**: Elementarzelle (A) und $2 \times 2 \times 2$ Superzelle (B, alle Kohlenstoff-atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen) entlang der a -Achse ($b \rightarrow$)

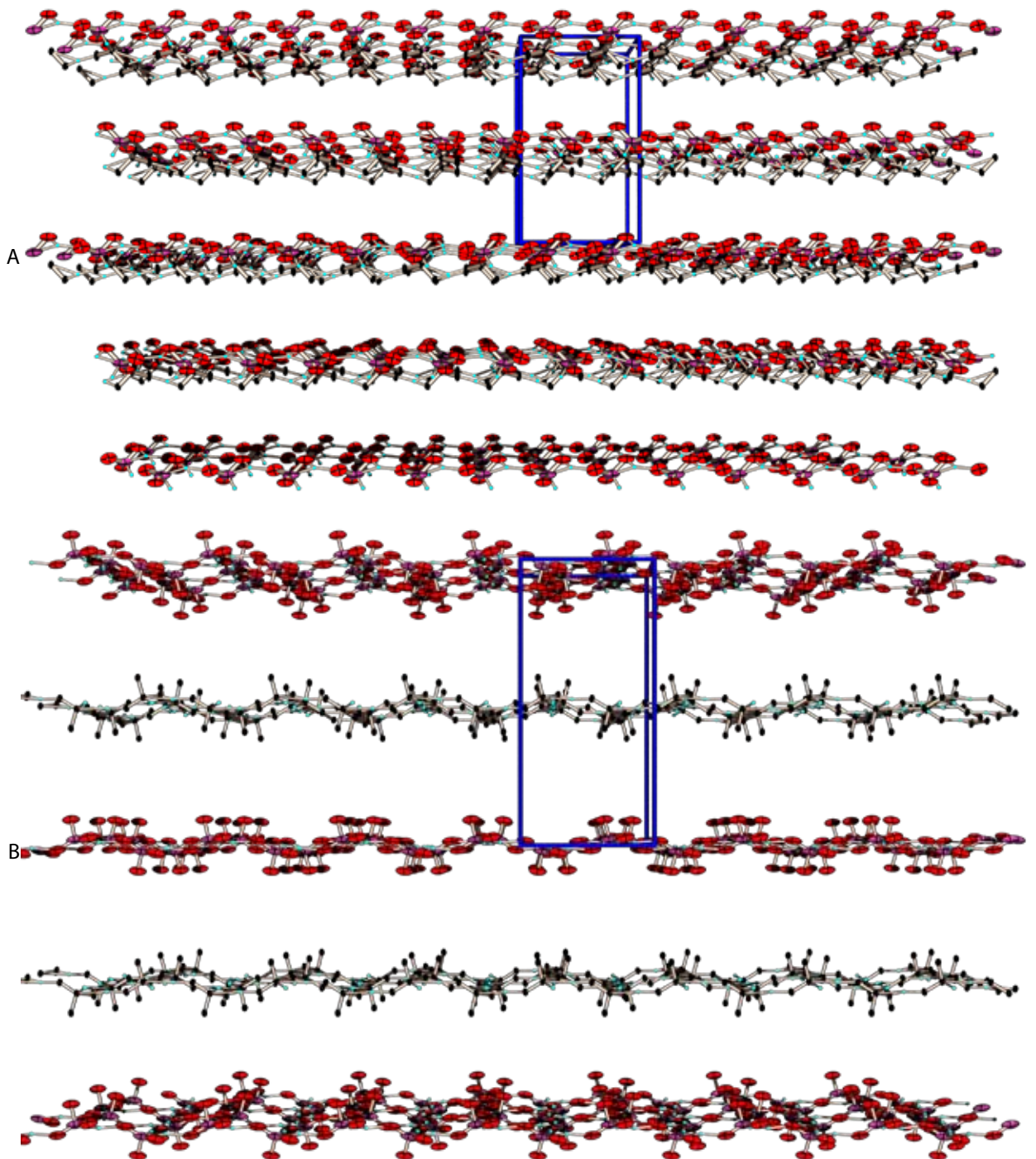
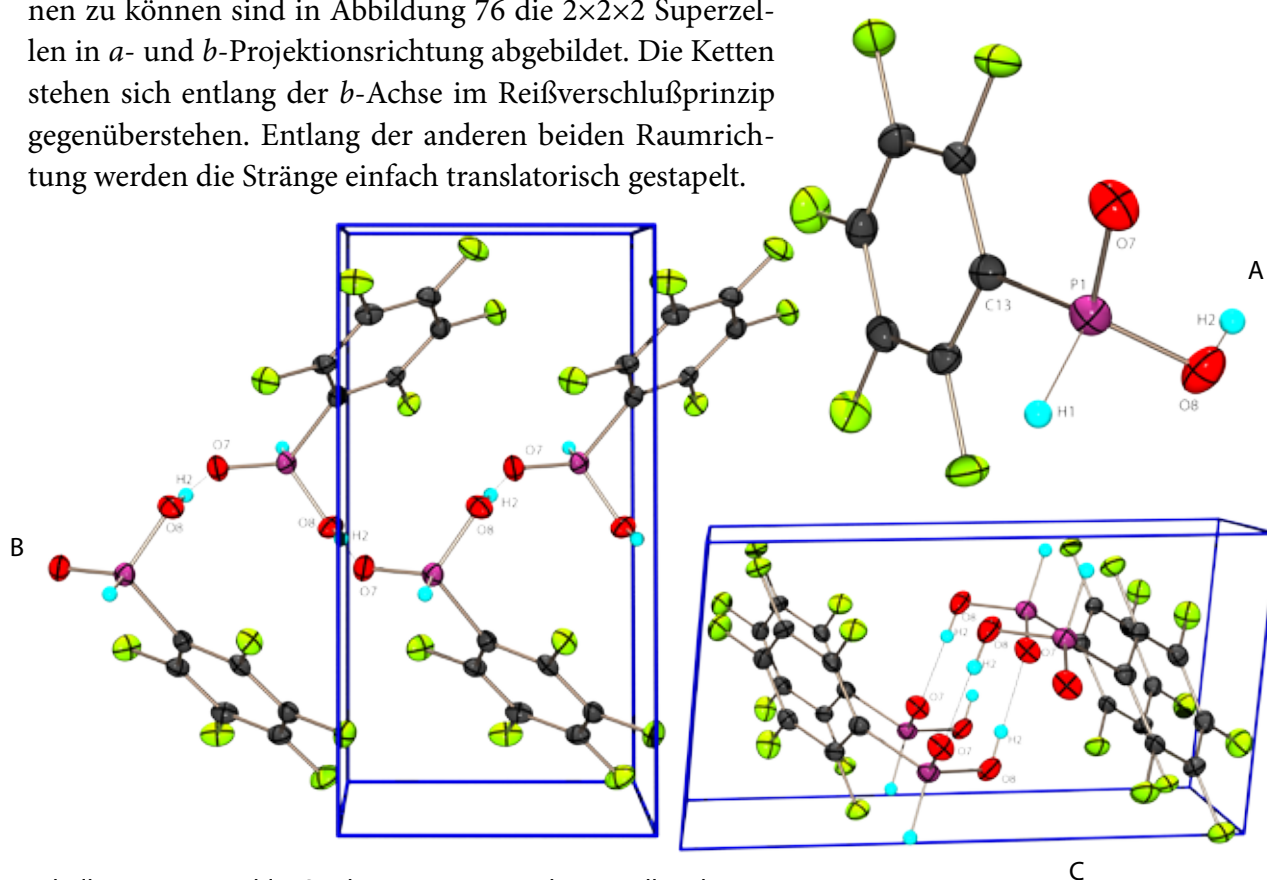


Abbildung 74: Kristallstruktur von **32b**: Projektion der $2 \times 2 \times 2$ Superzelle (vereinfacht, alle Kohlenstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen) in Richtung der b -Achse (A, $a \rightarrow$) und c -Achse (B, $a \rightarrow$)

4.6.3.3 (*R*)-Pentafluorphenylphosphinsäure **32g**

Dies ist die zweite chirale Struktur einer Phosphinsäure überhaupt, nur die Phenylverbindung¹⁵⁸ kristallisiert ebenfalls nicht racemisch. Die Synthese erfolgte aus dem achiralen Dichlorphosphan und beide Enantiomere sind wohl zu gleichen Teilen entstanden und kristallisierten wohl auch beide; der Zufall entschied dass ein Kristall der *R*-Form vermessen wurde. Die Säure kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ aus. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Molekül (Abbildung 75A), die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 52 aufgelistet. Die Moleküle sind miteinander durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Durch diese Wechselwirkung kommt es zur Ausbildung einer Zick-Zack-Kette entlang der *b*-Achse (Abbildung 75C), wobei in der Aufsicht auf die *a*-Achse das Muster gut zur Geltung kommt (Abbildung 75B). Um den Kristallaufbau besser erkennen zu können sind in Abbildung 76 die $2 \times 2 \times 2$ Superzellen in *a*- und *b*-Projektionsrichtung abgebildet. Die Ketten stehen sich entlang der *b*-Achse im Reißverschlussprinzip gegenüberstehen. Entlang der anderen beiden Raumrichtung werden die Stränge einfach translatorisch gestapelt.

Tabelle 52: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **32g**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O7	1.484(2)	O7–P1–O8	117.22(10)
P1–O8	1.542(2)	O7–P1–C13	111.50(11)
P1–C13	1.813(2)	O8–P1–C13	106.28(10)
P1–H1	1.29(2)	O7–P1–H1	111.3(13)
O8–H2	0.79(6)	O8–P1–H1	103.6(11)
		C13–P1–H1	106.1(11)
H-Brücke	O8–H2⋯O7	P1–O8–H1	111(4)
d (O–H)	d (H⋯O)	d (O⋯O)	< (O–H⋯O)
0.79(6)	1.72(6)	2.510(3)	179(7)

Abbildung 74: Die Molekülstruktur von **32g**: asymmetrische Einheit (A); Strang in der Projektion entlang der *a*-Achse (B, *b*→) entlang der *b*-Achse (C, *c*→); thermische Auslenkungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

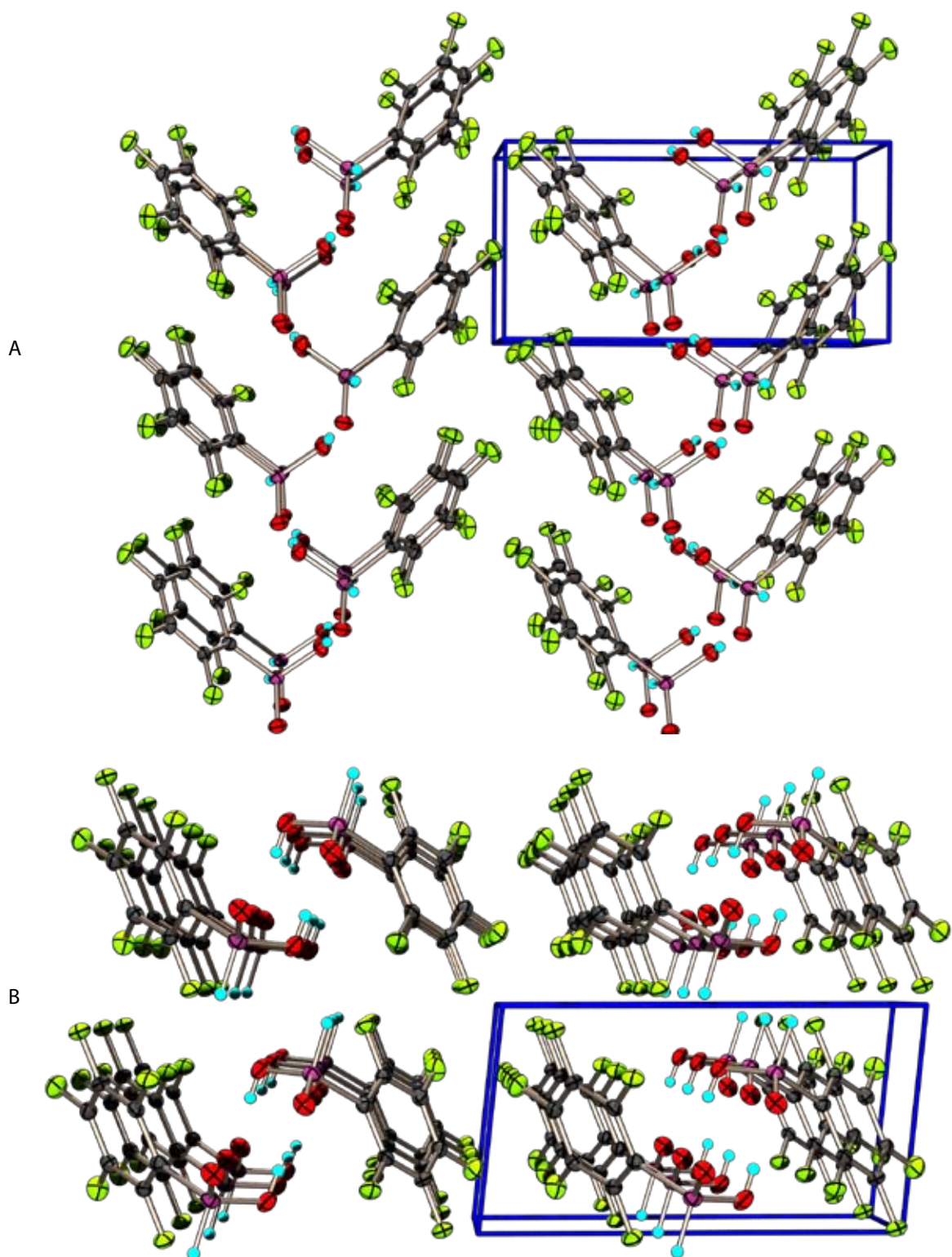


Abbildung 76: Kristallstruktur von **32g**: Projektionen der $2 \times 2 \times 2$ Superzellen entlang der a -Achse (A, $c \rightarrow$) und der b -Achse (B, $c \rightarrow$)

4.6.3.4 Tritylphosphinsäure **32i** · ½ AcOH

Die Tritylphosphinsäure wird bei der Synthese von Triphenylmethylchlorphosphan **1i** als Zwischenprodukt isoliert und zur Reinigung aus Essigsäure umkristallisiert. Aus dieser kristallisiert **32i** über Nacht in Form langer Nadeln aus. Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe der Struktur ist $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 77) besteht aus zwei Molekülen Triphenylmethylphosphinsäure und einem Molekül Essigsäure. Es befinden sich vier Moleküle Tritylphosphinsäure **32i** und zwei Moleküle Essigsäure in der Elementarzelle. Die beiden unabhängigen Phosphoratome befinden sich in leicht verzerrt tetraedischer Umgebung, welche durch einen Tritylliganden, zwei Sauerstoffatome und einem Wasserstoffatom aufgebaut wird. Ausgewählte Bindungsparameter von **32i** sind in Tabelle 53, die Daten der drei H-Brückenbindungen in Tabelle 54 zu finden. Der Zusammenhalt der beiden unabhängigen Phosphinsäuremoleküle wird durch Wasserstoffbrückenbindungen über die Essigsäure realisiert. Es sind zwei H-Brücken unter Essigsäurebeteiligung zwischen O2–H6a···O6 und O7–H7a···O3 zu beobachten, wobei erstere nahezu linear und zweitere leicht angewinkelt ist. Innerhalb der asymmetrischen Einheit weisen beide Phosphinsäuremoleküle die gleiche Stereokonfiguration auf. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung O4–H4b···O1a verbindet die Einheiten zu Strängen entlang der *a*-Achse. Ein zweiter Strang wird durch die Zentrosymmetrie in der Mitte der Elementarzelle erzeugt. Dieser Strang enthält die Tritylphosphinsäure in der entgegengesetzten Stereokonfiguration. In der Summe ist die Kristallstruktur daher racemisch. Die beiden Stränge zeigen keine nennenswerte Wechselwirkung miteinander; benachbarte Tritylgruppen stehen sich auf Lücke (staggered) entgegen. Die gesamte Anordnung lässt sich in Abbildung 78 als Projektion entlang der *a*-Achse gut erkennen.

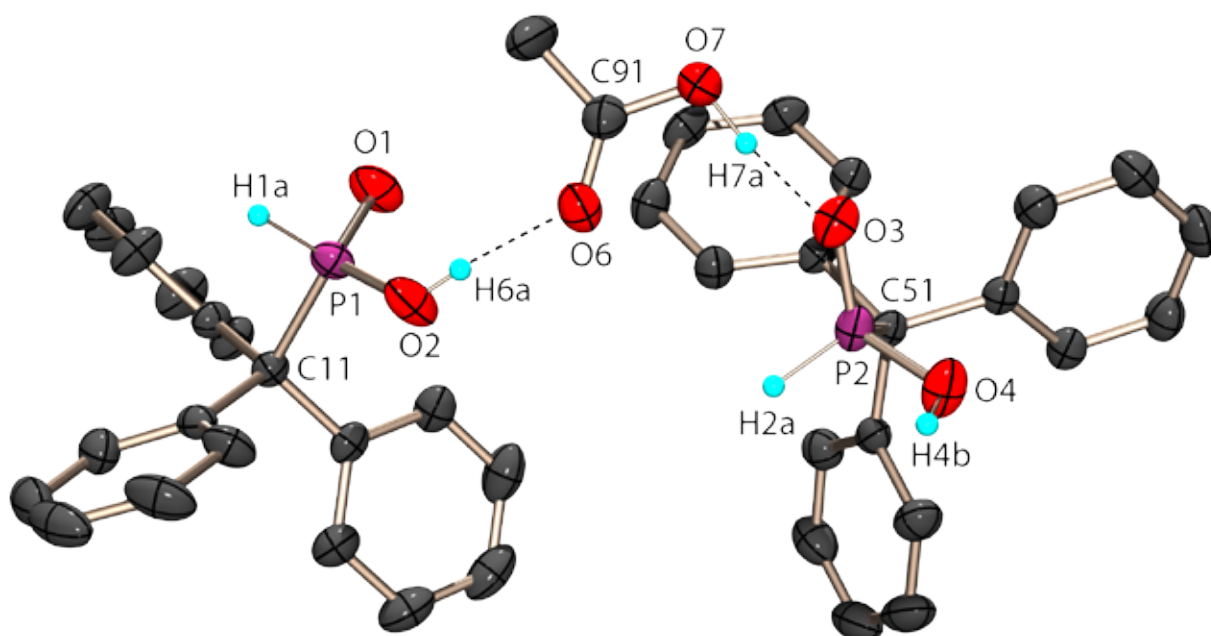


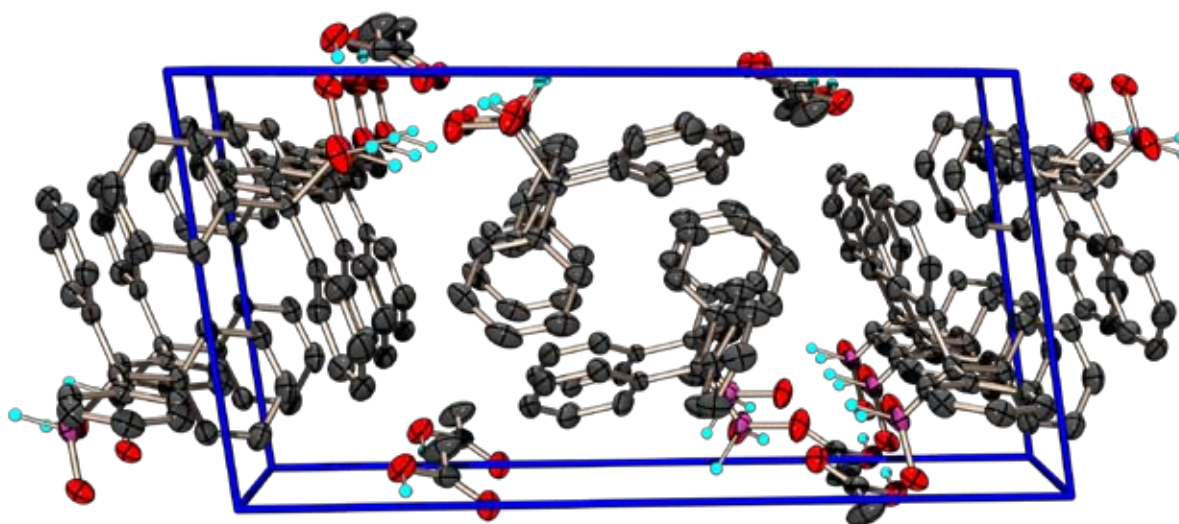
Abbildung 77: Molekülstruktur von **32i** · ½ AcOH im Kristall: Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 53: Ausgewählte Strukturparameter von **32i** · ½ AcOH.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O1	1.472(2)	O1–P1–O2	113.48(10)
P1–O2	1.543(2)	O1–P1–C11	114.02(9)
P2–O3	1.485(2)	O2–P1–C11	108.08(10)
P2–O4	1.547(2)	O2–P1–H1a	106.7(8)
P2–C51	1.848(2)	C11–P1–H1a	104.1(8)
P1–C11	1.846(2)	O1–P1–H1a	109.8(8)
P1–H1a	1.308(17)	O4–P2–C51	105.35(9)
P2–H2a	1.280(17)	O3–P2–O4	112.81(9)
O2–H6a	0.77(3)	O3–P2–C51	114.03(9)
O4–H4b	0.82(3)	O3–P2–H2a	111.1(7)
O7–H7a	0.99(4)	O4–P2–H2a	105.3(7)
		C51–P2–H2a	107.6(7)
		P1–O2–H6a	119(2)
		P2–O4–H4b	115(2)

Tabelle 54: Wasserstoffbrückenbindungen in **32i** · ½ AcOH.

O–H···O	d (O–H) [Å]	d (H···O) [Å]	d (O···O) [Å]	< (O–H···O) [°]
O4–H4b···O1	0.82(3)	1.65(3)	2.471(2)	179(4)
O2–H6a···O6	0.77(3)	1.75(3)	2.516(2)	174(3)
O7–H7a···O3	0.99(4)	1.54(4)	2.514(2)	168(4)

Abbildung 78: Kristallstruktur von **32i** · ½ AcOH: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (*c*→) (links oben der (*S*)-Strang, rechts unten der (*R*)-Strang).

4.6.3.5 Tritylphosphonigsäure **32i**

Bei der Hydrolyse von TrtPCl_2 **1i** in THF lassen sich farblose Kristalle der lösemittelfreien Phosphinsäure **32i** isolieren. Diese Modifikation kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ein Molekül bildet die asymmetrische Einheit und zusammen mit seinem symmetriegeneriertem Partner ein über zwei Wasserstoffbrücken verbundenes Dimer (Abbildung 79). Das Dimer selbst ist achiral, die beiden monomeren Einheiten bilden ein Enantiomerenpaar. Im Raum ordnen sich die Dimere in lockeren Stapeln entlang der c -Achse an (in der Projektion entlang der b -Achse in Abbildung 80A und in der »Draufsicht« in Abbildung 80B erkennbar). Die Stränge sind sowohl entlang der a - als auch der b -Achse parallel zueinander orientiert. Die Tritylsubstituenten ordnen sich zu ihrem nächsten Nachbarn auf Lücke an. Es lassen sich keine intermolekularen Wechselwirkungen erkennen.

Tabelle 53: Ausgewählte Strukturparameter von **32i**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O1	1.503(2)	O1–P1–O2	114.61(11)
P1–O2	1.550(2)	O1–P1–C13	112.51(11)
P1–C13	1.860(2)	O2–P1–C13	109.44(12)
P1–H1	1.37(2)	O2–P1–H1	105.7(12)
O2–H2	1.11(4)	O1–P1–H1	109.9(11)
		C13–P1–H1	103.9(10)
H-Brücke	O2–H2···O1	P1–O2–H2	117(2)
d (O–H)	d (H···O)	d (O···O)	< (O–H···O)
1.11(4)	1.37(4)	2.482(2)	178(4)

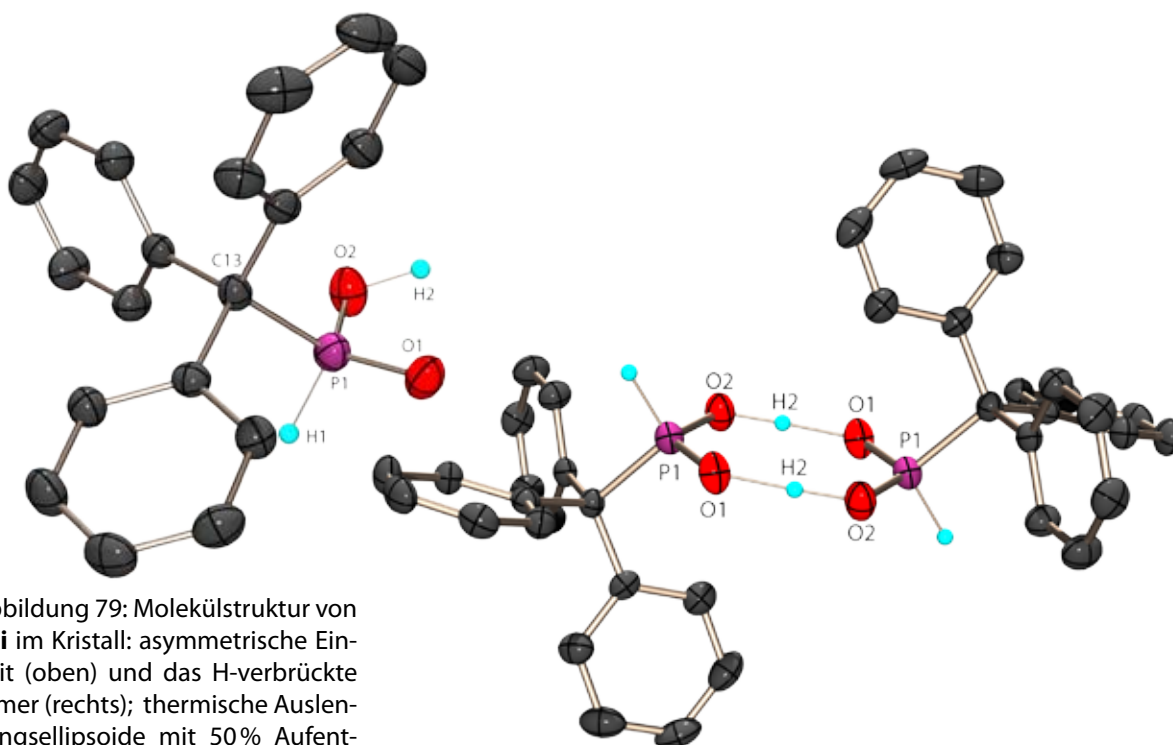


Abbildung 79: Molekülstruktur von **32i** im Kristall: asymmetrische Einheit (oben) und das H-verbrückte Dimer (rechts); thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

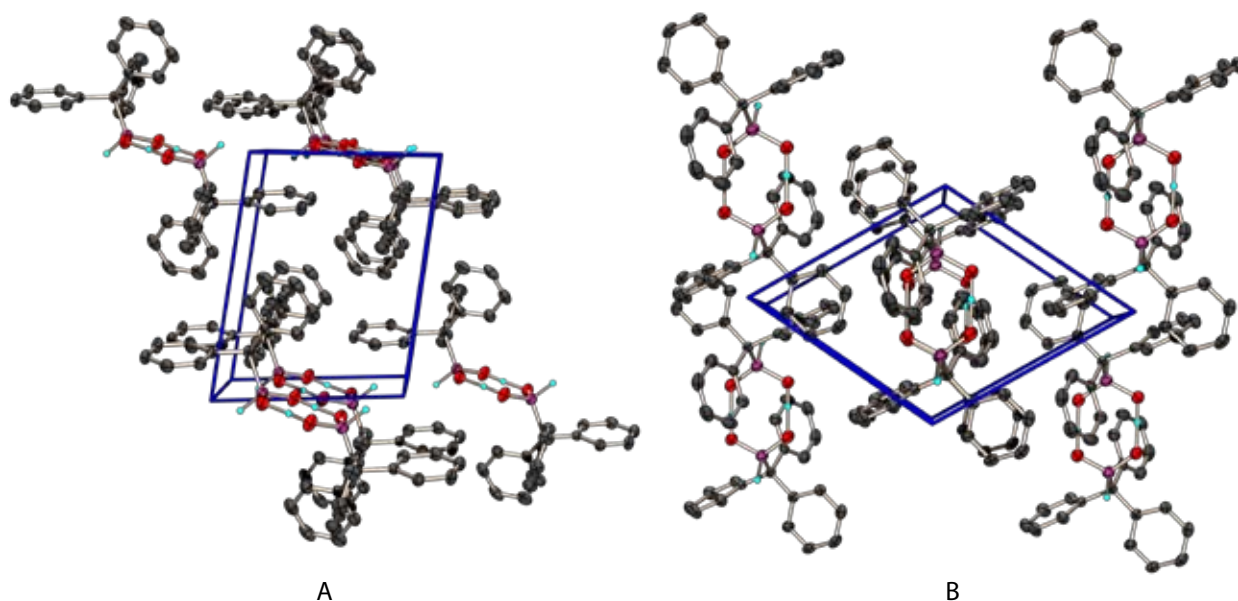
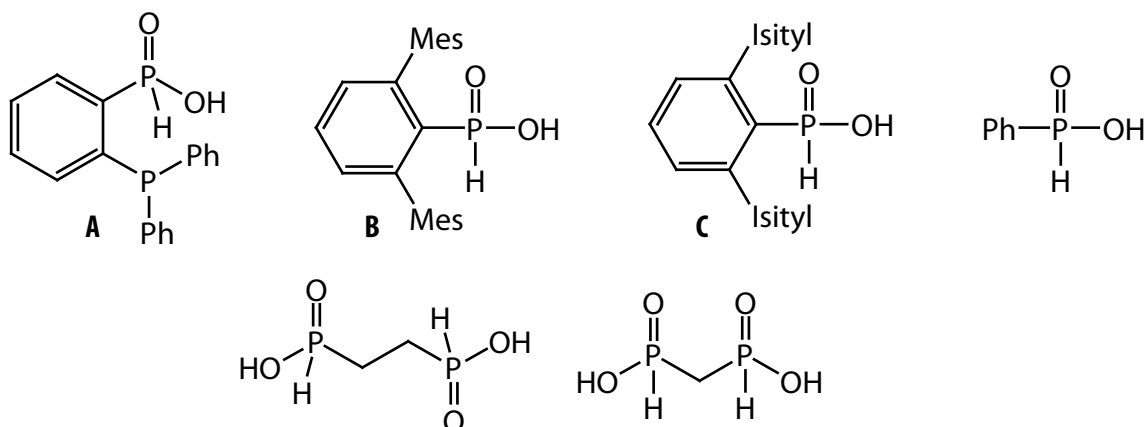


Abbildung 80: Kristallstruktur von **32i**: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (A, *a*→) und *c*-Achse (B, *b*→)

4.6.3.6 Vergleich der Kristallstrukturen

Es sind nur vier Einkristallstrukturanalysen von freien Phosphinsäurederivaten RPO_2H_2 **32** mit $\text{R} = (2\text{-}(\text{diphenylphosphino})\text{phenyl})^{156}$, $2,6\text{-Dimesitylphenyl}^{157}$, Ph^{158} und $2,6\text{-bis}(2,4,6\text{-Tri-}i\text{isopropylphenyl})\text{phenyl}^{159}$ sowie die Strukturen zweier Diphosphonsäuren mit verbrückenden Methylen¹⁶⁰ und Ethylen¹⁶¹ Einheiten in der Literatur beschrieben. Der Phosphonsäuremonoethylester EtOPO_2H_2 ist als Cokristall mit einer komplexen Käfigverbindung¹⁶² bekannt.



In Tabelle 56 werden die Winkelsituation und die Abstände um das Phosphoratom in den verschiedenen Säuren vergleichend gegenüber gestellt. Die beiden Phosphor-Sauerstoff-Bindungslängen zeigen einen geringen Schwankungsbereich ($\Delta 0.042 \text{ \AA}$). Die P–O-Bindungslängen sind etwas kürzer und die P=O-Bindungsabstände etwas länger als der Durchschnitt (Tabelle 145). Die P–C und P–OR-Bindungslängen bewegen sich im Rahmen der Standardwerte. Bei den P–H-Bindungslängen bilden 1.31 \AA den Richtwert (Tabelle 145), welcher auch in den neuen Säuren

mit einer gewissen Schwankungsbreite wiederzufinden ist. Alle Wasserstoffatome in den P-H-Bindungen der Säuren **32** in dieser Arbeit sind durch eine Differenz-FOURIER-Analyse gefunden und frei isotrop verfeinert worden. Die Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen sind stark, der Kontaktabstand O \cdots O ist mit 2,484–2,531 Å kurz^{162a}. Die Winkelsituation am Phosphoratom ist in allen Verbindungen gleich, es wird eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination vorgefunden. Der C–P–O-Winkel (ca. 107°) zeigt eine geringe Varianz und ist kleiner als der ebenfalls recht einheitliche C–P=O-Winkel (ca. 112°). Der O–P=O-Winkel ist mit durchschnittlich 115,9° in allen Strukturen am größten. Bei den Aroxyverbindungen variieren die Winkel stärker, es sind jedoch mehr Strukturdaten von Aroxyphosphonigsäuren notwendig um weitergehende Korrelationen erstellen zu können.

Die Struktur der freien Säuren im Kristall wird durch die Wasserstoffbrücken bestimmt; es werden bevorzugt eindimensional unendliche Strukturen in Form von Strängen gebildet. Die Bildung von Oligomeren (Dimere in **32i**) ist ebenfalls möglich. Die Strukturen anderer Phosphinsäuren ohne Einschluss von Lösemittel werden einem dieser beiden Bauprinzipien folgen.

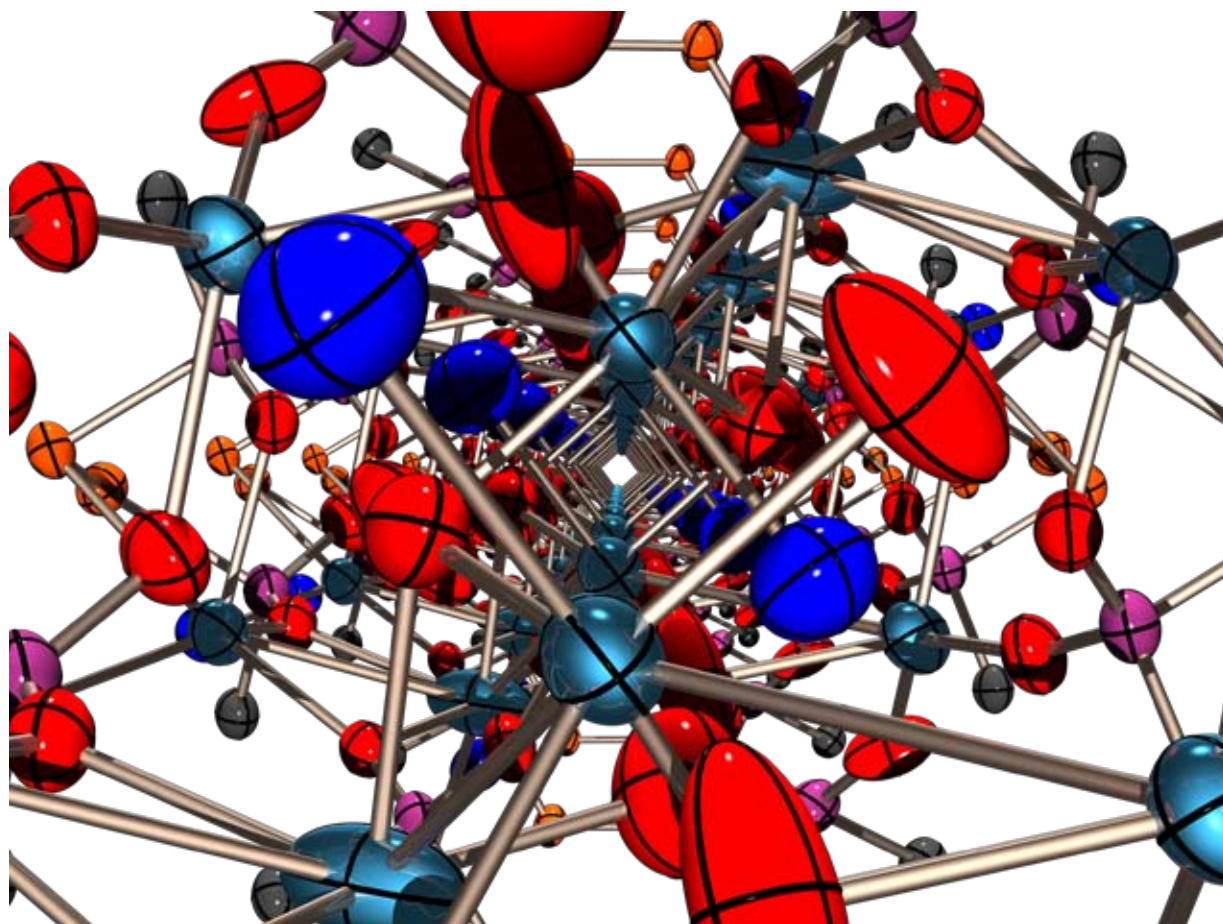
Der Vergleich der unterschiedlichen Phosphonigsäuren mit den verschiedenartigsten Substituenten zeigt eine geringe Abhängigkeit von eben diesem Substituenten. Sowohl die Bindungsparameter als auch der Aufbau der Raumstruktur werden von ihm nur untergeordnet beeinflusst.

Tabelle 56: Vergleich ausgewählter Strukturparametern von **32**.

	A ¹⁵⁶	B ¹⁵⁷	C ¹⁵⁹	32o ¹⁵⁸	32i	32g	32a	32b	32Ol ¹⁶²	32
P=O	1.470	1.508	1.512	1.493	1.503	1.484	1.465	1.480	1.435	P=O
P–O	1.514	1.521	1.552	1.556	1.550	1.542	1.531	1.539	1.485	P–O
P–H	1.30	1.29	1.34	1.39	1.37	1.29	1.26	1.26	—	P–H
P–C	1.799	1.812	1.813	1.790	1.860	1.813	1.583	1.570	1.561	P–OR
O \cdots O	—	—	—	—	2.482	2.510	2.531	2.484	—	O \cdots O
O–P=O	118.5	115.3	115.8	115.8	114.6	117.2	113.1	115.0	118.2	O–P=O
C–P–O	106.2	108.1	107.6	108.0	109.4	106.3	107.2	105.6	106.5	R–P–O
C–P=O	111.1	112.1	112.5	110.5	112.5	111.5	114.2	113.9	111.3	R–P=O

5 Natriumphosphonate

5.1	Phosphonat-Anionen $(RP)_nCh_m^{2-}$ (Ch = O, S, Se)	151
5.2	Zielsetzung	152
5.3	Trichalkogenophosphonate	152
5.4	Monoorganylselenophosphinate	195
5.5	Diselenophosphatester	196
5.6	Selenohypodiphosphonate	204
5.7	Seleno- und Thiodiphosphonate	207
5.8	Diphosphonatanionen mit Diselenid- und Disulfidbrücken	217
5.9	Erstes Diphosphonat mit Triselenidbrücke	241
5.10	Erstes Triphosphonatanion mit dreiwertigem Phosphor	243



»Innenansicht« eines vereinfachten (alle Kohlenstoffatome entfernt) Stranges in der Kristallstruktur von **54f**.

5.1 Phosphonat-Anionen $(RP)_nCh_m^{2-}$ (Ch = O, S, Se)

Die Selenophosphonate $(RP)_nCh_m^{2-}$ sind zwischen den quasibinären neutralen Verbindungen $(RP)_nCh_m$ auf der einen und den (poly)Seleniden Se_m^{2-} auf der anderen Seite einzuordnen. Aus ersteren entstehen sie formal durch den nucleophilen Angriff von Selenid Se^{2-} oder Diselenid Se_2^{2-} , aus letzteren durch isolobalen Ersatz eines Selenatoms durch eine RP-Einheit.

Selenophosphonate mit einfachen Alkyl- und Arylsubstituenten wurden durch unsere Arbeitsgruppe¹ bereits untersucht. So führte die Umsetzung dieser einfachen Dichlorphosphane $RPCl_2$ mit Na_2Se und/oder Na_2Se_2 in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie der Reaktanden zu einer Reihe von Selenophosphonaten $(RP)_nCh_m^{2-}$. Unter diesen waren Triselenophosphonate $RPSe_3^{2-}$ (**41**), Tetraselenohypodiphosphonate $(RP)_2Se_4^{2-}$ (**46**), Pentaselenodiphosphonate $(RP)_2Se_5^{2-}$ (**47**) sowie Hexaselenodiphosphonate $(RP)_2Se_6^{2-}$ (**52**) mit einer Diselenidbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen. Alle Selenophosphonate wurden ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert. In allen Fällen handelt es sich bei den Verbindungen um Dianionen mit ein tetrakoordinierten Phosphor(v)atom. Eine Ausnahme hierzu bildet das *tert*-Butyl-substituierte Hexaselenotriphosphonat $(t-BuP)_2Se_6^{2-}$, in welchem zwei *t*-BuPSe₃⁻-Einheiten über ein dreifach koordiniertes Phosphor(III)atom verbrückt sind.

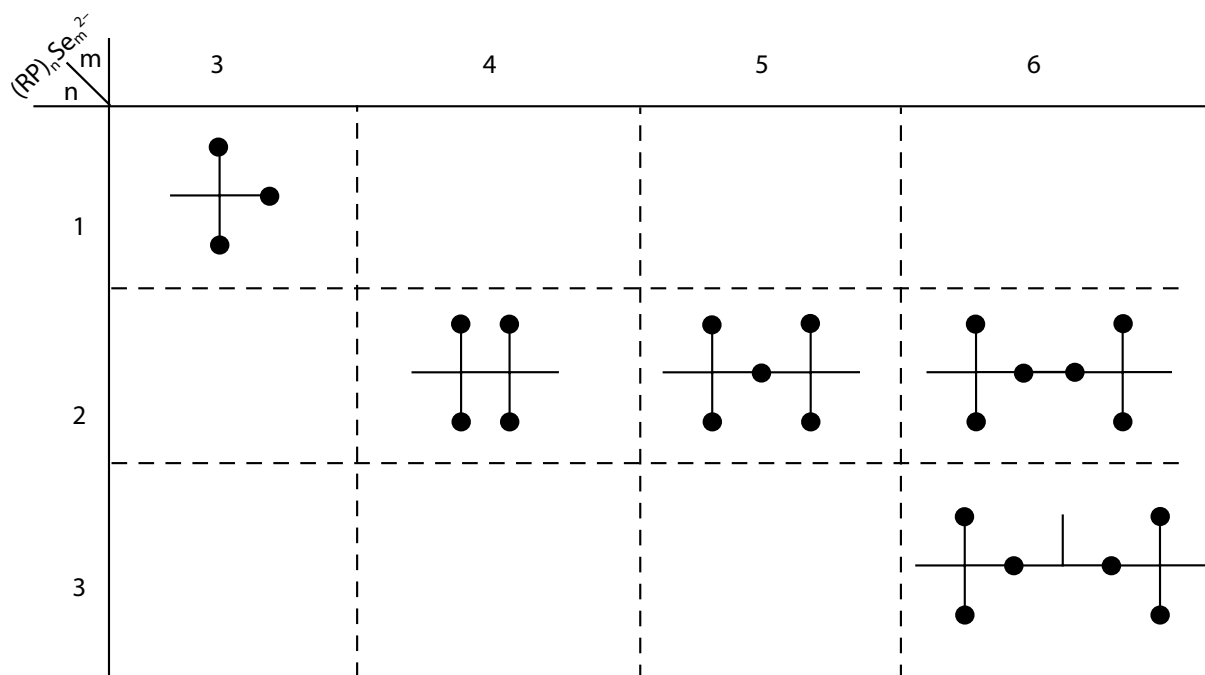


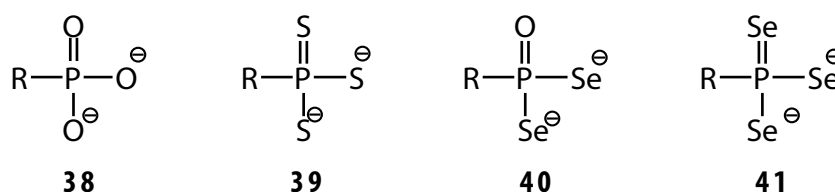
Abbildung 81: Struktur motive bekannter Selenophosphonate $(RP)_nSe_m^{2-(1)}$

Neben den Selenophosphonaten werden in diesem Kapitel auch analoge Schwefel- und Sauerstoffverbindungen beschrieben. Die Verbindungsnummer allgemein (nur **Zahl**) bezeichnen die Anionen des entsprechenden Strukturtyps; bei konkreten Verbindungen sind auch immer noch zusätzlich die zum Ladungsausgleich benötigten Natriumkationen in der Bezeichnung (**Zahl** + **Buchstabe**) mit enthalten.

5.2 Zielsetzung

Die Bildung von Selenophosphonaten $(\text{RP})_n\text{Ch}_m^{2-}$ durch Kondensationsreaktionen der ausgewählten Dichlorphosphane **1a-i** mit mehr als einem Äquivalent Natriumselenid, Natriumdiselenid oder beider Komponenten soll systematisch untersucht werden. Die Verbindungen sollen NMR-spektroskopisch identifiziert und aus den so gewonnenen Daten Rückschlüsse über den Einfluss des Substituenten auf die Produktverteilung bei den Kondensationsreaktion ermöglicht werden. Die Isolierung der Substanzen in Form ihrer Natriumsalze wird angestrebt um Strukturuntersuchungen durch Röntgenbeugung an Einkristallen zu ermöglichen. Durch das Vorliegen von diNatriumsalzen wird eine erhöhte Kristallisationsneigung der Selenophosphonate erwartet. Durch die strukturelle Untersuchung soll der Einfluss des Substituenten auf die Produktstruktur und vor allem auf die Koordinationschemie dieser Anionen beleuchtet werden. Das Koordinationsverhalten von Selenophosphonaten ist bislang nicht systematisch untersucht worden.

5.3 Trichalkogenophosphonate

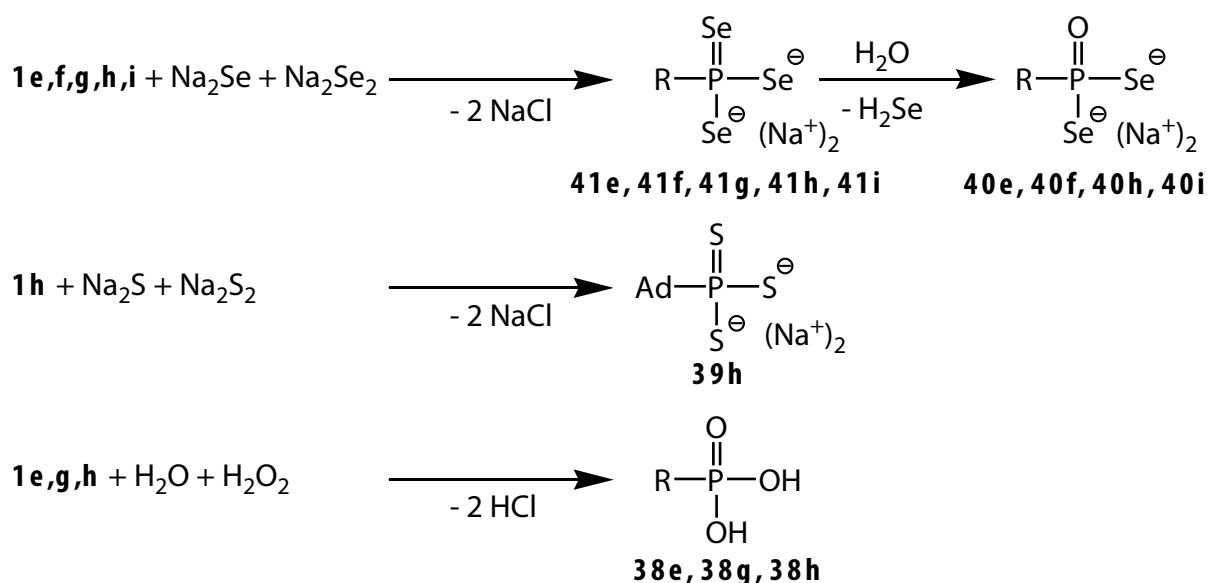


5.3.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt werden die Triselenophosphonate **41**, Diselenophosphonate **40**, die Trithiophosphonate **39** und einige Vertreter der Phosphonsäuren und Phosphonate **38** behandelt. Die freien Phosphonsäuren sind zwar *per se* Neutralverbindungen, ihre strukturelle Verwandtschaft zu den drei anderen Verbindungsklassen macht jedoch eine Abhandlung an dieser Stelle sinnvoll. Von den Triselenophosphonaten **41** sind die Vertreter mit R = *cyclo*-Hexyl als Lithiumsalz¹⁷⁹ und die Phenylverbindung als Platinkomplex¹⁸⁰ und als Natriumsalz¹⁸¹ strukturell charakterisiert, und die Derivate mit R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Ph, Mes und TMP NMR-spektroskopisch untersucht¹. Das Thiophosphonat **39h**¹⁷⁸ ist ebenfalls bereits bekannt, wenn auch nicht strukturell untersucht. Dasselbe trifft auf die in dieser Arbeit beobachteten Phosphonsäuren **38e**¹⁷⁶, **38g**¹⁷⁷ und das Natriumphosphonat **38h**¹⁷⁸ zu. Die Diselenophosphonate **40** sind hingegen bisher nicht bekannt, ebenso wenig eine tellurhaltige Verbindung dieses Strukturtyps.

5.3.2 Bildung

Die Natriumsalze der Triselenophosphonate **41e,f,g,h,i** bilden sich bei Umsetzung der entsprechenden Dichlorphosphane **1e,f,g,h,i** mit der äquimolaren Menge Natriumselenid und Natriumdiselenid mit einem Anteil von bis zu 90 % (**41h**). Das Thiophosphonat **39h** entsteht bei der analogen Reaktion von **1h** mit Natriumsulfid und Natriumdisulfid. Die Diselenophosphonate **40e,f,h,i** entstehen aus den hydrolyseempfindlichen Triselenophosphonaten **41** durch Spuren von Wasser. Die Darstellung der Phosphonsäuren **38e,g,h** erfolgt quantitativ aus den Dichlorphosphanen mit Wasser und kurzem Aufkochen nach Zugabe von Perhydrol. Die selenhaltigen Verbindungen **41** und **40** sind hydrolyseempfindlich, die Phosphonsäuren **38** sind luft- und wasserstabile Verbindungen.



5.3.3 NMR-Spektroskopie

Die Triselenophosphonate zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett, welches von einem Paar von ^{77}Se -Satelliten mit einem Intensitätsanteil von 19.4% begleitet wird. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{SeP}}$ bewegt sich in einem Bereich von ca. 500–650 Hz. Die Diselenophosphonate **40** zeigen wie die Triselenophosphonate **41** ebenfalls ein Paar von ^{77}Se -Satelliten, jedoch mit nur 13.8% Anteil an der Signalintensität. Ihr ^{31}P -NMR-Signal ist um ca. 50–75 ppm zu tieferem Feld verschoben als das Signal des entsprechenden Triselenophosphonates. In Abbildung 82 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum vom **41h** abgebildet.

Abbildung 82: NMR-Spektren von **41h** (ca. 0.4 m in THF): oben $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR, unten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.

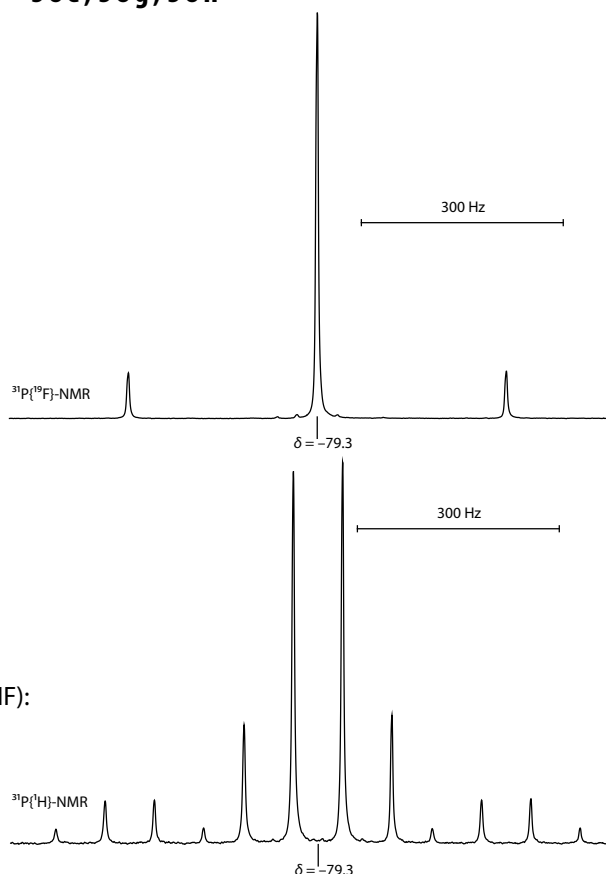


Tabelle 57: ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten der neuen Selenophosphonate **41** und **40** (J in Hz).

	41e	41f	41g	41h*	41i	40e	40f	40h**	40i
$\delta^{31}\text{P}$	27.4	-36.1	-76.4	-23.8	24.6	96.2	38.9	36.7	73.3
$\delta^{77}\text{Se}$	—	—	—	278.5	432.4	—	—	—	240.1
$^1J_{\text{PSe}}$	494.2	503.3	527.3	559.6	503.3	641.0	546.4	609.2	551.7

(*) $\delta^{19}\text{F} = -79.3$ (d), $^2J_{\text{PF}} = 73.1$ Hz; $\delta^{13}\text{C} = 117.7$ (dq), $^1J_{\text{FC}} = 323.8$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 60.6$ Hz;

***) $\delta^{19}\text{F} = -78.7$ (d), $^2J_{\text{PF}} = 80.1$ Hz)

5.3.4 Massenspektrometrie

Für das Trifluormethyltriselenophosphonat **41h** und das Triptycenytriselenophosphonat **41f** gelang es (FAB⁻)-Massenspektren aus der Matrix *p*-Nitrobenzylalkohol (NBA) zu erhalten. Ein Ausschnitt aus dem Spektrum von **41f** ist in Abbildung 83 zu sehen. Es werden nur einfach negativ geladene Anionen detektiert, daher lässt sich der Molekülpeak von TriptPSe_3^{2-} nicht direkt beobachten. Die Mononatriumverbindung $\text{TriptPSe}_3\text{Na}^-$ und das Radikalanion $[\text{TriptPSe}_3]^\ominus$ können aber nachgewiesen werden. Der »Fingerprinteffekt« des Selenisotopenmusters ist hier vor allem für die Mononatriumspezies sehr gut erkennbar, das Muster ist für die Isotopenverteilung bei Anwesenheit von drei Selenatomen charakteristisch.

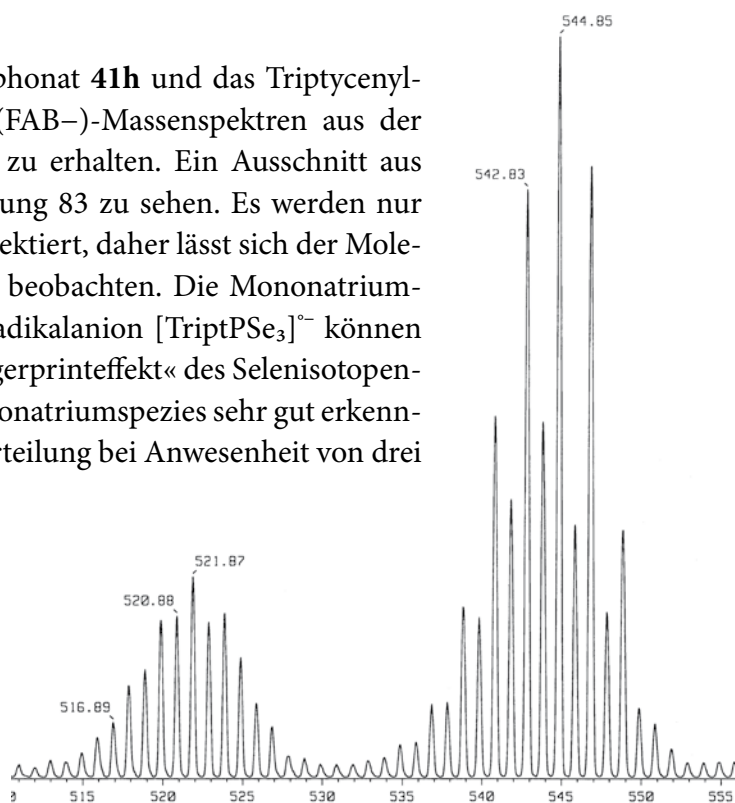
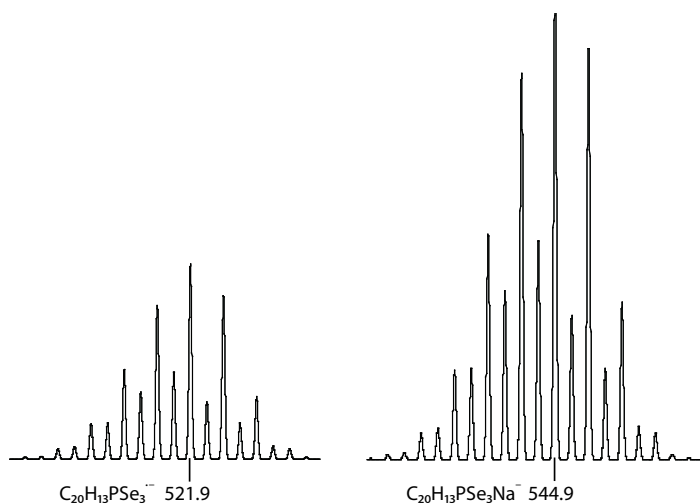


Abbildung 83: Ausschnitt aus dem FAB⁻-Massenspektrum von **41f**.



5.3.5 Molekül- und Kristallstrukturen

5.3.5.1 Natriumtrityltriselenophosphonat **41i**

Das Natriumsalz des Trityltriselenophosphonats **41i** kristallisiert aus der Reaktionslösung in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle. Die Struktur ist in der monoklin Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten **41i** in der Elementarzelle zu beschreiben. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 84A wiedergegeben. Die P–Se-Bindungsabstände sind hierbei fast identisch und liegen mit durchschnittlich 2.187 Å zwischen den für formale Einfach- und Doppelbindungen typischen Abständen. Der P–C-Bindungsabstand ist mit 1.981(3) Å verlängert; die Se–Na-

Abstände liegen bei 2.982(2)–3.041(2) Å. Die Winkel um das Phosphoratom sind fast ideal tetraedrisch. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 58 aufgeführt. Durch die Anwendung von Inversionssymmetrie ergibt sich die dimere Struktur von **41i**. Das erzeugende Inversionszentrum befindet sich genau in der Mitte der dimeren Einheit. Das Natriumion Na1 ist in das Gerüst der Struktur integriert, während Na2 peripher koordiniert ist. Na2 hat eine Koordinationszahl von 5, wobei kein regelmäßiger Polyeder gebildet wird. Das Phosphoratom P1 bildet zusammen mit den beiden Selenatome Se1 und Se2 einen zweizähligen Liganden mit einem mittleren Abstand von 3.00 Å, wobei die vier Atome P1, Se1, Se2 und Na2 sich nicht in einer Ebene befinden. Die anderen drei Koordinationsstellen werden von THF-Molekülen besetzt. In der seitlichen Projektion in Abbildung 84C ist das Selenatom Se3 als ein weiterer möglicher Ligand in der zweiten Koordinationssphäre zu erkennen, der Kontaktabstand beträgt 3.560(2) Å. Das Natriumatom Na1 weist ebenfalls eine Koordinationszahl von 5 auf, wobei man auch hier von keinem regelmäßigem Polyeder vorfindet. Zwei zweizählige Chelatbrücken, gebildet aus dem Phosphoratom P1 und den Selenatomen Se1 und Se3 und ihren symmetrieäquivalenten Positionen, bilden die Grundkoordination, wobei auch hier die Atome nicht eine Ebene teilen. Ein THF-Solvensmolekül sättigt die verbliebene Koordinationsstelle ab. In Abbildung 84B ist das gesamte Dimere in einer schrägen Ansicht dargestellt; hierbei wird deutlich, dass jedes Selenatom zwischen zwei Natriumatomen μ_2 -verbrückend wirkt, so dass ein gesamtes Triselenophosphat-anion eine $k6$ -Koordination erzeugt. Die Packung im Raum ist bestechend einfach. Wenn man die Dimere als secondary building units (SBU) ansieht, so ordnen sich diese in einer einfachen innenzentrierten Packung an, welche an den Wolfram-Typ erinnert. Es sind also alle Ecken und die Mitte der monoklinen Elementarzelle besetzt (in Abbildung 85 oben gut zu erkennen), wobei die Inversionszentren der Dimere genau auf diese Positionen festgelegt sind.

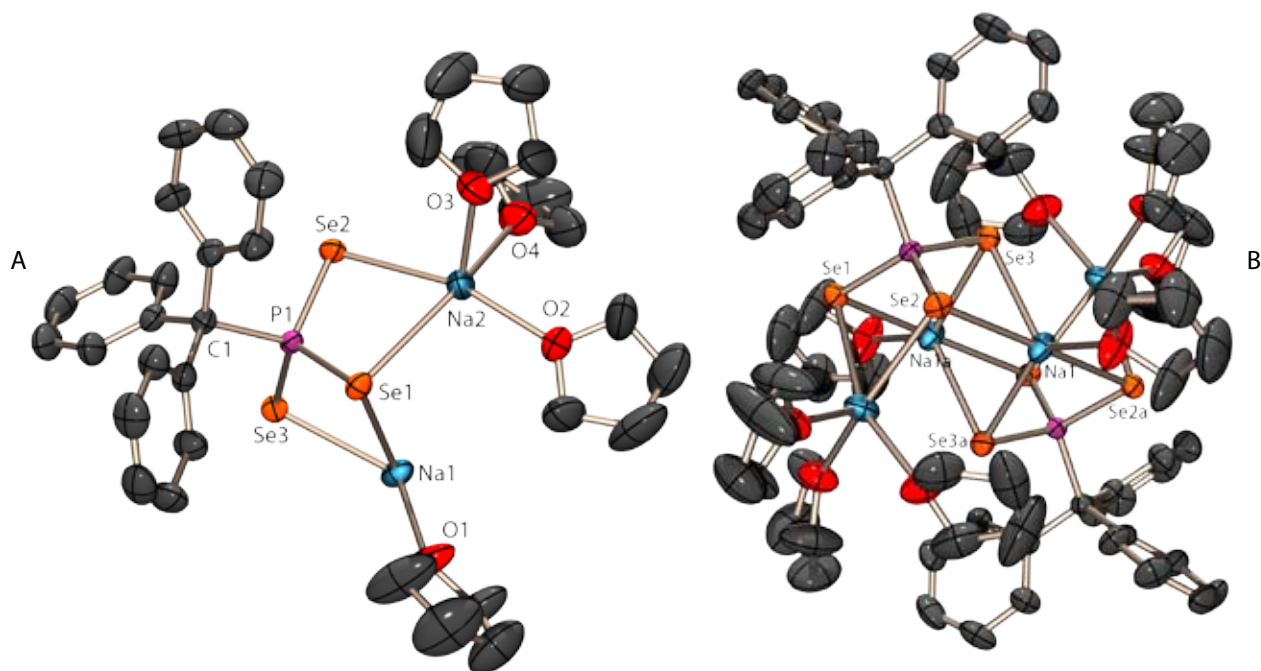
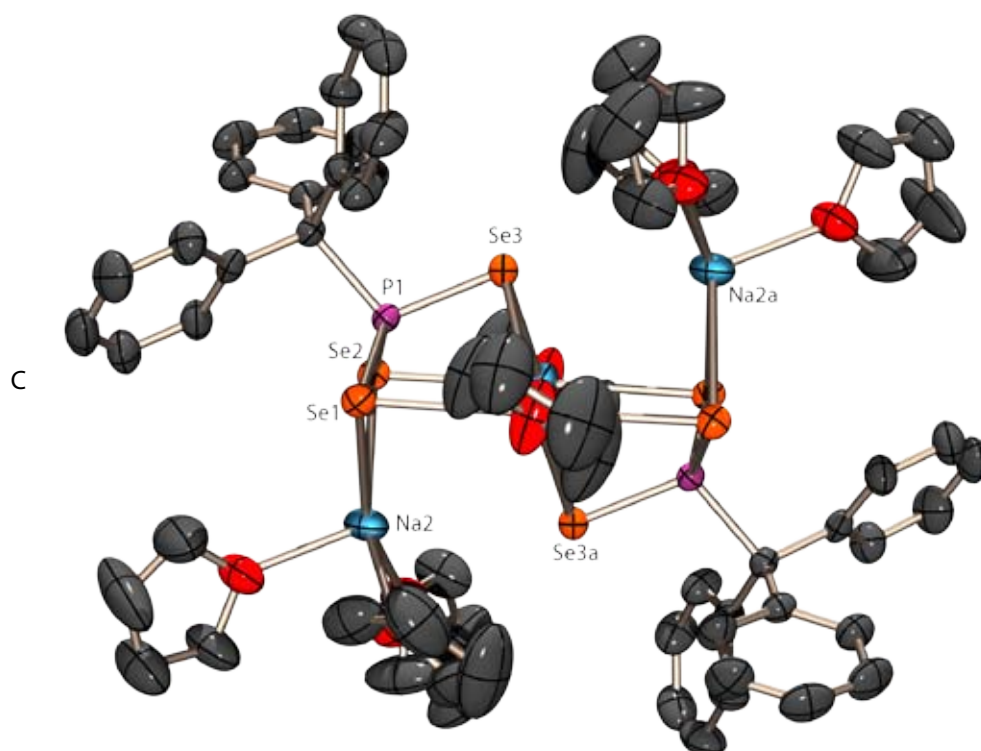
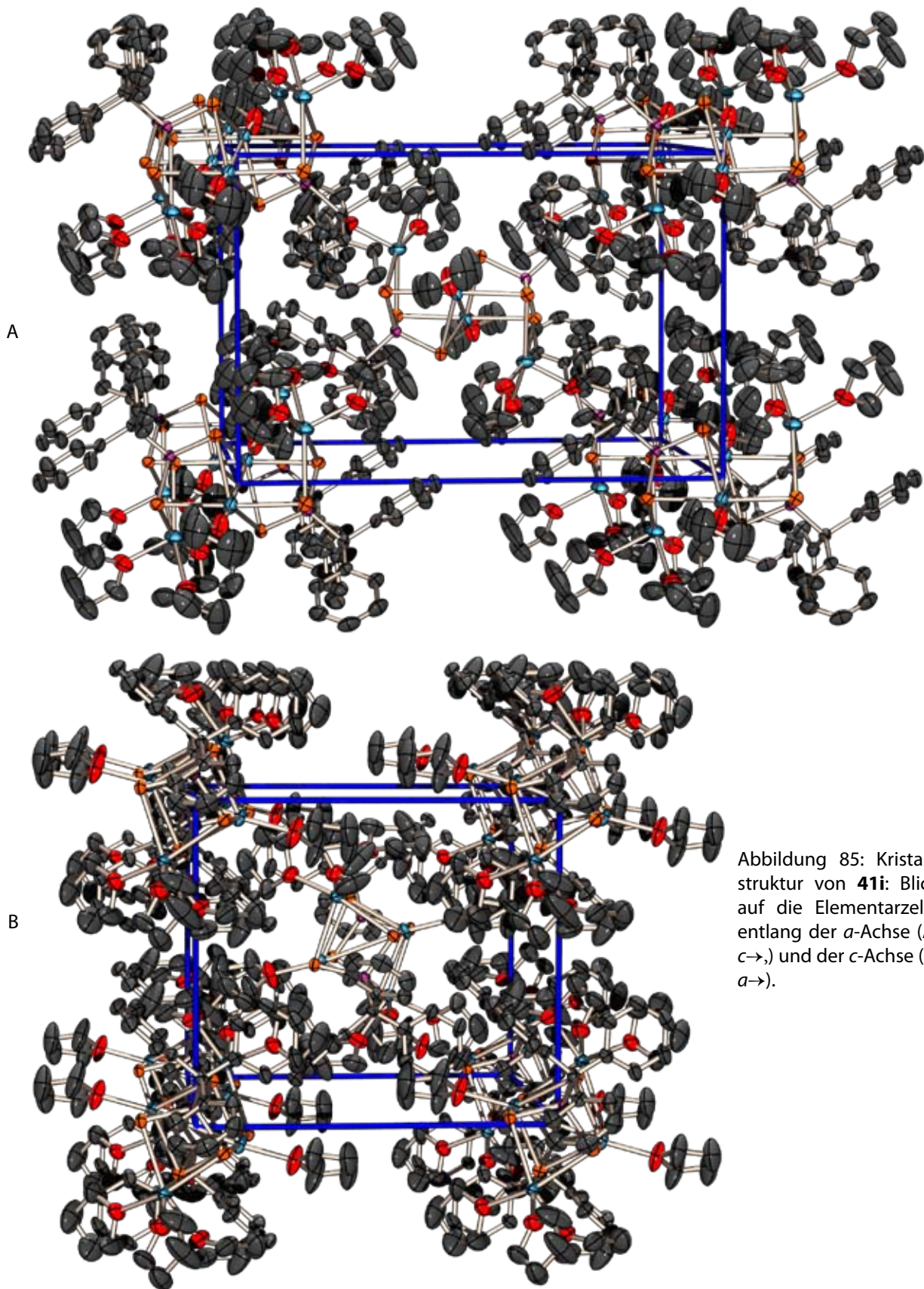


Abbildung 84: Molekülstruktur von **41i** im Kristall: asymmetrische Einheit (A); zwei Ansichten des Dimeren (B und C); thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 58: Ausgewählte Strukturparameter von **41i**

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P1	2.188(1)	P1–Se1–Na1	84.63(5)	Se1–Na1–Se3a	102.40(5)
Se2–P1	2.184(1)	P1–Se1–Na2	86.13(5)	Se3–Na1–O1	135.90(12)
Se3–P1	2.188(1)	Na1–Se1–Na2	89.20(5)	Se2a–Na1–Se3	102.74(5)
Se1–Na1	2.986(2)	P1–Se2–Na2	88.48(5)	Se3–Na1–Se3a	100.17(5)
Se1–Na2	3.041(2)	P1–Se2–Na1a	84.71(5)	Se2a–Na1–O1	92.14(9)
Se2–Na2	2.951(2)	Na1a–Se2–Na2	88.68(5)	Se3a–Na1–O1	123.88(11)
Se2–Na1a	2.982(2)	P1–Se3–Na1	84.49(5)	Se2a–Na1–Se3a	74.18(4)
Se3–Na1	2.991(2)	P1–Se3–Na1a	84.70(5)	Se1–Na2–Se2	73.38(4)
P1–C1	1.981(3)	Na1–Se3–Na1a	79.83(5)	Se1–Na2–O2	95.77(9)
Na1–O1	2.324(3)	Se1–P1–Se2	109.99(5)	Se1–Na2–O3	114.46(9)
Na2–O2	2.334(3)	Se1–P1–Se3	111.19(5)	Se1–Na2–O4	158.94(10)
Na2–O3	2.331(3)	Se1–P1–C1	108.99(10)	Se2–Na2–O2	162.80(10)
Na2–O4	2.418(3)	Se2–P1–Se3	110.62(5)	Se2–Na2–O3	97.83(9)
Se3–Na1a	2.980(2)	Se2–P1–C1	107.83(10)	Se2–Na2–O4	91.87(9)
Torsionswinkel [°]		Se3–P1–C1	108.12(10)	O2–Na2–O3	98.84(12)
Na2–Se1–P1–Se2	–15.55(5)	Se1–Na1–Se3	74.34(4)	O2–Na2–O4	94.65(11)
Na1–Se1–P1–Se3	20.78(5)	Se1–Na1–O1	92.59(9)	O3–Na2–O4	81.82(12)
Na1a–Se2–P1–Se3	–21.50(5)	Se1–Na1–Se2a	175.20(6)		



5.3.5.2 Triptycenytriselenophosphonat **41f**

Das Triptycenytriselenophosphonat **41f** wird als diNatriumsalz in Form kleiner gelber Kristalle aus der äquimolaren Umsetzung von **1f** mit Natriumselenid und Diselenid gewonnen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 86 dargestellt und beinhaltet ein vollständiges Molekül **41f** und zwei unvollständige Einheiten. Durch Anwendung einer Spiegelebene – welche durch die Atome P8, P9, Se2 und Se4 verläuft – wird die Einheit zu einem Tetrameren vervollständigt. In Abbildung 87 ist das komplette Tetramere dargestellt und eine tetraedrische Bauform der Einheit erkennbar, wobei die vier Triptycenylliganden die Eckpunkte markieren. Bedingt durch den komplexen Aufbau der Struktur gibt es viele unabhängige Strukturparameter, von welchen die relevanten in der Tabelle 59 aufgeführt sind. Die P–Se-Bindungsabstände bewegen sich mit 2.180(2)–2.197(2) Å im üblichen Rahmen, die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Se–Na-Abstand bewegt sich im Bereich von 2.796(5)–3.195(4) Å.

In der vereinfachten Darstellung in Abbildung 87 ist der genaue Aufbau des Aggregates erkennbar. Das Tetramere wird aus vier Triselenophosphonatmolekülen **41f** aufgebaut. Es befinden sich 6 Natriumatome innerhalb der Einheit und eines (Na5) außerhalb. Die Positionen von Na5, Na6 und Na7 unterliegen einer Fehlordnung. An jeder Position ist immer nur entweder Na6 oder Na7 + Na5, wobei Na7 das Sauerstoffatom O1 in seine Pentakoordination mit aufnimmt und das Natriumatom Na6 zum Stickstoffatom N4a eines Acetonitrilmoleküls koordiniert. Es gibt nun zwei alternative Ausrichtungen. Entweder ist links Na6 und rechts Na7 + Na5 oder umgedreht, die Spiegelsymmetrie bewirkt das beide Möglichkeiten zu 50 % realisiert werden und somit im Mittel die Überlagerung zu beobachten ist. Wie in Abbildung 86 zu sehen liegt das Natriumion Na5 außerhalb des Tetrameren, es ist verzerrt oktaedrisch von sechs stark fehlgeordneten Acetonitrilmolekülen koordiniert. Es kann sterisch beding nie gleichzeitig Na5 und Na6 auf derselben Seite der Einheit anwesend sein. Na5 ist immer auf derselben Seite wie das innenliegende und daher sterisch und koordinativ nicht behindernde Na7. Die Natriumatome innerhalb des Tetrameren sind fünffach koordiniert; die Koordinationsgeometrie folgt dabei keinem regulären Polyeder. Die Kontaktzahl der Triselenophosphateinheiten ist bei allen drei unabhängigen Einheiten gleich, alle drei Selenatome wirken μ_2 -verbrückend und somit ist die gesamte Einheit k_6 -koordinierend.

Die vier Einheiten von **41f** tragen acht negative Ladungen, in einem Tetrameren sind jedoch nur sechs Natriumatome positioniert und mit Na5 befindet sich nur ein weiteres Kation außerhalb, womit sieben positive Ladungen vorhanden sind. Die achte positive Ladung ist dementsprechend dem Sauerstoffatom O1 zuzuschreiben, welches wahrscheinlich als Oxoniumion vorliegt. Allerdings können im Inneren des Tetrameren die dazugehörigen Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden. Ein Oxoniumion ist die aus chemischer Sicht sinnvollste Lösung des Ladungsproblems. Die Packung der Elementarzelle ist in Abbildung 88 für alle drei Raumrichtungen aufgezeigt. In der Projektion entlang der *a*-Achse in Abbildung 88A ist die Lage der Tetrameren auf den *C*-Flächen erkennbar. Die Natriumatome Na5 sind auf den beiden äußeren *B*-Flächen und einer Fläche mit Position $b = \frac{1}{2}$ positioniert (88A, B und C), die Spiegelebenen in den Tetrameren liegen ebenfalls parallel zur *B*-Fläche. Die Projektion entlang der *c*-Achse und somit die Aufsicht auf die

C-Fläche (88C) zeigt die Verteilung der Tetrameren auf dieser Fläche. Durch die Inversionssymmetrie sind zwei bezüglich der Ausrichtung entlang der a -Achse gegenläufig orientierte Einheiten zu erkennen, welche mit den durch Translation entlang der a - und c -Achse erzeugten Einheiten auf Deckung liegen.

Abbildung 86: Molekülstruktur von **41f**: im Kristall: Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

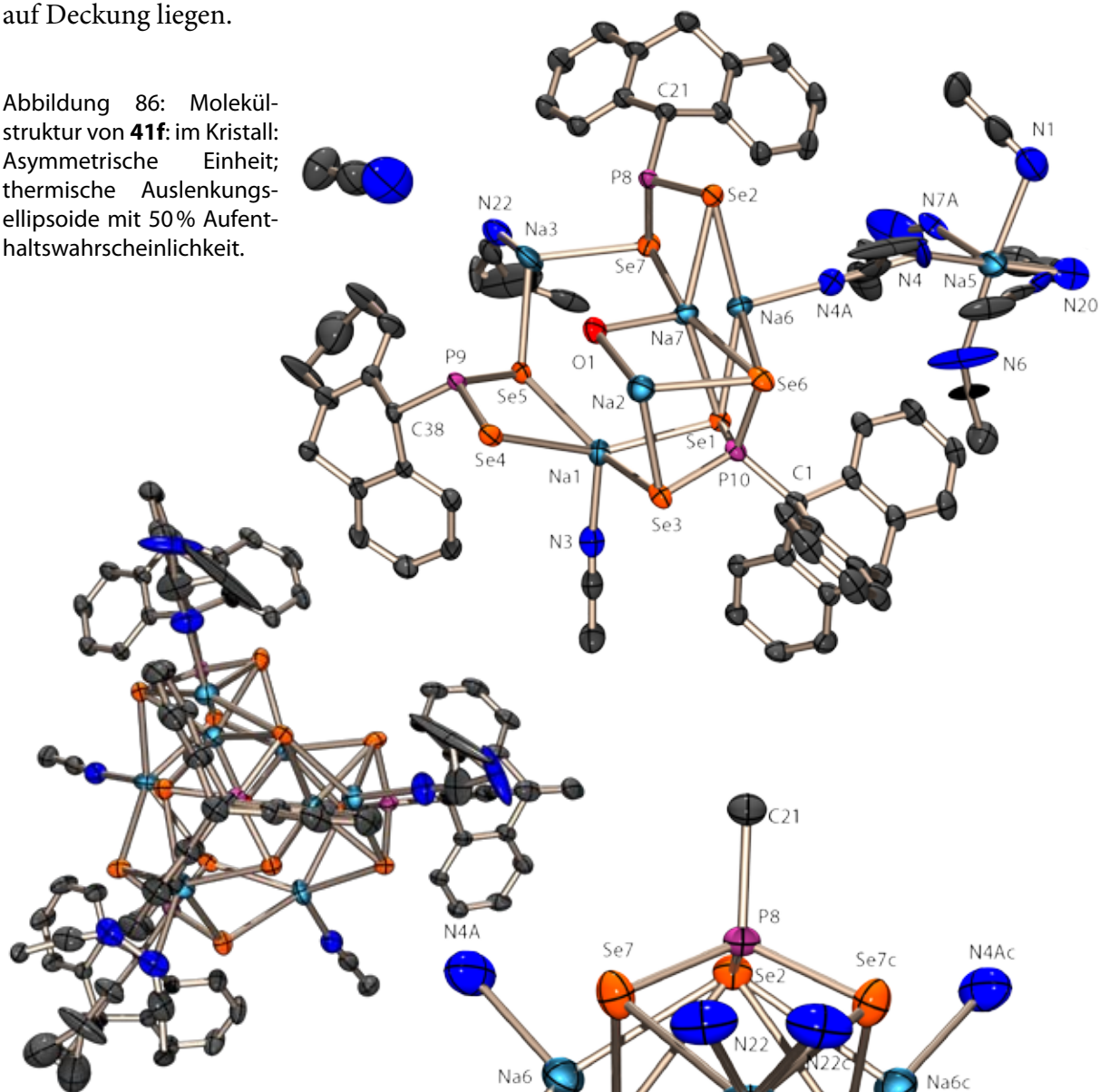


Abbildung 87: Kristallstruktur von **41f**: Tetramere Einheit in voller und vereinfachter Darstellung (alle C-Atome außer den P -gebundenen weggelassen).

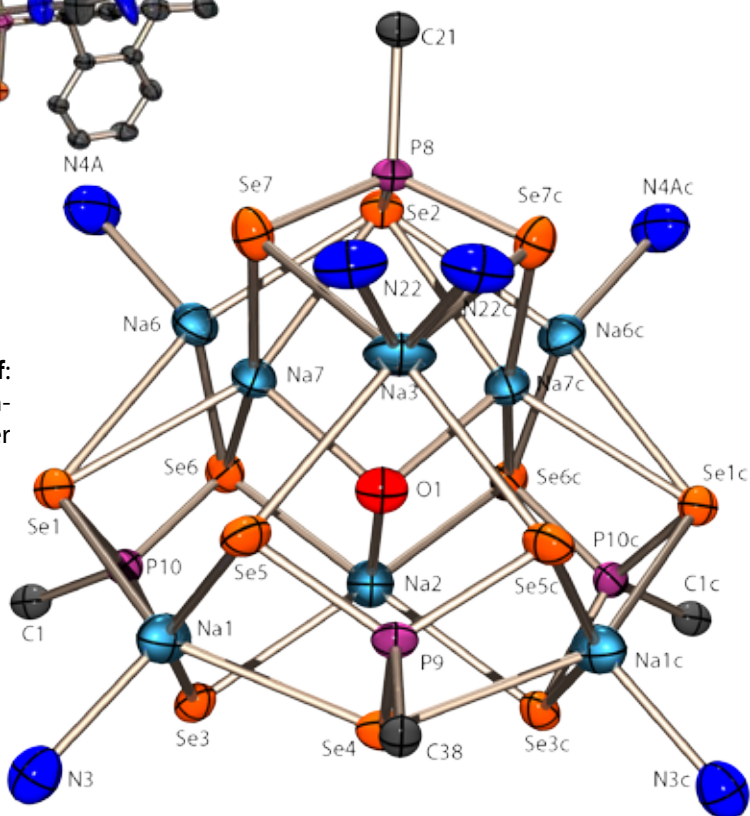
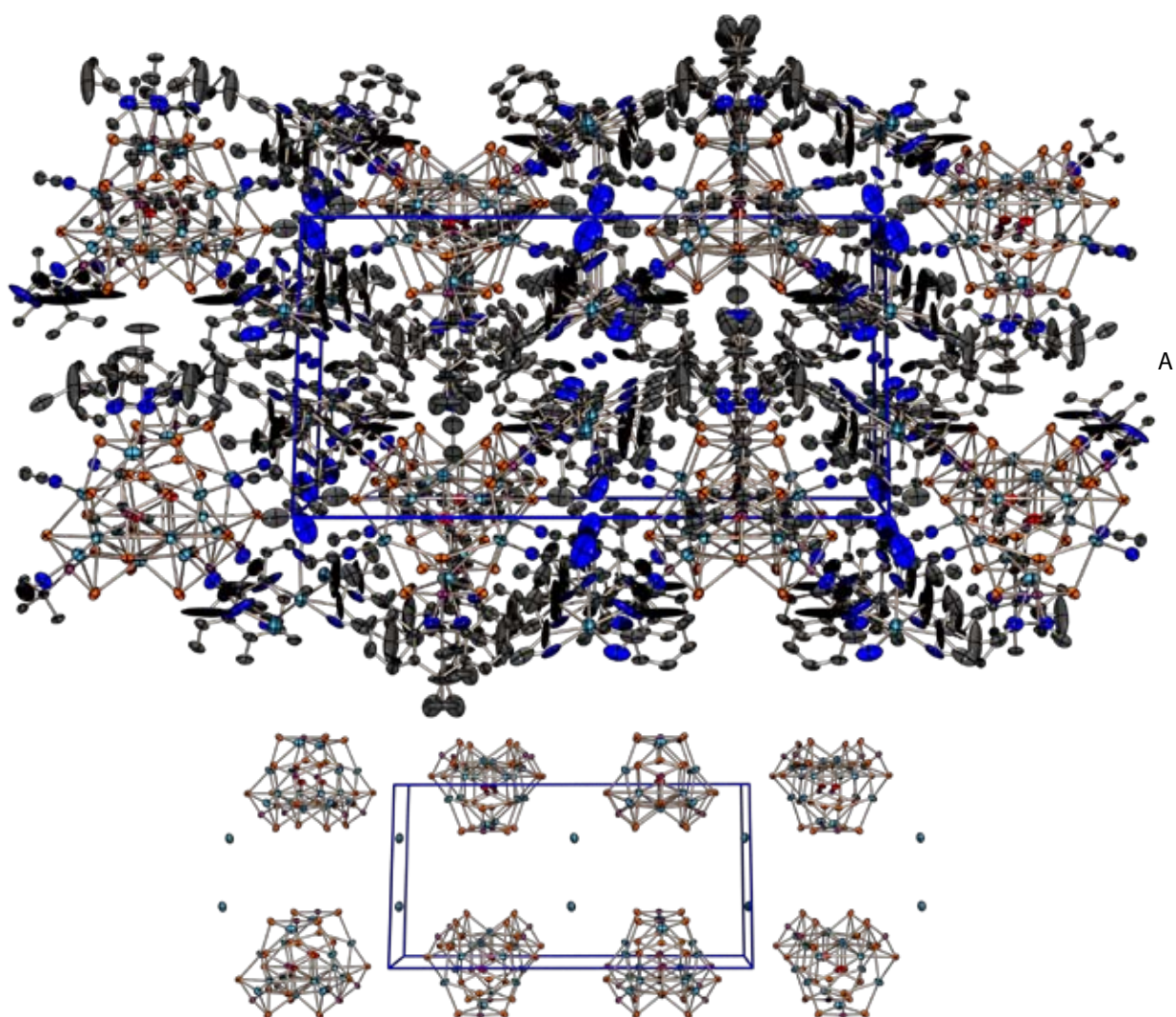


Tabelle 59: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **41f**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P10	2.197(2)	P10–Se1–Na1	87.45(7)	Se6–Na2–Se6c	87.04(9)
Se1–Na1	3.038(3)	P10–Se1–Na6	84.78(10)	Se3c–Na2–O1	102.44(11)
Se1–Na6	3.012(5)	P10–Se1–Na7	82.91(10)	Se6c–Na2–O1	100.50(14)
Se1–Na7	3.034(5)	Na1–Se1–Na6	109.13(11)	Se3c–Na2–Se6c	77.51(4)
Se2–P8	2.180(2)	Na1–Se1–Na7	83.71(11)	Se5–Na3–Se7	97.52(5)
Se2–Na6	2.990(5)	Na6–Se1–Na7	25.43(13)	Se5–Na3–N22	87.2(3)
Se2–Na7	3.045(5)	P8–Se2–Na6	92.26(9)	Na2–Se6–Na6	96.45(11)
Se2–Na6c	2.990(5)	P8–Se2–Na7	79.45(10)	Na2–Se6–Na7	70.72(11)
Se2–Na7c	3.045(5)	P8–Se2–Na6c	92.26(9)	Na6–Se6–Na7	25.89(13)
Se3–P10	2.189(2)	P8–Se2–Na7c	79.45(10)	P8–Se7–Na3	87.44(6)
Se3–Na1	3.004(3)	Na6–Se2–Na7	25.46(12)	P8–Se7–Na6	86.69(10)
Se3–Na2	2.895(2)	Na6–Se2–Na6c	112.88(14)	P8–Se7–Na7	85.16(11)
Se4–P9	2.184(2)	Na6–Se2–Na7c	91.31(13)	Na3–Se7–Na6	120.95(11)
Se4–Na1	3.091(3)	Na6c–Se2–Na7	91.31(13)	Na3–Se7–Na7	96.43(12)
Se4–Na1c	3.091(3)	Na7–Se2–Na7c	67.48(12)	Na6–Se7–Na7	24.52(13)
Se5–P9	2.194(1)	Na6c–Se2–Na7c	25.46(12)	Se2–P8–Se7	110.10(7)
Se5–Na1	3.101(3)	P10–Se3–Na1	88.46(7)	Se2–P8–C21	109.4(2)
Se5–Na3	2.962(3)	P10–Se3–Na2	82.41(7)	Se2–P8–Se7c	110.10(7)
Se6–P10	2.186(2)	Na1–Se3–Na2	91.27(8)	Se7–P8–C21	108.42(13)
Se6–Na2	2.915(2)	P9–Se4–Na1	91.47(6)	Se7–P8–Se7c	110.42(9)
Se6–Na6	2.842(5)	P9–Se4–Na1c	91.47(6)	Se7c–P8–C21	108.42(13)
Se6–Na7	3.037(4)	Na1–Se4–Na1c	129.06(8)	Se4–P9–Se5	107.72(6)
Se7–P8	2.192(1)	P9–Se5–Na1	91.02(8)	Se4–P9–C38	112.6(2)
Se7–Na3	2.973(3)	P9–Se5–Na3	84.67(7)	Se4–P9–Se5c	107.72(6)
Se7–Na6	3.195(4)	Na1–Se5–Na3	112.51(8)	Se5–P9–C38	107.89(12)
Se7–Na7	2.796(5)	P10–Se6–Na2	81.98(7)	Se5–P9–Se5c	113.11(10)
P8–C21	1.883(8)	P10–Se6–Na6	89.23(11)	Se5c–P9–C38	107.89(12)
P9–C38	1.904(7)	P10–Se6–Na7	83.00(10)	Se1–P10–Se3	109.90(7)
P10–C1	1.892(5)	Se1–Na1–Se4	144.94(10)	Se1–P10–Se6	110.05(8)
Na1–N3	2.401(7)	Se1–Na1–Se5	113.18(9)	Se1–P10–C1	109.86(17)
Na2–O1	2.485(7)	Se1–Na1–N3	105.04(17)	Se3–P10–Se6	112.49(7)
Na3–N22	2.525(13)	Se3–Na1–Se4	89.94(8)	Se3–P10–C1	107.4(2)
Na3–N22c	2.525(13)	Se3–Na1–Se5	152.23(10)	Se6–P10–C1	107.06(17)
Na5–N1	2.730(10)	Se3–Na1–N3	93.93(17)	Se1–Na1–Se3	72.90(6)
Na5–N4	2.04(2)	Se4–Na1–Se5	69.65(6)	Se5c–Na3–N22	108.3(3)
Na5–N6	2.68(2)	Se4–Na1–N3	106.47(17)	Se7c–Na3–N22	120.7(3)
Na5–N20	2.173(17)	Se5–Na1–N3	109.49(16)	Se1–Na6–Se2	157.82(18)
Na5–C220	2.214(18)	Se3–Na2–Se6	77.51(4)	Se1–Na6–Se6	75.63(12)
Na6–Na7	1.331(6)	Se3–Na2–O1	102.44(11)	Se1–Na6–Se7	97.82(13)

Na6-N4A	2.429(14)	Se3-Na2-Se3c	108.43(11)	Se1-Na6-Na7	78.2(3)
Na7-O1	2.403(6)	Se3-Na2-Se6c	154.28(11)	Se1-Na6-N4A	104.8(3)
Bindungswinkel [°]		Se6-Na2-O1	100.50(14)	Se2-Na7-Se7	75.55(12)
Se5-Na3-Se5c	76.38(9)	Se3c-Na2-Se6	154.28(11)	Se2-Na7-Na6	75.0(3)
Se5-Na3-Se7c	151.60(12)	N22-Na3-N22c	34.1(5)	Se2-Na7-O1	100.82(18)
Se5-Na3-N22c	108.3(3)	Se5c-Na3-Se7c	97.52(5)	Se6-Na7-Se7	163.44(18)
Se7-Na3-N22	99.0(3)	Se5c-Na3-N22c	87.2(3)	Se6-Na7-Na6	68.8(3)
Se5c-Na3-Se7	151.60(12)	Se7c-Na3-N22c	99.0(3)	Se6-Na7-O1	99.1(2)
Se7-Na3-Se7c	74.54(8)	Se2-Na6-Se6	102.88(14)	Se7-Na7-Na6	94.8(3)
Se7-Na3-N22c	120.7(3)	Se2-Na6-Se7	70.73(10)	Se7-Na7-O1	96.9(2)
Se7-Na6-Na7	60.7(3)	Se2-Na6-Na7	79.6(3)	Na6-Na7-O1	166.2(4)
Se7-Na6-N4A	110.0(4)	Se2-Na6-N4A	97.1(3)	Na2-O1-Na7	89.7(2)
Na7-Na6-N4A	170.7(5)	Se6-Na6-Se7	145.92(17)	Na2-O1-Na7c	89.7(2)
Se1-Na7-Se2	151.30(17)	Se6-Na6-Na7	85.3(3)	Na7-O1-Na7c	89.5(3)
Se1-Na7-Se6	72.53(11)	Se6-Na6-N4A	104.0(4)	Se1-Na7-O1	107.2(2)
Se1-Na7-Se7	106.68(14)	Se1-Na7-Na6	76.3(3)	Se2-Na7-Se6	97.18(13)



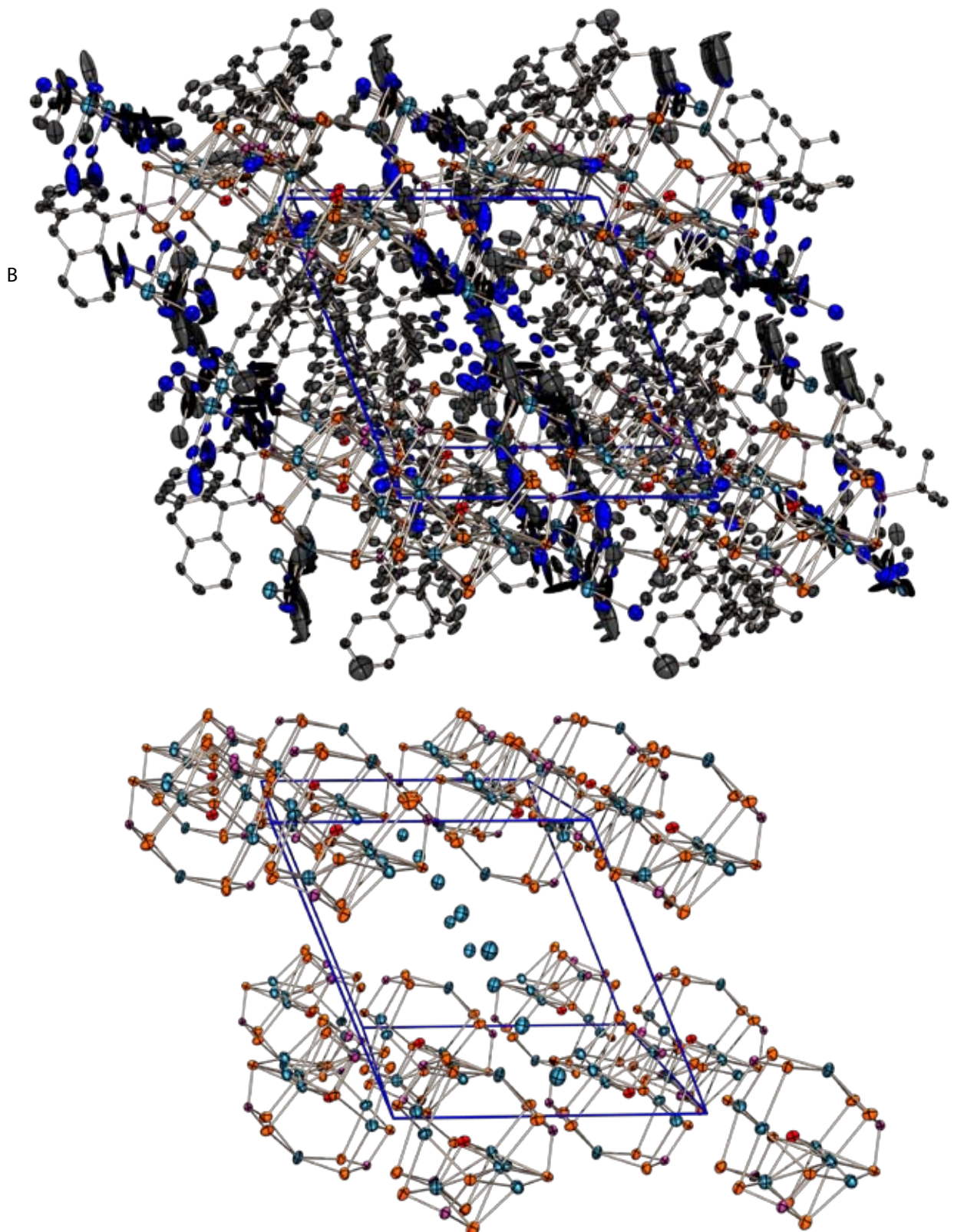
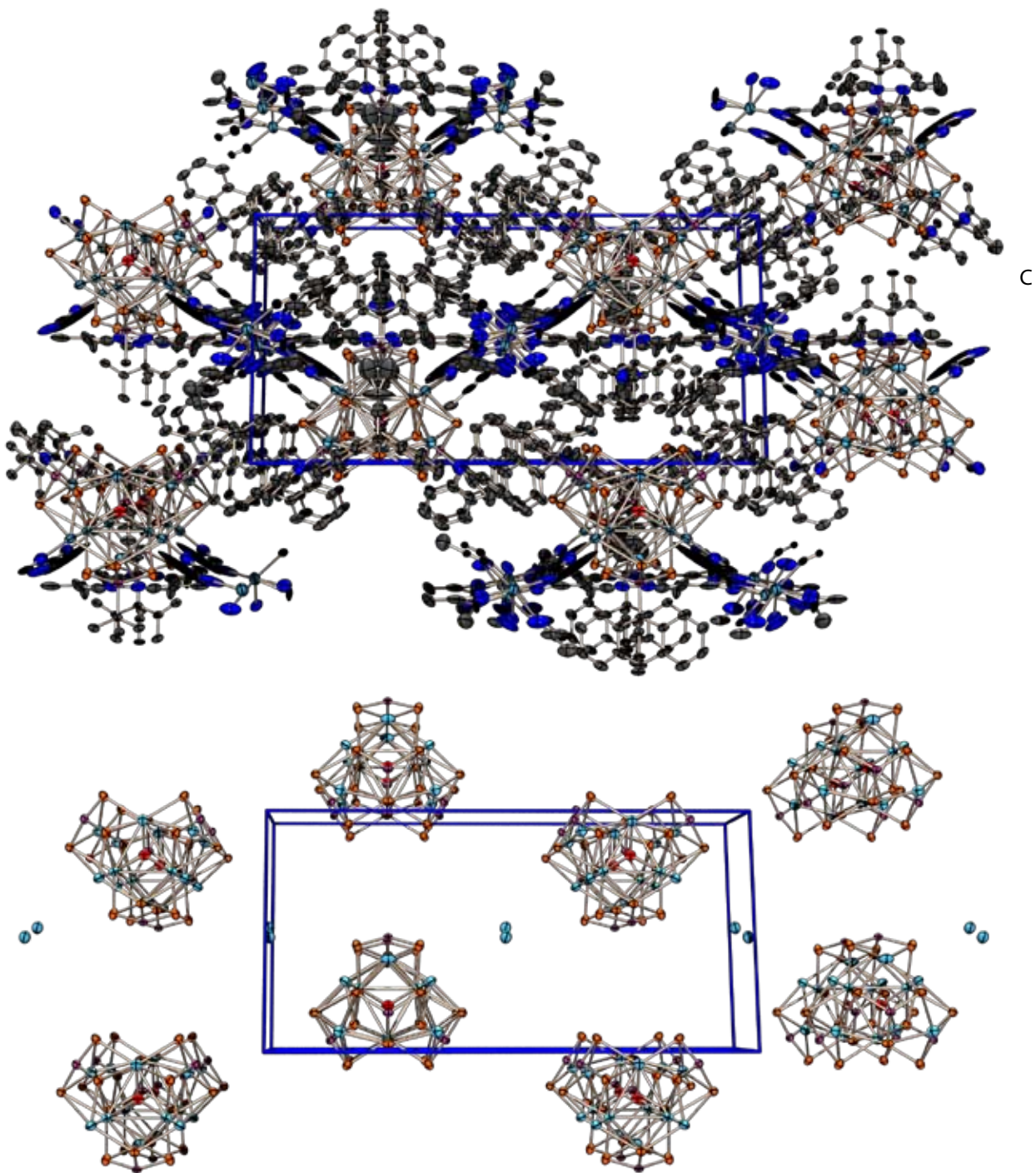


Abbildung 88: Kristallstruktur von **41f**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$, vorhergehende Seite), der b -Achse (B, $a \rightarrow$) und der c -Achse (C, $b \rightarrow$, gegenüberliegende Seite); darunter jeweils die vereinfachte Darstellung (alle C- und N-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen).



5.3.5.3 Natriumadamantyltriselenophosphat **41e**

Das Natriumadamantyltriselenophosphat **41e** kristallisiert in Form blassgelber, sehr luftempfindlicher Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 89 dargestellt und enthält ein vollständiges Molekül **41e**. Die P–Se-Bindungsabstände liegen mit 2.173(2)–2.206(2) Å zwischen denen

einer formalen P,Se-Einfach- und Doppelbindung, die Se–Na-Abstände liegen im Bereich von 2.891(2)–3.140(2) Å. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben. In Tabelle 60 sind alle relevanten Strukturparameter aufgelistet. Die Koordinationssphären der Natriumionen sind in der asymmetrischen Einheit nicht ausreichend abgedeckt, die gesamte Struktur wird erst durch Anwendung der Symmetrie sichtbar. Hierbei bildet sich eine zweidimensional unendliche Struktur aus, die gebildete Ebene verläuft auf einer *A*-Fläche. Die Aufsicht auf die Ebene erfolgt somit entlang der *a*-Achse, was in der Projektion der Elementarzelle entlang dieser Achse in Abbildung 91A vollständig und Abbildung 90C vereinfacht dargestellt ist. Hier lässt sich jetzt die gesamte Struktur erkennen, weshalb alle für Tabelle 60 relevanten Atome gekennzeichnet sind. Am auffälligsten ist die doch recht unterschiedliche Umgebung der beiden Natriumatome Na1 und Na2. Das Natriumion Na1 ist stark verzerrt oktaedrisch von den Atomen O1, O2, Se2, Se3, Se3b und Se1b umgeben, während Na2 mit O1c, O2c, Se1, Se2 und Se2c nur fünf Liganden um sich vereint. Man könnte Ebenenstruktur als zweidimensional verknüpfte Dimere aus zwei Selenophosphonateinheiten ansehen. Das Selenatom Se3 verbrückt dabei die beiden Natriumatome Na1, welche das Zentrum des Dimers darstellen. Die Triselenophosphonate sind dabei einmal nach oben und einmal nach unten, bezogen auf die *a*-Achse, orientiert. Die Selenatome Se1 und Se3 wirken im Verband μ_2 -verbrückend, während Se2 sogar μ_3 -verbrückt. Das Dimer bildet ein rechteckige Form, welche ebenfalls in Abbildung 90C erkennbar ist und durch das Natriumatom Na2 und dessen symmetrieäquivalente Positionen »begrenzt« wird. Diese Rechteckform ist an jeder Ecke durch ein Na2-Kation mit der Ecke der nächsten Einheit verknüpft, was zu einem Schachbrettmuster aus Dimeren und Lücken führt (Abbildung 91A). In diese Lücken ragen die THF-Moleküle herein. Die Seitenansicht der Ebene entlang der *b*-Achse zeigt ein recht kompakte Bauform in dieser Richtung (Abbildung 90A), während sich entlang der *c*-Achse eine Wellblechstruktur aufzeigt (Abbildung 90B). Die Packung der Ebenen im Raum ist einfach, sie verlaufen auf den beiden *A*-Flächen, wie sich aus der Projektion entlang der *b*-Achse in Abbildung 91B erkennen lässt. Die bereits angesprochene Wellblechstruktur zeigt sich sehr ästhetisch in Abbildung 91C, die beiden »Wellbleche« sind deckungsgleich entlang der *a*-Achse übereinander gestapelt. Die Struktur zeigt eindrucksvoll die Fähigkeit der Selenophosphonate komplexe verbrückte Strukturen aufzubauen.

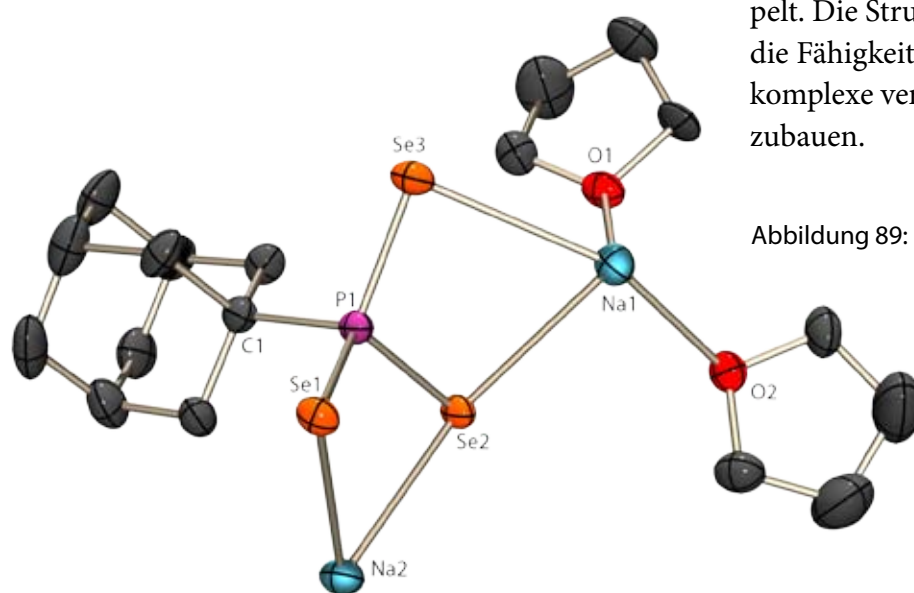


Abbildung 89: Molekülstruktur von **41e** im Kristall: Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

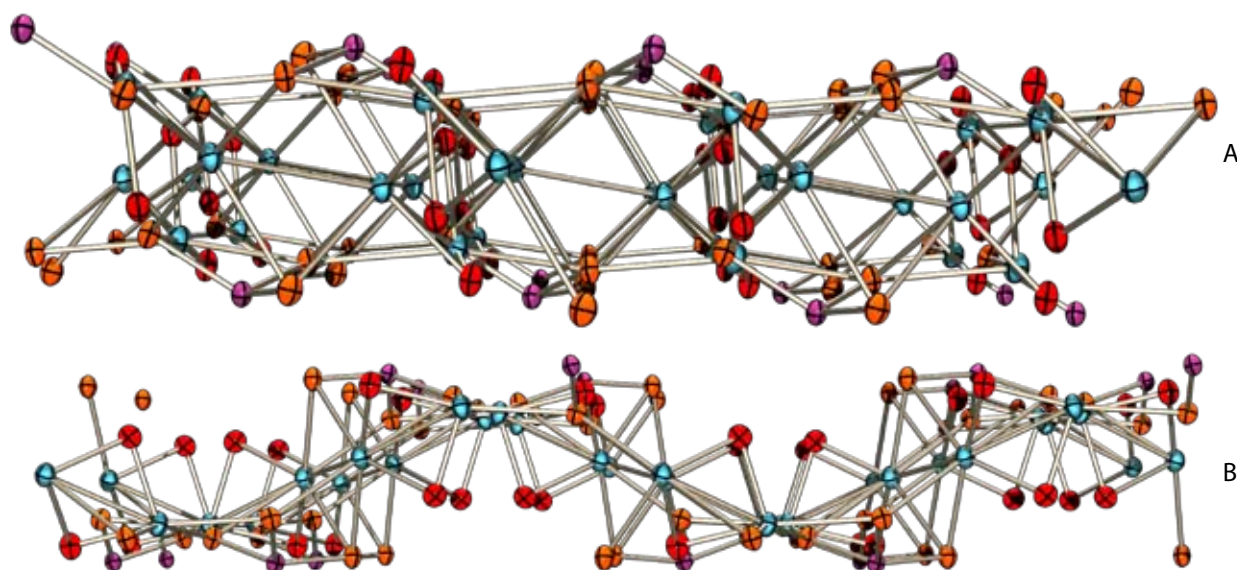
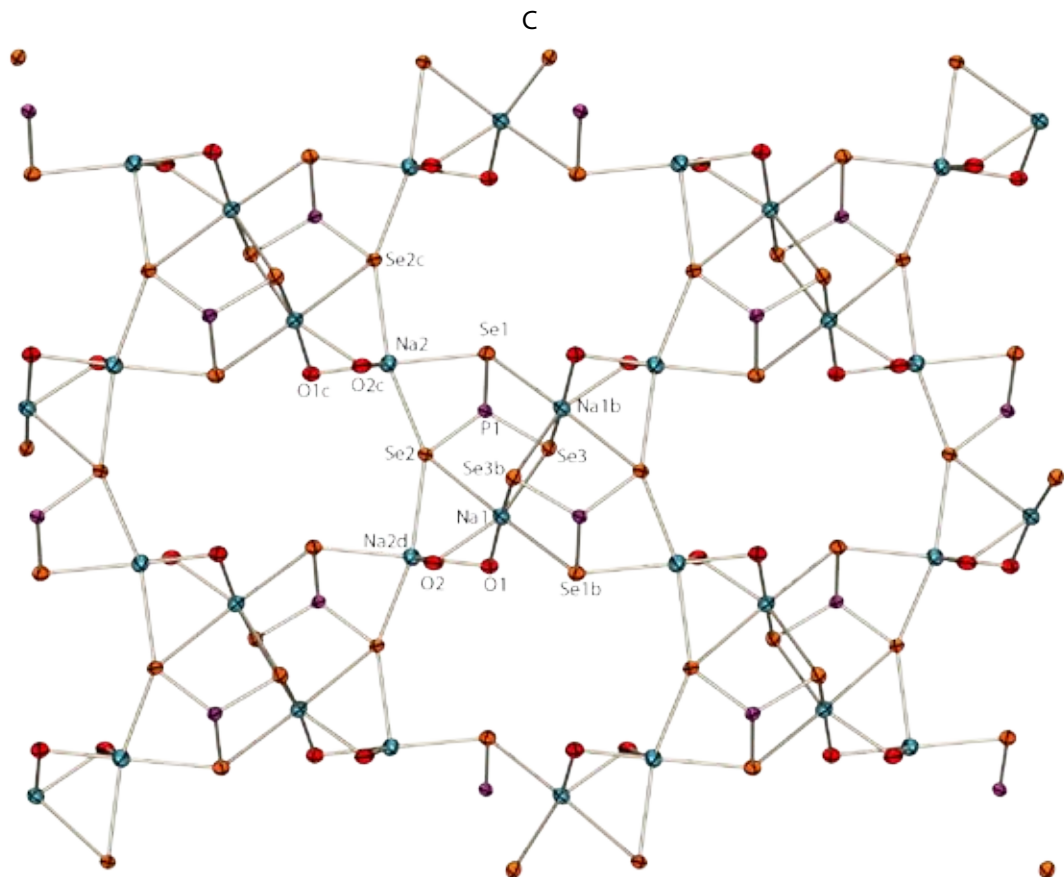


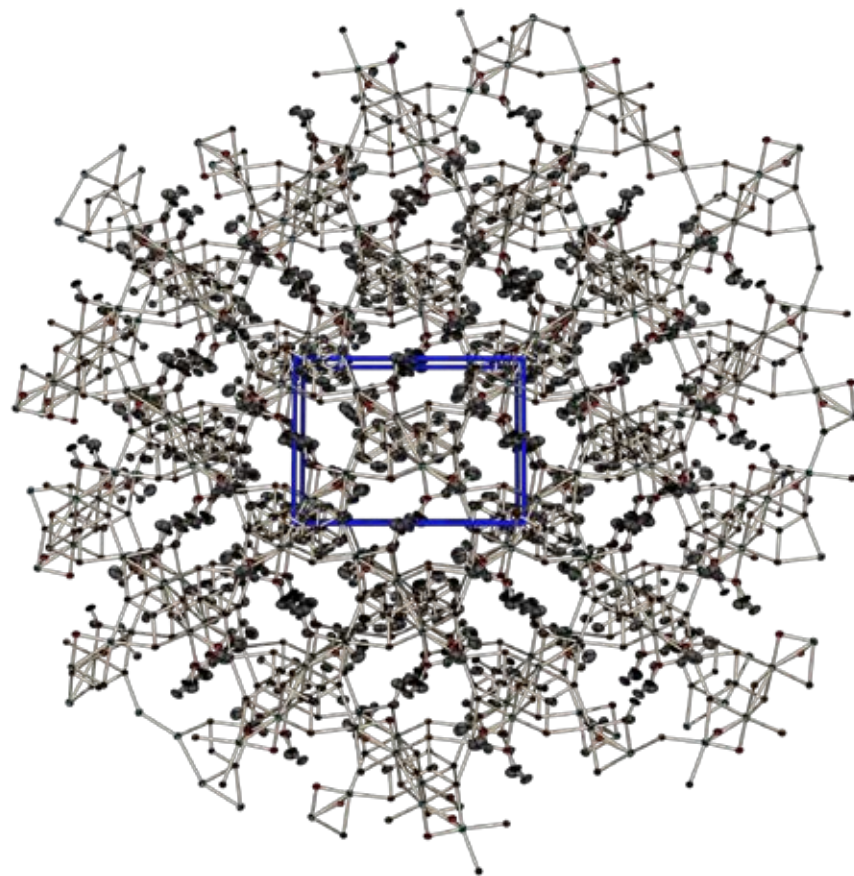
Abbildung 90: Kristallstruktur von **41e**: Eine Ebene in der vereinfachten Darstellung (alle Kohlenstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Blick entlang der *b*-Achse (A, *a*→), entlang der *c*-Achse (B, *a*→) und Blick auf die A-Fläche (nächste Seite, *c*→).

Tabelle 60: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **41e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P1	2.191(2)	P1–Se1–Na2	81.17(6)	Se2–Na1–Se3	73.26(6)
Se2–P1	2.206(2)	P1–Se1–Na1b	84.53(6)	Se2–Na1–O1	84.64(13)
Se3–P1	2.173(2)	Na1b–Se1–Na2	133.96(7)	Se2–Na1–O2	82.63(13)
Se2–Na1	3.140(2)	P1–Se2–Na1	81.38(6)	Se1b–Na1–Se2	177.22(9)
Se2–Na2	2.958(2)	P1–Se2–Na2	79.40(6)	Se2–Na1–Se3b	103.96(7)
Se2–Na2d	3.042(2)	P1–Se2–Na2d	131.86(6)	Se3–Na1–O1	89.24(14)
Se1–Na2	2.891(2)	Na1–Se2–Na2	130.98(7)	Se3–Na1–O2	154.40(16)
Se1–Na1b	2.997(2)	Na1–Se2–Na2d	63.33(6)	Se1b–Na1–Se3	105.97(7)
Se3–Na1	2.975(3)	Na2–Se2–Na2d	148.59(7)	Se3–Na1–Se3b	103.08(7)
Se3–Na1b	3.018(2)	P1–Se3–Na1	85.91(6)	Se1b–Na1–O1	98.05(13)
P1–C1	1.886(7)	P1–Se3–Na1b	84.30(6)	Se3b–Na1–O1	166.53(15)
Na1–O1	2.572(5)	Na1–Se3–Na1b	76.92(7)	Se1b–Na1–O2	98.51(14)
Na1–O2	2.476(5)	Se1–P1–Se2	109.62(7)	Se3b–Na1–O2	90.82(14)
Na2–O1c	2.366(5)	Se1–P1–Se3	111.20(7)	Se1b–Na1–Se3b	73.54(6)
Na2–O2c	2.329(6)	Se1–P1–C1	107.17(18)	Se1–Na2–Se2	75.78(6)
		Se2–P1–Se3	112.98(7)	Se1–Na2–Se2c	91.64(7)
		Se2–P1–C1	106.5(2)	Se1–Na2–O1c	169.30(17)
		Se3–P1–C1	109.1(2)	Se1–Na2–O2c	103.24(14)
		Se2–Na2–Se2c	161.43(10)	O1c–Na2–O2c	87.34(19)
		Se2–Na2–O1c	99.53(13)	O1–Na1–O2	79.88(17)
		Se2–Na2–O2c	108.69(15)	Na1–O2–Na2d	84.95(19)
		Se2c–Na2–O1c	90.45(13)	Na1–O1–Na2d	82.11(16)
		Se2c–Na2–O2c	87.24(13)		



A



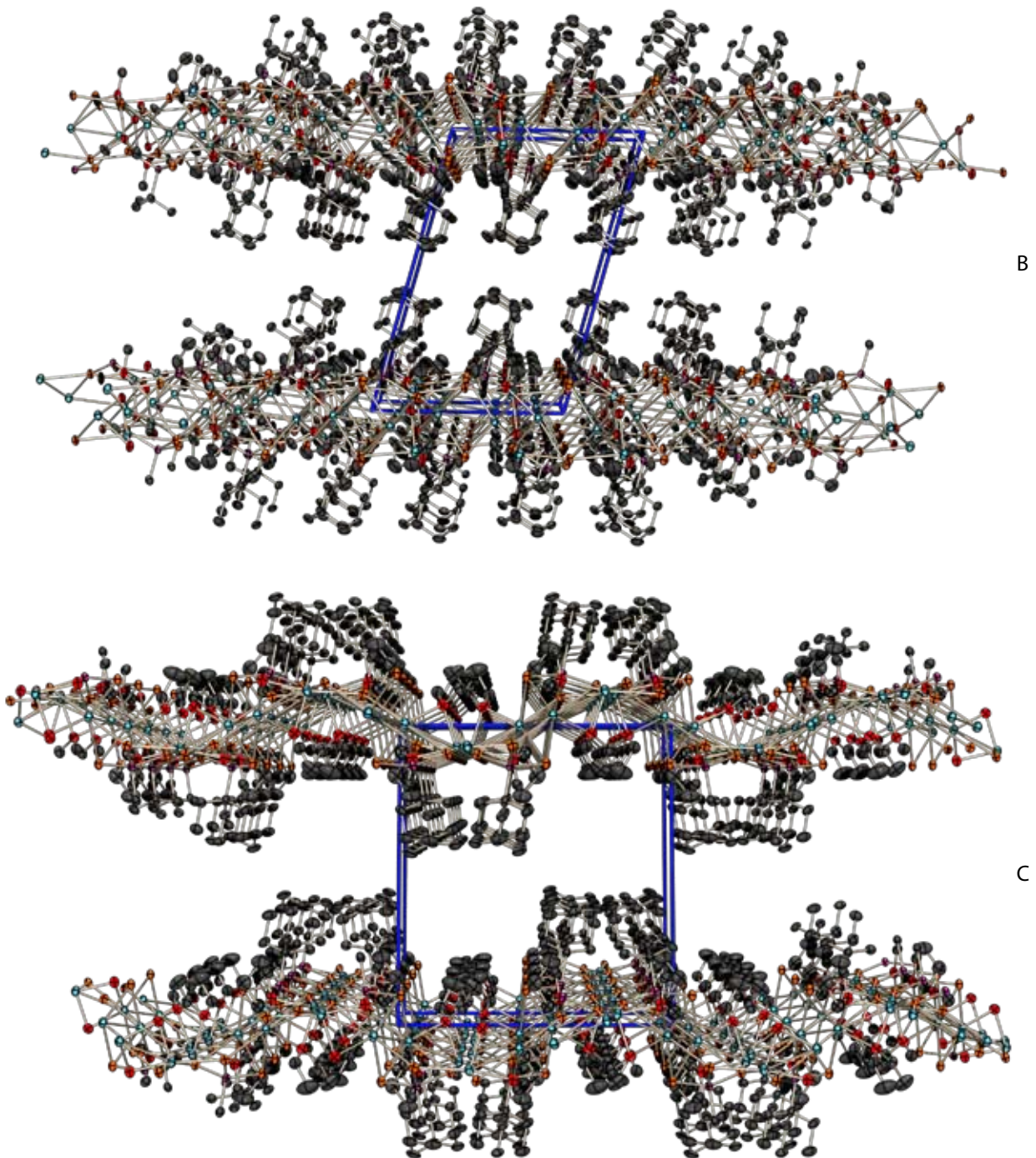


Abbildung 91. Kristallstruktur von **41e**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$), der b -Achse (B, $c \rightarrow$) und der c -Achse (C, $b \rightarrow$).

5.3.5.4 Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat **41h** · 2 THF

Die Trifluormethyltriselenophosphonat **41h** diNatriumsalz mit zwei Tetrahydrofuran-Solvensmolekülen kristallisiert aus der Reaktionslösung als farblose Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 92 wiedergegeben und stellt nur ein Fragment der gesamten Struktur dar. Der komplette Aufbau um die Natriumionen und die Koordination der Selenophosphonateinheiten wird in Abbildung 93 als Ausschnitt aus der gebildeten Ebene sichtbar. Das Phosphoratom im nun vollständigen Trifluormethyltriselenophosphonatanion ist verzerrt tetraedrisch umgeben; die beiden unabhängigen P–Se-Bindungsabstände betragen 2.151(2)/2.168(1) Å, die Se–Na-Abstände bewegen sich in einem schmalen Bereich von 3.021(1)–3.073(2) Å. Die einzelnen Bindungsabstände und Winkel sind in der folgenden Tabelle 61 wiedergegeben. Die F_3C -Gruppe steht gegen die Triselenophosphonateinheit auf Lücke.

Die Ebenenstruktur in der C -Fläche und zeigt zwei unterschiedliche Koordinationsarten der beiden Natriumkationen. Das Natriumatom Na1 ist verzerrt oktaedrisch von vier Selenatomen und zwei μ_2 -Sauerstoffatomen in *cis*-Konformation umgeben. Das zweite Natriumatom Na2 weist demgegenüber nur fünf Liganden auf, vier Selenatome und das terminale Sauerstoffatom O2. Die Koordination kann man als stark verzerrt pyramidal bezeichnen, wobei die Selenatome die Basis und O2 die Spitze bilden. Während Se1 μ_2 -verbrückend zu Na1 und Na1c bindet ist Se2 μ_3 -verbrückend zu Na2h, Na2 und Na1c, womit das gesamte Triselenophosphat $k8$ -verknüpft ist. Eine andere Sichtweise auf die Konnektivität in der Ebene ist es die zwei gegenüberliegenden Selenophosphonateinheiten als Dimer anzusehen, welches durch die Na1–Se1 und symmetriegenerierte Bindungen verbunden ist. Dieses Dimer wird durch sechs Na1-Atome und das Sauerstoffatom O1 mit seinen Nachbarn verbunden. Die Verbrückung der Natriumatome durch O1 erstreckt sich entlang der b -Achse (Abbildung 94A). Es ergibt sich in der Aufsicht auf die C -Ebene in Abbildung 95B ein gestrecktes Schachbrettmuster, da die Dimere nicht quadratisch sondern eher rechteckig sind. In den »Lücken«, befinden sich die THF-Moleküle der O1-Brücke (Abbildung 95A). Die gesamte durch die Struktur gebildete Ebene befindet sich in der C -Ebene der Raumstruktur und liegt genau in der Mitte der c -Achse ($c = \frac{1}{2}$) der Elementarzelle, was in Abbildung 94A gut erkennbar ist. In der Projektion der Elementarzelle entlang der b -Achse in Abbildung 94B zeigt sich auch die Verbrückung der dimeren Einheiten durch Na2 und der Aufbau der Dimere aus zwei gegenüberliegenden Trifluormethyltriselenophosphonateinheiten. Die gesamte Kristallstruktur ergibt sich aus der Übereinanderstapelung der Ebenen entlang der c -Achse.

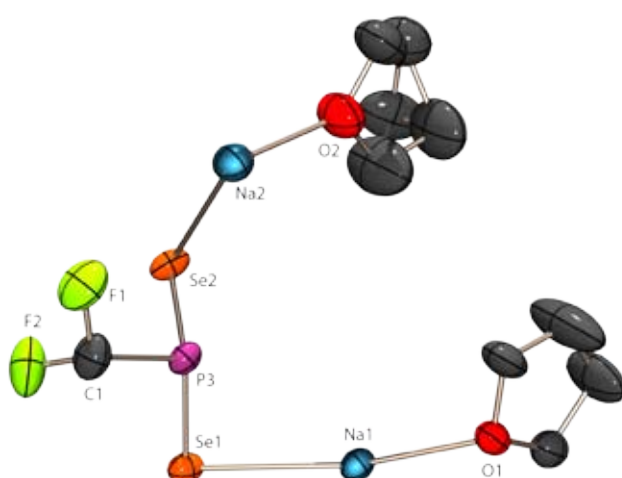


Abbildung 92: Molekülstruktur von **41h** · 2 THF: Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 92: Molekülstruktur von **41h** · 2 THF: Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

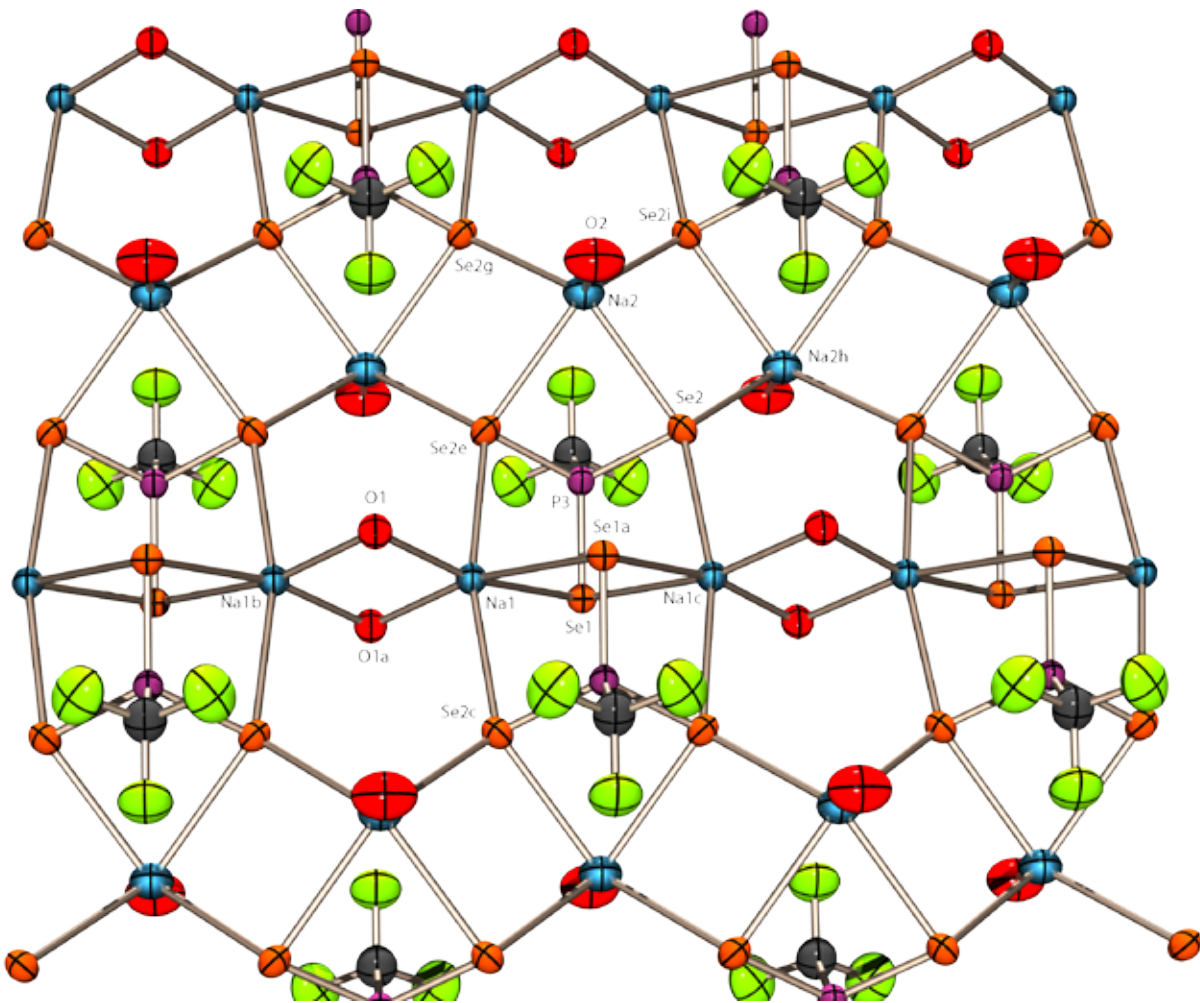


Abbildung 93: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **41h** · 2 THF entlang der *c*-Achse; (alle THF-Kohlenstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

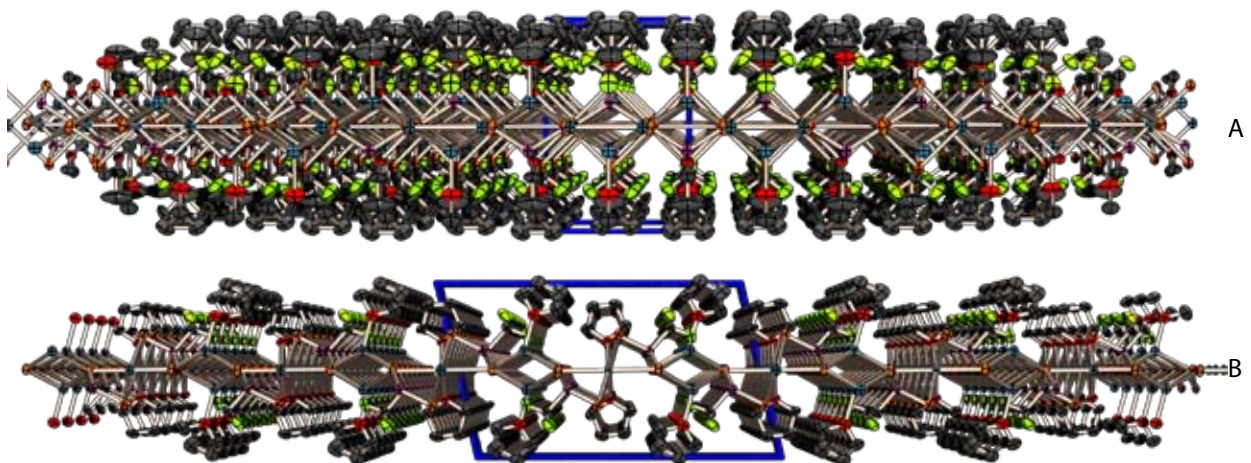


Abbildung 94: Kristallstruktur von **41h** · 2 THF: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *b*→) und entlang der *b*-Achse (B, *a*→).

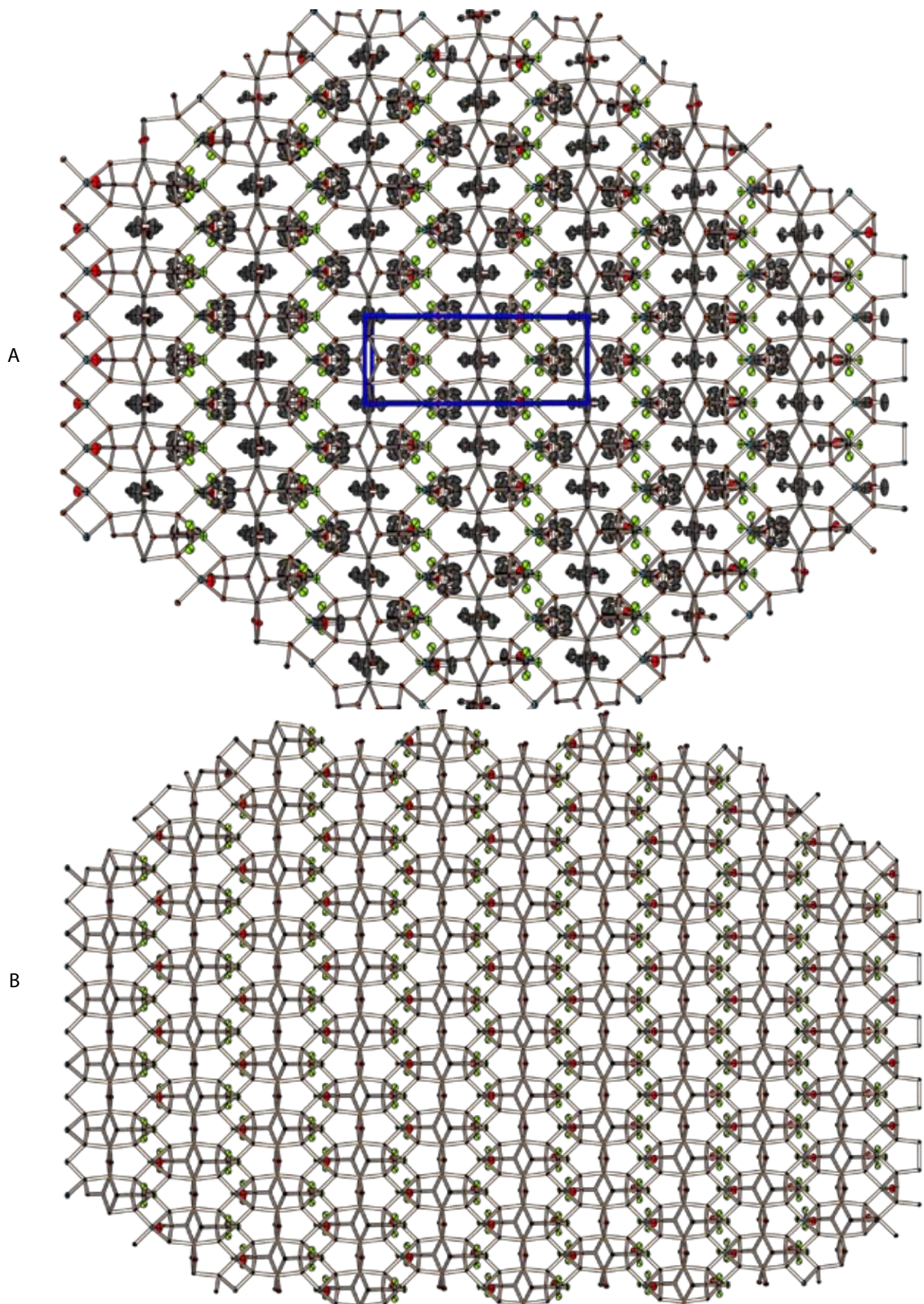


Abbildung 95: Kristallstruktur von **41h** · 2 THF: Projektion der C-Ebene entlang der c-Achse; A vollständig, B ohne die THF-Kohlenstoffatome $a \rightarrow$.

Tabelle 61: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **41h** · 2 THF.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
Se1–P3	2.151(2)	P3–Se1–Na1	82.64(3)	Se2e–Na1–O1	93.43(10)
Se1–Na1	3.073(2)	P3–Se1–Na1c	82.64(3)	Se1a–Na1–O1a	166.85(10)
Se1–Na1c	3.073(2)	Na1–Se1–Na1c	88.51(5)	Se1a–Na1–Se2c	73.43(3)
Se2–P3	2.168(1)	P3–Se2–Na2	83.16(5)	Se1a–Na1–Se2e	97.00(4)
Se2–Na2	3.069(2)	P3–Se2–Na1c	83.66(5)	Se2c–Na1–O1a	93.43(10)
Se2–Na1c	3.021(1)	P3–Se2–Na2h	120.44(6)	Se2e–Na1–O1a	96.03(10)
Se2–Na2h	3.069(2)	Na1c–Se2–Na2	139.59(6)	Se2c–Na1–Se2e	166.55(9)
P3–C1	1.896(8)	Na2–Se2–Na2h	96.27(6)	Se2–Na2–O2	101.81(15)
Na1–O1	2.480(4)	Na1c–Se2–Na2h	123.20(6)	Se2–Na2–Se2e	71.41(6)
Na1–O1a	2.480(4)	Se1–P3–Se2	115.03(4)	Se2–Na2–Se2g	133.58(8)
Na2–O2	2.263(6)	Se1–P3–C1	105.6(2)	Se2–Na2–Se2i	83.73(3)
F1–C1	1.349(9)	Se1–P3–Se2e	115.03(4)	Se2e–Na2–O2	101.81(15)
F2–C1	1.329(6)	Se2–P3–C1	104.19(13)	Se2g–Na2–O2	121.69(11)
		Se2–P3–Se2e	111.40(7)	Se2i–Na2–O2	121.69(11)
		Se2e–P3–C1	104.19(13)	Se2e–Na2–Se2g	83.73(3)
		Se1–Na1–O1	166.85(10)	Se2e–Na2–Se2i	133.58(8)
		Se1–Na1–Se1a	91.50(6)	Se2g–Na2–Se2i	86.34(7)
		Se1–Na1–O1a	90.51(8)	Na1–O1–Na1b	89.52(16)
		Se1–Na1–Se2c	97.00(4)	O1–Na1–O1a	90.48(13)
		Se1–Na1–Se2e	73.43(3)	Se2c–Na1–O1	96.03(10)
		Se1a–Na1–O1	90.51(8)		

5.3.5.5 Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat **41h** · 4 THF

Dies ist die zweite Modifikation des Natriumtrifluormethyltriselenophosphonats **41h** mit THF im Kristall. Die farblosen Kristalle wurden aus einer THF-Lösung bei -78°C gewonnen. In dieser Struktur sind vier THF-Moleküle pro Einheit **41h** vorhanden. Die Auswirkungen auf die Kristallstruktur sind erheblich, das Kristallsystem reduziert sich auf Triklin und die Raumgruppe auf $P-1$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 96 wiedergegeben und zeigt ein volles Molekül **41h** mit zwei Natriumatomen und vier THF-Molekülen, welche zum Teil fehlgeordnet sind. Das Phosphoratom ist wiederum verzerrt tetraedrisch koordiniert, die drei P–Se-Abstände sind nahezu identisch und im Durchschnitt 2.158 Å lang. Die Se–Na-Abstände liegen zwischen 2.938 Å und $3.100(5)\text{ Å}$. Der F_3C -Substituent steht zur Triselenophosphonateinheit auf Lücke.

Diese asymmetrische Einheit das einzelne Glied eines entlang der a -Achse verlaufenden Stranges, von dem ein vereinfachter Ausschnitt in Abbildung 97 herausgezeichnet wurde. In diesem lässt sich der Aufbau des Stranges und die vollständige Koordination aller beteiligten Atome erkennen. Die Anordnung zeigt deutliche Parallelen zur Struktur von **41h** · 2 THF, die dort beschriebenen dimeren Einheiten sind nahezu baugleich wieder vorhanden. Die Triselenophosphonateinheiten stehen einander gegenüber und sind durch das Natriumatom Na1 und das Selenatom Se1 verbrückt. Die Dimeren sind entlang der a -Achse (Abbildung 98) durch das Sauerstoffatom

O1 analog zu **41h** · 2 THF verknüpft (dort entlang der *b*-Achse). Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen – zweidimensionale Ebenen in **41h** · 2 THF und eindimensionale Stränge in **41h** · 4 THF – wird durch die unterschiedliche Umgebung von Na₂ verursacht. Da die Koordinationssphäre von Na₂ in der vorliegenden Struktur von den beiden zusätzlichen THF-Molekülen abgeschlossen wird ist eine weitere Vernetzung nicht möglich und es kann sich keine Ebene ausbilden. Für Na₁ ergibt sich wiederum eine Koordinationszahl von sechs mit einer verzerrt oktaedrischen Anordnung und für Na₂ eine Koordinationszahl von fünf ohne regelmäßige Anordnung. In dieser Struktur sind alle drei Selenatome μ_2 -verbrückend, wobei Se1 zweimal Na₁ verbrückt und Se2 jeweils Na₁ mit Na₂ verbindet, womit sich für eine Triselenophosphonateinheit eine Kontaktzahl von $k = 6$ ergibt. Die Kristallstruktur leitet sich aus der Anordnung der Stränge in der Elementarzelle ab. Sie verlaufen entlang der *a*-Achse auf Höhe der halben *b*-Achse wie in der Projektion entlang der *a*-Achse in Abbildung 99 gut zu sehen ist. Entlang der anderen beiden Raumrichtungen werden die Stränge einfach übereinander gestapelt. Die Struktur ist vor allem durch die strukturelle Veränderung verursacht durch die beiden zusätzlichen THF-Moleküle interessant.

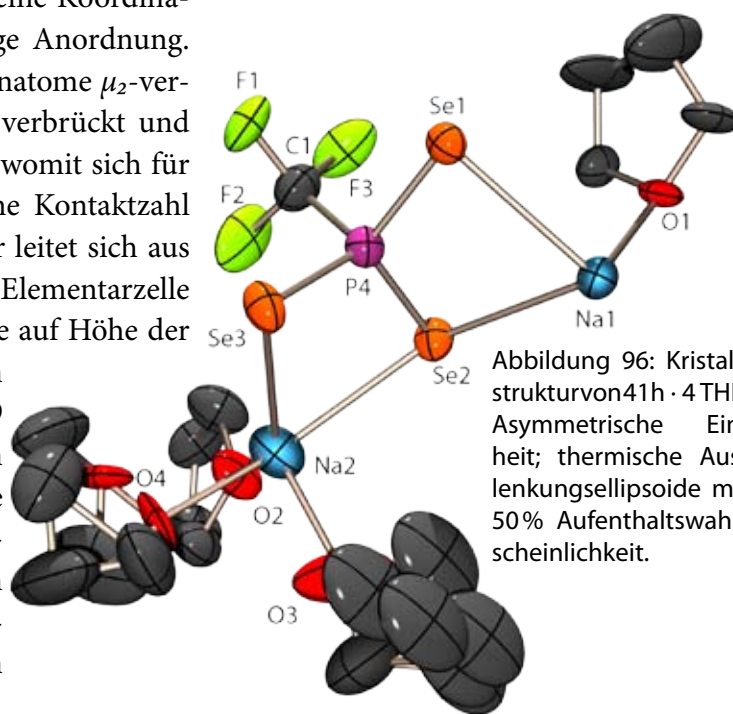


Abbildung 96: Kristallstruktur von **41h** · 4 THF: Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

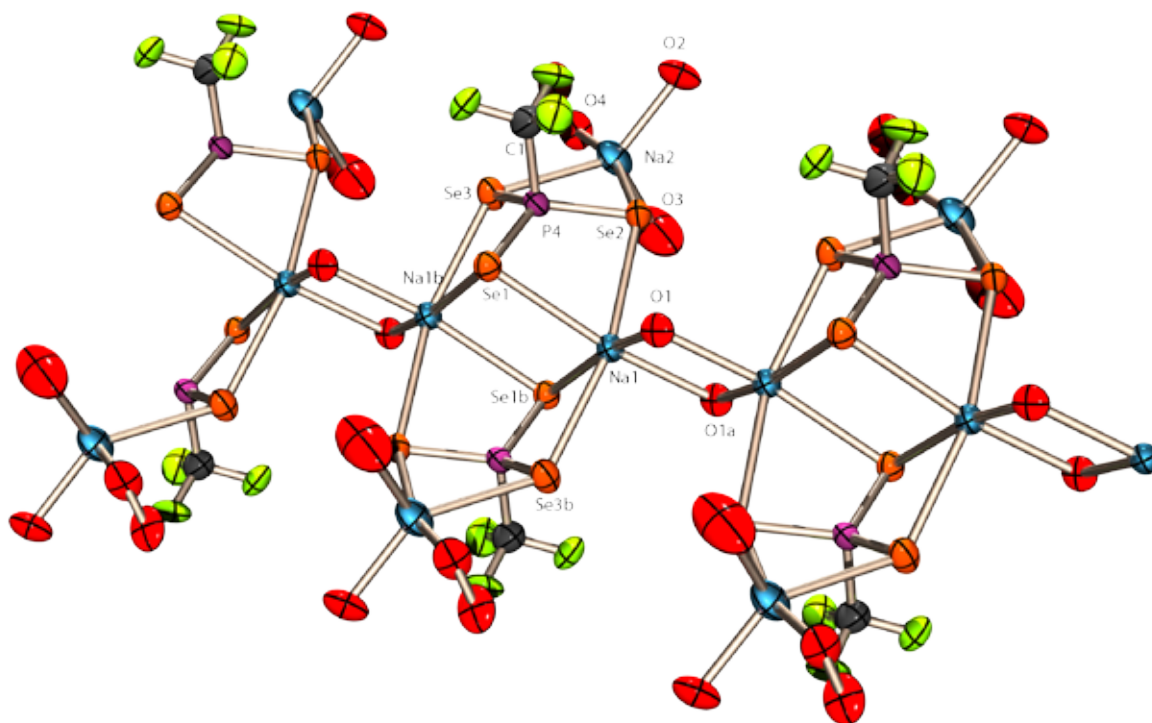


Abbildung 97: Kristallstruktur von **41h** · 4 THF: Vereinfachter Ausschnitt aus einem Strang; (alle THF-Kohlenstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Abbildung 98: Projektion eines Stranges in der Kristallstruktur von $41h \cdot 4$ THF entlang der a -Achse ($c \rightarrow$).

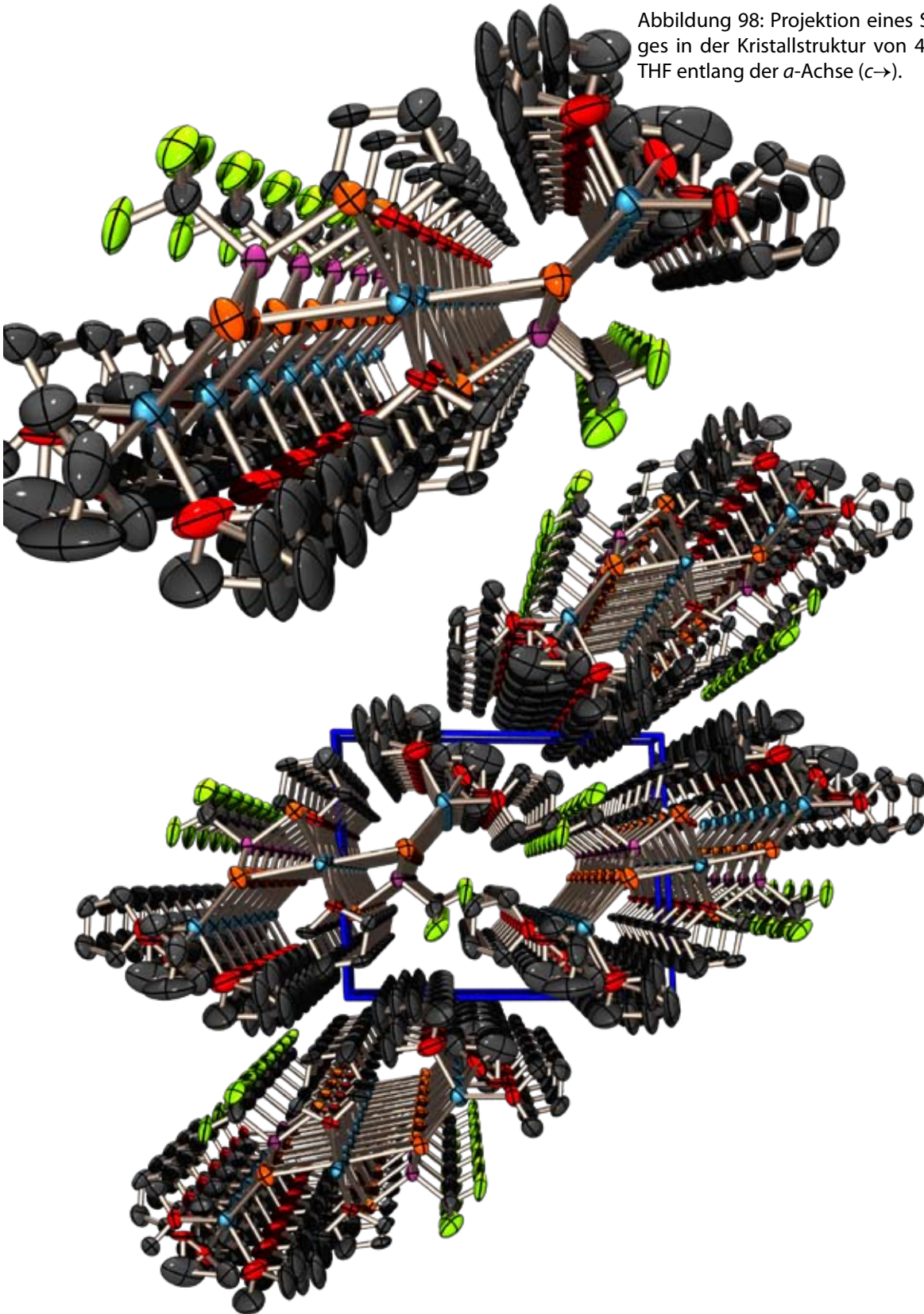


Abbildung 99: Projektion der Elementarzelle von $41h \cdot 4$ THF entlang der a -Achse ($c \rightarrow$).

Tabelle 62: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von $41\mathbf{h} \cdot 4 \text{ THF}$.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P4	2.155(3)	P4–Se1–Na1	83.46(13)	Se2–Na1–Se3b	163.17(16)
Se1–Na1	3.069(5)	P4–Se1–Na1b	82.77(13)	O1–Na1–O1a	82.8(3)
Se1–Na1b	3.100(5)	Na1–Se1–Na1b	93.82(12)	Se1b–Na1–O1	168.6(3)
Se2–P4	2.160(4)	P4–Se2–Na1	83.24(12)	Se3b–Na1–O1	95.9(2)
Se2–Na1	3.075(4)	P4–Se2–Na2	82.13(14)	Se1b–Na1–O1a	96.2(2)
Se2–Na2	3.034(6)	Na1–Se2–Na2	133.88(14)	Se3b–Na1–O1a	92.7(2)
Se3–P4	2.158(4)	P4–Se3–Na2	84.51(14)	Se1b–Na1–Se3b	72.75(10)
Se3–Na2	2.938(6)	P4–Se3–Na1b	84.69(12)	Se2–Na2–Se3	74.49(14)
Se3–Na1b	3.021(4)	Na1b–Se3–Na2	134.98(15)	Se2–Na2–O2	100.0(3)
P4–C1	1.857(15)	Se1–P4–Se2	115.68(15)	Se2–Na2–O3	99.8(4)
Na1–O1	2.494(9)	Se1–P4–Se3	114.71(15)	Se2–Na2–O4	165.8(6)
Na1–O1a	2.501(9)	Se1–P4–C1	104.3(5)	Se3–Na2–O2	138.1(3)
Na2–O2	2.294(10)	Se2–P4–Se3	113.75(16)	Se3–Na2–O3	112.7(4)
Na2–O3	2.281(14)	Se2–P4–C1	103.6(5)	Se3–Na2–O4	92.0(7)
Na2–O4	2.26(2)	Se3–P4–C1	102.6(5)	Se3–Na2–O4a	86.5(5)
F1–C1	1.348(17)	Se1–Na1–Se2	72.94(10)	O2–Na2–O3	109.2(5)
F2–C1	1.345(16)	Se1–Na1–O1	96.3(2)	O2–Na2–O4	93.0(6)
F3–C1	1.356(18)	Se1–Na1–O1a	172.0(3)	Na1–O1–Na1a	97.2(3)
		Se1–Na1–Se1b	86.18(11)	O3–Na2–O4	81.1(9)
		Se1–Na1–Se3b	95.27(13)	Se2–Na1–O1a	99.3(2)
		Se2–Na1–O1	97.3(2)	Se1b–Na1–Se2	94.09(12)

5.3.5.6 Natriumtrifluormethyltriselenophosphonat $41\mathbf{h} \cdot \text{MeCN} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

Diese Strukturvariante wird ebenfalls als Natriumsalz durch langsames Verdunsten einer MeCN-Lösung von $41\mathbf{h}$ und kristallisiert in Form farbloser Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit, in Abbildung 101 dargestellt, enthält ein vollständiges Molekül $41\mathbf{h}$ sowie drei Moleküle Wasser und ein Molekül Acetonitril. Das Phosphoratom der Triselenophosphonateinheit ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die F_3C -Gruppe steht auf Lücke. Die P–Se-Bindungslängen betragen 2.148(3)–2.171(3) Å, die Se–Na-Abstände 3.094(5)–3.144(5) Å. Die Wasserstoffatome an den Wassermolekülen sind nicht frei gefunden sondern angerechnet, weshalb eine Diskussion möglicher Wasserstoffbrückenbindungen keine experimentelle Grundlage hat. Ausgewählte Bindungsparameter finden sich in Tabelle 63.

Auch in dieser Struktur stellt die asymmetrische Einheit nur einen Ausschnitt aus einer komplexeren Muster dar. Im Kristall liegen Stränge vor, die allerdings nicht wie bei $41\mathbf{h} \cdot 4 \text{ THF}$ aus Dimeren aufgebaut sind sondern ein alternierendes Muster beinhalten (Abbildung 102). Die zentrale Einheit bildet das Natriumatom Na2, welches von fünf Wassermolekülen und einem Selenatom koordiniert ist. Diese sechs Atome bilden ein verzerrtes Oktaeder, dessen Äquatorialebene durch O1 und O2 und die symmetriegenerierten O1a und O2a aufgespannt wird. Die beiden axialen Positionen werden von O3, welches wie O1 und O2 zwischen zwei Natriumatomen

μ_2 -verbrückend wirkt, und dem Selenatom Se1 besetzt. Das andere Natriumatom wird von den drei Selenatomen Se1, Se2b und Se3 sowie dem Sauerstoffatom O3 und dem Stickstoffatom des Acetonitrils N1 koordiniert. Es lässt sich, wie auch schon in anderen Strukturen mit fünfach koordiniertem Natriumion, keine regelmäßige Koordinationsgeometrie erkennen. Im Vergleich zu den Strukturen von **41h** · 2 THF und **41h** · 4 THF fällt die geringe Kontaktzahl der Triselenophosphonateinheit auf. Das Selenatom Se1 wirkt zwar μ_2 -verbrückend, jedoch koordinieren Se2 und Se3 nur jeweils an ein Natriumatom, womit die ganze Einheit nur $k4$ -gebunden ist. Der Aufbau des Stranges an sich entspricht dem Reisverschlussprinzip. So wechseln sich auf jeder Seite die Trifluormethytriselenophosphonateinheiten mit den Acetonitrilmolekülen ab, während auf der anderen Seite das gleiche Muster entsprechend verschoben verläuft. Es stehen sich also immer Triselenophosphonat und Acetonitril gegenüber. Die Stränge verlaufen entlang der a -Achse (Abbildung 100A), wobei die breite Seite des Stranges sich entlang der c -Achse erstreckt (Abbildung 100B). Die Packung im Kristall lässt sich wiederum mit dem Reisverschlussprinzip erklären. Die einzelnen Haken werden von den in a -Richtung verlaufenden Strängen gebildet, die dabei jeweils entweder nach oben oder nach unten orientiert sind. Die Laufrichtung des Reisverschlusses ist die b -Richtung, hier »verharken« sich die beiden unterschiedlichen Orientierungen der Stränge. In c -Richtung schließlich setzt sich dieses Reisverschlußmuster alternierend fort. Die gesamte Anordnung ist in Abbildung 103 in der Sicht entlang der a -Achse als Aufsicht auf die Stränge zu erkennen.

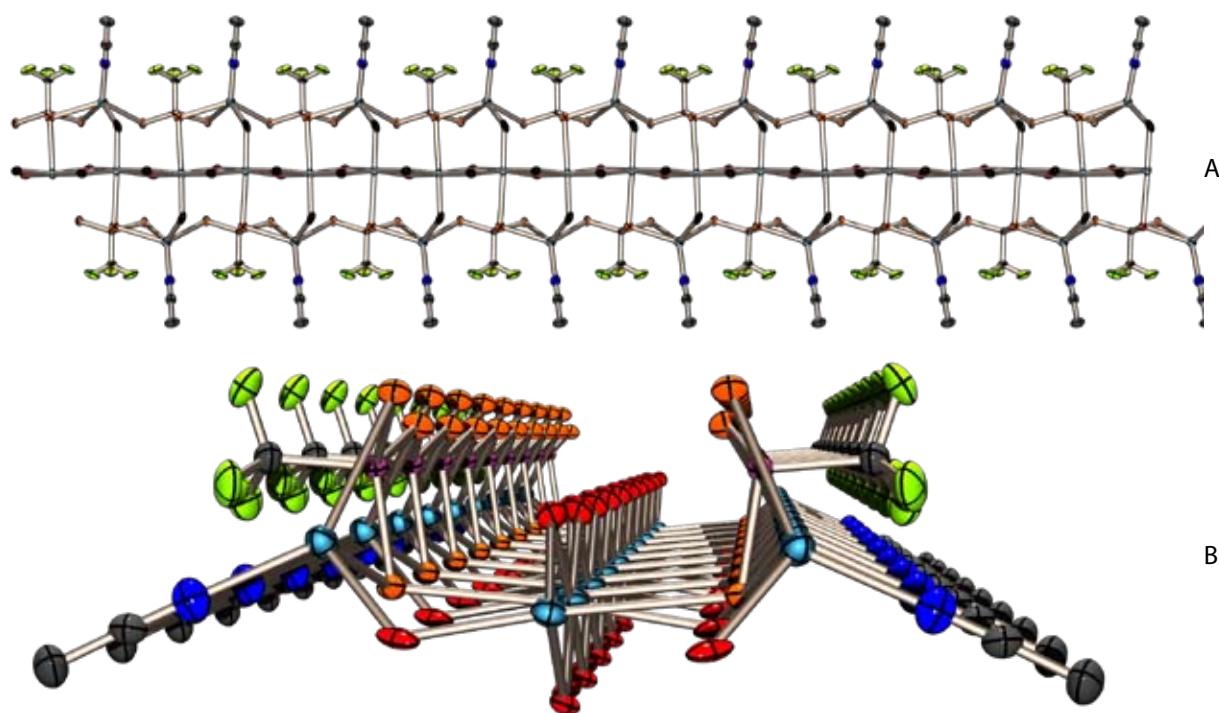
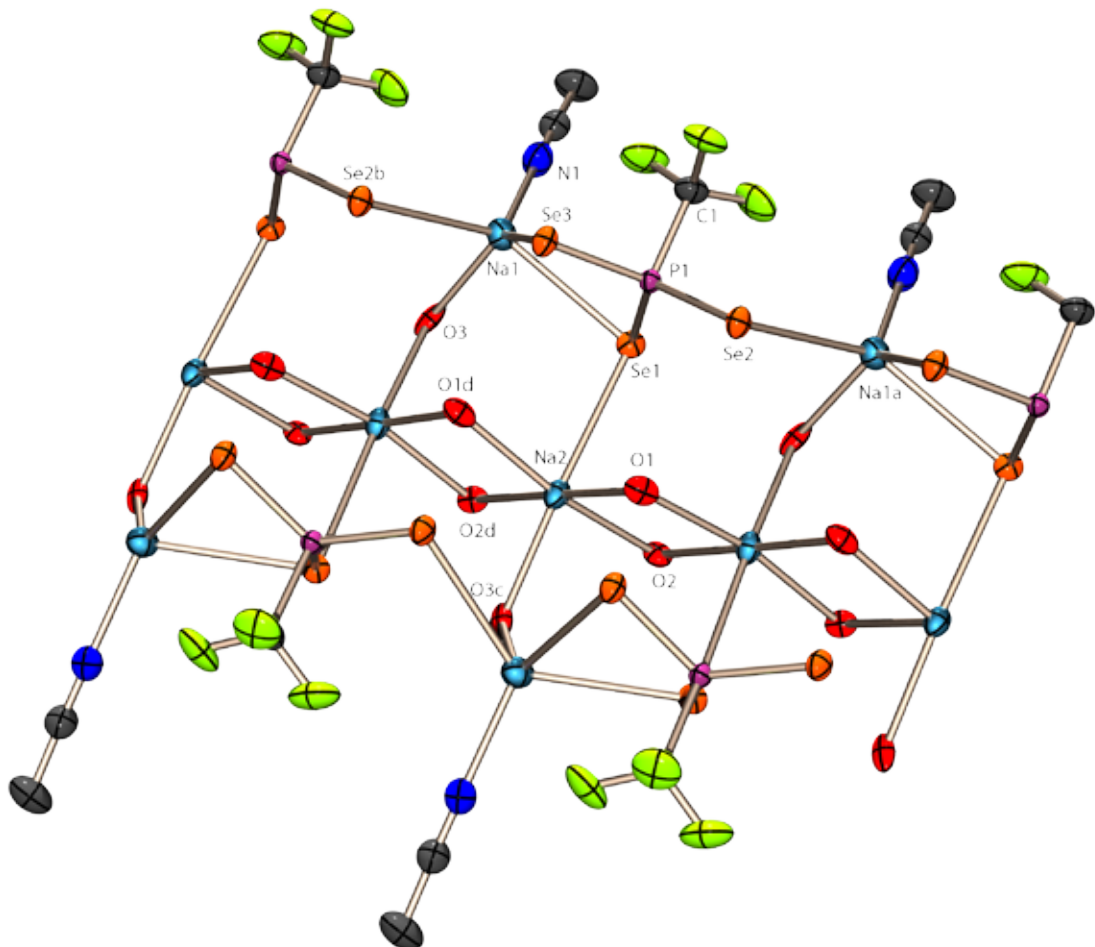
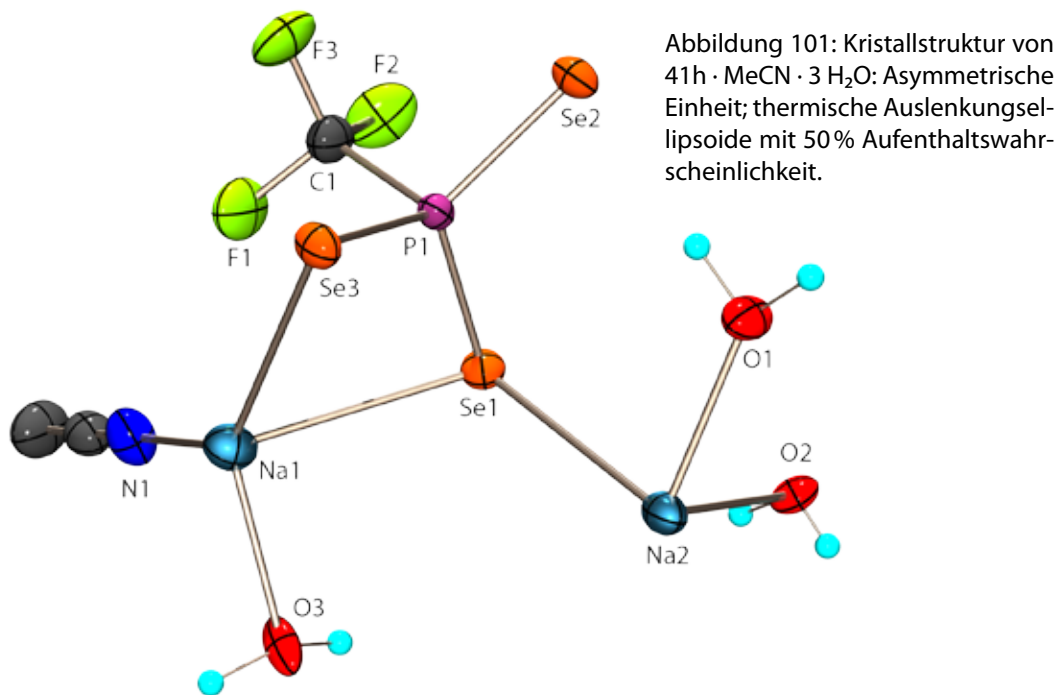
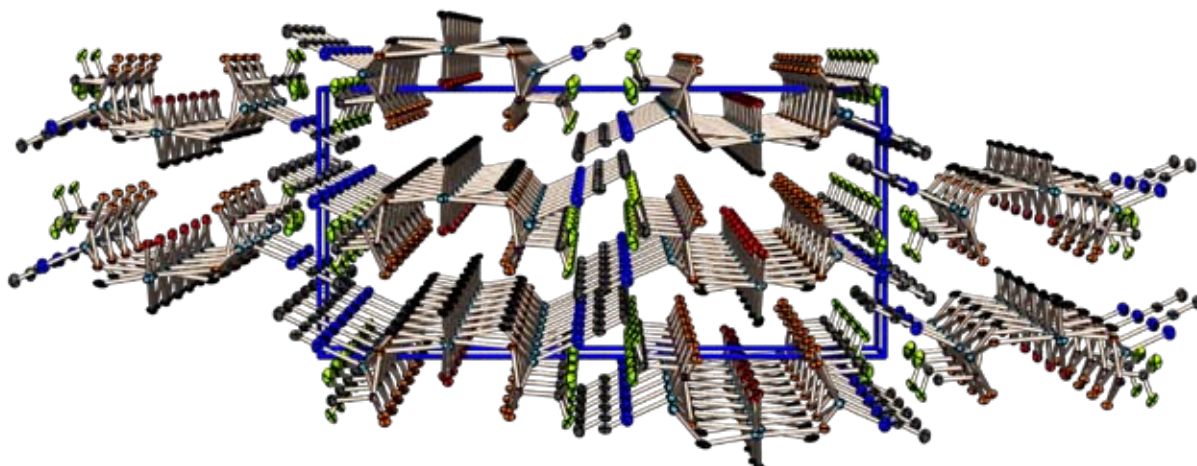


Abbildung 100: Kristallstruktur von **41h** · MeCN · 3 H₂O: Blick auf einen Strang entlang der a -Achse (B, $c \rightarrow$) und der b -Achse (A, $a \rightarrow$).



Abbildung 103: Kristallstruktur von $41h \cdot \text{MeCN} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse ($c \rightarrow$).Tabelle 63: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von $41h \cdot \text{MeCN} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P1	2.158(3)	P1–Se1–Na1	81.68(11)	Se2b–Na1–O3	84.7(2)
Se1–Na1	3.094(5)	P1–Se1–Na2	104.21(11)	Se2b–Na1–N1	121.9(3)
Se1–Na2	3.144(5)	Na1–Se1–Na2	105.07(12)	Se1–Na2–O1	85.7(2)
Se2–P1	2.148(3)	P1–Se2–Na1a	106.00(12)	Se1–Na2–O2	86.8(2)
Se2–Na1a	3.056(5)	P1–Se3–Na1	80.54(12)	Se1–Na2–O3c	175.3(2)
Se3–P1	2.171(3)	Se1–P1–Se2	117.08(13)	Se1–Na2–O1d	83.3(2)
Se3–Na1	3.134(5)	Se1–P1–Se3	113.01(13)	Se1–Na2–O2d	95.2(2)
P1–C1	1.886(12)	Se1–P1–C1	103.4(4)	O1–Na2–O2	83.9(3)
Na1–O3	2.303(9)	Se2–P1–Se3	116.03(12)	O1–Na2–O3c	96.1(3)
Na1–N1	2.363(13)	Se2–P1–C1	103.0(4)	O2–Na2–O3c	89.0(3)
Na2–O1	2.359(9)	Se3–P1–C1	101.4(4)	O1d–Na2–O2	169.7(4)
Na2–O2	2.386(9)	Se1–Na1–Se3	70.85(11)	O2–Na2–O2d	96.4(3)
Na2–O3c	2.514(10)	Se1–Na1–O3	93.0(2)	O1d–Na2–O3c	100.7(3)
Na2–O1d	2.413(9)	Se1–Na1–N1	105.1(3)	O2d–Na2–O3c	83.0(3)
Na2–O2d	2.444(9)	Se1–Na1–Se2b	132.46(16)	O1d–Na2–O2d	81.6(3)
F1–C1	1.347(15)	Se3–Na1–O3	123.8(3)	Na2–O1–Na2c	98.0(3)
F2–C1	1.341(15)	Se3–Na1–N1	133.7(3)	Na2–O2–Na2c	96.4(3)
F3–C1	1.322(15)	Se2b–Na1–Se3	71.44(10)	Na1–O3–Na2d	117.2(3)
		O3–Na1–N1	102.3(4)	O1–Na2–O2d	179.1(4)
		O1–Na2–O1d	98.4(3)		

5.3.5.7 Natriumtrifluormethyltrithiophosphonat **39h** · 2 H₂ONatriumtrifluormethyltriselenophosphonat **41h** · 2 H₂O

Beide Phosphonate konnten aus entsprechenden Umsetzungen durch sehr langsames Verdunsten des Lösemittels THF erhalten werden. Sie bilden farblose, harte und gegen Hydrolyse relativ unempfindliche Kristalle. Die Strukturen der beiden Verbindungen **39h** · 2 H₂O und **41h** · 2 H₂O sind isotyp und werden deswegen hier gemeinsam beschrieben. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$; die Zellparameter der beiden Verbindungen unterscheiden sich nur wenig. Die relativen Atompositionen innerhalb der Elementarzelle sind gleich. Der Unterschied besteht im formalen Austausch von Schwefel gegen Selen und den damit einhergehenden Veränderungen der Bindungsabstände und -winkel. Ausgewählte Bindungsparameter sind für **39h** in Tabellen 64 und für **41h** in Tabelle 65 aufgeführt. Die beiden Strukturen zeigen keine ungewöhnlichen Bindungsabstände oder -winkel, die Se–Na-Abstände in **41h** · 2 H₂O betragen 3.100(2)–3.146(2) Å. Durch die Anwesenheit von Wassermolekülen in der Kristallstruktur treten Wasserstoffbrückenbindungen auf.

Diese zwei Verbindungen zeigen eine Raumnetzstruktur, es finden sich keine isolierten Einheiten, Stränge oder vernetzte Ebenen, was sie zu den kompliziertesten Strukturen in dieser Arbeit macht. In Abbildung 104 sind die beiden asymmetrischen Einheiten aufgezeigt, sie beinhalten eine gesamte Formeleinheit. Die Umgebung der Trichalkogenophosphonate ist in Abbildung 106 zu sehen, wobei die Gemeinsamkeiten deutlich werden. Das Natriumatom Na1 (Na4) ist von vier Chalkogenatomen und zwei Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die vier Chalkogenatome von zwei Phosphoratomen stammen und eine Ch–P–Ch-Einheit als zweizähliger Chelatligand wirkt. Die Geometrie ist stark verzerrt und weit entfernt von einer oktaedrischen Umgebung. Das Schwefelatom S2 bzw. das Selenatom Se1 verknüpfen zwei gleichartige Natriumatome Na1 (Na4). Die beiden anderen Schwefelatome S1 und S3 (Se2 und Se3) verknüpfen die zwei unterschiedlichen Natriumatome Na1 und Na2 (Na4 und Na2) miteinander, womit sich für das gesamte Trichalkogenophosphonat eine $k6$ -Konnektivität ergibt. Das Natriumatom Na2 ist von nur vier Atomen in einer fast planaren Anordnung umgeben, wobei die beiden S- bzw. Se-Atome wie auch die beiden Wassermoleküle eine *cis*-Stellung zueinander einnehmen. Die beiden Wassermoleküle in den Strukturen verbrücken die beiden unterschiedlich umgebenen Natriumatome. Die H-Brücken sind in Abbildung 105 für beide Trichalkogenophosphonate eingezeichnet. Alle H-Atome wurden in der Differenz-FOURIER-Analyse gefunden und isotrop frei verfeinert. Jedes der vier Wasserstoffatome ist am H-Brückensystem beteiligt, wobei zu den Atomen S1 und S2 (Se1 und Se2) je eine Brücke, zum Atom S3 (Se3) jedoch zwei Brücken gebildet werden. Die O··S-Abstände^{269a} und die O··Se-Abstände^{269b} bewegen sich im Rahmen der literaturbekannten Werte. Die H-Brückenbindungen unterstützen die Integrität der Raumstruktur und erhöhen offenbar die Stabilität von **39h** · 2 H₂O und **41h** · 2 H₂O. Die Anwesenheit von Wasser im Kristallgitter ist insbesondere beim Triselenophosphonat **41h** bemerkenswert, berücksichtigt man die Hydrolyseempfindlichkeit der von Triselenophosphonaten **41** im Allgemeinen (siehe 5.3.2). Die gesamte Raumstruktur ist in den Projektionen der Elementarzelle noch am besten zu sehen, wobei hier der isotype Aufbau der beiden Strukturen deutlich wird. In Abbildung 107 in der Projektion entlang der *a*-Achse ist eine Wabenstruktur erkennbar. Hier ist auch gut zu sehen,

dass sich die Fluoratome der CF_3 -Gruppen einander gegenüberstehen. Beim Blick entlang der b -Achse in Abbildung 108 ist ein gestrecktes Schachbrettmuster zu erkennen, wobei hier die Isotypie der beiden Chalkogenverbindungen deutlich wird.

Abbildung 104: Kristallstrukturen von **39h** · 2 H_2O (A) und **41h** · 2 H_2O (B): asymmetrische Einheiten; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

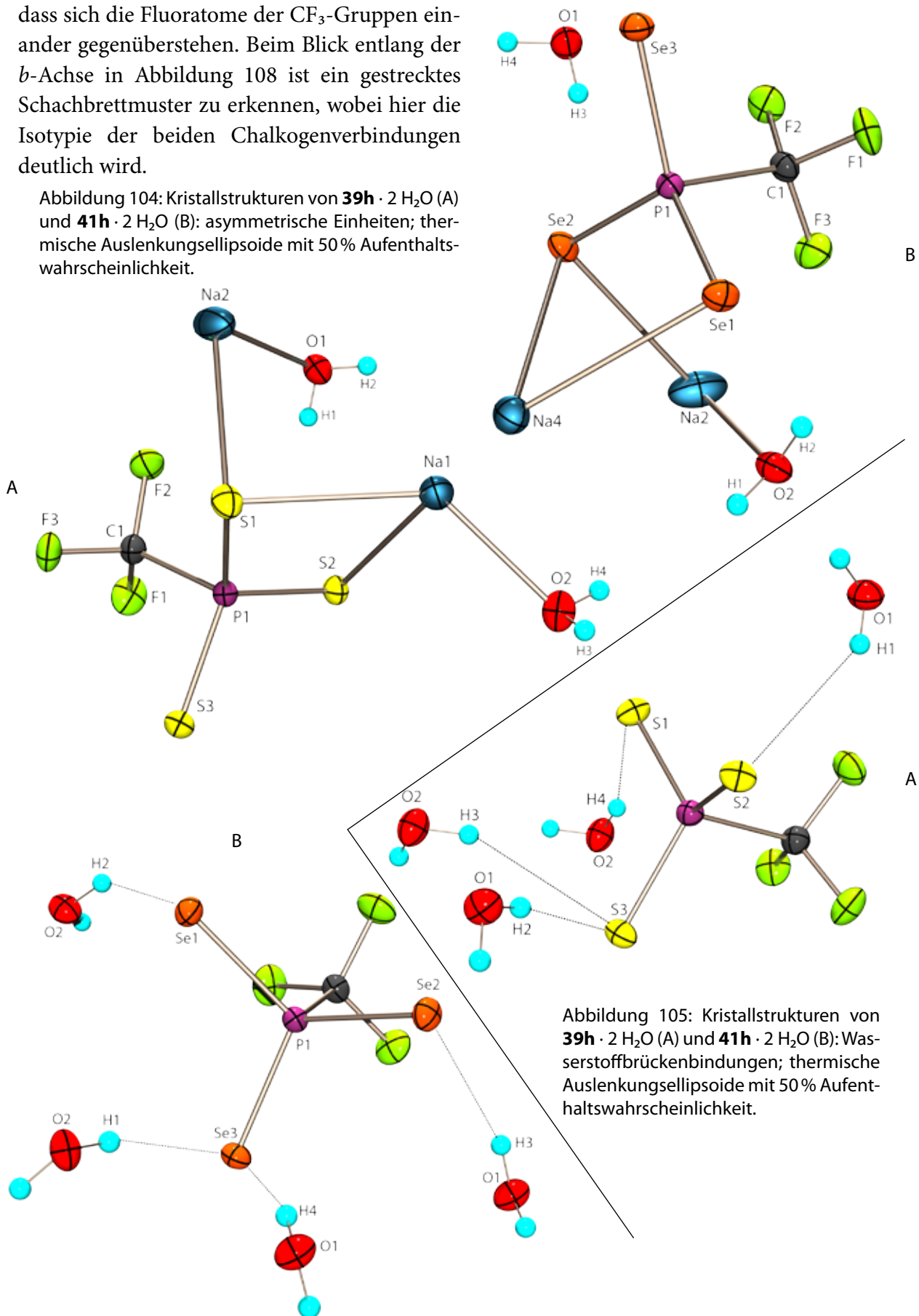


Abbildung 105: Kristallstrukturen von **39h** · 2 H_2O (A) und **41h** · 2 H_2O (B): Wasserstoffbrückenbindungen; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

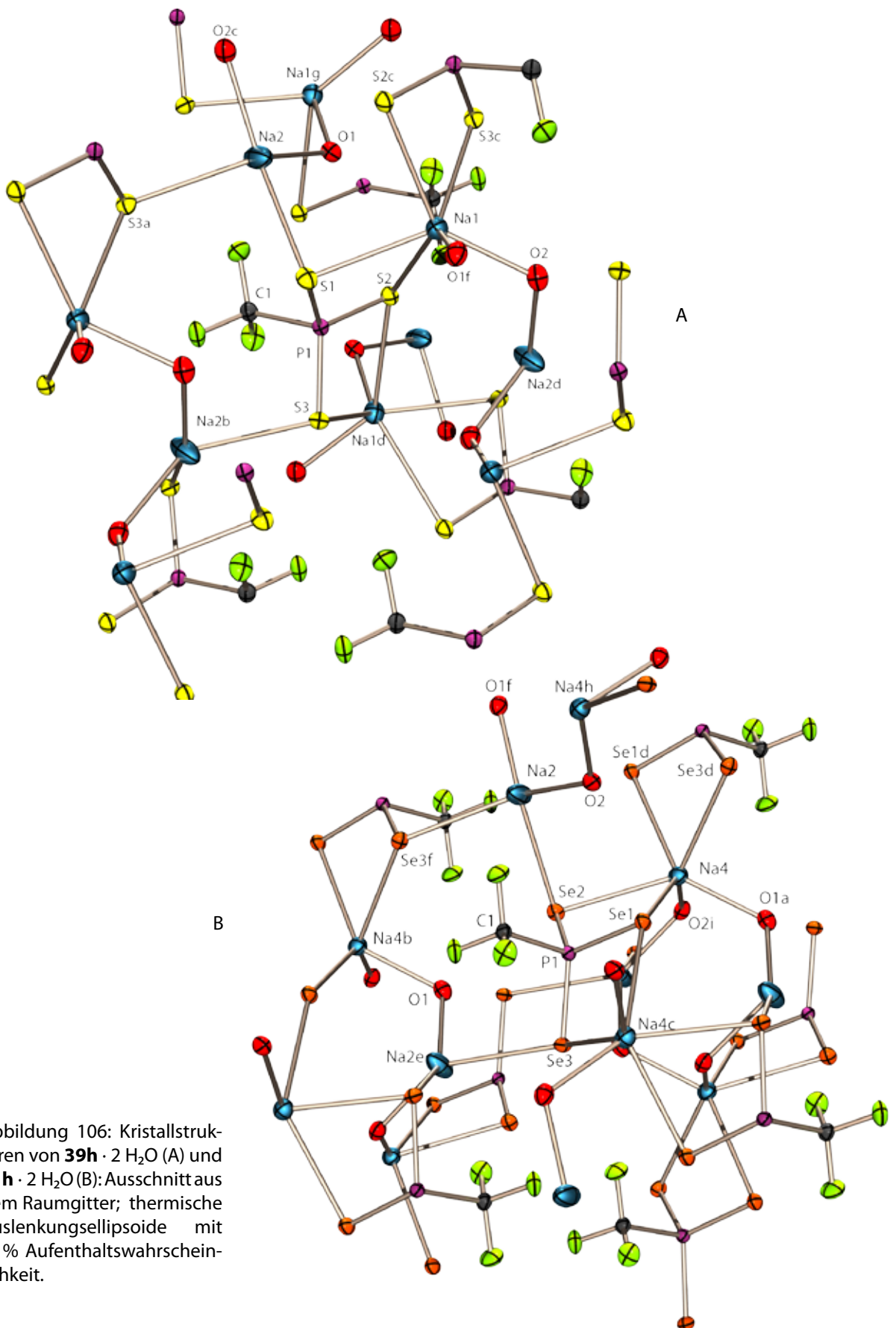


Abbildung 106: Kristallstrukturen von **39h** · 2 H₂O (A) und **41h** · 2 H₂O (B): Ausschnitt aus dem Raumgitter; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

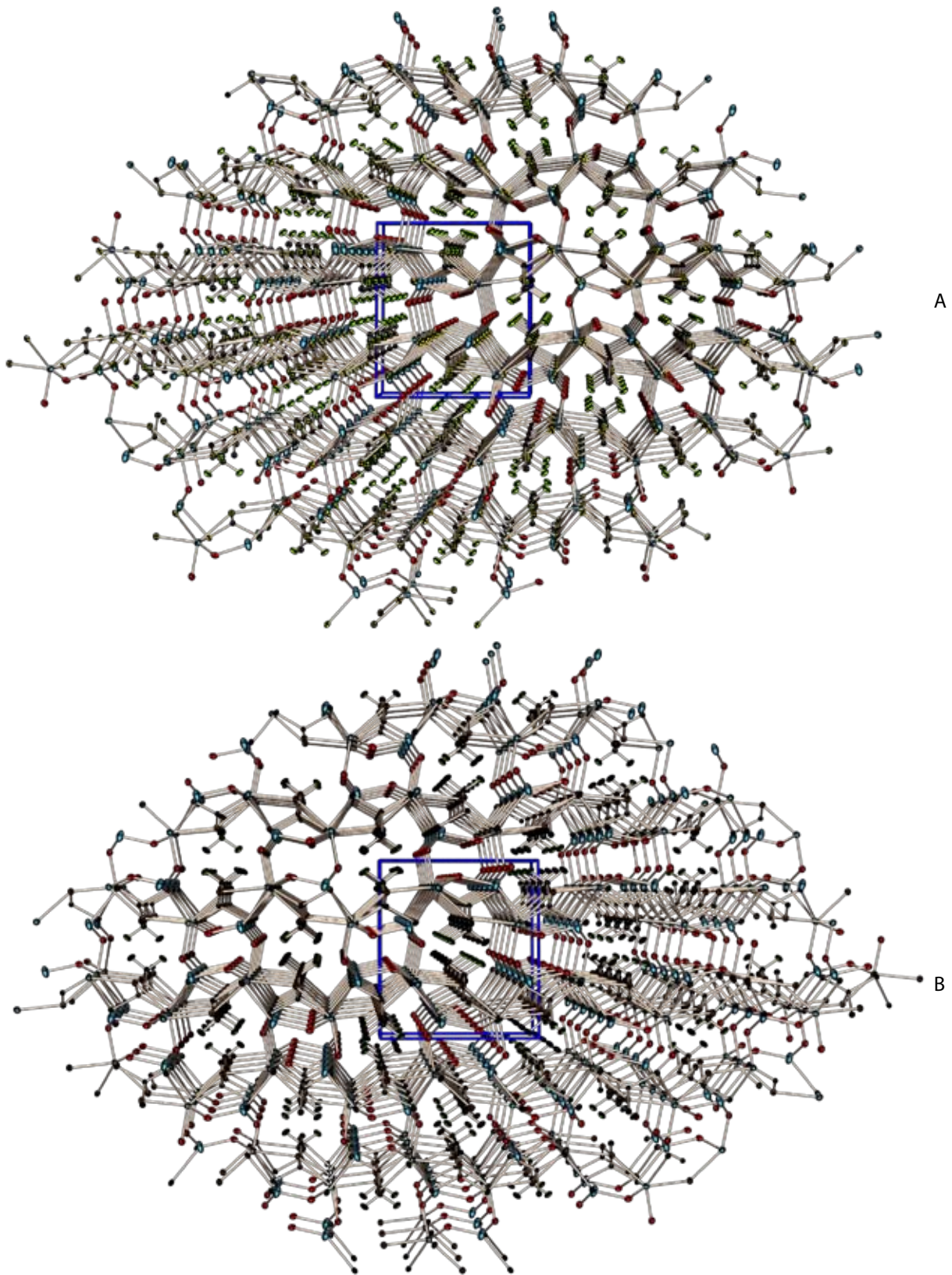


Abbildung 107: Kristallstruktur von $39h \cdot 2 H_2O$ (A) und $41h \cdot 2 H_2O$ (B): Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse ($b \rightarrow$).

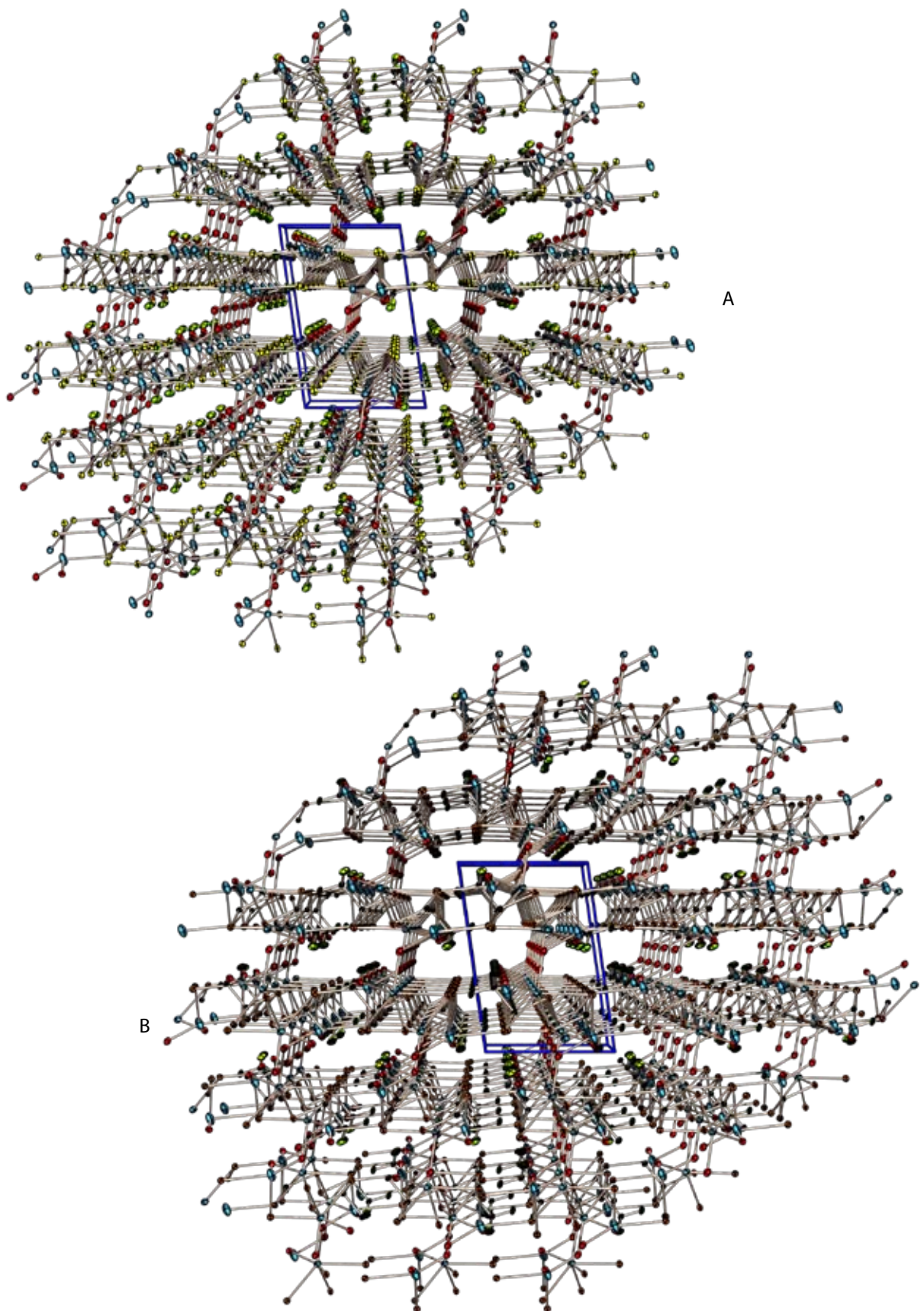


Abbildung 108: Kristallstruktur von **39h** · 2 H₂O (A) und **41h** · 2 H₂O (B): Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (*a*→).

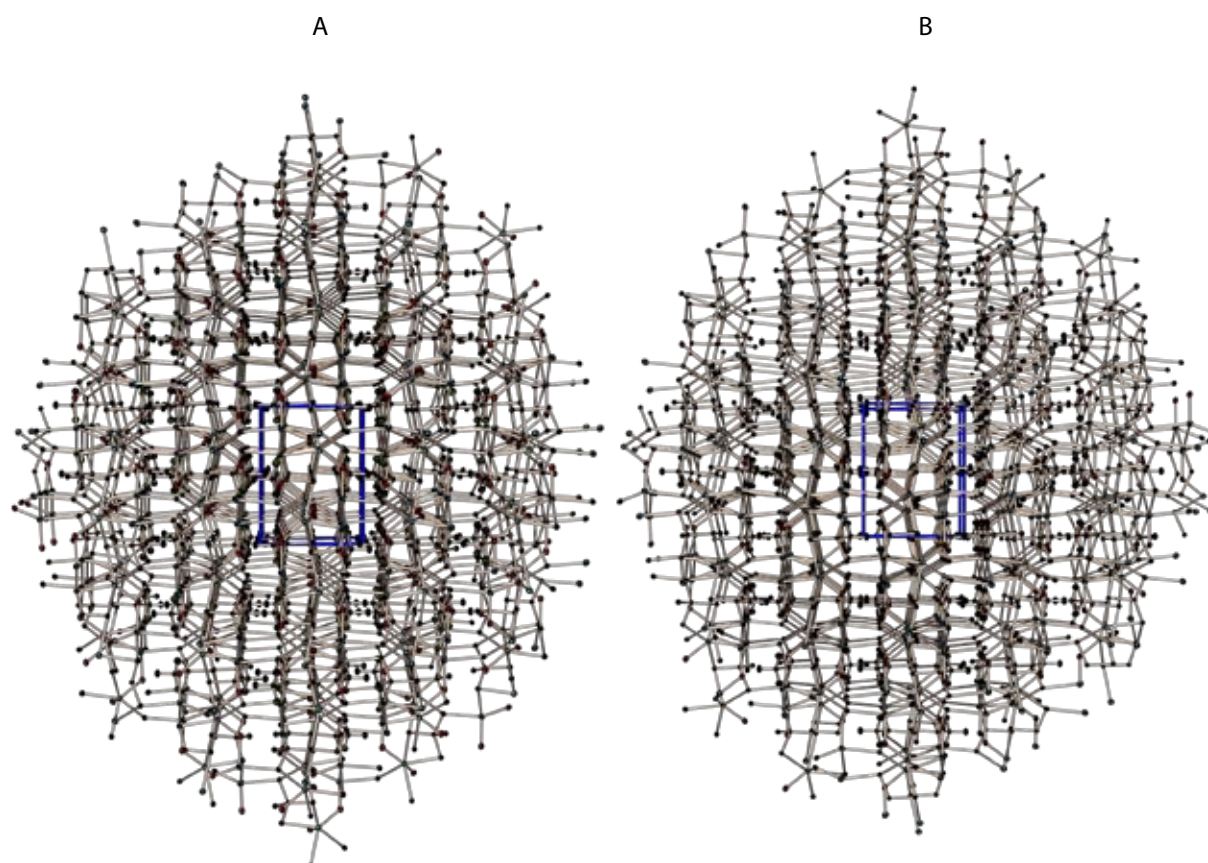


Abbildung 109: Kristallstruktur von **39h** · 2 H₂O oben und **41h** · 2 H₂O (B): Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse (*a*→).

Tabelle 64: Strukturparameter in der Kristallstruktur von **39h** · 2 H₂O.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
S1–P1	2.0055(4)	P1–S1–Na1	88.22(2)	S1–Na1–S2	68.65(2)
S1–Na1	2.9208(6)	P1–S1–Na2	101.72(2)	S1–Na1–O2	133.52(3)
S1–Na2	2.9531(8)	Na1–S1–Na2	88.70(2)	S1–Na1–S2c	85.58(2)
S2–P1	2.0002(5)	P1–S2–Na1	84.84(2)	S1–Na1–S3c	126.92(2)
S2–Na1	3.0469(7)	P1–S2–Na1d	84.27(2)	S1–Na1–O1f	86.19(3)
S2–Na1d	3.0052(6)	Na1–S2–Na1d	146.46(2)	S2–Na1–O2	87.60(3)
S3–P1	2.0075(4)	P1–S3–Na2b	104.02(2)	S2–Na1–S2c	125.45(2)
S3–Na2b	2.9921(7)	P1–S3–Na1d	83.48(2)	S2–Na1–S3c	90.28(2)
S3–Na1d	3.0305(7)	Na1d–S3–Na2b	130.20(2)	S2–Na1–O1f	137.04(3)
P1–C1	1.8887(12)	S1–P1–S2	114.38(2)	S2c–Na1–O2	138.65(3)
Na1–O2	2.3817(12)	S1–P1–S3	115.36(2)	S3c–Na1–O2	90.85(3)
Na1–O1f	2.4194(11)	S1–P1–C1	104.29(4)	O1f–Na1–O2	85.50(4)
Na2–O1	2.3827(12)	S2–P1–S3	113.84(2)	S3c–Na1–O1f	132.11(3)
Na2–O2c	2.3494(12)	S2–P1–C1	104.95(4)	S1–Na2–O1	96.63(3)
F1–C1	1.3377(15)	S3–P1–C1	102.04(4)	S1–Na2–S3a	87.04(2)
F2–C1	1.3522(15)	S2c–Na1–S3c	67.61(1)	S1–Na2–O2c	150.36(4)

F3-C1	1.3478(14)	S2c-Na1-O1f	84.38(3)	S3a-Na2-O1	142.17(4)
		O1-Na2-O2c	102.64(4)	Na1g-O1-Na2	122.83(5)
		S3a-Na2-O2c	91.22(3)	Na1-O2-Na2d	112.91(5)
H-Brücken					
O-H...S	d (O-H)	d (H...S)	d (O...S)	< (O-H...S)	
O1-H1...S2	0.75(3)	2.74(3)	3.390(1)	147(2)	
O1-H2...S3	0.75(3)	2.47(2)	3.256(1)	172(2)	
O2-H3...S3	0.81(2)	2.63(2)	3.378(1)	154(2)	
O2-H4...S1	0.77(2)	2.51(2)	3.258(1)	165(2)	

Tabelle 65: Strukturparameter in der Kristallstruktur von **41h** · 2H₂O.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1-P1	2.155(9)	P1-Se1-Na4	84.31(4)	O1f-Na2-O2	106.75(12)
Se1-Na4	3.106(2)	P1-Se1-Na4c	83.33(4)	Se3f-Na2-O1f	93.72(8)
Se1-Na4c	3.114(2)	Na4-Se1-Na4c	144.75(4)	Se1-Na4-Se2	71.83(3)
Se2-P1	2.155(1)	P1-Se2-Na2	98.40(4)	Se1-Na4-O1a	87.07(9)
Se2-Na2	3.100(2)	P1-Se2-Na4	85.18(4)	Se1-Na4-Se1d	125.80(5)
Se2-Na4	3.071(2)	Na2-Se2-Na4	88.97(4)	Se1-Na4-Se3d	88.99(4)
Se3-P1	2.157(1)	P1-Se3-Na4c	82.49(4)	Se1-Na4-O2i	137.00(9)
Se3-Na4c	3.146(2)	P1-Se3-Na2e	103.52(4)	Se2-Na4-O1a	136.47(9)
Se3-Na2e	3.104(2)	Na2e-Se3-Na4c	134.08(5)	Se1d-Na4-Se2	82.35(4)
P1-C1	1.884(4)	Se1-P1-Se2	114.44(4)	Se2-Na4-Se3d	127.60(5)
Na2-O2	2.366(3)	Se1-P1-Se3	113.30(4)	Se2-Na4-O2i	84.37(7)
Na2-O1f	2.343(4)	Se1-P1-C1	105.07(11)	Se1d-Na4-O1a	138.64(9)
Na4-O1a	2.389(3)	Se2-P1-Se3	115.79(4)	Se3d-Na4-O1a	88.21(9)
Na4-O2i	2.408(3)	Se2-P1-C1	103.79(11)	O1a-Na4-O2i	86.41(12)
F1-C1	1.346(4)	Se3-P1-C1	102.51(11)	Se1d-Na4-Se3d	70.26(3)
F2-C1	1.341(4)	Se2-Na2-O2	96.71(9)	Se1d-Na4-O2i	83.93(9)
F3-C1	1.352(4)	Se2-Na2-Se3f	83.20(5)	Se3d-Na4-O2i	133.16(9)
		Se2-Na2-O1f	141.16(12)	Na2e-O1-Na4b	116.35(13)
		Se3f-Na2-O2	145.25(10)	Na2-O2-Na4h	119.80(13)
H-Brücken					
O-H...Se	d (O-H)	d (H...Se)	d (O...Se)	< (O-H...Se)	
O2-H1...Se3	0.77(5)	2.63(5)	3.384(2)	167(5)	
O2-H2...Se1	0.83(6)	2.85(6)	3.461(3)	133(5)	
O1-H3...Se2	0.79(5)	2.65(5)	3.391(3)	156(5)	
O1-H4...Se3	0.84(6)	2.61(6)	3.431(3)	165(6)	

5.3.5.8 Natriumtrifluormethylphosphonat **38h** · 5 H₂O

Kristalle des Natriumtrifluormethylphosphonsäure Pentahydrat **38h** können durch langsame Hydrolyse und Verdunstung einer Lösung von **1h** in THF erhalten werden. Die harten, farblosen Kristalle sind luftstabil; die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbam* und enthält vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur unterscheidet sich von denen der bisher besprochenen Trithiophosphonate und Selenophosphonate grundlegend. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 110 dargestellt, wobei bereits in diesem kleinsten Ausschnitt eine ungewöhnliche Situation deutlich wird. Es existiert keine direkte Koordination der drei Sauerstoffatome des Phosphonatanions an die beiden Natriumatome. Diese werden ausschließlich durch die fünf Wassermoleküle koordiniert, wobei eine Ebene aus Natriumionen und H₂O-Molekülen gebildet wird. Von den fünf Wassermolekülen pro Formeleinheit sind nur vier symmetrieunabhängig, das Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O4 ist doppelt so häufig vorhanden wie die anderen Wassermoleküle. Diese Ebene ist in Abbildung 111 ausschnittsweise dargestellt. Die beiden Natriumatome Na1 und Na2 sind von je fünf Wassermolekülen umgeben und zeigen dabei keine regelmäßige Koordinationsgeometrie. Die Ebene entsteht durch die μ_2 -Verbrückung zweier Natriumionen durch jedes Wassermolekül. Die Ebene kann als aus miteinander verbrückten Zick-Zack-Ketten bestehend betrachtet werden, wobei die Sauerstoffatome O3, O4 und O6 in die Ketten integriert sind und das Sauerstoffatom O5 die Verknüpfung übernimmt. Die Ebenen sind gewellt und zeigen eine Struktur, die ein wenig an einen Eierkarton erinnert, in dessen Mulden die Anionen eingebettet sind. Dies wird in den weiter unten diskutierten Abbildungen der Kristallstruktur deutlich. Das Phosphonatanion ist durch Wasserstoffbrückenbindungen mit der darüber und darunterliegenden Kationenebenen verbunden. Die genaue Anordnung ist in Abbildung 112 dargestellt. Es existieren fünf symmetrieunabhängige Wasserstoffbrücken, durch Symmetrieanwendung wird diese Zahl auf insgesamt acht erhöht. Die Strukturparameter für diese Bindungen sind zusammen mit ausgewählten anderen Strukturparametern in Tabelle 66 aufgeführt; sie zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die beiden P–O-Bindungen sind 1.503(2) Å und 1.523(2) Å lang.

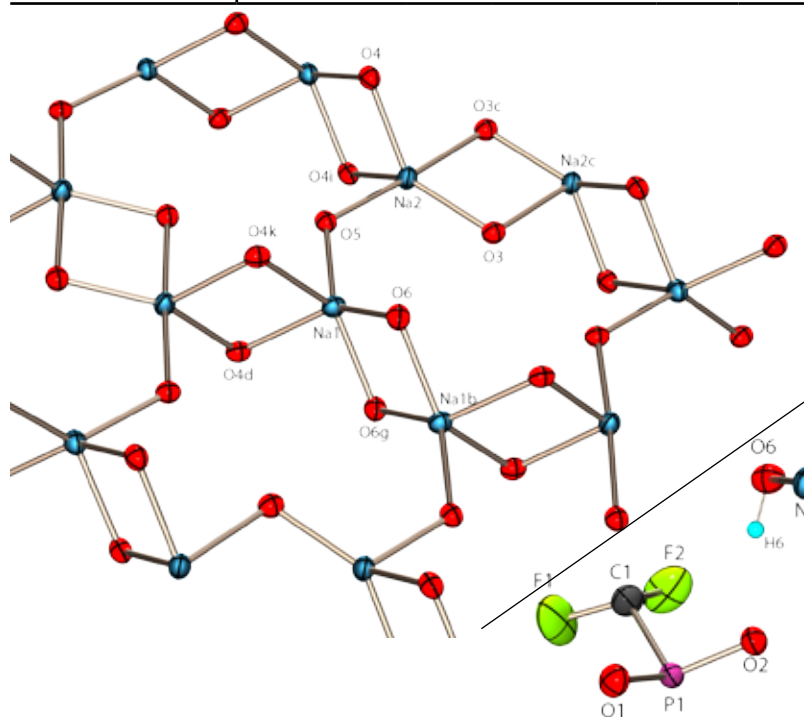
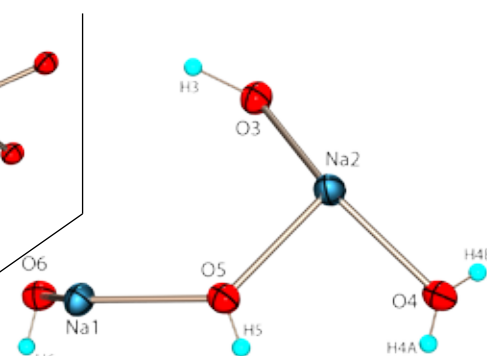
Die Raumanordnung der Struktur ist in den Projektionen entlang der Achsen auf die $2 \times 2 \times 2$ Superzellen in Abbildung 113 gut zu erkennen. Man beobachtet die auf den *A*-Flächen verlaufenden Kationenebenen und die dazwischenliegenden Anionen als scheinbar unabhängig; die H-Brücken wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Bei der Projektion entlang der *a*-Achse (Abbildung 113A) und somit in der Aufsicht auf die Kationenebene wird ein wabenförmiger Aufbau sichtbar, bei dem die Anionen in den wabenartigen Zwischenräumen platziert sind. Beim Blick entlang der *b*-Achse (Abbildung 113B) wird der Schichtaufbau sehr deutlich, die Phosphonatanionen liegen hierbei leicht versetzt parallel zur *b*-Achse hintereinander. Die Anionen sind entlang der *c*-Richtung abwechselnd ausgerichtet. Die Projektion entlang der *c*-Achse zeigt noch einmal die alternierende Ausrichtung aber auch die deckungsgleiche Anordnung der Phosphonateinheiten bezüglich dieser Raumrichtung. Diese Struktur ist das einzige in dieser Arbeit erhaltene Dinatriumsalz eines Trichalkogenophosphonat ohne eine direkte Chalkogen-Natrium-Wechselwirkung.

Tabelle 66: ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **38h**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
P1–O1	1.503(2)	O1–P1–O1a	115.13(9)	O4d–Na1–O5	90.92(7)
P1–O2	1.523(2)	O2–P1–C1	104.03(14)	O3–Na2–O3c	79.02(8)
P1–C1	1.859(4)	O1a–P1–O2	113.89(7)	O3–Na2–O4	135.61(4)
P1–O1a	1.503(2)	O1a–P1–C1	104.07(8)	O3–Na2–O5	104.12(9)
Na1–O6	2.392(2)	O1–P1–C1	104.07(8)	O3c–Na2–O4i	85.66(6)
Na1–O4d	2.432(2)	O1–P1–O2	113.89(7)	O4i–Na2–O5	92.00(7)
Na1–O5	2.395(2)	O6–Na1–O6g	80.72(6)	O3c–Na2–O4	85.66(6)
Na1–O6g	2.392(2)	O4d–Na1–O6	136.99(7)	O3–Na2–O4i	135.61(4)
Na1–O4k	2.432(2)	O4d–Na1–O4k	81.02(6)	O4–Na2–O5	92.00(7)
Na2–O5	2.364(2)	O4k–Na1–O6g	136.99(7)	O4–Na2–O4i	83.43(6)
Na2–O3	2.332(2)	O5–Na1–O6g	129.38(5)	O3c–Na2–O5	176.86(9)
Na2–O3c	2.479(2)	O4k–Na1–O5	90.92(7)	Na2–O3–Na2c	100.98(8)
Na2–O4i	2.374(2)	O5–Na1–O6	129.38(5)	Na1–O5–Na2	125.72(11)
Na2–O4	2.374(2)	O4k–Na1–O6	83.68(5)	Na1–O6–Na1b	99.28(8)
F1–C1	1.331(4)	O4d–Na1–O6g	83.68(5)		
F2–C1	1.334(3)	Na1e–O4–Na2	97.77(6)		

H-Brücken

O–H...O	d (O–H)	d (H...O)	d (O...O)	< (O–H...O)
O3–H3...O1	1.19(4)	1.67(4)	2.771(2)	152(3)
O4–H4A...O2	0.81(3)	2.08(3)	2.871(2)	166(3)
O4–H4B...O1	0.83(3)	1.94(3)	2.750(2)	163(3)
O5–H5...O1	0.83(3)	1.97(3)	2.792(2)	171(2)
O6–H6...O2	0.88(3)	1.97(3)	2.827(2)	166(3)

Abbildung 111: Kristallstruktur von **38h** · 5 H₂O: Kationenebene.Abbildung 110: Kristallstruktur von **38h** · 5 H₂O: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

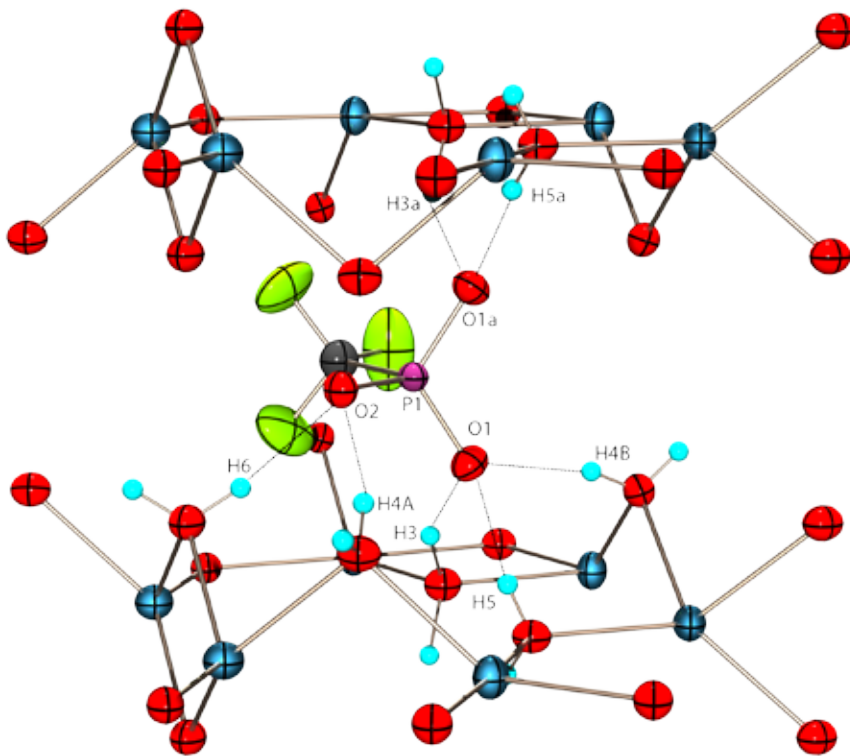
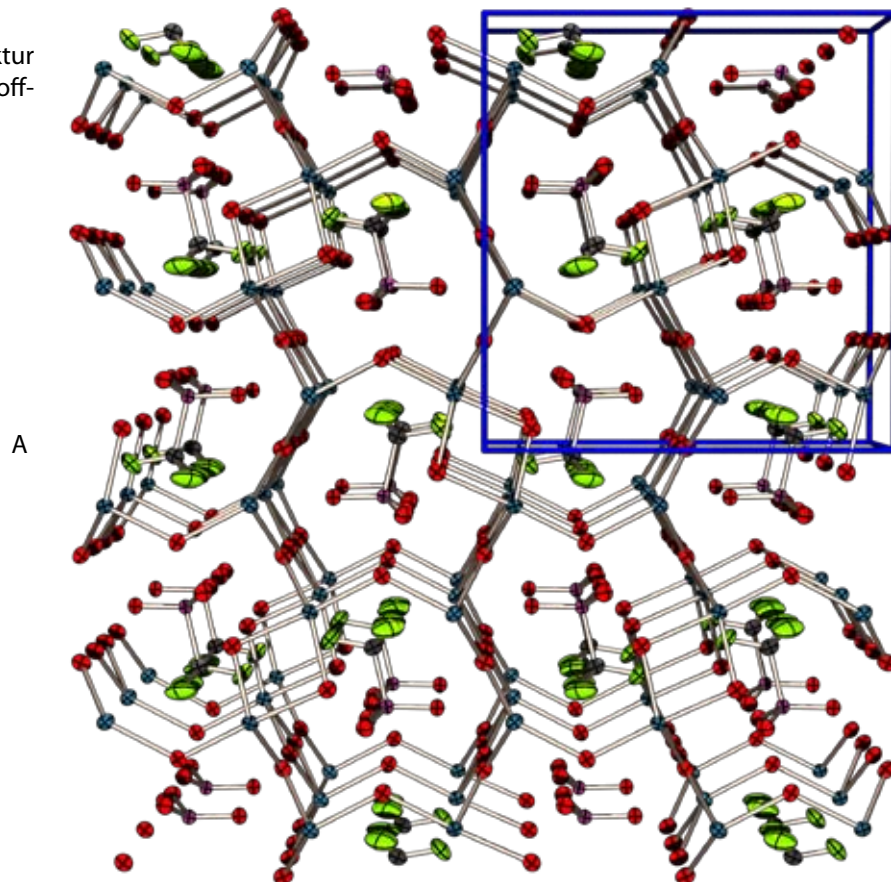


Abbildung 112: Kristallstruktur von **38h** · 5 H₂O: Wasserstoffbrücken.



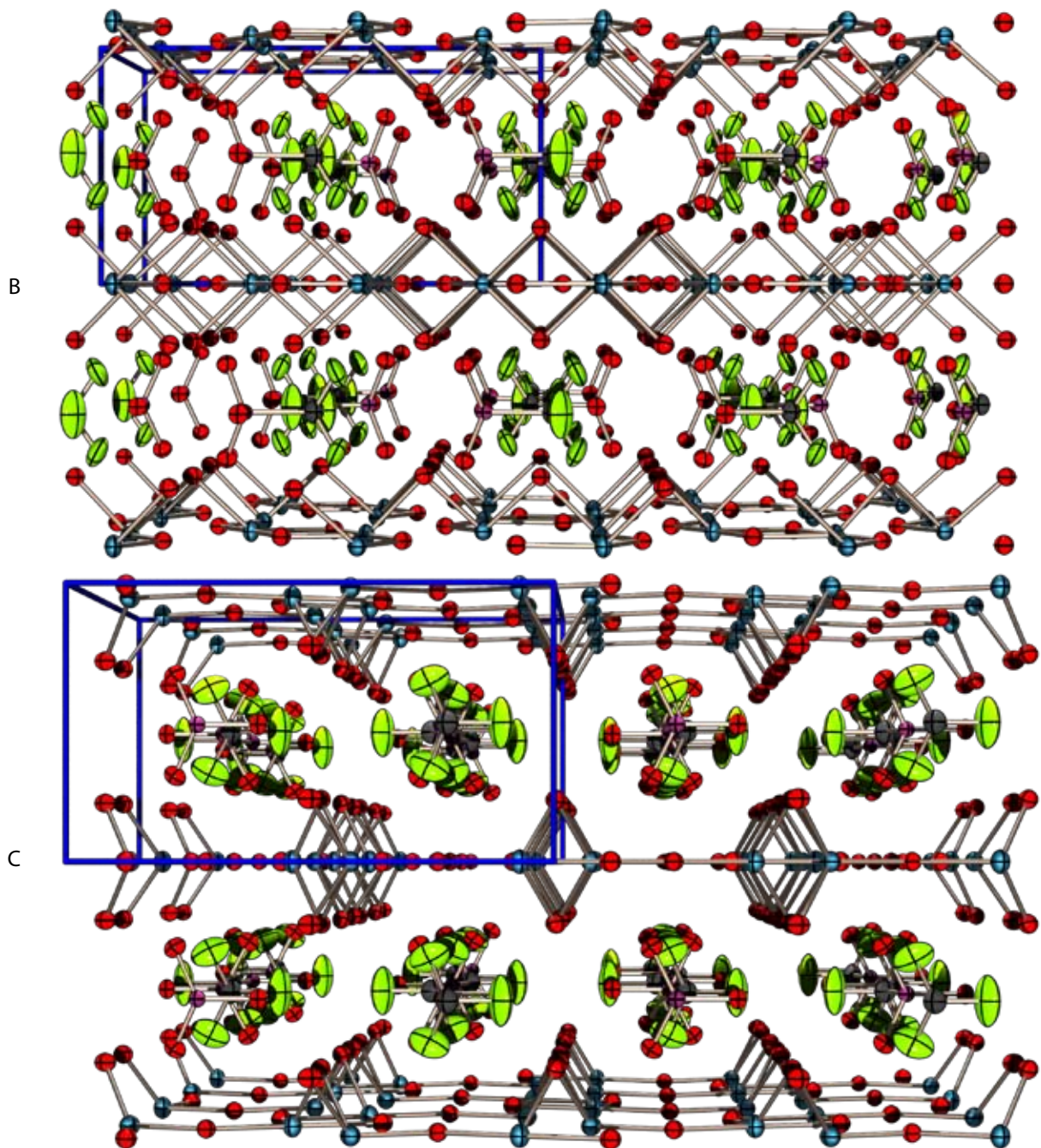


Abbildung 113: Kristallstruktur von $38h \cdot 5 H_2O$: Projektion der $2 \times 2 \times 2$ Superzellen entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$) entlang der b -Achse (B, $a \rightarrow$) und entlang der c -Achse (C, $a \rightarrow$).

5.3.5.9 Adamantylphosphonsäure **38e**

Die Adamantylphosphonsäure **38e** wird durch Hydrolyse des Adamantylchlorophosphans **1e** und anschließender Oxidation mit H_2O_2 erhalten. Die nach Verdunstung des Lösemittels zurückbleibenden farblosen Kristalle der Säure sind lösemittelfrei. Die Raumgruppe der orthorhombischen Struktur ist $Pnma$. Die asymmetrische Einheit ist nur die Hälfte des Moleküls, es liegen insgesamt vier ganze Moleküle in der Elementarzelle. Das Phosphoratom ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben. Die P–O-Bindungsabstände liegen zwischen denen einer Einfach- und Doppelbindung und unterscheiden sich zwischen P1–O1 1.554(1) Å und P1–O2 1.510(1) Å nur minimal. Das dritte Sauerstoffatom O1a ist symmetriegeneriert durch eine durch die Atome O2, P1 und C1 verlaufende Spiegelebene (Abbildung 114). Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 67 zusammengefasst. Der interessante Aspekt dieser Struktur sind die Wasserstoffbrückenbindungen, welche die einzelnen Phosphonsäureeinheiten zu Strängen verknüpfen. Ein solcher Strang ist in Abbildung 115 zu sehen, wobei es nur eine einzige unabhängige Wasserstoffbrücke gibt (O1–H20⋯O2), alle anderen werden durch die Symmetrie der Raumgruppe erzeugt. Die Stränge verlaufen parallel zur b -Achse, in deren Aufsicht in Abbildung 116 sich die Packung im Kristall am besten erkennen lässt. Es gibt zwei unterschiedliche Stränge, einen oben/unten und einen rechts/links, welche sowohl entlang der a -Achse als auch entlang der c -Achse im Reißverschlussprinzip auf Lücke zueinander liegen.

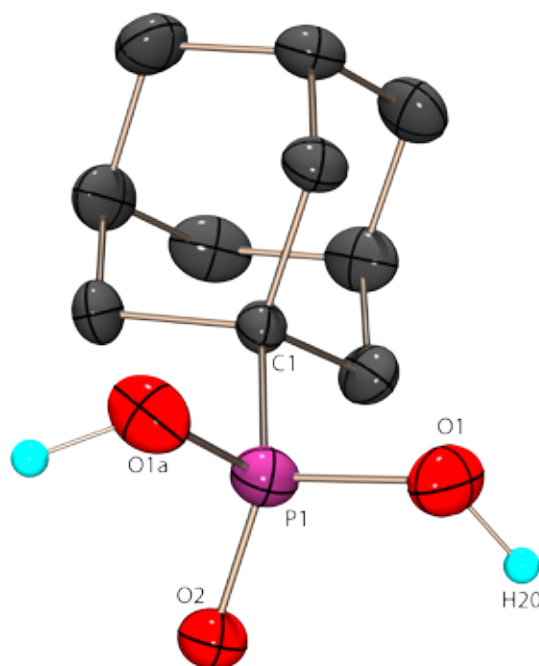


Abbildung 114: Molekülstruktur von **38e** im Kristall, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 67: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **38e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O1	1.554(1)	O1–P1–O2	112.67(7)
P1–O2	1.510(2)	O1–P1–C1	107.44(7)
P1–C1	1.798(2)	O1–P1–O1a	103.99(8)
O1–H20	0.98(3)	O2–P1–C1	112.11(11)
		P1–O1–H20	118(2)
H–Brücken			
O–H⋯O	d (O–H)	d (H⋯O)	d (O⋯O) < (O–H⋯O)
O1–H20⋯O2	0.98(3)	1.61(3)	2.582(2) 176(3)

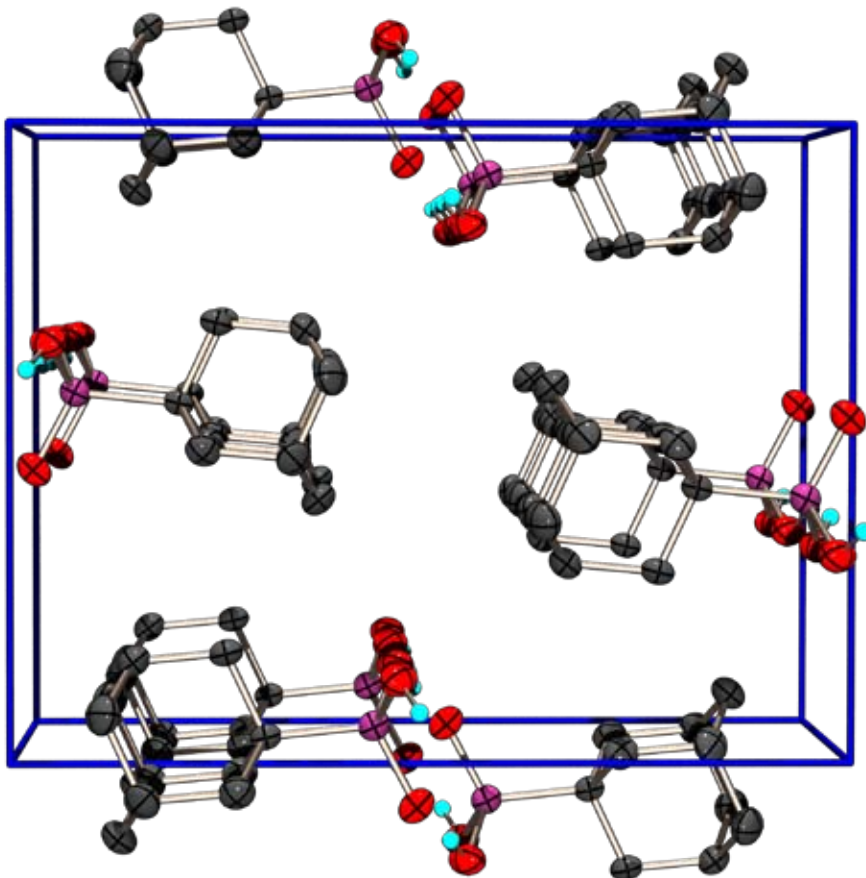
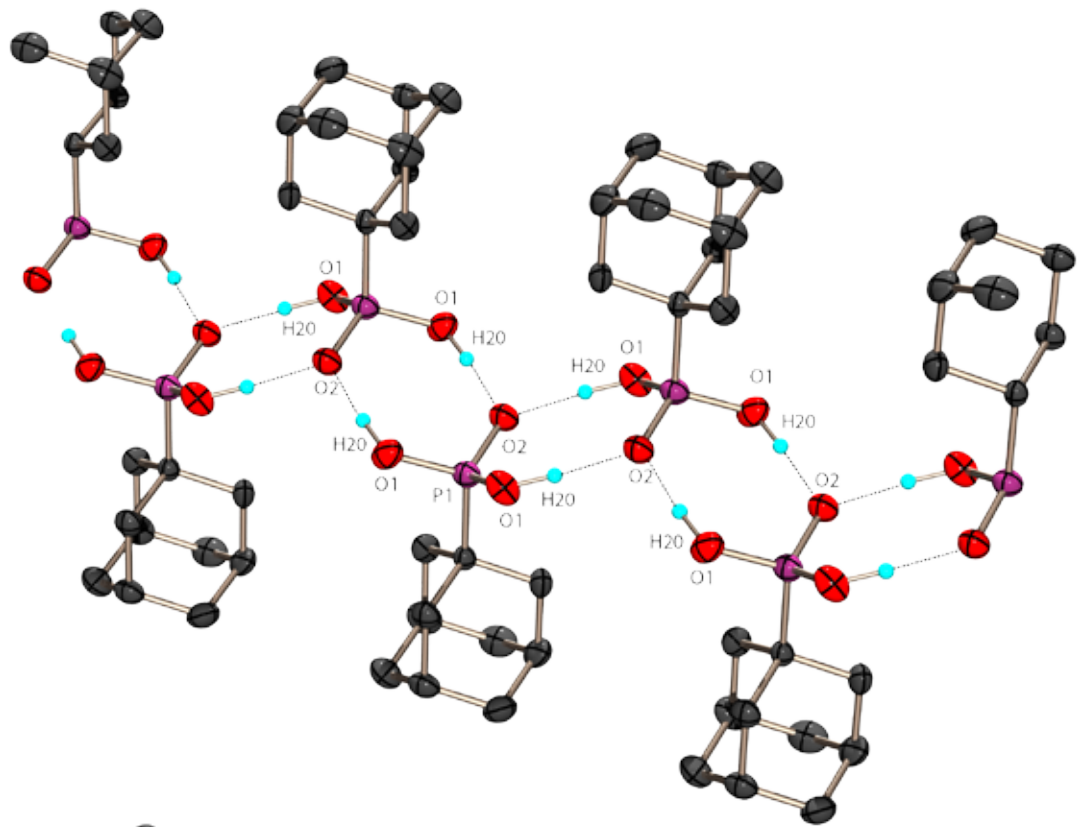


Abbildung 115: Kristallstruktur von **38e**: Wasserstoffbrücken.

Abbildung 116: Kristallstruktur von **38e**: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (*a*→).

5.3.5.10 Pentafluorphenylphosphonsäure **38g**

Einkristalle der Pentafluorphenylphosphonsäure **38g** wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung in C_6D_6 als farblose Nadeln erhalten und enthalten im Kristallgitter eingebautes Lösemittel. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem ganzen Molekül Phosphonsäure **38g** und einem Deuterobenzol-Solvensmolekül (Abbildung 117). Die Struktur ähnelt in einigen Punkten der von **38e**. Die P–O-Abstände liegen mit 1.501–1.540 Å im Bereich zwischen P–O-Einfach- und Doppelbindung und unterscheiden sich kaum voneinander. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 68 angegeben. Im Kristall ordnen sich die Säuremoleküle in durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Strängen an. Die beiden H-Brücken O1–H1...O2 und O3–H3...O1 sind in Abbildung 118 dargestellt. Ein weiterer interessanter Aspekt der Struktur ist die Position der C_6D_6 -Solvensmoleküle. Das Deuterobenzolmolekül und der C_6F_5 -Substituent zeigen einen π -staggering Effekt entlang der b -Achse, d.h. die π -Systeme der aromatischen Ringe ordnen sich auf Deckung zueinander entlang dieser Achse an. Die beiden Ringe liegen zwar nicht perfekt planar zueinander wie in Abbildung 119A zu sehen, der Abstand zwischen den Ringen liegt mit 3.407(8)–3.564(9) Å im üblichen Bereich.

Die Packung im Kristall ist durch die beiden leicht gegen die der B -Fläche gekippten (Abbildung 119C) entlang der a -Achse verlaufenden Stränge gekennzeichnet. Diese verlaufen deckungsgleich zueinander (Abbildung 119B), wobei der Zwischenraum zwischen zwei Pentafluorphenylsubstituenten durch ein Deuterobenzolmolekül aufgefüllt wird (Abbildung 119C).

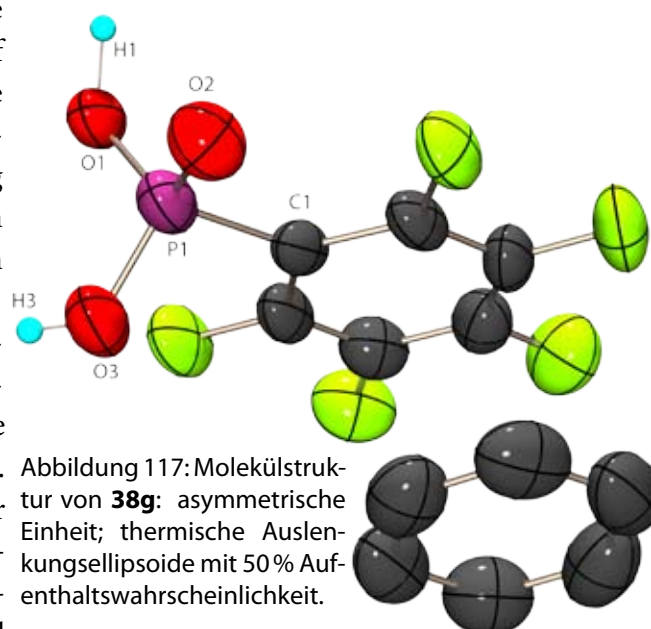


Abbildung 117: Molekülstruktur von **38g**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungselloide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 68: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **38g**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–O1	1.501(4)	O1–P1–O2	113.3(2)
P1–O2	1.520(4)	O1–P1–O3	114.3(2)
P1–O3	1.530(4)	O2–P1–O3	105.5(2)
P1–C1	1.784(6)	O1–P1–C1	109.5(2)
O1–H1	1.01(6)	O2–P1–C1	107.6(2)
O3–H3	0.78(8)	O3–P1–C1	106.3(2)
		P1–O1–H1	119
		P1–O3–H3	120
H-Brücken			
O–H...O	d (O–H)	d (H...O)	d (O...O) < (O–H...O)
O1–H1...O2	1.01(6)	1.66(7)	2.595(5) 151(3)
O3–H3...O1	0.78(8)	1.81(8)	2.563(5) 160(3)

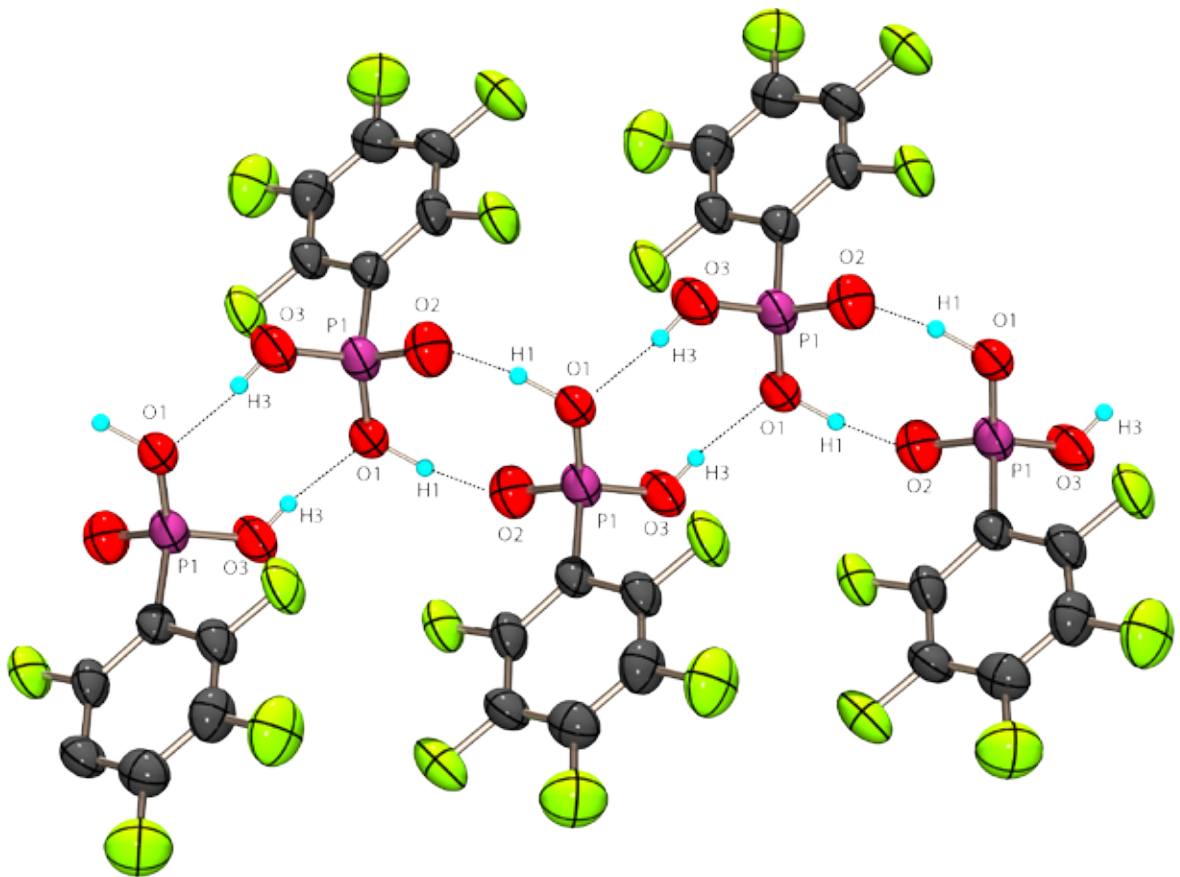
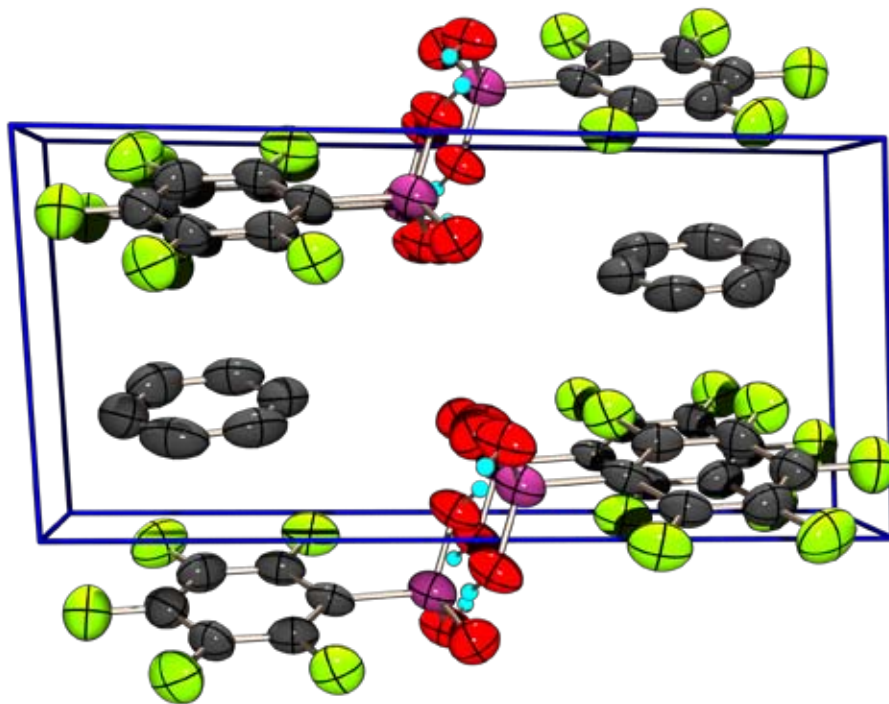


Abbildung 118: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **38g**.



A

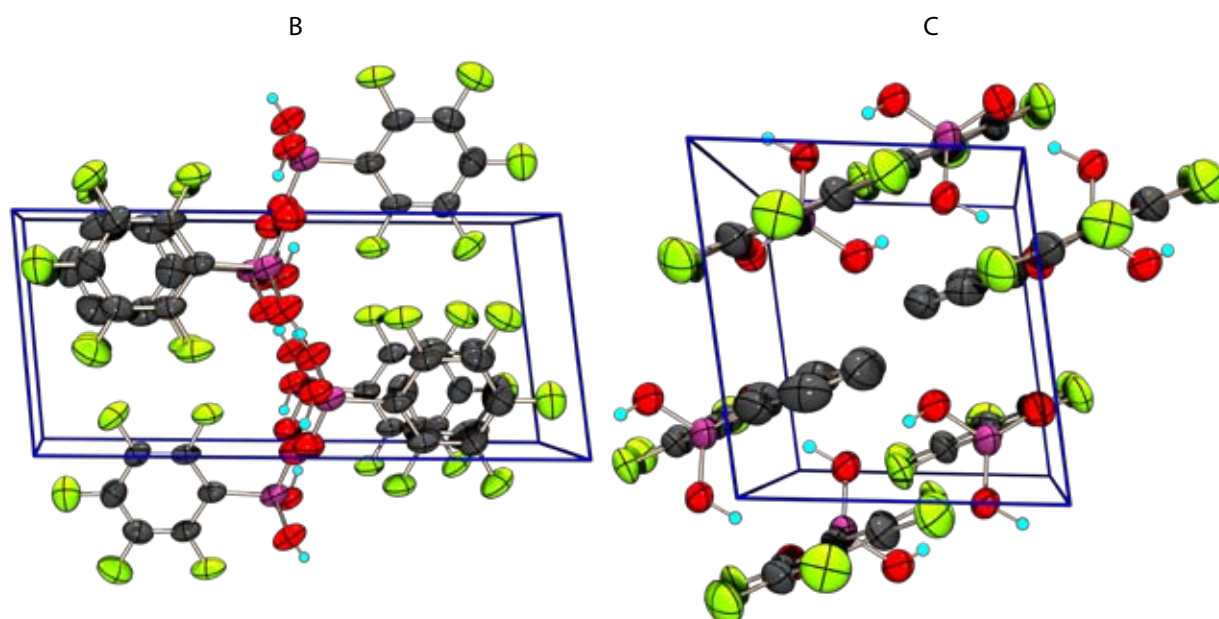


Abbildung 119: Kristallstruktur von **38g**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c*→), der *b*-Achse (B, *c*→) und der *c*-Achse (C, *a*→).

5.3.5.11 Strukturvergleich

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben neue Kristallstrukturen von Dinatriumsalzen von Triselenophosphonaten **41** erhalten. Zusammen mit den drei literaturbekannten Kristallstrukturen von **41q** und **41o** liegt damit erstmals eine ausreichende experimentelle Basis vor um eine allgemeine strukturelle Charakterisierung der Triselenophosphonate **41** zu ermöglichen. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 69 zusammengefasst. Die Tabelle enthält neben den Parametern der neuen Strukturen die des Dilithiumsalz von **41q**¹⁷⁹, eines Platinkomplexes von **41o**¹⁸⁰ und des Natriumsalzes von **41o**¹⁸¹. Die beide ersteren Strukturen sind nicht so komplex aufgebaut wie die der neuen Verbindungen. So fungiert das Triselenophosphonat im Platinkomplex als zweizähliger Ligand, ein Selenatom koordiniert nicht, was sich in einer kurzen P–Se-Bindungslänge bemerkbar macht. Die P–Se-Bindungslängen in den neuen Verbindungen variieren von 2.148 Å in **41h** · MeCN · 3 H₂O bis zu 2.206 Å in **41e** um 0.058 Å und bewegen sich im Bereich zwischen einer P–Se-Einfachbindung (2.208 Å) und einer P–Se-Doppelbindung (2.093 Å). Der P–C-Bindungsabstand des Triptycylenphosphonates **41i** ist mit 1.981 Å lang und auch der Triptycylenylsubstituent in **41f** weist mit 1.904 Å eine bemerkenswert lange P–C-Bindung auf. Die Winkel am Phosphoratom bewegen sich in einem schmalen Bereich von 107.7–117.1°, die Triptycylenylverbindung **41f** einmal ausgenommen. Die verbrückende Rolle der Triselenophosphonate zwischen den Kationen ist in den neuen Vertretern ist stärker ausgeprägt als in den beiden älteren bekannten Strukturen. Die Triselenophosphonateinheit wird in den unterschiedlichen Strukturen kaum verändert, die unterschiedliche Verbrückung der Kationen ist der strukturell bestimmende Faktor. Die Kristallstruktur ist dabei von der Anzahl an koordinierenden Lösemittelmolekülen abhängig. Sind nur wenige zusätzliche Lösemittelmoleküle als Liganden für das Alkalimetall verfügbar wird eine dreidimensional unendliche Raumstruktur oder zweidimensional unendliche Ebenen ausgebildet. Sind mehr Lösemittelmoleküle vorhanden kommt es bedingt durch die zusätzliche Absättigung von Koordinationsstellen zur Bildung von eindimensional unendliche Stränge oder isolierten dimeren Einheiten.

Tabelle 69: Vergleich der Strukturparameter in den Kristallstrukturen von **41**.

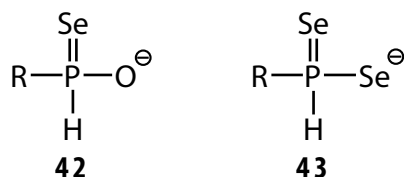
	41i	41f	41e	41h 2 THF	41h 4 THF	41h MeCN	41h H ₂ O	41q ¹⁷⁹	41o ¹⁸⁰ Pt	41o ¹⁸¹ Na
P–Se [Å]	2.188	2.180–	2.191	2.151	2.155	2.158	2.155	2.170	2.240	2.164–
	2.184	2.197	2.206	2.168	2.160	2.148	2.157	2.206	2.215	2.208
	2.188		2.173		2.158	2.171		2.177	2.103	
P–C [Å]	1.981	1.883–	1.886	1.896	1.857	1.886	1.884	1.857	1.845	—
		1.904								
Se–P–Se [°]	110.0	107.7–	113.0	111.4	115.7	117.1	114.4	110.3	115.3	108.5–
	111.2	109.6	109.6	115.0	114.7	113.0	113.3	110.9	97.3	114.5
	110.6	113.1	111.2		113.8	116.0	115.8	114.9	118.3	
<i>k</i>	6	6	7	8	6	4	6	4	2	8

Die drei neu charakterisierten Phosphonsäuren **39** sollen ebenfalls mit repräsentativen bekannten Verbindungen verglichen werden. Als Vergleich für die Adamantylphosphonigsäure **39e** wird die *tert*-Butylphosphonigsäure¹⁸² **39n** ausgewählt, für die Pentafluorphenylverbindung **39g** die Phenylphosphonigsäure¹⁸³ **39o** und für das Natriumsalz von **39h** die einzige weitere bekannte Struktur von **39h**, ein Quecksilberkomplex¹⁸⁴. Ausgewählte relevante Strukturparameter sind in Tabelle 70 gegenübergestellt. Generell ergibt sich hierbei eine gute Übereinstimmung der Parameter; die stärksten Abweichungen zeigen sich bei **39h**. Die größten Differenzen liegen bei allen drei Vergleichspaaren in den P–O-Bindungslängen, welche entweder durch Kontakte zum jeweiligen Kation oder durch Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden und somit am stärksten in den Aufbau der Kristallstruktur einbezogen werden.

Tabelle 70: Vergleich ausgewählter Strukturparameter der neuen Phosphonsäuren **38** mit denen bekannter Vertreter.

	38e	38n	38g	38o	38h	38hHg
P–O [Å]	1.554	1.496	1.501	1.561	1.503	1.473/1.493
	1.510	1.550	1.520	1.551	1.513	1.520/1.502
		1.538	1.530	1.503		1.533/1.561
P–C [Å]	1.798	1.773	1.784	1.801	1.859	1.853/1.842
O–P–O [°]	112.7	106.9	114.2	104.7	115.1	111.7/111.9
	104.0	112.1	113.3	111.9	113.9	113.1/114.9
		111.3	105.5	113.8		117.4/115.0

5.4 Monoorganylselenophosphinate



5.4.1 Allgemeines

Über Monoorganylselenophosphinate **42** bzw. **43** ist in der Literatur kaum etwas bekannt. Während die Anionen **42** in der Literatur unbekannt sind stellt das Adamantylderivat **43e**¹⁸⁵ die einzige literaturbekannte Verbindung mit dem Anion **43** dar. In unsere Arbeitsgruppe¹ wurden fünf Verbindungen des Typs **43** mit R = *i*-Pr, *t*-Bu, Ph, Mes NMR-spektroskopisch charakterisiert.

5.4.2 Bildung

Im Zuge der Umsetzungen von Dichlorphosphanen mit Na₂Se/Na₂Se₂ wurden in den Reaktionslösungen die neuen Phosphinate **43d,f,g,i** und **42f** ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert. Sie entstehen in den meisten Fällen erst nach längerer Zeit (mehrere Wochen), sehr wahrscheinlich als Hydrolyseprodukte. Eine Ausnahme bildet **43d**, welches bei der Reaktion von **1d** mit einer äquimolaren Menge Na₂Se und Na₂Se₂ zu 27 % unter den Reaktionsprodukten beobachtet wurde.

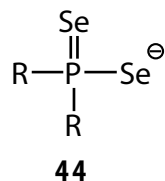
5.4.3 NMR-Spektroskopie

Die Phosphinate **42** und **43** zeigen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektren jeweils ein Singulett, welches von einem Paar ⁷⁷Se-Satelliten begleitet wird. Die Anzahl der Selenatome ergibt sich aus den relativen Intensitäten (**42** 7.0 % bzw. **43** 14.0 %). Die ¹J_{SeP}-Kopplungskonstante ist mit 560.1–658.1 Hz groß. Das Vorliegen einer direkten P–H-Bindung wird durch die Dublettaufspaltung in ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektren sowie durch die große ¹J_{PH}-Kopplungskonstante (410.7–480.1 Hz) belegt. Die ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-Daten der neuen Phosphinate **42** und **43** sind in Tabelle 71 enthalten.

Tabelle 71: NMR-Daten der Phosphinate **42** und **43** (*J* in Hz).

	43d	43e	43e ¹⁸⁵	43f	43g	43i	43n ¹	42f
δ ³¹ P	−41.9	17.3	19.6	−38.8	−68.8	15.4	18.9	27.3
δ ⁷⁷ Se	122.1	−152.6	—	—	34.6	—	19.2	—
¹ J _{PH}	476.4	410.7	422.7	413.1	480.1	431.4	411.5	453.7
¹ J _{SeP}	560.1	581.2	571.8	603.4	627.5	602.7	584.4	658.1

5.5 Diselenophosphatester

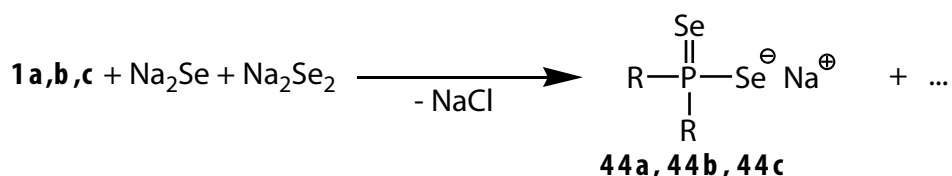


5.5.1 Allgemeines

Gemeint sind unter der Bezeichnung Diselenophosphatester die *O,O*-Diester der Diselenophosphorsäure **44** ($\text{R} = \text{OR}'$). In der Literatur sind zahlreiche Beispiele von Diselenophosphatestern **44** beschrieben, z.B. mit $\text{R} = \text{OEt}^{186}$, OPh^{187} usw. Von Interesse sind diese Anionen als zwei-zählige Chelatliganden; alle strukturell untersuchten Beispiele beziehen sich auf Übergangsmetallkomplexe^{188,189}. Die Strukturen einfacher Alkalimetallsalze bzw. von Salzen mit schwach koordinierenden Kationen sind in der Literatur nicht beschrieben. Eine analoges Ditellurophosphat R_2PTe_2^- mit $\text{R} = \text{OMe}$ wird in einem japanischen Patent erwähnt¹⁹⁰. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Diselenophosphatester **44a,b,c** erhalten, als Natriumsalze isoliert und strukturell charakterisiert.

5.5.2 Synthese

Die neuen Selenophosphatdiesteranionen **44a,b,c** entstehen bei der Umsetzungen der Dichlorphosphane **1a,b,c** mit einem Überschuss an Natriumselenid oder Diselenid als einzige in THF lösliche phosphorhaltige Verbindungen. Die Bildung von **44a,b,c** ist unabhängig vom Kondensationspartner. Die Natriumsalze können direkt aus der Reaktionslösung in Reinsubstanz isoliert werden. Sie bilden sehr luftempfindliche, farblose bis leicht gelbe Kristalle.



5.5.3 NMR-Spektroskopie

Die Diselenophosphate **44** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett begleitet von einem Paar ^{77}Se -Satelliten, welches eine relative Intensität von 14.0% durch Kopplung zu zwei Selenatomen aufweist. Die $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstanten sind mit 715–814 Hz typisch für Diselenophosphatester dieser Art¹⁸⁸.

Tabelle 72: NMR-Daten der neuen Diselenophosphatester **44** (J in Hz).

	44a	44b	44c
$\delta^{31}\text{P}$	87.3	85.0	45.5
$\delta^{77}\text{Se}$	245.4	242.2	280.9
$^1J_{\text{SeP}}$	814.3	762.0	715.5

5.5.4 Kristallstrukturen

5.5.4.1 Molekül- und Kristallstruktur von **44a** · 3 THF

Das Natriumsalz des Diselenophosphatesters **44a** kristallisiert bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von farblosen, sehr empfindlichen Kristallen direkt aus der Reaktionslösung einer Umsetzung von **1a** mit äquimolaren Mengen Na_2Se und Na_2Se_2 . Die Struktur wurde in der orthorhombischen chiralen Raumgruppe $Pna2_1$ als idealer racemischer Zwilling verfeinert, eine Strukturlösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ gelang nicht. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 120 zu sehen und beinhaltet ein ganzes Diselenophosphatanion und ein Natriumion, dessen Koordinationssphäre von drei THF-Molekülen abgesättigt ist. Durch die Abschirmung des Natriumions nach außen kann dieser Komplex als einzelne, neutrale Einheit aufgefasst werden kann. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 73 enthalten und Abschnitt 5.5.4.4 mit denen der anderer verwandter Strukturen verglichen. Die P–Se-Bindungsabstände betragen $2.119(1)\text{ \AA}$ und $2.131(1)\text{ \AA}$, die beiden P–O-Abstände $1.653(3)\text{ \AA}$ und $1.634(3)\text{ \AA}$ und die beiden unabhängigen Se–Na-Abstände $2.980(2)\text{ \AA}$ und $2.999(2)\text{ \AA}$. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der sterische Effekt der beiden Supermesitylliganden auf die unmittelbare Umgebung des Phosphoratoms wird durch die Sauerstoffbrücke erheblich abgeschwächt. Der Koordination um das Natriumatom, welches eine Koordinationszahl von 5 aufweist, kann keine reguläre Geometrie zuordnet werden. Die die Chelatbrücke Se1–P1–Se2 und das Natriumatom Na1 liegen nicht in einer Ebene. Das racemische Verhalten der Einheit lässt sich durch eine geringe Abweichung von der idealen C_s -Symmetrie der Einheit erklären, so lassen sich z.B. die THF-Moleküle nicht ideal zur Deckung bringen. Im Kristall sind die einzelnen Einheiten unabhängig voneinander in der Elementarzelle gemäß der Raumgruppensymmetrie angeordnet und werden durch Translation mit den entsprechenden Elementen der nächsten Elementarzelle zur Deckung gebracht (Abbildung 121).

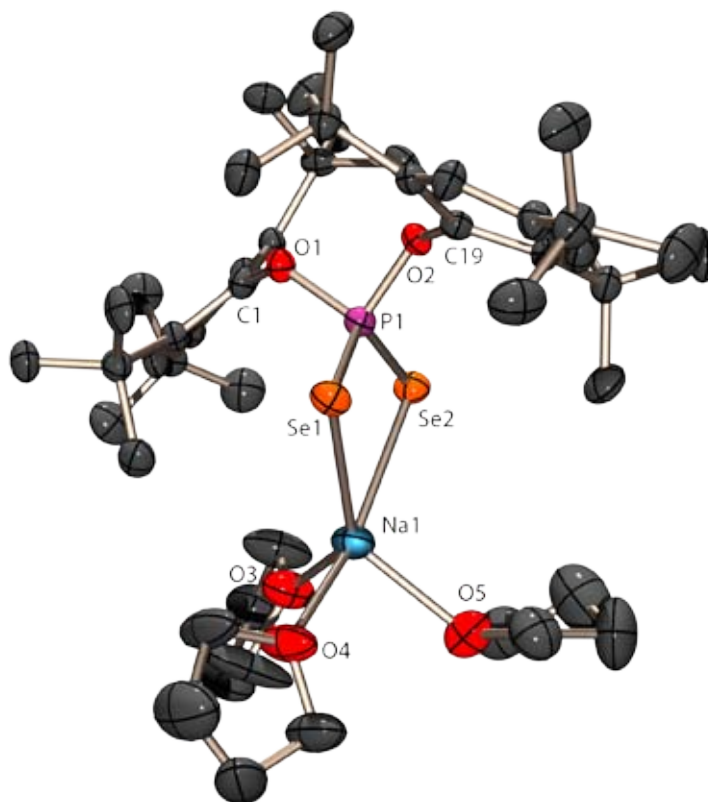
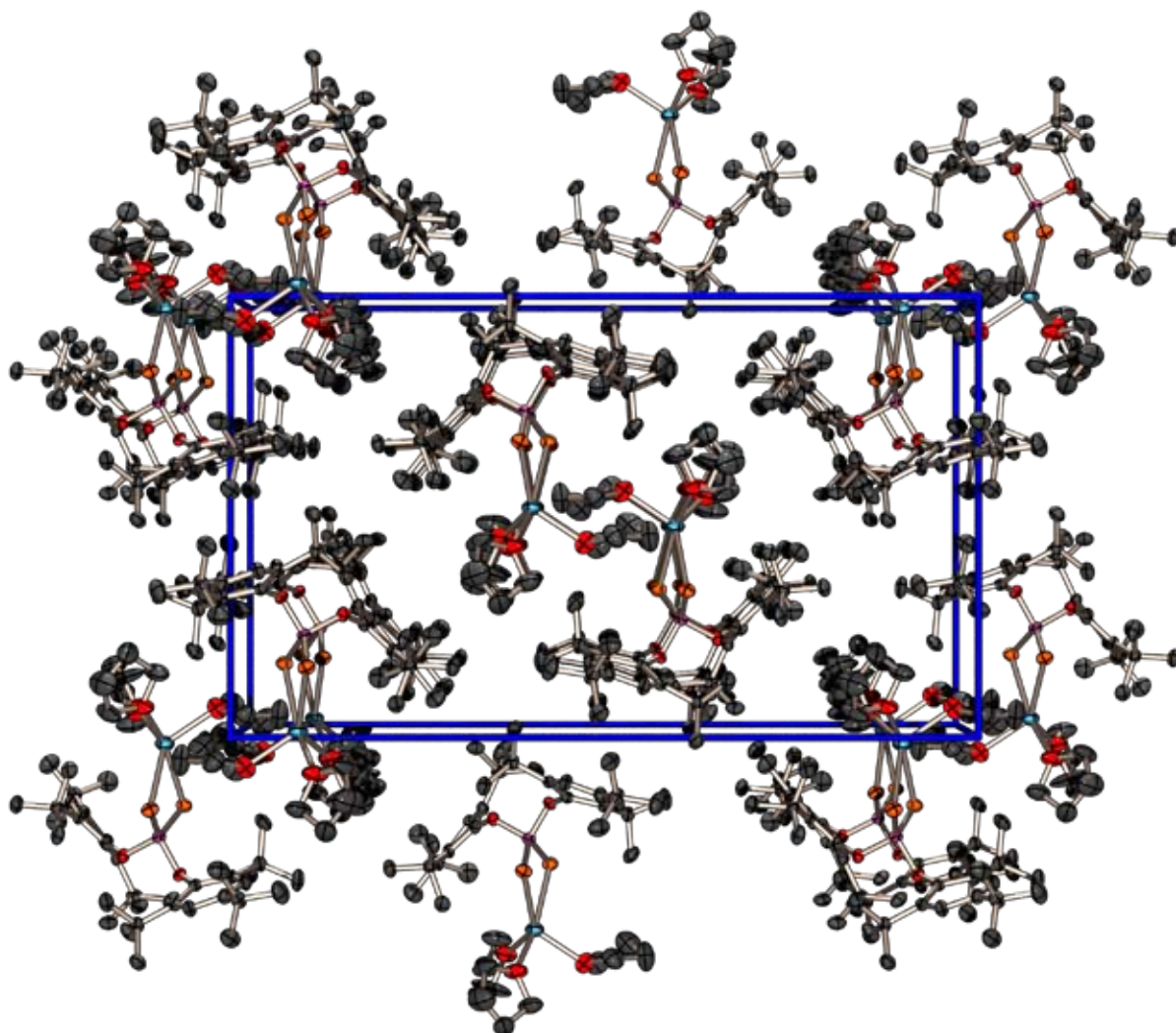


Abbildung 120: Molekülstruktur von **44a** · 3 THF: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 73: Ausgewählte Strukturparameter von **44a** · 3 THF.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P1	2.119(1)	P1–Se1–Na1	84.58(5)	Se1–Na1–O4	91.49(12)
Se2–P1	2.131(1)	P1–Se2–Na1	83.92(5)	Se1–Na1–O5	127.83(12)
Se1–Na1	2.980(2)	Se1–P1–Se2	115.23(5)	Se2–Na1–O3	93.24(12)
Se2–Na1	2.999(2)	Se1–P1–O1	115.28(13)	Se2–Na1–O4	164.82(12)
P1–O1	1.653(3)	Se1–P1–O2	107.76(13)	Se2–Na1–O5	103.18(11)
P1–O2	1.634(3)	Se2–P1–O1	107.11(13)	O3–Na1–O4	95.54(15)
Na1–O3	2.324(5)	Se2–P1–O2	114.51(13)	O3–Na1–O5	93.43(14)
Na1–O4	2.338(5)	O1–P1–O2	95.46(15)	O4–Na1–O5	88.66(14)
Na1–O5	2.342(4)	Se1–Na1–Se2	73.79(4)	P1–O1–C1	124.5(3)
O1–C1	1.405(6)	Se1–Na1–O3	138.34(12)	P1–O2–C19	126.7(2)
O2–C19	1.407(6)	Torsionswinkel: Na1–Se1–P1–Se2: –14.64(6)			

Abbildung 121: Kristallstruktur von **44a** · 3 THF: Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse (*b*→).

5.5.4.2 Molekül- und Kristallstruktur von **44b** · 3 THF

Farblose, sehr empfindliche Einkristalle des Natriumsalzes des Diselenophosphatesters **44b** werden aus der THF-Lösung einer Umsetzung von **1b** mit äquimolaren Mengen Na_2Se und Na_2Se_2 gewonnen. Das Natriumsalz von **44** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 122 dargestellt und analog derer von **44a** aufgebaut. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die beiden P–Se-Bindungsabstände sind mit 2.121(1) Å identisch, die P–O-Abstände (1.631(3) Å und 1.648(3) Å) und die beiden Se–Na-Abstände (3.004(2) Å und 3.000(2) Å) sind ebenfalls sehr ähnlich. Auch in dieser Verbindung teilen Na1–Se1–P1–Se2 keine gemeinsame Ebene (Diederwinkel $-11.90(8)^\circ$). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 74 aufgeführt.

Interessant ist die Tatsache, dass trotz nahezu identischen Aufbaus der asymmetrischen Einheit eine nur sehr kleine strukturelle Veränderung im Substituenten eine drastische Auswirkung auf das von der Verbindung realisierte Kristallsystem hat. Die Packung der Einheiten in der Elementarzelle wird durch das Inversionszentrum als einziges Symmetrieelement bestimmt. Die Anordnung im Kristall ist nur durch die Translation bestimmt (in Abbildung 123 gut erkennbar).

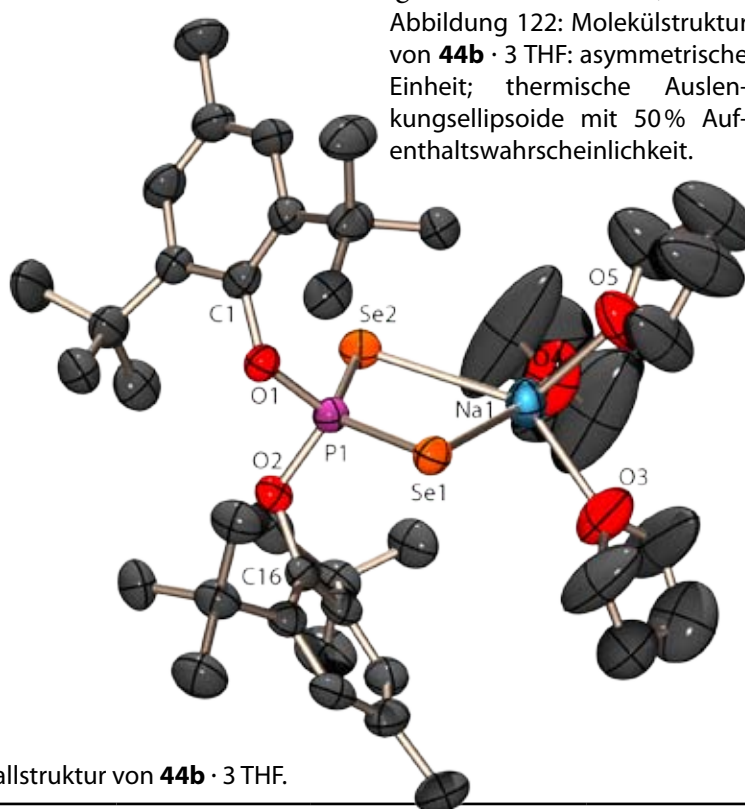


Abbildung 122: Molekülstruktur von **44b** · 3 THF: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 74: Strukturparameter in der Kristallstruktur von **44b** · 3 THF.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P1	2.121(1)	P1–Se1–Na1	84.64(6)	Se1–Na1–O4	159.91(16)
Se2–P1	2.121(1)	P1–Se2–Na1	84.73(6)	Se1–Na1–O5	100.88(15)
Se1–Na1	3.004(2)	Se1–P1–Se2	115.57(6)	Se2–Na1–O3	143.10(17)
Se2–Na1	3.000(2)	Se1–P1–O1	114.31(12)	Se2–Na1–O4	90.49(14)
P1–O1	1.631(3)	Se1–P1–O2	106.96(12)	Se2–Na1–O5	120.90(16)
P1–O2	1.648(3)	Se2–P1–O1	107.57(12)	O3–Na1–O4	96.7(2)
Na1–O3	2.325(5)	Se2–P1–O2	114.83(12)	O3–Na1–O5	94.0(2)
Na1–O4	2.324(6)	O1–P1–O2	96.13(15)	O4–Na1–O5	97.7(2)
Na1–O5	2.289(6)	Se1–Na1–Se2	73.42(5)	P1–O1–C1	125.1(3)
O1–C1	1.429(6)	Se1–Na1–O3	89.62(14)	P1–O2–C16	122.8(3)
O2–C16	1.406(6)	Torsionswinkel Na1–Se1–P1–Se2: $-11.90(8)$			

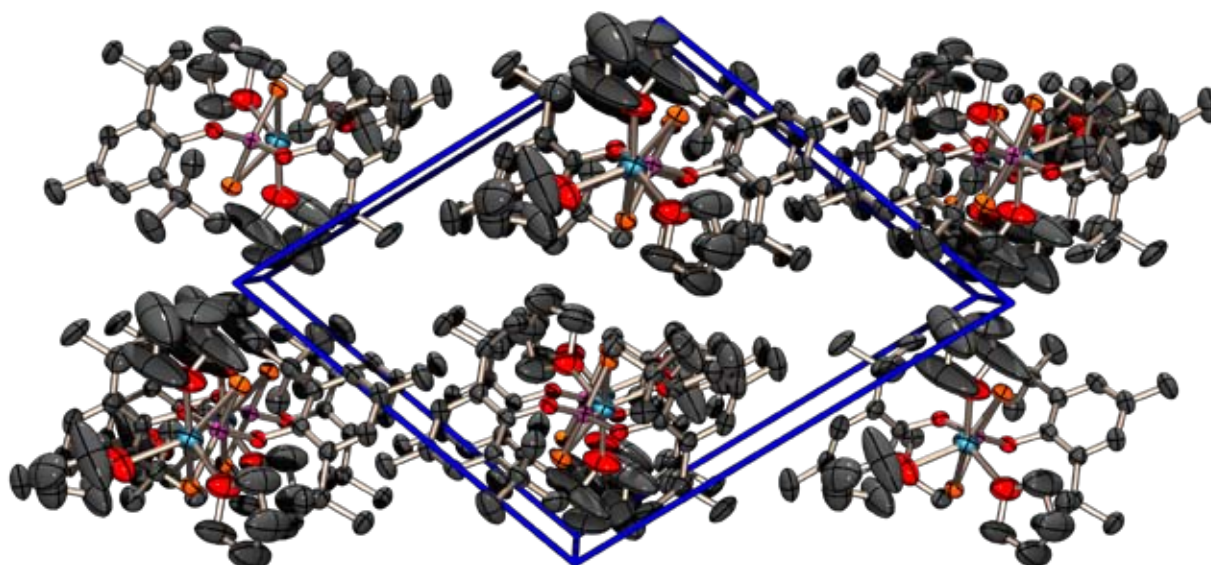


Abbildung 123: Kristallstruktur von **44b** · 3 THF: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (*c*-Achse nach rechts oben).

4.5.4.3 Molekül- und Kristallstruktur von **44c** · 2 THF

Das Bis(adamantyl)diselenophosphatester Natriumsalz **44c** kristallisiert monoklin in Form farbloser, extrem luftempfindlicher Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristalle konnten aus einer THF-Lösung einer Umsetzung von **1c** mit äquimolaren Mengen Na_2Se und Na_2Se_2 nach 6 Monaten Lagerung bei -25°C gewonnen werden. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 124 dargestellt und stellt nur die eine Hälfte einer dimeren Baueinheit dar. Die andere Hälfte wird durch ein Inversionszentrum genau in der Mitte des in Abbildung 125 gezeigten Dimers erzeugt. Erst in der Darstellung des Dimers lässt sich die Koordination der Natriumatome erkennen, wobei im Gegensatz zu den Strukturen von **44a** und **44b** das Selenatom Se1 μ_2 -verbrückend wirkt. Die Koordinationszahl der beiden Natriumatome ist 6 und die Koordinationsgeometrie kann als stark verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Interessanterweise beteiligt sich das Sauerstoffatom O1 eines Adamantoxysubstituenten an der Koordination des Natriums ($\text{P-O} = 2.615(5) \text{ \AA}$). Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben; die P-O -Bindungsabstände sind mit $1.601(4) \text{ \AA}$ und $1.604(5) \text{ \AA}$ ebenso wie P-Se -Abstände mit $2.141(2) \text{ \AA}$ und $2.136(2) \text{ \AA}$ fast identisch, die Se-Na -Abstände ($2.971(2)$ – $3.136(3) \text{ \AA}$) variieren stärker. Weitere ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 75 aufgeführt.

Die Packung in der Elementarzelle wirkt zunächst komplex, zeigt aber eine hohe Ordnung (Abbildung 126A und B). Am besten beschreiben lässt sie sich wenn man die dimeren Einheiten als SBU (secondary building unit) betrachtet. Diese besetzen in der Elementarzelle die Inversionszentren auf den Zellecken und zusätzlich die zwei Inversionszentren auf den Flächenmitten der *A*-Flächen. Man kann also vereinfacht von einer einfachen *A*-zentrierten Elementarzelle sprechen in welcher die Dimeren eingeordnet sind. Gut veranschaulicht wird dies in Abbildung 126C, hier sind alle Kohlenstoffatome weggelassen worden und die verbleibenden Dimer-Gerüste darstellt. Insgesamt weist die Kristallstruktur im Aufbau gewisse Ähnlichkeit mit der Struktur des Trityltriselenophosphonates **41i** auf, welche in Abschnitt 5.3.5.1 beschrieben ist.

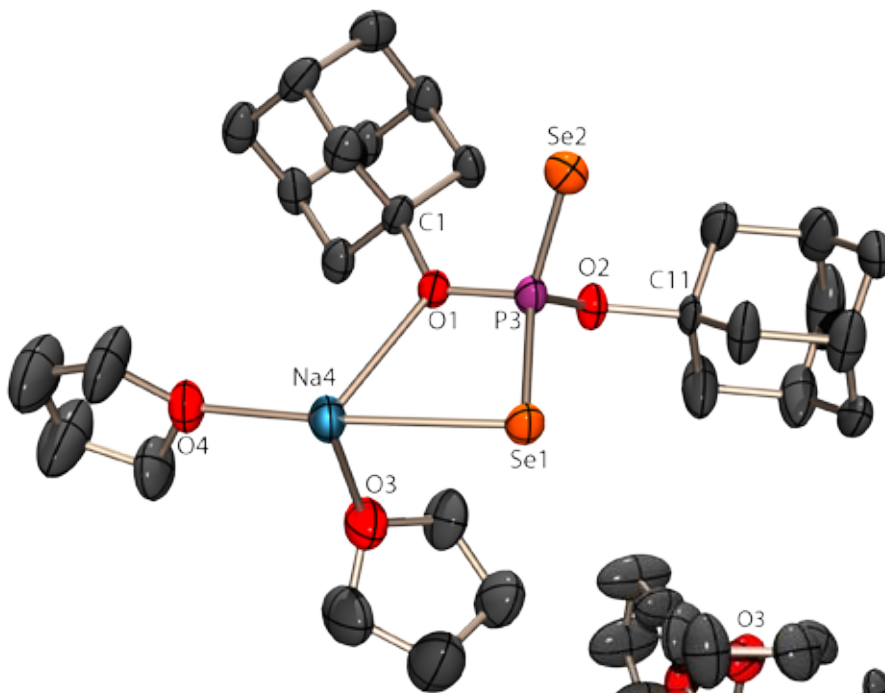
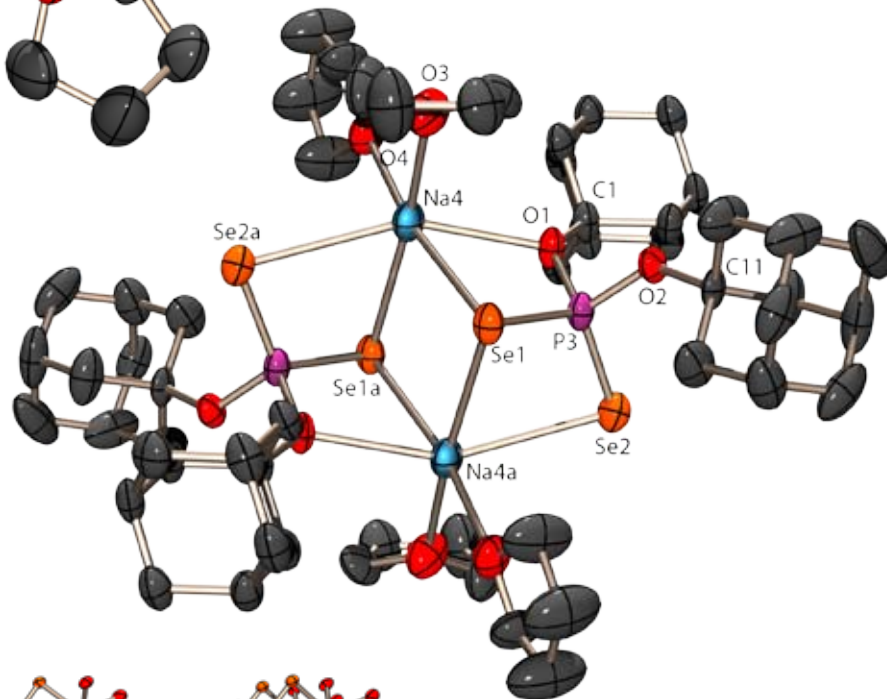
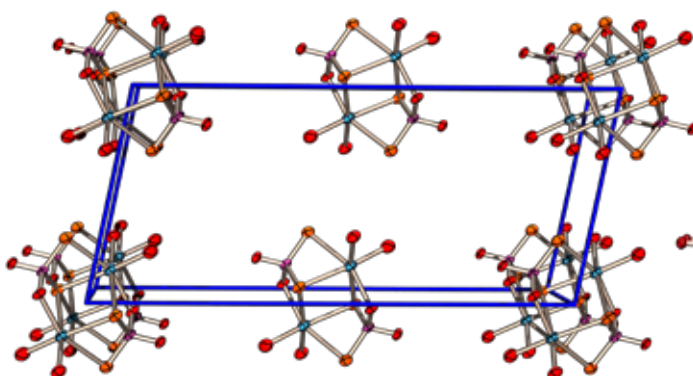


Abbildung 124: Molekülstruktur von **44c** · 2 THF: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 125: Molekülstruktur von **44c** · 2 THF: Dimere Einheit bestehend aus zwei Formeleinheiten.



D



C

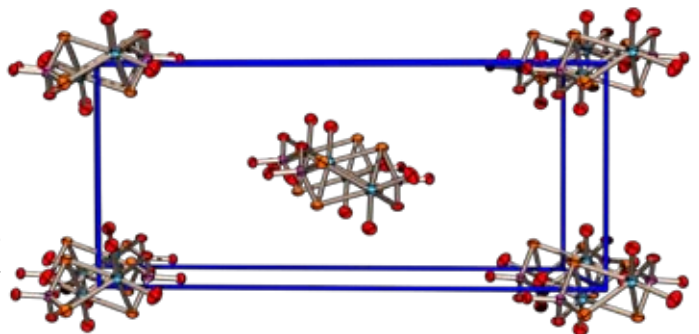


Abbildung 126: Kristallstruktur von **44c** · 2 THF: vereinfachte Darstellung (alle Kohlenstoffatome weggelassen) der Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (C, *c*→) und *b*-Achse (D, *c*→);

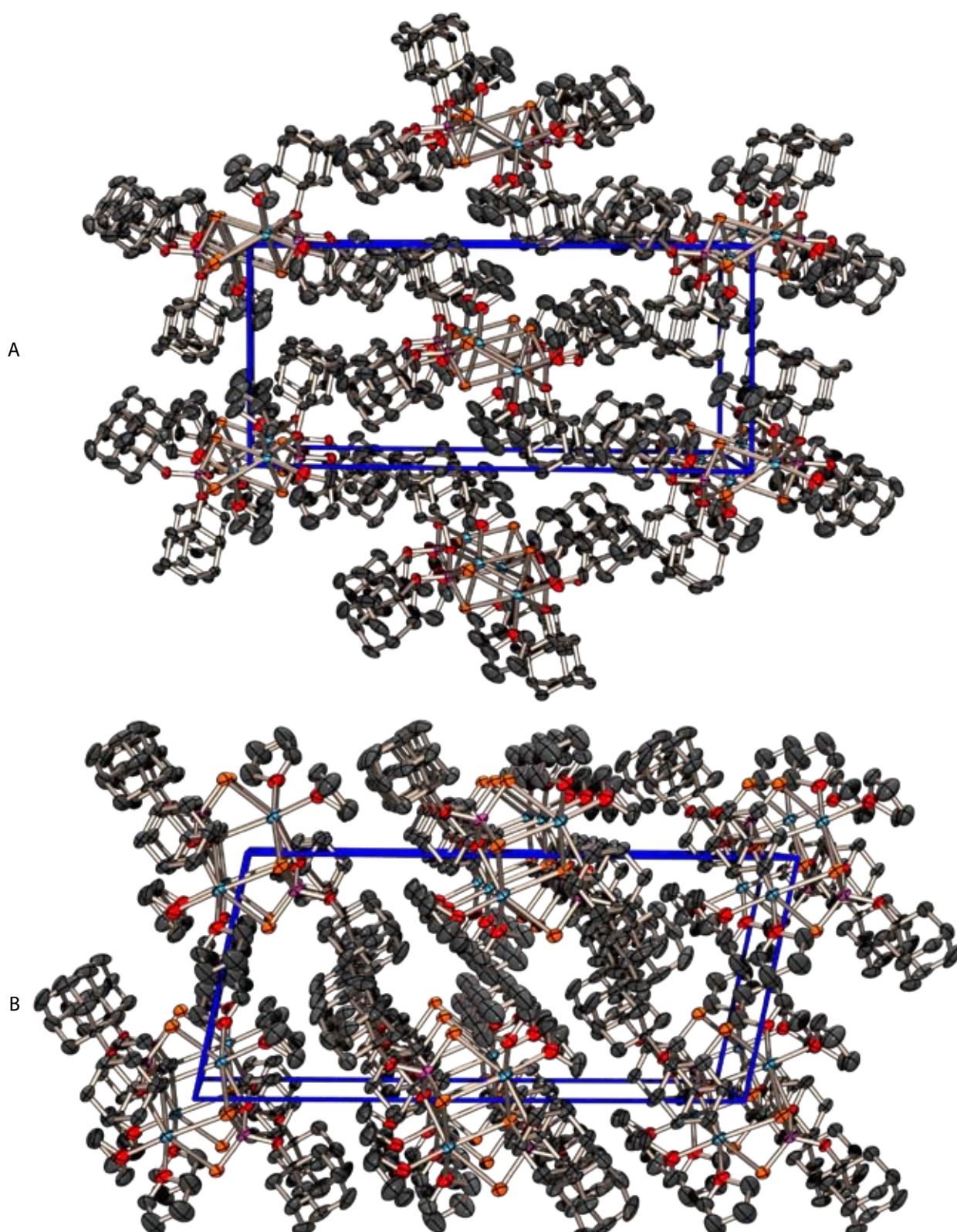


Abbildung 126: Kristallstruktur von **44c** · 2 THF: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c*→) und *b*-Achse (B, *c*→).

Tabelle 75. Ausgewählte Strukturparameter von **44c** · 2 THF.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P3	2.141(2)	P3–Se1–Na4	83.34(7)	Se1–Na4–O4	170.93(16)
Se2–P3	2.136(2)	P3–Se1–Na4a	83.39(7)	Se1–Na4–Se1a	90.39(7)
Se1–Na4a	3.046(3)	Na4–Se1–Na4a	89.62(7)	Se1–Na4–Se2a	99.86(7)
Se2–Na4a	3.136(3)	P3–Se2–Na4a	81.28(7)	O1–Na4–O3	96.09(19)
Se1–Na4	2.971(2)	Se1–P3–Se2	115.67(8)	O1–Na4–O4	108.64(17)
P3–O1	1.604(5)	Se1–P3–O1	104.20(18)	Se1a–Na4–O1	89.05(12)
P3–O2	1.601(4)	Se1–P3–O2	110.78(18)	Se2a–Na4–O1	155.27(14)
Na4–O1	2.615(5)	Se2–P3–O1	113.46(18)	O3–Na4–O4	85.86(19)
Na4–O3	2.392(6)	Se2–P3–O2	112.83(19)	Se1a–Na4–O3	174.29(16)
Na4–O4	2.360(5)	O1–P3–O2	98.3(2)	Se2a–Na4–O3	102.69(15)
O1–C1	1.498(7)	Se1–Na4–O1	63.98(11)	Se1a–Na4–O4	94.86(14)
O1–C11	1.479(8)	Se1–Na4–O3	89.66(15)	Se2a–Na4–O4	88.83(14)
Torsionswinkel:		Se1a–Na4–Se2a	71.69(6)	Na4–O1–C1	122.1(4)
Se1–P3–Se2–Na4a		P3–O1–Na4	107.5(2)	P3–O2–C11	130.8(4)
–26.06(8)		P3–O1–C1	128.7(4)		

5.5.4.4 Vergleich der Kristallstrukturen der Natriumdiselenophosphatester **44**

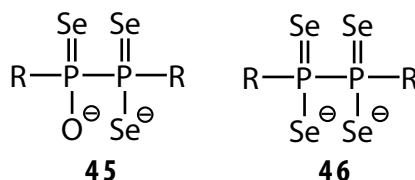
Mit den drei neuen Strukturen von Natriumsalzen der Diselenophosphatester **44** liegen die ersten Strukturuntersuchungen an einfachen Alkalimetallsalzen mit derartigen Esteranionen vor. Ausgewählte Strukturparameter der drei Verbindungen **44a,b,c** sind in Tabelle 76 einander gegenübergestellt. Die P–O-Bindungslängen decken einen Bereich von 1.601–1.653 Å ab und bewegen sich damit innerhalb des für diesen Bindungstyp üblichen Bereichs (Tabelle 145). Der Bereich für die P–Se-Bindungslängen ist mit 2.119–2.136 Å eng und liegt zwischen den Werten einer P–Se-Einfach- (2.208 Å) und einer P–Se-Doppelbindung (2.093 Å). Die Se–Na-Abstände bewegen sich zwischen 2.980 Å und 3.136 Å. Die Bindungswinkel in den drei Strukturen unterscheiden sich kaum voneinander. Die in ihrer Koordination zum Natriumion als zweizähliger Chelatligand anzusehende Se–P–Se-Einheit liegt in allen Strukturen zusammen mit dem Kation nicht planar sondern leicht gefaltet vor, die absoluten Diederwinkel (Na–Se–P–Se) erstrecken sich von 11.90–26.06°.

Die Molekülstrukturen der beiden Aroxyverbindungen **44a** und **44b** sind fast identisch, die dimere Struktur von **44c** hebt sich von ihnen ab. In **44a** und **44b** wird das Natriumion von dem Diselenophosphatanion über eine Chelatbrücke *k*₂-koordiniert, die restliche Koordinationssphäre wird vom Lösemittel THF abgesättigt. In der aus Dimeren aufgebauten Ester **44c** befindet sich ein μ_2 -verbrückendes Selenatom und ein Phosphatsauerstoffatom beteiligt sich an der Koordination des Natriumions. Das Esteranion wirkt hier *k*₄-koordinierend gegenüber den Natriumionen. Die Struktur von **44c** unterscheidet sich deutlich von denen der beiden Aroxyverbindungen **44a** und **44b**. Eine Verringerung des Lösemittelanteils im Kristallgitter geht auch bei den Selenophosphatdiestern tendenziell mit einer stärkeren Aggregation der Struktur einher.

Tabelle 76: Vergleich ausgewählter Strukturparameter der Diselenophosphate **44**.

Längen [Å]	44a	44b	44c	Winkel [°]	44a	44b	44c
P–Se	2.119	2.121	2.141	O–P–O	95.46	96.13	98.3
	2.131		2.136				
P–O	1.653	1.631	1.604	Se–P–Se	115.23	115.57	115.67
	1.634	1.648	1.601				
Se–Na	2.980	3.000	3.046	Se–Na–Se	73.79	73.42	71.69
	2.999	3.004	3.136				
			2.971				
O–C	1.405	1.429	1.498	Se–P–Se– Na	–16.64	–11.90	–26.06
	1.407	1.406	1.479				

5.6 Selenohypodiphosphate

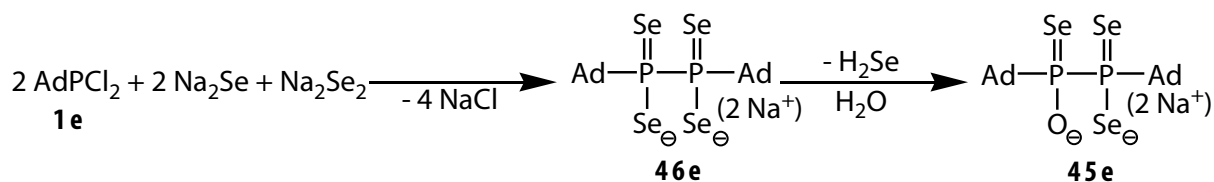


5.6.1 Allgemeines

Die zwei einzigen in der Literatur beschriebenen Tetraselenohypodiphosphate **46** sind symmetrisch substituiert mit R = Phenyl¹⁹¹ und *cyclo*-Hexyl¹⁹², das Dilithiumsalz der *cyclo*-Hexylverbindung wurde auch strukturell untersucht. In unserer eigenen Arbeitsgruppe¹ wurden die Derivate mit R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch untersucht. Die sauerstoffsubstituierten Triselenohypodiphosphate **45** sind bisher unbekannt.

5.6.2 Bildung

Die Bildung dieser Anionen wird nur bei Umsetzungen von Adamantylchlorphosphan **1e** mit Selenid oder Diselenid beobachtet. Das Tetraselenohypodiphosphonat **46e** entsteht bei einer Umsetzung von **1e** gemäß unterstehender Gleichung zu 31 %.



Eine langsame Hydrolyse (mehrere Wochen) von **46e** erfolgt unter Se/O-Austausch und führt zum Triselenohypodiphosphonat **45e** (10 %). Das entstehende **45e** kann durch sein ³¹P-NMR-Spektrum zweifelsfrei identifiziert werden und stellt den ersten Vertreter dieser Substanzklasse dar.

5.6.3 NMR-Spektroskopie

Für das Tetraselenuhypodiphosphonatanion **45e** wird im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett mit begleitenden ^{77}Se -Satelliten (23.9% relativer Anteil) beobachtet. Das Satellitenmuster ist der A-Teil eines AA'X-Spinsystems (acht Linien) und wird vom Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Atom hervorgerufen. Das Muster ist höherer Ordnung und wird durch iterative Spektrenanpassung ausgewertet (Abbildung 127 a und b). Der Linienabstand der A- bzw. B-Teile der beiden AB-Subspektren liefert direkt die ansonsten verdeckte $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwischen den beiden isochronen Phosphoratomen, welche in diesem Fall betragsmäßig mit 56.9 Hz für eine direkte P-P-Kopplung klein ist. Die NMR-Daten von **45e** stimmen sehr gut mit denen der ähnlichen *tert*-Butylverbindung **46n** (Tabelle 77) überein. Das Signal im ^{77}Se -NMR-Spektrum ist als X-Teil eines AA'X-Spinsystems ebenfalls höherer Ordnung; die mit 0.4 Hz sehr kleine $^2J_{\text{SeP}}$ ist nicht innerhalb der Linienbreite des Spektrums aufgelöst, weshalb nur ein einfaches Dublett beobachtet wird.

Die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren von **45e** sind erster Ordnung. Die beiden Phosphoratome sind nicht mehr äquivalent, die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung ist direkt zu beobachten. Das Signal des sauerstoffsubstituierten stereogenen Phosphoratoms P_O ist in Abbildung 127c dargestellt und zeigt durch die Anwesenheit eines Selenatoms ein Satellitenpaar (6.5% Intensität). Das selensubstituierte Phosphoratom P_Se ist diastereotop und die beiden Selenatome Se_x und Se_y nicht mehr isochron. Es werden daher zwei überlagerte (Abbildung 127d) gleich intensive (6.5%) Satellitenpaare mit sehr ähnlichen $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstanten beobachtet. Für beide Selenatome Se_x und Se_y lassen sich chemische Verschiebung und $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante zweifelsfrei ermitteln. Die NMR-Daten von **45e** sind in Tabelle 78 zusammengefasst.

Tabelle 78: NMR-Daten von **45e** (J in Hz).

	45e
$\delta^{31}\text{P}_\text{Se}$	71.4
$\delta^{31}\text{P}_\text{O}$	118.5
$\delta^{77}\text{Se}_\text{O}$	-296.4
$\delta^{77}\text{Se}_\text{x}$	16.4
$\delta^{77}\text{Se}_\text{y}$	18.9
$^1J_{\text{SeP}(\text{O})}$	807.8
$^1J_{\text{P1P3}}$	51.6
$^1J_{\text{Se}(\text{x})\text{P}}$	699.2
$^1J_{\text{Se}(\text{y})\text{P}}$	708.2

Tabelle 77: NMR-Daten von **46e** im Vergleich mit anderen Tetraselenuhypodiphosphonaten **46** (J in Hz).

	46e	46n ¹	46o ¹⁹¹	46q ¹⁹²
$\delta^{31}\text{P}$	100.6	101.7	54.5	53.4
$\delta^{77}\text{Se}$	35.5	68.3	-70.2	-504
$^1J_{\text{SeP}}$	-680.7	-683.5	-636.4	-623.2
$^1J_{\text{PP}}$	-56.9	-51.9	-145.3	-175.2
$^2J_{\text{SeP}}$	0.4	0.5	4.3	2.0

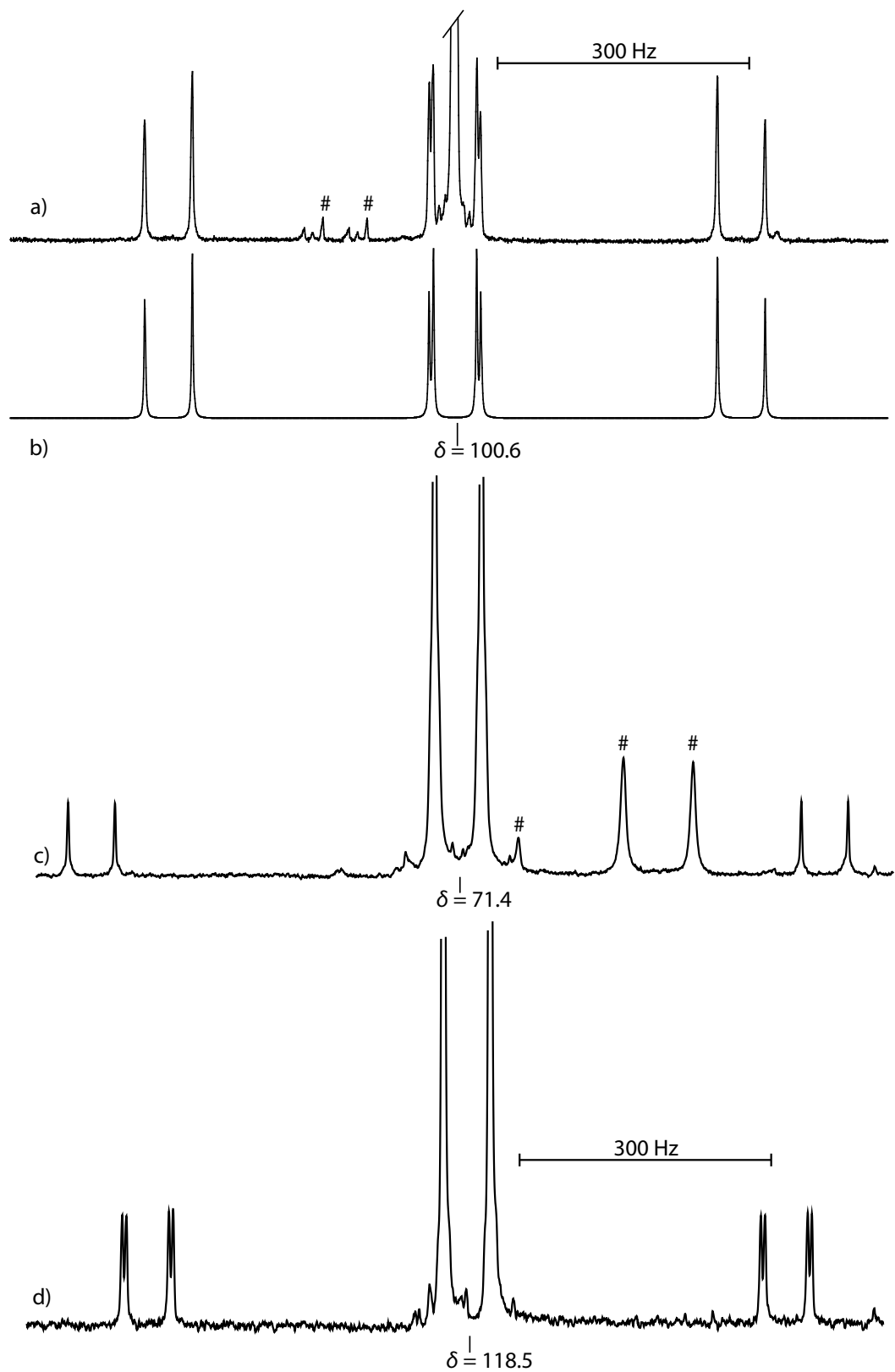
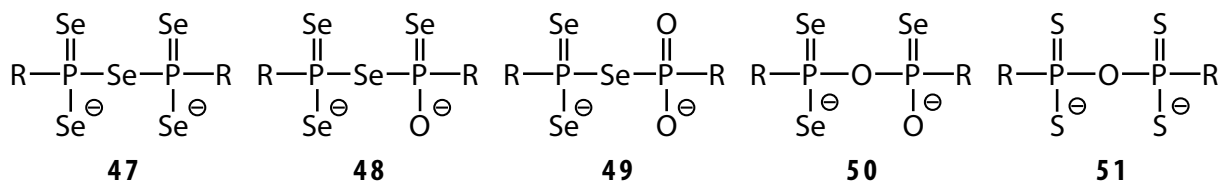


Abbildung 127: Beobachtetes (ca. 0.1 m in THF) a) und berechnetes b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46e**; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (ca. 0.1 m in THF) von **45e**: c) Signal von P_O , d) Signal von P_Se ; (Verunreinigungen mit # gekennzeichnet).

5.7 Seleno- und Thiodiphosphonate

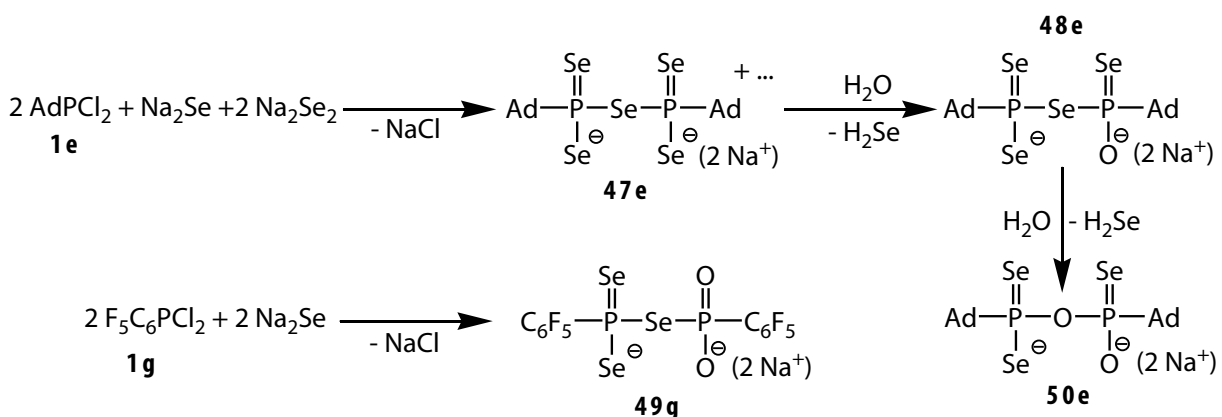


5.7.1 Allgemeines

Selenodiphosphonatanionen **47–50** sind in der Literatur nicht beschrieben. In unserer Arbeitsgruppe¹ konnten erste Pentaselenadiphosphonate **47** mit R = Et, *i*-Pr, *t*-Bu und Ph NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Anionen **48** und **49** NMR-spektroskopisch identifiziert und ein Natriumsalz eines Triselenadiphosphonates **50** strukturell untersucht. Sauerstoffverbrückte Tetrathiodiphosphonate **51** sind in der Literatur bereits beschrieben, bekannt sind unter anderem Untersuchungen an Reaktionsprodukten von Laweson's Reagenz¹⁹³; Naphthalinderivaten¹⁹⁵ und den Ph- und Bnz¹⁹⁴-Verbindungen. Für die reinen Pentathiodiphosphonate sind neben mehreren naphthalinverbrückten Derivaten¹⁹⁵ die Methyl¹⁹⁶, Ethyl¹⁹⁷ die Cyanidverbindung¹⁹⁸ und ein Titankomplex mit *p*-Methoxyphenylsubstituenten²⁰⁰ in der Literatur bekannt.

5.7.2 Bildung

Das Pentaselenodiphosphonatanion **47e** bilden sich bei verschiedenen anionischen Umsetzungen von **1e** als Nebenprodukt (maximal 5%). Aus **47e** entsteht durch langsame Hydrolyse (mehrere Wochen) unter Se/O-Austausch zuerst das Tetraselenodiphosphonat **48e** (maximal 10%) und aus diesem durch einen weiteren Hydrolyseschritt das Triselenadiphosphonat **50e**, welches als Natriumsalz in Substanz isoliert werden konnte. Die Pentafluorphenylverbindung **49g** entsteht mit 61% Anteil bei der Reaktion von **1g** mit zwei Äquivalenten Natriumselenid, wobei wahrscheinlich Spuren von Wasser zugegen waren. Das Tetrathiodiphosphonat **51e** wurde aus der MeCN-Lösung einer Umsetzung von **1e** mit $\frac{1}{2}$ Na₂S und Na₂S₂ kristallin isoliert.



Interessant ist, dass mit den beiden Verbindungen **49g** und **50e** zwei unterschiedliche Isomere eines Triselenodiphosphonates beobachtet werden können.

5.7.3 NMR-Spektroskopie

Für das Pentaselenodiphosphonat **47e** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett für das Isotopomere ohne NMR-aktiven ^{77}Se -Kern beobachtet, welches von zwei ^{77}Se -Satellitensystemen mit einem Gesamtanteil von 27.7% an der Signalintensität begleitet wird. Die vier nicht verbrückenden, äquivalenten Selenatome bilden den A-Teil eines AA'X-Spinsystems, von dem nur vier der acht Linien beobachtet werden. Die anderen vier Linien befinden sich bedingt durch die sehr kleine (< 2 Hz) $^3J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante unterhalb des Hauptsignals. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Isotopomeren mit Selen in der Brückenposition erscheint als Satellitendublett erster Ordnung.

Die Spektren der Verbindungen **48e** (Abbildung 128) und **49g** (Abbildung 129) sind erster Ordnung. Im Tetraselenadiphosphonat **48e** stellt das Phosphoratom P_O ein Asymmetriezentrum dar. Die beiden einfachkoordinierten Selenatome am benachbarten Phosphoratom P_Se zeigen die erwartete Diasterotypie.

Tabelle 79: NMR-Daten der neuen Diphosphonate **47**, **48** und **49** (J in Hz).

	47e	47n¹	47o¹	48e	49g
δ $^{31}\text{P}_{\text{Se}}$	77.4	74.6	18.5	84.9	10.4
δ ^{77}Se	—	157.1	—	—	433.4
δ $^{77}\text{Se}_\mu$	—	661.9	—	—	449.5
δ $^{31}\text{P}_\text{O}$	—	—	—	54.8	-7.1
$^1J_{\text{Se=P}}$	607.5	616.1	630.1	677.5/616.5	676.5
$^1J_{\text{Se-P}}$	408.8	402.1	378.4	331.1	327.3
$^1J_{\text{Se-P(O)}}$	—	—	—	428.9	286.3
$^1J_{\text{Se=P(O)}}$	—	—	—	749.5	—
$^2J_{\text{PP}}$	16.0	11.4	19.9	16.7	10.3

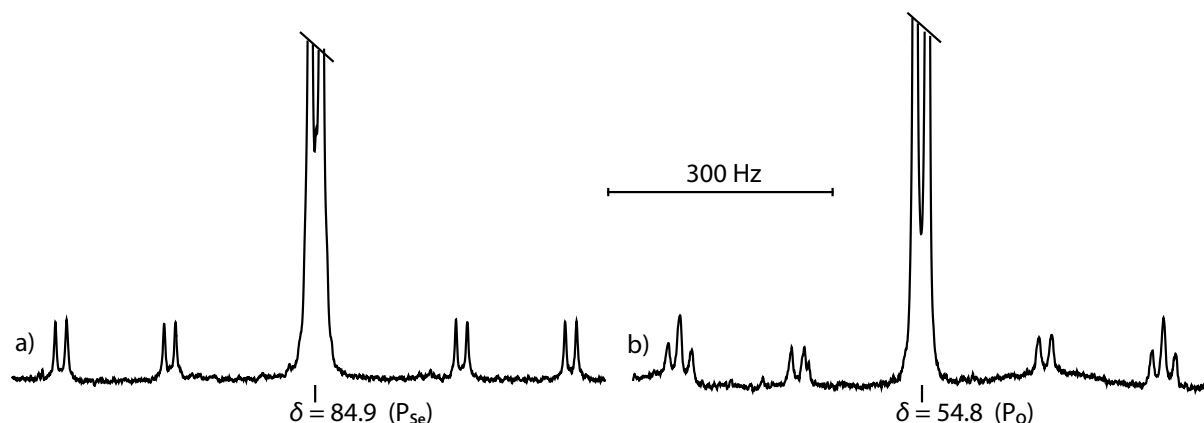


Abbildung 128: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **48e** (ca. 0.2 m in THF): a) P_{Se} und b) P_O .

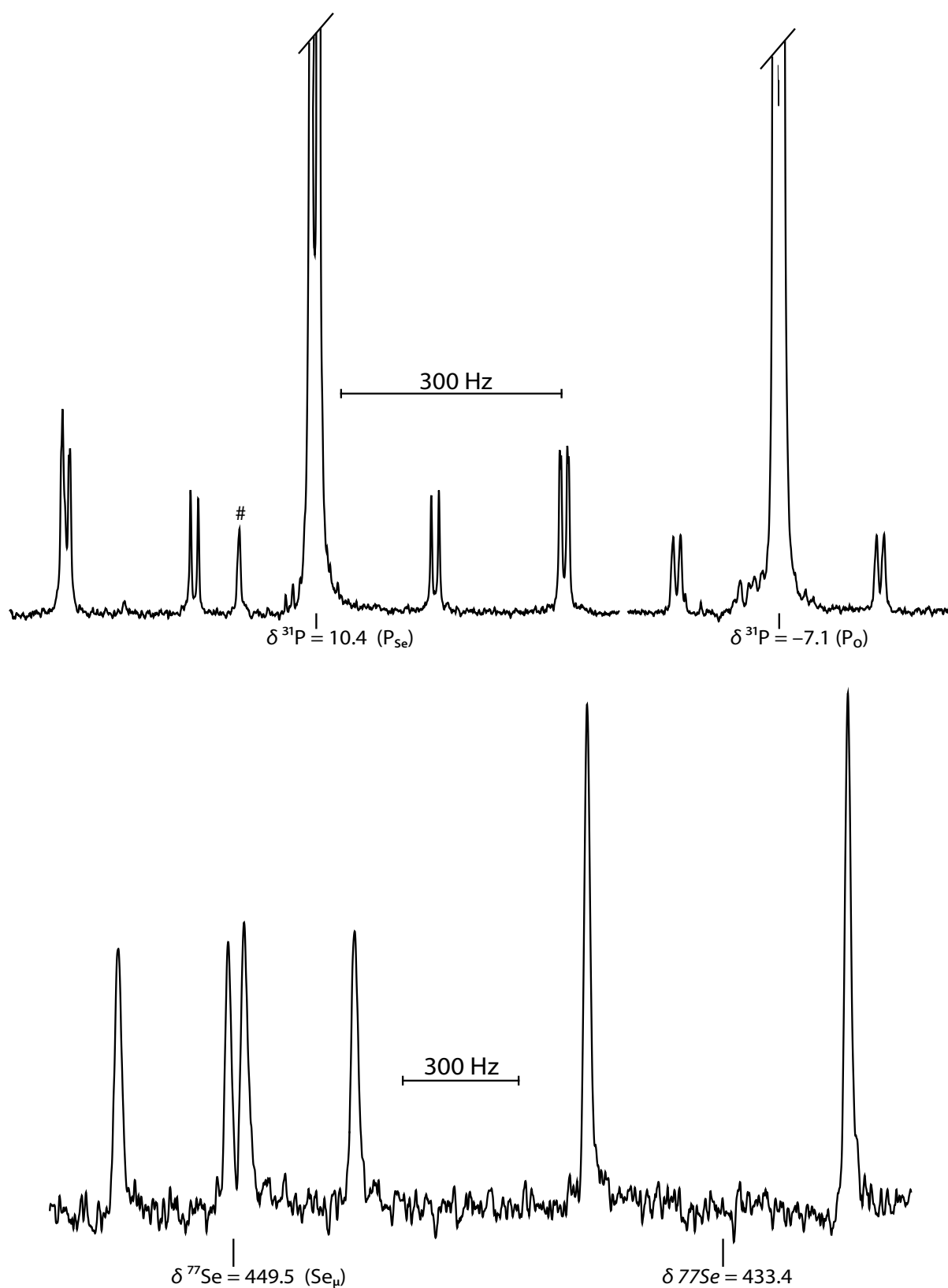


Abbildung 129: NMR-Spektren des Triselenodiphosphonates **49g** (ca. 0.3 m in THF): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben), $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten); Verunreinigungen sind mit # gekennzeichnet.

5.7.4 Strukturen

5.7.4.1 Natriumadamantyltetrathiodiphosphonat **51e** · 2 MeCN · H₂O

Das Natriumsalz des Tetrathiodiphosphonat **51e** kristallisiert aus einer MeCN-Lösung in Form farbloser Nadeln in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die in Abbildung 130 dargestellte asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül **51e** sowie ein Wasser- und zwei Acetonitrilmoleküle, von denen eines fehlgeordnet ist. Im Tetrathiodiphosphonatanion sind alle Schwefelatome fast gleich lang (1.956(2)–1.968(2) Å) mit dem jeweiligen verzerrt tetraedrisch koordinierten Phosphoratom verbunden. Es gibt eine weitere Kristallstruktur eines nicht verbrückten Tetrathiodiphosphonats, welches zwei *p*-Methoxyphenylsubstituenten trägt und mit Kupfer einen Komplex¹⁹³ bildet. In diesem sind die P–S-Bindungslängen mit durchschnittlich 1.992 Å etwas länger als im hier untersuchten Anion. Die P–O-Bindungen sind mit 1.592(4) Å und 1.595(4) Å zu beiden Seiten fast gleich lang und deutlich kürzer als die im Kupferkomplex beobachteten 1.640(2) Å. Der Bindungswinkel P1–O1–P2 ist mit 136.5(2)° im Anion gegenüber den 130.3(3)° des Kupfersalzes etwas vergrößert.

Die asymmetrische Einheit ist das Kettenglied eines als Zick-Zack-Kette aufgebauten Stranges (Abbildung 131A). Die Glieder der Kette werden durch Natrium-Schwefel-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Die beiden Natriumatome sind dabei unregelmäßig von sechs Atomen koordiniert, von denen jeweils vier Schwefelatome sind. Die beiden Schwefelatome S1 und S3 koordinieren nur an ein Natriumatom, während die Schwefelatome S2 und S4 μ_3 -verbrückend zu drei Natriumionen binden und die Verbindung der Kettenglieder übernehmen. Die S–Na-Abstände liegen zwischen 2.813(3) Å und 3.070(2) Å. Das Tetrathiodiphosphonatanion ist in Bezug auf das Natrium *k*8-koordinierend, während die *p*-Methoxyphenylverbindung gegenüber den zwei Kupferatomen nur als *k*4-Ligand auftritt. Die verbleibenden Koordinationsstellen am Natrium werden von einem zwischen den beiden unterschiedlichen Natriumpositionen Na1

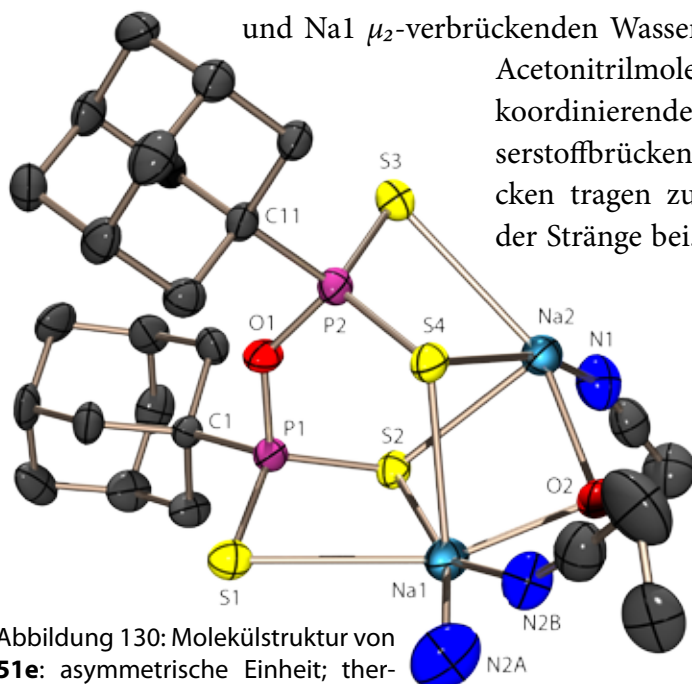


Abbildung 130: Molekülstruktur von **51e**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

und Na1 μ_2 -verbrückenden Wassermolekül und zwei nicht verbrückenden Acetonitrilmolekülen besetzt. Die beiden nur einfach koordinierenden Schwefelatome S1 und S3 sind in Wasserstoffbrücken involviert (Abbildung 131B). Die H-Brücken tragen zur Stabilisierung des Zick-Zack-Musters der Stränge bei. Die Stränge verlaufen wie in Abbildung 132 erkennbar entlang der *a*-Achse auf Höhe von *c*/2 und sind in den beiden anderen Raumrichtungen einfach translatorisch aufeinander gestapelt. Die Stränge scheinen in Abbildung 132 miteinander verbunden zu sein, dem ist jedoch nicht so. Die Acetonitrileinheiten greifen lediglich im Reißverschlussprinzip ineinander. Dabei kommt es zu der oben schon erwähnten Fehlordnung, da beide möglichen Laufrichtungen des Reißverschlusses realisiert werden.

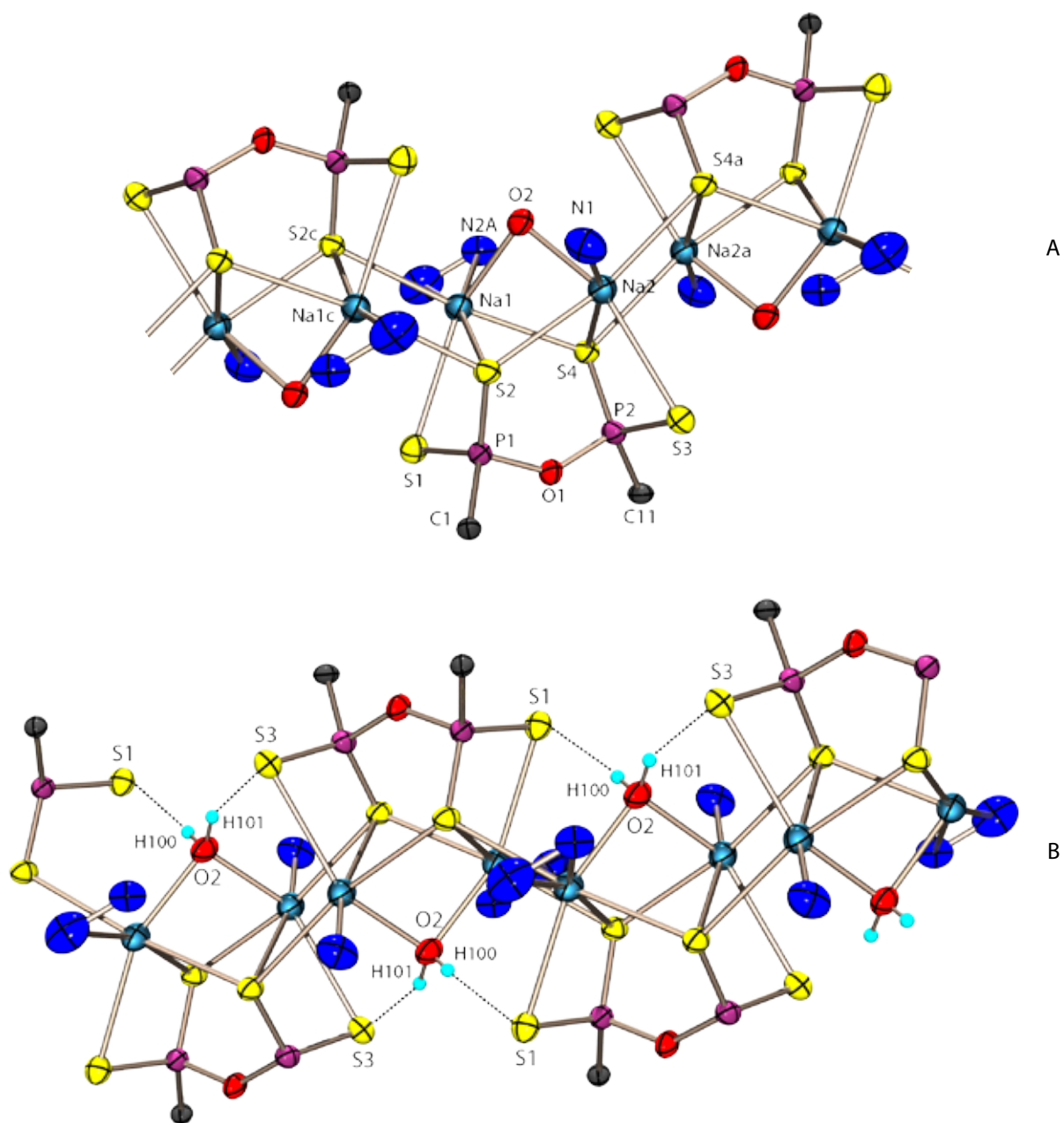


Abbildung 131: Kristallstruktur von **51e**: vereinfachter Ausschnitt aus einem Strang (alle Kohlenstoffatome mit Ausnahme einiger *P*-gebundener wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen); A mit vollständiger Beschriftung, B mit Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 80: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von **51e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
S1–P1	1.956(2)	P1–S1–Na1	80.51(7)	O1–P1–C1	98.7(2)
S2–P1	1.968(2)	P1–S2–Na1	82.34(7)	S3–P2–S4	115.25(8)
S3–P2	1.965(2)	P1–S2–Na2	116.39(8)	S3–P2–O1	108.77(14)
S4–P2	1.964(2)	P1–S2–Na1c	114.14(8)	S3–P2–C11	111.83(18)
S1–Na1	3.001(2)	Na1–S2–Na2	76.25(7)	S4–P2–O1	111.70(14)
S2–Na1	2.925(2)	Na1–S2–Na1c	80.10(7)	S4–P2–C11	110.03(18)
S2–Na2	2.813(3)	Na1c–S2–Na2	119.71(7)	O1–P2–C11	97.9(2)
S2–Na1c	2.886(3)	P2–S3–Na2	82.97(7)	S1–Na1–S2	67.99(6)
S3–Na2	3.019(2)	P2–S4–Na1	112.57(8)	S1–Na1–S4	88.66(7)
S4–Na1	2.827(3)	P2–S4–Na2	81.62(7)	S4–Na2–N1	165.83(16)
S4–Na2	3.070(2)	P2–S4–Na2a	117.31(9)	S4–Na2–S4a	104.16(7)
S4–Na2a	2.897(3)	Na1–S4–Na2	73.75(6)	O2–Na2–N1	96.08(18)
P1–O1	1.592(4)	Na1–S4–Na2a	115.51(7)	S4a–Na2–O2	90.70(14)
P1–C1	1.820(5)	Na2–S4–Na2a	75.84(6)	S4a–Na2–N1	88.55(14)
P2–O1	1.595(4)	S1–P1–S2	115.28(8)	P1–O1–P2	136.5(2)
P2–C11	1.823(5)	S1–P1–O1	108.79(14)	Na1–O2–Na2	98.34(18)
Na1–O2	2.367(5)	S1–P1–C1	112.50(17)	S2–Na1–S4	84.07(7)
Na1–N2B	2.478(13)	S2–P1–O1	110.93(14)	S2–Na1–O2	78.32(14)
Na1–N2A	2.377(11)	S2–P1–C1	109.46(16)	S2–Na1–N2B	164.2(3)
Na2–O2	2.316(5)	S1–Na1–O2	145.83(15)	S2–Na1–N2A	158.6(3)
Na2–N1	2.457(5)	S1–Na1–N2B	96.3(3)	S2–Na1–S2c	99.90(7)
		S1–Na1–N2A	123.3(2)	O2–Na1–N2B	117.5(4)
		S1–Na1–S2c	97.92(7)	O2–Na1–N2A	87.1(3)
		S4–Na1–O2	82.22(14)	S2c–Na1–O2	93.14(14)
		S4–Na1–N2B	97.5(4)	S2c–Na1–N2B	80.2(4)
		S4–Na1–N2A	78.4(3)	S2c–Na1–N2A	96.5(3)
		S2c–Na1–S4	173.22(9)	S2–Na2–N1	84.78(14)
		S2–Na2–S3	86.76(7)	S2–Na2–S4a	169.15(9)
		S2–Na2–S4	81.69(6)	S3–Na2–S4	66.04(5)
		S2–Na2–O2	81.53(15)	S3–Na2–O2	143.23(14)
		S3–Na2–N1	117.48(14)	S4–Na2–O2	77.80(13)
		S3–Na2–S4a	103.94(8)		
H-Brücken					
O–H \cdots S	d (O–H)	d (H \cdots S)	d (O \cdots S)	< (O–H \cdots S)	
O2–H100 \cdots S1	0.69(5)	2.57(5)	3.255(5)	173(4)	
O2–H101 \cdots S3	0.90(8)	2.42(9)	3.254(5)	153(8)	

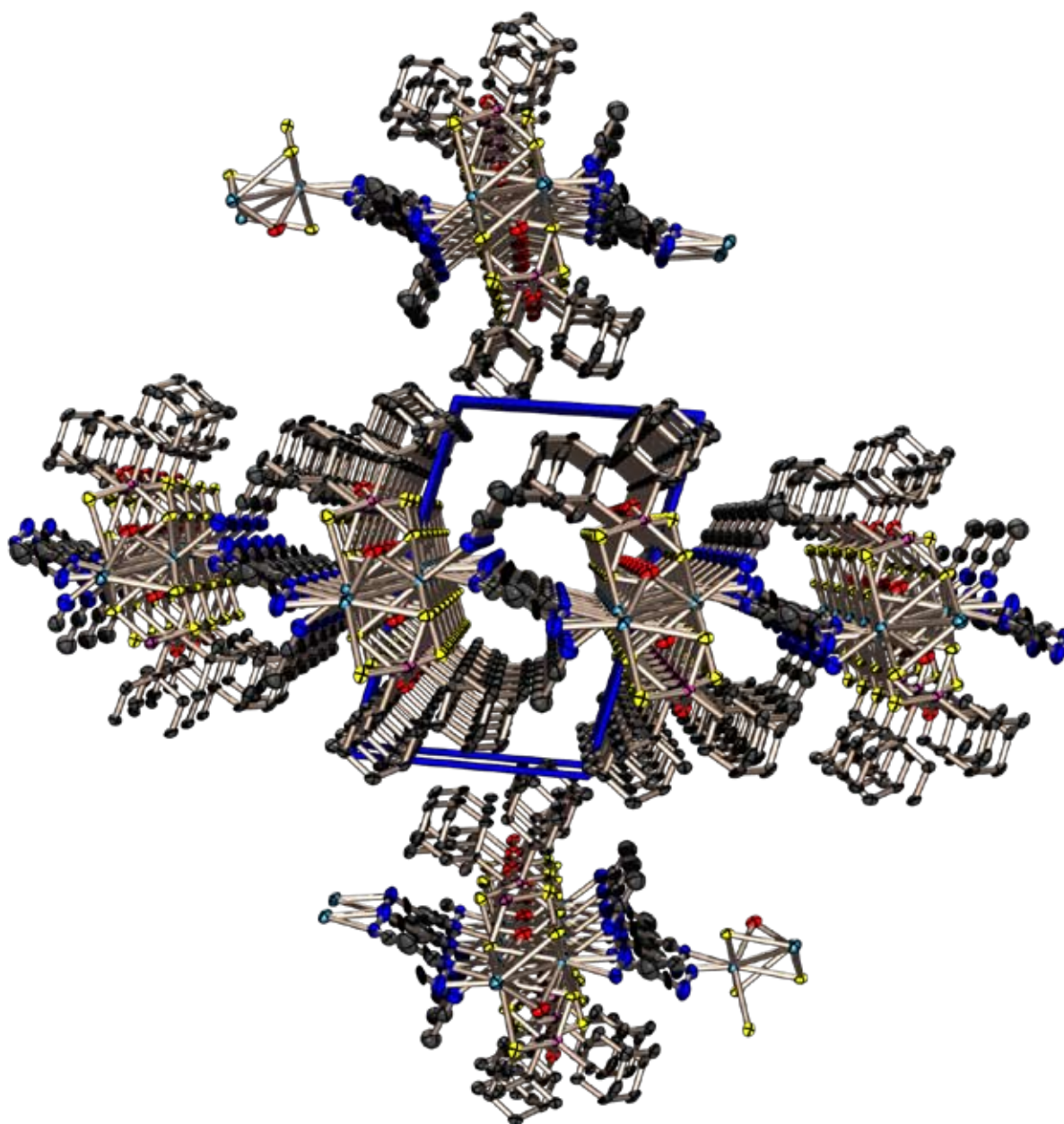


Abbildung 132: Kristallstruktur von **51e**: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (*b*→).

5.7.4.2 Natriumadamantyltriselenodiphosphonat **50e** · 3 THF

Dies ist das erste strukturell untersuchte Salz eines Triselenodiphosphonatanions **50** überhaupt. Die farblosen, luftempfindlichen Kristalle sind wie die Schwefelverbindung triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 133 dargestellt und umfasst eine ganze Formeleinheit. Durch Anwendung der Inversionsymmetrie wird daraus ein Dimeres generiert (Abbildung 134). Die Elementarzelle enthält somit zwei Moleküle **50e** und sechs THF-Solvensmoleküle. Die P–Se-Bindungsabstände im Anion betragen 2.106(2) Å und 2.136(2) Å. Die P–O-Bindungslängen der Sauerstoffbrücke O1 sind zu beiden Seiten recht ähnlich (1.623(4) Å

und 1.614(4) Å), die Bindung zu O2 ist mit 1.581(5) Å deutlich kürzer und im Bereich einer P(v)-O-Doppelbindung. Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Se-Na-Abstände liegen in einem Bereich von 2.933(3)–3.063(2) Å, der Abstand Se2–Na1 ist mit 3.234 Å recht weit; Se2 geht deshalb nicht in die Betrachtung der Koordinationssphäre von Na1 ein und nimmt bemerkenswerter Weise nicht an der Koordination innerhalb des Dimers teil. Die beiden Natriumionen Na1 und Na2 zeigen innerhalb des Dimers unterschiedliche Geometrien. Bei Na1 ist eine verzerrt tetraedrische Umgebung zu beobachten, welche von Se1, O1 und zwei THF-Molekülen aufgebaut wird. Das Natriumion Na2 hingegen ist verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Die äquatoriale Ebene wird von O2, O2a und einem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls gebildet. Die Winkelsumme innerhalb dieser Ebene ist 360°, der Winkel O2–Na2–O2a weicht mit 90.46(13)° recht stark von den idealen 120° ab, die beiden anderen Winkel kompensieren dies mit 144.2(2)°. Weitere ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 81 enthalten. Der viergliedrige Ring Na2–O2–Na2a–O2a stellt ein fast ideales Rechteck dar; die Winkel sind nahe 90°. Das einzige verbrückend koordinierende Selenatom in dieser Struktur ist Se1; das phosphorgebundene Sauerstoffatom O2 wirkt μ_3 -verbrückend. Das Diphosphonatanion zeigt in dieser Struktur eine k_6 -Koordination.

Die Dimere befinden sich auf allen vier *b*-Kanten der Elementarzelle (Abbildung 135A) genau in der Höhe der halben *b*-Achse auf einem Inversionszentrum (Abbildung 135B).

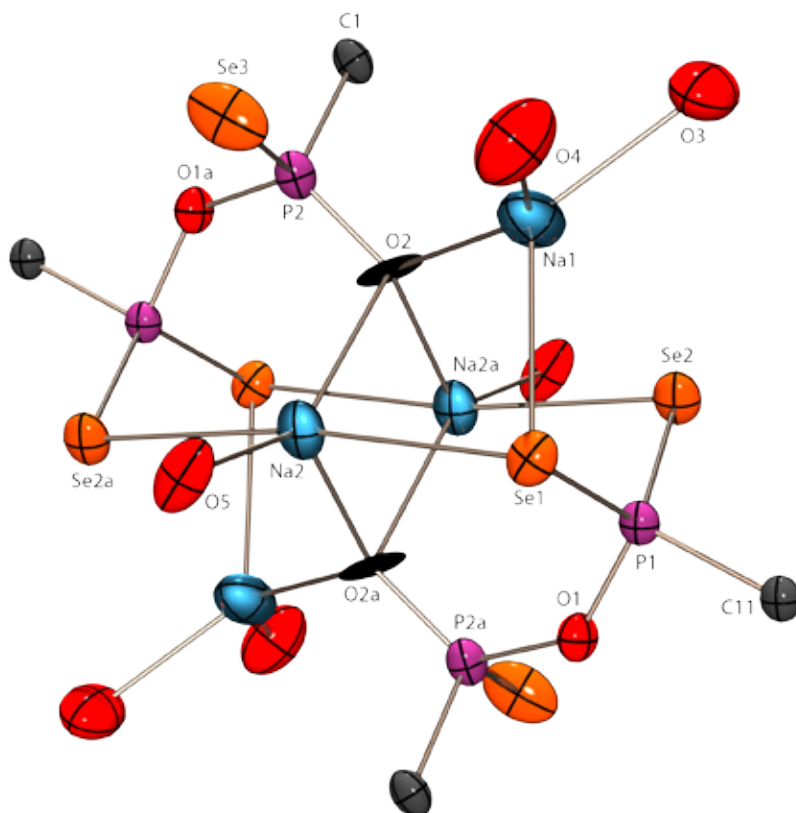


Abbildung 134: Kristallstruktur von **50e**: Dimere in einer vereinfachten Darstellung (alle Kohlenstoffatome mit Ausnahme der P-gebundenen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

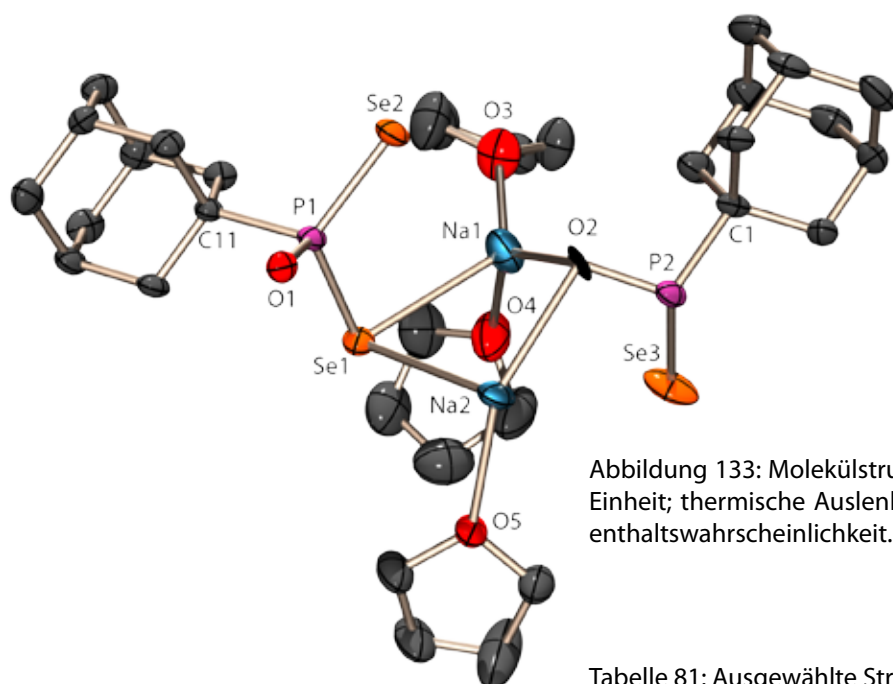


Abbildung 133: Molekülstruktur von **50e**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 81: Ausgewählte Strukturparameter von **50e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P1	2.136(2)	P1–Se1–Na1	90.41(9)	Se1–Na1–O2	96.98(13)
Se1–Na1	2.933(3)	P1–Se1–Na2	97.67(7)	Se1–Na1–O3	120.65(16)
Se1–Na2	3.063(2)	Na1–Se1–Na2	72.14(7)	Se1–Na1–O4	80.80(16)
Se2–P1	2.137(2)	P1–Se2–Na1	82.62(8)	Se2–Na1–O2	79.06(15)
Se2–Na1	3.235(4)	P1–Se2–Na2a	96.76(7)	Se2–Na1–O3	88.6(2)
Se2–Na2a	3.005(2)	Na1–Se2–Na2a	80.98(8)	Se2–Na1–O4	139.62(18)
Se3–P2	2.106(2)	Se1–P1–Se2	115.43(7)	O2–Na1–O3	134.2(2)
P1–O1	1.623(4)	Se1–P1–O1	109.4(2)	O2–Na1–O4	134.3(3)
P1–C11	1.859(6)	Se1–P1–C11	110.5(2)	O3–Na1–O4	80.7(3)
P2–O2	1.581(5)	Se2–P1–O1	111.79(18)	Se1–Na2–O2	92.51(13)
P2–C1	1.831(6)	Se2–P1–C11	110.9(2)	Se1–Na2–O5	87.02(14)
P2–O1a	1.614(4)	O1–P1–C11	97.3(2)	Se1–Na2–Se2a	171.89(9)
Na1–O2	2.478(5)	Se3–P2–O2	111.93(19)	Se1–Na2–O2a	90.46(13)
Na1–O3	2.382(7)	Se3–P2–C1	112.7(2)	O2–Na2–O5	144.2(2)
Na1–O4	2.488(8)	Se3–P2–O1a	109.6(2)	Se2a–Na2–O2	94.73(12)
Na2–O2	2.540(5)	O2–P2–C1	108.7(3)	O2–Na2–O2a	90.83(19)
Na2–O5	2.345(6)	O1a–P2–O2	114.3(2)	Se2a–Na2–O5	89.25(15)
Na2–O2a	2.362(6)	O1a–P2–C1	98.9(2)	O2a–Na2–O5	124.9(2)
		Se1–Na1–Se2	71.52(7)	Se2a–Na2–O2a	85.77(13)
		P1–O1–P2a	137.0(3)	Na1–O2–Na2	89.46(16)
		P2–O2–Na1	109.6(3)	Na1–O2–Na2a	113.8(2)
		P2–O2–Na2	105.3(3)	Na2–O2–Na2a	89.17(17)
		P2–O2–Na2a	134.2(3)		

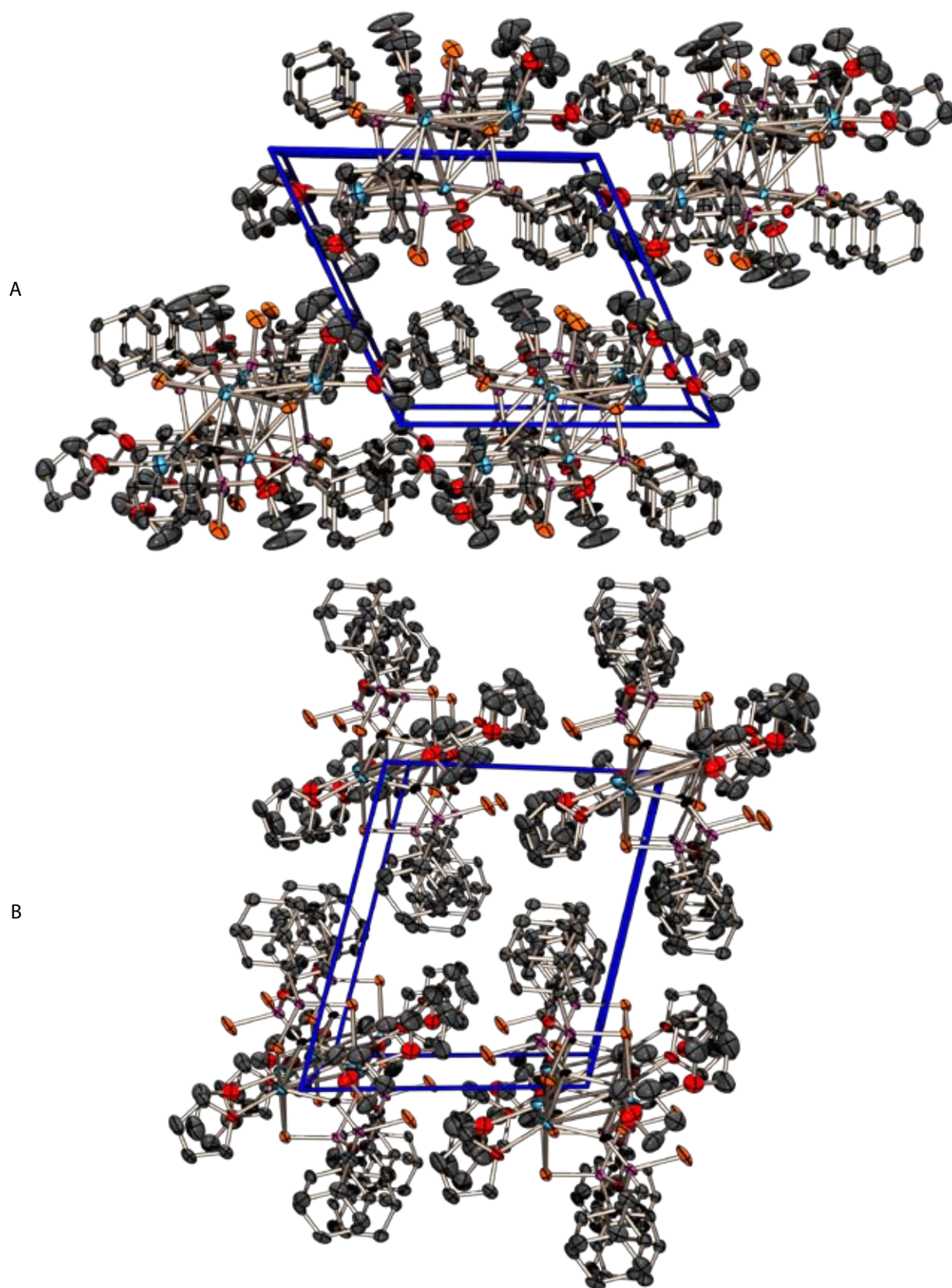
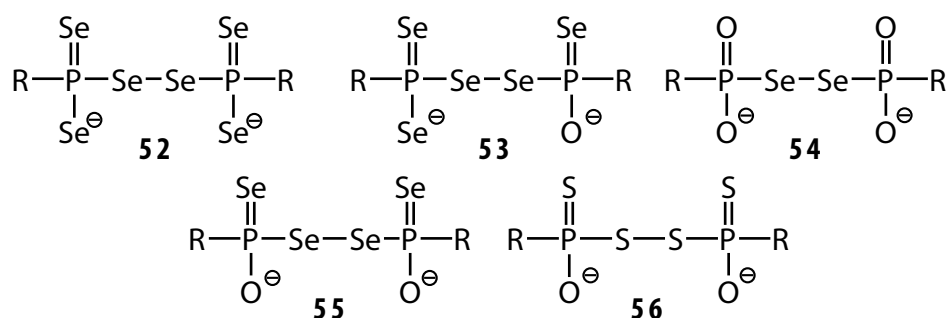


Abbildung 135: Kristallstruktur von **50e**: Projektion der Elementarzelle entlang der b -Achse (A, $a \rightarrow$) und der c -Achse (B, $b \rightarrow$).

5.8 Diphosphonatanionen mit Diselenid- und Disulfidbrücken

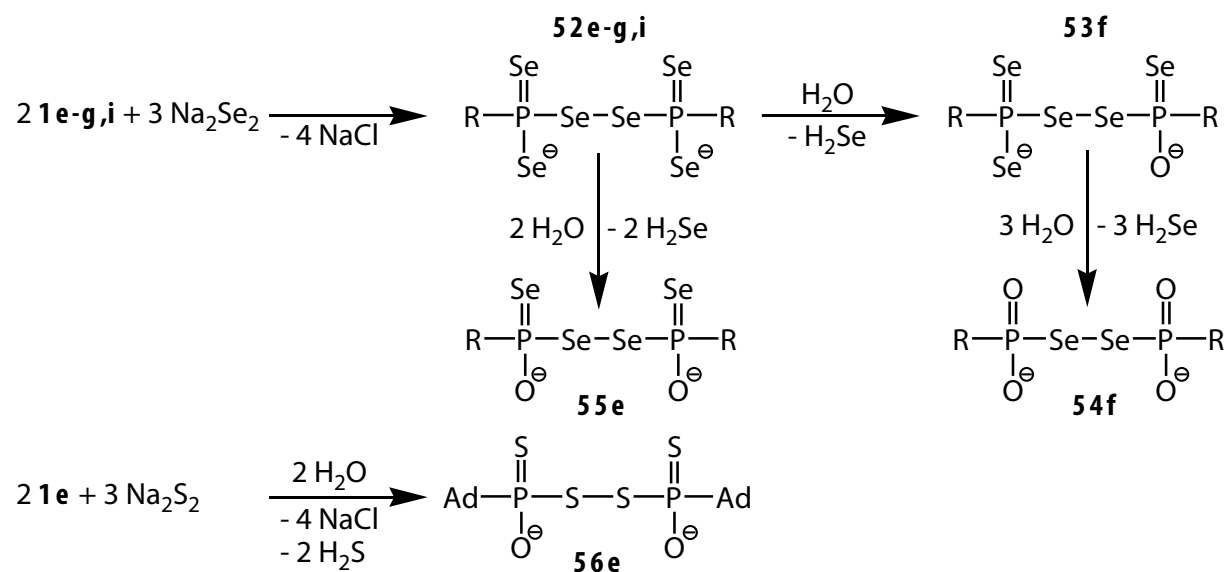


5.8.1 Allgemeines

In diesem Kapitel werden Salze von Diphosphonatanionen beschrieben, die eine Diselenid- oder eine Disulfidbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen enthalten. Keines der Selenodiphosphonatanionen **53–55** ist in der Literatur beschrieben. Im Zuge von Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe¹ wurden Hexaselenodiphosphonate **52** mit R = Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Ph und Mes in Lösung hergestellt und ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Eine strukturelle Untersuchung^{200a} am Natriumsalz der Phenylverbindung **52o** liegt in der neuen Literatur vor. Für das zweifach durch Sauerstoff substituierte Tetrathiodiphosphonat **56** sind zwei Beispiele in der Literatur beschrieben: ein Aminhydrochloridsalz der *cyclo*-Hexyl¹⁹⁹-Verbindung **56q** und ein Titankomplex mit R = *p*-MeOC₆H₄^{200b} **56u**, welcher auch strukturell charakterisiert wurde.

5.8.2 Bildung

Die Hexaselenoperseleoxodiphosphonate **52e–g,i** entstehen bei Kondensationsreaktionen der entsprechenden Dichlorphosphane **1e–g,i** mit Na₂Se₂ im molaren Verhältniss von 2:3, werden aber auch bei anderen Stöchiometrien beobachtet. Sie bilden sich in Anteilen von 26 % (**52g**) bis hin zu über 60 % (**52i**).



Die Hexaselenodiphosphonate **52e–g,i** wurden NMR-spektroskopisch identifiziert, ebenso das durch Hydrolyse unter Se/O-Austausch entstandene Pentaselenodiphosphonat **53f**. Durch einen weiteren Se/O-Austausch entstehen die stabilen Tetraselenodiphosphonate **55e**, welche wie auch die analogen Tetrathiodiphosphonate **56e** als Natriumsalze in mehreren Modifikationen als farblose, recht harte und relativ luftbeständige Kristalle isoliert werden konnten. Der Se/O- bzw. S/O-Austausch erfolgt ausschließlich an den einfach koordinierten Chalkogenatomen, die Diselenid bzw. Disulfidbrücke bleibt erhalten. Das Diselenadiphosphonat **54f** wurde aus einer MeCN-Lösung von **52f** nach mehreren Wochen ebenfalls in Substanz als Natriumsalz erhalten.

5.8.3 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten der neuen Hexaselenodiphosphonate **52** sind in Tabelle 82 zusammengefasst. Die Verbindungen zeigen in ^{31}P -NMR-Spektren jeweils ein Singulett, begleitet von zwei ^{77}Se -Satellitensystemen mit insgesamt 30.7 % relativer Signalintensität. Das Intensitätsverhältniss der beiden Satellitensysteme zueinander ist 2:1. Das intensivere System wird vom Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern in den einfach koordinierten Positionen am Phosphoratom erzeugt, das intensitätsschwächere System stammt von dem Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern in der Diselenidbrücke. In beiden Fällen sind die ^{77}Se -Satelliten der A-Teil eines AA'X-Spin-systems; von den zu erwartenden acht Linien werden bei beiden Systemen nur vier beobachtet. Die restlichen Linien befinden sich aufgrund der kleinen $^3J_{\text{PP}}$ - und $^4J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstanten unterhalb des Hauptsignals. Die $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 20) sind groß und belegen die direkten P–Se- und P=Se-Bindungen, die $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung ist mit ca. 3–5 Hz klein. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des neuen Pentaselenodiphosphonates **53f** ist erster Ordnung, die Daten finden sich in Tabelle 83.

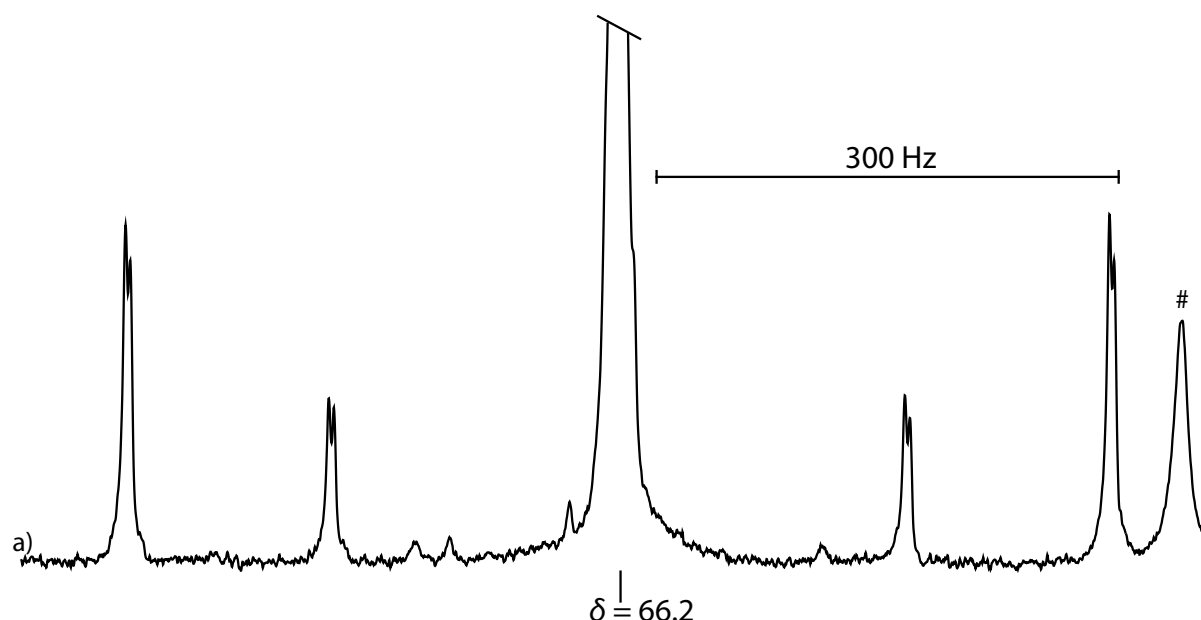


Abbildung 136: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **52e** (ca. 0.2 m in THF).

Tabelle 82: NMR-Daten der neuen Hexaselenodiphosphonate **52** (*J* in Hz).

	52e	52f	52g	52i	52j¹	52n¹
$\delta^{31}\text{P1}$	66.2	12.0	9.5	70.3	-3.8	65.5
$\delta^{77}\text{Se}_\mu$	540.6	753.7	—	790.5	—	556.8
$\delta^{77}\text{Se}$	374.4	321.4	—	325.7	—	78.0
$^1J_{\text{PSe}(\mu)}$	368.3	341.6	310.8	340.1	370.8	371.5
$^1J_{\text{PSe}}$	620.3	663.5	704.9	634.4	605.0	630.4
$^3J_{\text{PP}}$	3.1	5.3	≈ 0	5.0	<12	3.0

Tabelle 83: NMR-Daten des Pentaselenodiphosphonates **53f** (*J* in Hz).

	53f
$\delta^{31}\text{P}_{\text{Se}}$	12.2
$\delta^{31}\text{P}_{\text{O}}$	45.2
$^1J_{\text{P}(\text{Se})\text{Se}}$	648.5
$^1J_{\text{P}(\text{Se})\text{Se}(\mu)}$	331.6
$^1J_{\text{P}(\text{O})\text{Se}(\mu)}$	391.7
$^1J_{\text{P}(\text{O})\text{Se}}$	686.1
$^3J_{\text{PP}}$	4.7

5.8.4 Strukturen

5.8.4.1 Kristallstrukturen von **56e** ($\cdot 3 \text{ MeCN} \cdot \text{THF}$) ($\cdot 2 \text{ MeCN}$) und **55e** ($\cdot 2 \text{ MeCN}$)

In diesem Abschnitt werden die Strukturen dreier Natriumsalze beschrieben, welche einander so ähnlich sind dass eine gemeinsame Betrachtung sinnvoll ist. Die Natriumsalze der Anionen **56e** $\cdot 3 \text{ MeCN} \cdot \text{THF}$, **56e** ($\cdot 2 \text{ MeCN}$) und **55e** $\cdot 2 \text{ MeCN}$ weisen ähnliche Zellparameter auf und haben die monokline Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle gemeinsam. Die drei Verbindungen werden durch langsames Verdunsten von MeCN-Lösungen verschiedener Umsetzungen in Form farbloser bis leicht gelblicher Kristalle erhalten. Die Kristalle der Verbindungen sind für einige Minuten an Luft handhabbar, die Selenverbindung **55e** ist am empfindlichsten.

Die asymmetrischen Einheiten aller drei Verbindungen sind in Abbildung 137 dargestellt. Es handelt sich jeweils um die Hälfte einer dimeren Einheit (Abbildung 138A–C) und es liegen immer die Molekülhälften zweier voneinander unabhängiger Diphosphonatanionen vor. Durch Anwendung einer zweizähligen Drehachse werden sowohl die zwei Diphosphonatanionen als auch die nach außen neutralen Aggregate vervollständigt.

In den Anionen der drei Strukturen ist die Variation in den P–O-Bindungslänge (1.504–1.513 Å) gering. Die Bindungen der Phosphoratome zu den verbrückenden Schwefelatomen (2.132–2.139 Å) und Selenatomen (2.263(1)/2.266(1) Å) sind deutlich länger als die Bindungen zu den nicht verbrückenden Schwefel- (1.966–1.979 Å) und Selenatomen (2.114(1) Å). Die Abstände zu den Natriumionen betragen für Sauerstoff 2.261–2.314 Å, für Schwefel 2.972–3.114 Å und für Selen 3.125–3.262 Å. Das Selenatom Se4 in der Struktur von **55e** $\cdot 2 \text{ MeCN}$ hat zu nächsten Natriumion Na7 mit 3.429 Å einen recht langen Abstand und wird deshalb in der Betrachtung der Koordination von Na7 nicht berücksichtigt. Die Phosphoratome sind in allen Fällen verzerrt tetraedrisch umgeben. Ausgewählte Bindungsparameter befinden sich in Tabelle 84 für **56e** $\cdot 3 \text{ MeCN} \cdot \text{THF}$, in Tabelle 85 für **56e** ($\cdot 2 \text{ MeCN}$) und in Tabelle 86 für **55e** $\cdot 2 \text{ MeCN}$.

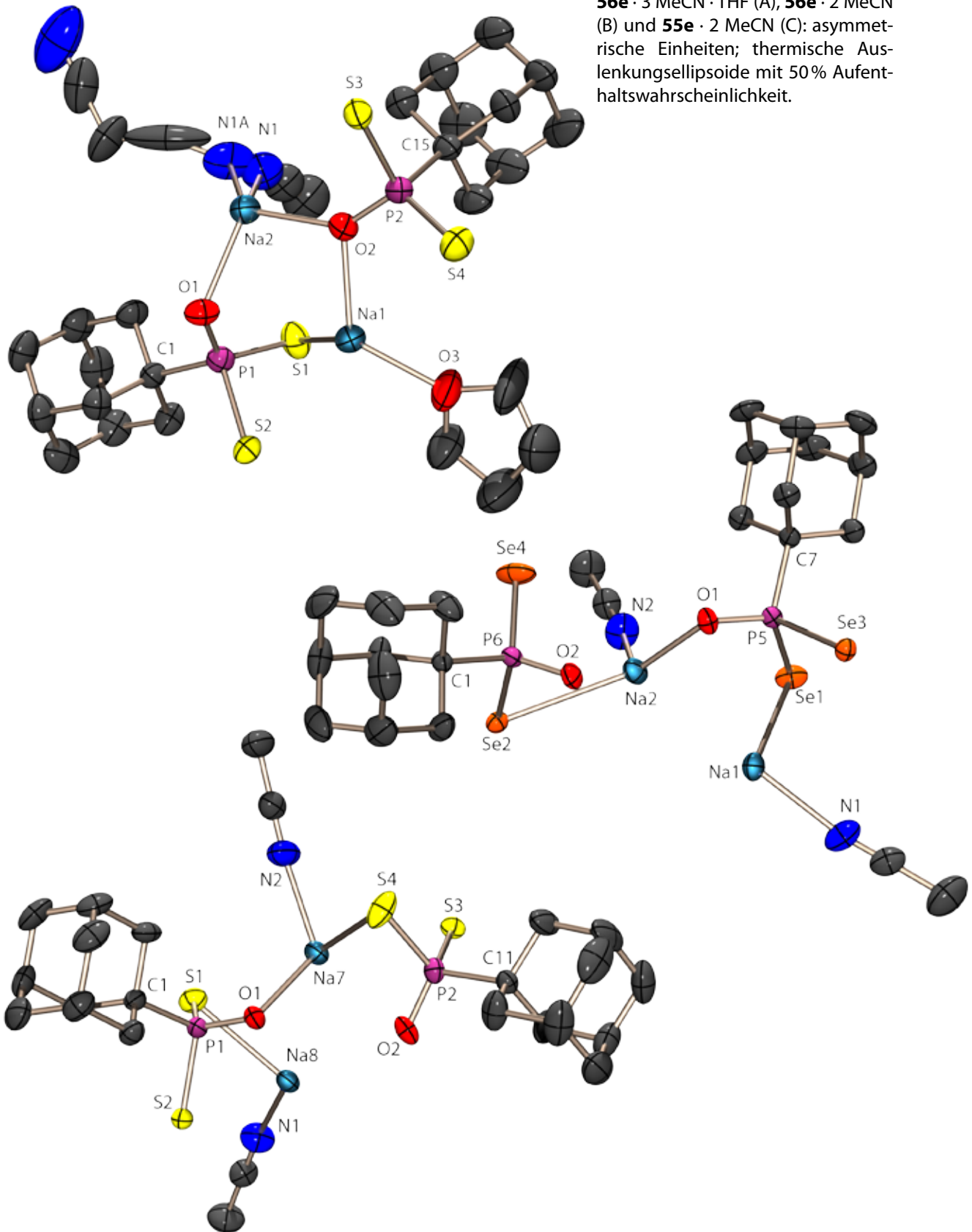
Der genaue Aufbau der Dimeren ist erst in einer vereinfachten Darstellung (Abbildung 138D–F) zu erkennen. Die beiden Schwefelverbindungen sind identisch aufgebaut. Jedes Natriumatom ist verzerrt tetraedrisch (90.4–134.9°) von zwei *P*-gebunden Sauerstoffatomen, einem nicht verbrückenden Schwefelatom und einem Stickstoffatom des Acetonitrils (bei Na1 in **56e** $\cdot 3 \text{ MeCN} \cdot \text{THF}$ das Sauerstoffatom des THF's) umgeben. In dem Dimer der Selenverbindung ist die Koordination leicht verändert. Hier besteht die Koordination verzerrt tetraedrische Koordination der

Natriumionen aus zwei *P*-gebundenen Sauerstoffatomen, einem Stickstoffatom des Acetonitrils und einem Selenatom. Aus Abbildung 138F ist ersichtlich das eines der beiden Anionen über die beiden nicht verbrückenden Selenatome Se1 und Se1a an Na1 bzw. Na1a koordiniert, während das andere Anion mit den beiden verbrückenden Selenatomen Se2 und Se2a an Na2 bzw. Na2a koordiniert. Das Selenatom Se4 ist nicht am Aufbau des Dimeren beteiligt. Bei allen drei Verbindungen wirken die *P*-gebundenen Sauerstoffatome verbrückend zwischen zwei Natriumionen. In allen Fällen hat das Diphosphonatanion gegenüber den Natriumkationen eine *k*6-Konnektivität und es wird die Ausbildung einer maximalen Zahl von O–Na-Wechselwirkungen beobachtet. Die Packung der Dimere in der Einheitszelle ist in Abbildung 139A–H dargestellt. In der Kristallstruktur von **56e** · 3 MeCN · THF befinden sich die Dimere zum einen auf den *A*-Flächen (bei $b = \frac{1}{2}$) und zu anderen auf den *B*-Flächen ($b = 0, 1$) jeweils in den Positionen $c = \frac{1}{4}$ und $c = \frac{3}{4}$ (Abbildung 139A, C und F). Die Raumstruktur von **56e** · 2 MeCN ist ähnlich aufgebaut, die Dimere besetzen wieder die *A*-Flächen und die *B*-Flächen bei $c = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$, variieren aber bezüglich der Höhe entlang der *b*-Achse (Abbildung 139D und G). Das Tetraselenodiphosphonatsalz **55e** · 2 MeCN ist der analogen Schwefelverbindung im Aufbau ähnlich, die *b*-Höhe der Dimere ist jedoch anders (Abbildung 139B, E und H). Es existieren in allen drei Kristallstrukturen keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen den Dimeren, weshalb man die Kristallstrukturen auch als »Kugelpackung« der Dimeren interpretieren kann.

Tabelle 84: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von **56e** · 3 MeCN · THF.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
S1–P1	1.973(2)	P1–S1–Na1	77.07(6)	O1a–Na1–O2	99.94(11)
S1–Na1	3.015(2)	S2a–S2–P1	104.09(7)	O1a–Na1–O3	115.54(15)
S2–P1	2.134(1)	S3a–S3–P2	104.24(7)	O1–Na2–O2	98.93(11)
S2–S2a	2.073(1)	P2–S4–Na2a	77.02(6)	O1–Na2–N1	117.5(3)
S3–P2	2.132(2)	S1–P1–S2	100.89(7)	O1–Na2–N1A	116.3(6)
S3–S3a	2.066(2)	S1–P1–O1	117.03(12)	S4a–Na2–O1	95.50(9)
S4–P2	1.972(2)	S1–P1–C1	112.79(12)	O2–Na2–N1	109.8(3)
S4–Na2a	3.007(2)	S2–P1–O1	109.56(12)	O2–Na2–N1A	127.1(8)
P1–O1	1.509(3)	S2–P1–C1	106.22(12)	S4a–Na2–O2	124.95(9)
P1–C1	1.834(4)	O1–P1–C1	109.48(17)	S4a–Na2–N1	109.5(3)
P2–O2	1.504(3)	S3–P2–S4	100.65(7)	S4a–Na2–N1A	91.1(7)
P2–C15	1.842(4)	S3–P2–O2	109.67(12)	P1–O1–Na2	118.57(15)
Na1–O2	2.287(3)	S3–P2–C15	107.47(13)	P1–O1–Na1a	142.22(15)
Na1–O3	2.290(4)	S4–P2–O2	116.31(12)	Na1a–O1–Na2	97.94(10)
Na1–O1a	2.274(3)	S4–P2–C15	113.04(15)	P2–O2–Na1	117.45(16)
Na2–O1	2.308(3)	O2–P2–C15	109.07(17)	P2–O2–Na2	141.30(15)
Na2–O2	2.261(3)	S1–Na1–O2	94.73(9)	Na1–O2–Na2	100.96(11)
Na2–N1	2.447(10)	S1–Na1–O3	97.88(12)	O2–Na1–O3	122.12(13)
Na2–N1A	2.31(3)	S1–Na1–O1a	126.92(10)		
Diederwinkel [°]					
P1–S2–S2a–P1a	–97.20(7)	P2–S3–S3a–P2a		93.95(7)	

Abbildung 137: Molekülstruktur von **56e** · 3 MeCN · THF (A), **56e** · 2 MeCN (B) und **55e** · 2 MeCN (C); asymmetrische Einheiten; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



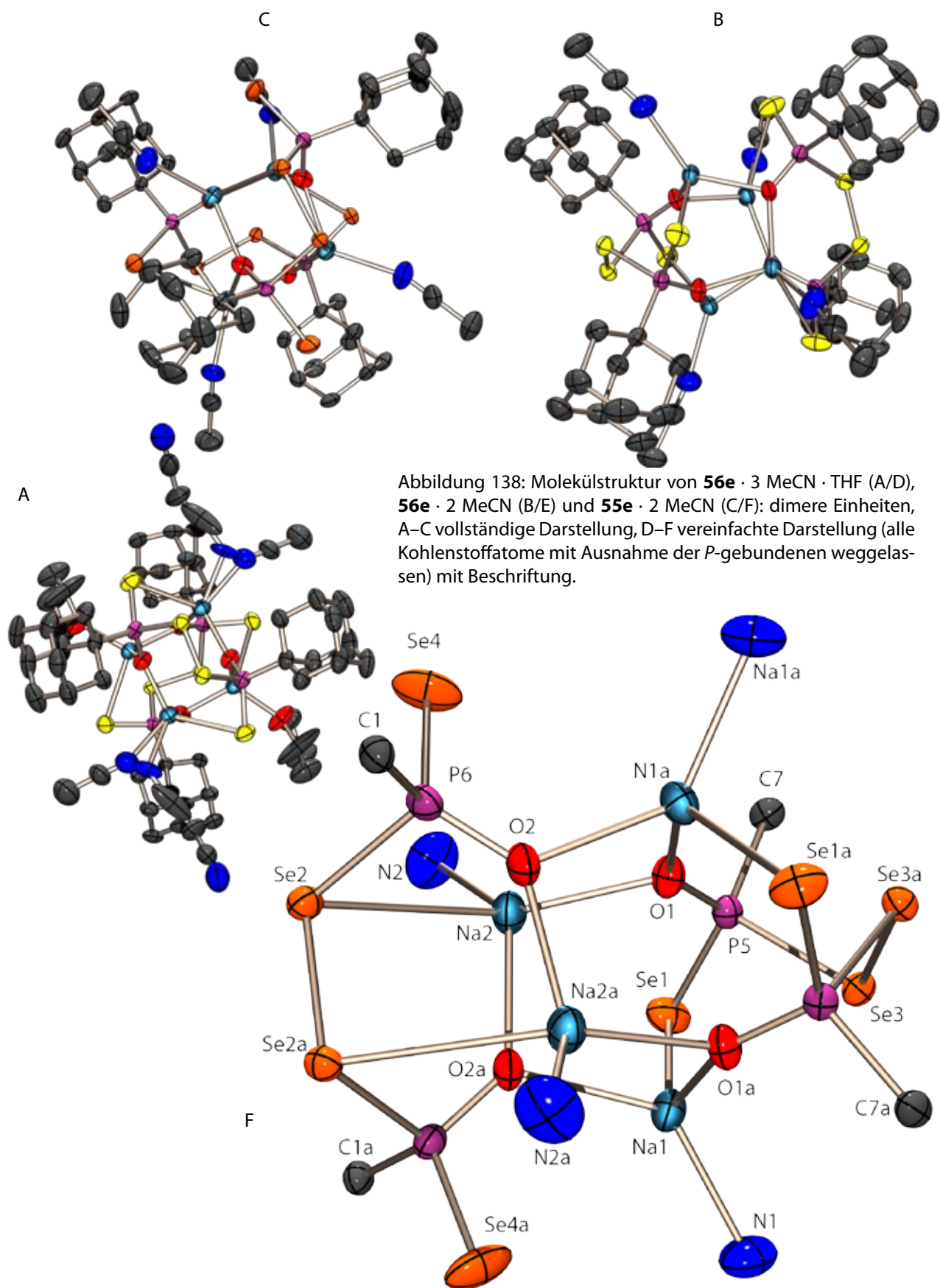
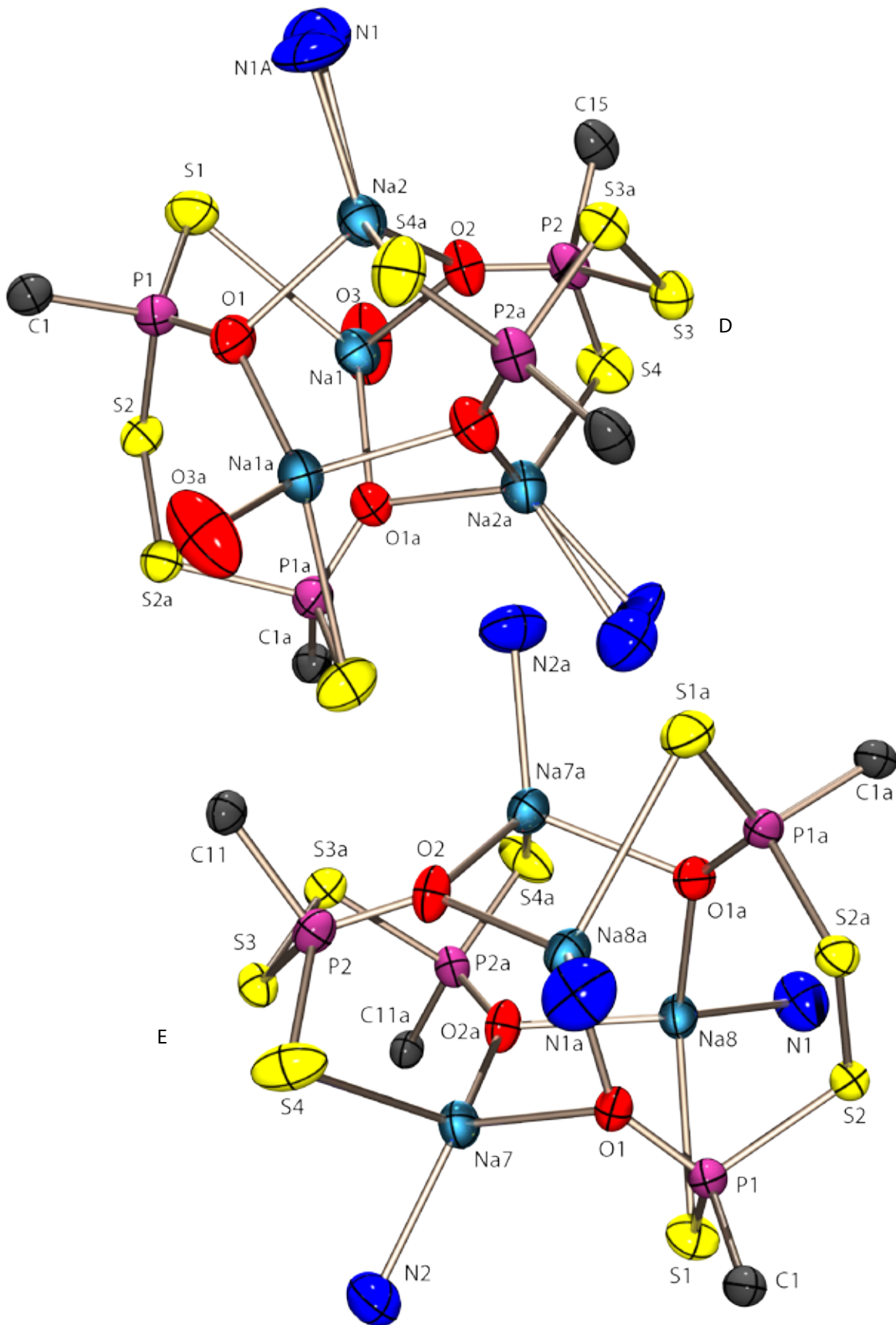
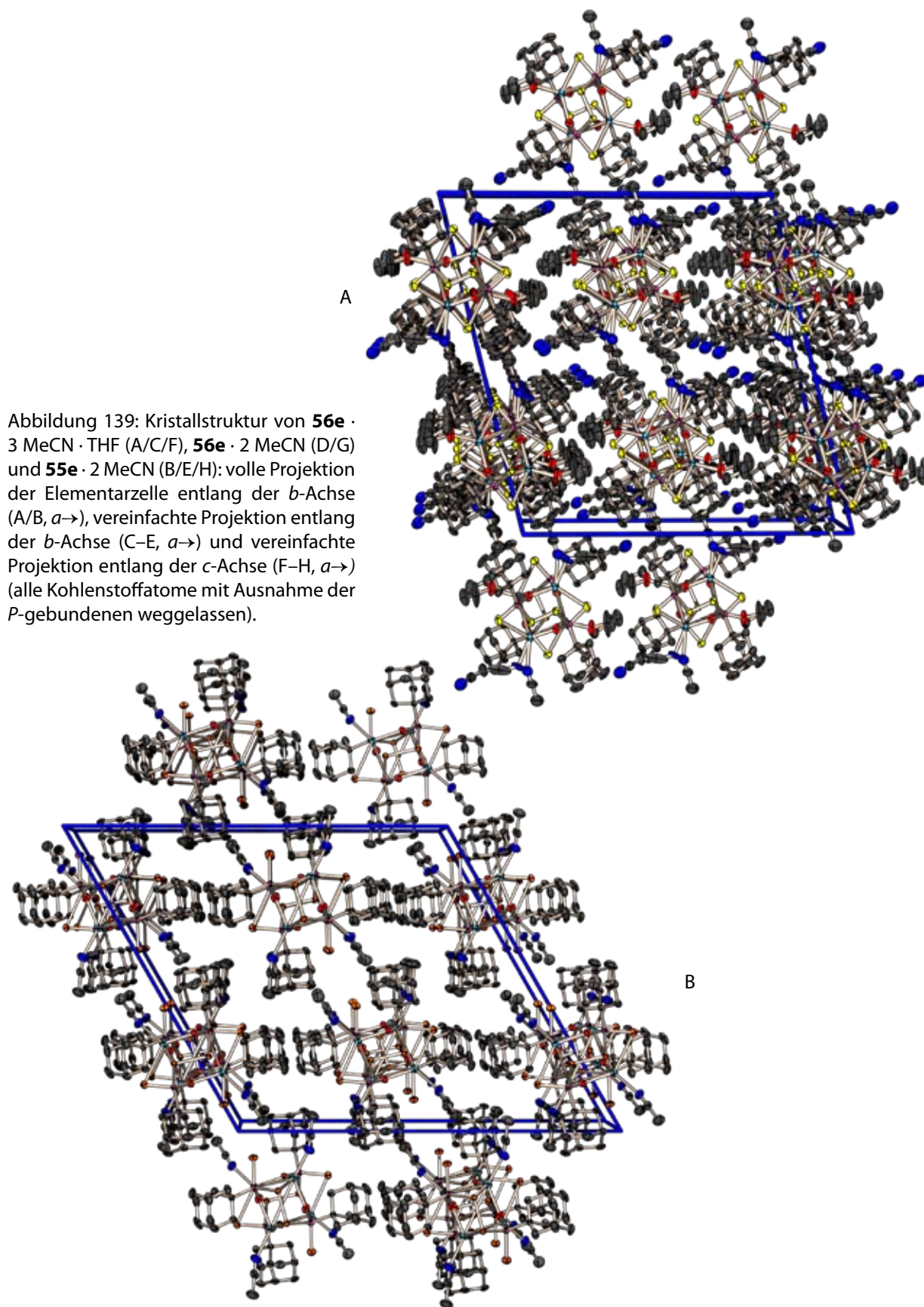
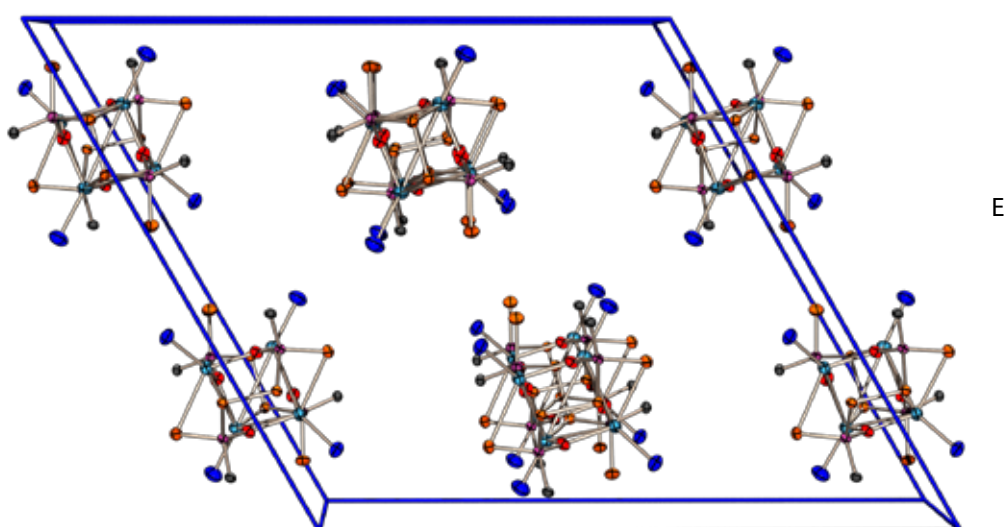
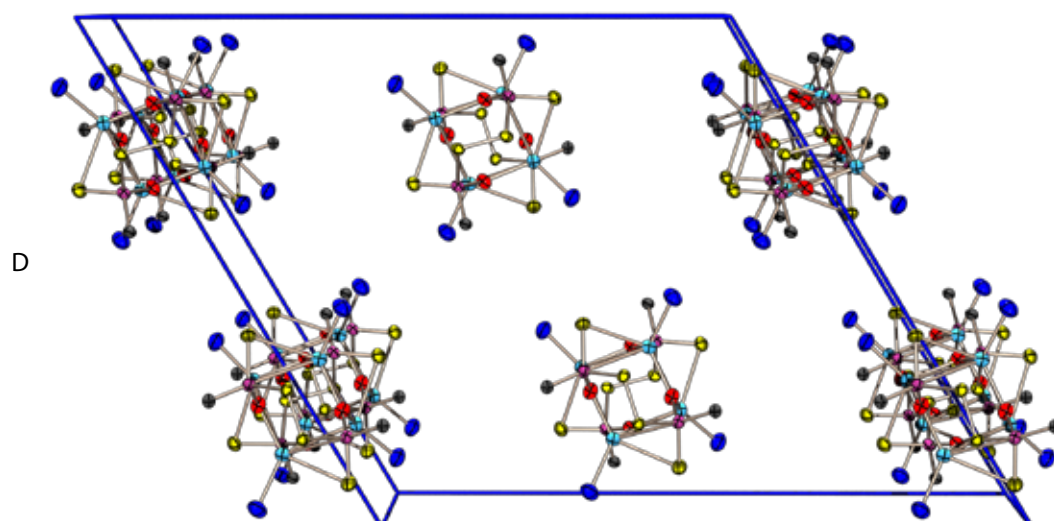
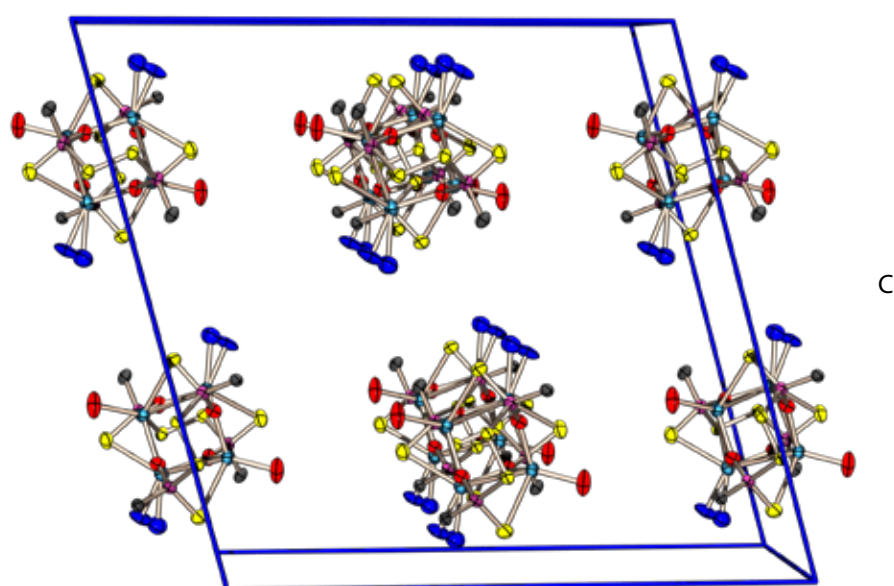


Abbildung 138: Molekülstruktur von **56e** · 3 MeCN · THF (A/D), **56e** · 2 MeCN (B/E) und **55e** · 2 MeCN (C/F): dimere Einheiten, A–C vollständige Darstellung, D–F vereinfachte Darstellung (alle Kohlenstoffatome mit Ausnahme der *P*-gebundenen weggelassen) mit Beschriftung.







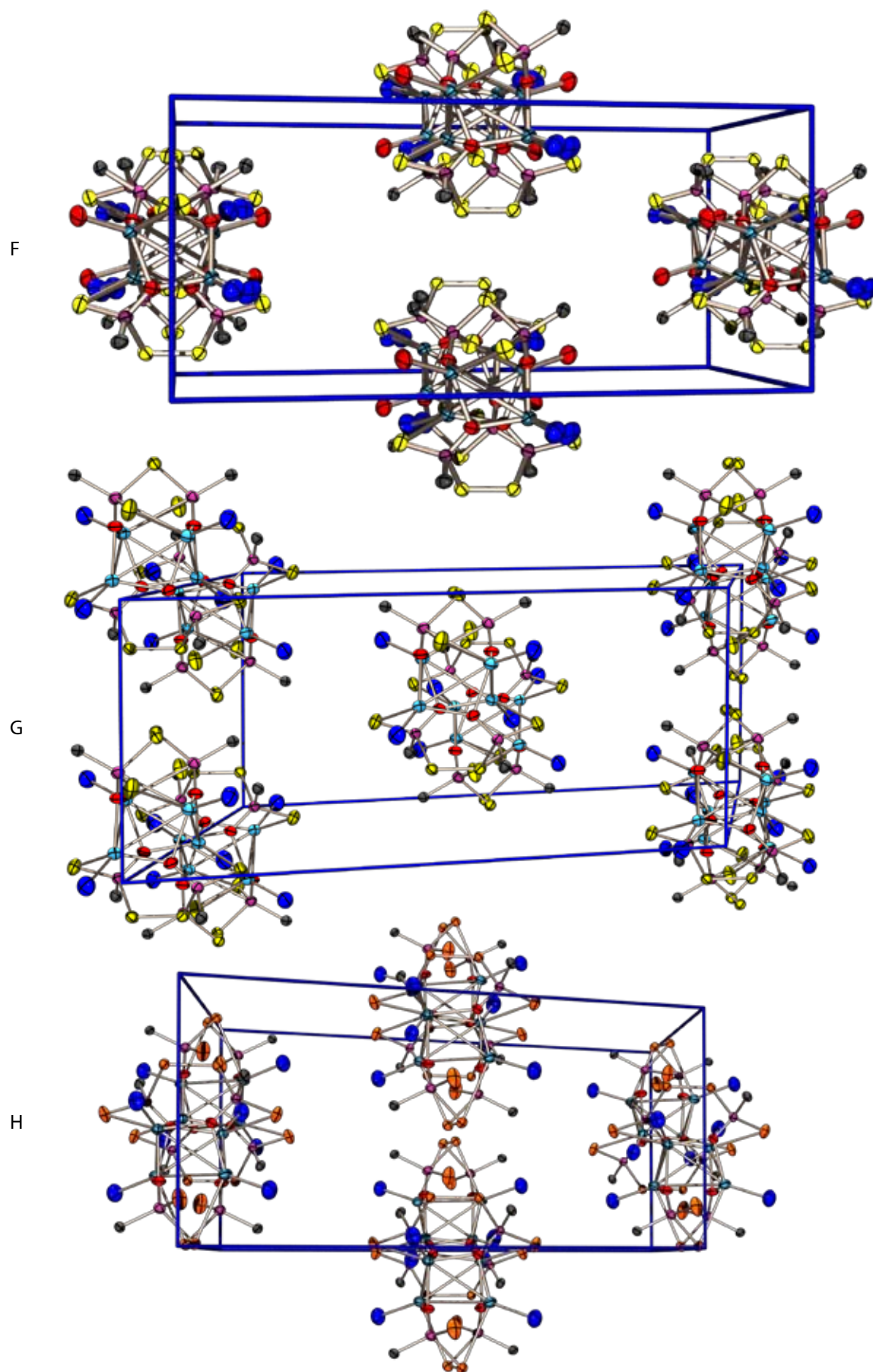


Tabelle 85: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von **56e** · 2 MeCN.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
S1–P1	1.979(1)	P1–S1–Na8	80.73(4)	S1–Na8–N1	103.81(9)
S1–Na8	2.972(1)	S2a–S2–P1	103.16(4)	S1–Na8–O1a	123.92(6)
S2–P1	2.138(1)	S3a–S3–P2	105.01(4)	S1–Na8–O2a	90.37(6)
S2–S2a	2.070(1)	S1–P1–S2	101.27(5)	O1a–Na8–N1	108.67(10)
S3–P2	2.139(1)	S1–P1–O1	117.03(9)	O2a–Na8–N1	134.90(11)
S3–S3a	2.075(1)	S1–P1–C1	112.45(10)	O1a–Na8–O2a	97.26(9)
S4–P2	1.966(1)	S2–P1–O1	110.04(8)	P1–O1–Na7	115.75(13)
S4–Na7	3.114(2)	S2–P1–C1	106.11(8)	P1–O1–Na8a	143.41(12)
P1–O1	1.507(2)	O1–P1–C1	109.16(12)	Na7–O1–Na8a	99.16(8)
P1–C1	1.838(2)	S3–P2–S4	100.62(4)	P2–O2–Na7a	138.71(12)
P2–O2	1.507(2)	S3–P2–O2	109.22(10)	P2–O2–Na8a	117.58(11)
P2–C11	1.837(3)	S3–P2–C11	107.56(9)	Na7a–O2–Na8a	103.26(8)
Na7–O1	2.301(2)	S4–P2–O2	116.63(8)		
Na7–N2	2.448(3)	S4–P2–C11	112.99(9)		
Na7–O2a	2.281(2)	O2–P2–C11	109.14(12)		
Na8–N1	2.431(4)	O1–Na7–N2	118.03(10)		
Na8–O1a	2.283(3)	O1–Na7–O2a	101.35(7)		
Na8–O2a	2.314(2)	O2a–Na7–N2	124.70(11)		
				Diederwinkel [°]	
				P1–S2–S2a–P1a	–97.12(4)
				P2–S3–S3a–P2a	97.28(5)

Tabelle 86: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von **55e** · 2 MeCN.

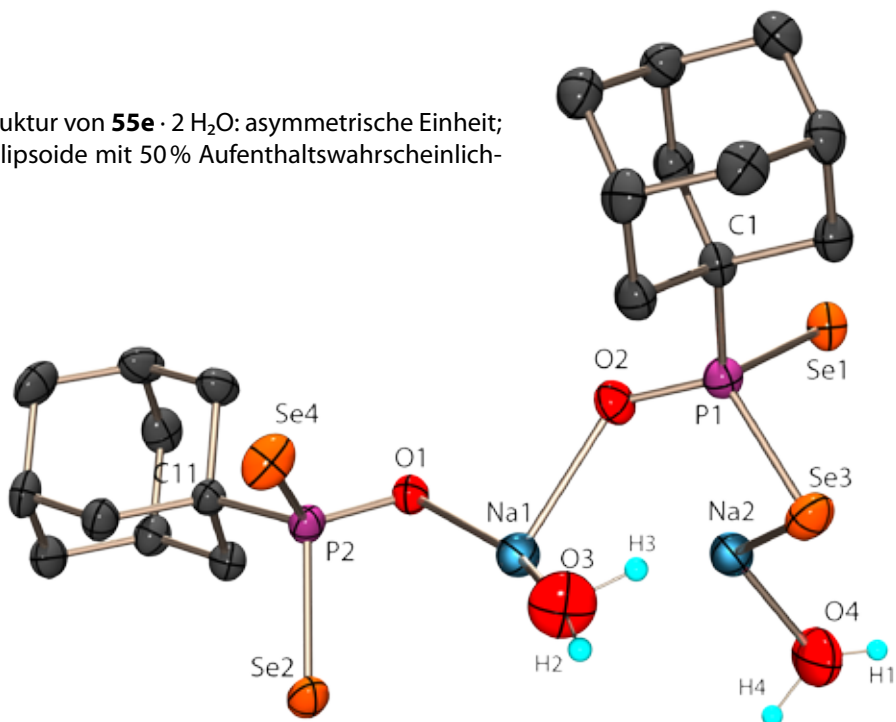
Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P5	2.132(1)	P5–Se1–Na1	75.64(4)	Se1–Na1–Se3	63.58(3)
Se1–Na1	3.125(2)	P6–Se2–Na2	68.90(4)	Se1–Na1–N1	98.52(13)
Se2–P6	2.263(1)	Se2a–Se2–P6	103.43(3)	Se1–Na1–O1a	128.47(9)
Se2–Na2	3.231(2)	Se2a–Se2–Na2	95.66(3)	Se1–Na1–O2a	92.17(9)
Se2–Se2a	2.359(1)	P5–Se3–Na1	71.18(4)	Se3–Na1–N1	90.38(12)
Se3–P5	2.266(1)	Se3a–Se3–P5	100.99(3)	Se3–Na1–O1a	76.00(7)
Se3–Na1	3.262(1)	Se3a–Se3–Na1	99.86(4)	Se3–Na1–O2a	133.95(10)
Se3–Se3a	2.349(2)	Se1–P5–Se3	99.86(4)	O1a–Na1–N1	112.92(15)
Se4–P6	2.114(1)	Se1–P5–O1	116.53(12)	O2a–Na1–N1	133.56(16)
P5–O1	1.508(3)	Se1–P5–C7	113.00(15)	O1a–Na1–O2a	94.03(12)
P5–C7	1.840(4)	Se3–P5–O1	110.34(11)	Se2–Na2–O1	141.50(11)
P6–O2	1.513(3)	Se3–P5–C7	107.12(11)	Se2–Na2–N2	92.86(12)
P6–C1	1.844(4)	O1–P5–C7	109.26(17)	Se2–Na2–O2a	80.47(8)
Na1–N1	2.407(5)	Se2–P6–Se4	99.07(4)	O1–Na2–N2	114.63(14)
Na1–O1a	2.301(4)	Se2–P6–O2	109.05(14)	O1–Na2–O2a	101.39(10)
Na1–O2a	2.290(3)	Se2–P6–C1	108.65(12)	O2a–Na2–N2	126.46(17)
Na2–O1	2.279(3)	Se4–P6–O2	116.76(11)	P5–O1–Na2	118.75(18)
Na2–N2	2.445(5)	Se4–P6–C1	113.32(12)	P5–O1–Na1a	142.25(16)
Na2–O2a	2.304(3)	O2–P6–C1	109.26(17)	Na1a–O1–Na2	98.23(11)
		P6–O2–Na1a	123.21(17)	Na1a–O2–Na2a	101.35(11)
		P6–O2–Na2a	135.42(15)		
Diederwinkel		P6–Se2–Se2a–P6a	–94.08(4)	P5–Se3–Se3a–P5a	93.29(4)

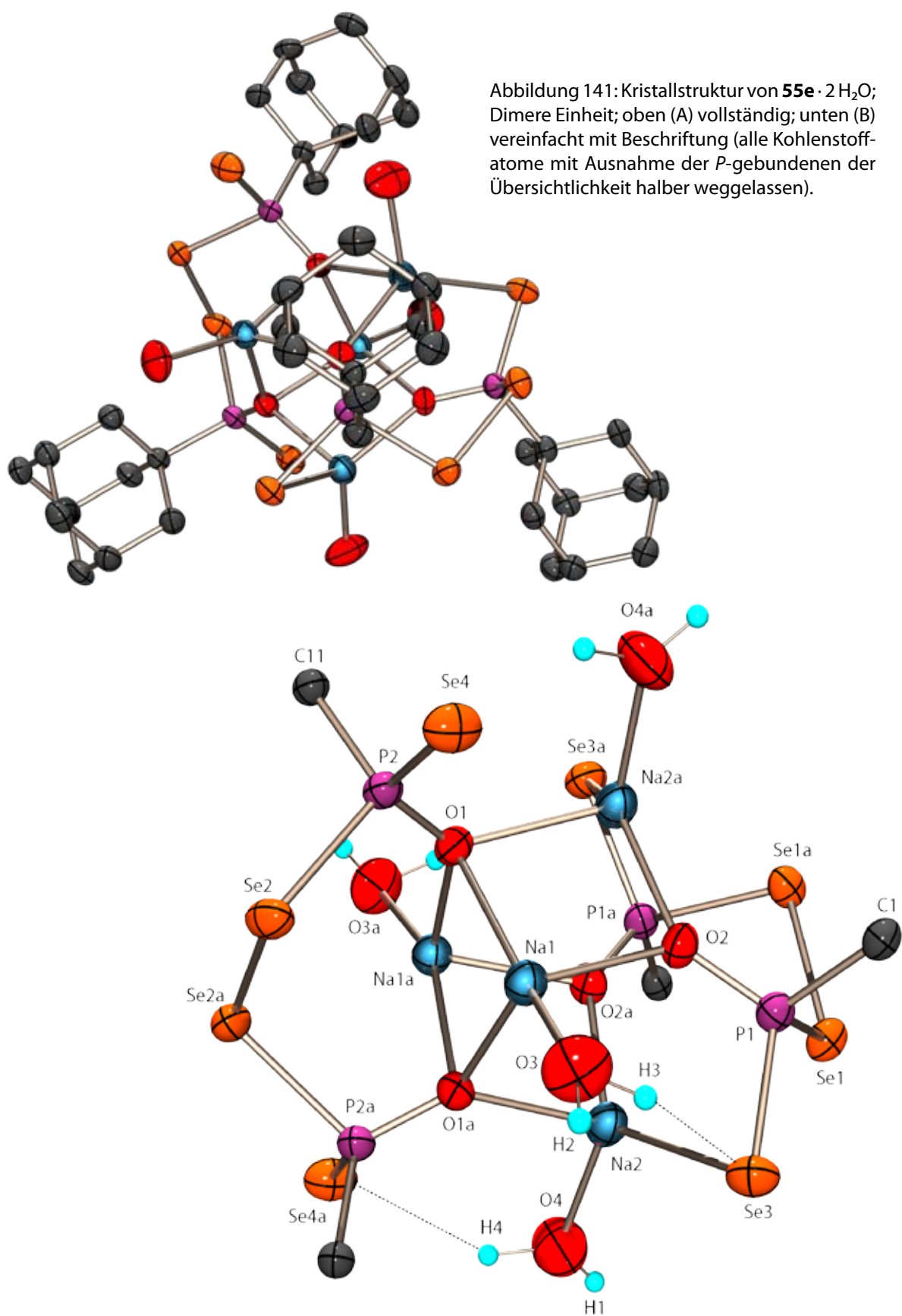
5.8.4.2 Kristallstruktur von **55e** · 2 H₂O

Farblose Kristalle von **55e** · 2 H₂O wurden aus einer Lösung der Umsetzung von **1e** mit Na₂Se₂ (2:3) durch langsames Verdunsten des Lösemittels gewonnen. Die Raumgruppe ist *C*₂/*c* und es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 140 abgebildet und stellt die Hälfte eines Dimers mit zwei Hälften voneinander unabhängiger Tetraselenodiphosphonatanionen dar. Das Dimer wird durch Anwendung einer *C*₂-Achse komplettiert und zeigt im Aufbau eine große Ähnlichkeit mit den drei in vorherigen Abschnitt diskutierten Strukturen (Abbildung 141). Es zeigt eine tetraedrische Form, in der die Adamantylsubstituenten die Eckpunkte einnehmen (Abbildung 141A). In den zwei unabhängigen Anion **55e** sind die P–Se-Bindungsängen in den Brücken (2.268(1)/2.280(1) Å) sowie an den Enden (2.137(1)/2.143(1) Å) ebenso wie die P–O Bindungsängen (1.503(2)/1.512(2) Å) einander sehr ähnlich. Der einzige Se–Na-Kontakt Se₃–Na₂ ist mit 3.123(2) Å recht lang. Weitere ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 87 enthalten. Die Natriumionen sind stark verzerrt tetraedrisch umgeben. Na₁ wird dabei von vier Sauerstoffatomen koordiniert, während Na₂ neben drei Sauerstoffatomen noch Se₃ in seine Koordination einbezieht (Abbildung 141B). Das *P*-gebundene Sauerstoffatom O₁ wirkt μ_3 -verbrückend, O₂ hingegen verbindet nur zwei Natriumatome. Die beiden Phosphonateinheiten sind daher unterschiedlich in das Dimer integriert, aber beide sind *k*6-koordinierend gegenüber den Natriumionen.

In der Struktur gibt es vier verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen. Zwei H-Brücken befinden sich innerhalb des Dimers (in Abbildung 141B gekennzeichnet), die anderen beiden verknüpfen die Dimere zu lockeren Strängen entlang der *c*-Achse. Die Dimere befinden sie sich auf den *A*-Flächen auf Höhe *b*/2 (Abbildung 142A/C) und auf den *B*-Flächen auf Höhe *a*/2 (Abbildung 142B/D).

Abbildung 140: Molekülstruktur von **55e** · 2 H₂O: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.





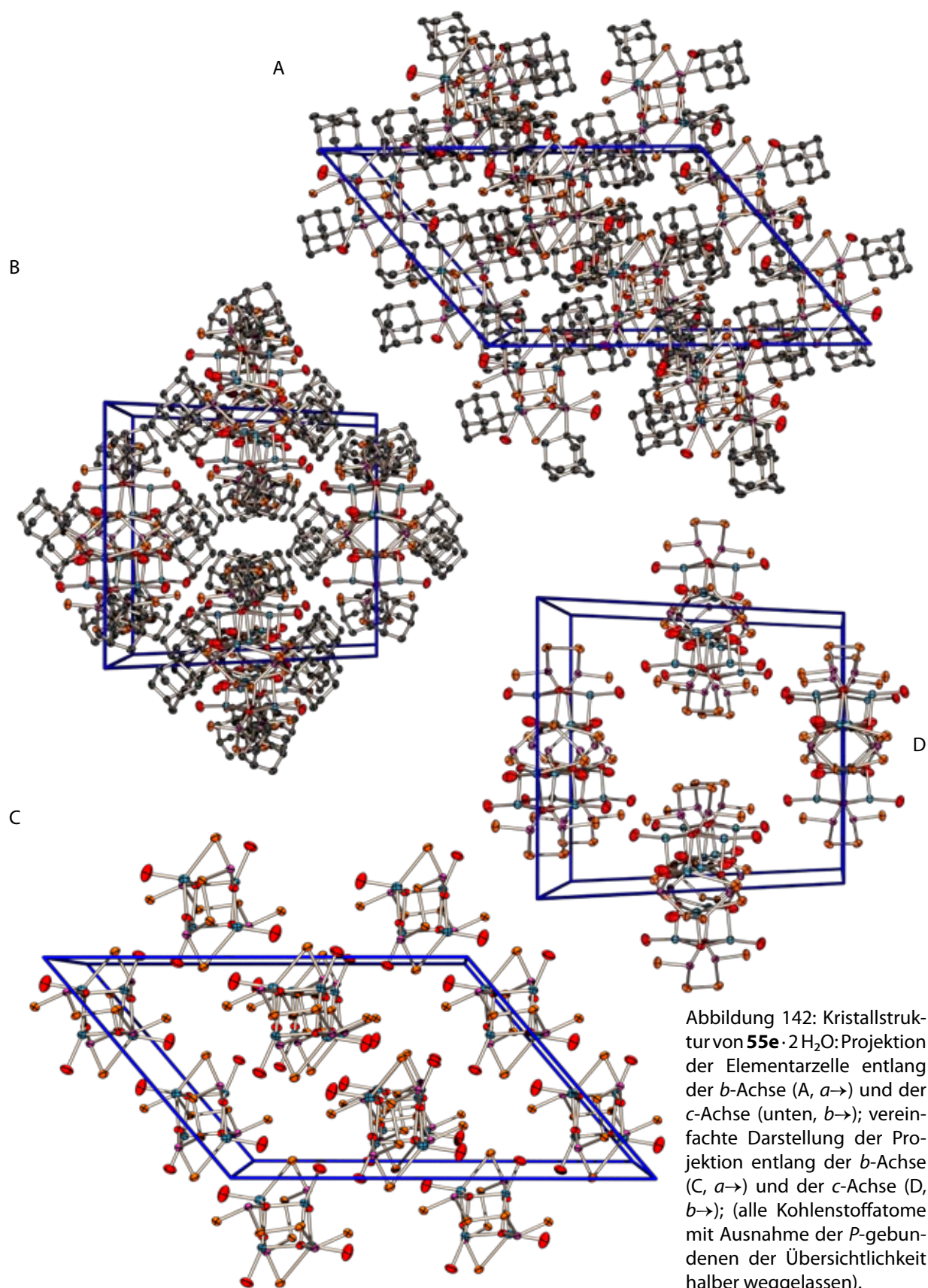


Tabelle 87: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **55e** · 2 H₂O.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P1	2.286(1)	P1–Se1–Na2	67.23(5)	O1–P2–C11	109.70(12)
Se1–Se1a	2.353(1)	Se1a–Se1–P1	100.89(4)	O1–Na1–O2	85.66(7)
Se2–P2	2.280(1)	Se1a–Se1–Na2	98.69(4)	O1–Na1–O3	158.38(12)
Se2–Se2a	2.368(1)	Se2a–Se2–P2	105.01(4)	O1–Na1–O1a	79.69(9)
Se3–P1	2.143(1)	P1–Se3–Na2	71.49(5)	O2–Na1–O3	103.34(9)
Se3–Na2	3.123(2)	Se1–P1–Se3	101.79(5)	O1a–Na1–O2	99.23(9)
Se4–P2	2.137(1)	Se1–P1–O2	109.10(9)	O1a–Na1–O3	117.35(10)
P1–O2	1.503(2)	Se1–P1–C1	107.27(9)	Se3–Na2–O4	119.80(8)
P1–C1	1.836(3)	Se3–P1–O2	114.16(9)	Se3–Na2–O1a	100.84(8)
P2–O1	1.512(2)	Se3–P1–C1	112.96(9)	Se3–Na2–O2a	131.09(9)
P2–C11	1.838(2)	O2–P1–C1	110.90(14)	O1a–Na2–O4	99.23(11)
Na1–O1	2.516(2)	Se2–P2–Se4	98.72(4)	O2a–Na2–O4	104.58(11)
Na1–O2	2.317(2)	Se2–P2–O1	108.82(9)	O1a–Na2–O2a	90.66(8)
Na1–O3	2.273(3)	Se2–P2–C11	109.94(9)	Na1–O1–Na2a	87.86(7)
Na1–O1a	2.337(3)	Se4–P2–O1	116.36(10)	Na1a–O1–Na2a	94.28(9)
Na2–O4	2.232(5)	Se4–P2–C11	112.65(12)	P1–O2–Na1	124.57(10)
Na2–O1a	2.340(2)	P2–O1–Na1	95.07(10)	P1–O2–Na2a	141.17(11)
Na2–O2a	2.285(2)	P2–O1–Na1a	134.98(13)	Na1–O1–Na1a	98.36(9)
	Diederwinkel	P2–O1–Na2a	129.11(15)	Na1–O2–Na2a	94.19(8)
	P1–Se1–Se1a–P1a				–91.04(4)
	P2–Se2–Se2a–P1a				85.00(4)
H-Brücken					
O–H···Se	d (O–H)	d (H···Se)	d (O···Se)	< (O–H···Se)	
O4–H1···Se3	0.87	2.45	3.319(4)	177	
O3–H2···Se4	0.9600	2.48	3.428(2)	173	
O3–H3···Se3	0.9800	2.50	3.420(3)	155	
O4–H4···Se4	1.0200	2.46	3.376(3)	149	

5.8.4.3 Kristallstruktur von **55e** · 2 THF

Das Natriumsalz **55e** · 2 THF kann als blassgelbe Kristalle aus einer THF-Lösung bei nach zwei Wochen isoliert werden. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 143 wiedergegeben und enthält zwei halbe Moleküle **55e** sowie ein THF-Molekül. Anwendung der zweizähligen Symmetrie der Raumgruppe auf die asymmetrische Einheit erzeugt Dimere, die durch die Na⁺-Kationen zusammengehalten werden und aus denen sich die Kristallstruktur aufbaut (Abbildung 144). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 88 enthalten. Die Bindungsparameter in den Anionen sind ähnlich derer der vorhergehend diskutierten Strukturen.

Die beiden Natriumatome Na1 und Na2 weisen im Dimer eine unregelmäßige pentakoordinierte Umgebung auf. Na1 wird von den zwei P-gebundenen Sauerstoffatomen O1a und O2a, zwei Sele-

natomen Se1 und Se3 eines Diphosphonatioanions und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls koordiniert. Na2 wird von O1, O1a O2 und den Selenatomen Se2 und Se4 koordiniert und weist somit keine Koordination zu einem Solvensmolekül auf. Jedes Selenatom koordiniert zu einem Natriumatom, das phosphorgebundenen Sauerstoffatome O1 wirkt μ_3 -verbrücken während O2 nur zwei Natriumatome miteinander verbrückt. Die beiden Tetraselenodiphosphonatanionen unterscheiden sich daher in ihrer Kontaktzahl gegenüber den Natriumionen, das P2-Anion ist $k10$ -, das P1-Anion $k8$ -koordinierend.

Im Kristall liegen die Dimeren auf zwei entlang der *b*-Richtung verlaufenden zweizähligen Drehachsen (Abbildung 145B), wobei die Orientierung der Dimeren durch die Zentrosymmetrie bedingt gegenläufig ist (Abbildung 145A). Diese Anordnung wird einfach translatorisch wiederholt. Nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Einheiten treten nicht auf.

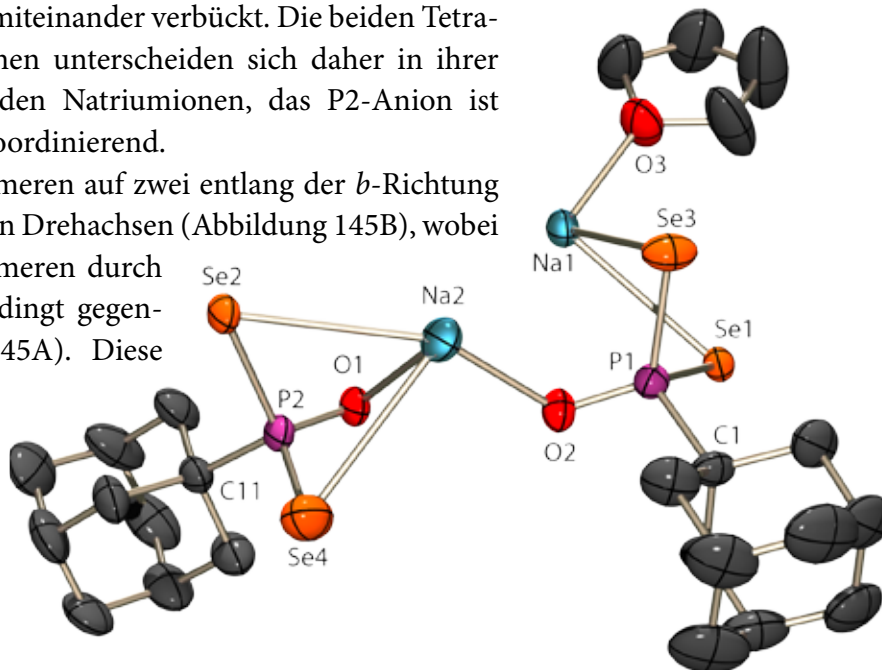
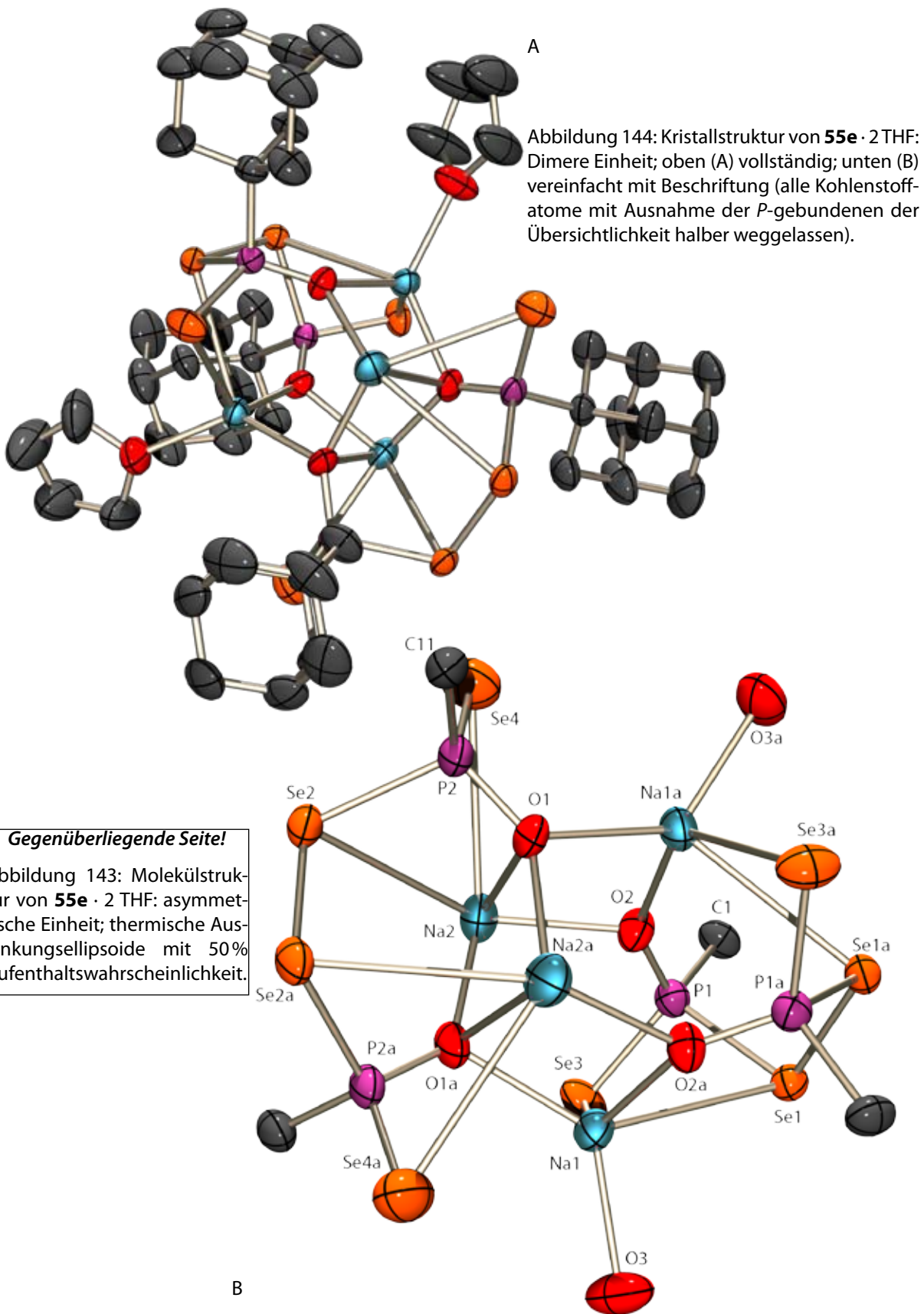


Tabelle 88: Ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von **55e** · 2 THF.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–P1	2.275(1)	P1–Se1–Na1	70.68(4)	Se1–Na1–Se3	63.73(3)
Se1–Na1	3.274(2)	Se1a–Se1–P1	101.47(3)	Se1–Na1–O3	93.79(10)
Se1–Se1a	2.345(2)	Se1a–Se1–Na1	99.15(3)	Se1–Na1–O1a	133.38(10)
Se2–P2	2.273(1)	Se2a–Se2–P2	103.49(4)	Se1–Na1–O2a	76.01(7)
Se2–Se2a	2.358(1)	P1–Se3–Na1	74.96(4)	Se3–Na1–O3	97.50(12)
Se3–P1	2.130(1)	Se1–P1–Se3	100.66(5)	Se3–Na1–O1a	91.13(10)
Se3–Na1	3.148(2)	Se1–P1–O2	109.98(12)	Se3–Na1–O2a	130.38(9)
Se4–P2	2.113(1)	Se1–P1–C1	106.51(15)	O1a–Na1–O3	129.70(14)
P1–O2	1.504(3)	Se3–P1–O2	116.56(12)	O2a–Na1–O3	113.54(15)
P1–C1	1.844(4)	Se3–P1–C1	112.71(16)	O1a–Na1–O2a	96.74(11)
P2–O1	1.499(3)	O2–P1–C1	109.63(19)	O1a–Na2–O2	99.69(12)
P2–C11	1.826(5)	Se2–P2–Se4	100.14(5)	P2–O1–Na1a	119.9(2)
Na1–O3	2.284(5)	Se2–P2–O1	109.17(13)	P2–O1–Na2a	137.09(17)
Na1–O1a	2.302(3)	Se2–P2–C11	108.47(15)	Na1a–O1–Na2a	102.80(12)
Na1–O2a	2.296(3)	Se4–P2–O1	115.67(14)	P1–O2–Na2	120.49(17)
Na2–O2	2.288(3)	Se4–P2–C11	112.98(15)	P1–O2–Na1a	143.73(16)
Na2–O1a	2.308(4)	O1–P2–C11	109.77(19)	Na1a–O2–Na2	94.65(11)
Diederwinkel					
P1–Se1–Se1a–P1a		94.33(4)	P2–Se2–Se2a–P2a		–89.16(5)



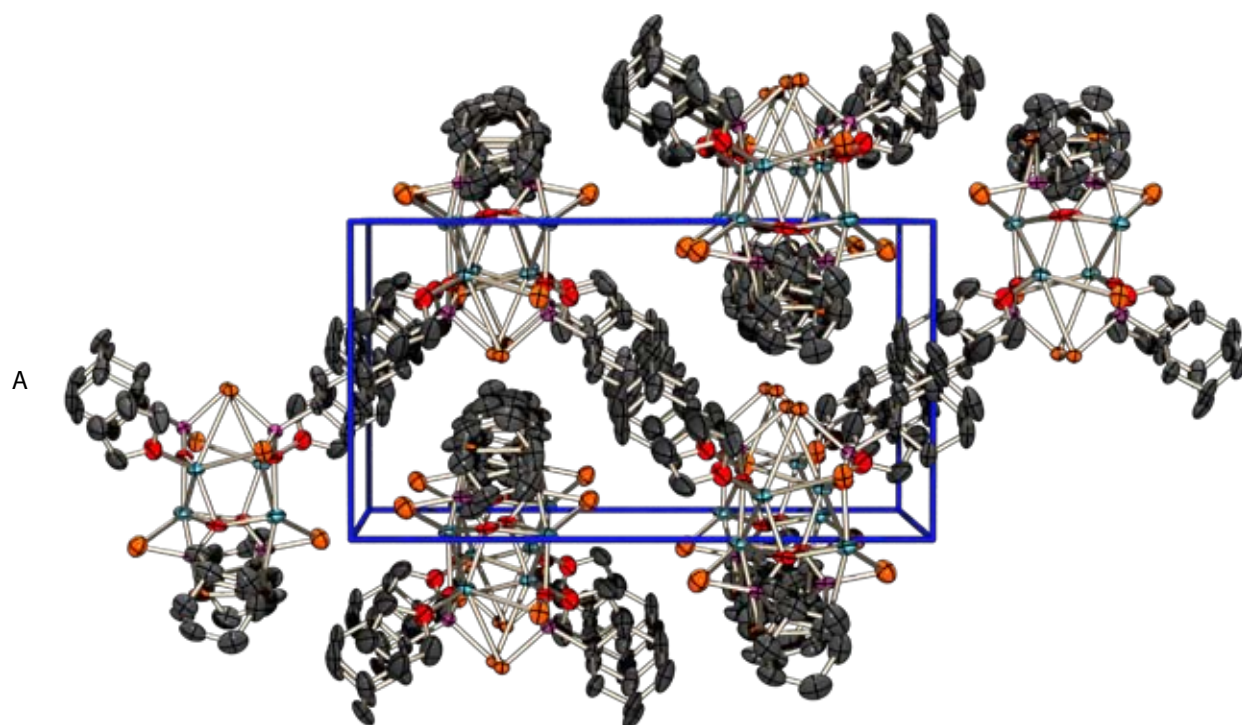
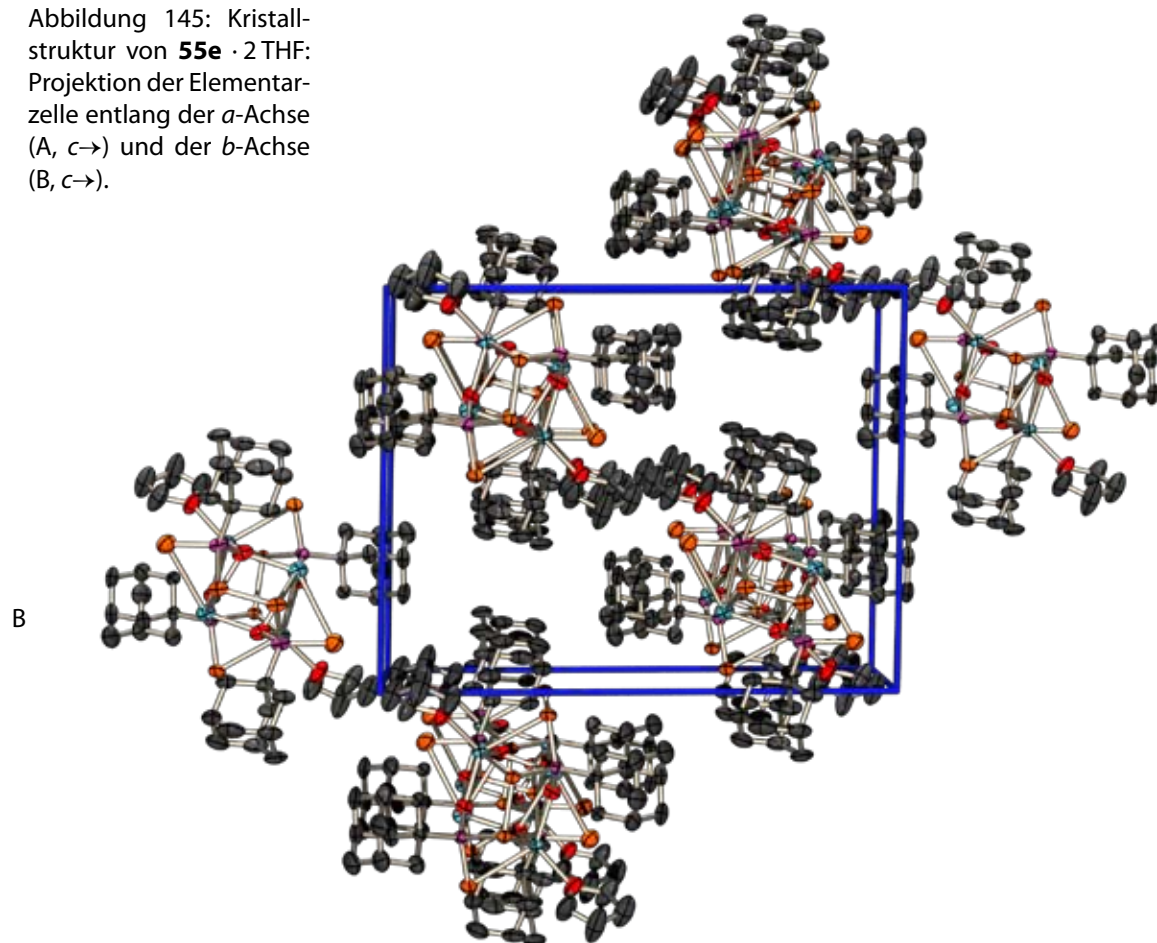


Abbildung 145: Kristallstruktur von **55e** · 2 THF: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse (A, *c* →) und der *b*-Achse (B, *c* →).



5.8.4.4 Kristallstruktur von **54f** · 5 MeCN · 4 H₂O

Die Kristallstruktur von **54f** · 5 MeCN · 4 H₂O unterscheidet sich völlig von denen der zuvor diskutierten Adamantylverbindungen. Die grün-gelbliche Kristalle der Verbindung konnten nach mehreren Wochen aus der Acetonitrilfraktion einer Umsetzung von **1f** mit Na₂Se₂ (2:3) isoliert werden. Das Natriumsalz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n*. Die Elementarzelle ist mit 8675 Å³ recht groß und enthält acht Formeleinheiten. Die asymmetrischen Einheit enthält zwei vollständig voneinander unabhängige Formeleinheiten **54f** zusammen mit etlichen Acetonitril- und Wassermolekülen. In Abbildung 146A ist die vollständige asymmetrische Einheit dargestellt. Abbildung 146B zeigt eine vereinfachte Darstellung, in welcher die Lage der beiden Diphosphonateinheiten gut erkennbar ist. Die asymmetrischen Einheiten sind im Kristall miteinander zu schraubenartigen Ketten entlang der *b*-Achse verknüpft. In Abbildung 147 ist ein vereinfachter Ausschnitt einer solchen Kette wiedergegeben, welcher die vollständige Umgebung und die Beschriftung für alle in Tabelle 89 (ausgewählte Bindungsparameter) aufgeführten Atome enthält. Die Verknüpfung in der Kette und zwischen den beiden Diphosphonatanionen wird durch die drei Natriumatome Na1, Na2 und Na3 bewerkstelligt. Diese sind fünfach ohne regelmäßige Geometrie koordiniert. Dabei ist Na1 das einzige Kation mit einem Na–Se-Kontakt, welcher mit 3.170 Å recht lang ist. Alle anderen Koordinationsstellen an den Natriumionen werden entweder von Sauerstoffatomen (Diphosphonat oder Wasser) oder Stickstoffatomen des Acetonitrils besetzt. Auch das Natriumatom Na4 ist von Sauerstoffatomen umgeben, befindet sich jedoch im Zentrum eines verzerrten Tetraeders (in Abbildung 146B gut zu erkennen). Dieses Natriumion ist die Verbindung zwischen den beiden Phosphonateinheiten, während die anderen drei Natriumionen den Zusammenhalt zwischen den Kettengliedern vermitteln.

Die beiden Phosphonatanionen unterscheiden sich in ihrer Kontaktzahl gegenüber den Natriumionen. Während die aus P8, Se4, Se1 und P7 bestehende Einheit sechs Kontakte zu Natriumionen aufweist (davon ein Se–Na-Kontakt), zeigt die aus P5, Se2, Se3 und P6 bestehende Einheit nur fünf Kontakte (alle zu Sauerstoffatomen). In jedem Anion ist nur ein Sauerstoffatom (O6 und O1) μ_2 -verbrückend, alle anderen koordinieren nur an ein Natriumion.

Die Stränge verlaufen schraubenförmig entlang der *b*-Achse (Abbildung 148A und C). In der Aufsicht auf die Laufrichtung (Abbildung 148B und D) ist die Stapelung der Stränge zu erkennen, diese sind im Querschnitt fast quadratisch und werden einfach auf Lücke versetzt in *a*- und *c*-Richtung übereinander gestapelt. In der vereinfachten Projektion entlang der recht langen *c*-Achse ist die Schraubenstruktur gut zu erkennen (Abbildung 148E).

Abbildung 146: Kristallstruktur von **54f**: asymmetrische Einheit; (A) vollständig, (B) vereinfacht (alle Kohlenstoffatome mit Ausnahme der *P*-gebundenen und die beiden freien Acetonitrilmoleküle weggelassen) thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

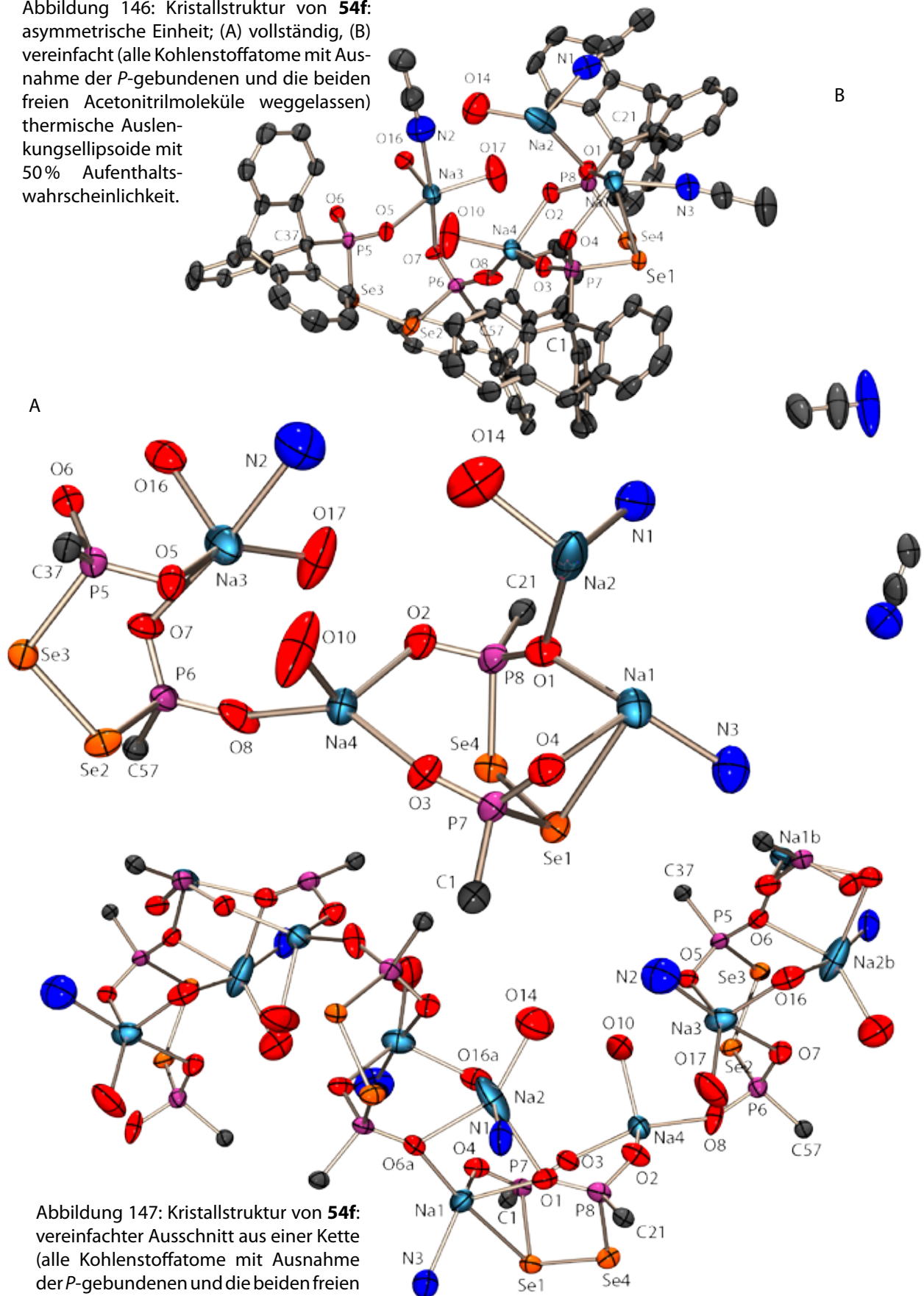
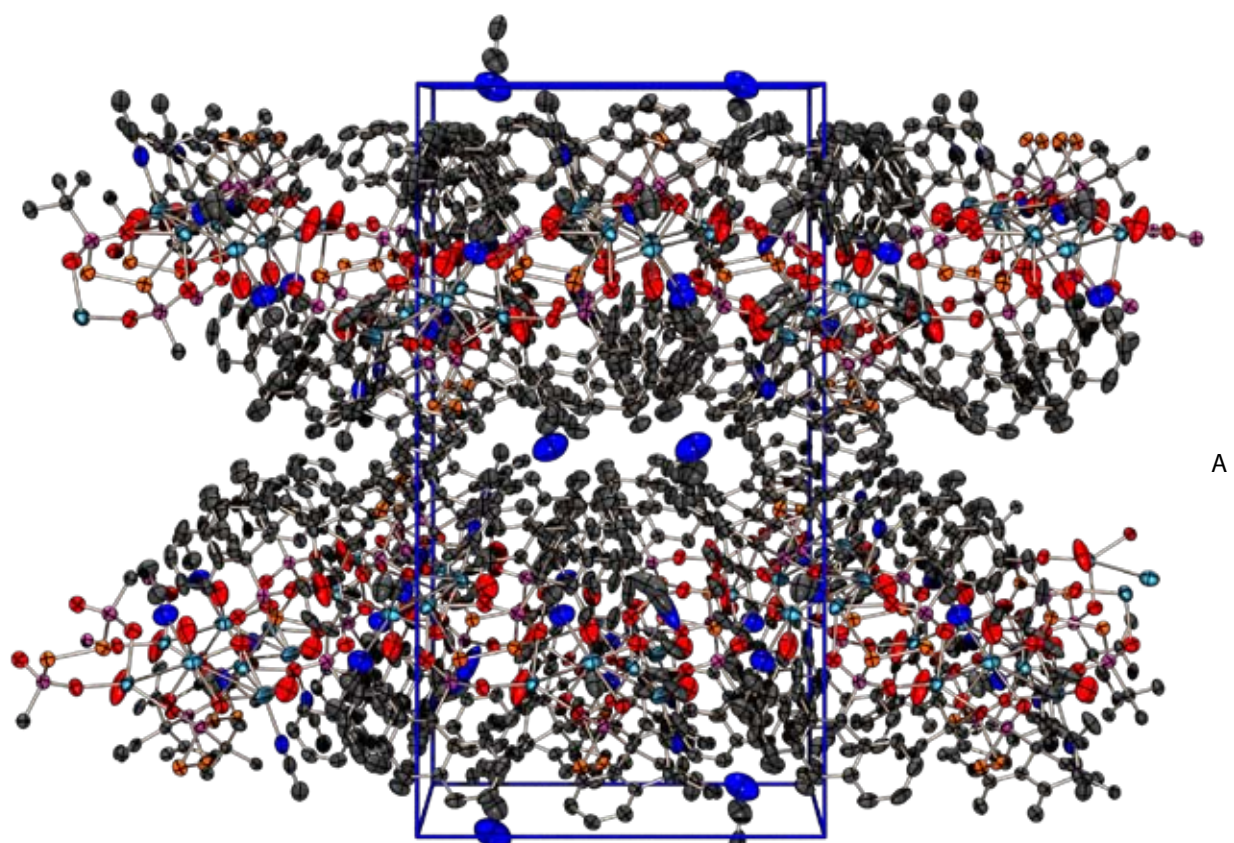
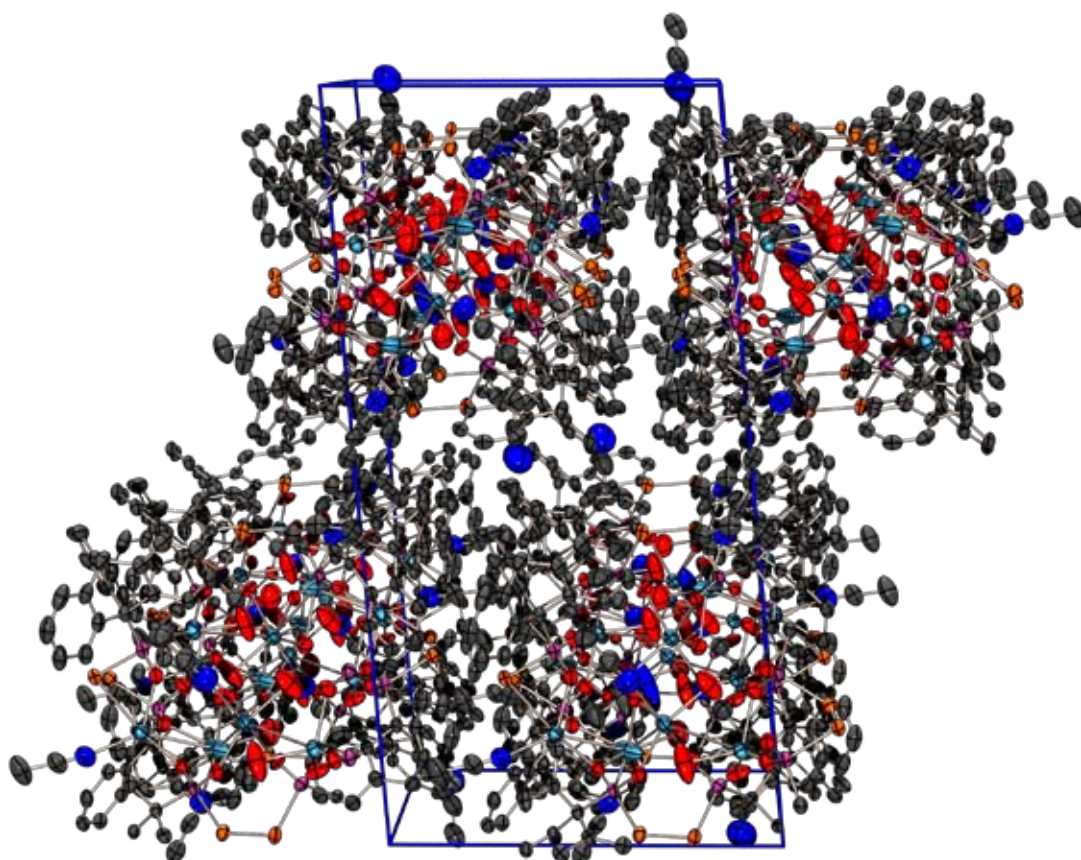


Tabelle 89: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **54f**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–Se4	2.316(1)	Se4–Se1–P7	100.85(4)	O8–Na4–O10	93.24(18)
Se1–P7	2.322(1)	Se4–Se1–Na1	103.51(5)	P8–O1–Na1	145.70(18)
Se1–Na1	3.170(2)	P7–Se1–Na1	71.55(5)	P8–O1–Na2	135.82(18)
Se2–Se3	2.311(1)	Se3–Se2–P6	104.19(5)	Na1–O1–Na2	78.11(12)
Se2–P6	2.312(1)	Se2–Se3–P5	104.13(4)	P8–O2–Na4	124.6(2)
Se3–P5	2.290(1)	Se1–Se4–P8	102.68(5)	P7–O3–Na4	165.7(2)
Se4–P8	2.320(1)	Se3–P5–O5	110.32(12)	O1–P8–C21	110.03(18)
P5–O5	1.493(3)	Se3–P5–O6	104.46(12)	O2–P8–C21	107.86(18)
P5–O6	1.494(3)	Se3–P5–C37	104.15(13)	Se1–Na1–O1	75.44(9)
P5–C37	1.847(4)	O5–P5–O6	117.97(17)	Se1–Na1–O4	64.80(9)
P6–O7	1.491(3)	O5–P5–C37	110.05(17)	Se1–Na1–N3	78.66(13)
P6–O8	1.538(3)	O6–P5–C37	108.91(16)	Se1–Na1–O6a	172.22(11)
P6–C57	1.849(4)	Se2–P6–O7	109.61(13)	O1–Na1–O4	89.83(13)
P7–O3	1.479(3)	Se2–P6–O8	104.71(13)	O1–Na1–N3	124.38(16)
P7–O4	1.511(3)	Se2–P6–C57	104.16(13)	O1–Na1–O6a	101.87(12)
P7–C1	1.840(4)	O7–P6–O8	119.07(18)	O4–Na1–N3	121.32(16)
P8–O1	1.491(3)	O7–P6–C57	110.32(17)	O4–Na1–O6a	108.17(13)
P8–O2	1.493(3)	O8–P6–C57	107.86(17)	O6a–Na1–N3	108.59(16)
P8–C21	1.853(4)	Se1–P7–O3	110.08(13)	O1–Na2–O14	116.58(18)
Na1–O1	2.389(4)	Se1–P7–O4	103.16(13)	O1–Na2–N1	84.12(17)
Na1–O4	2.371(4)	Se1–P7–C1	104.29(12)	O1–Na2–O6a	91.11(14)
Na1–N3	2.435(5)	O3–P7–O4	120.34(17)	O1–Na2–O16a	89.65(14)
Na1–O6a	2.259(3)	O3–P7–C1	108.81(18)	O14–Na2–N1	108.4(2)
Na2–O1	2.636(4)	O4–P7–C1	108.94(17)	O6a–Na2–O14	148.4(2)
Na2–O14	2.298(6)	Se4–P8–O1	109.90(13)	O14–Na2–O16a	83.71(18)
Na2–N1	2.447(6)	Se4–P8–O2	103.70(14)	O6a–Na2–N1	88.29(17)
Na2–O6a	2.416(4)	Se4–P8–C21	104.10(12)	O16a–Na2–N1	167.9(2)
Na2–O16a	2.481(4)	O1–P8–O2	119.98(19)	O6a–Na2–O16a	81.41(13)
Na3–O5	2.349(3)	O7–Na3–N2	174.37(19)	O5–Na3–O7	85.07(12)
Na3–O7	2.477(4)	O16–Na3–O17	101.38(17)	O5–Na3–O16	114.76(14)
Na3–O16	2.362(4)	O16–Na3–N2	86.65(18)	O5–Na3–O17	143.68(18)
Na3–O17	2.310(6)	O17–Na3–N2	84.1(2)	O5–Na3–N2	94.12(18)
Na3–N2	2.645(7)	O2–Na4–O3	93.92(14)	O7–Na3–O16	88.63(13)
Na4–O2	2.340(4)	O2–Na4–O8	115.04(14)	O7–Na3–O17	99.86(17)
Na4–O3	2.234(3)	O2–Na4–O10	113.24(19)	P7–O4–Na1	113.67(17)
Na4–O8	2.252(4)	O3–Na4–O8	140.35(15)	P5–O5–Na3	114.80(17)
Na4–O10	2.283(5)	O3–Na4–O10	99.71(16)	P5–O6–Na1b	149.47(18)
		P5–O6–Na2b	124.47(17)	P6–O8–Na4	153.8(2)
		Na1b–O6–Na2b	85.36(13)	Na2b–O16–Na3	97.38(15)
		P6–O7–Na3	112.75(17)		
Diederwinkel					
P6–Se2–Se3–P5		–65.95(5)	P7–Se1–Se4–P8		59.12(6)



A



B

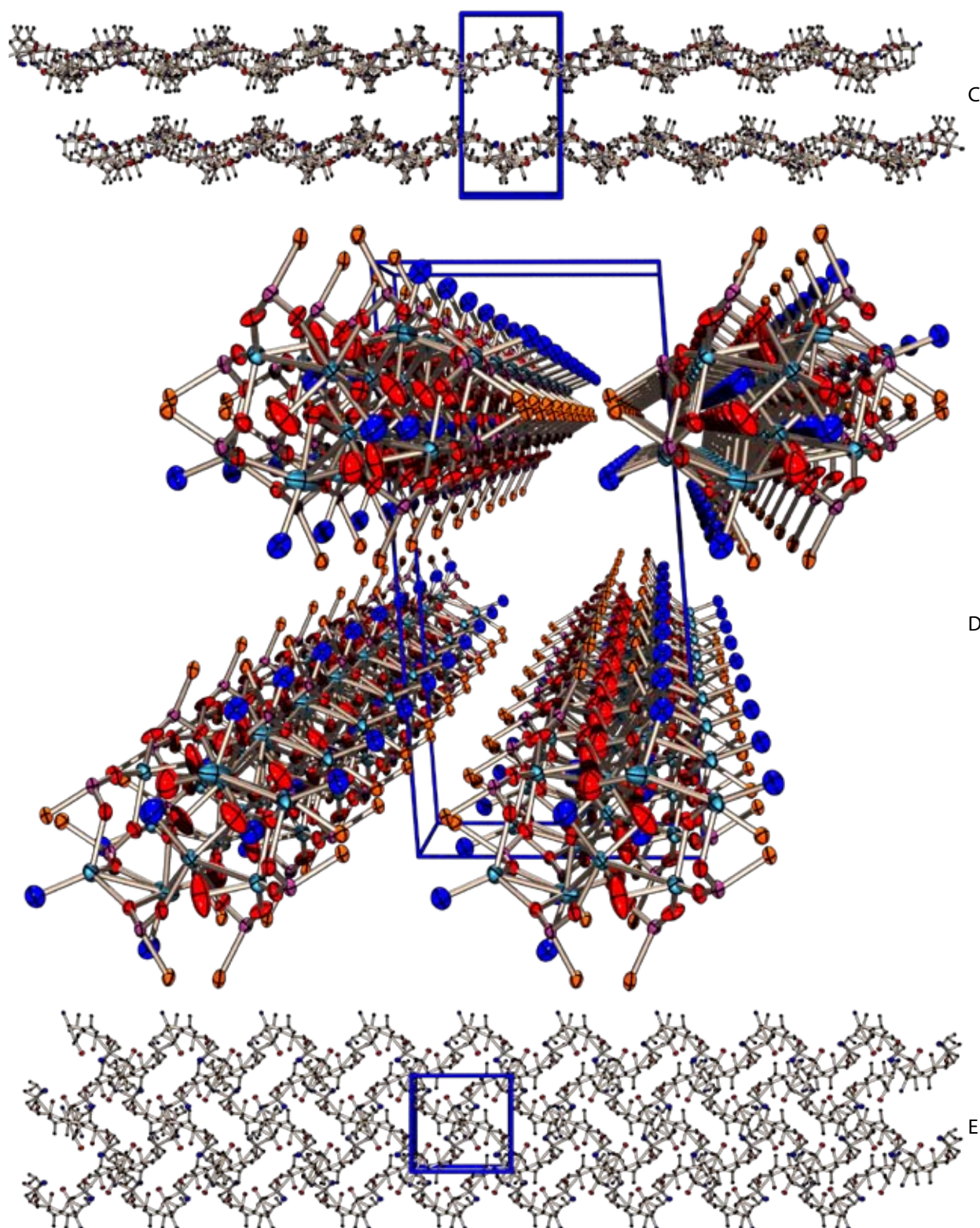


Abbildung 148: Kristallstruktur von **54f**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$), der b -Achse (B, $a \rightarrow$); vereinfachte Projektion entlang der a -Achse (C, $b \rightarrow$), der b -Achse (D, $a \rightarrow$) und der c -Achse (E, $b \rightarrow$) (alle Kohlenstoffatome mit Ausnahme der P -gebundenen und die beiden freien Acetonitrilmoleküle weggelassen)

5.8.4.5 Vergleich der Kristallstrukturen

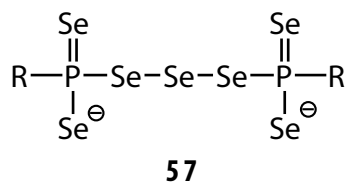
In diesem Kapitel wurden die ersten drei Strukturen von Salzen mit den Tetraselenodiphosphonat-anionen **55** sowie zwei neue Strukturen von Salzen mit den Tetrathiodiphosphonat-anionen **56** vorgestellt. Von den letztgenannten die Struktur eines Titankomplexes bekannt^{200b}. Alle in dieser Arbeit strukturell untersuchten Natriumsalze von adamantylsubstituierten Diphosphonaten mit Diselenid- oder Disulfidbrücken bilden im Kristall über Natriumionen verbrückte dimere Einheiten. Das dimere Strukturmotiv ist relativ tolerant gegenüber Veränderungen an den Diphosphonatanionen oder der Art des koordinierenden Lösemittels. Die Kristallstrukturen bestehen aus einer Packung einzelner dimerer Einheiten welche untereinander nicht oder nur schwach wechselwirken. Die Triptycenyilverbindung **54f** weicht im Aufbau deutlich ab und bildet eine Kettenstruktur. Die Diphosphonatanionen koordinieren bevorzugt aber nicht ausschließlich mit den Sauerstoffatomen an die Natriumionen.

Für den Vergleich der Strukturen der Diphosphonatanionen sind einige repräsentative Strukturparameter in Tabelle 90 zusammengefasst. Die Strukturparameter der Thiodiphosphonatanionen in den neuen Salzen unterscheiden sich nur wenig. Im Titankomplex ist die P–S-Bindung um ca. 0.015 Å verkürzt und der S–P–O Winkel um ca. 2° kleiner. Diese Unterschiede sind durch den stark unterschiedlichen Aufbau (anderes Kation) der Verbindungen zu erklären. Bei den neuen Selenodiphosphonaten **55** sind die Unterschiede in Bindungsabständen und -winkeln zwischen den drei Strukturen der Adamantylverbindungen **55e** ebenfalls nicht groß, obwohl der Aufbau der gebildeten Dimeren nicht gleich ist. Am meisten fällt die stärkere Verknüpfung von **55e** · 2 THF zu den Natriumionen auf, was sich in der deutlich höheren Kontaktzahl bemerkbar macht. In der Triptycenyilverbindung **54f** sind die P–Se-Bindungen etwas kürzer und die Se–Se-Bindungen etwas länger als in den Adamantylverbindungen **55e**. Insgesamt zeigen alle Strukturen einen komplexen Aufbau und vor allem die Fähigkeit der Natriumionen ihre Koordinationsgeometrie an Veränderungen der Phosphonateinheiten oder veränderten Lösemiteleinbau anzupassen.

Tabelle 90: Vergleich einiger ausgewählter Strukturparameter von **54**, **55** und **56**.

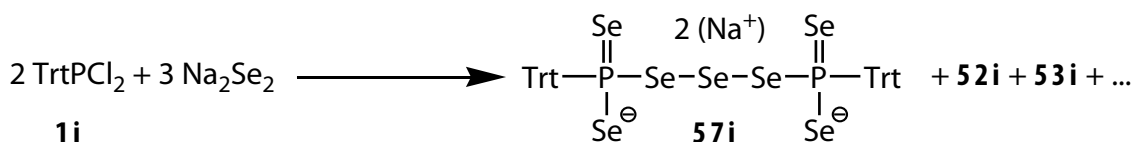
d [Å]	54f	55e · 2 H ₂ O	55e · 2 THF	55e · 2 MeCN	d [Å]	56e · 3 MeCN	56e · 2 MeCN	56u ^{200b}
P–O	1.479– 1.538	1.503 1.512	1.501 1.499	1.508 1.513	P–O	1.509 1.504	1.507 1.507	1.539 1.532
P=Se	—	2.143 2.137	2.130 2.133	2.132 2.114	P=S	1.973 1.972	1.979 1.966	1.944 1.950
P–Se	2.290– 2.320	2.286 2.280	2.275 2.273	2.263 2.266	P–S	2.134 2.132	2.138 2.139	2.119 2.108
Se–Se	2.316 2.311	2.368 2.353	2.345 2.358	2.359 2.349	S–S	2.073 2.066	2.070 2.075	2.070
< Se–P–O	103.3– 110.3	109.1 108.8	110.0 109.2	110.3 109.1	< S–P–O [°]	109.6 109.7	109.2 110.0	107.5 106.7
<P–Se–Se–P [°]	–66.0 59.1	–91.0 85.0	–89.2 94.3	–94.1 93.3	<P–S–S– P [°]	–97.2 94.0	–97.1 97.3	–94.8
<i>k</i>	6/5	6	10/8	6	<i>k</i>	6	6	4

5.9 Erstes Diphosponat mit Triselenidbrücke



5.9.1 Entstehung

Diphosponatanionen mit einer Triselenidbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen sind in der Literatur nicht beschrieben. Im Zuge dieser Arbeit ist es gelungen ein erstes Beispiel eines Heptaselenodiphosponatanions **57** in Form des Natriumsalzes zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Das Salz **57i** entsteht aus der THF-Lösung einer Umsetzung von zwei Äquivalenten Trityldichlorphosphan **1i** mit drei Äquivalenten Natriumdiselenid Na_2Se_2 beim sehr langsamen Verdunsten des Lösemittels als orange Kristalle.



5.9.2 Kristallstruktur von **57i**

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form oranger Stäbchen. Die b -Achse der Elementarzelle ist mit 49.05(1) Å sehr lang. In der in Abbildung 146 dargestellten asymmetrischen Einheit befindet sich eine vollständige Formeleinheit **57i** und insgesamt sieben THF-Moleküle. Von diesen Solvensmolekülen vervollständigen je drei die Koordinationssphäre eines Natriumatoms und eines ist frei – und fehlgeordnet – im Kristallgitter vorhanden. Das Salz liegt insgesamt als neutraler Komplex vor, welcher als molekulare Einheit betrachtet werden kann. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen (5.8.4) eng verwandten Diphosponaten **55** werden hier keine Dimere oder andere Raumstrukturen ausgebildet. Die Anbindung der Natriumatome erinnert eher an die Situation in den Dieselenophosphaten **44a/b** (5.5.4). Die Bindungssituation um das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch, die Bindungsabstände zu den koordinierenden Selenatomen Se3, Se4, Se5 und Se7 sind mit 2.131(1)–2.349(1) Å zwischen denen einer P–S-Einfach- und Doppelbindung angesiedelt.

Innerhalb der P1–Se2–Se1–Se6–P2-Kette unterscheiden sich die beiden P–Se und die beiden Se–Se-Abstände deutlich voneinander. So ist der Abstand P1–Se2 mit 2.349(1) Å um 0.065 Å länger als der Abstand P2–Se6 mit 2.284(1) Å. Die zwei Se–Se-Abstände unterscheiden sich um 0.045 Å (Tabelle 91). Die beiden Diederwinkel entlang der Se_3 -Kette von 79.94(5)° und 109.63(5)° stimmen recht gut mit denen im Triselenid Trt_2Se_3 (4.2.4) überein (87.74(8)° und 104.48(8)°). Die an den terminalen Selenatomen gebundenen Reste üben in diesem Fall offenbar keinen Einfluss auf die Konformation der Triselenideinheit aus.

Gegenüber den beiden Natriumionen verhält sich das Diphosponatanion jeweils wie ein zwei-zähliger Chelatligand, wobei die Koordination über je zwei am gleichen Phosphoratom gebun-

dene Selenatome erfolgt und zur Ausbildung von viergliedrigen PSe_2Na -Ringen führt. Diese Ringe sind nicht planar, der Na-Se-P-Se -Diederwinkel an Na1 ist mit $8.43(7)^\circ$ geringer als der von Na2 mit $30.05(7)^\circ$.

In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten; die Kristallpackung entspricht der einer Molekülstruktur. Es finden sich lose entlang der a -Achse gestapelte isolierte Einheiten (Abbildung 150) welche untereinander keine nennenswerten Wechselwirkungen aufweisen. Benachbarte Tritylsubstituenten stehen auch in dieser Kristallstruktur gegeneinander auf Lücke.

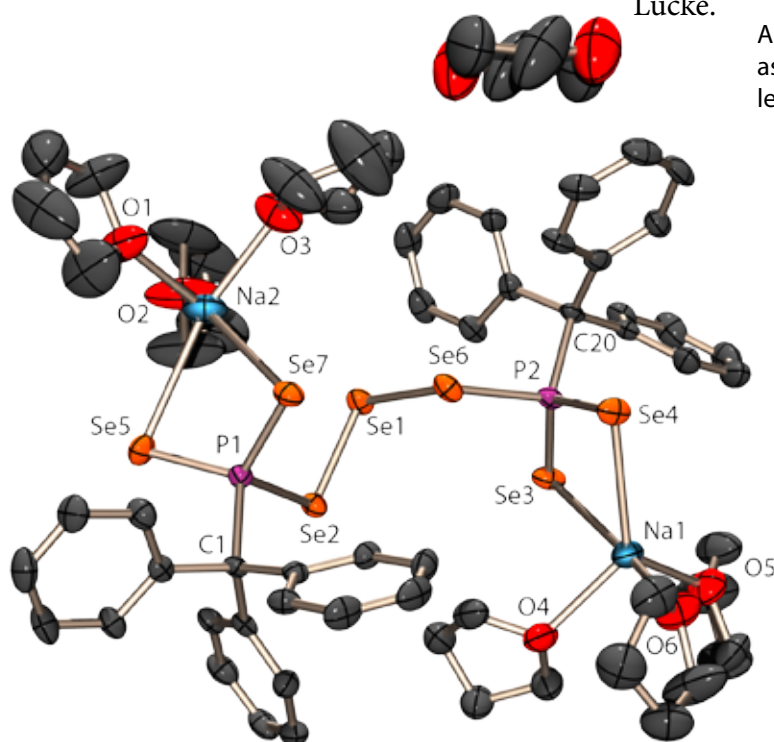


Abbildung 149: Molekülstruktur von **57i**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

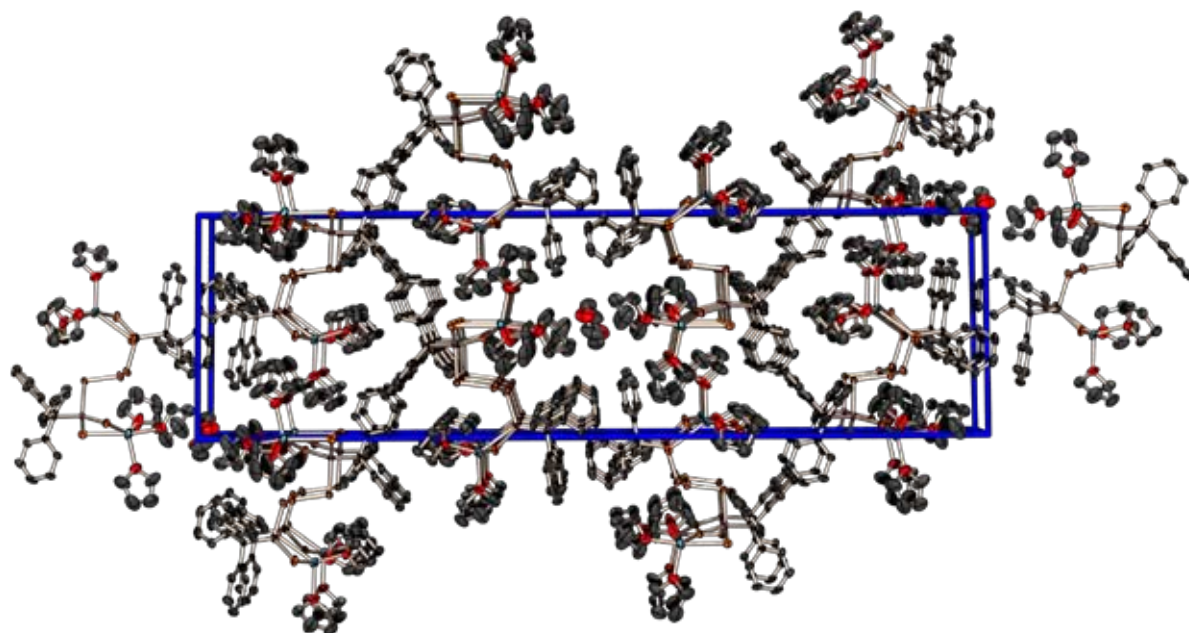
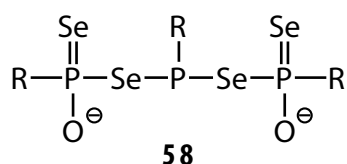


Abbildung 150: Kristallstruktur von **57i**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse ($b \rightarrow$).

Tabelle 91: Ausgewählte Bindungsparameter in der Kristallstruktur von **57i**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1–Se2	2.300(1)	Se2–Se1–Se6	102.75(4)	Se3–Na1–O4	86.83(12)
Se1–Se6	2.349(1)	Se1–Se2–P1	100.68(4)	Se3–Na1–O5	91.86(14)
Se2–P1	2.349(1)	P2–Se3–Na1	82.66(6)	Se3–Na1–O6	170.92(14)
Se3–P2	2.131(1)	P2–Se4–Na1	84.73(6)	Se4–Na1–O4	126.42(13)
Se4–P2	2.153(1)	P1–Se5–Na2	81.14(6)	Se4–Na1–O5	124.47(14)
Se5–P1	2.138(1)	Se1–Se6–P2	109.62(5)	Se4–Na1–O6	100.05(14)
Se6–P2	2.284(1)	P1–Se7–Na2	80.58(6)	O4–Na1–O5	105.70(17)
Se7–P1	2.132(1)	Se2–P1–Se5	108.59(6)	O4–Na1–O6	90.26(17)
Se4–Na1	2.948(2)	Se2–P1–Se7	108.98(6)	O5–Na1–O6	97.21(18)
Se3–Na1	3.046(2)	Se2–P1–C1	100.55(13)	Se5–Na2–Se7	73.25(6)
Se5–Na2	2.996(2)	Se5–P1–Se7	114.49(6)	Se5–Na2–O1	101.42(15)
Se7–Na2	3.023(2)	Se5–P1–C1	110.65(13)	Se5–Na2–O2	93.88(15)
P1–C1	1.961(4)	Se7–P1–C1	112.59(13)	Se5–Na2–O3	165.56(16)
P2–C20	1.967(5)	Se3–P2–Se4	116.79(6)	Se7–Na2–O1	106.80(17)
Na1–O1	2.343(4)	Se3–P2–Se6	112.05(6)	Se7–Na2–O2	145.59(19)
Na1–O2	2.293(5)	Se3–P2–C20	111.41(15)	Se7–Na2–O3	93.13(16)
Na1–O3	2.348(5)	Se4–P2–Se6	95.53(6)	O1–Na2–O2	107.0(2)
Na2–O4	2.293(5)	Se4–P2–C20	110.12(16)	O1–Na2–O3	86.88(18)
Na2–O5	2.303(6)	Se6–P2–C20	109.87(14)	O2–Na2–O3	95.0(2)
Na2–O6	2.343(5)	Se3–Na1–Se4	74.98(6)		
Diederwinkel					
		Se6–Se1–Se2–P1	79.94(5)	Se2–Se1–Se6–P2	109.63(5)
		Na1–Se3–P2–Se4	8.43(7)	Na2–Se5–P1–Se7	30.05(7)

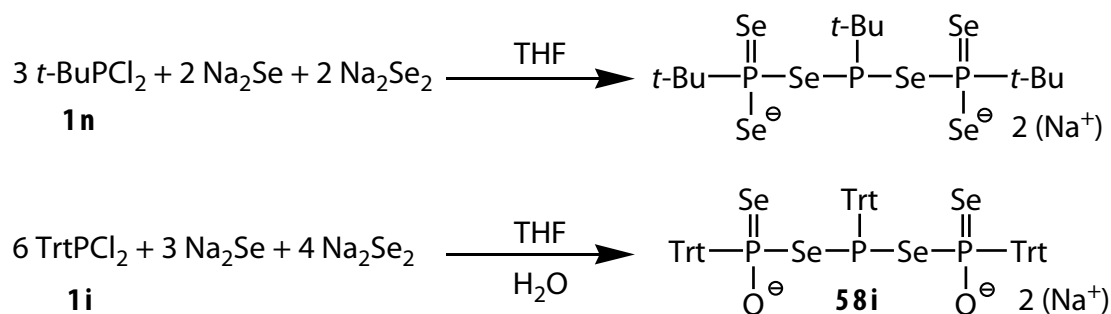
5.10 Erstes Triphosphonatanion mit dreiwertigem Phosphor



5.10.1 Bildung

Triphosphonatanionen, welche ein dreifach koordiniertes Phosphoratom enthalten, sind in der Literatur nicht beschrieben. Ein erstes Beispiel dieser Anionenfamilie wurde in unserem Arbeitskreis¹ ausgehend von *t*-BuPCl₂ **1n** durch Kondensation mit Na₂Se und Na₂Se₂ im molaren Verhältnis 3:2:2 in Lösung erhalten und ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Aus der Acetonitrilfraktion der Umsetzung von **1i** mit Selenid und Diselenid im Verhältnis 6:3:4 konnten nach ca. einer Woche einige farblose Einkristalle des Natriumsalzes von **58i** erhalten werden. Die Struktur von **58i** resultiert zweifelsfrei aus dem Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung.



5.10.2 Kristallstruktur von 58i

Das Natriumsalz des Tetraselenotriphosphonat **58i** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cm*. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte der Formeleinheit **58i**. Durch Spiegelung an einer Ebene, welche durch P1, C10 Na1 und Na2 verläuft wird das Molekül vervollständigt. Die nun vollständige Einheit ist in Abbildung 151A dargestellt. In der Abbildung 151B ist die Spiegelebene und die Fehlordnung des Acetonitrils zu erkennen. Drei Moleküle Acetonitril und ein THF-Molekül koordinieren an die beiden Natriumionen, ein weiteres Acetonitrilmolekül befindet sich unabhängig davon im Kristallgitter.

Im Anion liegen zwei unterschiedlich koordinierte Phosphoratome vor. Das dreiwertige Phosphoratom P1 ist dabei verzerrt pyramidal mit Winkeln von $99.08(8)^\circ$ und $104.63(5)^\circ$ umgeben. Das fünfwertige Phosphoratom P2 ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Bindungswinkel von 103.9° – 113.9° variieren. Der P–C-Bindungsabstand ist bei beiden Phosphoratomen gegenüber dem einer P–C-Einfachbindung deutlich verlängert. Die P1–Se1 und P2–Se1 Bindungslängen entsprechen mit $2.247(1) \text{ \AA}$ und $2.317(1) \text{ \AA}$ Einfachbindungen. Die Bindungslängen von P2–O1 und P2–Se2 liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung des entsprechenden Typs. Das Selenatom Se2 koordiniert nur zu Na2, das Sauerstoffatom O1 verbrückt ebenso wie das Sauerstoffatom O2 des THF-Moleküls zwischen Na1 und Na2. Die Koordination von Na1 wird durch ein Molekül MeCN vervollständigt, die von Na2 von zweien. Beide Natriumionen sind verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei Na1 nur von Sauerstoff respektive Stickstoffatomen koordiniert wird, während Na2 auch zwei Na–Se-Kontakte aufweist. Das gesamte Triphosphonatmolekül **58i** wirkt in diesem Komplex als *k6*-Ligand.

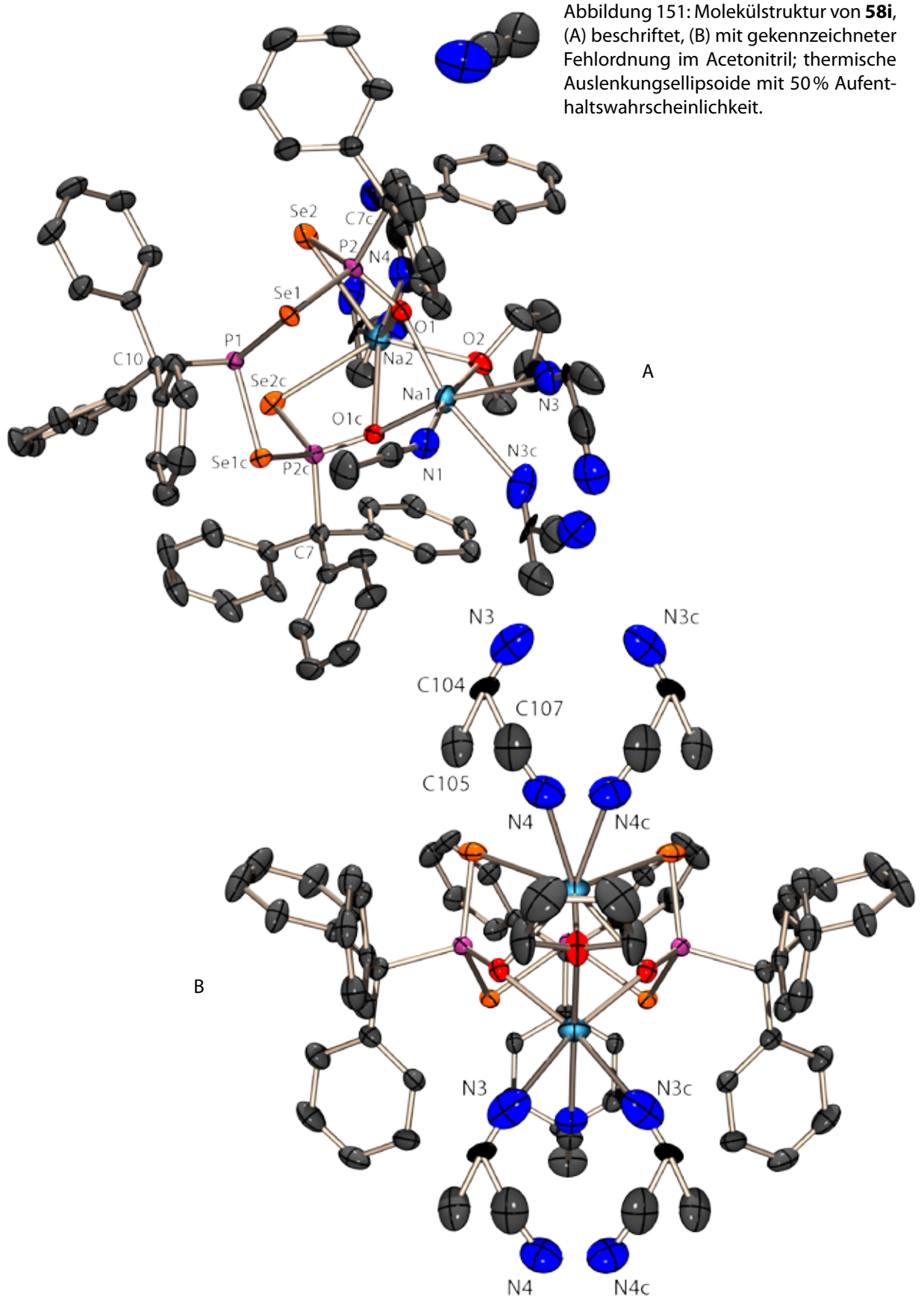
Die oben erwähnte Fehlordnung der Acetonitrilmoleküle ist in Abbildung 151B nochmals extra dargestellt, es handelt sich um zwei äquivalente Ausrichtungsmöglichkeiten. Es ist entweder die Kombination der Acetonitrilmoleküle N3/N4c vorhanden oder die spiegelsymmetrische Kombination N3c/N4. Beide Varianten sind über die Spiegelebene miteinander verschränkt und daher genau 50:50 verteilt. Alle Positionen sind nur zu 50 % besetzt, bis auf die von C104, welches in beiden Alternativen vorhanden ist und somit vollständig besetzt wird. Es koordiniert immer nur ein Molekül Acetonitril an Na1 (N3 oder N3c) und Na2 (N4c oder N4). Die Fehlordnung kann auch als Reißverschluss von Acetonitrilmolekülen verschiedener Einheiten interpretiert werden. Beide mögliche Laufrichtungen des Reißverschusses entlang der *c*-Achse werden zu 50 % realisiert, wodurch im gemittelten Bild eine Überlagerung beider Richtungen entsteht.

Die Anordnung der Einheiten im Kristall ist in zwei Raumrichtungen dargestellt. In der Projektion entlang der *a*-Achse in Abbildung 152 sind die drei Spiegelebenen, welche durch die

Moleküle verlaufen, und die Fehlordnung entlang der c -Richtung gut zu erkennen. Die Ebenen verlaufen auf beiden B -Flächen der Elementarzelle und auf einer B -Fläche in Höhe von $b = \frac{1}{2}$. Die Projektion entlang der c -Achse in Abbildung 153 ist nun eine Aufsicht auf die lose gebildeten Stränge. In jedem Strang verläuft ein Reisverschluß mit Fehlordnung. Es handelt sich also nicht um einen wirklichen Zusammenhalt der Einheiten. Die Stapelung der Stränge entlang der beiden anderen Achsen a und b erfolgt auf Lücke. Die Spiegelebenen auf den B -Flächen sind auch hier nochmals gut ersichtlich. Zwischen den einzelnen Einheiten bestehen keine nennenswerten Wechselwirkungen.

Tabelle 92: Ausgewählte Strukturparameter in der Kristallstruktur von **58i**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1-P1	2.274(1)	P1-Se1-P2	95.41(4)	O1-Na1-N3c	165.4(2)
Se1-P2	2.317(1)	P2-Se2-Na2	72.73(5)	O2-Na1-N1	171.13(16)
Se2-P2	2.127(1)	Se1-P1-C10	99.08(8)	O2-Na1-N3	92.5(2)
P1-C10	1.948(4)	Se1-P1-Se1c	104.63(5)	O1c-Na1-O2	82.70(10)
P2-O1	1.501(2)	Se1c-P1-C10	99.08(8)	O2-Na1-N3c	92.5(2)
P2-C7	1.932(3)	Se1-P2-Se2	111.17(4)	N1-Na1-N3	80.0(2)
Se2-Na2	3.069(2)	Se1-P2-O1	107.36(9)	O1c-Na1-N1	103.40(11)
Na1-O1	2.245(2)	Se1-P2-C7	103.85(10)	N1-Na1-N3c	80.0(2)
Na1-O2	2.408(4)	Se2-P2-O1	113.88(9)	O1c-Na1-N3	165.4(2)
Na1-N1	2.432(5)	Se2-P2-C7	112.50(9)	N3-Na1-N3c	64.2(3)
Na1-N3	2.613(9)	O1-P2-C7	107.46(12)	O1c-Na1-N3c	102.1(2)
Na2-O1	2.613(9)	O1-Na1-O2	82.70(10)	Se2-Na2-O1	66.39(6)
Na2-O2	2.449(4)	O1-Na1-N1	103.40(11)	Se2-Na2-O2	133.66(4)
Na2-N4	2.505(8)	O1-Na1-N3	102.1(2)	O1-Na2-O1c	82.24(9)
		O1-Na1-O1c	91.02(10)	O1-Na2-N4c	150.39(19)
		Se2-Na2-N4	85.66(18)	O2-Na2-N4	87.7(2)
		Se2-Na2-Se2c	91.55(6)	Se2c-Na2-O2	133.66(4)
		Se2-Na2-O1c	122.82(9)	O1c-Na2-O2	78.08(9)
		Se2-Na2-N4c	108.75(18)	O2-Na2-N4c	87.7(2)
		O1-Na2-O2	78.08(9)	Se2c-Na2-N4	108.75(18)
		O1-Na2-N4	120.34(18)	O1c-Na2-N4	150.39(19)
		Se2c-Na2-O1	122.82(9)	P2-O1-Na1	154.19(14)
		N4-Na2-N4c	32.2(2)	P2-O1-Na2	104.91(11)
		Se2c-Na2-O1c	66.39(6)	Na1-O1-Na2	81.74(8)
		Se2c-Na2-N4c	85.66(18)	Na1-O2-Na2	78.29(11)
		O1c-Na2-N4c	120.34(18)		



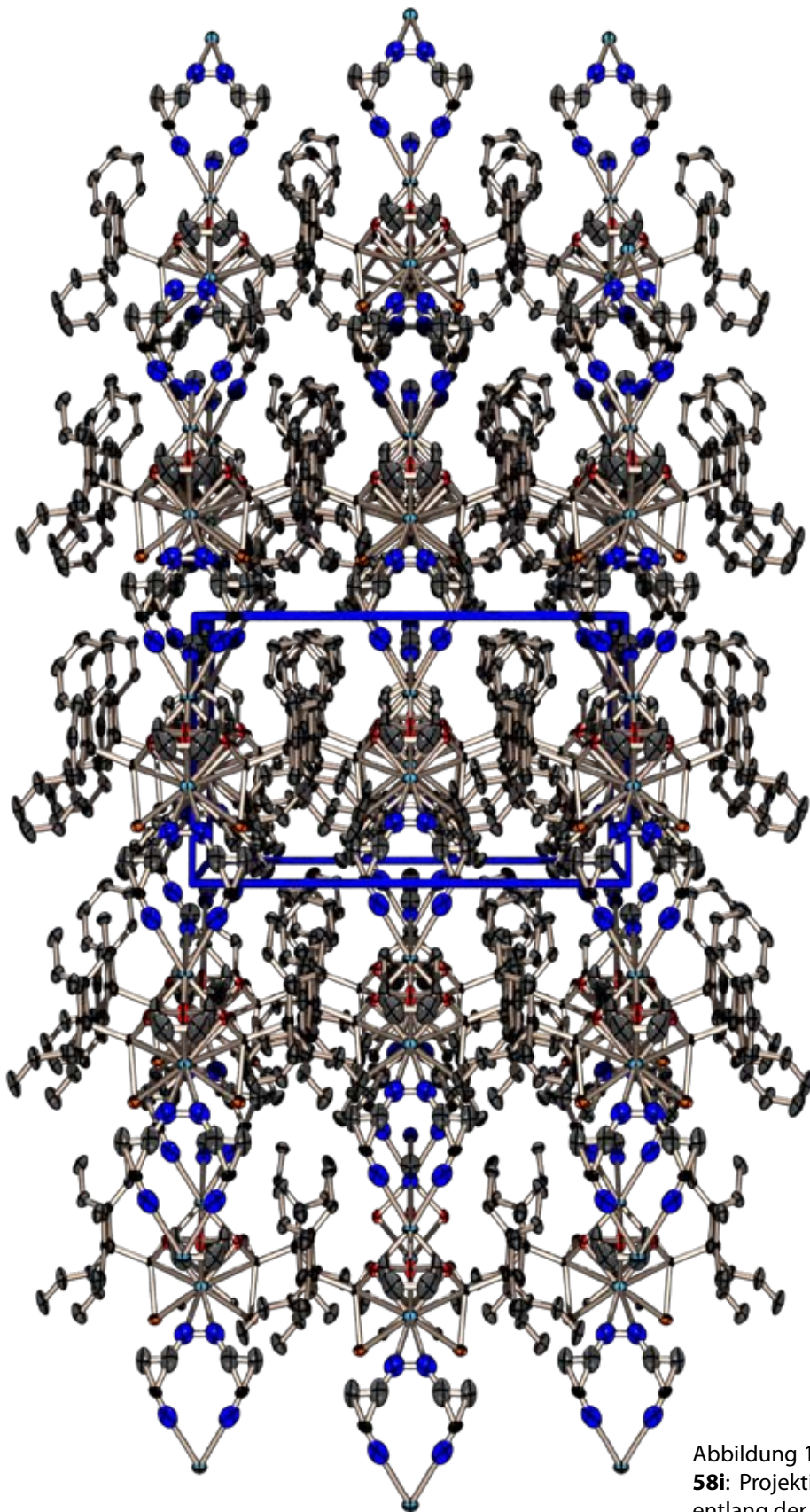


Abbildung 152: Kristallstruktur von **58i**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse ($b \rightarrow$).

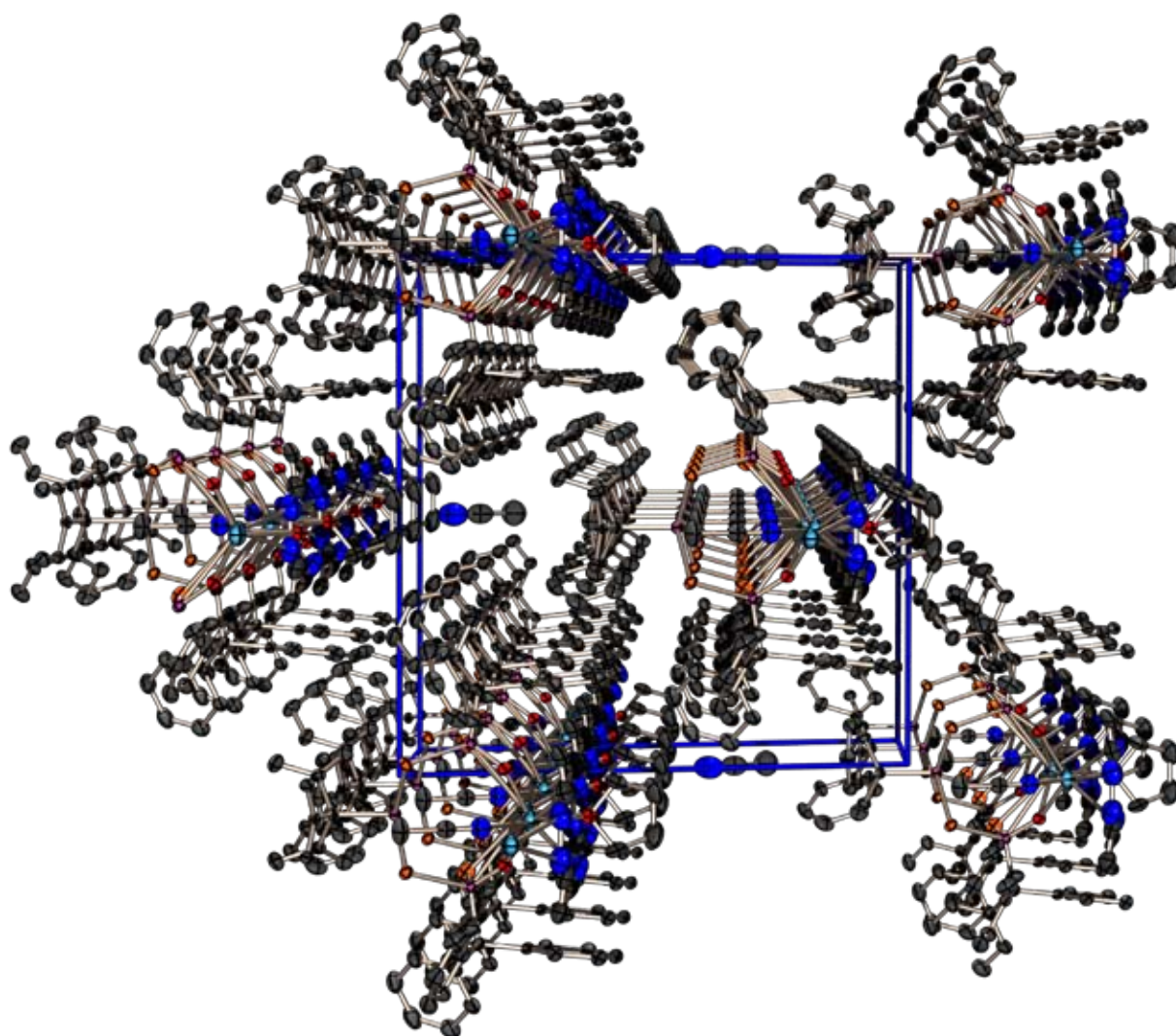
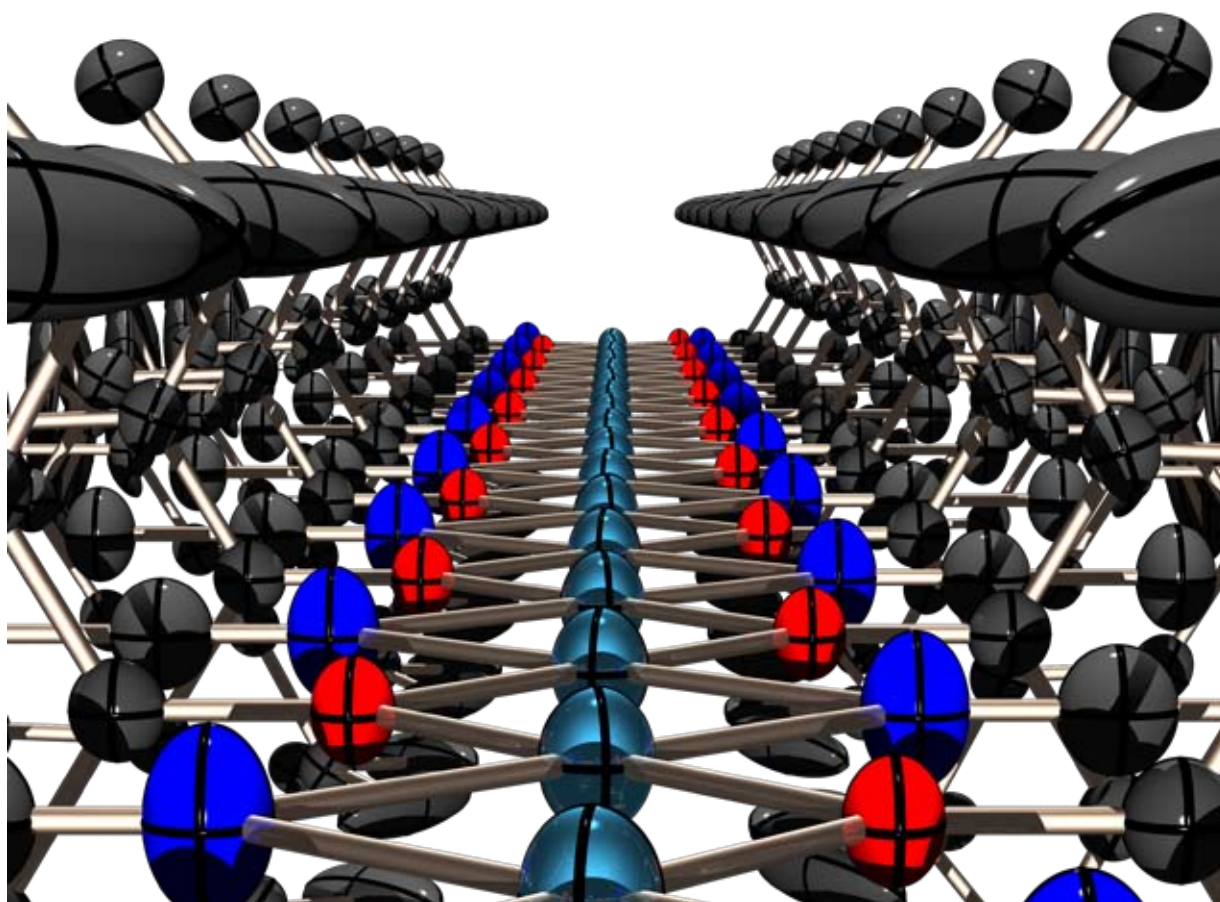


Abbildung 153: Kristallstruktur von **58i**: Projektion der Elementarzelle entlang der c -Achse ($a \rightarrow$).

6 Kondensationsreaktionen

6.1 Einleitung	250
6.2 Reaktionen von 1a und 1b	251
6.3 Reaktionen von 1c	257
6.4 Reaktionen von 1d	258
6.5 Reaktionen von 1e	259
6.6 Reaktionen von 1f	261
6.7 Reaktionen von 1g	261
6.8 Reaktionen 1h	262
6.9 Reaktionen von 1i	264



»Autobahnansicht« eines Stranges in der Kristallstruktur von **1Na**.

6.1 Einleitung

In den vorhergehenden drei Kapiteln wurden die quasibinären (Kapitel 3), neutrale (Kapitel 4) und die anionische (Kapitel 5) Reaktionsprodukte der Kondensationsreaktionen von Dichlorphosphanen **1** mit Alkalimetallseleniden detailliert vorgestellt. In diesem Kapitel soll nun ein zusammenhängender, kurzer Überblick über diese Reaktionen selbst gegeben werden. Für jedes untersuchte Dichlorphosphan werden dabei in tabellarischer Form die ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierten Reaktionsprodukte und deren prozentuale Verteilung aufgeführt. Daraus sollen Rückschlüsse auf den Einfluss des Substituenten der Dichlorphosphane **1** auf Reaktivität und Selektivität bei den Kondensationsreaktionen gezogen werden. Für die Umsetzungen mit Telluriden werden die beobachteten Reaktionsprodukte analog tabellarisch aufgeführt. Für jedes der untersuchten Dichlorphosphane **1a–i** werden die gewonnenen Erkenntnisse über Reaktivität und den Einfluss des Substituenten auf die Produkte kurz zusammengefasst. Des Weiteren enthält dieses Kapitel die Beschreibungen von drei neuen Verbindungen.

6.1.1 Grundsätzliches zu Umsetzungen mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$

Die Umsetzungen von Dichlorphosphanen mit Alkalimetallseleniden bzw. $(\text{TMS})_2\text{Se}$ und die Charakterisierung der Reaktionsprodukte machen einen beträchtlichen Teil der Arbeit aus. Für diese Umsetzungen wurden Stöchiometriematrizen angewendet, welche in Abbildung 154 wiedergegeben sind.

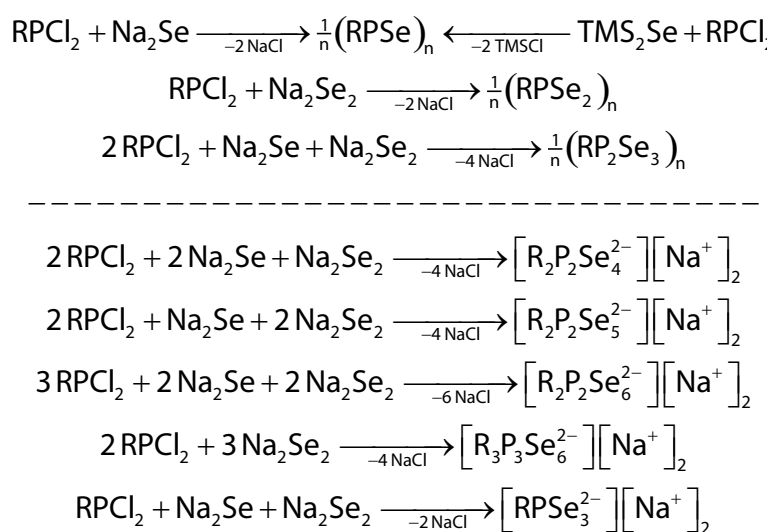


Abbildung 154: Stöchiometrien der Kondensationsreaktionen von **1** mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$.

Die Trennlinie in der Graphik unterteilt die Gleichungen nach den zu erwartenden Produkten: neutrale Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{RP})_n\text{Se}_m$ oder Natriumselenophosphate. In der Praxis wird bei Kondensationsreaktionen praktisch nie ein einziges Produkt mit der eingesetzten Stöchiometrie erhalten, sondern es entstehen Produktgemische. Diese enthalten selenreiche und selenarme Verbindungen, so daß insgesamt das RP:Se-Verhältnis im Reaktionsgemisch der angewendeten Stöchiometrie entspricht.

6.1.2 Grundsätzliches zu Umsetzungen mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$

Da die Stabilität von Verbindungen mit Phosphor-Tellur-Bindungen nicht sehr hoch ist (Abs. 3.2.3) stellt deren Synthese eine besondere präparative Herausforderung dar. Mit den Dichlorphosphanen **1** wurden Kondensationsreaktionen mit äquimolaren Mengen Na_2Te , Na_2Te_2 bzw. $(\text{TMS})_2\text{Te}$ durchgeführt. Als einzige auf ionische Produkte abzielende Umsetzung wurde die Kondensation mit äquimolaren Mengen Na_2Te und Na_2Te_2 versucht. Alle Umsetzungen erfordern Lichtausschluss, eine möglichst saubere Inertgastechnik, tiefe Reaktionstemperaturen und NMR-Probenrohre mit Schliff. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit den meisten verwendeten Dichlorphosphanen die Umsetzungen mit Na_2Te , Na_2Te_2 bzw. $(\text{TMS})_2\text{Te}$ untersucht.

6.2 Reaktionen von **1a** und **1b**

6.2.1 Kondensationsreaktionen mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$

Die Kondensationsreaktionen für beide Aroxydichlorphosphate **1a** und **1b** sind zusammen dargestellt. Die Reaktion von **1b** mit Na_2Se wurde bereits im Arbeitskreis³ untersucht.

Tabelle 93: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1a** und **1b** mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1a + Na_2Se	11a (64 %), 13a (14 %), 2a (5 %), 23a (<1 %), 30a (1 %)
1b + Na_2Se	11b (51 %), 13b (23 %), 2b (26 %), 30b (7 %)
1a + Na_2Se_2	11a (25 %), 13a (47 %), 25a (10 %), 30a (2.5 %)
1b + Na_2Se_2	13b (67 %), 25b (10 %), 30b (7 %)
2 1a + Na_2Se + Na_2Se_2	11a (1 %), 13a (36 %), 27a (2 %), 30a (10 %), d1 (48 %)
1a + $(\text{TMS})_2\text{Se}$	11a (67 %), 13a (15 %), 2a (6 %), 23a (3 %)
1b + $(\text{TMS})_2\text{Se}$	11b (55 %), 13b (24 %), 2b (20 %)
3 1a + 2 Na_2Se + 2 Na_2Se_2	11a (6 %), 13a (64 %), d1 (30 %)
1a + Na_2Se + Na_2Se_2	44a (100 %)
1b + Na_2Se + Na_2Se_2	44b (63 %), $\text{P}_2\text{Se}_8^{2-}$ (10 %), 30b (12 %)
2 1a + Na_2Se + 2 Na_2Se_2	44a (63 %), $\text{P}_2\text{Se}_8^{2-}$ (22 %), 27a (9 %)
2 1a + 3 Na_2Se_2	44a (53 %), 27a (4 %), $\text{P}_2\text{Se}_8^{2-}$ (31 %), 30a (10 %)
2 1a + 2 Na_2Se + Na_2Se_2	44a (64 %), $\text{P}_4\text{Se}_7^{2-}$ (20 %), 31a (10 %)

Bei der äquimolaren Umsetzung von **1a** oder **1b** mit Na_2Se entsteht das 2,4-Aroxy-1,3-Diselena-2,4-diphosphetan **11a/b** als Hauptprodukt, daneben entstehen das selenärmere **2a/b** und das selenreichere **13a/b**. Aus den intensitätsschwachen Signalen im ³¹P-NMR-Spektrums konnte bei den Umsetzung mit **1a** das Norbornansystem **23a** als ein Nebenprodukt identifiziert werden. Bei der äquimolaren Umsetzung mit Na_2Se_2 wird hauptsächlich **13a/b**, wenig **11a/b**, das Dismutationsprodukt **30a/b** sowie 10–15 % **25a/b** gebildet. Erwartet wurde die Bildung von Perseleno-

anhydriden **15**, allerdings werden diese Verbindungen bei keiner mit **1a** und **1b** durchgeführten Umsetzungen vorgefunden. Bei der Kondensation mit äquimolaren Mengen Natriumselenid und Natriumdiselenid sollte sich **13** selektiv bilden; es macht jedoch nur ein Drittel der Produkte dieser Reaktion aus. Neben 10 % **30a** ist das Anion **d1** mit 48 % das Hauptprodukt (siehe Abschnitt 6.2.2).

Die auf anionische Verbindungen abzielenden Umsetzungen mit **1a** und **1b** verlaufen anders als bei den Dichlorphosphanen ohne beweglichen Substituenten. Bei allen Reaktionen wird das Diselenaphosphat **44a/b** mit zwei Aroxysubstituenten als einziges lösliches substituentenhaltiges Reaktionsprodukt gebildet. Das Anion **44a/b** ist formal das Kondensationsprodukt des entsprechenden Diaroxychlorphosphans mit einem Äquivalent Natriumdiselenid. In vielen Fällen wurde die Bildung von Selenophosphaten beobachtet, zum Teil in beachtlichen Anteilen. So bildet sich bei der Umsetzung von **1a** mit einem Äquivalenten Na_2Se und einem halben Äquivalent Na_2Se_2 neben **44a** das Selenophosphat $\text{P}_4\text{Se}_7^{2-}$, während beim inversen Verhältnis von Na_2Se und Na_2Se_2 das Anion $\text{P}_2\text{Se}_8^{2-}$ entsteht. Beide konnten anhand ihrer NMR-Daten²⁰¹ identifiziert werden. Aus Reaktionslösungen, welche neben **44a** auch noch Na_2Se_2 enthielten, konnte **26a** auskristallisiert werden. Durch Zugabe von Se_2Cl_2 zu einer Lösung von **44a** kann **26a** auch selektiv synthetisiert werden.

6.2.2 Verbindung d1

Bei der Kondensation von **1a** mit Na_2Se und Na_2Se_2 im molaren Verhältniss 2:1:1 tauchen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale einer neuen Spezies auf (Abbildung 155). Der Strukturvorschlag für **d1** stützt sich auf das Spektrum.

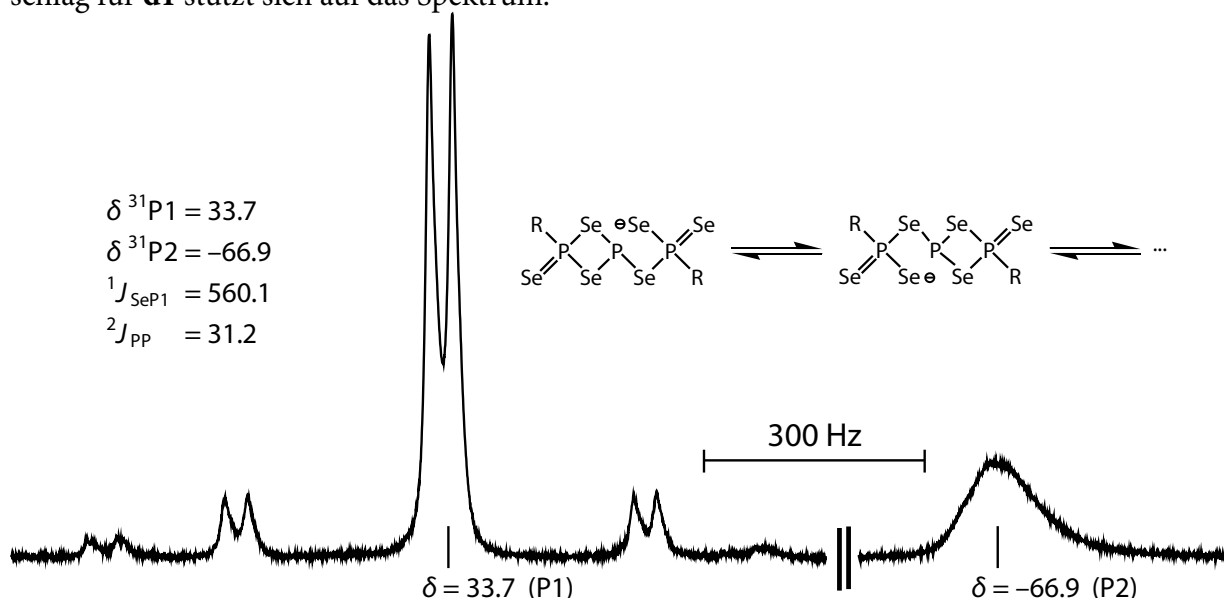


Abbildung 155: Strukturvorschlag und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (ca. 0.3 M in THF) von **d1**.

Das Dublett bei $\delta = 33.7$ zeigt ein Paar von ^{77}Se -Satelliten; die relative Intensität (19.4 %) spricht für das Vorliegen von drei, direkt an das Phosphoratom ($^1J_{\text{SeP}} = 560$ Hz) gebundenen Selenatomen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen bei variablen Temperaturen zeigen die Zugehörigkeit des breiten Signals bei $\delta = -66.9$ zum Spinsystem (Intensitätsverhältnis 2:1) sowie das Vorliegen

eines dynamischen Systems. Die Intensitätsverhältnisse sowie die beobachtete Dynamik werden beide durch den Strukturvorschlag erklärt. Im zeitlichen Mittel koordinieren alle Selenatome einer terminalen RSe_3 -Einheit an das mittlere Phosphoratom; die aus dem Spektrum entnommenen Werte für $^1J_{\text{SeP}}$ und $^2J_{\text{PP}}$ sind gemittelte Kopplungskonstanten. Weitere ^{31}P - und ^{77}Se -VT-NMR-Untersuchungen sind allerdings noch erforderlich, um die Identität von **1d** endgültig zu belegen.

6.2.3 Stöchiometriebetrachtungen

Es stellt sich die Frage nach dem Bildungsweg der Diselenaphosphatdiesteranionen **44**, die zwei Substituenten R je Phosphoratom enthalten. Experimentell stellt man fest, dass bis zu einem 1.33-fachen Überschuss an $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}_2$ bezogen auf **1a/b** lediglich neutrale Verbindungen (**11**, **13**, **2**) sowie das Anion **d1** gebildet werden. Erst ab einem 1.5-fachen Überschuss an $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}_2$ entsteht als Hauptprodukt der Diselenaphosphatdiester **44**. Aus dem RP:Se-Verhältnis in **44** folgt dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mindestens die Hälfte an Phosphor und ein Drittel des eingesetzten Selens NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind. Diese Anteile fallen als unlösliche Produkte aus der Lösung aus; bei diesen Reaktionen beobachtet man einen orangefarbenen bis rotbraunen unlöslichen Niederschlag. Es bleibt sehr viel Phosphor und Selen in noch nicht identifizierten und in aprotischen Lösemitteln unlöslichen Verbindungen zurück. Die Aroxysubstituenten können auch vollständig anionisch abgespalten werden und bleiben als Natriumsalze in Lösung. Die Bildung von Natrium-2,4,6-*tert*-butylphenolat **1Na** konnte durch Röntgenbeugung an Einkristallen eindeutig nachgewiesen werden.

6.2.4 Molekül- und Kristallstruktur von **1Na** · MeCN

Dass das entsprechende Natriumphenolat tatsächlich bei den Kondensationsreaktionen von **1a** entstehen kann wurde anhand von Einkristallen des Natrium-2,4,6-*tert*-butylphenolats **1Na** bestätigt, die aus einer Lösung von **44a** in Acetonitril auskristallisierten. Die farblose Verbindung, welche in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* kristallisiert, zeigt einen ungewöhnlichen Aufbau. Es liegen im Kristall keine molekularen Einheiten des Phenolates (Abbildung 156) sondern Stränge entlang der *c*-Achse vor. Diese Stränge sind in Abbildung 157 zu sehen, der alternierende Aufbau wird insbesondere in der Projektion entlang der *a*-Achse sichtbar. Es wechseln sich auf einer Seite des Stranges immer ein Phenolatanion und ein Acetonitrilmolekül ab, auf der entgegengesetzten Seite findet sich das gleiche Muster, nur um eine halbe Einheit verschoben. Es stehen sich immer ein Phenolat und ein Acetonitrilmolekül gegenüber. Die auf diese Weise erzeugte Koordination des Natriumkations ist annähernd quadratisch planar. Genau betrachtet handelt es sich um ein Muster aus regelmäßigen Rauten, da die Winkel nicht genau 90° betragen aber gegenüberliegende Bindungen symmetriebedingt gleich lang sind. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 94 aufgeführt, die Bindungslängen bewegen sich dabei im üblichen Rahmen. Die *para-tert*-Butylgruppe ist in dieser Struktur besonders stark fehlgeordnet (Abbildung 157B). Der Grund hierfür ist die Packung im Kristall, in welcher gerade diese Gruppen isoliert in den leeren Raum zwischen den Strängen ragen und somit keinerlei Wechselwirkung zur Stabilisierung einer bestimmten Konformation erfahren.

Die Packung lässt sich am besten in der Projektion entlang der *c*-Achse in Abbildung 158 erkennen. Die Stränge, deren endlose Ausdehnung in einer Dimension in Abbildung 157C noch einmal näher dargestellt ist, verlaufen auf allen vier *c*-Kanten und in der Mitte der Elementarzelle entlang der *c*-Richtung. Es wird deutlich, dass zwischen den Strängen ein recht großer Abstand besteht (*a*, *b* oder zur Mitte $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$) und somit keine nennenswerten

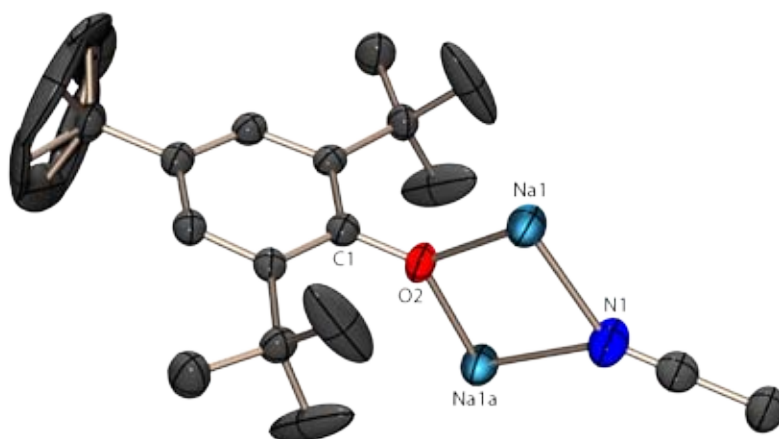


Abbildung 156: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1Na** · MeCN; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wechselwirkungen zwischen den Strängen vorhanden sind. Die endständige Position der *para-tert*-Butylgruppen im leeren Raum wird auch noch einmal gut sichtbar.

Die Kristallstruktur des 4-Methyl-2,6-bis-*tert*-butylphenols²⁰² ist literaturbekannt, farblose Einkristalle von 2,4,6-Tris-*tert*-butylphenol konnten aus Acetonitril gewonnen und röntgenographisch untersucht werden. Die Kristallstruktur in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* ist eine typische Molekülstruktur ohne nennenswerte Besonderheiten.

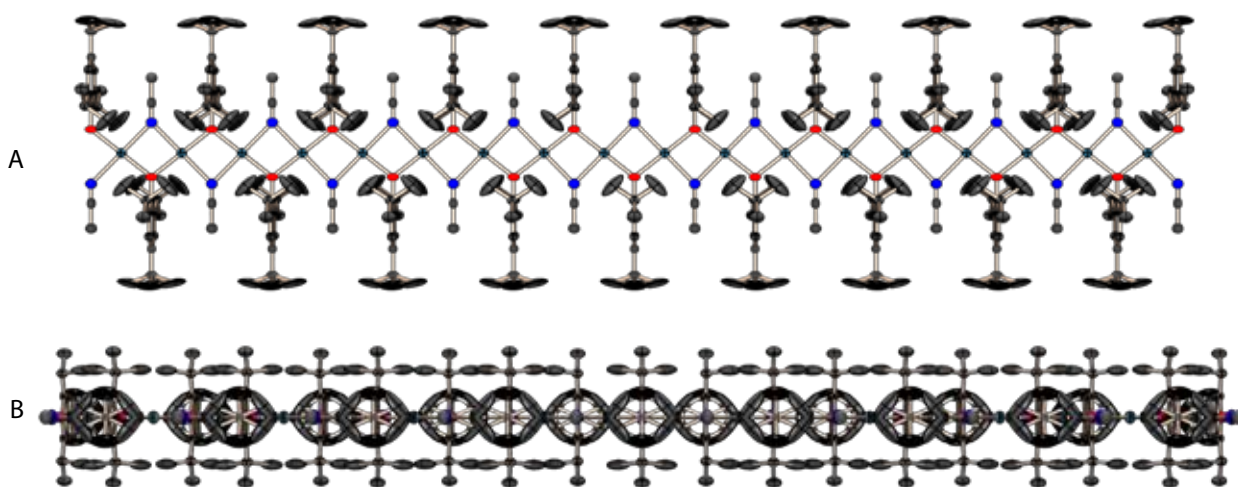


Tabelle 94: Ausgewählte Strukturparameter von **1Na**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Na1–O2	2.237(2)	O2–Na1–N1	83.61(12)
Na1–N1	2.505(4)	Na1–N1–Na1a	89.18(19)
O2–C1	1.326(7)	Na1–O–Na1a	103.60(16)
		O2–Na1–N1a	96.39(12)
		O2–Na1–O2a	180.0(13)
		N1–Na1–N1a	

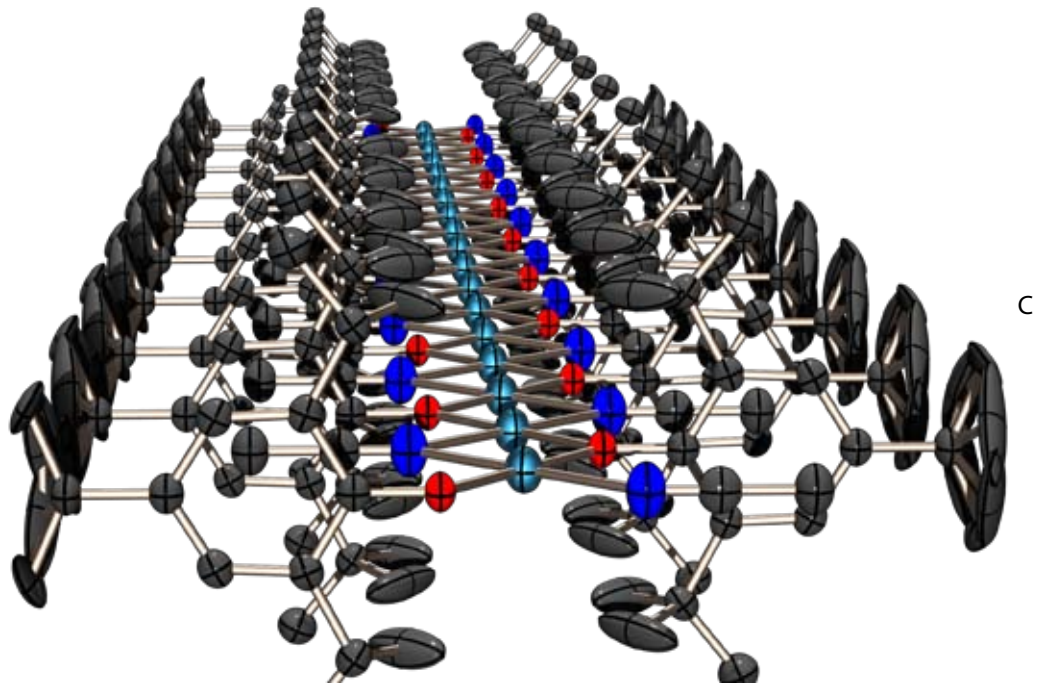


Abbildung 157: Kristallstruktur von **1Na**; Stränge in der Projektion entlang der a -Achse ($A, c \rightarrow$), der b -Achse ($B, c \rightarrow$) und etwas geneigt entlang der c -Achse ($C, b \rightarrow$).

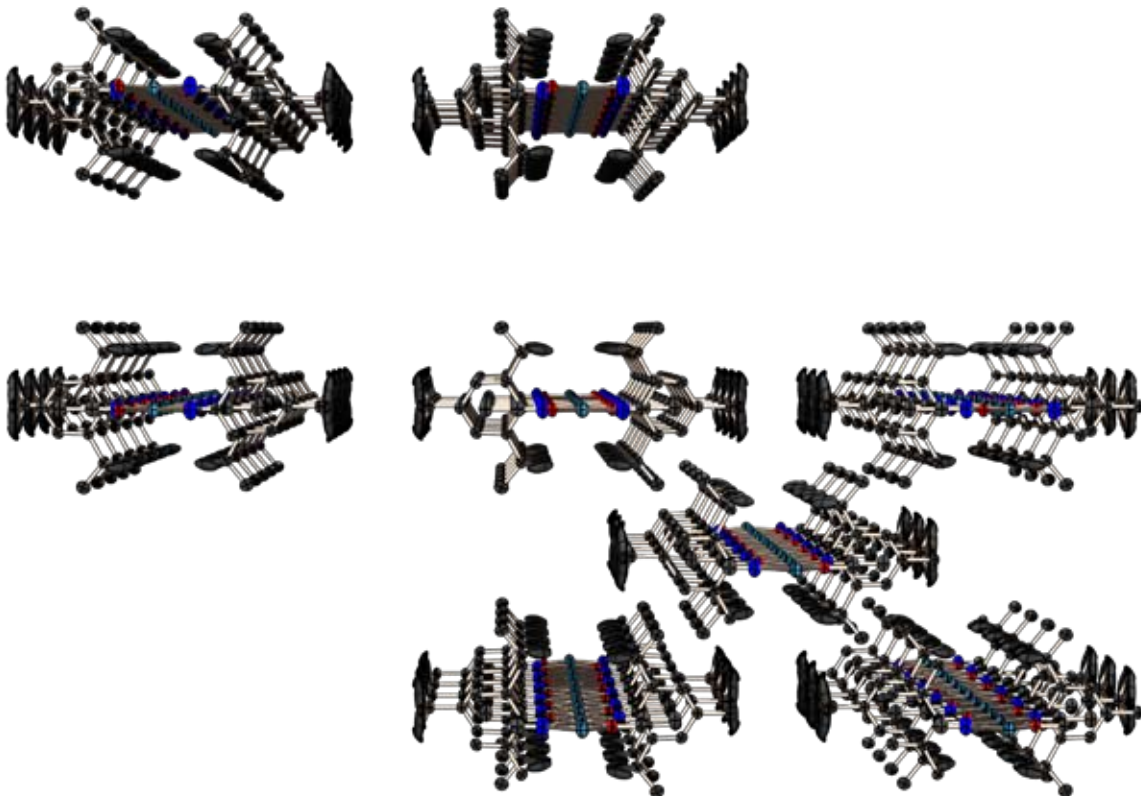


Abbildung 158: Kristallstruktur von **1Na**; Projektion der Elementarzelle entlang der c -Achse ($b \rightarrow$).

6.2.5 Kondensationsreaktionen mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$

Tabelle 95: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1a** mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$.

Stöchiometrie	^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1a + Na_2Te	1a (24 %) + 12a (42 %) + 6a (3 %)
1a + Na_2Te_2	1a (5 %) + 12a (61 %) + 6a (9 %)
1a + $(\text{TMS})_2\text{Te}$	1a (17 %) + 12a (48 %) + 6a (7 %) + 33a (0.5 %)
1a + Na_2Te + Na_2Te_2	1a (15 %) + 12a (33 %)

Bei allen Umsetzungen stellt das Ditelluradiphosphetan **12a** das Hauptprodukt dar. Für die Existenz der zu **2a** und **13a** analogen Tellurverbindungen gibt es keine Hinweise. Hingegen bildet sich in geringen Mengen das Telluratriphosphetan **6a**; seine Entstehung beinhaltet die reduktive Knüpfung von P–P-Bindungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Anzumerken ist, dass die analoge Selenverbindung nicht beobachtet wurde. Die Reaktionsprodukte können direkt nach der Reaktion (1–3 h) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, zeigen aber keine hohe Stabilität und zerfallen bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden. Als lösliches Endprodukt des Zerfalls lässt sich das Triaroxyphosphan **30a** detektieren.

Bemerkenswert ist die Reaktion von **1a** mit einer äquimolaren Menge Bis(trimethylsilyl)tellan. Nach ca. 1.5 h wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei $\delta = 263.9$ ppm beobachtet (Abbildung 159).

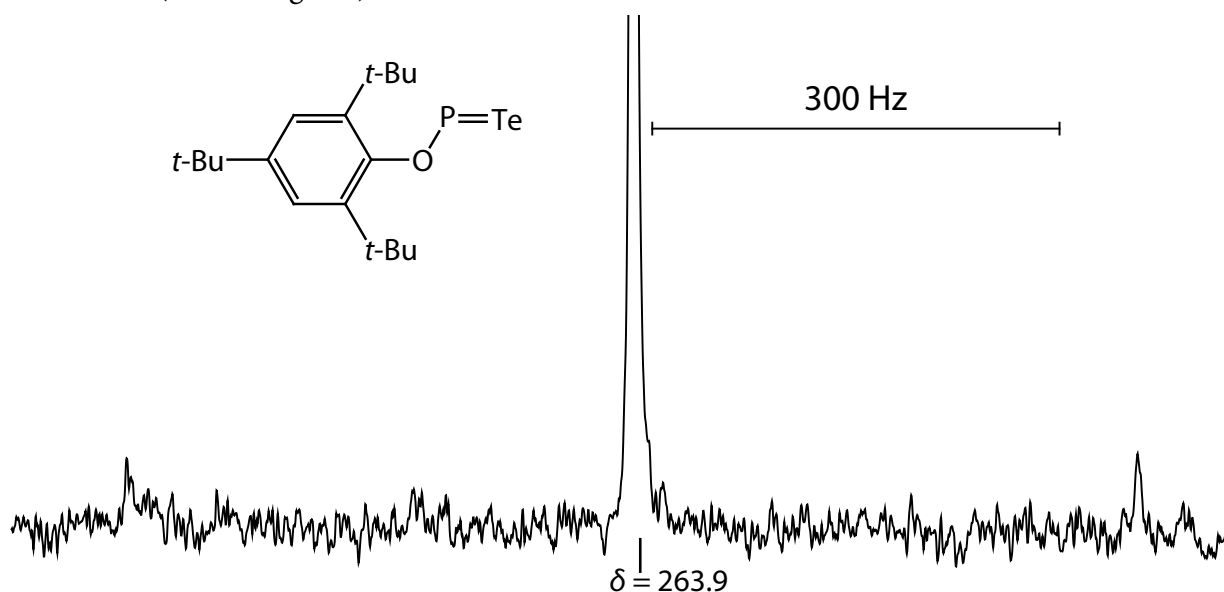


Abbildung 159: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und Strukturvorschlag von **33a** (ca. 0.01 m in THF).

Das Signal wird von einem Paar Satelliten mit einer großen Kopplungskonstante $^1J_{\text{TeP}} = 745.3$ Hz begleitet. Die starke Tieffeldlage der chemischen Verschiebung ist charakteristisch für ein zweifach koordiniertes Phosphoratom; so zeigen z.B. Heterophosphole chemische Verschiebungen in diesem Bereich²⁰³. Die $^1J_{\text{TeP}}$ -Kopplungskonstante ist groß und an ehesten mit den Kopplungskonstanten in Phosphantelluriden $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ (1600–1720 Hz)²¹² vergleichbar. Beides unterstützt den Strukturvorschlag eines Telluroxyphosphans 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂O–P=Te **33a** und bedeutet gleichzeitig den ersten Hinweis auf die Existenz einer solchen Spezies. Weitere systematische Untersuchungen zum untermauern dieses Strukturvorschlages sind erforderlich.

6.2.6 Fazit

Die Aroxydichlorphosphane **1a** und **1b** unterscheiden sich in Reaktionsverhalten und Reaktionsprodukten stark von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Dichlorphosphanen. Die Aroxysubstituenten erfüllen die an sie gestellte Erwartung einer anionischen Beweglichkeit, ohne dass die Dismutation eine allzu bedeutende Rolle spielt. Insbesondere bei den neutralen Verbindungen wird das R:P-Verhältnis von 1:1 größtenteils beibehalten, es lassen sich jedoch auch immer geringe Mengen des Dismutationsproduktes **30** nachweisen. Ausgehend von **1a** konnten die ungewöhnlichen Verbindungen **26a** und **27a** hergestellt und strukturell untersucht werden.

6.3 Reaktionen von **1c**

6.3.1 Kondensationsreaktionen mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$

Tabelle 96: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1c** mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$.

Stöchiometrie	^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1c + Na_2Se	1c (30 %) + 18c (33 %) + 16c (10 %)
1c + $(\text{TMS})_2\text{Se}$	23c (23 %) + 31c (20 %) + 27c (10 %) + P_4Se_3 (1 %)
1c + Na_2Se + AdOH	27c (39 %)
1c + Na_2Se + Na_2Se_2	44c (100 %)

Die bei Umsetzungen von **1c** gebildeten neutralen Produkte unterscheiden sich deutlich von den Spezies, welche bei Umsetzungen von **1a** und **1b** beobachtet werden. Bei der äquimolaren Umsetzung mit Natriumselenid ist das Diselenatriphospholan-4-selenid **18c** das Hauptprodukt; zu einem geringeren Anteil entsteht auch das selenärmere Triphospholan **16c**. Bei der Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)selan hingegen erfolgt bevorzugt die Bildung des Norbornansystems **23c** und der einfachen Produkte **31c** und **27c**. Interessant ist bei diesen Reaktionen auch die Bildung von P_4Se_3 . Es tritt zwar nur in geringer Menge auf, zeigt die starke Dismutationsneigung von **1c** verglichen mit **1a,b** sowie die bessere Beweglichkeit des Adamantoxy- verglichen mit den Aroxysubstituenten. P_4Se_3 konnte bei Reaktionen mit **1a** oder **1b** nicht nachgewiesen werden. Die Umsetzung mit Dinatriumdiselenid ergibt ein sehr komplexes und linienreiches ^{31}P -NMR-Spektrum, aus welchem jedoch keine Verbindung zweifelsfrei identifiziert werden kann. Das Spektrum liefert jedoch einen weiteren Hinweis auf die starke Dismutationsneigung von **1c**. Bei der Umsetzung von **1c** mit äquimolaren Mengen Na_2Se und Na_2Se_2 ist der Diselenophosphatdiester **44c** das einzige lösliche stabile Produkt.

6.4 Reaktionen von **1d**

6.4.1 Kondensationsreaktionen mit Na_2Se , Na_2Se_2

Tabelle 97: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1d** mit Na_2Se , Na_2Se_2 .

Stöchiometrie	^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1d + Na_2Se	20d (53 %), 22d (11 %), 28d (7 %), 34d (11 %), 29d (15 %)
1d + Na_2Se_2	28d (6 %), 34d (45 %), 29d (5 %), 19d (14 %)
2 1d + Na_2Se + Na_2Se_2	20d (5 %), 22d (<1 %), 43d (15 %), 34d (30 %), 28d (10 %), 29d (4 %), 19d (5 %)
1d + Na_2Se + Na_2Se_2	20d (35 %), 22d (9 %), 2d (8 %), 43d (27 %), 34d (<1 %), 35d (<1 %)

Es waren einige supermesitylsubstituierte Verbindungen $(\text{sMesP})_n\text{Se}_m$ bereits durch die Folgechemie des gut untersuchten Diphosphens **35d** bekannt. Von diesem ausgehend wurden das Selenadiphosphiran⁶⁷ **2d** und das tiefgrüne, sehr stabile Diselenoxophosphoran⁶⁷ **34d** ($\delta^{31}\text{P} = 273.0$, $^1J_{\text{SeP}} = 854.5$ Hz) durch Reaktion mit elementarem Selen erhalten. Andere Diselenoxophosphorane^{204,205} sind in der Literatur bekannt.

Der Supermesitylsubstituent verhält sich bei den auf neutralen Verbindungen abzielenden Kondensationsreaktionen wie andere Dichlorphosphane mit hoher sterischer Abschirmung des Phosphoratoms. Bei der äquimolaren Umsetzung mit Na_2Se werden zu einem hohen Anteil das Triselenatriphosphinan **20d** und das Tetraselenatetraphosphocan **22d** gebildet. Es zeigen sich hier bereits Spuren des Diselenoxophosphorans **34d** und des Diphosphens **35d** als ebenfalls sehr stabile Produkte. Zu einem nicht zu vernachlässigendem Anteil werden die ^{31}P -NMR-spektroskopisch interessant P–H-Verbindungen **28d** und **29d** gebildet (siehe Abschnitt 4.4). Die Reaktion von **1d** mit Natriumdiselenid führt zur Bildung des sehr stabilen, tief grünen Diselenoxophosphoran **34d** zu fast 50 %, als weiteres Reaktionsprodukt entsteht bei dieser Umsetzung die selenreiche Verbindung **19d**.

Bei allen Kondensationen mit einem Überschuss an Seleniden wird das Diselenophosphonat **43d** als das einzige anionische Reaktionsprodukt beobachtet. Es entsteht bei der äquimolaren Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 neben dem Hauptprodukt **20d** zu knapp einem Drittel. Dieses Ergebnis wird durch die starke sterische Abschirmung des Phosphoratoms durch den Supermesitylliganden verständlich. Es haben nur maximal zwei Selenatome um das stark abgeschirmte Phosphoratom Platz, ein weiteres Selenatom – wie es für denkbare Selenophosphonate erforderlich wäre – kann in dem zur Verfügung stehenden Raum nicht mehr untergebracht werden. Auch für ein kleineres Sauerstoffatom reicht der Platz offenbar nicht aus, da kein Diselenophosphat **40** nachgewiesen werden konnte. Nur ein Wasserstoffatom ist in der Lage den geringen Platz zu nutzen und die tetraedrische Koordination um das Phosphoratom im Anion zu vervollständigen.

6.4.2 Kondensationsreaktionen mit Na₂Te und Na₂Te₂

Tabelle 98: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1d** mit Na₂Te und Na₂Te₂.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1d + Na ₂ Te	35d (65 %)
1d + Na ₂ Te ₂	35d (55 %), 21d (17 %)

Das Tritelluratriphosphinan **21d** entsteht bei der Umsetzung von **1d** mit Natriumditellurid und kann direkt nach der beendeten Zugabe von **1d** in der Reaktionslösung ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Es zersetzt sich jedoch schnell unter Tellurabscheidung zum Diphosphan **35d**, welches auch das einzige Produkt bei der Umsetzung mit Na₂Te ist. Die gebildeten P/Te-Verbindungen (RP)_nTe_m sind offenbar thermodynamisch instabil gegenüber einem Zerfall in das Diphosphan **35d** und elementarem Tellur. Insgesamt erfolgt eine Reduktion des Dichlorphosphans durch Na₂Te bzw. Na₂Te₂.

6.4.3 Fazit

Mit diesem Dichlorphosphan wird eine Grenze erreicht, nämlich die der für monomere Spezies RPCh₂ mindestens erforderliche sterischen Abschirmung. Noch stärker sterisch gehinderte Dichlorphosphane sollten zu monomeren Dichalkogenoxophosphoranen RPCh₂ und vielleicht auch zu monomeren Chalkogenoxophosphoranen RPCh führen.

Die Reaktionen mit Na₂Se/Na₂Se₂ verlaufen bedingt durch die sterische Abschirmung im Dichlorphosphan **1d** recht langsam; Rühren über Nacht bei Raumtemperatur ist mindestens erforderlich um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Selenophosphonate lassen sich mit dem Supermesitylsubstituenten nicht herstellen, das einzige stabile Anion ist **43d** und enthält eine P–H-Bindung.

6.5 Reaktionen von **1e**

6.5.1 Kondensationsreaktionen mit Na₂Se, Na₂Se₂ und (TMS)₂Se

Tabelle 99: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1e** mit Na₂Se, Na₂Se₂ und (TMS)₂Se.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1e + Na ₂ Se	2e (18 %) + 5e (2 %), 1e (15 %), 16e (17 %), 36e (16 %)
1e + Na ₂ Se ₂	15e (4 %), 36e (23 %)
2 1e + Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	2e (1 %), 1e (32 %), 36e (14 %)
1e + Na ₂ Se + Mg	7e (6 %), 2e (12 %), 5e (8 %), 1e (16 %), 16e (24 %)
1e + (TMS) ₂ Se	7e (5 %)
1e + Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	43e (34 %), 46e (19 %), 47e (2 %), 45e (13 %), 48e (10 %)
2 1e + 3 Na ₂ Se ₂	40e (71 %), 3e (1 %)
2 1e + 2 Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	2e (6 %), 43e (21 %), 47e (5 %), 46e (31 %)
2 1e + Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	43e (5 %), 47e (2 %), 46e (21 %), 52e (55 %)
3 1e + 2 Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	43e (10 %), 52e (26 %), 46e (13 %), 45e (10 %)

Umsetzungen von **1e** mit Alkalimetallchalkogeniden sind in der Literatur nicht bekannt. Das Adamantylselenophosphonigsäuredichlorid $\text{AdP}(\text{Se})\text{Cl}_2$ **36e** wurde von R. SCHMUTZLER²⁰⁶ NMR-spektroskopisch sowie strukturell charakterisiert. Das Tetraadamantylcyclotetraphosphan **7e** wurde in den Reaktionslösungen anhand seiner ³¹P-NMR-Daten ($\delta = -71.4 \text{ ppm}$)²⁰⁷ identifiziert.

Die Kondensationsreaktionen von **1e** wurden im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht. Die Reaktion mit Natriumselenid ergibt ein Gemisch aus verschiedenen Produkten. Daraus wurden das neue Selenadiphosphiran **2e**, Selenatriphosphetan **5e** und Diselenatriphospholan **16e** NMR-spektroskopisch identifiziert. Keines der Produkte weist dabei das vorgegebene RP/Se-Verhältnis von 1:1 auf, alle Verbindungen sind selenärmer. Auch bei allen anderen Umsetzungen kann keine 1:1-Verbindung nachgewiesen werden. Ebenfalls sehr linienreich ist das ³¹P-NMR-Spektrum der Umsetzung von **1e** mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$, in welchem außer **7e** kein weiteres Produkt eindeutig identifiziert werden konnte. Die Reaktion mit Natriumdiselenid verläuft selektiver, das als Hauptprodukt gebildete Diselenadiphosphetanselenid **15e** ist in THF allerdings nur mäßig löslich; es löst sich hingegen gut in CS_2 und macht in diesem Lösemittel 46 % der Produkte aus.

Kondensationsreaktion von **1e**, die auf Selenophosphonate abzielen, verlaufen deutlich selektiver. In den Reaktionslösungen wurde eine Reihe von Selenophosphonaten NMR-spektroskopisch identifiziert, die im Falle ähnlicher *P*-Substituenten (z.B. bei *tert*-Butyldichlorphosphan¹ **1n**) ebenfalls beobachtet wurden.

6.5.2 Kondensationsreaktionen mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$

Tabelle 100: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1e** mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1e + Na_2Te + Na_2Te_2	3e (18 %) + 1e (43 %) / 6e (100 %)
1e + $(\text{TMS})_2\text{Te}$	7e (16 %)

Anhand der NMR-Spektren konnte als tellurhaltiges Reaktionsprodukt nur das Telluradiphosphiran **3e** in der Reaktionslösung identifiziert werden, daneben entsteht auch das Cyclotetraphosphan **7e**. Nach mehreren Wochen Lagerzeit bei -25°C wurde überraschend das Telluratriphosphetan **6e** als kleine rote – und erstaunlich stabile – Kristalle aus der Reaktionslösung isoliert.

6.5.3 Fazit

Bei den untersuchten Kondensationsreaktionen reagierte Adamantylchlorphosphan **1e** recht langsam, das Edukt lässt sich meist sogar nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur noch nachweisen. Sowohl die neutralen Verbindungen $(\text{Ad})_n\text{Se}_m$ als auch die Na-Salze der Ad-substituierten Selenophosphate zeichnen sich durch eine hohe Kristallisationsneigung aus. Von vielen Verbindungstypen konnten die Adamantylderivate erstmals strukturell charakterisiert werden.

Es gibt drei weitere Kristallstrukturen von Adamantylverbindungen, welche aufgrund von kristallographischen Problemen keinen Eingang in diese Arbeit fanden: Das Adamantyltrithiophosphonat **39e** (tetragonales Kristallsystem, Probleme bei der Raumgruppenbestimmung), die Adamantylphosphinsäure **32e** (tetragonales Kristallsystem, wahrscheinlich Zwillingsproblem) und eine trigonale Form des Perselenodiphosphonatderivates **55e** (sehr komplexes Trimeres, Probleme bei der Strukturverfeinerung).

6.6 Reaktionen von **1f**

Tabelle 101: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1f** mit Na₂Se, Na₂Se₂.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1f + Na ₂ Se	20f (17 %), 42f (14 %), 43f (6 %)
1f + Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	20f (3 %), 40f (40 %), 41f (25 %)
2 1f + Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	40f (59 %), 41f (37 %)
2 1f + 2 Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	20f (9 %), 43f (10 %), 40f (23 %), 41f (21 %)
2 1f + 3 Na ₂ Se ₂	52f (47 %), 53f (42 %)

Bei der äquimolaren Umsetzung von **1f** mit Natriumselenid entsteht als einzige quasibinäre Verbindung das Triphosphinan **20f**. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist viel Intensität auf viele schwache Signale verteilt. Aus den ³¹P-NMR-Spektren der äquimolaren Umsetzung von **1f** mit Na₂Se₂ lies sich keine Verbindung zweifelsfrei identifizieren.

Die Kondensationen von **1f** mit einem Überschuss an Na₂Se/Na₂Se₂ verlaufen selektiver; es entstehen das Triselenophosphonat **41f**, das Diselenophosphonat **40f** und das Diselenophosphinat **43f**. Die Bildung von Selenohypodiphosphonaten oder Selenodiphosphonaten wurde nicht beobachtet. Die mit einer Diselenidbrücke versehenen Diphosphonatanion **52f** und **53f** wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen, **54f** konnten nach einiger Zeit als Natriumsalz durch Kristallisation gewonnen werden.

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen von **20f**, und den Natriumsalzen von **41f** und **54f** konnten noch die Natriumsalze von **55f** und **57f** röntgenographisch untersucht werden. Die Datensätze der beiden Messungen sind leider von nicht ausreichender Qualität für eine akzeptable Strukturösung, weshalb die Verbindungen auch keine Aufnahme in diese Arbeit fanden.

6.7 Reaktionen von **1g**

6.7.1 Kondensationsreaktionen mit Na₂Se, Na₂Se₂ und (TMS)₂Se

Tabelle 102: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1g** mit Na₂Se, Na₂Se₂ und (TMS)₂Se.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1g + Na ₂ Se	2g (18 %), 22g (51 %), 7g (7 %)
1g + Na ₂ Se ₂	22g (51 %)
2 1g + Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	22g (61 %)
1g + (TMS) ₂ Se	22g (42 %), 2g (1 %)
1g + Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	52g (26 %), 41g (56 %)
2 1g + 3 Na ₂ Se ₂	43g (20 %)
2 1g + 2 Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	43g (16 %), 49g (11 %), (C ₆ F ₅) ₂ PH (5 %)
2 1g + Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	43g (13 %), (C ₆ F ₅) ₂ PH (1 %)
3 1g + 2 Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	43g (21 %), (C ₆ F ₅) ₂ PH (5 %)
1g + 2 Na ₂ Se ₂	43g (3 %), 49g (61 %), (C ₆ F ₅) ₂ PH (5 %), C ₆ F ₅ PH ₂ (2 %)

Bei der Umsetzung von **1g** mit einer äquimolaren Menge Natriumselenid entsteht als Hauptprodukt das Tetraselenatetraphosphocan **22g**. Als weitere Reaktionsprodukte wurden das Selenadiphosphiran **2g** und das Cyclotetraphosphan **7g** NMR-spektroskopisch identifiziert. Das tetraphosphocan **22g** ist sehr stabil und bildete sich bevorzugt auch bei allen weiteren auf neutrale Verbindungen $(\text{RP})_n\text{Se}_m$ abzielenden Kondensationsreaktionen. Bei der Kondensation mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ konnte **22g** auch kristallin in Reinsubstanz erhalten werden. Bemerkenswert ist, dass in den Reaktionslösungen kein Triselenatriphosphinan ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die im Vergleich zu anderen Tetraselenatetraphosphocanen **22** hohe Löslichkeit von **22g** in THF und Toluol ist sicher auf die perfluorierten Phenylringe zurückzuführen. Bei den Kondensationsreaktionen von **1g** mit einem Überschuss an $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}_2$ entstehen das Triselenophosphonat **41g**, das Hexaselenodiphosphonat **52g** und das Triselenodiphosphonat **49g**. Ein Hypodiphosphonat wurde nicht beobachtet. Bei den meisten Umsetzungen wurde das Diselenophosphinat **43g** als weiteres Produkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Phosphane Bis(pentafluorphenyl)phosphan²⁰⁸ und Pentafluorphenylphosphan²⁰⁸ sowie das Cyclotetraphosphan **7g**²⁰⁹ ($\delta = -63.8$) wurden anhand ihrer ^{31}P -NMR-Daten identifiziert.

6.7.2 Kondensationsreaktionen mit Na_2Te , Na_2Te_2

Tabelle 103: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1g** mit Na_2Te , Na_2Te_2 .

Stöchiometrie	^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1g + Na_2Te	1g (46 %), 7g (54 %)
1g + Na_2Te_2	7g (100 %)

Einziges im $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum beobachtetes Reaktionsprodukt ist das Cyclotetraphosphan **7g**. Verbindungen mit P-Te-Bindung wurden nicht beobachtet. Die Telluride fungieren offenbar ausschließlich als Reduktionsmittel.

6.8 Reaktionen **1h**

6.8.1 Kondensationsreaktionen mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$

Tabelle 104: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1h** mit Na_2Se , Na_2Se_2 und $(\text{TMS})_2\text{Se}$.

Stöchiometrie	^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1h + Na_2Se	1h (5 %), 16h (16 %), 8h (7 %), 2h (2 %)
2 1h + Na_2Se + Hg	7h (20 %), 8h (53 %)
1h + $(\text{TMS})_2\text{Se}$	16h (25 %), 2h (3%)
1h + Na_2Se + Na_2Se_2	40h (9 %), 41h (91 %)
2 1h + 3 Na_2Se	40h (4 %), 41h (94 %)
2 1h + 2 Na_2Se + Na_2Se_2	40h (9 %), 41h (83 %)
2 1h + Na_2Se + 2 Na_2Se_2	40h (3 %), 41h (97 %)
1h + 2 Na_2Se_2	40h (8 %), 41h (77 %)
2 1h + Na_2Se + 3 Na_2Se_2	40h (15 %), 41h (84 %)
3 1h + 2 Na_2Se + 2 Na_2Se_2	40h (7 %), 41h (91 %)

Verbindungen mit $(F_3CP)_nSe_m$ bzw. $(F_3CP)_nTe_m$ sind in der Literatur nicht bekannt. Beschrieben waren das Cyclotetraphosphan²¹⁰ **7h** und das Cyclopentaphosphan^{210,211} **10h**; das Cyclotriphosphan **4h** wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet. Alle identifizierten neutralen selenhaltigen Reaktionsprodukte sind Ergebnis einer teilweisen Reduktion, in keiner Verbindung findet sich das eingesetzte RP/Se Verhältniss von 1:1 wieder. Die äquimolare Umsetzung von **1h** mit Natriumselenid oder Bistrimethylsilylselan führt zum Diselenatriphospholan **16h**, Selenadiphosphiran **2h** und Selenatetraphospholan **8h**.

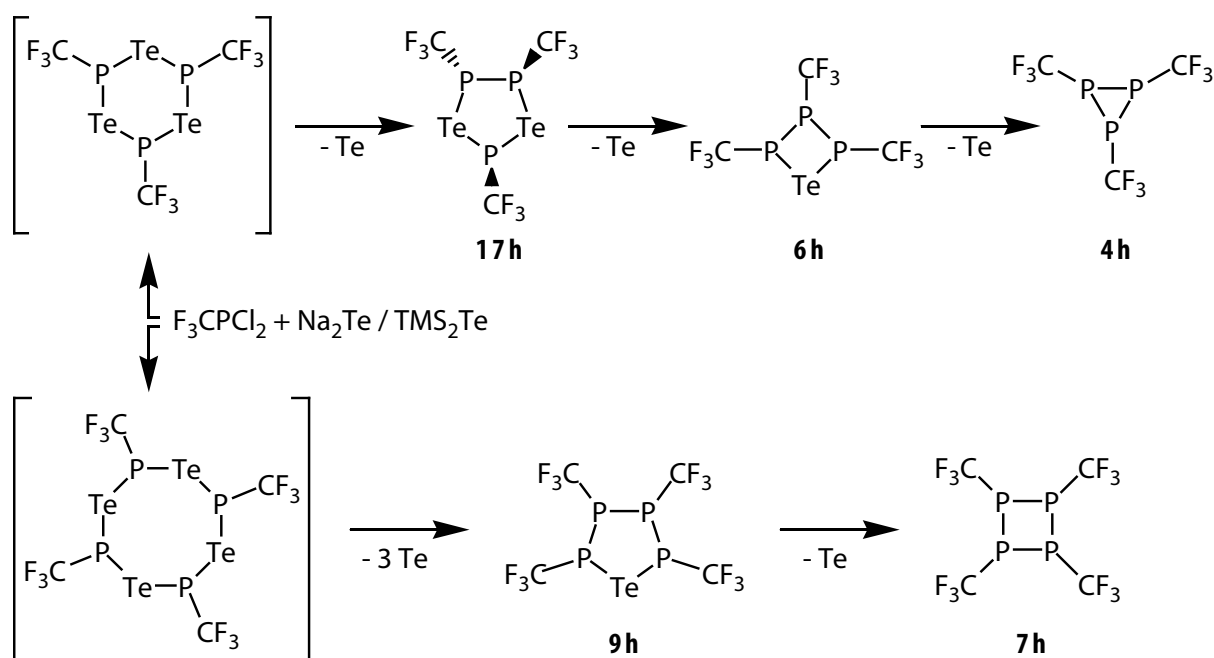
Bei den Umsetzungen von **1h** mit einem Überschuss an Na_2Se/Na_2Se_2 entsteht immer nur das Triselenophosphonat **41h** als Hauptprodukt (>77%), begleitet von geringen Mengen des Diselenophosphonates **40h**. Andere Produkte lassen sich unabhängig von der angewendeten Stöchiometrie nicht detektieren. Das Triselenophosphonat **41h** bildet offenbar ein thermodynamisches »Loch«, dem sich das System nicht entziehen kann. Der interessante Aspekt am Triselenophosphonat **41h** ist dessen Strukturchemie (siehe Abschnitt 5.3.5), und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten für einen gezielten Einsatz als Ligand für (Übergangs)metalle.

6.8.2 Kondensationsreaktionen mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(TMS)_2Te$

Tabelle 105: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1h** mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(TMS)_2Te$.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1h + Na_2Te	9h (41 %), 6h (20 %), 4h (7 %), 7h (10 %), 10h (5%)
1h + Na_2Te_2	7h (44 %), 10h (48%)
1h + $(TMS)_2Te$	1h (7 %), 17h (49 %), 9h (3 %), 6h (11 %), 3h (10 %), 4h (3 %)

Das Trifluormethyldichlorphosphan **1h** ist hochreaktiv (brennt an Luft!) und enthält, bedingt durch die elektronenziehende CF_3 -Gruppe, ein stark elektrophiles Phosphoratom. Angesichts der schwachen P–Te-Bindung wäre zu erwarten, dass diese im Falle eine elektronenarmen Phosphoratoms weiter geschwächt wird. Die Kondensation von **1h** mit Na_2Te oder Na_2Te_2 sollte darum lediglich im Rahmen einer Redoxreaktion zu den Cyclophosphanen **7h** und **10h** führen. Es stellte sich allerdings heraus, dass überraschender Weise CF_3 -substituierte Heterocyclen $(F_3CP)_nTe_m$ bei Raumtemperatur stabil sind und ³¹P- und ¹²⁵Te-NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert werden können. Hervorzuheben ist die unerwartet hohe Stabilität der Verbindungen (Raumtemperatur, Licht, mehrere Stunden, zum Teil Tage!). Im Laufe der Untersuchungen wurde das Telluratetraphospholan **9h**, das Ditelluratriphospholan **17h**, das Telluradiphosphiran **3h** und das Telluratriphosphetan **6h** erstmal NMR-spektroskopisch charakterisiert. Daneben wurde das bislang unbekannte (Tris)trifluormethylcyclotetraphosphan **4h** NMR-spektroskopisch (A_2B , $A \delta = -154.0$, $B \delta = -141.2$, $^1J_{PP} = 169.7$ Hz) identifiziert. Die Entstehung der Verbindungen kann durch das in Abbildung 160 gezeigte Reaktionsschema nahegelegt werden. Die Kondensationen könnte zuerst zu entsprechenden Triphosphinan und Tetraphosphocan führen. Diese beiden Heterocyclen sind zu instabil, um ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen zu werden und würden sich unter Eliminierung von elementarem Tellur und Knüpfung von P–P-Bindungen zersetzen. Die sukzessive Eliminierung von Tellur ausgehend vom Triphosphocan würde zu **17h**, dann zu **6h** und schließlich zum Cyclotetraphosphan **4h** führen. Eine ähnliche Kaskade lässt sich auch ausgehend vom Tetraphosphocan formulieren und würde über **9h** schließlich zum stabilen Cyclotetraphosphan **7h** führen.

Abbildung 160: Möglicher Reaktionsweg der Umsetzung von **1h** mit Na₂Te oder (TMS)₂Te.

6.8.3 Fazit

Auch wenn die Synthese von F₃CPCl₂ **1h** sowie der Umgang damit präparativ anspruchsvoll sind, wird dies durch dessen Reaktivität sowie durch die besonderen Eigenschaften der Reaktionsprodukte kompensiert. Besonders spannend sind die P/Te Heterocyclen (F₃CP)_nTe_m. Die Einführung des CF₃-Substituenten an das Phosphoratom hat eine Reihe von Folgen: alle Reaktionsprodukte sind sehr gut löslich, durch die Anwesenheit einer weiteren NMR-Sonde (¹⁹F) werden die NMR-Spektren aussagekräftiger, die Phosphor-Chalkogen-Heterocyclen werden stabiler(!).

6.9 Reaktionen von **1i**

6.9.1 Kondensationsreaktionen mit Na₂Te, Na₂Te₂ und (TMS)₂Te

Tabelle 106: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1i** mit Na₂Se, Na₂Se₂ und (TMS)₂Se.

Stöchiometrie	³¹ P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1i + Na ₂ Se	20i (66 %), 22i (9 %)
1i + Na ₂ Se ₂	23iSe (84 %), {Trt ₂ Se _n (n = 1–3)}
1i + (TMS) ₂ Se	20i (14 %)
1i + Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	41i (56 %), 40i (27 %)
2 1h + 3 Na ₂ Se	52i (61 %) + 43i (22 %)
2 1i + 2 Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	20i (35 %), 22i (20 %)
2 1i + Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	20i (6 %), 52i (45 %)
2 1i + 3 Na ₂ Se + Na ₂ Se ₂	20i (2 %), 22i (4 %), P ₂ Se ₈ ²⁻ (22 %)
3 1i + 2 Na ₂ Se + 2 Na ₂ Se ₂	20i (34 %), 22i (8 %), 52i (14 %)
2 1i + Na ₂ Se + 1.32 Na ₂ Se ₂	20i (27 %), 22i (5 %)

Das Trityldichlorphosphan **1i** reagiert zu recht unterschiedlichen Reaktionsprodukten, je nachdem ob man eine Selenid- oder eine Diselenidquelle anbietet. Mit Na_2Se oder $(\text{TMS})_2\text{Se}$ bildet sich das Triselenatriphosphan **20i** und das Tetraselenatetraphosphocan **22i**, welche beide kristallin erhalten werden konnten. Fünfringheterocyclen wurden nicht beobachtet. Bei der Umsetzung mit Natriumdiselenid entsteht nicht das erwartete Perselenophosphonsäureanhydrid **15**, obwohl bei der analogen Umsetzung mit Natriumdisulfid das Perthiophosphonsäureanhydrid **14i** erhalten werden konnte. Stattdessen findet mit Na_2Se_2 eine komplexere Reaktion statt, welche zur Bildung des Heteronorbornans **23iSe** führt. In diesem Molekül hat die Hälfte der Phosphoratome ihren Tritylsubstituenten verloren. Die »fehlenden« Tritylreste finden sich in den Tritylpolseleniden (4.2.2) wieder. Bei dieser Reaktion zeigt sich deutlich die Beweglichkeit des Tritylsubstituenten.

Bei den meisten Kondensationen von **1i** mit einem Überschuss an $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}_2$, vor allem dann, wenn der Selenidüberschuss nicht allzu groß ist, entstehen das neutrale Triselenatriphosphan **20i** und geringe Mengen des Tetraselenatetraphosphocan **22i**. Die Stabilität der beiden Ringverbindungen gegenüber einem weiteren Abbau durch $\text{Se}^{2-}/\text{Se}_2^{2-}$ ist bemerkenswert hoch. Ansonsten entstehen anionische Reaktionsprodukte: das Triselenophosphonat **41i**, das Diselenophosphonat **40i**, das Hexaselenodiphosphonat **52i** sowie das Diselenophosphinat **43i**. Die Natriumsalze des Heptaselenodiphosphonates **57i** und des Triphosphonates **58i** wurden aus den Reaktionslösungen kristallin erhalten. Die Anionen **57i** und **58i** konnten allerdings ^{31}P -NMR-spektroskopisch in den Reaktionslösungen nicht identifiziert werden.

6.9.2 Kondensationsreaktionen mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$

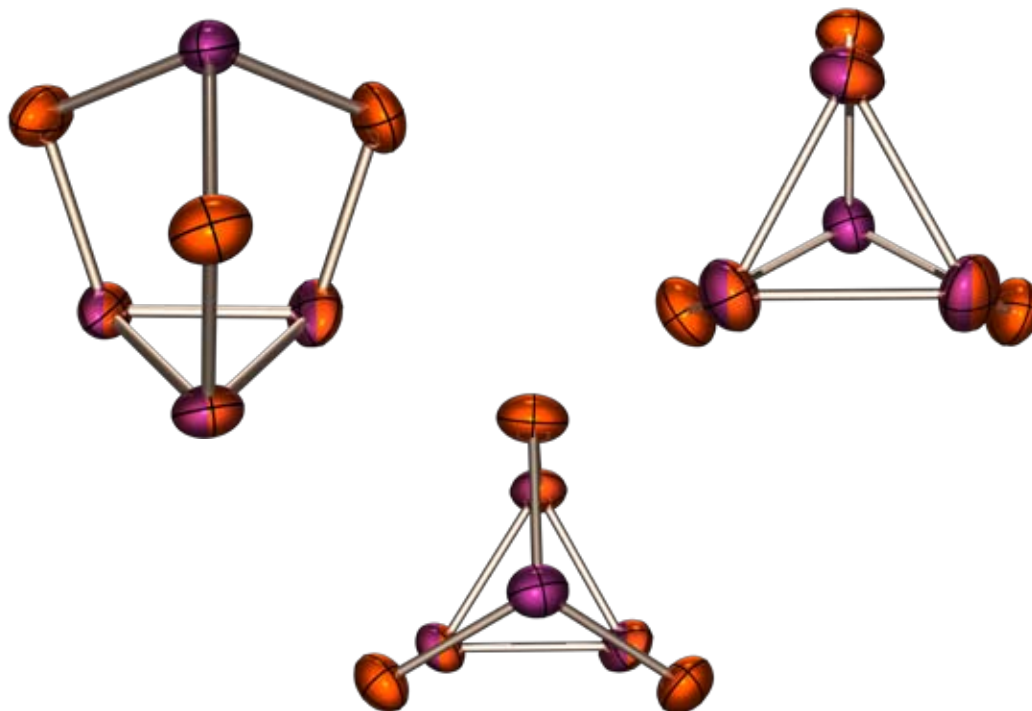
Tabelle 107: Übersicht über die Kondensationsreaktionen von **1i** mit Na_2Te , Na_2Te_2 und $(\text{TMS})_2\text{Te}$.

Stöchiometrie	^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte
1i + Na_2Te	21i (19 %), 3i (1 %), 1i (21 %)
1i + Na_2Te_2	21i (23 %), 1i (17 %)
1i + $(\text{TMS})_2\text{Te}$	21i (26 %), 3i (1 %), 1i (15 %)

Bei der Umsetzung von Trityldichlorphosphan **1i** mit einem Äquivalent Natriumtellurid entsteht das Tritelluratriphosphan **21i** und das Telluradiphosphiran **3i**. Das dem Triselenatriphosphan **20i** entsprechende **21i** ist das erste Tritelluratriphosphan überhaupt. Die Verbindung wurde ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei identifiziert und charakterisiert. Bemerkenswert ist die Stabilität von **21i**: nach 10 d bei Raumtemperatur war die Verbindung noch immer in Lösung vorhanden.

7 Phosphor-Chalkogen Kationen

7 Phosphor-Chalkogen Kationen	266
7.1 Homonukleare Nichtmetall-Kationen	267
7.2 Binäre Pentel-Chalkogen-Kationen	268
7.3 Strategien und Taktik	270
7.4 Bekannte Phosphorsulfide und -selenide	272
7.5 Kationische Heteronortricyclen-Käfige $RP_4Ch_3^+$	276
7.6 Kationische Käfigverbindungen $RP_4Ch_4^+$	280
7.7 Käfigverbindungen $RP_4S_5^+$	286
7.8 Erste P,Ch,C-Kationen mit Nortricyclenstruktur	287
7.9 Die Kationen $P_4S_3CMe_2Cl^+$ und $P_4Se_3CMe_2Cl^+$	293
7.10 Das erste binäre P/Se-Kation: $P_3Se_4^+$	295
7.11 Kristallstrukturen von Chlorphosphoniumsalzen	304



Drei Ansichten des $P_3Se_4^+$ Kations **75**.

7.1 Homonukleare Nichtmetall-Kationen

Nichtmetallkationen sind etwas Besonderes. Die Nichtmetalle bilden auf Grund ihrer hohen Elektronegativität und hohen Ionisierungsenergie eher Anionen als Kationen aus, die Halogenidionen können hier als klassisches Beispiel dienen. Es ist deutlich schwieriger und somit auch reizvoller, kationische und somit »ungewöhnliche« Spezies aus Nichtmetallatomen zu erzeugen. Wenn man in das Periodensystem die bekannten homo(poly)atomaren Kationen der Hauptgruppen 13–18 einträgt (Abbildung 161) zeigt sich eine Lücke in den Gruppen 14 und 15. Massenspektrometrisch ist zwar eine Vielzahl von kationischen Fragmenten nachweisbar; in Abbildung 161 und der folgenden kurzen Betrachtung der einzelnen Hauptgruppen des Periodensystems wird jedoch nur isolierten Teilchen Beachtung geschenkt.

Legende		13 3. HG	14 4. HG	15 5. HG	16 6. HG	17 7. HG	18 8. HG
e-Konfiguration z E Kation ⁿ⁺ _m [Name]		[He]2s ² 2p ¹ 5 B — Bor	[He]2s ² 2p ² 6 C — C ₂₄ Graphit C _n ⁺ , C _n ²⁺ Fullerene Kohlenstoff	[He]2s ² 2p ³ 7 N N₅⁺ Stickstoff	[He]2s ² 2p ⁴ 8 O O₂⁺ Sauerstoff	[He]2s ² 2p ⁵ 9 F — Fluor	1s ² 2 He — Helium
		[Ne]3s ² 3p ¹ 13 Al Al³⁺, Al⁺ Aluminium	[Ne]3s ² 3p ² 14 Si — Silicium	[Ne]3s ² 3p ³ 15 P — Phosphor	[Ne]3s ² 3p ⁴ 16 S S₄²⁺, S₈²⁺, S₁₉²⁺ Schwefel	[Ne]3s ² 3p ⁵ 17 Cl Cl₃⁺, Cl₄⁺ Chlor	[Ne]3s ² 3p ⁶ 18 Ar — Argon
		[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 31 Ga Ga³⁺, Ga⁺ Gallium	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 32 Ge — Germanium	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 33 As — Arsen	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 34 Se Se₄²⁺, Se₈²⁺ Se₁₀²⁺, Se₁₇²⁺ Selen	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 35 Br Br₂⁺, Br₃⁺, Br₅⁺ Brom	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 36 Kr — Krypton
		[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ 49 In In³⁺, In⁺ Indium	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 50 Sn Sn²⁺, Sn⁴⁺ Zinn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 51 Sb Sb₈²⁺ Antimon	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 52 Te Te₄²⁺, Te₆²⁺ Te₆⁴⁺, Te₇²⁺ Te₈²⁺, Te₈⁴⁺, Te₁₀²⁺ Tellur	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 53 I I₂⁺, I₃⁺, I₄²⁺ I₅⁺, I₇⁺, I₁₅³⁺ Iod	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 54 Xe Xe₂⁺ Xenon
		[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ 81 Tl Tl³⁺, Tl⁺ Thallium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² 82 Pb Pb²⁺, Pb⁴⁺ Blei	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ 83 Bi Bi⁺, Bi³⁺ Bi₅³⁺, Bi₆²⁺, Bi₉⁵⁺ Bismut	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ 84 Po* Polonium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ 85 At* Astat	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ 86 Rn* Radon

Abbildung 161: Bekannte homo(poly)atomare Kationen der Hauptgruppenelemente.

In der Gruppe der Edelgase ist bislang nur vom Xenon, dem schwersten und am leichtesten zu ionisierenden stabilen Element, mit dem Xe_2^+ ein Kation bekannt²¹⁶ und strukturell untersucht. Die Halogene, vom Fluor als elektronegativstem Element einmal abgesehen, zeigen eine vielfältige Kationenchemie. Iod als schwerstes stabiles Element der Gruppe bildet dabei besonders zahlreiche und strukturell vielfältige Kationen. In der Gruppe der Chalkogene weist das Tellur die größte Anzahl bekannter Kationen auf, auch von Selen und Schwefel sind mehrere verschiedene homoatomare Kationen beschrieben. Die bekannten homoatomaren Kationen der Halogene und Chalkogene sind recht ausführlich in einem umfangreichen Übersichtartikel²¹⁷ zusammengefasst.

Von den Pentelen sind hingegen nur wenige homoatomare Kationen bekannt. Interessanterweise ist mit dem N_5^+ von CHRISTE²¹⁸ ein Kation des innerhalb der Gruppe elektronegativsten Elements Stickstoff bekannt. Es gibt jedoch bis dato kein homopolyatomares Kation der Elemente Phosphor und Arsen. Das erste homopolyatomare Sb-Kation Sb_8^{2+} ist erst kürzlich isoliert und strukturell als quadratisches Antiprisma charakterisiert²¹⁹ worden. Von Bismut als schwerstem und metallischstem Vertreter der Pentele sind neben kationischen Metallclustern auch monoatomare Bi^+ und Bi^{3+} Kationen im Festkörper²²⁰ beschrieben. Bei den kationischen Clustern sind das Bi_9^{3+} als dreifach überkapptes trigonales Prisma²²¹, das Bi_8^{2+} analog zum Sb_8^{2+} als quadratisches Antiprisma²²² und das Bi_5^{3+} als trigonale Bipyramide²²³ bekannt.

Von Silicium und Germanium in der benachbarten Gruppe 14, den Tetrelen, sind ebenfalls keine homopolyatomaren Kationen bekannt. Von Kohlenstoff lassen sich polymere Kationen in oxidierten Graphiten nachweisen²²⁰, die schwereren Vertreter Zinn und Blei zeigen als typische Metalle eine Chemie zwei und vierwertiger monoatomarer Kationen. In der Gruppe 13, den Trielen, sind vom leichtesten Vertreter Bor keine Kationen bekannt. Alle anderen Elemente dieser Gruppe sind klassische Metalle und somit durch eine Chemie von einwertigen (nur Ga, In, Tl) und dreiwertigen monoatomaren Kationen gekennzeichnet.

7.2 Binäre Pentel-Chalkogen-Kationen

7.2.1 Arsen/Chalkogen

Vom Arsen ist seit über 20 Jahren mit den beiden Verbindungen As_3S_4^+ und As_3Se_4^+ ein Strukturtyp eines binären Kations bekannt. Die Synthese erfolgte durch die Reaktion der binären Verbindungen As_4S_4 oder As_4Se_4 mit Antimonpentafluorid oder Arsenpentafluorid in flüssigem Schwefeldioxid als Lösemittel. Die entstehenden Salze konnten kristallisiert und durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden²²⁴. Erst kürzlich gelang es BECK et. al. aus einer Reaktion von elementarem Schwefel, Arsen, Aluminium- und Arsenrichlorid in der Schmelze ein As_3S_5^+ Tetrachloroaluminatsalz zu isolieren²²⁵. Überraschenderweise liegt bei all diesen Verbindungen die formal positive Ladung auf dem elektronegativeren Chalkogenatom. Dies ist ungewöhnlich, schließlich wäre auch die Bildung eines Arsoniumzentrums möglich, z.B. sind Tetraalkylarsoniumsalze sehr stabil.

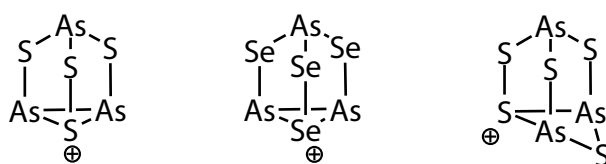
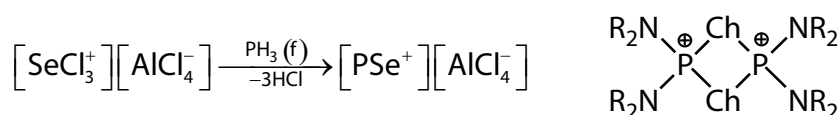


Abbildung 162: Bekannte Arsen-Chalkogen-Kationen

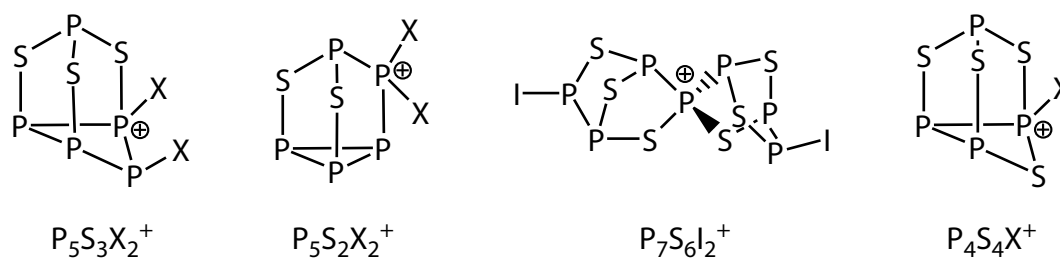
7.2.2 Phosphor/Selen

In der Literatur sind einige wenige Beispiele für P/Se-Kationen beschrieben; diese sind jedoch entweder nicht binär oder nicht molekular. So gelang es KLAPÖTKE et al. ein polymeres $(PSe)_x^+$ Kation durch Reaktion von $[SeCl_3][AlCl_4]$ mit flüssigem PH_3 unter HCl-Eliminierung zu erhalten²²⁶. Der resultierende Feststoff mit der Summenformel $PSeAlCl_4$ erwies sich als völlig unlöslich und sehr reaktiv. Daneben sind die Diaminochalkogenophosphoniumsalze von BURFORD zu nennen, welche nicht zu den binären Kationen zählen. Sie bestehen aus einem alternierenden viergliedrigen Phosphor-Chalkogen-Ring, wobei die beiden Phosphoniumzentren noch jeweils zwei Dialkylaminosubstituenten tragen. Die Kationen wurden als Tetrachloroaluminatsalze sowohl mit Schwefel als auch mit Selen und $R = i\text{-Pr}^{227}$ und Et^{228} synthetisiert, isoliert und strukturell charakterisiert.

Abbildung 163: Synthese von $(PSe)_x^+$ nach Klapötke und die Phosphoniumsalze (Ch = S, Se; als Tetrachloroaluminat) nach Burford.

7.2.3 Phosphor/Schwefel

Die Arbeitsgruppe von I. KROSSING beschäftigt sich mit kationischen Phosphor-Chalkogen-Polycyclen, der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt aber auf der Stabilisierung mittels großer, nicht nucleophiler Anionen²²⁹. Es werden keine organischen Substituenten zur Stabilisierung der Kationen verwendet. Der Arbeitsgruppe gelang es, die halogenhaltigen Monokationen $P_5S_2X_2^+$ ($X = Br, I$)²³⁰ und $P_7S_6I_2^+$ zu isolieren²³¹ und sowohl röntgenographisch als auch NMR-spektroskopisch zu untersuchen. In Lösung konnten weiterhin die Kationen $P_5S_3X_2^+$ und $P_4S_4X^+$ ($X = Br, I$) ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden²³⁰. Die Strukturen der Verbindungen sind in der folgenden Abbildung 164 aufgezeichnet; die für spätere Vergleiche relevanten NMR-Daten von $P_4S_4X^+$ werden in Abschnitt 7.6.2 nochmals tabellarisch aufgeführt.

Abbildung 164: Von I. Krossing beschriebene Phosphor-Schwefel-Halogen-Kationen ($X = Br, I$).

7.2.4 Ein einfacher Versuch mit Folgen

Erste Hinweise auf die mögliche Existenz alkylierter kationischer Phosphor-Selen Käfige lieferte KLAUS ECKSTEIN in seiner Dissertation¹. Bei einer Umsetzung des mesitylsubstituierten Tetraselenatetraphosphocan **22j** mit Trifluormethansulfonsäure in CH_2Cl_2 als Lösemittel beobachtete er im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben anderen Signalen ein ABCD Spinsystem. Die Verbindung zeigte im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum die Triplettaufspaltung von nur einem Signal und trägt somit nur noch einen einzigen Mesitylsubstituenten. Drei der Substituenten waren protoneninduziert abgespalten worden. Der Spezies wurde versuchsweise die in Abbildung 165 gezeigte kationische Käfigstruktur und die Summenformel $\text{P}_4\text{Se}_4\text{Mes}^+$ zugeordnet. Auffällig war die mit 6.2 Hz recht große $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante; im Mesityldichlorphosphan **1j** ist diese mit 3.5 Hz in ^{31}P -NMR-Spektren guter Qualität gerade eben aufgelöst. Erklärt wurde der Anstieg des Betrages von $^4J_{\text{PH}}$ mit dem Wechsel der formalen Oxidationsstufe des Phosphoratoms. In anderen Lösemitteln lies sich das System nicht nachweisen. CHRIS STRAUHAL versuchte am Rande seiner Diplomarbeit³ ebenfalls solche kationischen Käfigverbindungen zu erzeugen, diesmal durch die Reaktion von P_4Se_3 mit Mesityldichlorphosphan und Aluminiumtrichlorid als Lewis-Säure, wiederum in Dichlormethan als Lösemittel. Er erhielt mehrere kationische Systeme, unter anderem auch das von Eckstein beschreibende $\text{P}_4\text{Se}_4\text{Mes}^+$ -Kation mit identischen ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten. Nach Erkenntnissen dieser Arbeit tragen die beschriebenen Verbindungen jedoch keinen Mesitylsubstituenten sondern eine Mesitylbenzyleinheit.

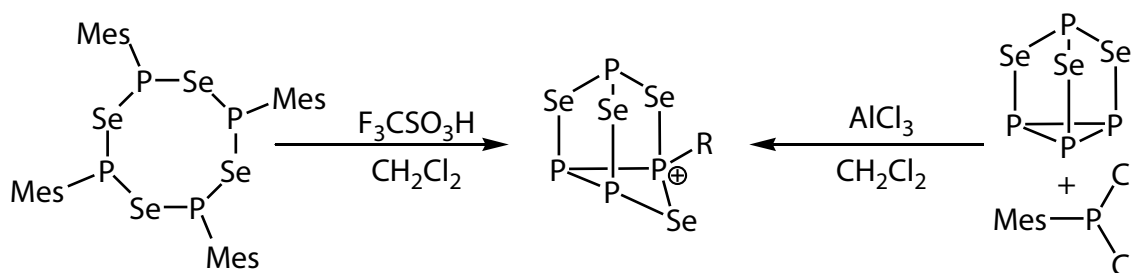


Abbildung 165: Reaktionen von Eckstein¹ und Strauhal³.

7.3 Strategien und Taktik

7.3.1 Konzept und Strategie

Fernziel ist die Herausforderung, ein stabiles homopolyatomares Phosphorkation herzustellen. Als ersten Schritt und Ziel dieser Arbeit sollten gemischte (Organo)Phosphor-Chalkogen-Kationen synthetisiert und untersucht werden. Diese Kationen wurden aus zwei Gründen für die ersten Untersuchungen ausgewählt. Zum einen legt die Stabilität der Polychalkogen-Kationen die Hoffnung nahe stabile gemischte P/Ch-Kationen zu erhalten. Zum anderen sollte ein organischer Substituent die Löslichkeit und die Kristallisationsneigung entstehender Kationen erhöhen und durch Ausbildung eines Phosphoniumzentrums zur Stabilisierung des Kations beitragen. Die angestrebten Kationen weisen die allgemeine Zusammensetzung $\text{R}_y\text{P}_n\text{Ch}_m^{x+}$ auf und sind bislang

praktisch unbekannt. Es sollten in der Arbeit Kationen dieses Typs synthetisiert, mit geeigneten Anionen als Salze isoliert und NMR-spektroskopisch sowie strukturell charakterisiert werden. Die möglichen Wege zu diesen Kationen und die möglichen weiteren Wege hin zu einem reinen binären Phosphor-Chalkogen-Kation sind in Abbildung 166 aufgezeigt.

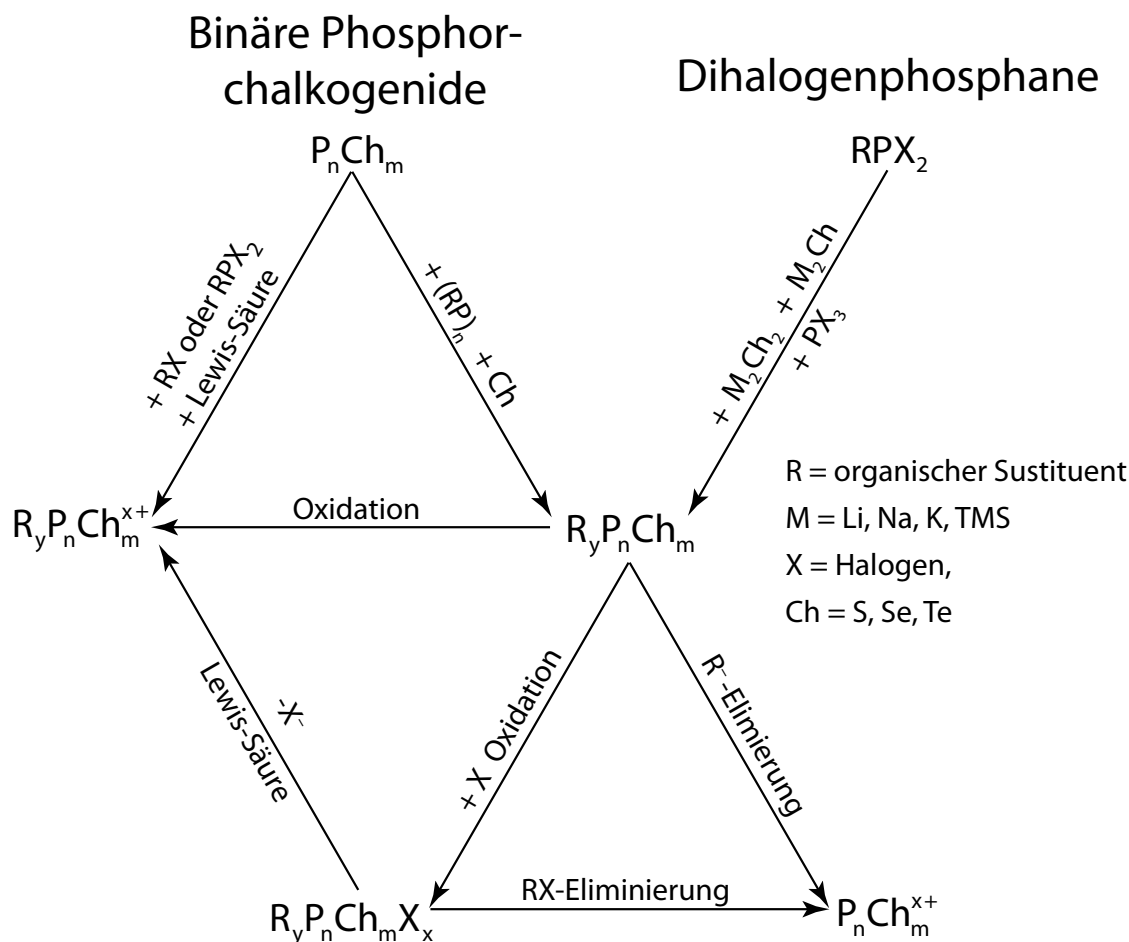


Abbildung 166: Mögliche Reaktionswege zu kationischen P/Ch-Polycyclen.

Als Ausgangspunkte dienen zwei gut untersuchte Verbindungsklassen. Zum einen die binären Phosphorchalkogenide, hier vor allem P_4S_3 und P_4Se_3 . Eine Übersicht über alle bekannten molekularen Phosphorsulfide und -selenide findet sich in Abschnitt 7.4, es gibt *keine* bekannte binäre Phosphor-Tellur-Verbindung. Ausgehend von den Phosphorchalkogeniden P_nCh_m ergeben sich zwei Wege zu den Kationen $R_yP_nCh_m^{x+}$: Zum einen sollte die direkte Umsetzung mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid in Gegenwart einer Lewis-Säure im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung zu den gewünschten Kationen $R_yP_nCh_m^{x+}$ führen. Zum anderen sollte die Oxidation neutraler Polycyclen $R_yP_nCh_m$ ebenfalls die angestrebten Kationen ergeben. Die Polycyclen $R_yP_nCh_m$ sollten entweder ausgehend von Phosphorchalkogeniden P_nCh_m durch Reaktion mit einem Cyclophosphan $(RP)_n$ und eventuell elementarem Chalkogen (z.B. in der Schmelze) oder ausgehend von RPX_2/PX_3 durch Kondensation mit M_2CH_n ($n = 1,2$) zugänglich sein. Die Polycyclen $R_yP_nCh_m$ stellen den Startpunkt für zwei Folgereaktionen dar. Zum einen lässt sich durch eine anionische Elimination von R direkt ein binäres Kation darstellen, zum anderen könnten sie zu neutralen Verbindungen $R_yP_nCh_mX_x$ halogeniert werden, welche dann wiederum durch Halogenidabstraktion in ein quasibinäres Kation überführt werden könnten.

7.3.2 Zielsetzung und Taktik

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Versuchen einer direkten Alkylierung von binären Phosphor-Chalkogen-Verbindungen beschrieben. Es wurde versucht auf direktem Wege zu Kationen $R_yP_nCh_m^{x+}$ quasibinären kationischer Verbindungen herzustellen. Der Zugang zu Kationen $R_yP_nCh_m^{x+}$ ausgehend von Dichlorphosphanen wurde lediglich am Beispiel von Mesityldichlorphosphan **1j** untersucht. Es wurden organische Halogenide in den Reaktionen eingesetzt. Diese haben zwei Vorteile; zum einen sind die Reaktionsmöglichkeiten von organischen Monohalogeniden selektiv auf eine Position des Moleküls beschränkt, zum anderen sind diese Verbindungen kommerziell in großer Vielfalt erhältlich. Es sollten die Auswirkungen folgenden Parameter auf das System systematisch untersucht werden:

1. Chalkogengehalt
2. Lewis-Säure-Gehalt
3. Kombiniertes Effekt von Chalkogen- und Lewis-Säure-Gehalt
4. Abhängigkeit vom Substituenten R
5. Einfluss und Wahl des Lösemittels
6. Vergleich zwischen Schwefel und Selen

7.4 Bekannte Phosphorsulfide und -selenide

7.4.1 Phosphorsulfide

Die strukturelle Vielfalt der Phosphorsulfide übertrifft die aller anderen Phosphorchalkogenide bei weitem. Es sind 20 verschiedene Phosphorsulfide gesichert literaturbekannt, wobei die Summenformeln P_4S_n den Bereich von $n = 3-10$ abdecken. Zu einer Summenformel sind zudem noch mehrere Isomere möglich und werden teilweise auch realisiert. Alle literaturbekannten Phosphorsulfide sind in Abbildung 167 abgebildet. Die zugehörigen NMR-Daten sind in Tabelle 108 aufgeführt; sie werden im folgenden Kapitel öfter als Vergleichsreferenz eine Rolle spielen, da eine $R_3P^+-S^-$ -Einheit isolobal durch ein Phosponiumzentrum R_3P^+-R ersetzt werden kann. Die Phosphorsulfide sind daher Modellverbindungen für die möglichen Strukturen der angestrebten Phosphorchalkogenkationen. Einige der im folgenden vorgestellten neuen Kationen lassen sich formal von bekannten Phosphorsulfiden ableiten, bei anderen ist das jeweilige analoge Isomere nicht bekannt. Bei vorhandenen Analogien werden die NMR-Daten des entsprechenden Phosphorsulfids auch nochmals bei den Daten der Kationen aufgeführt, um einen schnellen Vergleich zu ermöglichen.

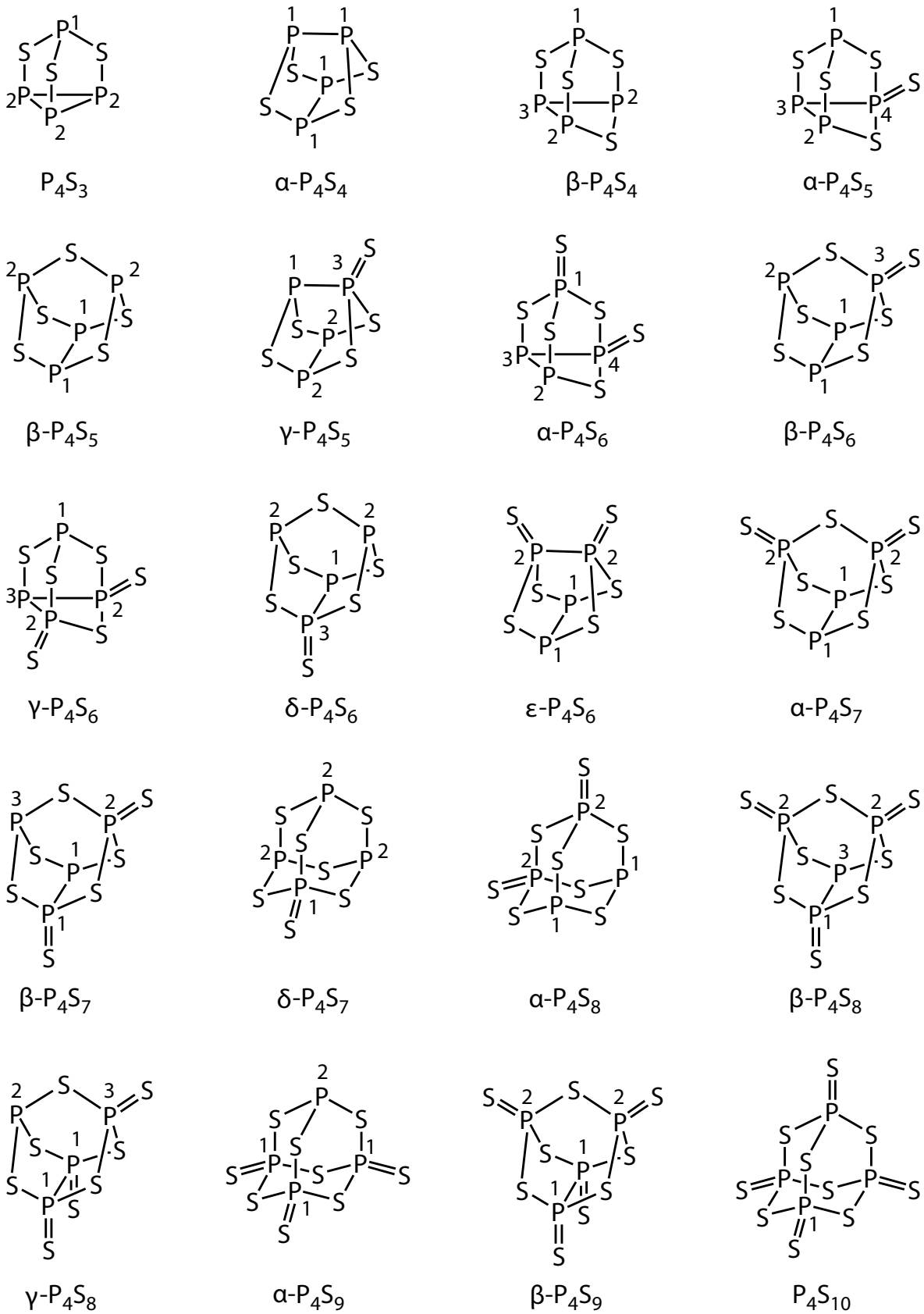


Abbildung 167: Übersicht über die bekannten Phosphorsulfide; Literaturstellen siehe Tabelle 108.

7.4.2 Phosphorselenide

Im Gegensatz zum Schwefel sind für Selen nur vier molekulare binäre Verbindungen bekannt. Das stabilste Selenid ist das P_4Se_3 , welches NMR-spektroskopisch²⁴³ und kristallographisch²⁴⁴ untersucht wurde. Das zum α - P_4S_5 analoge P_4Se_5 konnte von Sheldrick²⁴⁵ kristallographisch untersucht werden, es liegen in der Literatur jedoch keine NMR-Daten vor. Das neueste Phosphorselenid ist das von Blachnik²⁴⁶ NMR-spektroskopisch und kristallographisch belegte P_2Se_5 , von welchem kein Gegenstück bei den Phosphorsulfiden bekannt ist. Es gibt Gläser, welche der formalen Zusammensetzung P_4Se_4 gehorchen²⁴⁷, in diesen lässt sich im ^{31}P -FK-MAS-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 199.0$ beobachten. Dieses wurde durch BLACHNIK nach Untersuchungen²⁴⁸ bei tiefer Temperatur in Lösung in Analogie zum α - P_4S_4 dem α - P_4Se_4 zugeordnet. Neben den molekularen Phosphorseleniden ist auch ein definiertes polymeres Phosphorselenid, das *catena*- $(P_4Se_4)_x$, strukturell untersucht worden^{249a}. Zudem gibt es strukturelle Untersuchungen von PFITZNER^{249b,249c} an P_4Se_4 und P_8Se_3 -Käfigen in einer festen Matrix aus CuBr.

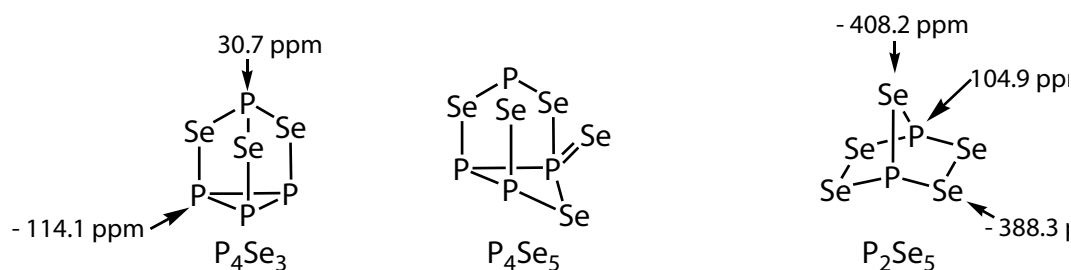
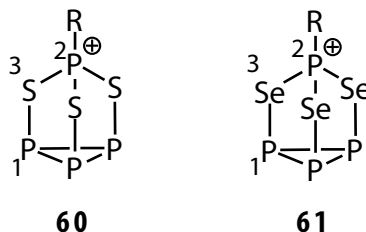


Abbildung 168: Strukturen und ^{31}P -chemische Verschiebungen (CS_2) der bekannten molekularen Phosphorselenide

7.4.3 Telluride

Es gibt bislang keine bekannte binäre Phosphor-Tellur Verbindung. Bekannt ist jedoch ein kettenförmiges polymeres $P_4Te_2^{2-}$ Anion²⁵⁰ in der Festkörperstruktur von BaP_4Te_2 .

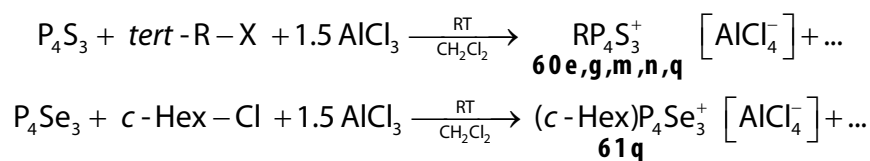
7.5 Kationische Heteronortricyclen-Käfige $RP_4Ch_3^+$



7.5.1 Apikale *P*-Alkylierung

7.5.1.1 Entstehung

Die apikale Alkylierung ist von den beiden Möglichkeiten einer einfachen *P*-Alkylierung die beim P_4S_3 häufiger beobachtete. Vor allem die sperrigen tertiären Alkylsubstituenten wie Adamantyl und *tert*-Butyl bevorzugen die apikale *P*-Alkylierung (bis zu 60% Produktanteil in Lösung). Gebildet werden die Verbindungen hauptsächlich bei Stöchiometrien, welche kein zusätzliches Chalkogen enthalten und deren Lewis-Säure Gehalt nicht allzu hoch ist. Ein bis zwei Äquivalente $AlCl_3$ sind am besten geeignet.



Die Verbindungen **60Cl** und **60Br** entstehen durch Reaktionen mit dem Lösemittel Dichlor- oder Dibrommethan, eine chlormethylierte oder brommethylierte Form von **60** wird nicht beobachtet. Sie sind neue ternäre Phosphor-Schwefel-Halogen-Kationen. Die Bildung der analogen selenhaltigen Kationen **61** ist sehr selten, lediglich bei der Umsetzung mit *cyclo*-Hexylchlorid lassen sich geringe Mengen von **61q** NMR-spektroskopisch detektieren.

6.3.1.2 NMR-Spektroskopie

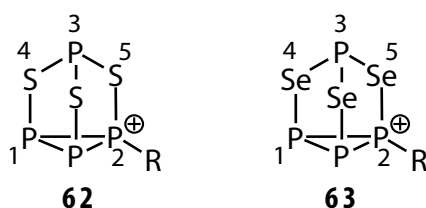
Das besondere der apikalen *P*-Alkylierung ist, dass sie die ursprüngliche C_{3v} -Symmetrie des P_4S_3 bzw. P_4Se_3 -Käfigs beibehält. Somit bleibt auch das A_3X Spinsystem erhalten. Die drei basalen Phosphoratome sind recht weit vom Ort der Veränderung entfernt und zeigen ein Dublett bei hohem Feld (≈ -125 ppm), wobei die Veränderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zum Edukt P_4S_3 nur gering ist. Das apikale Phosphoratom zeigt ein Quartett, welches jedoch durch die Alkylierung im Vergleich zu P_4S_3 um ca. 100 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Die Alkylierung an diesem Atom zeigt sich auch in den protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren, da das Quartett durch die Kopplung zu den Wasserstoffatomen des organischen Substituenten entweder eine Linienverbreiterung erfährt oder in ein komplexes Multiplett aufgespalten wird. Die $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante wird durch die Alkylierung verringert und ist mit ≈ 25 Hz für eine $^2J_{PP}$ -Kopplung relativ klein. Bei den Verbindungen **60Cl** und **60Br** liegt eine Halogenierung des apikalen Phosphoratoms vor, es ist keine Aufspaltung der Signale im 1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen. Ein dieser Verbindungsklasse analoges P_4S_4 -Isomeres ist nicht bekannt.

Tabelle 109: ^{31}P -NMR-Daten der Kationen **60** und **61** in Dichlormethan (J in Hz).

	60e	60g	60m	60n	60q	60Cl	60Br	61q
R	Ad	C ₆ F ₅	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	<i>c</i> -Hex	Cl	Br	<i>c</i> -Hex
δ P1	-136.0	-136.2	-133.9	-130.2	-136.7	-137.0	-132.5	-123.0
δ P2	161.7	132.3	155.1	168.0	149.9	131.5	132.5	117.2
$^2J_{\text{PP}}$	24.3	28.2	25.5	25.5	25.0	27.5	27.5	25.5
J_{P2H}	b	—	m	≈ 1.5	b	—	—	b

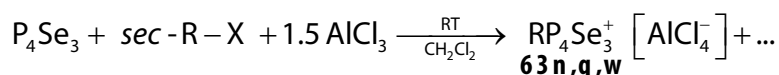
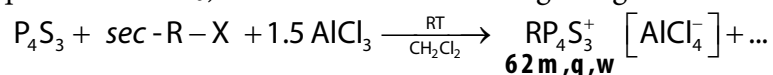
b = Linienverbreiterung; m = Multipllett.

7.5.2 Basale *P*-Alkylierung



7.5.2.1 Entstehung

Die basale Alkylierung, die zweite Möglichkeit der einfachen *P*-Alkylierung, wird eher von den sekundären Alkylhalogeniden bevorzugt. Die Kationen **62** und **63** entstehen bei milden Stöchiometrien (1–2 Äquivalente AlCl₃) ohne zusätzliche Chalkogenzugabe.



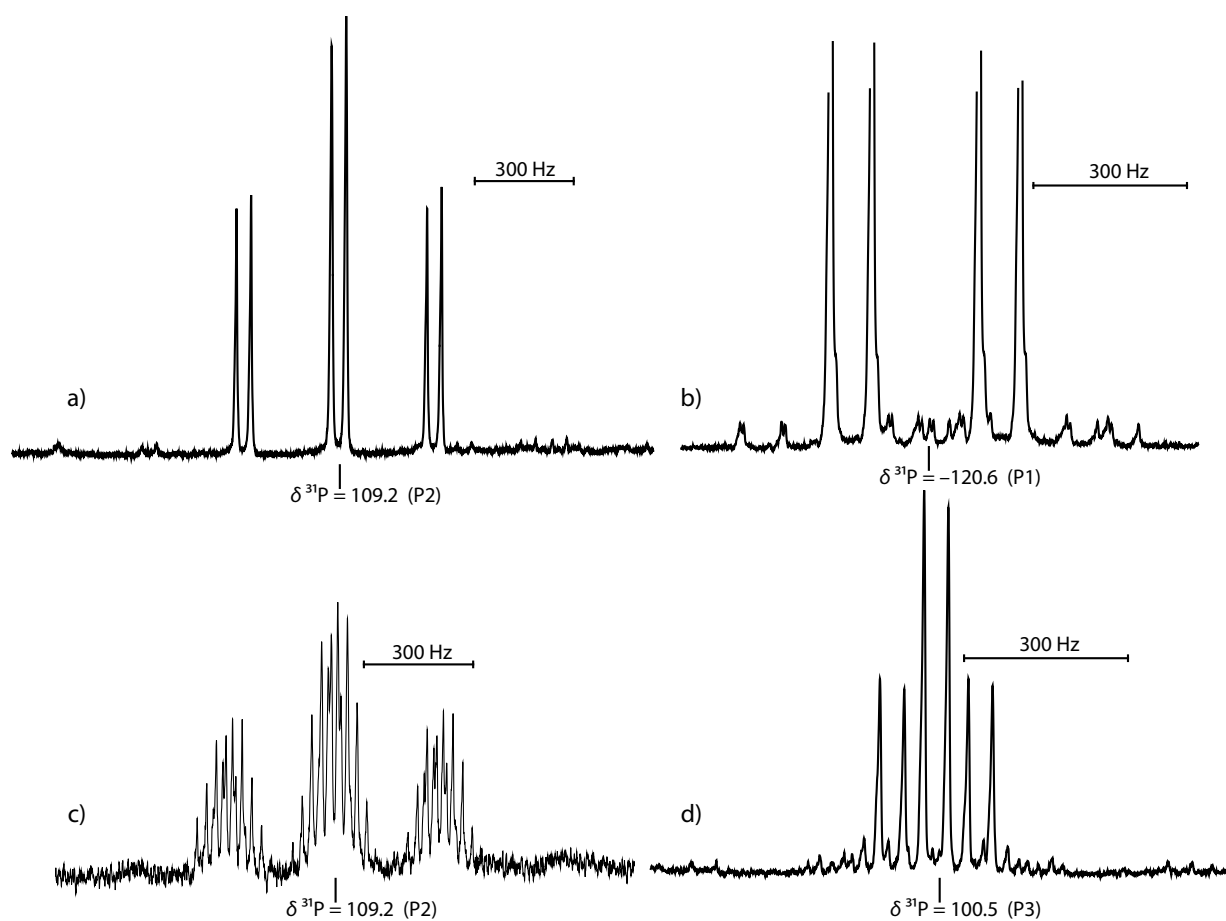
7.5.2.2 NMR-Spektroskopie

Die basale *P*-Alkylierung führt zu einer Erniedrigung der C_{3v}-Symmetrie des Heteronortricyclen-Käfigs hin zu einer C_s-Symmetrie. Daraus resultiert für die Phosphoratome ein A₂MX-Spinsystem erster Ordnung. Die beiden basalen Phosphoratome P1 ergeben im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Doppeldublett, dessen Signallage sich im Vergleich zu den basalen Phosphoratomen des P₄S₃ bzw. P₄Se₃ nur geringfügig ändert. Die Signallage des apikalen Phosphoratom P3 zeigt eine Tieffeldverschiebung. Das Signal des alkylierten Phosphoratoms P2 wird durch die Quarternisierung zum Teil über 200 ppm tieffeldverschoben. Die Mesitylbenzyl-derivate **62w** und **63w** zeigen deutliche Abweichungen in der Signallage von P2 verglichen mit den Alkylvertretern. Dies gilt sowohl für die Schwefel als auch für die Selenverbindungen. Das Signal von P2 zeigt im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum in Abhängigkeit vom Substituenten eine Aufspaltung oder Linienverbreiterung. Die Kopplung zwischen den direkt miteinander verbundenen basalen Phosphoratomen P1 und P2 ist mit 271–293 Hz innerhalb des für eine P(III)–P(III)-Bindung zu erwartenden Bereichs. Die beiden $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sind deutlich voneinander verschieden, wobei die $^2J_{\text{P1P3}}$ -Kopplung in allen Verbindungen doppelt so groß ist wie die $^2J_{\text{P2P3}}$ -Kopplung. Wie auch schon im Falle der apikalen Alkylierung ist das analoge P₄S₄-Isomere nicht bekannt.

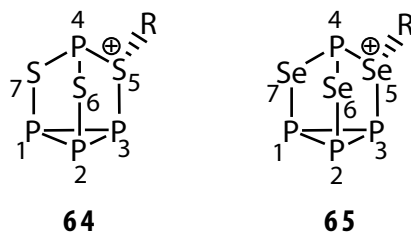
Tabelle 110: NMR-Daten der Kationen **62** und **63** in Dichlormethan (J in Hz).

	62m	62q	62w	63n	63q	63w
R	<i>i</i> -Pr	<i>c</i> -Hex	MesCH ₂	<i>t</i> -Bu	<i>c</i> -Hex	MesCH ₂
δ P1	-130.68	-133.17	-121.5	-120.6	-120.6	-106.5
δ P2	81.00	71.68	31.7	109.2	105.6	41.0
δ P3	113.06	110.28	110.1	100.5	97.8	93.4
$^1J_{P1P2}$	293.3	292.0	287.8	290.0	289.0	271.2
$^2J_{P1P3}$	81.0	81.7	77.2	81.5	81.0	76.6
$^2J_{P2P3}$	36.3	37.1	40.0	44.2	43.0	48.6
J_{P2H}	m	b	7.6 (t)	m	b	≈ 7.0 (t)
δ Se4				—	—	668.9
δ Se5				—	—	342.7
$^1J_{Se4P1}$				348.7	—	347.1
$^1J_{Se4P3}$				219.3	—	211.2
$^1J_{Se5P2}$				576.5	—	566.9
$^1J_{Se5P3}$				265.3	—	260.5

b = Linienverbreiterung; m = Multipllett.

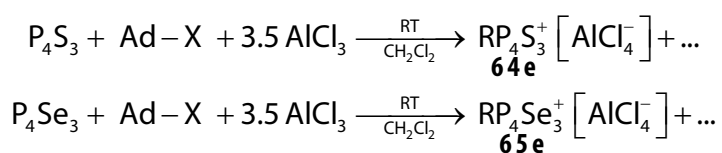
Abbildung 169: ^{31}P -NMR-Spektren von **63n** (ca. 0.2 M in CH_2Cl_2): Signale von a) P2, b) P1 und d) P3 im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR; c) Signal von P2 im ^{31}P -NMR.

7.5.3 Chalkogenalkylierung



7.5.3.1 Entstehung

Die Kationen bilden sich bevorzugt unter sehr Lewis-Sauren Reaktionsbedingungen mit mehr als zwei Äquivalenten Lewis-Säure. Von allen verwendeten organischen Halogeniden bilden sich nur mit Adamantylbromid die Kationen **64e** und **65e**, und auch nur in geringen Anteilen (<10%). Die anderen beobachteten Kationen entstehen offenbar durch Reaktionen mit dem Lösemittel Dichlormethan: **64t** ist das Chlormethylierungsprodukt, **64Cl** und **65Cl** entstehen durch Chlorübertragung. Interessant ist, dass in Dibrommethan als Lösemittel keine zu **64Cl** und **65Cl** analogen Bromderivate zu beobachten sind.



7.5.3.2 NMR-Spektroskopie

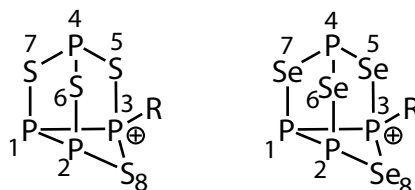
Die Kationen **64** und **65** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein ANMX-Spinsystem, womit nach erster Ordnung vier Signalgruppen zu je acht gleich intensiven Linien entstehen. Durch die Alkylierung wird am entsprechenden Chalkogenatom ein Stereozentrum generiert; das Kation weist nur noch C_1 -Symmetrie auf. Die beiden Enantiomere lassen sich NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden. Der ANM-Teil des Systems zeigt durch die Erhaltung des dreigliedrigen basalen Ringes für die drei P-Atome charakteristische chemische Verschiebungen bei hohem Feld. Im von P2 und P3 gebildeten NM-Teil zeigt sich der Einfluss des formal positiven Chalkogens durch eine Tieffeldverschiebung von etwa 50–60 ppm. Das apikale Phosphoratom P4 erfährt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, die jedoch mit ≈ 40 ppm nicht so stark ist wie für P2/P3. Die Signale der Atome P3 und P4, welche der Alkylierungsposition am nächsten sind, zeigen in ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren eine Linienverbreiterung für $R = \text{Ad}$ und ein Triplett für $R = \text{CH}_2\text{Cl}$. Nachweis für die Chlorierung von **64Cl** und **65Cl** ist das Fehlen einer Aufspaltung oder Linienverbreiterung in den ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren. Diese Spezies treten in Blindversuchen mit Dichlormethan auf, weshalb nur Chlor als Substituent möglich ist.

Tabelle 111: ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungsklassen **64** und **65** in Dichlormethan (J in Hz).

	64t	64Cl	64e	65Cl	65e
R	CH_2Cl	Cl	Ad	Cl	Ad
δP1	-143.7	-146.6	-145.5	-107.2	-105.6
δP2	-67.2	-57.2	-56.1	-57.1	-55.7
δP3	-52.2	-38.3	-37.6	-50.2	-49.4
δP4	101.0	114.1	115.1	82.1	83.2
J_{P1P2}	125.0	118.5	119.5	124.5	125.6
J_{P1P3}	152.0	144.5	144.1	143.5	143.1
J_{P1P4}	27.0	25.0	25.4	33.0	33.6
J_{P2P3}	150.0	148.5	149.3	149.5	149.4
J_{P2P4}	91.0	91.5	91.3	98.0	97.1
J_{P3P4}	80.0	72.5	78.0	78.0	77.5
J_{P3H}	b	—	b	—	b
J_{P4H}	≈ 3.0 (t)	—	b	—	b

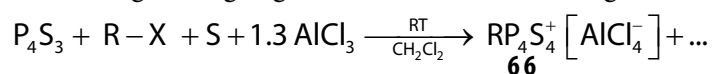
b = Linienverbreiterung

7.6 Kationische Käfigverbindungen RP_4Ch_4^+

**66****67**

7.6.1 Entstehung

Diese dem $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ analogen Kationen sind die dominierende kationische Spezies in dem System RP/P/Ch . Die Schwefelderivate **66** bilden sich nur bei Reaktionen unter Zugabe von zusätzlichem elementarem Schwefel. Bei Zugabe von einem oder zwei Äquivalenten Schwefel lassen sie sich mit zum Teil hoher Selektivität (bis hin zu $> 80\%$ in Lösung für **66e**) erzeugen. Die Selenderivate **67** sind hingegen auch bei Umsetzungen ohne zusätzliches elementares Selen stark unter den Produkten vertreten. Diese Kationen stellen sowohl für Schwefel als auch für Selen ein thermodynamisches Minimum dar. Eine Lewis-Säuremenge von einem bis zwei Äquivalenten (1.3) erwies sich als ideal für die Bildung. Für den Substituenten R werden weite Grenzen toleriert. Der Einfluss von R auf die Produktkonzentration in Lösung und die Nebenprodukte ist groß. Die tertiären Alkylsubstituenten Adamantyl und *tert*-Butyl zeigen die selektivsten Reaktionen. Die Verbindung **66e** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung und konnte einer Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an Einkristallen unterzogen werden.

**66**

Für die Substituenten R siehe Tabelle 112 und 113.

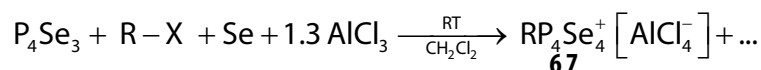
**67**

Tabelle 112: ^{31}P -NMR-Daten der Kationen **66** (ν in Hz):

RP_4S_4	66n	66m	66e	66s	66q	66j	66*	66g	66v	66t	66w	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$	$\text{P}_4\text{S}_4\text{X}^{230}$
R	<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	Ad	Ph_2CH	<i>c</i> -Hex	Mes	C_6Me_5	C_6F_5	Bnz	CH_2Cl	CH_2Mes	S	Br
δP1	83.6	82.5	80.2	92.09	85.19	97.2	95.9	96.5	89.6	119.5	105.6	91.7	130.1
δP2	165.9	166.1	167.9	160.05	168.09	162.0	162.2	163.8	159.2	157.3	163.9	124.9	173.6
δP3	177.7	169.2	169.1	157.67	163.29	152.4	153.3	148.8	151.3	153.1	137.4	127.0	120.0
δP4	246.8	240.8	243.8	243.12	239.31	241.9	241.7	245.4	239.4	239.6	237.2	233.8	266.3
$^1J_{\text{P1P2}}$	182.3	178.0	186.0	181.6	177.7	179.9	179.2	168.1	172.6	174.5	183.3	184.7	157.1
$^1J_{\text{P1P3}}$	298.1	298.6	293.1	308.7	297.2	307.2	306.8	318.7	308.8	338.5	308.7	285.4	370.9
$^2J_{\text{P1P4}}$	58.3	58.1	57.5	58.2	58.0	57.2	57.0	59.0	58.5	59.5	59.6	53.3	58.4
$^2J_{\text{P2P3}}$	84.3	88.5	80.5	89.1	88.1	86.8	85.3	101.2	92.4	131.0	101.5	119.0	164.1
$^2J_{\text{P2P4}}$	33.4	33.5	33.0	32.1	33.4	32.1	32.0	34.7	32.9	27.0	29.0	27.9	29.8
$^2J_{\text{P3P4}}$	20	20.5	19.8	21.9	20.4	21.9	21.8	22.9	21.7	29.0	24.4	19.0	42.3
J_{P3H}	5.2	≈ 3	b	b	b	b	—	—	≈ 5 (t)	≈ 20 (t)	6.6 (t)	—	—

7.6.2 NMR-Spektroskopie

Die Verbindungen zeigen durch die vier chemisch unterschiedlichen Phosphoratome ein Spinsystem vom AFMX-Typ mit vier Signalgruppen zu je acht Linien. Abhängig vom Substituenten R ist auch ein ANMX System mit starkem Dacheffekt des NM-Teils zu beobachten (**66e**: $\Delta\delta^{31}\text{P}_{\text{P2P3}} = 162.0$ Hz). Das apikale Phosphoratom P4 zeigt eine Tieffeldsignallage bei ca. 240 ppm mit geringer Abhängigkeit von Substituenten. Auch die Signallagen von P2 bei ca. 165 ppm und von P1 bei ca. 85 ppm zeigen eine geringe Abhängigkeit von R. Die chemische Verschiebung des basalen, alkylierten Phosphoratoms P3 zeigt eine starke Abhängigkeit vom Substituenten. Arylsubstituenten bewirken eine Signalverschiebung zu hohem Feld.

Die Kopplungskonstanten bewegen sich im Rahmen der für $^1J_{\text{PP}}$ und $^2J_{\text{PP}}$ üblichen Werte. Die um ca. 100 Hz größere Kopplungskonstante $^1J_{\text{P1P3}}$ im Gegensatz zu $^1J_{\text{P1P2}}$ lässt sich mit der Oxidation und Quarternisierung von P3 erklären. Wie auch bei den basal alkylierten Kationen **62/63** zu beobachten ist die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung zwischen dem alkylierten basalen Phosphoratom und der apikalen Position mit ≈ 20 Hz relativ klein.

Bei den selenhaltigen Kationen **67** ist auch jedes Selenatom chemisch verschieden. Das entstehende Satellitenmuster ist dementsprechend komplex, jedoch erster Ordnung. Jedes Selenatom hat zwei chemisch verschiedene Phosphoratome als Bindungspartner und das ^{77}Se -NMR-Signal spaltet dementsprechend in ein Dublett von Dubletts auf. Das Signal des Selenatoms Se6 zeigt die Form eines »Tripletts« bedingt durch zwei nahezu identische Kopplungen. Die NMR-Spektren von **67e** sind in Abbildung 170 exemplarisch für die Se-Kationen wiedergegeben.

Tabelle 113: NMR-Daten der Kationen **67** in Dichlormethan (*J* in Hz)

	67e	67j	67m	67n	67q	67r	67w	67*
R	Ad	Mes	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	<i>c</i> -Hex	Me ₂ CCl	CH ₂ Mes	C ₆ Me ₅
δ P1	76.8	94.9	81.4	81.0	82.9	85.0	105.4	93.1
δ P2	199.8	192.8	192.0	198.3	196.7	190.6	185.8	192.2
δ P3	163.0	139.7	157.9	170.1	168.1	158.3	119.8	141.1
δ P4	246.3	246.7	243.8	250.3	247.1	253.3	238.5	245.1
¹ J _{P1P2}	193.6	193.6	192.1	194.5	193.5	190.5	191.7	192.0
¹ J _{P1P3}	311.6	320.8	310.0	312.5	314.0	322.5	332.2	319.9
² J _{P1P4}	61.4	59.3	59.8	61.6	60.5	62.0	64.0	59.5
² J _{P2P3}	84.4	91.4	92.3	88.3	90.0	98.0	110.0	88.7
² J _{P2P4}	22.6	24.3	23.4	23.3	24.5	25.5	24.0	24.2
² J _{P3P4}	27.0	26.8	27.0	27.0	27.5	29.0	26.0	26.0
J _{P3H}	b	b	m	≈ 1.3	b	b	6.2 (t)	—
δ Se5	352.1		373.3	365.6			373.8	
δ Se6	461.9		452.0	451.9			396.8	
δ Se7	812.6		809.8	811.5			782.4	
δ Se8	206.6		233.7	220.3			375.6	
¹ J _{Se5P3}	534.7		528.9	532.4			518.8	
¹ J _{Se5P4}	240.0		245.0	237.6			236.5	
¹ J _{Se6P2}	300.0		≈ 301	≈ 301			302.4	
¹ J _{Se6P4}	316.2						301.4	
¹ J _{Se7P1}	366.1		356.6	363.3			376.1	
¹ J _{Se7P4}	182.3		182.6	183.1			170.9	
¹ J _{Se8P2}	79.6		76.1	81.9			102.2	
¹ J _{Se8P3}	325.1		328.9	327.9			315.8	
² J _{Se6P1}	—		≈ 19	≈ 19			20.6	
³ J _{Se6P3}	—		≈ 47	≈ 42			60.3	

b = Linienverbreiterung; m = Multipllett.

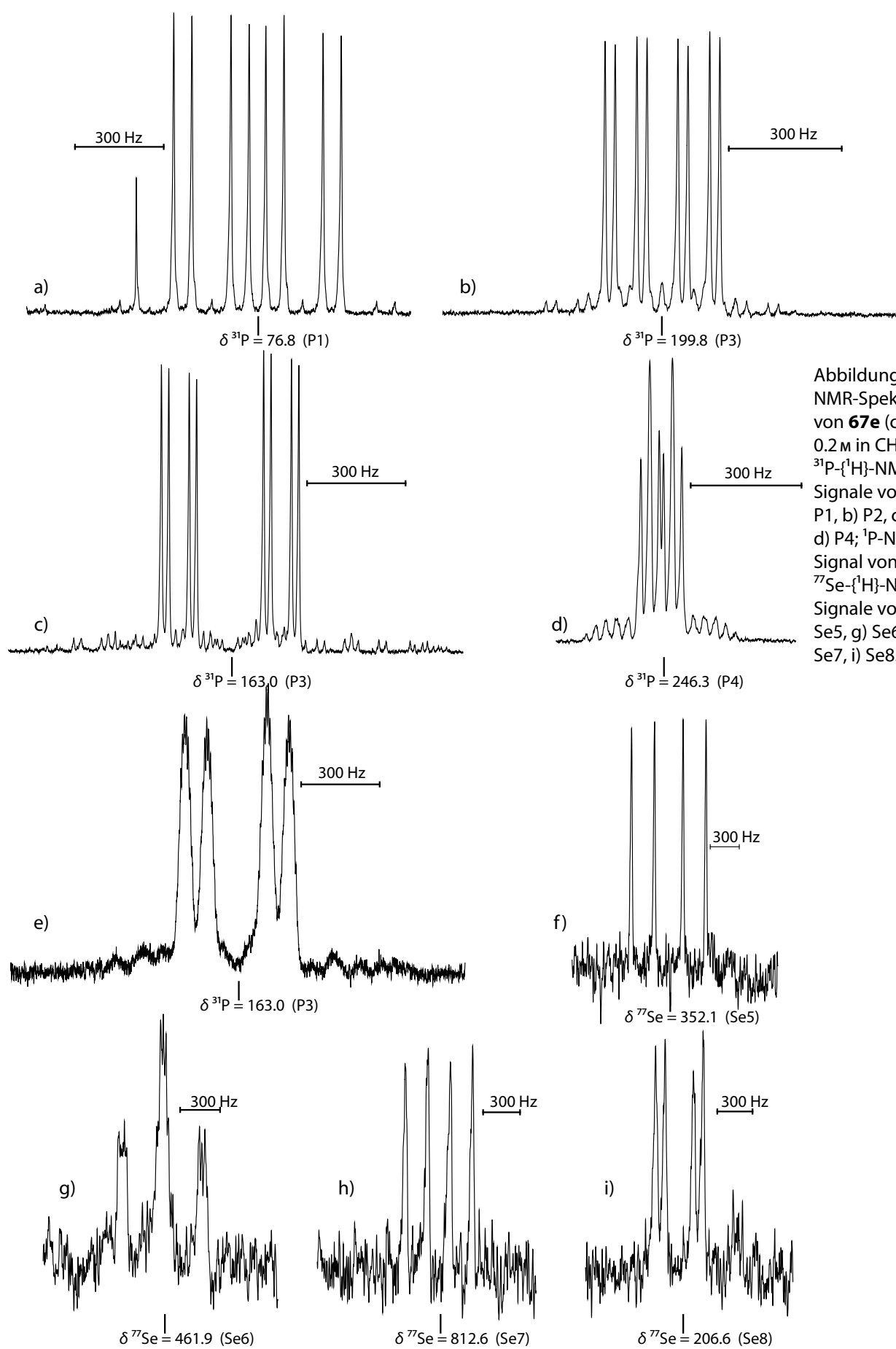


Abbildung 170:
NMR-Spektren
von **67e** (ca.
0.2 M in CH_2Cl_2);
 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-
Signale von a)
P1, b) P2, c) P3,
d) P4; ^{31}P -NMR-
Signal von e) P3;
 ^{77}Se - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-
Signale von f)
Se5, g) Se6, h)
Se7, i) Se8.

7.6.3 Molekül- und Kristallstruktur von **66e**

Unter den zahlreichen NMR-spektroskopisch beobachteten Vertretern der Kationen **66** konnte **66e** auch einkristallin als das Tetrachloroaluminatsalz erhalten werden. Offenbar besitzt der Adamantylsubstituent die richtige Größe für den Aufbau eines günstigen Kristallgitters. Die Verbindung kristallisiert in Form leicht gelblicher, relativ luftstabiler Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es findet sich in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 171) neben einer Kation-Anion Kombination auch ein Molekül Dichlormethan. Der interessante Teil ist das Kation, welches das erste Beispiel eines Kations dieser Art ist. Zum Vergleich der Bindungslängen und -winkel wird die bekannte Struktur²⁵¹ von α - P_4S_5 herangezogen, in welcher der Aufbau des P,S-Käfigs identisch ist. In Tabelle 114 sind ausgewählte Bindungsparameter beider Verbindungen einander gegenübergestellt. Hierbei zeigt sich, dass der apikale Teil des Gerüsts nur minimale Veränderungen erfährt. In der Basis sind die Veränderungen durch die geänderte Situation am Phosphoratom P4 stärker. Die zusätzlich in das Gerüst eingeführte positive Ladung bewirkt eine Verkürzung der Bindungen zwischen P1–S1, P4–S1 und P4–S4. Als Ausgleich erfahren die Bindungen P2–S2 und P1–P3 eine Verlängerung. Die Phosphor–Kohlenstoff-Bindungslänge ist mit 1.822(7) Å nicht ungewöhnlich (Tab. 145). Die Winkel im Käfig weichen zwischen beiden Verbindungen nur geringfügig ab ($\pm 5^\circ$). Das Tetrachloroaluminatanion ist leicht verzerrt tetraedrisch gebaut.

Die Packung der Ionen im Kristall ist recht einfach gestaltet. Entlang der *a*- und *b*-Achse findet sich eine einfache alternierende Anordnung von Kationen und Anionen, was in Abbildung 172 in der Projektion entlang der *c*-Achse erkennbar ist. In dieser Projektionsrichtung stapeln sich die Ionen direkt über Ihresgleichen mit einem Abstand von $c/2 = 7.213$ Å. Die kürzeste Kation-Anion-Distanz ist P1–Cl3 mit 3.476 Å. Die für eine Ionenverbindung einfache und auch nicht sehr plutzerfüllende Anordnung im Kristallgitter von **66e** gibt einen Hinweis auf die Schwierigkeiten, die dieser Kationentyp offenbar mit der Kristallbildung hat. Bei etwas verändertem Substituenten wird die Anordnung offenbar so ungünstig, dass keine geordnete Kristallstruktur aufgebaut wird, sondern ein Ausölen beobachtet wird.

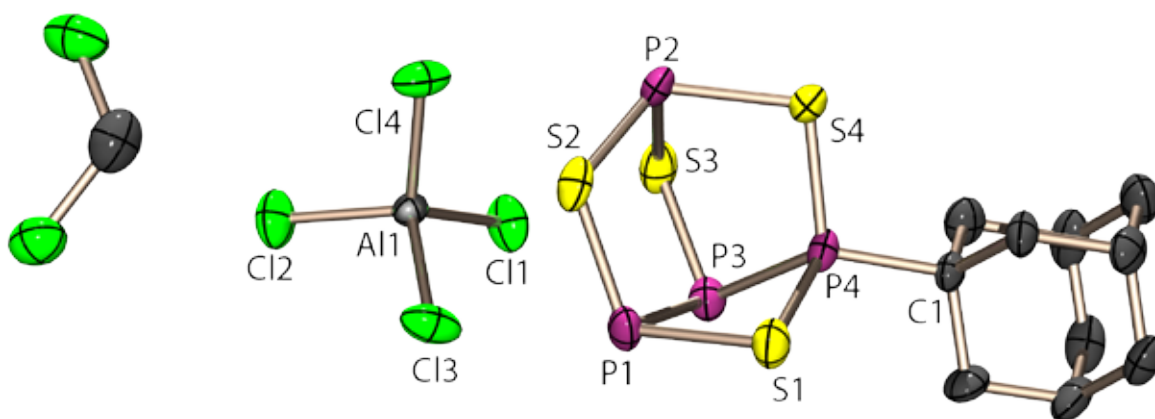
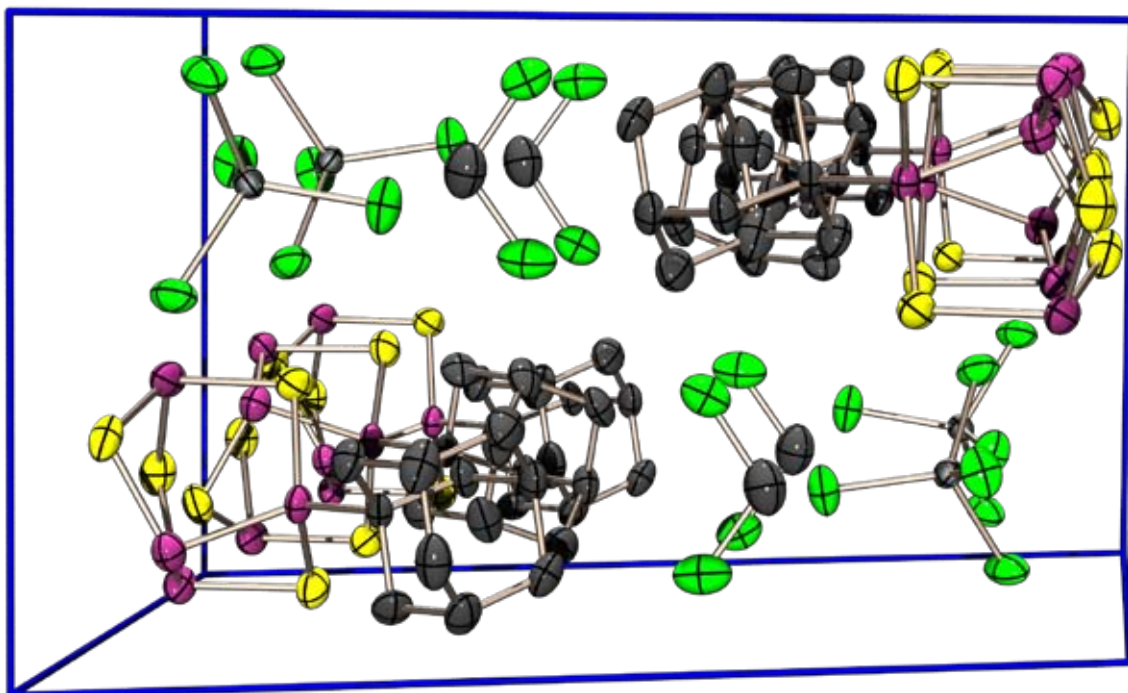


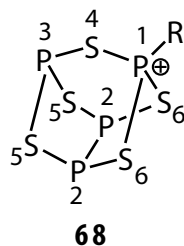
Abbildung 171: Molekülstruktur von **66e**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 114: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände und –winkel von **66e** und α -P₄S₅ im Kristall.

Bindung	Bindungsabstände [Å]			Winkel	Bindungswinkel [°]		
	66e	α -P ₄ S ₅	Δ		66e	α -P ₄ S ₅	Δ
S1–P1	2.126(3)	2.188	–0.062	P1–S1–P4	87.30(11)	88.35	–1.05
S1–P4	2.072(3)	2.105	–0.033	P1–S2–P2	107.30(12)	107.94	–0.64
S2–P1	2.107(3)	2.097	0.010	P2–S3–P3	101.44(12)	99.05	2.39
S2–P2	2.114(3)	2.078	0.036	P2–S4–P4	99.22(12)	102.19	–2.97
S3–P3	2.063(3)	2.074	–0.011	S1–P1–S2	104.89(12)	107.79	–2.90
S3–P2	2.128(3)	2.135	–0.007	S1–P1–P3	86.82(11)	86.43	0.39
S4–P2	2.142(3)	2.142	0.000	S2–P1–P3	101.52(11)	100.68	0.84
S4–P4	2.044(3)	2.093	–0.049	S2–P2–S3	99.55(12)	100.27	–0.72
P1–P3	2.275(3)	2.208	0.067	S2–P2–S4	105.32(12)	105.00	0.32
P3–P4	2.215(3)	2.212	0.003	S3–P2–S4	100.18(13)	99.05	1.13
P4–C1	1.822(7)	—	—	S3–P3–P1	103.51(12)	106.24	–2.73
Al1–Cl1	2.129(3)	—	—	S3–P3–P4	98.59(12)	100.86	–2.27
Al1–Cl2	2.134(3)	—	—	P1–P3–P4	81.86(10)	85.21	–3.35
Al1–Cl3	2.147(3)	—	—	S1–P4–S4	113.52(12)	110.93	2.59
Al1–Cl4	2.126(3)	—	—	S1–P4–P3	91.34(11)	88.37	2.97
				S4–P4–P3	110.53(12)	105.93	4.60
				S1–P4–C1	113.8(2)	—	—
				S4–P4–C1	107.6(2)	—	—
				P3–P4–C1	119.6(2)	—	—
				Cl–Al–Cl	107.93–113.55	—	—

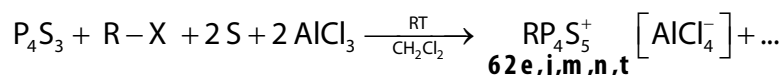
Abbildung 172: Kristallstruktur von **66e**: Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse (*a*→).

7.7 Käfigverbindungen $RP_4S_5^+$



7.7.1 Entstehung

Diese Kationen entsprechen formal dem β - P_4S_6 . Hier zeigt sich die Möglichkeit des P/S-Systems auch schwefelreichere Kationen zu bilden. Die Kationen **68** entstehen in geringen Mengen bei unterschiedlichen Stöchiometrien in Anwesenheit von je ca. zwei Äquivalenten an Schwefel und Lewis-Säure.



7.7.2 NMR-Spektroskopie

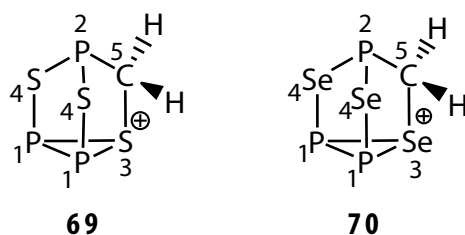
Die Kationen mit der Punktgruppe C_s besitzen eine Spiegelebene, welche durch die Atome P1, S4, P3 und das P-gebundene Kohlenstoffatom des Substituenten definiert wird. Die Verbindungen zeigen daher im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein A_2MX Spinsystem erster Ordnung mit drei Signalgruppen. Das Dublett aus Triplets des alkylierten Phosphoratoms P1 zeigt hierbei eine Tieffeldverschiebung zwischen 30–50 ppm gegenüber der entsprechenden Position im β - P_4S_6 und eine dem Substituenten entsprechenden Aufspaltung der Linien in 1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen der Signale von P2 und P3 ändern sich im Vergleich zum Phosphorsulfid kaum. Die Kopplungskonstanten sind recht wenig vom Substituenten abhängig und bewegen sich alle im für $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten üblichen Bereich²¹².

Tabelle 115: NMR-Daten der Kationen **68** in Dichlormethan (J in Hz).

	68e	68j	68m	68n	68t	β - P_4S_6
R	Ad	Mes	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	CH ₂ Cl	S
δ P1	102.9	87.4	101.3	109.7	91.5	55.7
δ P2	181.5	181.5	180.8	183.1	184.3	178.2
δ P3	206.2	209.1	203.7	205.4	226.4	198.9
$^2J_{P1P2}$	16.2	17.1	17.5	16.5	22.0	11.1
$^2J_{P1P3}$	83.0	84.8	83.5	85.0	110.5	133.3
$^2J_{P2P3}$	56.0	56.6	57.0	57.0	56.5	46.3
J_{P1H}	b	b	m	b	21.4 (t)	—

b = Linienverbreiterung; m = Multipllett.

7.8 Erste P,Ch,C-Kationen mit Nortricyclenstruktur



7.8.1 Entstehung

Diese beiden ungewöhnlichen Kationen finden sich ab ≥ 2 Äquivalenten Lewis-Säure in jeder Umsetzung. Sie entstehen durch Reaktion mit dem Lösemittel Dichlormethan (oder Dibrommethan). Die Insertion der CH_2 -Einheit ist bemerkenswert und zeigt deutlich die veränderten Reaktionsmöglichkeiten eines Dihalogenides im Gegensatz zu Monohalogeniden. In Gegenwart von elementarem Chalkogen ist die Bildung der Verbindung gehemmt, da das Chalkogen um den Einbau in das Nortricyclengerüst konkurrieren kann. Bei Verwendung von Galliumtrichlorid sind die Ausbeuten deutlich höher als mit AlCl_3 , auch P_4Se_3 bildet mehr **70** als P_4S_3 **69**.

7.8.2 NMR-Spektroskopie

Das protonenentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum der C_s -symmetrischen Kationen zeigt ein A_2M Spinsystem erster Ordnung mit einem Dublett für die beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome P1 und ein Triplet für das Atom P2. Die $^2J_{\text{PP}}$ Kopplungskonstante beträgt 65.1 Hz für **69** bzw. 67.9 Hz für **70**. Die protonengekoppelten Spektren zeigen eine Aufspaltung des Signals von P2 in ein Triplet, was sich nur durch ein benachbartes CH_2 -Fragment erklären lässt. Bei der Selenverbindung **70** bietet das Muster der ^{77}Se -Satelliten zahlreiche Zusatzinformationen. Die Simulationen aller möglichen ^{77}Se -haltigen Isotopomeren ist in Abbildung 173 zu sehen.

Aus dem Satellitenmuster für das Isotopomere mit ^{77}Se in der 4-Position ist es möglich die »versteckte« Kopplungskonstante $^1J_{\text{PP}}$ zu ermitteln. Deren Betrag und Vorzeichen entsprechen einer P–P-Bindung zwischen dreifach koordinierten Phosphoratomen. Es konnte von dem Kation **70** auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden, aus welchem sich sowohl die P–C als auch die Se–C-Kopplungskonstante ermitteln lassen. Bemerkenswert groß ist mit 100 Hz hierbei die Se–C-Kopplung, welche damit am äußeren Rand des typischen Bereiches von 45–100 Hz²⁵² einzuordnen ist. Das Trimethylselenoniumion Me_3Se^+ , als Vergleichssubstanz mit einem ebenfalls dreifach koordiniertem kationischen Selenzentrum weist eine $^1J_{\text{SeC}}$ -Kopplungskonstante von 50.7 Hz²⁵³ auf. Somit ist bei ungefähr vergleichbarer Bindungssituation die Kopplung in **70** fast doppelt so groß. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **70** und die berechneten Satellitenmuster sind in Abbildung 173 dargestellt, das ^{77}Se -NMR-Spektrum ist in Abbildung 174 zu betrachten. Hier sind auch die ^{77}Se - und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von Se_3 gegenübergestellt, wobei die Multipletaufspaltung durch die $^2J_{\text{SeH}}$ -Kopplung zu sehen ist.

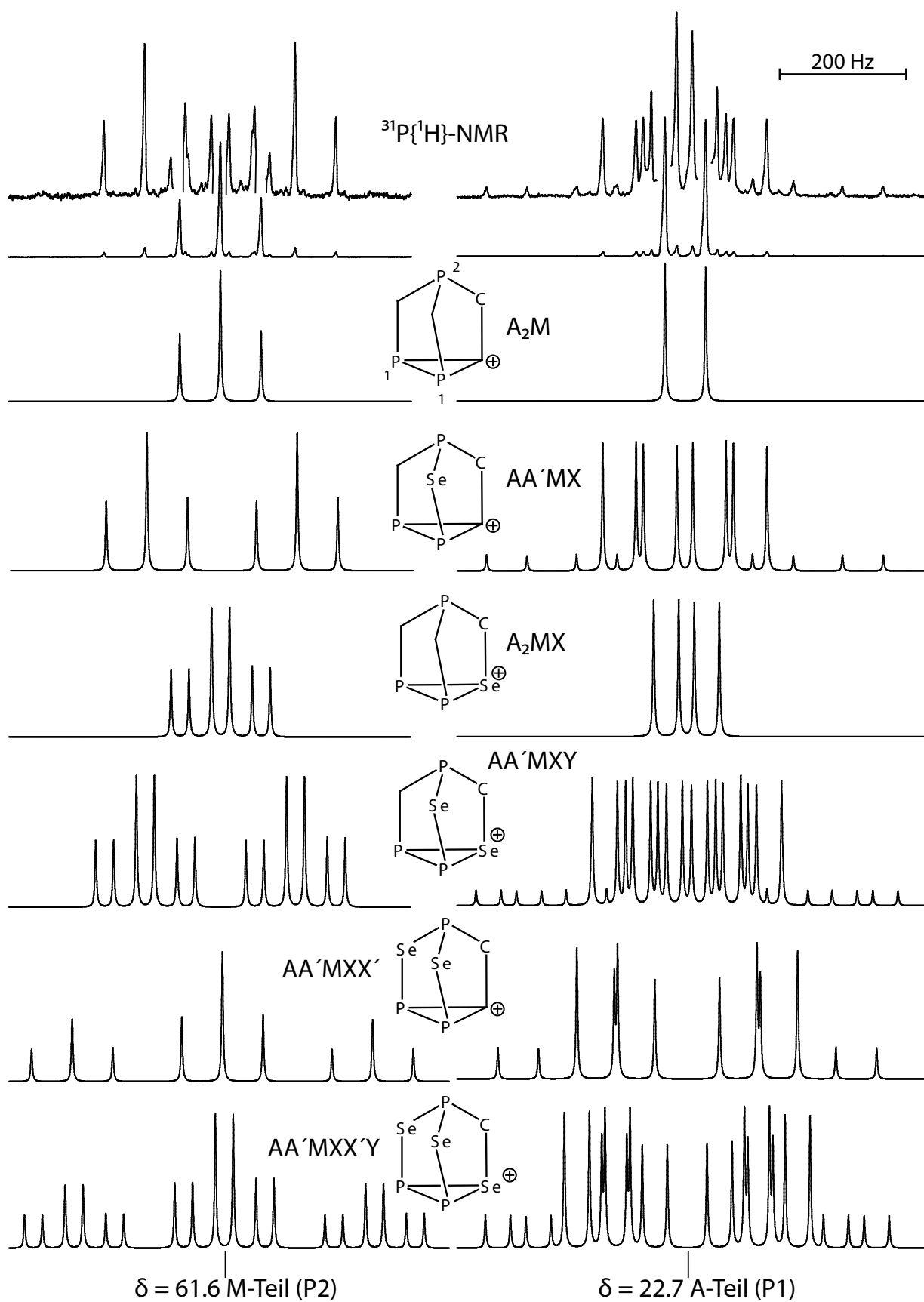


Abbildung 173: Experimentelles (ca. 0.3 m in CH_2Cl_2) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **70** sowie berechnete Spektren für die einzelnen Isotomere ohne sowie mit ^{77}Se .

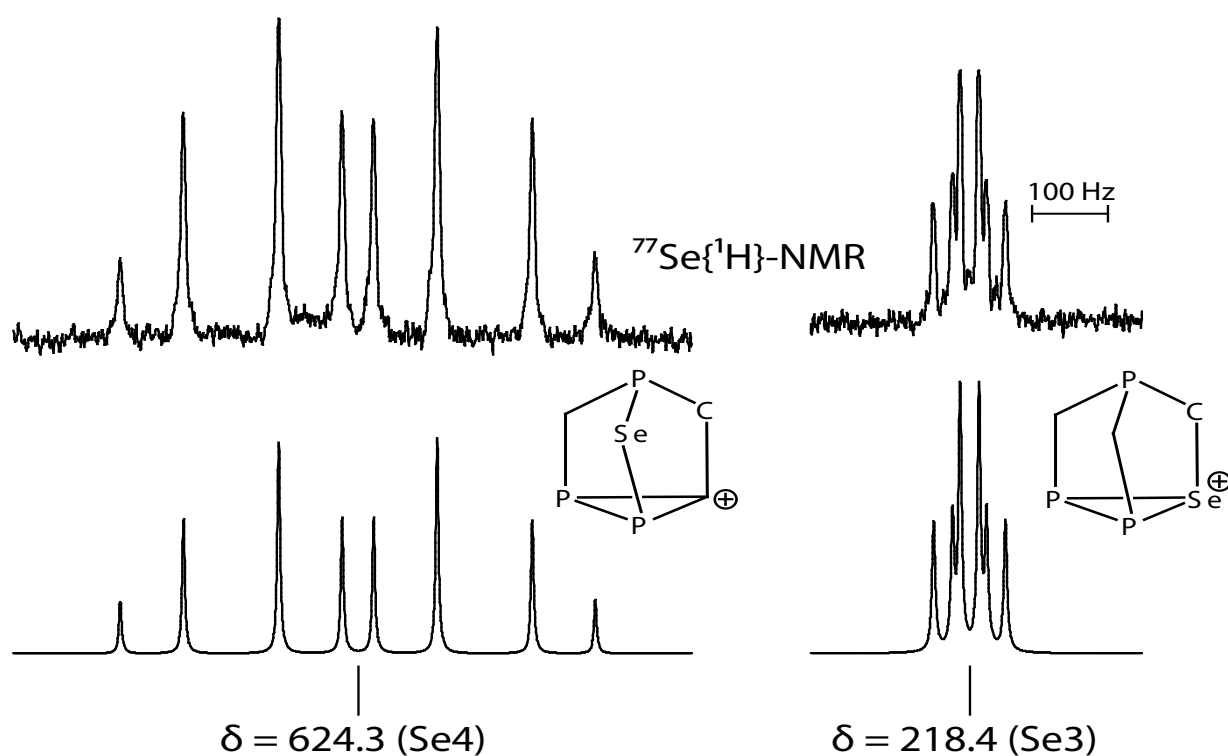


Abbildung 174: Experimentelles (ca. 0.3 m in CH_2Cl_2) und berechnetes $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **70** (oben), Vergleich des Signals von Se3 mit und ohne Protonenkopplung (unten).

Tabelle 116: NMR-Daten der Kationen **69** und **70** in Dichlormethan (J in Hz).

$^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$	69	70	^{77}Se	70
δ P1	11.9	22.7	δ Se3	218.4
δ P2	66.7	61.6	δ Se4	624.3
$^1J_{\text{P2H}}$	10.6 (t)	11.3 (t)	$^1J_{\text{Se4P1}}$	-308.1
$^1J_{\text{P1P1}}$	—	-194.3	$^1J_{\text{Se4P2}}$	-250.9
$^2J_{\text{P1P2}}$	65.1	67.9	$^2J_{\text{Se3P1}}$	-41.8
δ C5	—	70.0	$^2J_{\text{Se3P2}}$	29.9
$^1J_{\text{PC}}$	—	58.0	$^3J_{\text{Se4P1}}$	7.3
$^1J_{\text{SeC}}$	—	99.9	$^3J_{\text{Se4Se4}}$	0

7.8.3 Molekül- und Kristallstruktur von **70**

In der Literatur sind bislang keine ähnlichen oder analogen Verbindungen bekannt; P_4Se_3 ist kristallographisch²⁵⁴ (mehrfach²⁵⁵) untersucht worden. Es gelang erstmals das Tetrabromogallat-salz des Kations **70** als blassgelbe und sehr empfindliche Kristalle direkt aus der Reaktionslösung zu erhalten. Die Kristalle weisen die orthorhombische chirale Raumgruppe $Pna2_1$ auf. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Kationen und zwei Tetrabromogallat-Anionen; in der Elementarzelle befinden sich dadurch 8 Formeleinheiten. In der Darstellung der asymmetrischen Einheit in Abbildung 175 ist zu erkennen dass eines der beiden Kationen von einem starken Fehlordnungseffekt betroffen ist. Es gibt im Kristall zwei nahezu äquivalente Anordnungen. Zum einen die Kombination C2, Se2, P6 und Se10 –die »rechte« Variante in der Abbildung – und zum anderen die Kombination C3, Se2a, P6a und Se9, die »linke« Variante in der Abbildung. Die beiden stehen in einem Verhältnis von rechts/links = 55.6/44.4. Dies ist auch die Ursache für die Chiralität in der asymmetrischen Einheit und somit auch die Ursache für eine nicht zentrosymmetrische Raumgruppe. Das fehlgeordnete Kation bricht die Symmetrie und lässt sich nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen, da die fehlgeordneten Positionen nicht äquivalent in ihren Besetzungszahlen sind (Abbildung 176). Die Bindungsabstände sind im nicht fehlgeordneten Kation besser zu erkennen und zu diskutieren; alle relevanten Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 117. Als Vergleich können die Abstände im P_4Se_3 ²⁵⁵ dienen. Die P–Se-Bindungslängen am apikalen Phosphoratom P1 sind geringfügig gegenüber denen im P_4Se_3 (2.239 Å) verkürzt, die P–C-Bindungslänge bewegt sich mit 1.881(17) Å im Standardbereich. Auch die P–Se Bindungen zur Basis weichen nur geringfügig von den 2.226 Å im P_4Se_3 ab; die basale P–P-Bindungslänge korreliert ebenfalls gut (P_4Se_3 : 2.218 Å). Die einzige gravierende Abweichung ist die Bindung zwischen dem Selenatom Se4 und dem Kohlenstoffatom C1, welche mit 2.126(16) Å extrem lang ist. Selbst die in Abschnitt 4.2.4 vorgestellte Tritylverbindung weist mit 2.055(3) Å eine kürzere Bindungslänge auf. Der Durchschnitt für eine Se–C-Bindungslänge beträgt lediglich 1.970 Å, wie aus Tabelle 145 ersichtlich wird. Die Bindungswinkel zeigen nur um das Selenatom Se4 Abweichungen von denen im P_4Se_3 , so ist die Basis des Gerüsts mit einem kleinen P2–Se4–P3 Winkel von 57.09(15)° leicht verzerrt. Alle anderen Winkel sind denen im P_4Se_3 recht ähnlich, was die Rigidität des Nortricyclengerüsts bestätigt. Dies könnte auch die Ursache für die lange Se4–C1-Bindung sein, welche in das vorgegebene starre Käfiggerüst eingefügt werden muss.

Die Anordnung von Kationen und Anionen im Kristallgitter des Salzes ist eine einfache Stapelung alternierender Stränge. Diese bestehen aus Ionen gleichen Typs und sind entlang der kristallographischen *a*-Achse ausgerichtet. In *b*- und *c*-Richtung erfolgt eine einfache Kation-Anion-Abfolge, wobei die Ionen etwas zueinander versetzt angeordnet sind. Der kürzeste Se–Br-Kontakt besteht zwischen Se10 und Br7 mit 3.459 Å und der kürzeste P–Br-Kontakt zwischen P2 und einer symmetrieäquivalenten Position von Br7 mit 3.447 Å. Eine signifikante Wechselwirkung ist daraus nicht ersichtlich.

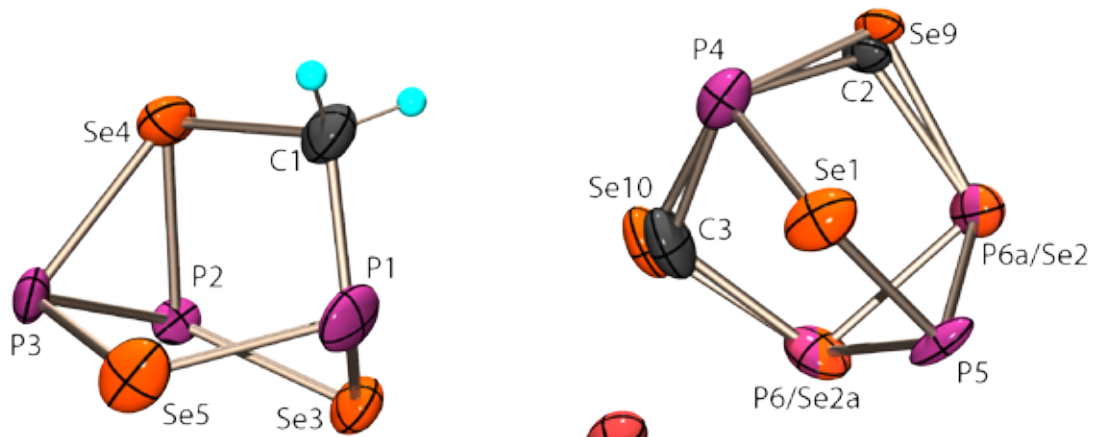


Abbildung 175: Kristallstruktur von **70**: Asymmetrische Einheit, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

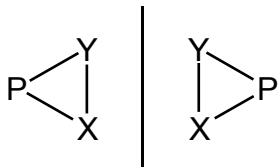


Abbildung 176: Die Chiralität von **70** im Kristall; X = 56/44, Y = 44/56.

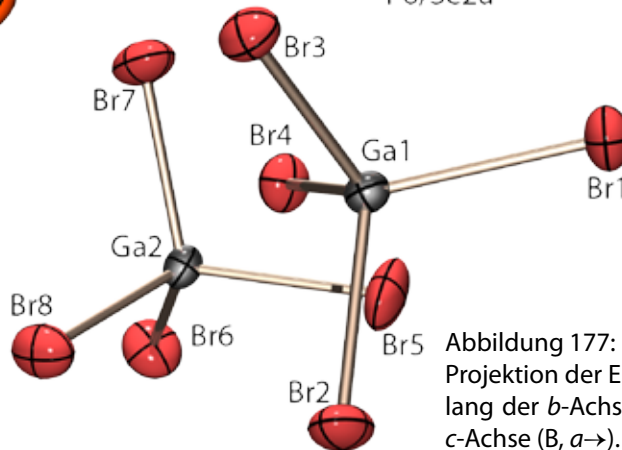
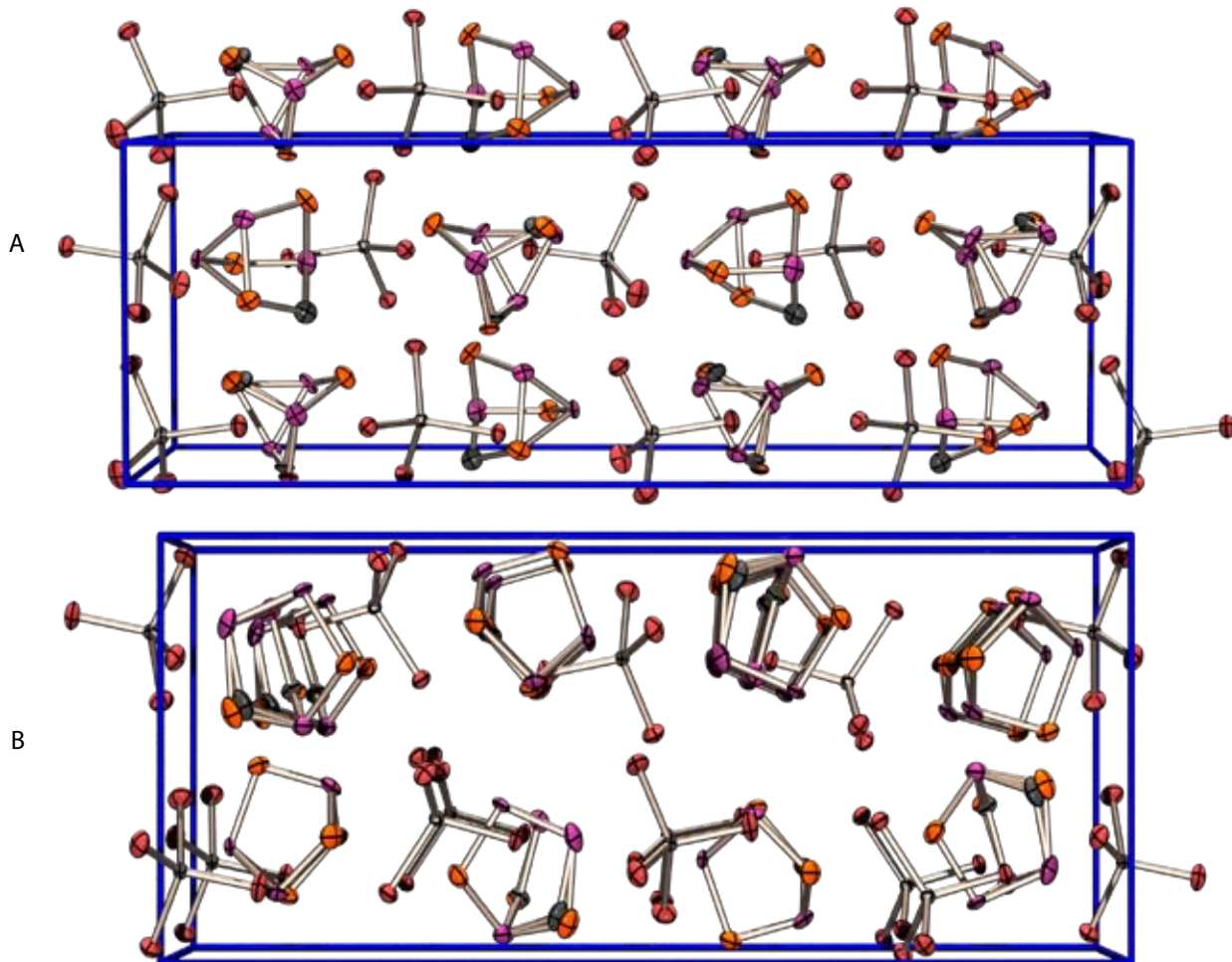


Abbildung 177: Kristallstruktur **70**: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (A, *a*→) und der *c*-Achse (B, *a*→).



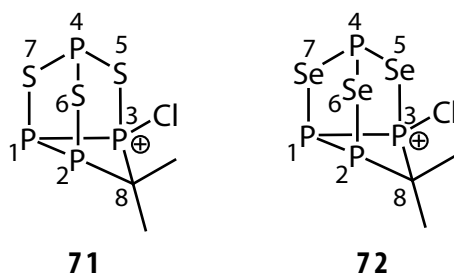
A

B

Tabelle 117: Ausgewählte Strukturparameter von **70** [GaCl₄].

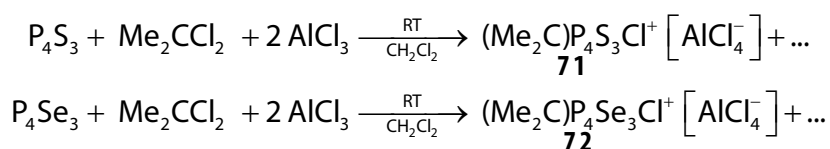
Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Se1-P5	2.208(4)	P4-Se1-P5	98.06(17)	Se1-P5-P6a	104.36(19)
Se1-P4	2.233(5)	P5-Se2-P6	60.34(13)	Se2-P5-P6	60.26(14)
Se2-P6	2.284(3)	P5-Se2-C2	101.0(19)	Se1-P5-P6	103.82(19)
Se2-C2	2.06(8)	P6-Se2-C2	96.5(18)	Se2A-P5-P6a	60.26(14)
Se2-P5	2.264(5)	P6A-Se2a-C3	100(3)	Se2-P6-P5	59.40(15)
Se2A-C3	2.04(11)	P5-Se2a-P6a	59.40(15)	Se10-P6-P5	106.8(2)
Se2A-P5	2.286(5)	P5-Se2a-C3	98(2)	Se2-P6-Se10	103.9(2)
Se2A-P6A	2.284(3)	P4-Se10-P6	98.6(3)	Se2a-P6a-P5	60.34(13)
Se9-P4	2.103(7)	P1-Se3-P2	98.14(15)	Se5-P1-C1	102.0(5)
Se10-P6	2.180(8)	P2-Se4-P3	57.09(15)	Se3-P1-Se5	101.89(19)
Se10-P4	2.176(8)	P2-Se4-C1	101.4(5)	Se3-P1-C1	101.2(5)
Se3-P1	2.213(5)	P3-Se4-C1	101.9(5)	Se3-P2-P3	106.88(19)
Se3-P2	2.221(4)	P1-Se5-P3	97.88(16)	Se3-P2-Se4	101.19(15)
Se4-C1	2.126(16)	Se1-P4-Se9	103.7(3)	Se4-P2-P3	61.34(14)
Se4-P2	2.309(4)	Se1-P4-C2	102(2)	Se4-P3-Se5	101.46(18)
Se4-P3	2.304(4)	Se10-P4-C2	96(2)	Se5-P3-P2	105.4(2)
Se5-P3	2.241(5)	Se1-P4-C3	96(3)	Se4-P3-P2	61.57(15)
Se5-P1	2.225(5)	Se1-P4-Se10	102.7(3)	Se2-C2-P4	112(3)
P4-C3	1.95(10)	Se1-P5-Se2a	103.82(19)	Se2a-C3-P4	112(5)
P4-C2	1.91(7)	Se1-P5-Se2	104.36(19)	Se4-C1-P1	107.8(8)
P5-P6A	2.264(5)			Br-Ga-Br	106.99(8)–
P5-P6	2.286(5)				114.90(9)
P1-C1	1.881(17)				
P2-P3	2.204(5)				
Br-Ga	2.292(2)–2.327(2)				

7.9 Die Kationen $P_4S_3CMe_2Cl^+$ und $P_4Se_3CMe_2Cl^+$



7.9.1 Entstehung

Diese Kationen entstehen ausschließlich bei Umsetzungen mit dem geminalen Dihalogenid 2,2-Dichlorpropan. Ein R_2C -Fragment ist isolobal zu einem Chalkogenatom, womit sowohl eine Insertion in das Gerüst der Phosphorchalkogenide als auch eine exocyclische Bindung prinzipiell möglich sind. Bei den Reaktionen von 2,2-Dichlorpropan lassen sich die Kationen **66** und **67** nicht beobachten, **71** und **72** sind in diesem Fall die Hauptprodukte (bis zu 98 % Anteil).



7.9.2 NMR-Spektroskopie

Die Struktur der Kationen **71** und **72** ergibt sich zweifelsfrei aus den ^{31}P - und für **72** zusätzlich aus den ^{77}Se -NMR-Daten (Tabelle 118). Für die beiden Kationen beobachtet man im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum das Aufspaltungsmuster eines ADMX-Spinsystem 1. Ordnung. Die großen Kopplungskonstanten zwischen P1 und P2 sowie zwischen P1 und P3 belegen das Vorliegen einer P_3 -Einheit mit zwei P–P-Bindungen. Das Phosphor-Chalkogen-Gerüst ergibt sich zweifelsfrei aus den ^{77}Se -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum von **72**; das Vorliegen der P–Se-Bindungen wird durch die großen P,Se-Kopplungskonstanten belegt. Die Tetrakoordination von P3 wird durch die betragsmäßig große P,P-Kopplungskonstante von 381.0 Hz bzw. 376.5 Hz zu P1 nahegelegt.

Für das Vorliegen einer Me_2C -Brücke zwischen P2 und P3 spricht die starke Aufspaltung der NMR-Signale dieser beiden Phosphoratome im 1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum durch Kopplung mit den 6 Methylprotonen (Abbildung 178).

Tabelle 118: NMR-Daten der Kationen **71** und **72** in Dichlormethan (J in Hz).

^{31}P	71	72	^{77}Se	72
$\delta P1$	86.2	83.6	$\delta Se5$	648.5
$\delta P2$	119.2	139.1	$\delta Se6$	606.2
$\delta P3$	167.6	175.9	$\delta Se7$	788.1
$\delta P4$	244.9	230.4	$^1J_{Se5P3}$	575.5
J_{P1P2}	163.5	167.5	$^1J_{Se5P4}$	207.5
J_{P1P3}	381.0	376.5	$^1J_{Se6P2}$	312.5
J_{P1P4}	81.5	85.5	$^1J_{Se6P4}$	262.2
J_{P2P3}	56.5	50.5	$^1J_{Se7P1}$	385.5
J_{P2P4}	48.0	43.0	$^1J_{Se7P4}$	183.0
J_{P3P4}	50.0	48.0	$^3J_{Se6P3}$	96.5
J_{P2H}	m	m	$^2J_{Se7P1}$	19.5
J_{P3H}	m	m		

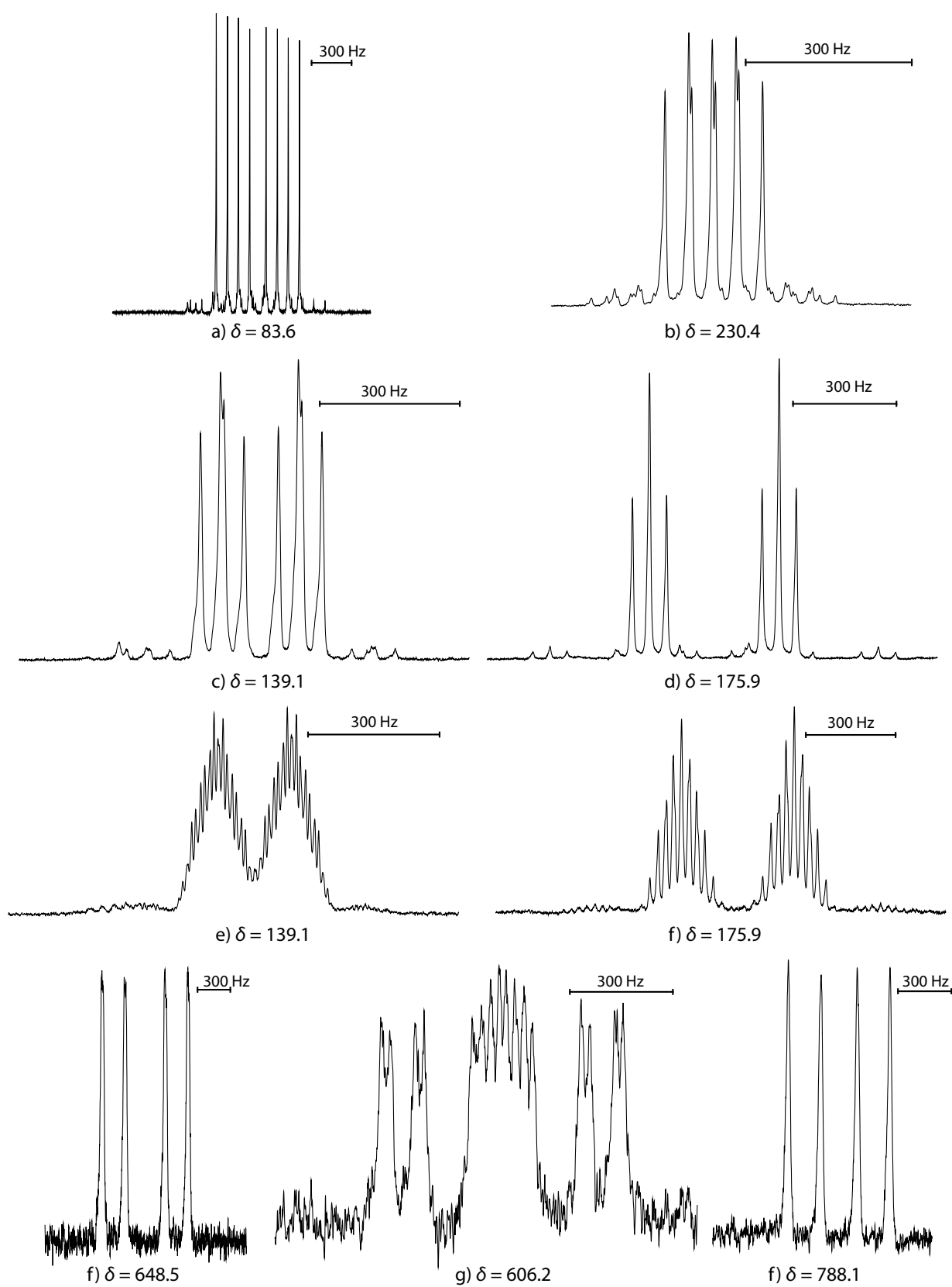
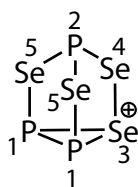


Abbildung 178: NMR-Spektren von **72** (ca. 0.2 M Lösung in CH_2Cl_2); ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von a) P1, b) P4, c) P2, d) P3; ^{31}P -NMR-Signale von e) P2, f) P3; ^{77}Se - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von g) Se5, h) Se6, i) Se7.

7.10 Das erste binäre P/Se-Kation: $P_3Se_4^+$

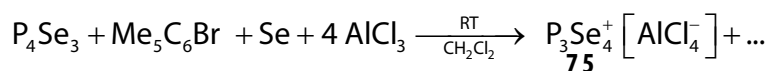


75

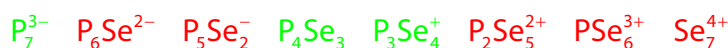
7.10.1 Entstehung

Das binäre P/Se-Kation $P_3Se_4^+$ entsteht überraschend beim Versuch P_4Se_3 mit aromatischen Halogeniden in Gegenwart einer Lewis-Säure ($AlCl_3$, $GaCl_3$) zu arylieren. Je nach verwendetem Arylhalogenid und Stöchiometrie bildet es sich zu unterschiedlichen Anteilen. Es entsteht bevorzugt unter stark Lewis-sauren Bedingungen.

Farblose Kristalle von $[P_3Se_4^+][AlCl_4^-]$ und von $[P_3Se_4^+][AlBr_4^-]$ wurden durch Umsetzung von P_4Se_3 mit Pentamethylbrombenzol und $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 direkt aus der Reaktionslösung erhalten. Die Salze sind unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur stabil, schmelzen bei $171^\circ C$ unter Zersetzung ($[P_3Se_4^+][AlCl_4^-]$) und sind in Dichlormethan unzersetzt löslich.

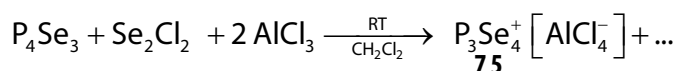


Das Kation **75** ist das erste binäre P/Se-Kation überhaupt. In einem größeren Zusammenhang ist das neue binäre Kation $P_3Se_4^+$ dem neutralen P_4Se_3 sowie dem Polyphosphid P_7^{3-} an die Seite zu stellen. Alle drei weisen die gleiche Anzahl von Valenzelektronen und die Nortricyclenstruktur auf. Mit $P_3Se_4^+$ wird erstmals ein kationischer Vertreter dieser Reihe beschrieben.



Sowohl seine Bildung als auch seine Stabilität sind bemerkenswert. Es ist bislang nicht gelungen auf analogem Wege ausgehend von P_4S_3 das entsprechende binäre P/S-Kation $P_3S_4^+$ in Lösung zu erhalten. Die Reaktion von Pentamethylbrombenzol mit P_4S_3 ergibt das in Abschnitt 7.6.2 beschriebene Kation **66*** zu 50 %.

Im $P_3Se_4^+$ ist das Nortricyclengerüst von P_4Se_3 erhalten geblieben; lediglich ein basales Phosphoratom im P_4Se_3 wurde formal durch ein σ^3 -Selenatom ausgetauscht. Bemerkenswerterweise kann dieser Austausch auch direkt präparativ durchgeführt werden, wenn Se_2Cl_2 als Quelle für dieses Selenatom verwendet wird. So ergibt die Reaktion von P_4Se_3 mit der äquimolaren Menge Se_2Cl_2 und zwei Äquivalenten $AlCl_3$ das Kation $P_3Se_4^+$ als einzige in Dichlormethan lösliche Spezies.



Die Nortricyclenstruktur von $P_3Se_4^+$ wird durch die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren nahegelegt und durch das Ergebnis von Einkristallstrukturuntersuchungen an Tetrachloro- und Tetrabromoaluminatsalzen zweifelsfrei belegt.

7.10.2 NMR-Spektroskopie

Das Kation **75** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum für das Isotopomere ohne ^{77}Se ein A_2M -Spektrum erster Ordnung. Die Signale werden von ^{77}Se -Satelliten begleitet, welche von dem Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern stammen. Das Isotopomere mit ^{77}Se in der 5-Position ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum den A- bzw. M-Teil eines $\text{AA}'\text{MX}$ -Spektrums. Alle 16 Linien des A-Teils und alle 6 Linien des M-Teils können gut beobachtet werden (Abbildung 179). Daraus lässt sich die verdeckte $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwischen den basalen P-Atomen zu -153.3 Hz bestimmen, im Einklang mit einer direkten Bindung zwischen den beiden P-Atomen. Das Linienmuster im ^{31}P -NMR-Spektrum des Isotopomeren mit ^{77}Se in der 4-Position ist vom A_2MX -Typ 1. Ordnung. Die Anwesenheit von ^{77}Se in der 3-Position ist durch das Auftreten von ^{77}Se -Satelliten am Signal von P2 bemerkbar ($^2J_{\text{SeP}} = 31.3$ Hz). Eine Aufspaltung aufgrund einer $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplung zu P1 wird weder im ^{31}P - noch im ^{77}Se -NMR-Spektrum beobachtet. Ein Selenoniumsalz mit einer P-Se-Bindung zu einem dreiwertigen dreifach koordinierten Phosphoratom, die für einen Vergleich interessant wäre, ist meines Wissens nach nicht bekannt. Das Vorliegen von P-Se-Bindungen an der Basis des Nortricyclengerüsts von P_3Se_4^+ ergibt sich eindeutig aus den Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen an den AlCl_4^- und AlBr_4^- -Salzen.

Tabelle 119: NMR-Daten des Kations P_3Se_4^+ **75** in CH_2Cl_2 (J in Hz).

75			
δ P1	40.9	δ Se3	532.8
δ P2	107.0	δ Se4	1032.7
$^2J_{\text{P1P3}}$	96.2	δ Se5	853.3
$^1J_{\text{P1P2}}$	-153.3	$^1J_{\text{P1Se5}}$	-362.9
$^1J_{\text{P2Se4}}$	-243.5	$^2J_{\text{P1Se5}}$	6.9
$^2J_{\text{P1Se4}}$	< 2	$^1J_{\text{P2Se5}}$	-243.1
$^2J_{\text{P1Se3}}$	< 2	$^2J_{\text{P2Se3}}$	31.3

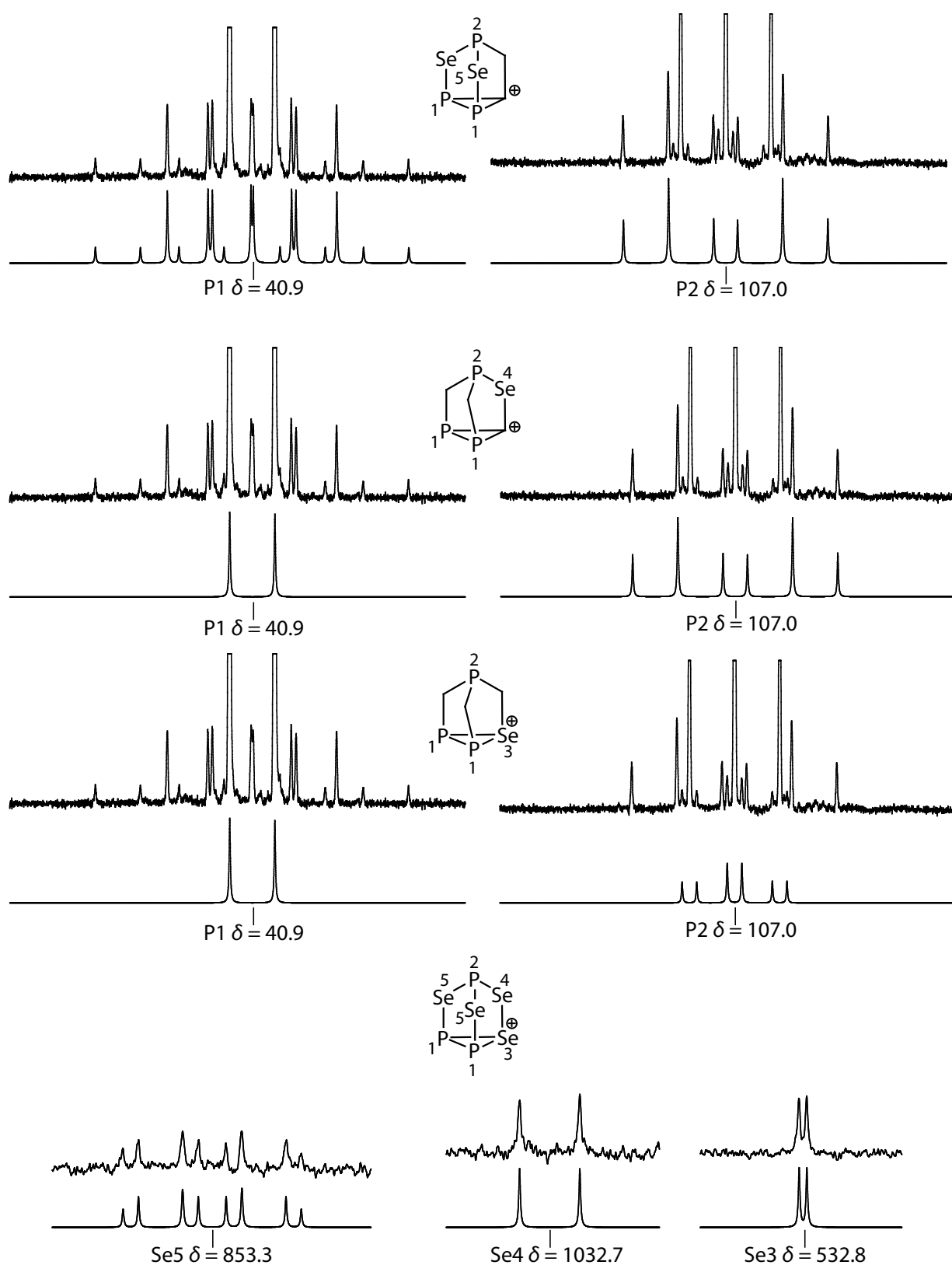


Abbildung 179: Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **75** (ca. 0.4 M in CH_2Cl_2); jeweils oben experimentelles und unten berechnetes Spektrum.

7.10.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{P}_3\text{Se}_4^+][\text{AlCl}_4^-]$ / $[\text{P}_3\text{Se}_4^+][\text{AlBr}_4^-]$

Nach ca. einer Woche konnten aus Umsetzungen von P_4Se_3 mit Pentamethylbrombenzol und AlCl_3 in CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 farblose, sehr luftempfindliche Kristalle von $[\text{P}_3\text{Se}_4^+][\text{AlCl}_4^-]$ und von $[\text{P}_3\text{Se}_4^+][\text{AlBr}_4^-]$ isoliert werden. Die zwei Salze kristallisieren in isotypen Strukturen; beide kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit identischen relativen Atompositionen. Sie unterscheiden sich nur durch den Ersatz von Brom durch Chlor in den Tetrahaloaluminatanionen. Dies sind die ersten zwei Strukturen mit einem binären Phosphor-Chalkogen Kation. Das Kation ist isolobal zu dem in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen As_3Se_4 und besitzt ebenfalls die Nortricyclenstruktur des P_4Se_3 . Im Kristall sind in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen vorhanden. Wie schon in der Struktur von **70** sind verschiedenen Orientierungen der Kationen im Kristallgitter möglich, was jedoch zu einem gemittelten Bild in der Röntgenstrukturanalyse führt und als Fehlordnung interpretiert wird. Die drei möglichen Ausrichtungen ergeben sich durch eine virtuelle dreizählige Drehachse, welche der C_3 -Achse des P_4Se_3 entspricht. Während im Tetrabromoaluminatsalz beide Kationen zwei Orientierungen besitzen, werden im Falle des Tetrachloroaluminatsalzes alle drei möglichen Orientierungen partiell verwirklicht. In Abbildung 180 (Brom) und Abbildung 181 (Chlor) sind je zwei Ansichten der asymmetrischen Einheit gezeigt, wobei in Abbildung 180 in einem Molekül die virtuelle dreizählige Symmetrie deutlich wird. Die Implementierung der Fehlordnung machte es unmöglich, die Positionen von Phosphor und Selenatomen in der Basis voneinander zu trennen. Um Problemen durch die hohe Korrelation beider Atomwerte zu beheben werden die betroffenen Phosphor- und Selenatompositionen zwangsweise auf eine Raumkoordinate zusammengelegt. Die unterschiedliche Besetzung mit den beiden Elementen wird jedoch berücksichtigt, wobei die Summe der Atome in der Basis korrekt ist. Die so resultierende Verteilung ist in den beiden Abbildungen 180 und 181 wiedergegeben. Zur Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird das Tetrabromoaluminatsalz herangezogen, da in diesem die Fehlordnung nicht so stark ausgeprägt ist. Die Bindungslängen unterscheiden sich nur wenig von denen im P_4Se_3 . Die am beste lokalisierte Se–Se-Bindung befindet sich zwischen den Positionen Se6 und P5a/Se8a und ist mit 2.333(3) Å im Rahmen des Standardabweichung genau so lang wie die entsprechende Bindung im As_3Se_4 -Kation²²⁵. Auch die Bindungswinkel werden durch das Nortricyclengerüst recht starr gehalten und unterscheiden sich kaum vom isoelektronischen P_4Se_3 . Die Kristallstruktur des Tetrachloroaluminatsalzes zeigt eine nahezu identische Geometrie, jedoch bedingt durch die stärkere Fehlordnung auch eine stärkere Mittelung der einzelnen Werte. Alle relevanten Strukturparameter sind in den Tabellen 120 und 122 für das Tetrabromoaluminat und den Tabellen 121 und 123 für das Tetrachloroaluminat zusammengefasst. Die Chiralität, welche die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe verursacht, liegt auch hier in der Fehlordnung der Basis. Die nicht symmetrische Besetzung der basalen Positionen verursacht eine Erniedrigung der Molekülsymmetrie von C_3 auf C_1 , welche in Abbildung 176 für die analoge Struktur des $\text{P}_3\text{Se}_3\text{CH}_2^+$ -Kations in Abschnitt 7.8.3 erläutert ist.

Die Kristallpackung ist für alle drei Raumachsen in den Abbildungen 182, 183 und 184 entlang der a -, b - und c -Achse dargestellt, wobei dies für beide Salze vergleichend geschehen ist, um die isotype Beziehung zu verdeutlichen. In der Betrachtung entlang der a -Achse sind deutlich die

lockeren Stränge zu erkennen, welche aus einer leichten Zick-Zack-Anordnung gleicher Ionen bestehen. Auch die alternierende Anordnung von Kationen und Anionen in den beiden anderen Raumrichtungen ist hier gut erkennbar. Die Projektionen entlang der *b*- und *c*-Achse zeigen nochmals die Alternanz als auch eindrucksvoll die isotype Beziehung. Die kürzeste Kontaktstanz zwischen Anionen und Kationen mit 3.430 Å findet sich zwischen Se6 und einer symmetrie-äquivalenten Position von Br1. Es liegen also eher schwache Kontaktkräfte zwischen den Ionen vor.

Tabelle 120: Bindungsabstände von **75** AlBr₄

Se1-P2a	2.304(4)	Se6-P5a	2.333(3)
Se1-P1	2.243(7)	Se6-P4	2.239(6)
Se2-P2c	2.213(6)	Se7-P5c	2.228(6)
Se2-P1	2.246(6)	Se7-P4	2.256(6)
Se3-P1	2.254(7)	P5a-P5c	2.337(6)
Se3-P2b	2.294(4)	P2a-P2c	2.282(7)
P2a-P2b	2.305(5)	P2b-P2c	2.278(7)
Se5-P4	2.247(6)	P5a-P5b	2.335(6)
Se5-P5b	2.228(6)	P5b-P5c	2.221(8)
		Al-Br	2.214(6)– 2.288(7)

Tabelle 121: Bindungsabstände von **75** AlCl₄

Se2-Se6	2.230(2)	Se9-Se12	2.199(2)
Se4-P4	2.223(3)	Se10-P7	2.289(2)
Se4-P3	2.229(2)	Se10-P10	2.216(3)
Se5-P4	2.242(3)	Se11-P8	2.297(2)
Se5-P1	2.308(2)	Se11-P10	2.242(3)
Se6-P4	2.241(3)	Se12-P9	2.199(2)
Se6-P2	2.230(2)	Se12-P10	2.241(3)
		Al-Cl	2.128(4)– 2.150(3)

Tabelle 122: Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **75** AlBr₄

P1-Se1-P2A	99.98(19)	Se1-P2A-P2C	104.25(19)
P1-Se2-P2C	101.2(2)	Se3-P2B-P2A	104.32(18)
P1-Se3-P2B	100.0(2)	Se3-P2B-P2C	104.49(19)
Se1-P2A-P2B	104.33(16)	P2A-P2B-P2C	59.7(2)
P4-Se5-P5B	101.3(2)	Se4B-P2C-P2A	60.72(18)
P4-Se6-P5A	99.28(18)	Se2-P2C-Se4A	105.4(3)
P4-Se7-P5C	101.1(2)	Se2-P2C-P2B	106.1(3)
Se2-P1-Se3	100.8(2)	Se2-P2C-P2A	105.4(3)
Se1-P1-Se2	100.1(3)	Se4A-P2C-P2B	60.72(18)
Se1-P1-Se3	99.9(2)	Se5-P4-Se6	100.4(2)
P2B-P2A-P2C	59.6(2)	Se5-P4-Se7	100.9(2)
P5a-P5B-P5C	61.7(2)	Se6-P4-Se7	99.2(2)
Se7-P5C-Se8A	103.7(2)	Se6-P5A-P5B	104.70(17)
Se7-P5C-P5B	106.2(3)	P5C-P5A-P5B	56.8(2)
Se8A-P5C-P5B	61.6(2)	Se6-P5A-Se8C	103.80(16)
Se5-P5B-P5C	106.4(3)	Se5-P5B-P5a	103.3(2)
		Br-Al-Br	107.4(3)– 114.2(3)

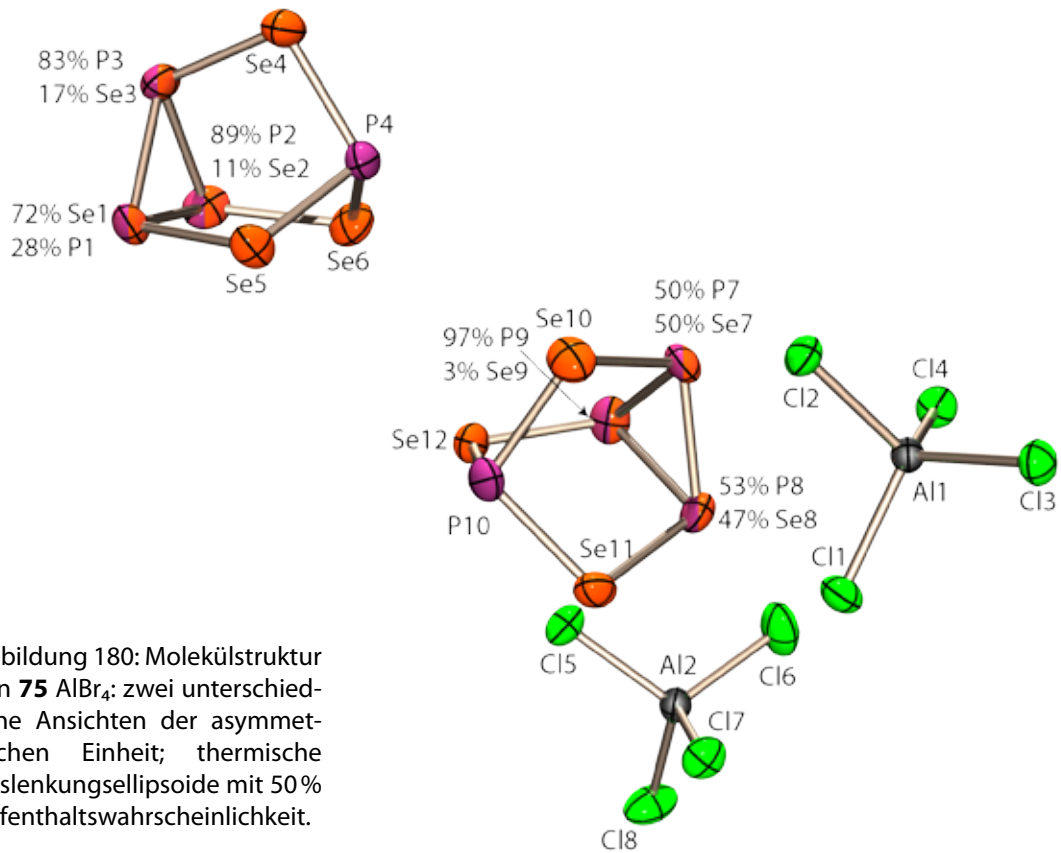
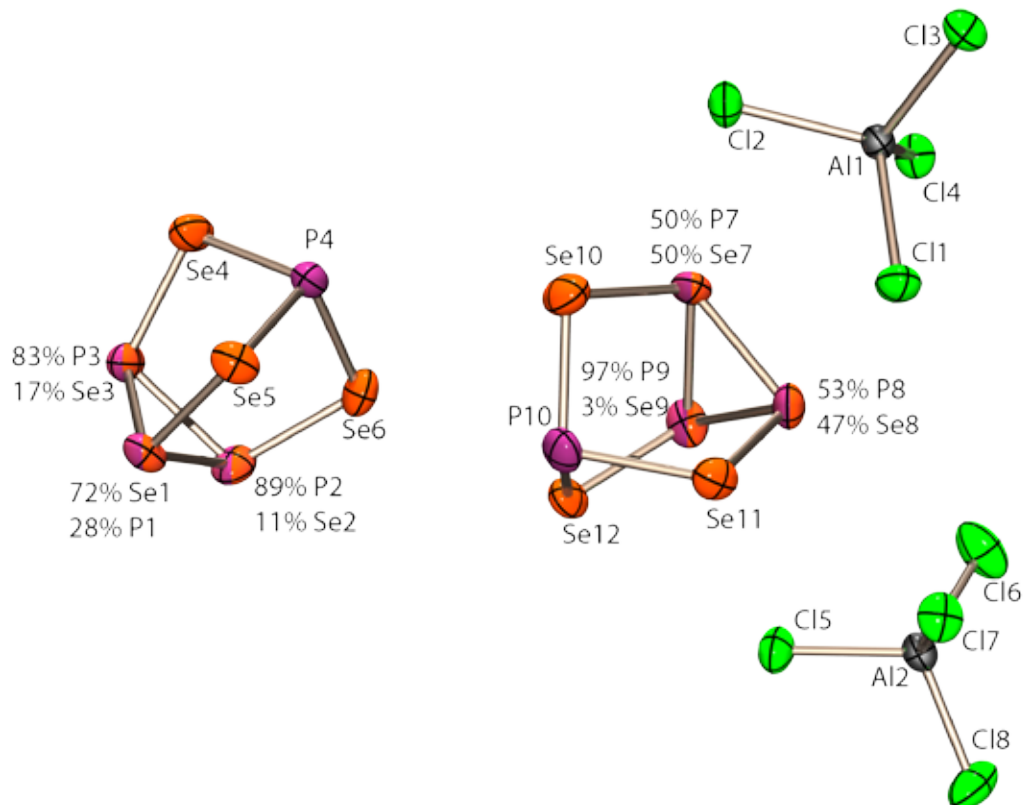


Abbildung 180: Molekülstruktur von **75** AlBr₄; zwei unterschiedliche Ansichten der asymmetrischen Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



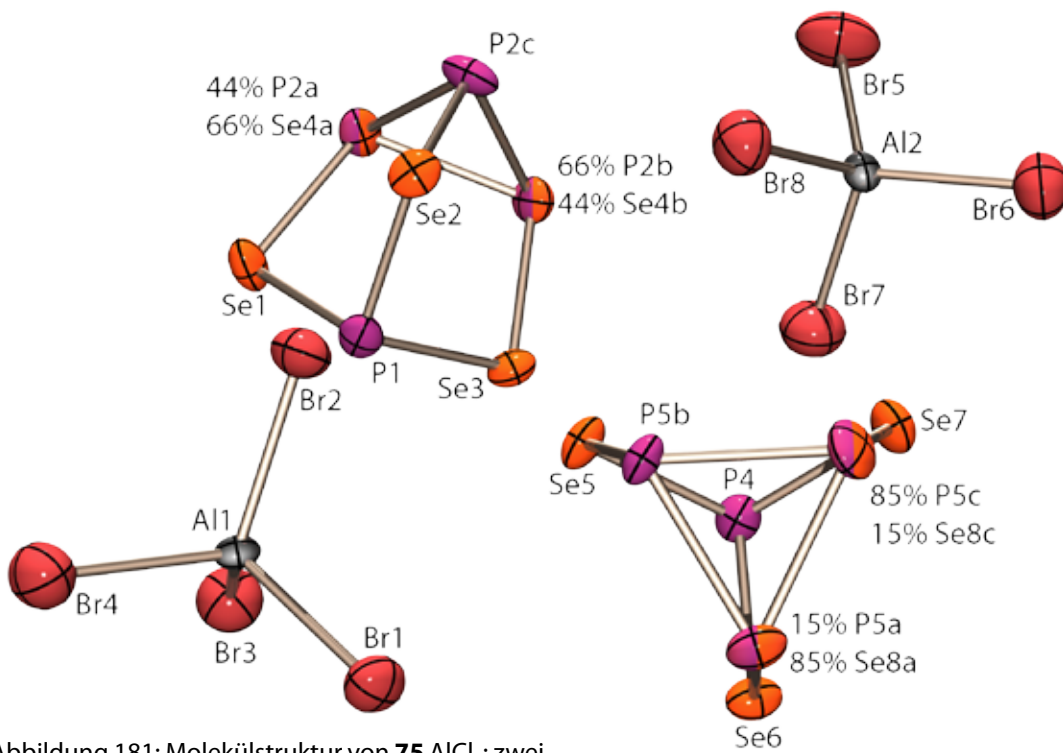
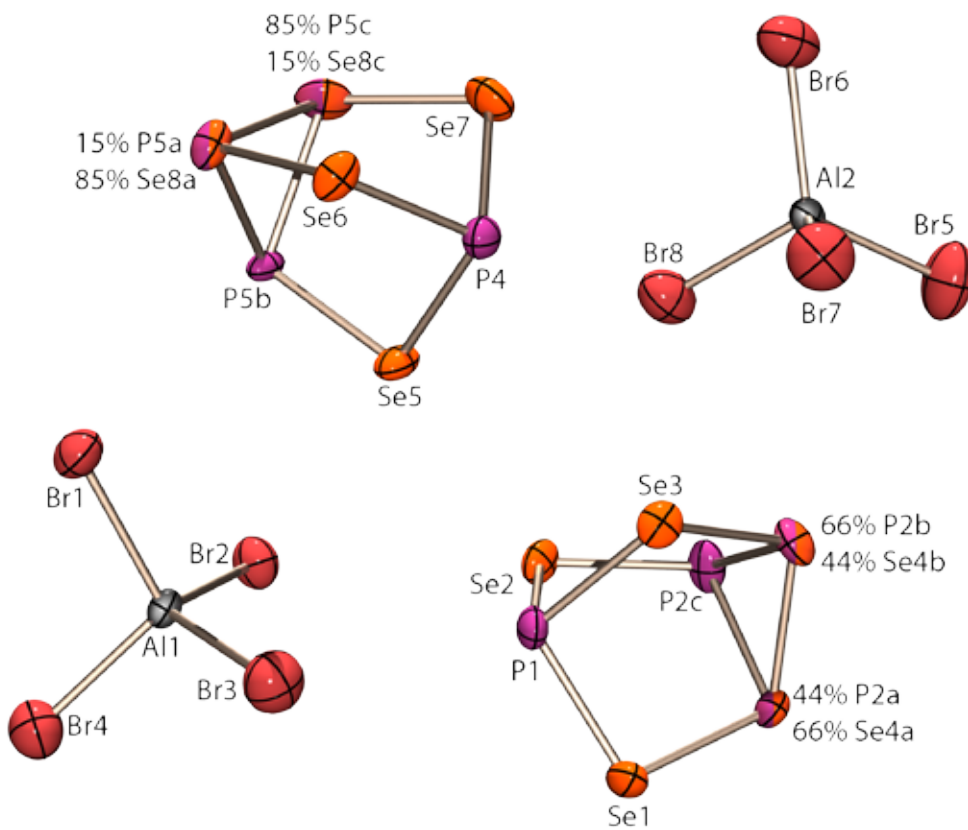


Abbildung 181: Molekülstruktur von **75** AlCl₄; zwei unterschiedliche Ansichten der asymmetrischen Einheit von **75** AlCl₄, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



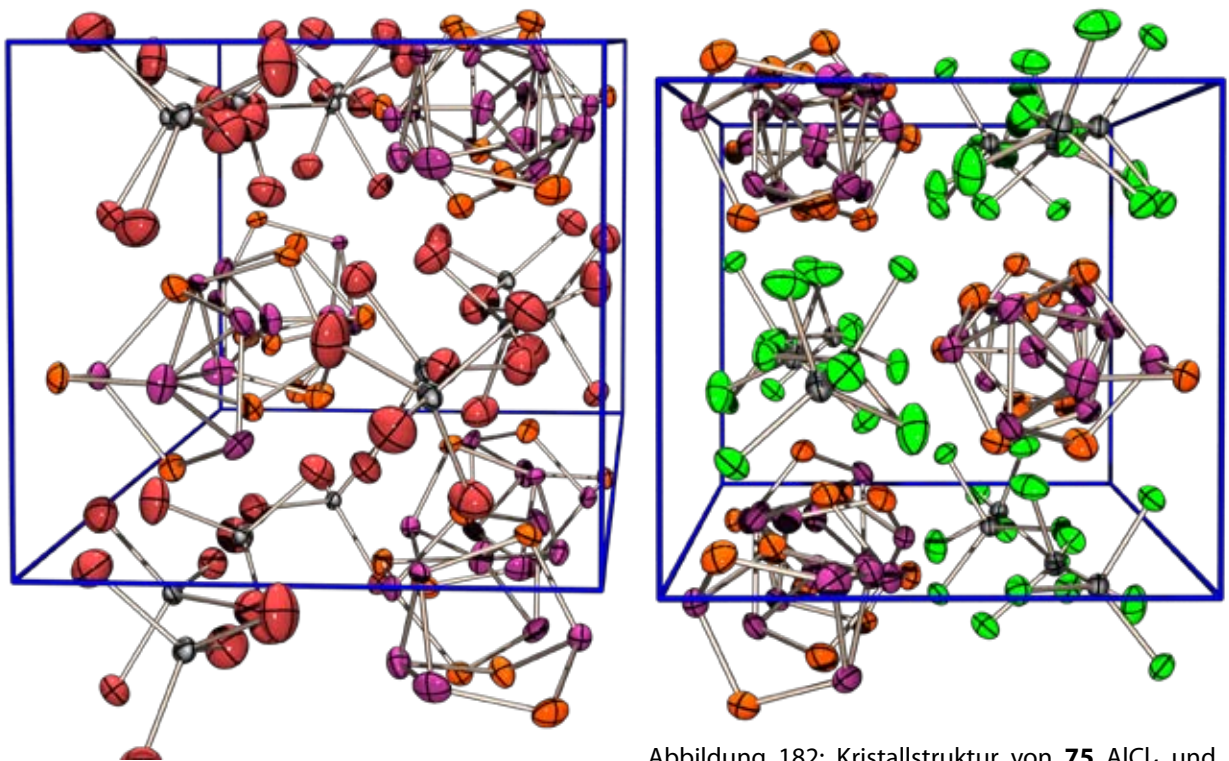


Abbildung 182: Kristallstruktur von **75** AlCl_4 und **75** AlBr_4 ; Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse ($b \rightarrow$); **75** AlCl_4 links **75** AlBr_4 rechts.

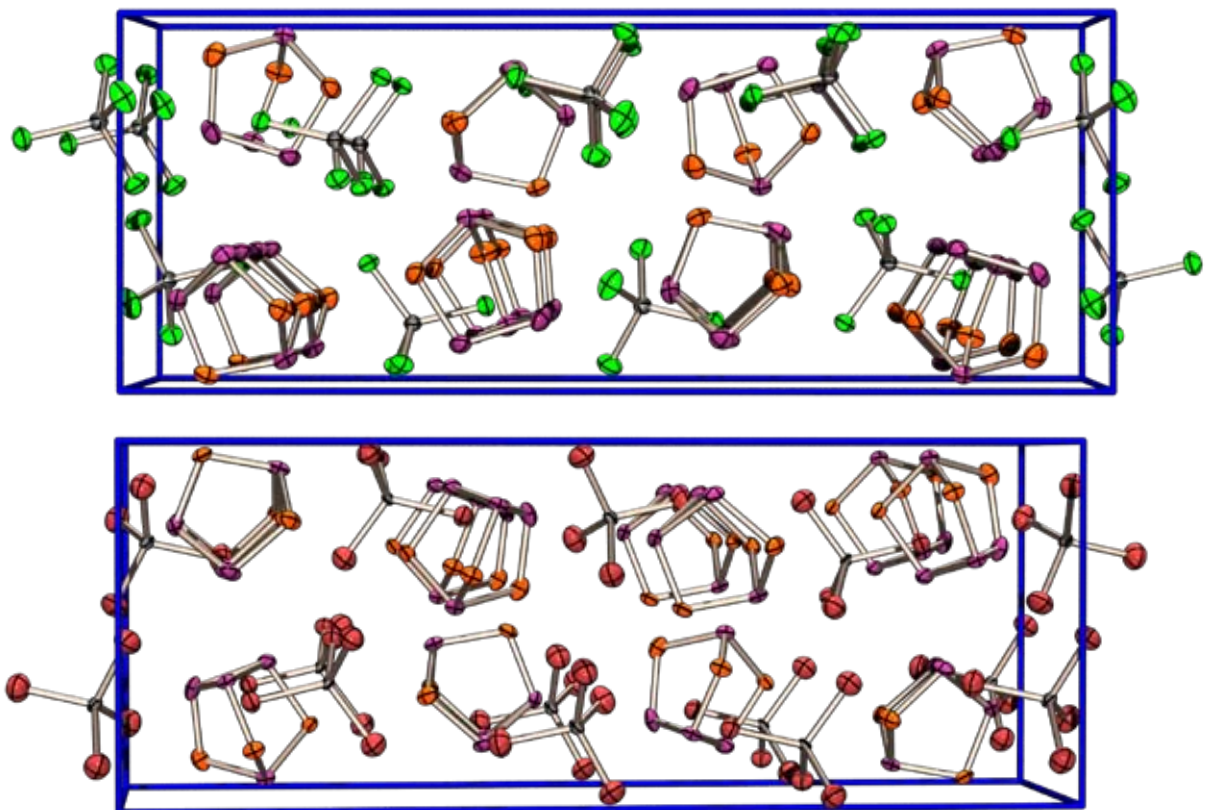


Abbildung 183: Kristallstruktur von **75** AlCl_4 und **75** AlBr_4 ; Projektion der Elementarzelle entlang der c -Achse ($a \rightarrow$); **75** AlCl_4 oben **75** AlBr_4 unten.

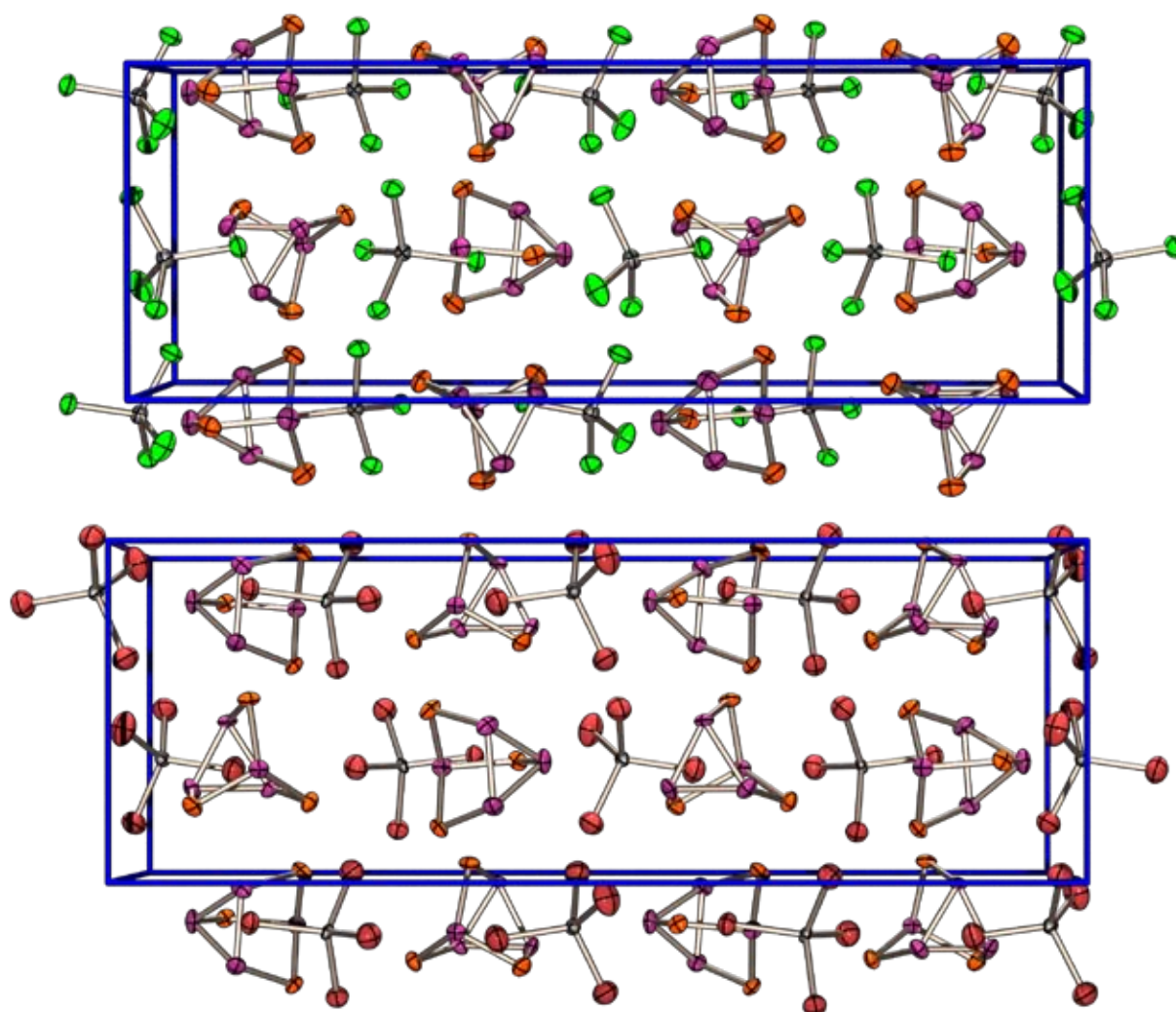
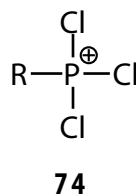
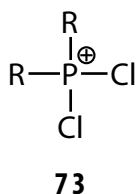


Abbildung 184: Kristallstruktur von **75** AlCl₄ und **75** AlBr₄: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (*a*→); **75** AlCl₄ oben **75** AlBr₄ unten.

Tabelle 123: Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **75** AlCl₄.

Se3–Se4–P4	100.90(8)	P8–Se11–P10	99.63(8)
P3–Se4–P4	100.90(8)	P9–Se12–P10	100.43(9)
Se1–Se5–P4	99.57(8)	Se9–Se12–P10	100.43(9)
P1–Se5–P4	99.57(8)	Se5–P4–Se6	99.26(10)
Se2–Se6–P4	101.06(9)	Se4–P4–Se5	100.08(10)
P2–Se6–P4	101.06(9)	Se4–P4–Se6	101.67(11)
Se7–Se10–P10	99.75(9)	Se10–P10–Se11	100.85(9)
P7–Se10–P10	99.75(9)	Se10–P10–Se12	100.80(11)
Se8–Se11–P10	99.63(8)	Se11–P10–Se12	100.78(11)
		Cl–Al–Cl	107.41(15)–113.08(16)

7.11 Kristallstrukturen von Chlorophosphoniumsalzen



7.11.1 [(4-MeOC₆H₄)₂PCl₂]₂ [Sn₂Cl₁₀] **73u**

Farblose Kristalle des Phosphoniumsalzes **73u** mit dem Decachlorodistannatanion entstehen bei Herstellung von *para*-Methoxyphenyldichlorphosphan **1u** (siehe 10.12). Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrische Raumgruppe *P*-1. In der Elementarzelle sind zwei Kationen und ein Anion vorhanden. Die Mitte des Decachlorodistannatdianions besetzt das Inversionszentrum der Raumgruppe und ist in der asymmetrischen Einheit nur zur Hälfte repräsentiert. Das Anion selbst ist jedoch bis auf das Symmetriezentrum stark verzerrt und repräsentiert nur annähernd zwei kantenvernüpfte Oktaeder (Abbildung 185). Während die meisten Winkel von den Idealwerten 90° respektive 180° deutlich abweichen bilden die Atome Sn1 und Cl2 und ihre symmetrieäquivalenten eine perfekt planare Ebene. Die Bindung zu den verbrückenden Chloratomen ist etwas länger als zu den anderen Chlorosubstituenten. Es ist eine einzige weitere Kristallstruktur mit einem Decachlorodistannatanion bekannt²⁵⁶. Der Aufbau des Anions um ein Inversionzentrum der Raumgruppe *P*-1 ist auch dort gegeben und auch ähnliche Verzerrungen finden sich dort wieder. Das Kation weist ein fast perfekt tetraedrisch koordiniertes Phosphoratom auf, an welchem die beiden mit 1.75 Å kurzen P-C-Bindungsängen auffällig sind. Die Anordnung der Ionen im Kristallgitter ist Abbildung 186 gezeigt. In der Projektion entlang der *b*-Achse lässt sich die Anordnung der Anionen um die Inversionszentren der Position $a = \frac{1}{2}$ beobachten.

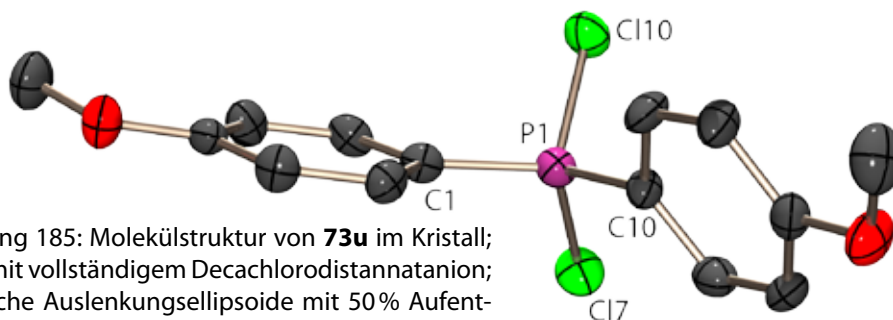
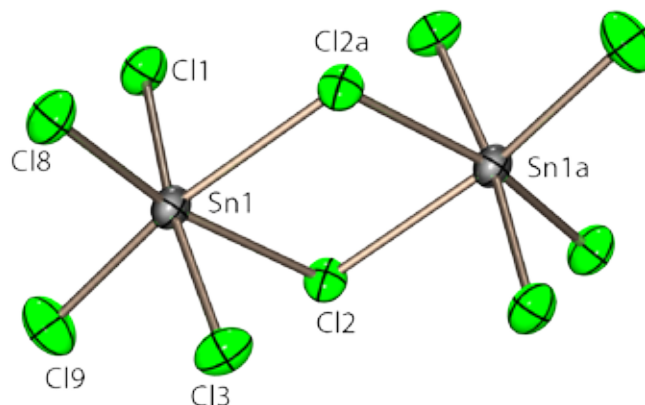


Abbildung 185: Molekülstruktur von **73u** im Kristall; Kation mit vollständigem Decachlorodistannatanion; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

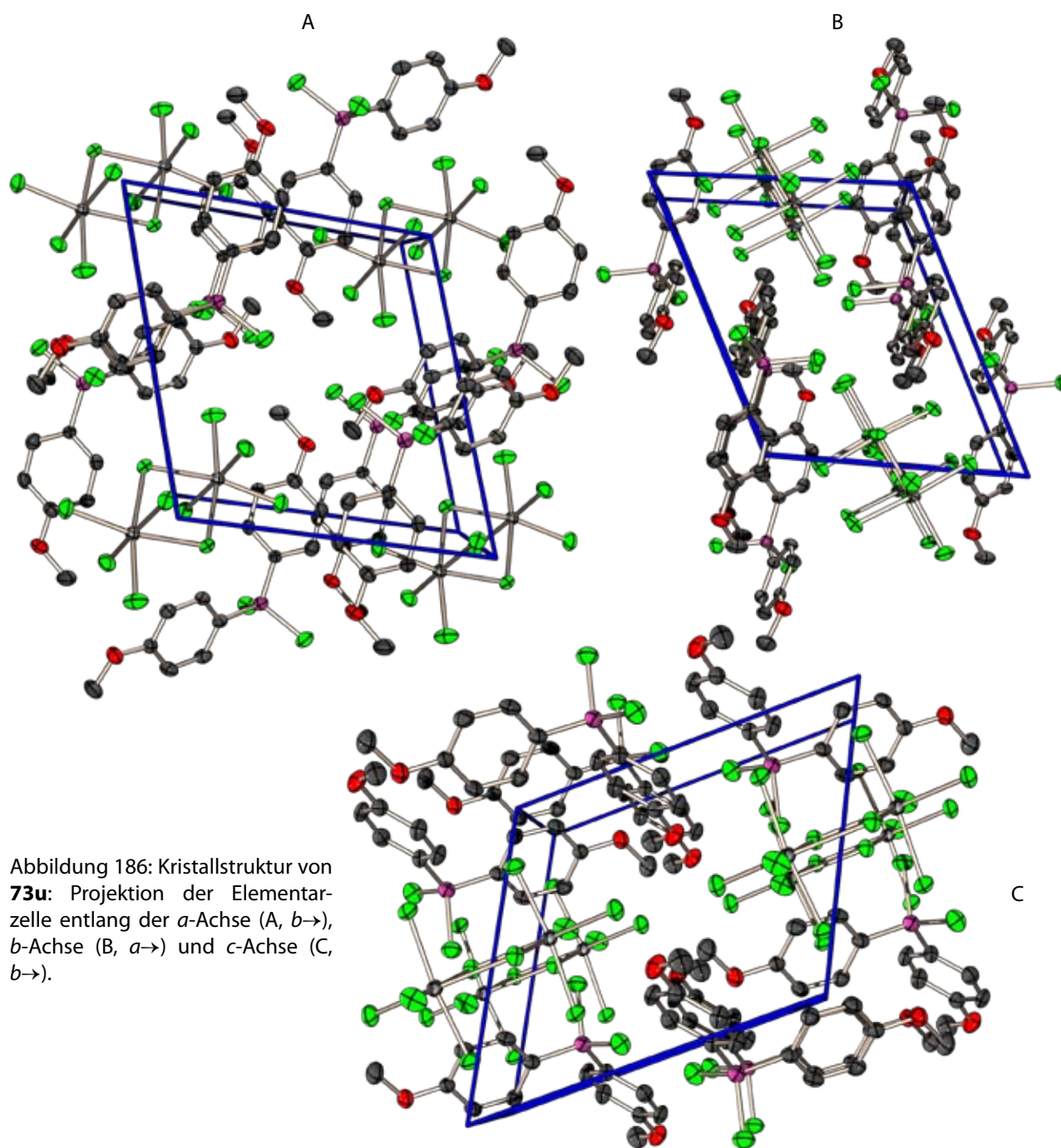


Abbildung 186: Kristallstruktur von **73u**: Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse (A, $b \rightarrow$), b -Achse (B, $a \rightarrow$) und c -Achse (C, $b \rightarrow$).

Tabelle 124: Ausgewählte Strukturparameter von **73u**.

Bindungsabstände [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]			
Cl7-P10	1.973(1)	Cl7-P1-C10	109.64(13)	Cl1-Sn1-Cl3	173.03(5)
Cl10-P10	1.982(2)	Cl7-P1-Cl10	105.12(7)	Cl1-Sn1-Cl9	91.78(5)
P10-C1	1.756(4)	Cl7-P1-C1	110.52(13)	Cl2-Sn1-Cl8	168.32(4)
P10-C10	1.751(3)	C1-P1-C10	114.83(18)	Cl2-Sn1-Cl3	86.66(4)
Sn1-Cl1	2.382(1)	Cl10-P1-C1	106.21(15)	Cl2-Sn1-Cl9	89.12(5)

Sn1–Cl2	2.607(1)	Cl10–P1–C10	110.03(16)	Cl2–Sn1–Cl2a	78.97(4)
Sn1–Cl2a	2.596(1)	Sn1–Cl2–Sn1a	101.03(4)	Cl8–Sn1–Cl9	102.47(5)
Sn1–Cl3	2.363(1)	Cl1–Sn1–Cl2a	86.87(5)	Cl3–Sn1–Cl2a	88.36(4)
Sn1–Cl8	2.372(1)	Cl1–Sn1–Cl2	87.44(4)	Cl8–Sn1–Cl2a	89.47(4)
Sn1–Cl9	2.358(1)	Cl1–Sn1–Cl8	93.62(5)	Cl9–Sn1–Cl2a	168.05(5)
		Cl3–Sn1–Cl9	91.84(5)	Cl2–Sn1–Cl2a–Sn1a	0.00(5)

7.11.2 [(MesCH₂)₂PCl₂][AlCl₄] **73w**

Dieses Salz konnte aus einer Reaktion von Mesityldichlorphosphan **1j**, P₄S₃ und Aluminiumtrichlorid (1:1:1) isoliert werden. Der Einschub einer Methyleninheit zwischen dem Phosphoratom und dem Mesitylsubstituenten war nicht zu erwarten. Das Salz kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbcm* mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit stellt nur die Hälfte beider Ionen, sowohl Anion als auch Kation, dar. Die jeweils andere Hälfte wird durch eine Spiegelebene der Raumgruppe erzeugt, welche durch die Atome P1, Cl1, Cl2, Cl3, Cl4 und Al1 verläuft. Die P–C-Bindung wie auch die beiden P–Cl-Bindungen weichen nur geringfügig von den Durchschnittswerten (Tab. 145) ab. Das Phosphoratom P1 besitzt eine leicht verzerrte tetraedrische Umgebung, wobei bemerkenswerter Weise der Cl–P–Cl-Winkel mit 104.39(7)° kleiner ist als der C–P–C-Winkel mit 112.35(15)°. Am interessantesten ist die cisoide-Konformation des Phosphoniumkations. Eine *trans*-Anordnung mit einer 180°-Drehung in einem von beiden Benzylkohlenstoffatomen würde die Molekülsymmetrie von der Punktgruppe C_{2v} auf C₁ erniedrigen. Damit ist dann wahrscheinlich nur eine wesentlich schlechtere Kristallpackung möglich, weswegen diese Möglichkeit in der festen kristallinen Phase nicht verwirklicht wird. Durch die *cis*-Anordnung ist eine recht elegante Stapelung im Kristall möglich. Die Tetrachloroaluminate ordnen sich in einem Strang entlang der *a*-Achse, welcher durch die Raumgruppensymmetrie vierfach in die Elementarzelle projiziert wird, deckungsgleich übereinander an. Der Abstand zwischen den Aluminiumatomen eines Strangs entspricht genau der Elementarzellenabmessung in *a* = 8.7633(18) Å, wie in der Abbildung 188B zu sehen. Die Kationen stapeln sich entlang der *b*-Achse in zwei gegenläufigen Strängen, was in der Projektion entlang der

a-Achse (Abbildung 188A) gut erkennbar ist. Die Stränge sind zueinander um 180° gedreht, haben also eine entgegengesetzte Laufrichtung. Die zueinander zugewandeten Mesityleinheiten der beiden Stränge greifen dabei im Reisverschlussprinzip ineinander. Der Abstand der planar übereinander angeordneten Ringe beträgt $\frac{1}{4}b = 4.222$ Å, zu groß für eine π - π -Wechselwirkung.

Tabelle 125: ausgewählte Strukturparameter der Kristallstruktur von **73w**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cl1–P1	1.968(2)	Cl1–P1–Cl2	104.39(7)
Cl2–P1	1.972(2)	Cl1–P1–C10	110.14(12)
P1–C10	1.807(3)	Cl2–P1–C10	109.76(11)
Cl3–Al1	2.116(2)	C10–P1–C10a	112.35(15)
Cl4–Al1	2.117(2)	Cl4–Al1–Cl5a	112.35(15)
Cl5a–Al1	1.971(8)	Cl3–Al1–Cl5b	104.23(18)
Cl5b–Al1	2.332(7)	Cl3–Al1–Cl4	110.28(9)
		Cl3–Al1–Cl5a	116.43(16)
		Cl4–Al1–Cl5b	99.46(14)
		Cl5a–Al1–Cl5b*	109.3(4)

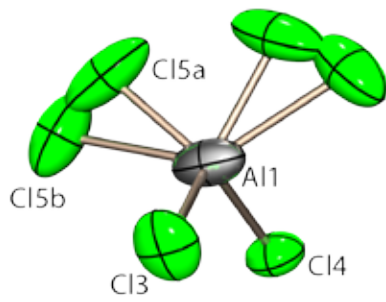


Abbildung 187: Molekülstruktur von **73w**, asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

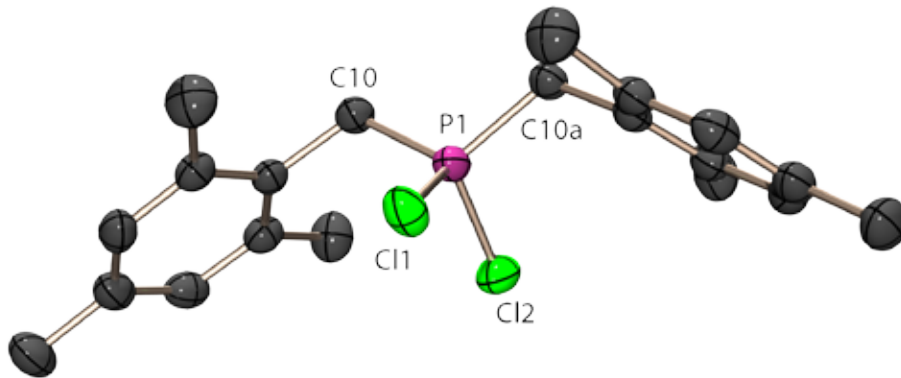
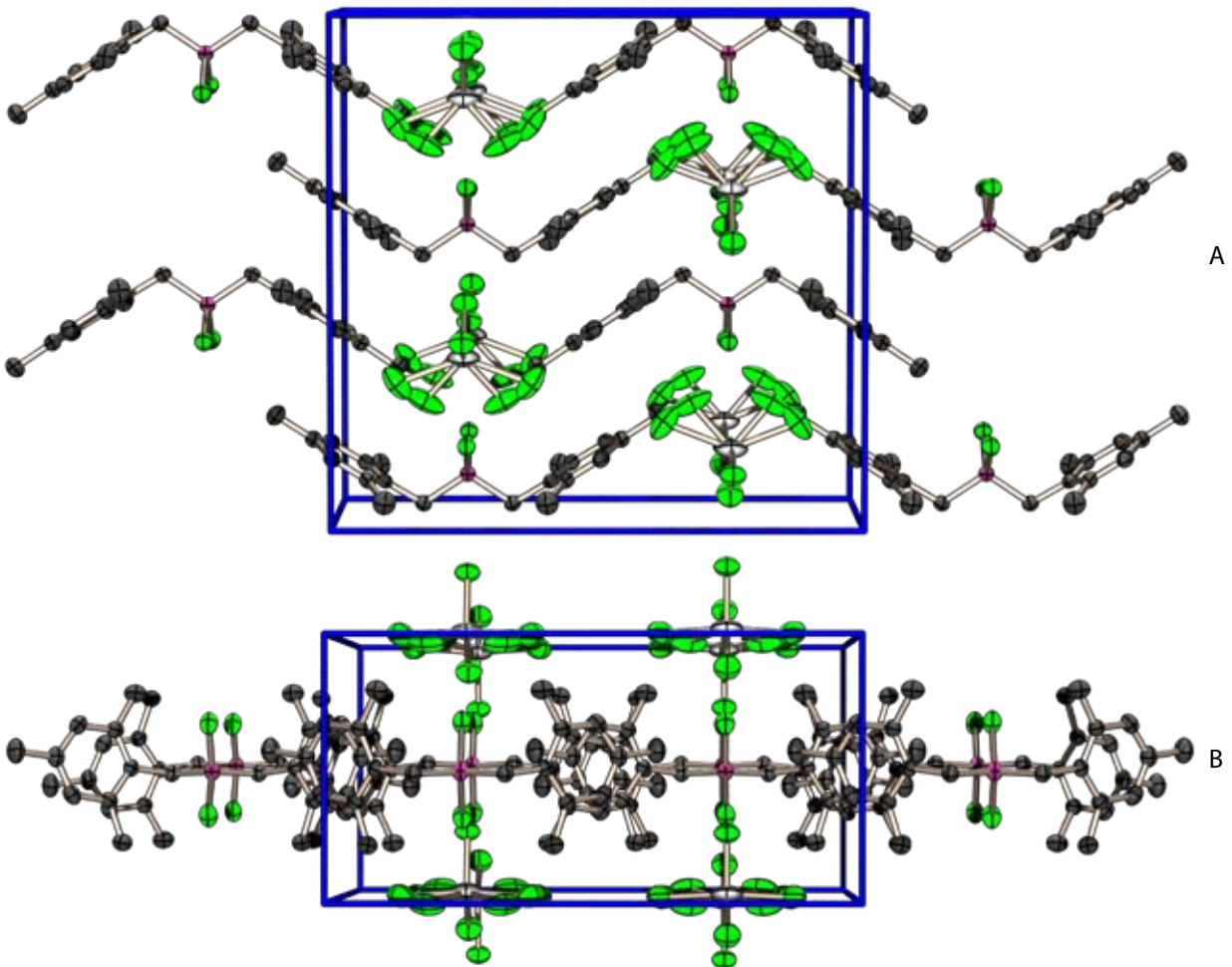


Abbildung 188: Projektion der Elementarzelle von **73w** entlang der *a*-Achse (A, *c*→) und der *b*-Achse (B, *c*→).



7.11.3 [Ad₂PCl₂][AlCl₄] 73e

Das Salz [Ad₂PCl₂][AlCl₄] **73e** kristallisierte in Form farbloser Kristalle aus einer Umsetzung von P₄S₃, AdBr und zwei Äquivalenten AlCl₃ aus. Es konnte in Dichlormethan wieder aufgelöst werden und zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 145.0 ppm. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 189 dargestellt und enthält ein vollständiges Kation-Anion-Paar. Die Halogenpositionen am Phosphoratom P1 sind wechselseitig mit Brom- und Chloratomen besetzt, wobei das optimierte Verhältnis von Cl:Br = 1.035:0.965 sehr nahe an einem idealen Chlorbromphosphoniumkation ist. Die fehlgeordneten Positionen konnten trotz hoher Korrelation frei verfeinert werden. Weder die Cl–P noch die Br–P Bindungslängen zeigen hierbei Auffälligkeiten, auch die zwei P–C-Bindungslängen liegen sehr gut im Durchschnitt und sind nahezu gleichlang. Die Bindungswinkel um das Phosphoratom weichen nur geringfügig vom Tetraederwinkel von 109.5° ab, auch das Tetrachloroalumination zeigt nur geringe Verzerrungen. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 126. Die Kristallpackung ist relativ einfach gestaltet: Kation und Anion alternieren etwas zueinander versetzt entlang aller drei Achsen, die Stapelung entlang der *b*- und *c*-Achse ist in Abbildung 190 dargestellt. Nennenswerte intermolekulare Kontakte sind nicht erkennbar, alle Kontaktabstände sind deutlich größer als 3.5 Å.

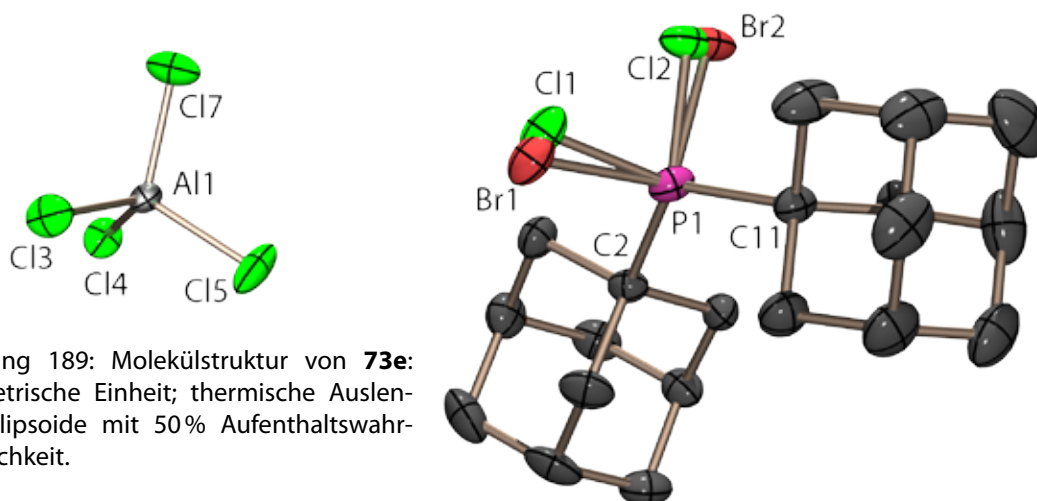


Abbildung 189: Molekülstruktur von **73e**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 126: Ausgewählte Strukturparameter von **73e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Br1–P1	2.138(2)	Br1–P1–C2	105.3(1)
Br2–P1	2.155(4)	Br1–P1–C11	107.1(1)
Cl1–P1	2.029(7)	Br2–P1–C2	106.0(2)
Cl2–P1	2.051(11)	Br2–P1–C11	104.6(2)
Cl3–Al1	2.126(1)	Cl1–P1–C2	111.7(2)
Cl4–Al1	2.138(1)	Cl1–P1–C11	108.0(2)
Cl5–Al1	2.129(2)	Cl2–P1–C2	107.8(4)
Cl7–Al1	2.126(1)	Cl2–P1–C11	109.0(4)
P1–C11	1.850(3)	C2–P1–C11	121.8(1)
P1–C2	1.846(3)	Cl–Al–Cl	108.0–111.0

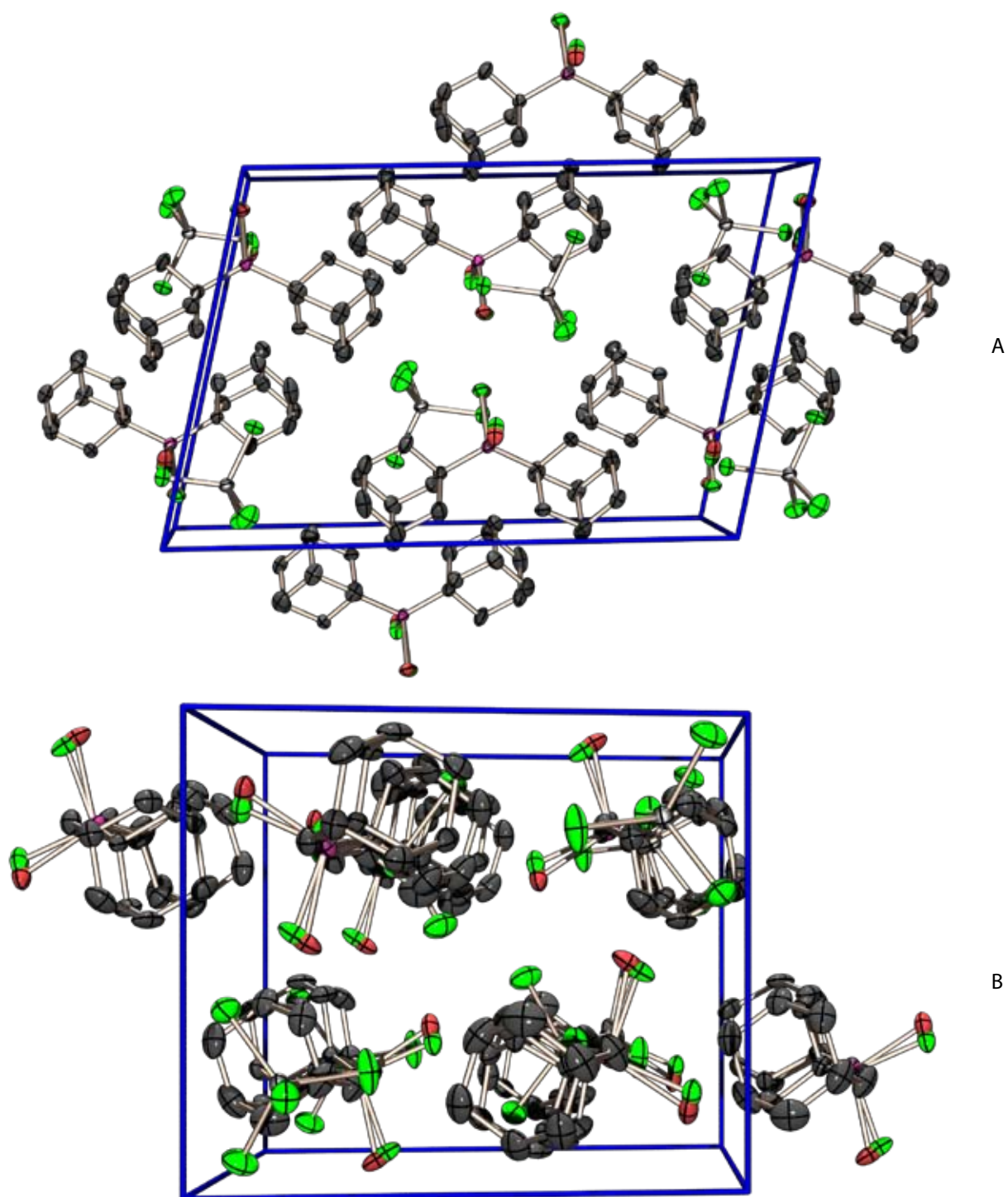


Abbildung 190: Kristallstruktur von **73w**: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (A, *c*- \rightarrow) und der *c*-Achse (B, *a*- \rightarrow).

7.11.4 [AdPCl₃][AlCl₄] **74e**

Das Salz wird als Zwischenprodukt bei der Synthese von Adamanyldichlorphosphan **1e** benötigt. Es konnten geeignete Kristalle aus einer NMR-Probe in CDCl₃ ($\delta = 130.0$) nach ca. 2 Wochen isoliert werden. Das Salz kristallisiert wie **73e** der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei diesmal zwei Kation-Anion Paare in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind (Abbildung 191) und sich somit insgesamt 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle befinden. Die Struktur leidet unter einer starken Fehlordnung der meisten Chloratome sowohl in den Phosphoniumkationen als auch in den Tetrachloroaluminatanionen. Bei den Bindungsabständen und -winkeln mit Chlorbeteiligung wird daher nur der Bereich in Tabelle 127 angegeben. Die Winkelsituation um die tetraedrischen Zentren Phosphor und Aluminium ist selbst mit der Fehlordnung nahezu Ideal. Die Kristallpackung ist der von **73e** sehr ähnlich, es wird ebenfalls ein in alle drei Raumrichtungen alternierendes Ionengitter gebildet, welches sich in der Projektion entlang der *b*-Achse am besten erkennen lässt (Abbildung 192).

Tabelle 127: Ausgewählte Bindungsparameter von **74e**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cl–P1	1.84(5)–2.04(5)	Cl–P1–Cl	102.3(3)–114.6(12)
Cl–P2	1.91(2)–1.98(3)	Cl–P1–C1	107.8(12)–116.6(4)
Cl–Al1	2.06(5)–2.100(1)	Cl–P2–Cl	103.9(8)–112.6(17)
Cl–Al2	2.09(2)–2.14(4)	Cl–P2–C11	110.2(11)–112.8(7)
P1–C1	1.79(1)	Cl–Al1–Cl	95.3(13)–110.48(13)
P2–C2	1.78(1)	Cl–Al2–Cl	105.4(5)–113.1(4)

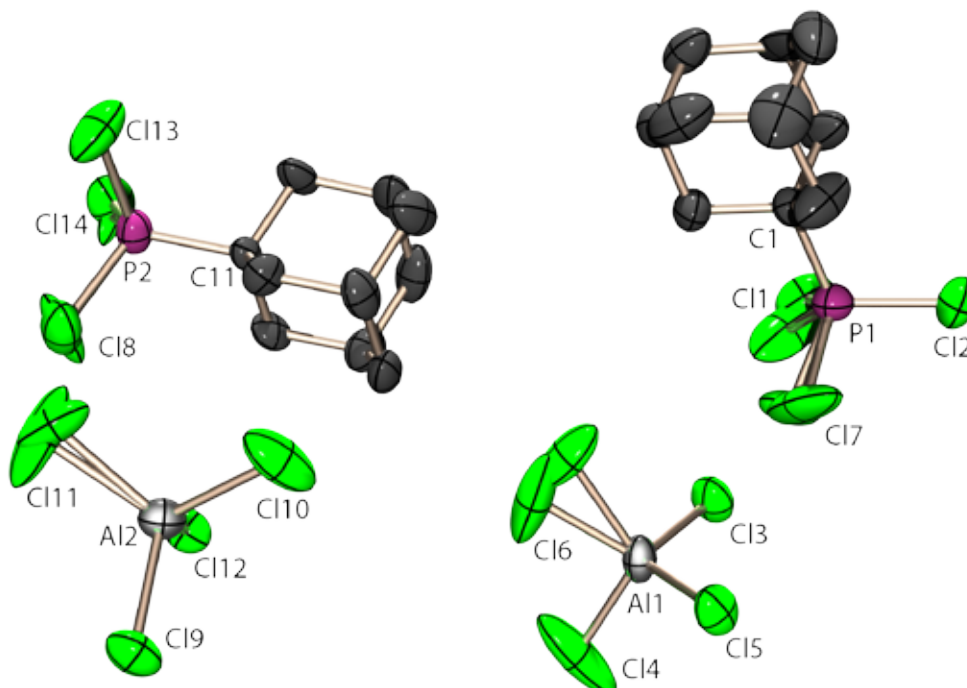


Abbildung 191: Molekülstruktur von **74e**: asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

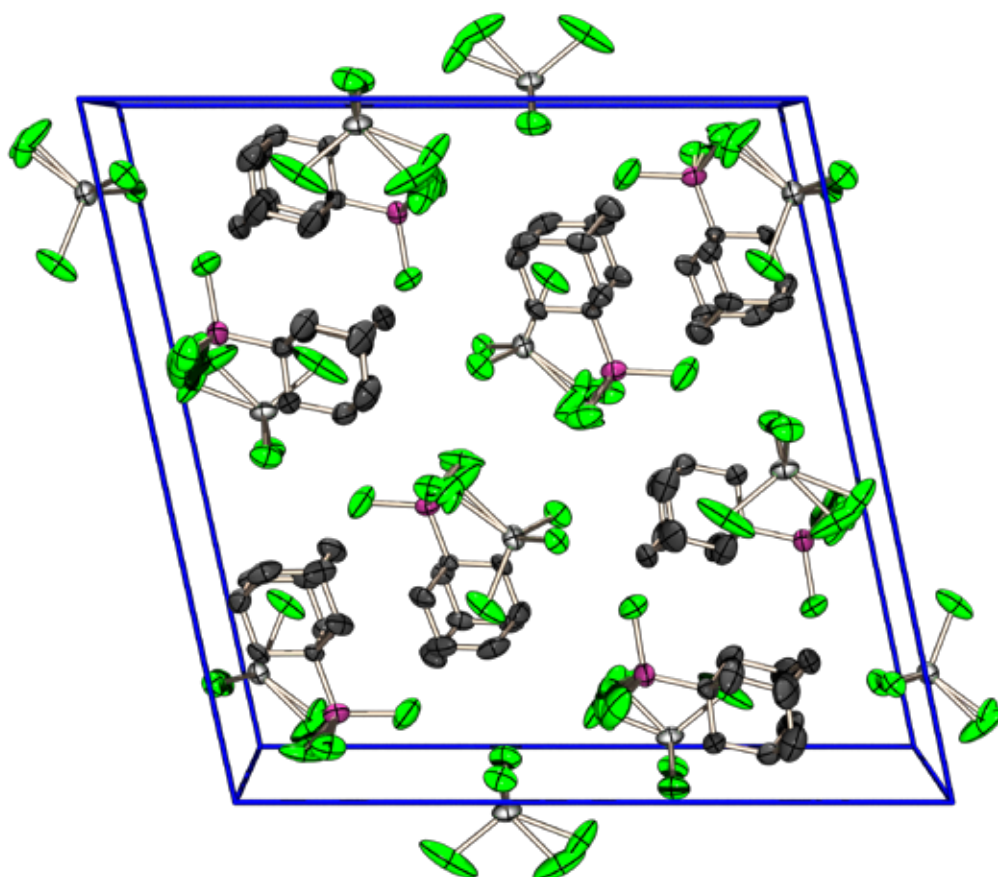


Abbildung 192: Kristallstruktur von **74e**: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse (*a*→).

8. Zusammenfassung

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation stellt die Ergebnisse der Untersuchungen auf zwei Themengebieten vor: Synthese und Struktur neuer Organophosphor-Chalkogen-Verbindungen ausgehend von speziellen Dichlorphosphanen RCl_2 durch Kondensation mit Natriumchalkogeniden Na_2Ch_x ($x = 1, 2$; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$) einerseits sowie erstmalige Untersuchungen zur Synthese und Struktur kationischer Phosphor-Chalkogen-Polycyclen andererseits.

Als Edukte wurden Dichlorphosphane mit besonderen sterischen, elektronischen oder mobilen Eigenschaften der organischen Substituenten verwendet. Es gelang für neun solche Dichlorphosphane mit zum Teil sehr unterschiedlichen Eigenschaften Synthesen zu optimieren oder neu zu entwickeln. Erstmals wurden Aroxy- und Alkoxydichlorphosphane sowie das Trifluormethyldichlorphosphan strukturell durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht.

Mit den neun Dichlorphosphanen wurden systematische Untersuchungen der Kondensationsreaktionen mit Natriumchalkogeniden, insbesondere mit Natriumseleniden und -telluriden, durchgeführt. Dabei wurde eine ganze Reihe neuer Verbindungen in den quasibinären Systemen RP/Se und RP/Te identifiziert und charakterisiert. Es konnten die ersten Kristallstrukturen von Triselenatriphosphinanen $(\text{RP})_3\text{Se}_3$, die erste Struktur eines Telluratriphosphetans $(\text{AdP})_3\text{Te}$ und die erste Kristallstruktur eines durch eine Se_4 -Brücke verbundenen Selenodiphosphatdiesters erhalten werden. Eine Vielzahl weiterer neuer Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert, darunter viele neue P/Te -Heterocyclen wie z.B. Ditelluradiphosphetane, Tritelluratriphosphinane und Ditelluratriphospholane.

Bei den Selenophosphonatanionen konnten von vielen Substanzklassen neue Vertreter erstmals strukturell untersucht werden. So wurden mehrere Strukturen der Natriumsalze von Triselenophosphonatanionen und Selenodiphosphonatanionen mit einer Diselenidbrücke untersucht. Es werden das erste strukturell untersuchte Triphosphonat und Triselenoxodiphosphonat ebenso vorgestellt wie drei neue Natriumsalze von Diselenophosphatesterne.

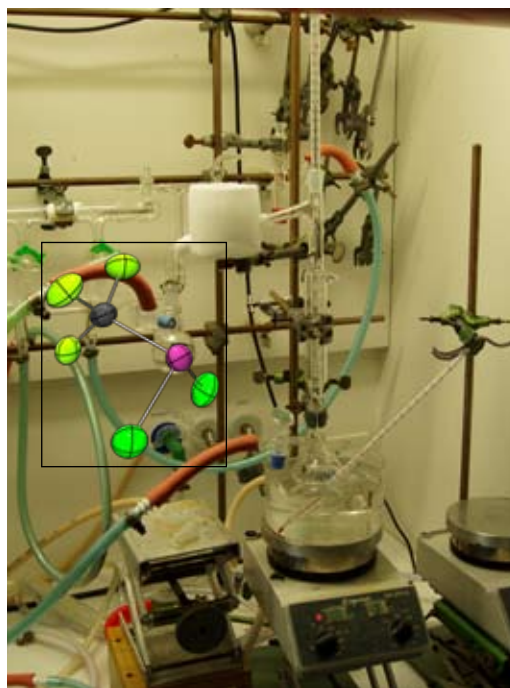
Das zweite Forschungsgebiet bestand aus systematischen Untersuchungen der Synthese und Struktur von Organophosphor-Chalkogen-Kationen. Untersucht wurde die direkte Alkylierung der Phosphorchalkogenide P_4S_3 und P_4Se_3 mit Alkyl- oder Arylhalogeniden, welche zu neuen Kationen RP_4Ch_x^+ ($x = 3, 4, 5$) führten. Diese Kationen wurden durch Heterokern-NMR-Spektroskopie identifiziert und ihre Struktur in Lösung aufgeklärt. Von dem zu $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ isolobalen Kation AdP_4S_4^+ konnte ein Röntgenbeugungsexperiment an Einkristallen des Tetrachloroaluminatsalzes durchgeführt werden. Ebenso wurde das erste P/Se/C -Kation $\text{P}_3\text{Se}_3\text{CH}_2^+$ röntgenographisch und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Höhepunkt der Arbeit ist die Synthese, Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen und die vollständige ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-spektroskopische Charakterisierung des ersten binären Phosphor-Chalkogen-Kations $[\text{P}_3\text{Se}_4^+][\text{AlCl}_4^-]$ überhaupt, welches Nortricyclenstruktur besitzt.

In der vorliegenden Dissertation stehen zwei Themengebiete im Mittelpunkt des Interesses: Quasi-binäre Phosphor-Chalkogen-Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sowie kationische Phosphor-Chalkogen-Polycyclen $\text{RP}_n\text{Ch}_m^{x+}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). Die Arbeit beschreibt die Synthese einer Reihe neuer Polycyclen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ mit ungewöhnlichen »noninnocent« Substituenten R am Phosphoratom. Es stellt sich heraus, dass der P-gebundene Rest R Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der gebildeten Heterocyclen entscheidend beeinflusst.

Für die bislang unbekanntenen kationischen Polycyclen $\text{RP}_n\text{Ch}_m^{x+}$ wird erstmals ein allgemeiner präparativer Zugang aufgezeigt. Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Verbindungen mit Bindungen des Phosphors zu den schwereren Chalkogenen Selen und Tellur bemerkenswert stabil sind und eine eindrucksvolle Vielfalt an Repräsentanten und Strukturen aufweisen.

8.1 Dichlorphosphane RPCl_2 mit »noninnocent« Substituenten R

Bei der Synthese der Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Ch}_m$ werden die RP-Einheiten in Form der Dichlorphosphane RPCl_2 eingeführt. Für R werden dabei anionisch mobile ($\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}, 2\text{-Me-}2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}, \text{AdO}$), kationisch mobile ($\text{R} = \text{Trt}$), sterisch anspruchsvolle ($\text{R} = \text{sMes}$), hochsymmetrische ($\text{R} = \text{Ad}, \text{Tript}$) und perfluorierte ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) Substituenten ausgewählt und damit die Eigenschaften der RP-Einheit im weiten Rahmen variiert. Für die meisten verwendeten Dichlorphosphane wurden brauchbare Synthesevorschriften entwickelt. Insbesondere für das F_3CPCl_2 wurde die in der Literatur vorhandenen bruchstückhaften und unvollständigen Angaben zu einer präparativ befriedigenden und reproduzierbaren Synthesevorschrift zusammengestellt. Von den hergestellten Dichlorphosphanen wurde in vier Fällen, darunter von F_3CPCl_2 und den Aroxydichlorphosphanen **1a** und **1b**



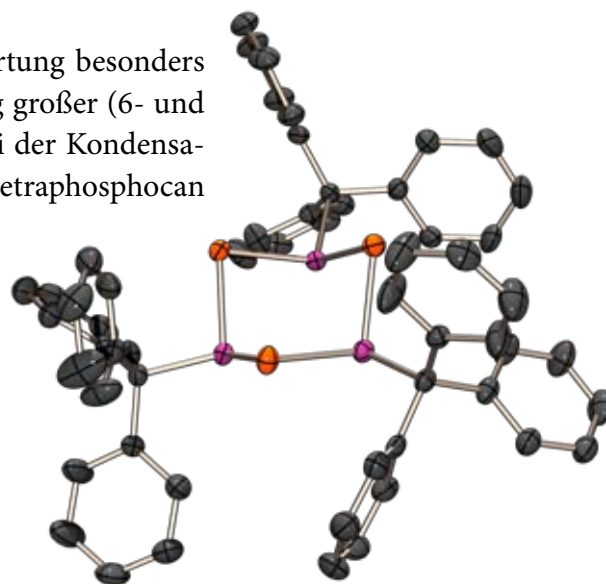
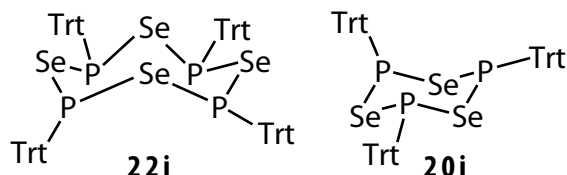
die Molekülstruktur im Einkristall durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmt. Im Falle von **1a** und **1b** handelt es sich um die ersten Strukturen von Aroxydichlorphosphanen überhaupt.

8.2 Phosphor-Selen-Heterocyclen $(\text{RP})_n\text{Se}_m$

Diese Heterocyclen bilden den Schwerpunkt der Untersuchungen. Die Synthese erfolgt durch die Kondensation der entsprechenden Dichlorphosphane mit Na_2Se , Na_2Se_2 oder $(\text{TMS})_2\text{Se}$. Zusammensetzung und Struktur der gebildeten Heterocyclen werden entscheidend durch den Substituenten R bestimmt.

Sperrige Substituenten begünstigen große Ringe

Es stellt sich heraus, dass entgegen der Erwartung besonders sperrige Substituenten (Trt, sMes) die Bildung großer (6- und 8-gliedriger) Ringe begünstigen. So wurde bei der Kondensation von TrtPCL_2 mit Na_2Se das Tetraselenatetraphosphocan **22i** (analog zu Se_8) und das Triselenatriphosphinan **20i** (analog zu Se_6) erhalten und in Reinsubstanz isoliert.

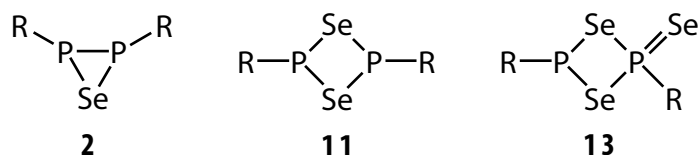


Ausgehend vom TriptPCL_2 liefert die Kondensation mit Na_2Se das analoge **20f**. Am

Beispiel von **20i** und **20f** wurden erstmals die Molekülstrukturen von Triselenatriphosphinanen **20** im festen Zustand durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt.

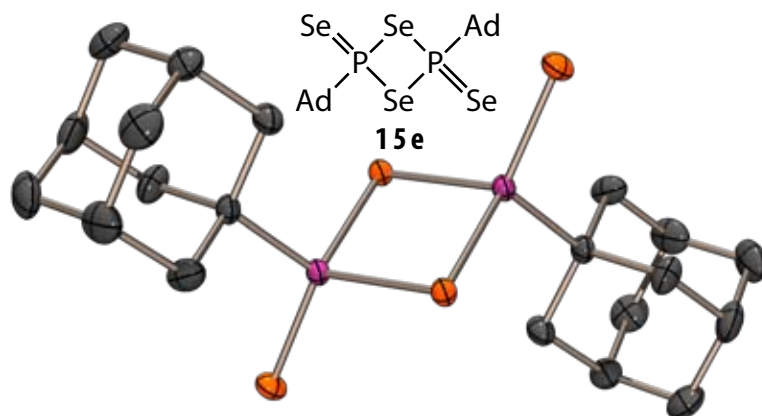
Aroxy-Substituenten begünstigen kleine Ringe

Hingegen führt die Kondensation der Aroxydichlorphosphane **1a** und **1b** zu drei- und viergliedrigen P/Se-Heterocyclen. Die Monoselenide **13** werden als *cis-trans*-Isomerengemisch gebildet. Es gelingt nicht, in den Monoseleniden **13** auch das zweite Phosphoratom mit Selen zu oxidieren.



Ein lösliches Perselenophosphonsäure-Anhydrid

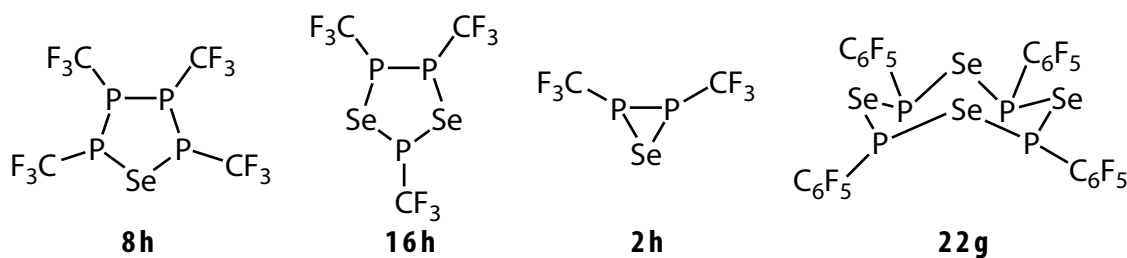
Die Kondensation von AdPCL_2 mit der äquimolaren Menge Na_2Se_2 ergibt das neue Diselena-diphosphatdiselenid **15e** in guter Ausbeute. Mit **15e** liegt erstmals ein in aprotischen organischen Lösemitteln leicht lösliches Perselenophosphonsäure-Anhydrid vor. In Analogie zu



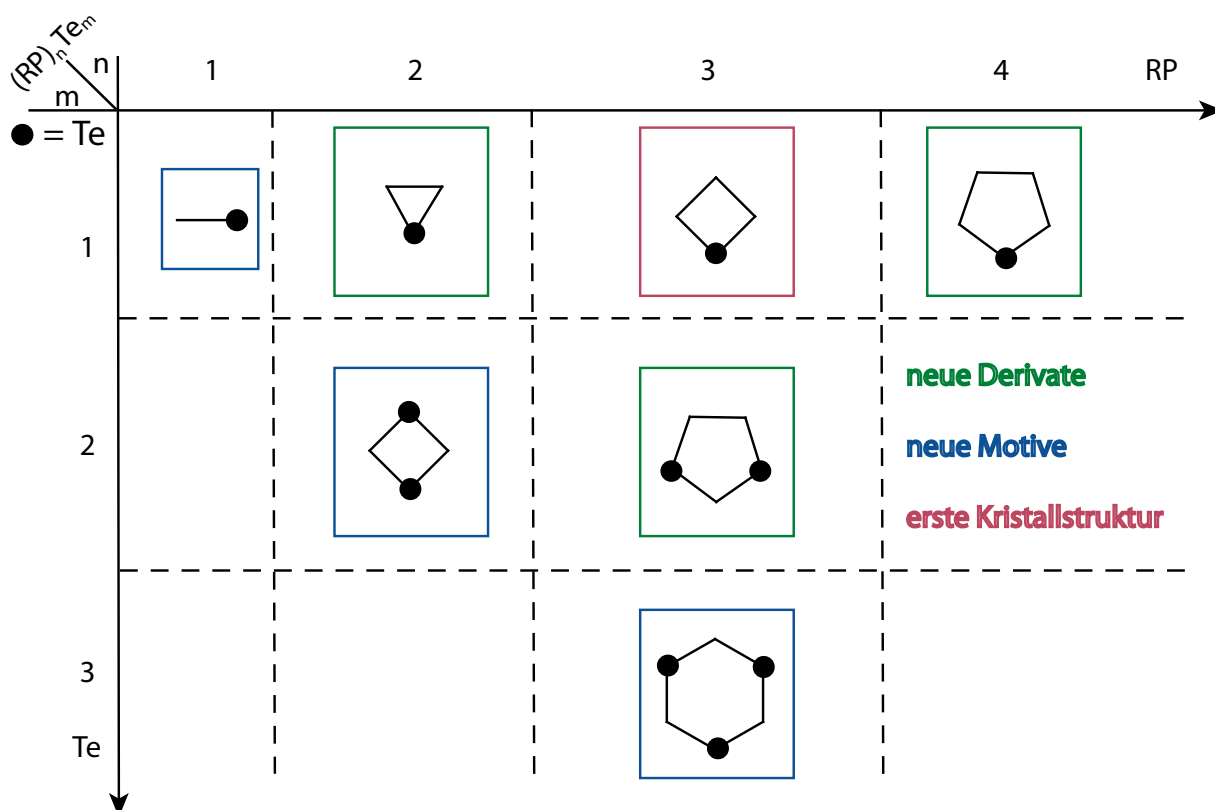
LAWESSON'S Reagenz ist **15e** als Selenierungsmittel für die präparative organische Chemie von Interesse.

P/Se-Heterocyclen mit perfluorierten Substituenten

Ausgehend von F_3CPCl_2 **1h** und $F_5C_6PCl_2$ **1g** wurden die ersten Heterocyclen $(RP)_nSe_m$ mit perfluorierten Phosphorsubstituenten erhalten. Im Gegensatz zu den analogen CH_3 - und C_6H_5 -substituierten Derivaten werden mit perfluorierten Substituenten keine Heterocyclen mit $m > n$ beobachtet. Für $R = CF_3$ bilden sich die phosphorreichen Heterocyclen **2h**, **8h** und **16h**, während für $R = C_6F_5$ das Tetraselenatetraphosphocan **22g** ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert werden kann.



In keinem der gebildeten Heterocyclen ist ein tetrakoordiniertes Phosphoratom anwesend. Dies ist sicher auf den elektronenziehenden Effekt des CF_3 bzw. C_6F_5 -Substituenten zurückzuführen.

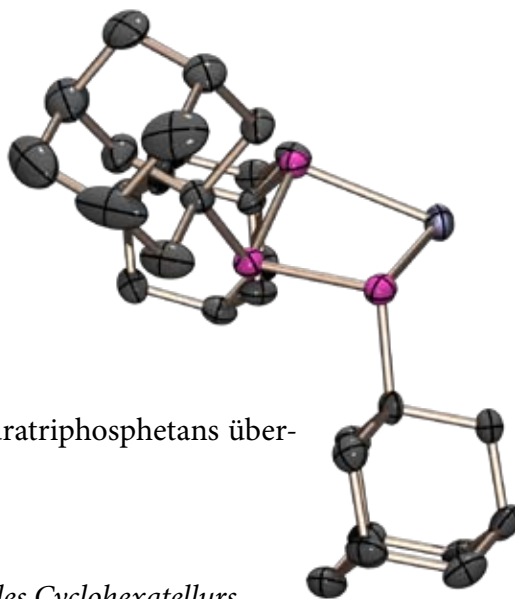
8.3 Phosphor-Tellur-Heterocyclen $(RP)_nTe_m$ 

In dieser Arbeit beobachtete Struktur motive von P/Te-Verbindungen.

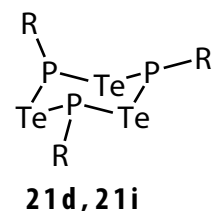
Im Gegensatz zu den P/Se-Heterocyclen leiden die analogen P/Te-Heterocyclen unter der schwachen P–Te-Bindung. Dementsprechend sollte die Wirkung des »noninnocent« Substituenten R am Phosphor gerade hier die Verhältnisse entscheidend beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kondensation der Dichlorphosphane **1a,d,e,g,h,i** mit Na₂Te, Na₂Te₂ oder (TMS)₂Te systematisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Donorsubstituenten am Phosphoratom (R = **a,d,e,i** und erstaunlicherweise CF₃!) die P–Te-Bindung stärken und die Bildung von Heterocyclen (RP)_nTe_m begünstigen. So wurden neue Repräsentanten dieser Heterocyclenfamilie NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert, zwei der erhaltenen Ringsysteme wurden dabei erstmals beobachtet. Die P/Te-Heterocyclen brachten mehr als eine Überraschung.

Ein luftstabiles Telluratriphosphetan

Die Kondensation von AdPCL₂ mit der äquimolaren Menge Na₂Te führt unter anderem zur Bildung des Telluratriphosphetans **6e** welches in Form roter Kristalle in Reinsubstanz isoliert wurde. Die Kristalle erwiesen sich als überraschend stabil und zeigten nach 12h an Luft keine Veränderung. Die von **6e** mittels Röntgenbeugung an Einkristallen erhaltene Molekül- und Kristallstruktur ist die erste eines Telluratriphosphetans überhaupt.



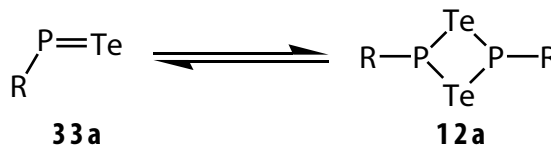
Erste Tritelluratriphosphinane – Triphosphanderivate des Cyclohexatellurs



Sperrige Substituenten begünstigen wie im Falle der P/Se-Heterocyclen (RP)_nSe_m auch hier die Bildung großer Ringe. So entstehen bei der Kondensation von TrtPCL₂ und sMesPCL₂ mit Na₂Te die Tritelluratriphosphinane **21d** und **21i**. Dieses Ringsystem war bislang nicht bekannt. Formal sind **21d** und **21i** die Triphosphanderivate des noch unbekanntes Hexatellurs Te₆.

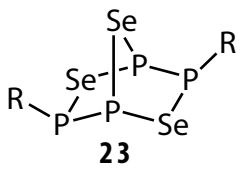
Zu Existenz monomerer Telluroxophosphane

Der Substituenteneinfluss auf die Ringgröße der entstehenden heterocyclen ist bei den P/Se- und P/Te-Heterocyclen weitgehend analog. So führt die Kondensation des aroxysubstituierten Dichlorphosphans **1a** mit (TMS)₂Te zum Ditelluradiphosphetan **12a**. Identität und Struktur von **12a** sind durch die ³¹P- und ¹²⁵Te-NMR-Spektren gesichert. Ditelluradiphosphetane waren bislang unbekannt. **12a** kann formal als das Dimer eines Telluroxophosphans RP=Te betrachtet werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde ein Signal beobachtet, dessen Lage (δ = 263.9), ¹²⁵Te-Satellitenintensität (7%) und ¹J_{TeP}-Kopplungskonstante (745.3 Hz) für eine zum Telluroxophosphan **33a** alternative Struktur kaum Spielraum lassen. Auch wenn weitere Untersuchungen notwendig sind, um dieses Ergebnis zu bestätigen, so zeigt es doch eindeutig wie spannend die Chemie des Phosphors mit den schweren Chalkogenen sein kann.

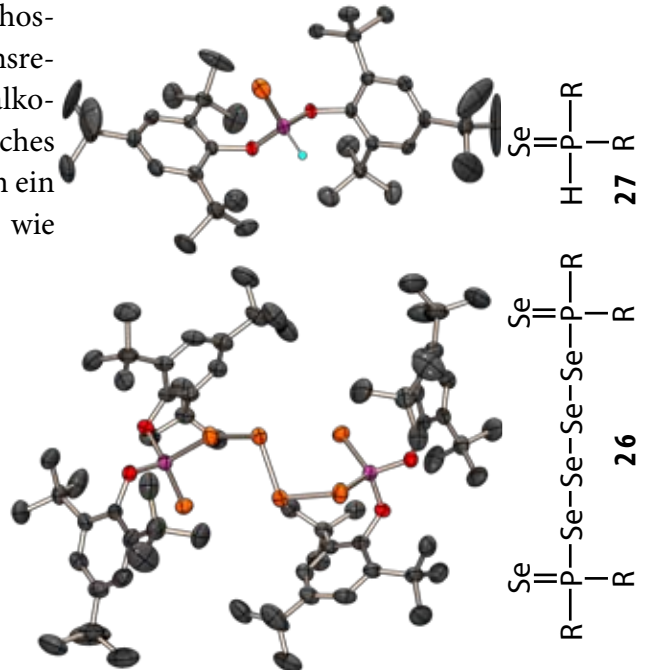


8.4 Unerwartete Nebenprodukte – die Folge von Mobilität

Die Einführung mobiler Substituenten R in den Dichlorphosphanen RPCl_2 eröffnet dem System bei den Kondensationsreaktionen zusätzlich zur Cl-Substitution mit Natriumchalkogeniden auch die Möglichkeit eines Substituentenaustausches (z.B. R/Cl-Austausch). Dies führt zu Produkten, in denen ein Teil der P-Atome den Substituenten ganz verloren hat, wie z.B. den Heteronorbornanen **23**, andererseits aber auch



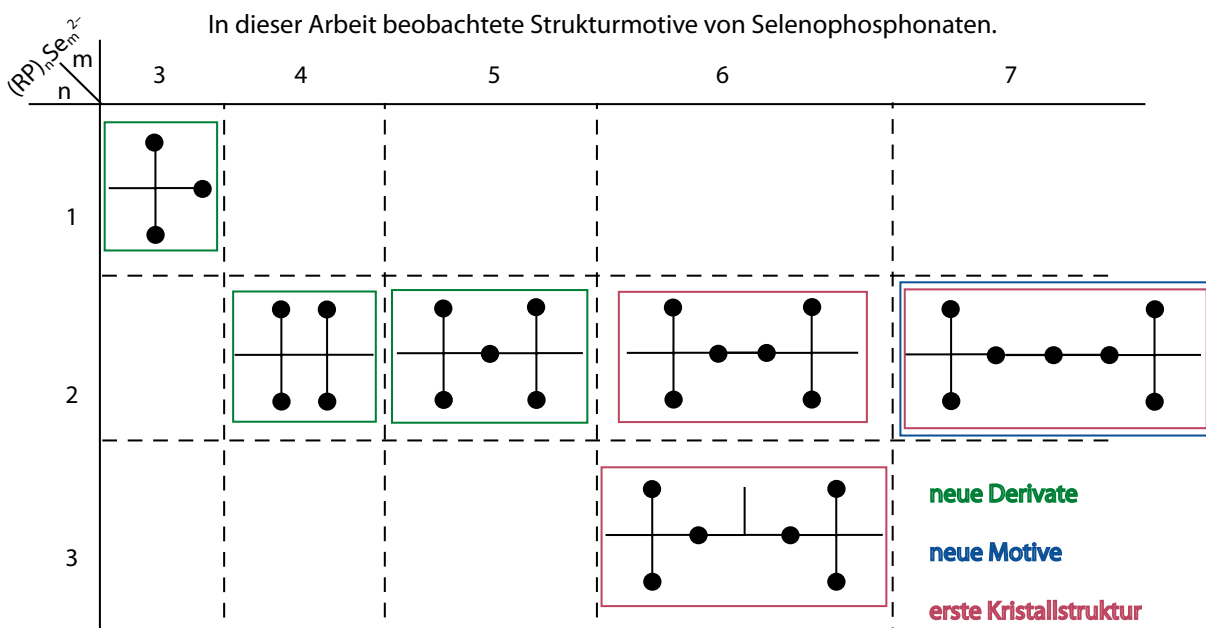
zu Produkten, welche zwei oder drei Substituenten R an einem Phosphoratom enthalten. Darunter sind die Selenophosphonsäureester **27** sowie die Tetraseländiphosphonsäurediester **26** besonders hervorzuheben. Von beiden bislang



unbekannten Verbindungstypen wurden im Rahmen dieser Dissertation die ersten Vertreter isoliert und mittels Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert. Mit dem Tris(adamantoxy)phosphanselenid $(\text{AdO})_3\text{P}=\text{Se}$

wurde erstmals ein symmetrischer Selenophosphorsäuretriester strukturell charakterisiert. Auch bei den Kondensationsreaktionen von TrtPCl_2 wurde die Abspaltung des Tritylsubstituenten beobachtet. Er findet sich in Trityl(poly)seleniden Trt_2Se_n ($n = 1-3$) wieder, die alle ^{77}Se -NMR-spektroskopisch sowie für $n = 3$ auch durch Röntgenbeugung an Einkristallen zweifelsfrei identifiziert wurden.

8.5 Natrium Selenophosphonate

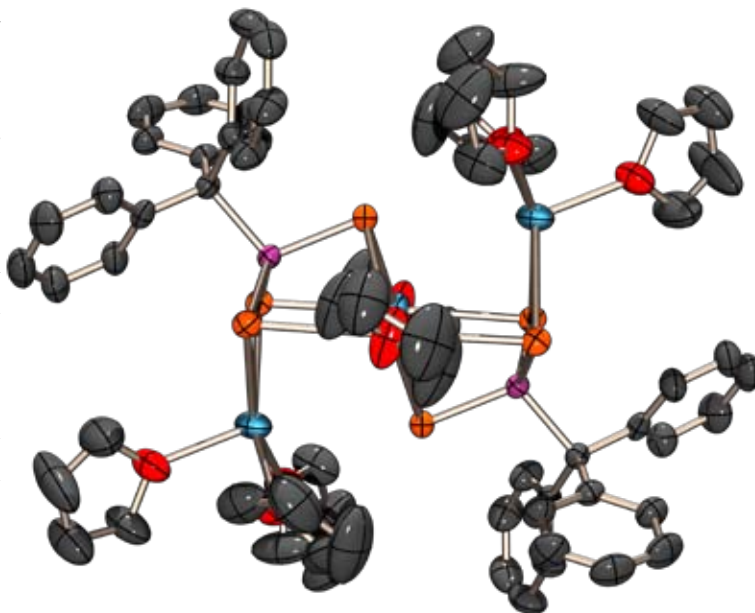


Wird für die Kondensationsreaktionen der Dichlorphosphane RCl_2 ein Überschuss an Na_2Se , Na_2Se_2 oder beider Komponenten verwendet, so gelangt man zu der bislang kaum untersuchten Anionenfamilie der Selenophosphonate. Dabei handelt es sich um Dianionen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{RP})_n\text{Ch}_m^{2-}$; die meisten in der Tabelle aufgeführten Selenophosphonat-anionen wurden durch Arbeiten in unserem Arbeitskreis¹ erstmals hergestellt.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Reihe der Selenophosphonate $(\text{RP})_2\text{Ch}_{4+n}^{2-}$ ($n = 0, 1, 2$) um das Glied mit $n = 3$ erweitert. Außerdem wurden insgesamt über 20 neue Vertreter von Selenophosphonatanion bekannten Strukturtyps als Natriumsalze hergestellt und charakterisiert. Von 14 verschiedenen Natriumselenophosphonatsalzen wurde die Molekül- und Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen für die untersuchten (siehe unten) Anionen eine sehr vielseitige und vielfältige Strukturchemie und lassen die Bildung interessanter und strukturell spannender Übergangsmetallkomplexe erwarten.

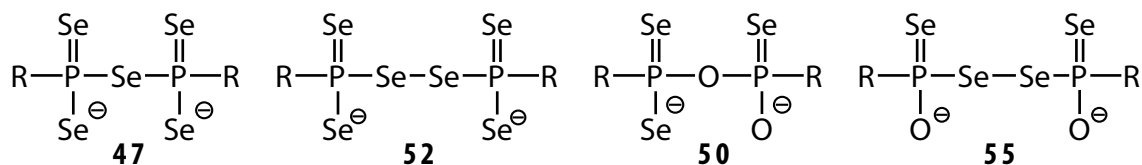
Natrium Triselenophosphonate

Die Kondensationsreaktion von RCl_2 mit Na_2Se und Na_2Se_2 im Verhältniss 1:1:1 führt zur Bildung von Triselenophosphonatanionen RPSe_3^{2-} . Im Rahmen der Dissertation wurden 5 neue Vertreter synthetisiert und ^{31}P - bzw. ^{77}Se -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von vier Anionen wurden die Strukturen der Natriumsalze mittels Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt. Dabei zeigt sich gerade für die einfachsten Selenophosphonatanionen eine äußerst reichhaltige und vielseitige Strukturchemie. Die verwirklichte Struktur ist Abhängig vom Substituenten R sowie der Art und Anzahl der an den Natriumionen koordinierenden Solvensmoleküle. So bilden sich mit $\text{R} = \text{Trt}$ Dimere und mit $\text{R} = \text{Tript}$ Tetramere aus, welche als SBU's »Kugelpackungen« im Kristall bilden. Hingegen sind für $\text{R} = \text{Ad}$ Anion und Kation zweidimensional zu einer Ebene verknüpft. Eine große Vielfalt wurde für das CF_3 -substituierte Triselenophosphonatanion **41h** beobachtet. In Abhängigkeit von Art und Zahl der mit in der Struktur integrierten Solvensmoleküle findet man eindimensionale Stränge (**41h** · 2 THF; 5.3.5.5), zweidimensionale Ebenen (**41h** · 2 THF; 5.3.5.4) oder auch ein richtiges dreidimensionales Netzwerk (**41h** · 2 H_2O ; 5.3.5.7).



Natrium Selenodiphosphonate

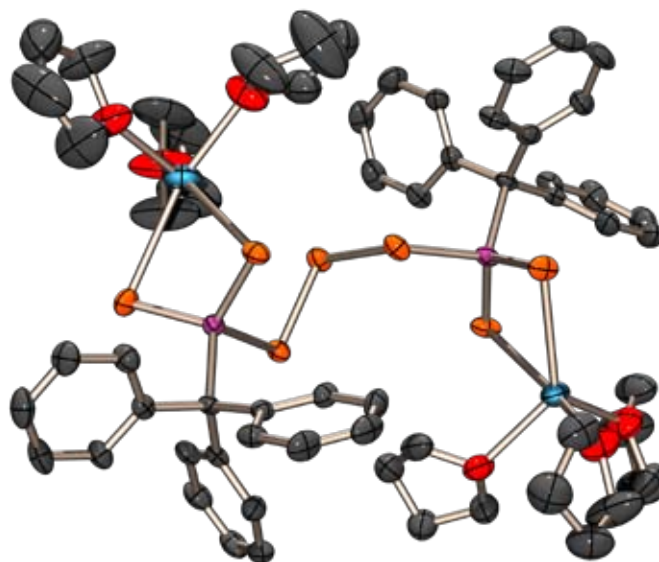
Wird bei der Kondensation der Dichlorphosphane R-PCl_2 mit Na_2Se und Na_2Se_2 mehr vom Natriumdiselenid verwendet, so bilden sich Selenodiphosphonatanionen. Die Anzahl der Selenatome, welche die Brücke zwischen den beiden Phosphonateinheiten bilden, hängt vom Überschuss an Na_2Se_2 ab. Im Zuge dieser Arbeit wurden acht neue Derivate synthetisiert und charakterisiert. Es zeigt sich, dass die Pentaselenodiphosphonatanionen **47** und die Hexaselenodiphosphonatanionen **52** sehr viel hydrolyseempfindlicher sind als die Triselenophosphonatanionen **41**. Es werden bevorzugt die einfach koordinierten Selenatome an den Phosphonateinheiten hydrolysiert. Die Natriumsalze der resultierenden gemischten Oxoselenodiphosphonate **50** bzw. **55** zeichnen sich durch eine besonders große Neigung zur Kristallisation aus.



Im Kristall bilden sich Dimere als SBU's aus, in denen die Natriumionen bevorzugt durch die Sauerstoffatome koordiniert sind. Die Koordinationssphäre der Natriumionen wird durch Selenatome und die Solvensmoleküle vervollständigt. Die Kristalle bestehen aus einer lockeren Packung der SBU's.

Mit dem tritylsubstituierten Heptaselenodiphosphonatanion **57i** wurde erstmals ein Diphosphonatanion mit einer Triselenidbrücke zwischen den Phosphoratomen als Natrium Salz isoliert und strukturell charakterisiert. Der Kristall besteht

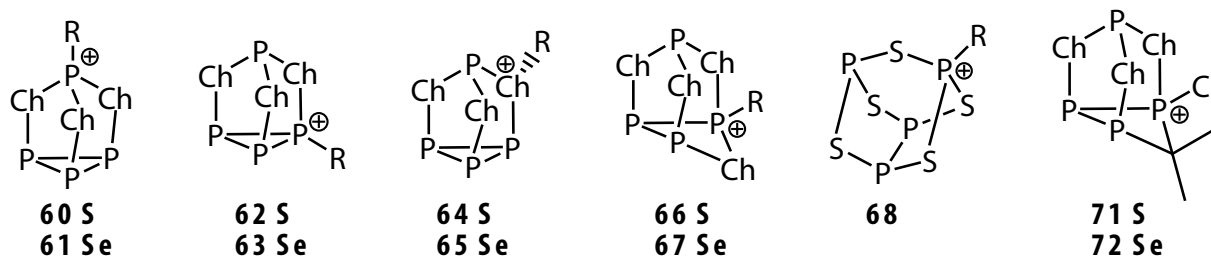
aus einer Stapelung monomerer Einheiten, in denen die beiden Natriumionen von jeweils einer Phosphonateinheit chelatisierend koordiniert werden.



8.6 Kationische Phosphor-Chalkogen-Polycyclen

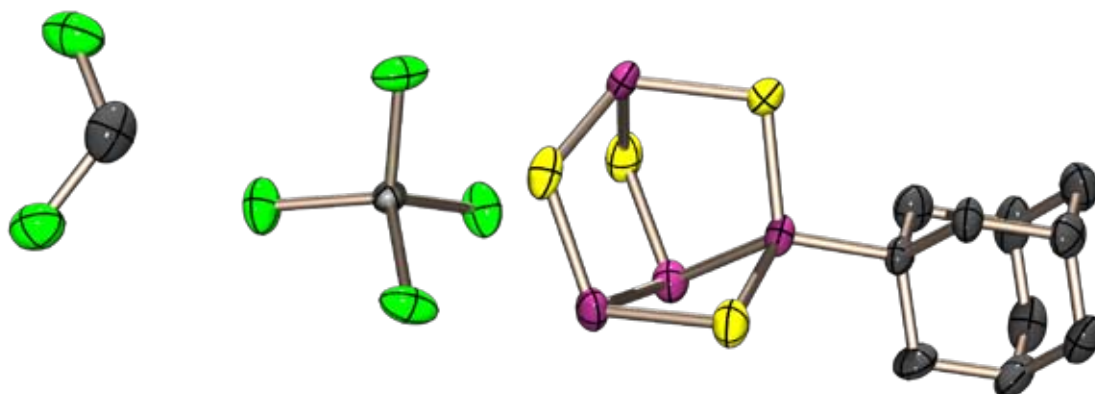
Kationische Polycyclen mit einem Gerüst aus Phosphor und Chalkogenatomen sind weitgehend unbekannt. In dieser Dissertation wurde erstmals ein allgemeiner präparativer Zugang zu diesen faszinierenden Kationen aufgezeigt. Die Umsetzung von P_4S_3 oder P_4Se_3 mit Alkyl- oder Arylmonohalgeniden und einer Lewis-Säure wie $AlCl_3$ oder $GaCl_3$ führt unter Alkylierung bzw. Arylierung und Erhalt des Phosphor-Chalkogen-Gerüsts zu den isomeren Kationen **60**, **62**, **64** bzw. **61**, **63** und **65**. Wird die Alkylierung in Gegenwart von Schwefel bzw. Selen durchgeführt, so bilden sich die Kationen **66** bzw. **67**. Dabei können die Substituenten R in breiten Grenzen variiert werden.

Mit 2,2-Dichlorpropan Me_2CCl_2 erfolgt der Einbau der CMe_2 -Einheit in das polycyclische Gerüst unter Bildung von **71/72**. Die Kationen sind im allgemeinen erstaunlich stabil, wobei $AlCl_4^-$ bzw. $GaCl_4^-$ als nicht nucleophile Gegenionen völlig ausreichend sind.



Die Kationen $RP_4Ch_4^+$ ($Ch = S, Se$)

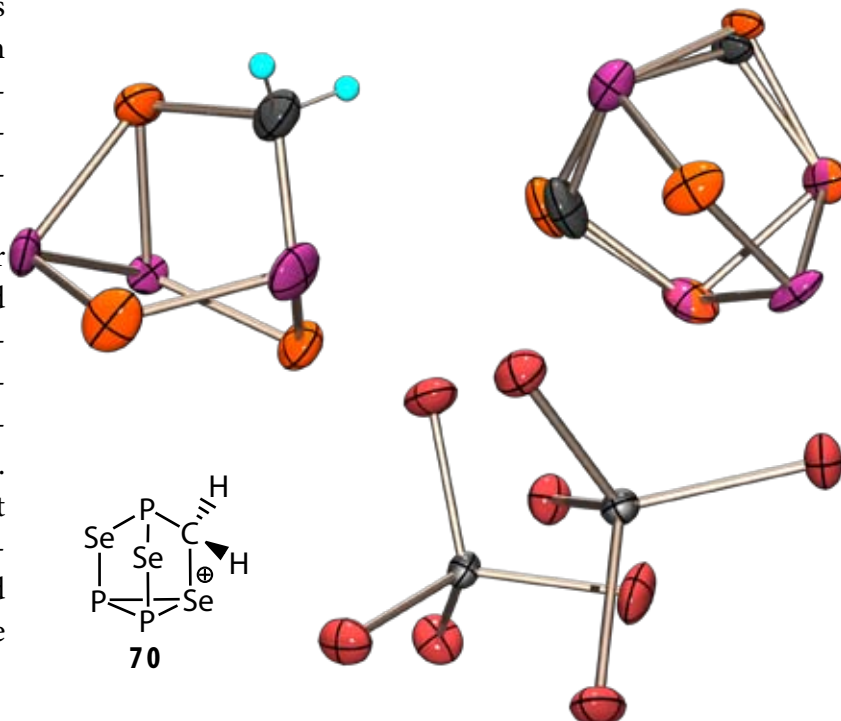
Am besten untersucht wurden die Kationen $RP_4Ch_4^+$ ($Ch = S, Se$). Sie entstehen als Hauptprodukt bei den Reaktionen von P_4S_3 oder P_4Se_3 mit Alkyl- oder Arylmonohalgeniden RX und $AlCl_3$ in Gegenwart von einem Äquivalent Schwefel bzw. Selen. Ihre Struktur entspricht der von α - P_4S_5 . Es wurden 19 Repräsentanten hergestellt und charakterisiert. Die Struktur ist durch die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren gesichert und am Beispiel des Adamantylderivates **65e** durch Röntgenbeugung am Einkristall zweifelsfrei belegt.



Ein unerwartetes Ergebnis: die Kationen $P_3S_3CH_2^+$ und $P_3Se_3CH_2^+$

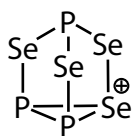
Setzt man P_4S_3 oder P_4Se_3 alleine mit $AlCl_3$ in Dichlormethan um, so reagiert das Lösemitel. Hauptprodukte sind überraschend die Kationen $P_3S_3CH_2^+$ (**69**) bzw. $P_3Se_3CH_2^+$ (**70**). Das Kation $P_3Se_3CH_2^+$ wurde als das Tetrabromogallatsalz in Substanz isoliert und strukturell mittels Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert.

Bildung und Stabilität der Kationen **69** und **70** sind bemerkenswert. In den Kationen ist das Nortricyclengerüst der Phosphorchalkogenide erhalten geblieben. Ein Chalkogenatom hat die basale Position eines P-Atoms übernommen und trägt formal die positive Ladung.

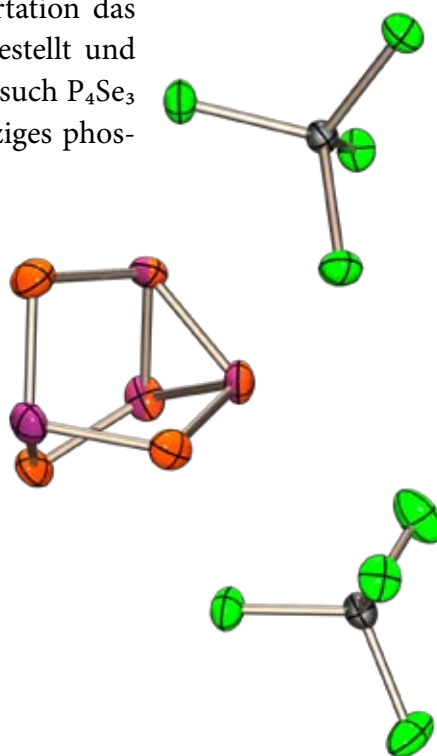


$P_3Se_4^+$: Das erste binäre Phosphor-Chalkogen-Kation

Mit dem Kation $P_3Se_4^+$ konnte im Rahmen dieser Dissertation das erste binäre Phosphor-Chalkogen-Kation überhaupt hergestellt und charakterisiert werden. Das Kation bildet sich bei dem Versuch P_4Se_3 mit C_6Me_5Br und $AlCl_3$ zu arylieren und entsteht als einziges phosphorhaltiges Produkt bei der Reaktion von P_4Se_3 mit Se_2Cl_2 und $AlCl_3$. Es wurde in Form des Tetrachloro- und des Tetrabromoaluminatsalzes isoliert und mittels Röntgenbeugung an Einkristallen strukturell charakterisiert.



75



9 Analytik, Arbeitstechnik und Edukte



NMR-Probenrohr mit N55-Schliff.

- 9.1 Analytik
- 9.2 Arbeitstechnik
- 9.3 Chemikalien

Vorrichtung zur Befüllung von NMR-Proben unter Schlenkbedingungen

- 323
- 326
- 327



Typische HV-Anlage im Arbeitskreis.



9.1 Analytik

9.1.1 NMR-Spektroskopie

9.1.1.1 Geräte

Für die Aufnahme von NMR-Spektren standen drei Geräte der Firma JEOL zur Verfügung:

- Eclipse 270+ (B = 6.34545 T ; 270 MHz)
- Eclipse 400+ (B = 9.38977 T ; 400 MHz)
- ECX 400 (B = 9.39916 T ; 400 MHz)

9.1.1.1 Standards und Messfrequenzen

Isotop	Standard $\delta = 0.00$ ppm	Messfrequenz	Messfrequenz	Messfrequenz
		J270 [MHz]	J400 [MHz]	J400e [MHz]
^1H	Me_4Si (TMS)	270.1661	399.7821	400.1823
^7Li	LiCl (1 M in D_2O)	104.9965	155.3701	—
^{13}C	Me_4Si (TMS)	67.9395	100.5345	100.6259
^{19}F	CCl_3F	254.1885	376.1711	376.5475
^{27}Al	AlCl_3 (1 M in D_2O)	70.3966	104.1704	—
^{31}P	H_3PO_4 85%	109.3651	161.8347	161.9967
^{77}Se	Me_2Se	51.5247	76.2444	76.3207
^{125}Te	Me_2Te	70.7016	104.6219	126.2563

Alle Standards für Heterokerne werden extern angewendet. Sollte für die ^1H -NMR-Spektroskopie ein interner Standard benötigt werden, wird auf das Signal der vollständig nicht deuterierten Verunreinigung des verwendeten deuterierten Lösemittels referenziert. Als Referenz für dieses Signal werden die chemischen Verschiebungswerte aus der Literatur²⁵⁷ verwendet.

9.1.1.2 Locksignal

Um auch aus Reaktionslösungen ohne deuterierte Lösemittel eine gute Qualität der Spektren zu erzielen, werden Kapillaren mit deuterierten Lösemitteln als Locksubstanz verwendet. Hierzu werden Schmelzpunktsbestimmungskapillaren mit einem Durchmesser von 0.9–1.1 mm zu ca. dreiviertel mit Benzol-[d6] befüllt und dann abgeschmolzen. Für Tieftemperaturmessungen werden Acetonitril-[d3], Toluol-[d8], Dichlormethan-[d2], oder Aceton-[d6] verwendet.

9.1.1.3 Temperatur

Alle NMR-Messungen werden standardgemäß bei Raumtemperatur vorgenommen. Sollte nicht bei Raumtemperatur gemessen worden sein, so wird die jeweilige Messtemperatur explizit zusammen mit den jeweiligen Daten angegeben.

9.1.1.4 Satellitenmuster

Die Satelliten von ^{77}Se und ^{125}Te haltigen Verbindungen lassen vielfältige Rückschlüsse auf die Struktur der jeweiligen Verbindung zu, wobei Informationen sowohl aus den Mustern selber als auch aus den relativen Intensitäten erhalten werden können. Das Satellitenmuster wird zum überwiegenden Teil von dem Isotopomeren einer Verbindung mit einem NMR-aktiven Kern

niedriger natürlicher Häufigkeit (meist ^{77}Se) erzeugt. Es sind auch Muster von zwei oder mehr aktiven Kernen denkbar, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen solcher Isotopomere und somit auch ihr Anteil am Gesamtgehalt der Verbindung in der Probe sehr gering (z.B. ^{77}Se : $7.4\% \times 2 = 0.55\%$) und somit nur in sehr guten Spektren mit hoher Pulszahl erkennbar. Das Muster wird daher von dem Spinsystem bestimmt, welches durch Kopplung eines Heterokerns X mit dem Rest der NMR-aktiven Kerne, in dieser Arbeit entweder Phosphor, Fluor oder Wasserstoff, hervorgerufen wird. Da für die Analyse von Phosphor-Chalkogen-Verbindungen die ^{31}P -NMR-Spektren eine überragende Bedeutung haben werden diese zur Simplifizierung gegenüber Protonen und gegebenenfalls auch gegenüber Fluor breitbandentkoppelt, wobei jedoch eine gleichzeitige Entkopplung gegen beide Elemente aus technischen Gründen nicht möglich ist. Satellitenmuster können sowohl Spektren erster als auch Spektren höherer Ordnung sein. Ist das Hauptsignal des Isotopomeren ohne NMR-aktives Chalkogen für sich schon Bestandteil eines Spinsystems höherer Ordnung ist auch das Satellitenmuster höherer Ordnung. Ist jedoch das Hauptsignal noch nach erster oder sogar nullter Ordnung interpretierbar so kann das Spinsystem der Satelliten auch erste Ordnung sein; in diesem Fall findet sich die Multiplizität des Hauptsignals in den einzelnen Satelliten wieder. Es sind jedoch auch hier in vielen Fällen Spinsysteme höherer Ordnung anzutreffen. Die Entstehung des Satellitenmusters und seine Zuordnung sind bei allen Verbindungen, welche durch die NMR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert wurden im jeweiligen Abschnitt beschrieben.

9.1.1.5 Integralausbeuten

Die Anteile der jeweiligen Verbindungen am Gesamtphosphorgehalt in Lösung werden aus den Integralen der ermittelt und sind bezüglich des NOE-Effektes unkorrigiert. Alle Prozentangaben in ^{31}P -NMR-Spektren sind so zu interpretieren. Es handelt sich somit um den Prozentanteil am Gesamtphosphor in Lösung, nicht um molare Prozentanteile. Sollten sich in einem Spektrum die angegebenen Prozentanteile identifizierter Verbindungen nicht zu 100% aufaddieren, werden die zur Vollständigkeit fehlenden Anteile von nicht identifizierten Verbindungen eingebracht.

9.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren werden mit einem MStation JMS 700 der Firma JEOL angefertigt. Es stehen mehrere Ionisationsmöglichkeiten zur Verfügung aus denen die für die zu messende Verbindung die jeweils am geeignetsten erscheinende eingesetzt wurde. Für Neutralverbindungen kommen EI, DEI, FAB und ESI in Betracht. Die Tritylverbindungen erweisen sich massenspektrometrisch als Problem, da sie das sehr stabile Tritylkation abspalten, welches in vielen Fällen als einziges Fragment zum Detektor gelangt. Für ionisch aufgebaute Verbindungen ist nur FAB als Ionisationsmethode geeignet, wobei hier nur eines der beiden Ionen in einer Messung erfasst werden kann. Die Probenpräparation stellt eine weitere Einschränkung der Methode dar, so müssen die Substanzen hierbei kurzfristig der Atmosphäre ausgesetzt werden und in eine leicht protische Matrix von *para*-Nitrobenzylalkohol eingebettet werden. Trotz dieser ungünstigen Voraussetzungen gelang die Aufnahme einiger sehr aussagekräftiger Spektren. Bei selen- und tellurhaltigen Verbindungen wird ein stark aufgespaltenes Signal beobachtet, welches durch die breite Isotopenverteilung der beiden Elemente erzeugt wird. Es ist möglich aus den relativen Intensi-

täten diese Isotopenmusters den Gehalt ans Selen respektive Tellur des jeweiligen Fragmentes zu ermitteln. Die im experimentellen Teil angegebenen Fragmentmassen beziehen sich auf das Fragment mit der höchsten natürlichen Häufigkeit der enthaltenen Isotope.

9.1.3 Schwingungsspektroskopie

9.1.3.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR Gerät als KBr-Presslinge aufgenommen.

9.1.3.2 Ramanspektroskopie

Als Ramenspektrometer dient ein Spectrum 2000 NIR FT-IR, ebenfalls Produkt der Firma Perkin Elmer. Luftempfindliche Feststoffe werden direkt im Reaktionsgefäß, unempfindliche Feststoffe in Präparatgläsern vermessen.

9.1.4 Röntgenanalytik an Einkristallen

Für die Röntgenbeugung standen ebenfalls drei Geräte zur Verfügung:

- KappaCCD der Firma Nonius mit Drehanode
- IPDS der Firma STOE
- XcaliburCCD der Firma Oxford Diffraction

Luftempfindliche Kristalle werden unter Schutzgas aus dem Schlenkgefäß entnommen und sofort auf einen Objektträger in einen Tropfen perfluoriertes Öl (KEL-F®) überführt. Nach Selektion eines Kristalls unter dem Polarisationsstereomikroskop wird dieser direkt auf die Spitze eines dünnen Glasfadens aufgebracht und bei laufender Kristallkühleinheit auf das Goniometer des Diffraktometers montiert. Für temperaturempfindliche Proben wird eine spezielle Abfülleinrichtung benutzt, welche es ermöglicht den Objektträger zwischen RT und $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu temperieren. Da das normale KEL-F®-Öl schon bei ca. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erstarrt wird ein Perfluoretheröl für Vakuumpumpen mit der Bezeichnung GALDEN HT 230 und einem Erstarrungspunkt von $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet. Die genauen kristallografischen und meßtechnischen Daten jeder Röntgenstrukturanalyse finden sich im Anhang 13.4.

9.1.5 Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt mit einem Gerät der Firma Büchi, Modell B540. Die Substanzen werden in Kapillaren abgefüllt. Bei luft- oder hydrolyseempfindlichen Proben wird die Kapillare oben abgeschmolzen und schnellstmöglich vermessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

9.1.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalytik für C, H, N wurde von der zentralen Analytik des Departments Chemie und Biochemie der LMU-München mit einem C, H, N Analysator Elementar Vario EL durchgeführt.

9.2 Arbeitstechnik

9.2.1 Allgemeine Schlenktechnik

Fast alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen werden mittels Schlenktechnik²⁵⁸ unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wird vorwiegend Argon verwendet, geliefert von der Firma Messer Griesheim mit einer Reinheit von 4.6 in 50 L Stahlflaschen. Wenn Stickstoff als Inertgas Verwendung fand, wurde dieser aus der Hausleitung des Departments Chemie und Biochemie der LMU-München mit einer Reinheit von > 4.0 bezogen wird. Die eingesetzten Glasgeräte werden vor der Verwendung in einem auf 130 °C temperierten Trockenschrank aufbewahrt. Vor Beginn der einzelnen Reaktionen werden die jeweils benötigte Apparatur unter Verwendung von Wacker Silicon-Hochvakuumfett (mittel oder schwer) zusammengefügt und dreimal mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ($1-6 \times 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt sowie mit Argon geflutet. Die Alkalimetallchalkogenide, P_4Se_3 und das Gallium(III)chlorid werden in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre eingewogen. Hierbei handelt es sich um das mit Stickstoff (> 4.0) aus der Hausleitung des Departments Chemie und Biochemie der LMU-München betriebenen Modell Labmaster 130 der Firma MBraun.

9.2.2 Zentrifuge

Die verwendete Zentrifuge ist ein Modell der Firma Heraeus Instruments mit der Bezeichnung Cryofuge 6000i. Es können maximal zwei passende 60 mL Schlenkrohre gleichzeitig zentrifugiert werden, wobei eine Rotationsgeschwindigkeit von 1200 U/min nicht überschritten wird, um die Berstgefahr einzuschränken.

9.2.3 Abfüllen der NMR-Proben

Das Abfüllen von NMR-Proben unter Schlenkbedingungen stellt eine nicht zu unterschätzende Problemstellung dar. Die meist praktizierte Möglichkeit des Abschmelzens bietet zwar den Vorteil sehr inerter Bedingungen hat aber auch gravierende Nachteile. So müssen relativ teure NMR-Rohre aus DURAN™-Glas verwendet werden und die Rohre müssen einzeln an den Glashalter angesetzt werden. Zur Wiederverwendung und Reinigung müssen sie mit einem Glasschneider angeritzt und »geknackt« werden, wobei das Rohr sukzessive kürzer und beim Unterschreiten der Mindestlänge wertlos wird. Des Weiteren ist in dem geschlossenen System eine Kristallisation unwahrscheinlich. Daher werden die NMR-Proben in normale Probenrohre mittels eines speziell konstruierten Halters eingefüllt. Dieser Halter besteht aus einem ca. 7 cm langen Glasrohr, welches am oberen Ende mit einer NS 14.5 Schliffhülse und am unteren mit einem Glasgewinde GL18 ausgestattet ist. Im oberen Drittel des Rohres befindet sich ein Schlenkhahn. Das obere Ende wird nun mit einem regulären NS 14.5 Schliffstopfen, das untere mit einer gelochten Plastiküberwurfmutter (QuickFit®) in welche ein mit einem kleinen Korkbohrer mittig durchgebohrtes Silikonseptum eingelegt wird, verschlossen. Zum Abfüllen einer Probe wird nun der Hahn an die Schlenkanlage angeschlossen und von oben ein normales NMR-Probenrohr soweit durch das Septum geschoben, bis der Halter bequem verschlossen werden kann. Die Abdich-

tung durch das Septum ist so gut, dass ein Vakuum von 1×10^{-3} mbar erreicht werden kann. Das NMR-Probenrohr kann nun regulär evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas gespült werden. Die Probe wird mittels einer 1 mL-Spritze unter Inertgasgegenstrom direkt in das Probenrohr injiziert. Das Rohr wird von unten vorsichtig etwas nach oben geschoben, um unter Inertgasgegenstrom die Kappe aufsetzen zu können, und dann langsam und vorsichtig nach oben aus dem Halter entfernt. Für 10 mm Rohre und eventuelle Ampullen steht auch ein Halter mit größerem Durchmesser (NS 29 Schliff und GL32-Gewinde) zur Verfügung. Die Methode liefert gute Resultate und vermeidet die oben genannten Nachteile des Abschmelzens. Sollten – wie etwa bei den empfindlichen Tellurverbindungen – optimale Inertbedingungen und ein sicherer Verschluss der Probe von Nöten sein, wird auf NMR-Rohre mit aufgesetztem NS 5 Schliff zurückgegriffen, welche ebenfalls mit einem speziellen Halter abgefüllt werden. Diese vereinen alle Vorteile auf sich, sind jedoch sehr teuer in der Anschaffung.

9.3 Chemikalien

Alle hier nicht aufgeführten Chemikalien wurden entweder kommerziell von den Firmen Merck, Flucka/Riedel-de-Hähn, ACROS Organics und Aldrich bezogen oder waren im Arbeitskreis KLAPÖTKE/KARAGHIOSOFF vorhanden.

9.3.1 Absolute Lösemittel

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe Pentan, Hexan, Isohexan, Benzol, Toluol und Xylol (Isomergemisch) werden ebenso wie die Ether Tetrahydrofuran (THF), Diethylether und *tert*-Butylmethylether (TBME) über elementarem Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet und vor Verwendung abdestilliert. Größere Mengen Isohexan werden über KOH-Plättchen getrocknet. Dichlormethan wird über Calciumhydrid und Acetonitril über Phosphorpentoxid getrocknet, beide werden von Trockenmittel abdestilliert. Kohlenstoffdisulfid und 1,1,2-Trichlorethen werden über Molekularsieb 4 Å direkt in der Flasche aufbewahrt.

9.3.2 Phosphorchalkogenide

9.3.2.1 Reinigung von P_4S_3

Das kommerziell erhältliche P_4S_3 ist stark mit höheren Phosphorsulfiden verunreinigt und weist eine gelbe Farbe mit deutlichem Grauschleier auf. Da die Löslichkeit dieser Verunreinigungen in CS_2 deutlich geringer ist als die des Phosphorsesquisulfides wird das verunreinigte P_4S_3 in CS_2 gelöst (2 mL/g) und abfiltriert (D3-Fritte). Für diese Operation ist keine Schlenktechnik erforderlich. Man erhält eine klare gelbe Lösung, aus welcher das CS_2 im Vakuum entfernt wird. Das gereinigte P_4S_3 bleibt als leuchtend gelber Feststoff zurück, welcher im Vakuum getrocknet wird.

9.3.2.2 Darstellung von P_4Se_3

Bei der folgenden Prozedur handelt es sich um eine optimierte Literatursynthese²⁵⁹.

In einem Mörser werden 34.34 g (1.11 mol) roter Phosphor und 65.66 g (0.83 mol) graues gepulvertes Selen innig vermengt. Eine Ampulle aus DURAN®-Glas mit angesetztem NS14.5-Schliffhülse wird an die HV-Anlage angeschlossen, mehrmals sekuriert, ausgeheizt und anschließend mit dem Gemenge (Füllhöhe ca. 50 %) befüllt. Die Ampulle wird ca. 30 min lang evakuiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Ofen für 2 d auf 200 °C und weitere 24 h auf 340 °C erwärmt. Es hat sich eine grau-braune kompakte Masse gebildet, welche in der Ampulle unbegrenzt aufbewahrt werden kann. Zur Aufarbeitung wird die Ampulle geöffnet (*Vorsicht: Vakuum!*) und der Inhalt zügig in einem Mörser gut zerkleinert. Das Pulver wird in eine Extraktionsfritte überführt und mit 80–100 mL CS_2 solange extrahiert, bis das Eluat farblos ist (ca. 48 h). Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und 79.8 g (80 %) P_4Se_3 bleiben als leuchtend oranges Pulver zurück.

9.3.3 Lewis Säuren

Alle festen Lewis-Säuren, hier insbesondere das oft verwendete Aluminiumtrichlorid werden schnellstmöglich an der Luft in kleine Präparatgläser abgewogen. Diese Gläser werden vorsichtig aufrecht in einen Schlenkrohr gestellt und mindestens eine halbe Stunde lang im Vakuum (5×10^{-3} mbar) getrocknet und von eventuellen HCl-Anhaftungen befreit. Die Zugabe zur Reaktionsmischung erfolgt ebenfalls so schnell wie möglich, wobei eine Teflonhülse verwendet wird, um ein Anheften der pulverigen Substanzen am Schliff fett zu vermeiden.

9.3.4 Trisdiethylaminophosphan

Die folgende Vorschrift ist aufgrund der eingesetzten Mengen und der damit verbundenen Handlingprobleme nur zu zweit durchführbar!

In einem sekurierten 4 L Dreihalskolben mit Hahnolive, 1 L Tropftrichter und KPG-Rührer wird Diethylamin (7.2 mol, 760 mL) in 1.6 L Et_2O (p.a.) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren auf 0° C gekühlt und es wird langsam PCl_3 (100 mL, 1.1 mol) in 0.8 L Et_2O (p.a.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT weitergerührt (über Nacht möglich), das entstandene Diethylammoniumhydrochlorid mit einer Schlenkfritte abgetrennt und dreimal mit je 200 mL Et_2O (p.a.) nachgewaschen. Das Lösemittel wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert (80 °C, 7×10^{-3} mbar). Man erhält Tris-(diethylamino)phosphan als farblose ölige Flüssigkeit. Ausbeute 177 g (65 %). — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 118.8$ (s). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.99$ (qd, $J_{HH} = 7.1$ Hz, $J_{PH} = 7.7$ Hz, 4H), 1.03 (t, $J_{HH} = 7.1$ Hz, 6H).

9.3.5 Literaturverbindungen

Folgende Verbindungen wurden ohne Abwandlung nach Literaturvorschriften dargestellt: 9-Bromathracen³³, 9-Bromtriptycen³⁴, Supermesitylen¹⁶, SuperMesitylbromid¹⁶, Alkalimetallchalkogenide und Bistrimethylsilylchalkogenide²⁰¹.

9.3.6 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von RCl_2 mit M_2Ch_m

In ein für die verwendete Zentrifuge taugliches Schlenkrohr werden in der Glove-Box die benötigten Alkalimetallchalkogenide eingewogen. Das Schlenkrohr wird anschließend mit der HV-Anlage verbunden und der Schlauch sekuriert. Unter Ar-Gegenstrom wird nun THF (2 mL/mmol) und ein Magnetrührstäbchen zugefügt und die entstandene Suspension kräftig gerührt. An dieser Stelle werden auch alle weiteren an Luft abwägbaren festen Komponenten (z. B. Lithium) hinzugefügt. Mittels eines Übergangsstückes wird ein kleiner sekurierter Tropftrichter (10–25 mL) aufgesetzt. Eine entsprechende Menge einer 0.5 molaren Lösung des entsprechenden Dichlorphosphans in THF wird eingefüllt; diese Lösung kann im Falle von festen Dichlorphosphanen auch direkt im Tropftrichter durch Zugabe von THF erzeugt werden. Die unten im Schlenkrohr befindliche Suspension wird eventuell entsprechend gekühlt. Die Dichlorphosphanlösung wird nun unter kräftigem Rühren langsam auf die abgekühlte Suspension getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird eventuelle die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Der Tropftrichter wird entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Es wird anschließend so lange abzentrifugiert, bis die überstehende Lösung *klar* und *durchsichtig* ist. Diese wird dann mit Hilfe einer 5-mL-Spritze abdekantiert und in ein Schlenkgefäß überführt. Gewöhnlich wird der zurückbleibende Niederschlag im Vakuum getrocknet und daraufhin mit einem anderen Lösemittel extrahiert. Dessen Volumen entspricht gewöhnlich der Hälfte des zuvor verwendeten THF-Volumens. Nach mindestens einer Stunde Rühren wird erneut zentrifugiert und eventuell noch einmal mit einem dritten Solvens extrahiert. Danach wird der feste Rückstand für gewöhnlich verworfen. Die Aufarbeitung der Fraktionen wird bei jedem Versuch gesondert beschrieben.

10 Synthesen von Dichlorphosphanen



Synthese von F_3CPCl_2 : Destillation mit Vigreux-Kolonne unter Kühlung auf $-78^\circ C$



Synthese von $AdPCl_2$: »Feststoff« Destillation

Synthese von F_3CPCl_2 : Aparatur



Synthese von $F_3CP(NEt_2)_2$: Aparatur



10.1 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxydichlorphopshan 1a

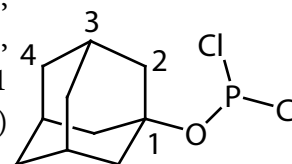
In einem 1000-mL-Schlenkkolben werden 131.2 mL (1.5 mol) PCl_3 in 100 mL Benzol vorgelegt. Unter Eiskühlung wird eine Lösung aus 78.7 g (0.3 mol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol und 83.2 mL (0.6 mol) Triethylamin in 100 mL Benzol mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 mL/min zuge-
tropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Man trennt das entstandene Triethylammoniumhydrochlorid ab und wäscht dreimal mit je 20 mL Benzol nach. Aus der klaren Lösung wird das verbleibende PCl_3 und Benzol bei 110 °C bis zur Trockne abdestilliert. Der gelbe Feststoff wird in wasserfreiem Pentan digeriert, und die nicht gelösten Bestandteile über eine Umkehrfritte herausgefiltriert. Die so entsandene klare Lösung wird bei 50 °C im Vakuum vom Lösemittel befreit. Ausbeute 89 g (82 %). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 201.6$ (s) — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.30$ (s, 2H, *m*-H), 1.47 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 146.7$ (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, *C*-*p*), 146.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, *C*-*i*), 141.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, *C*-*o*), 124.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *C*-*m*), 35.9 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 (d, $^5J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 3091 (10), 2967 (100), 2909 (79), 2711 (9), 1597 (36), 1466 (30), 1445 (26), 1364 (13), 1345 (13), 1296 (13), 1242 (10), 1201 (24), 1108 (25), 1144 (17), 1097 (20), 1029 (11), 931 (26), 886 (10), 824 (53), 781 (17), 754 (10), 638 (11), 572 (35), 512 (32), 487 (52), 462 (31), 348 (21), 258 (41), 227 (34), 179 (27), 146 (22) — MS (EI, 75 eV): m/z (I_{rel}) = 362 (60, M^+), 347 (95, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PCl}_2\text{H}^+$), 327 (15, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{POCl}^+$), 275 (25), 261 (60, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}^+$), 245 (20, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}^+$), 231 (40), 205 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}^+$), 149 (75, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}^+$), 57 (100, C_4H_9^+), 41 (42, C_3H_5^+) — Schmp.: 58–59 °C.

10.2 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxydichlorphopshan 1b

In einem 500-mL-Schlenkkolben werden 131.2 mL (1.5 mol) PCl_3 in 100 mL Benzol vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man eine Lösung aus 66.1 g (0.3 mol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 83.2 mL (0.6 mol) Triethylamin und 100 mL Benzol mit einer Geschwindigkeit von ca. 4 mL/min zu. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Danach trennt man das entstandene feste Triethylammoniumhydrochlorid ab und wäscht dreimal mit je 20 mL Benzol nach. Aus der klaren Lösung wird das verbleibende PCl_3 und Benzol bei 110 °C abdestilliert. Die erhaltene farblose, ölige Flüssigkeit wird in wasserfreiem Pentan aufgenommen, die entstandene Suspension filtriert und das Filtrat vom Lösemittel bei 50 °C im Vakuum befreit. Ausbeute 71 g (74 %). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 202.1$ (s) — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.30$ (s, 2H, *m*-H), 2.47 (s, 3H, *p*- CH_3), 1.67 (s, 9H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 146.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, *C*-*i*), 142.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, *C*-*o*), 133.9 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *C*-*p*), 128.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *C*-*m*), 35.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 (d, $^5J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.5 (s, *p*- CH_3) — Raman (100 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 3072 (17), 2968 (76), 2920 (100), 2788 (10), 2716 (10), 1598 (21), 1579 (11), 1464 (24), 1444 (26), 1380 (16), 1290 (18), 1200 (26), 1177 (27), 1098 (18), 950 (19), 929 (18), 812 (29), 568 (48), 521 (31), 486 (47), 409 (14), 306 (26), 268 (30), 207 (35), 145 (33) — MS (EI+, 75 eV) m/z (I_{rel}) = 320 (30, M^+), 305 (30, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{PCl}_2\text{H}^+$), 233 (15, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{P}^+$), 219 (15, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$), 163 (45, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}^+$), 57 (100, C_4H_9^+), 41 (20, C_3H_5^+).

10.3 1-Adamantoxydichlorphosphan 1c

In einem 500 mL Schlenk Kolben werden unter Ar-Atmosphäre 12.0 g (0.106 mol) Diazobicyclooctan in 130 mL trockenem THF bei 0 °C gelöst. Unter Rühren gibt man nun 13.1 mL (0.150 mol) Phosphortrichlorid und lässt etwa 10 Minuten rühren. Anschließend tropft man eine Lösung von 15.2 g (100 mmol) 1-Adamantol in etwa 200 mL THF bei 0 °C über einen Zeitraum von einer Stunde zu. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Um die Reaktion zu vervollständigen, lässt man bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Über eine Umkehrfritte wird der Hydrochlorid-Niederschlag abgetrennt und zwei Mal mit je 30 mL THF nachgewaschen. Nach möglichst vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (5×10^{-3} mbar) werden 20.76 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, dass sich diese Flüssigkeit aus einem Gemisch von 84.1 % Adamantoxydichlorphosphan **1c** und 15.9 % THF zusammensetzt. Da für die folgenden Umsetzungen eine 0.5 molare Lösung benötigt wird, versetzt man nun mit 134 mL THF. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.30$ (s, 6H, 4-H), 1.84 (s, 3H, 3-H), 1.92 (s, $^4J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 6H, 2-H) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.3$ (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, C-3), 35.4 (s, C-4), 44.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, C-2), 89.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, C-1) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 191.5$ (s) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 2929 (100), 2855 (29), 1438 (21), 1272 (21), 1192 (29), 1102 (14), 987 (14), 964 (26), 7733 (41), 714 (32), 567 (25), 494 (37), 457 (33), 436 (35), 404 (18), 392 (16), 297 (12), 261 (13), 238 (55), 183 (16), 167 (31) — MS (EI, 70 eV): m/z (I_{rel}) = 251.1 (20) M^+ , 217.1 (6, $\text{M}-\text{Cl}^+$), 209.6 (13), 169.1 (17, AdPH_3^+), 135.2 (100, Ad^+).



10.4 Supermesityldichlorphosphan 1d

Die Synthese erfolgte gemäß Literatur¹⁶ ohne Abweichungen.

10.5 1-Adamantyltrichlorphosphan 1e

10.5.1 1-Adamantyltrichlorphosponiumtetrachloroaluminat 74e

Zunächst werden 21.6 g (100 mmol) AdBr sowie 20.0 g (100 mmol) AlCl_3 in einem 500-mL-Schlenk Kolben vorgelegt. Anschließend erfolgt die Suspensierung in 200 mL PCl_3 . Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei 90 °C in einem Nachtlabor unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Zugabe von 100 mL Isohexan und anschließendes Rühren bei RT für 1 h um nicht umgesetztes AdBr aufzulösen. Die weiße Suspension wird über eine Schlenkfritte abgefrittet. Der so erhaltene weiße Niederschlag wird zwei Mal mit je 50 mL Isohexan gewaschen und daraufhin 1 h im Vakuum getrocknet. Das Filtrat kann verworfen werden (*Vorsicht!*). Der weiße Feststoff löst sich nur schlecht in apolaren Lösemitteln. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): = $\text{AdPCL}_2\text{Br}^+$ AlCl_4^- (2 %), PCl_3 (72 %), $\text{AdPCL}_3^+\text{AlCl}_4^-$ (24 %). Die 43.4 g Rohprodukt werden ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

10.5.2 1-Adamantylchlorphosphan 1e

In einem Schlenkkolben werden 21.9 g 1-Adamantyltrichlorphosphoniumtetrachloroaluminat mit 38.66 g (47.4 mmol) Triphenylphosphan (1.5 fachen theoretischen Molmenge) unter Rühren und dynamischem Vakuum suspendiert. Nun wird das Reaktionsgemisch 1 h bei 80 °C im Ölbad erwärmt, wobei Verfärbung von grau-weiß nach orange-rot auftritt. Im letzten Schritt erfolgt eine zweimalige Destillation unter stationärem Vakuum (5×10^{-3} mbar, Sdp.: 75 °C). Man erhält 5.55 g Adamantylchlorphosphan als weiße, zerfließlich wachsartige Masse. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): = AdPCl_2 (94 %). Für die weitere Verwendung wird eine 0.5 M Lösung in THF gravimetrisch hergestellt.

10.6 9-Triptycenyldichlorphosphan 1f

Die Synthese erfolgte gemäß Literatur²⁸ ohne Abweichungen.

10.7 Pentafluorphenyldichlorphosphan 1g

Es werden 1.03 g (42.5 mmol) Magnesium-Späne und 8 mL Diethylether vorgelegt und anschließend 10 g (5.05 mL, 40.5 mmol) Pentafluorbrombenzol gelöst in 40 mL Diethylether über einen Tropftrichter langsam zugegeben, so das die Reaktionsmischung gerade siedet. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch für eine weitere Stunde am Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 8.23 g (5.24 mL, 60 mmol) PCl_3 in 30 mL Diethylether vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Das Grignard-Reagenz wird langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Die braune Mischung wird bei RT für 12 h gerührt und dann abgefrittet. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert anschließend im Hochvakuum (Ölbad 50 °C, 32 °C, 1.5×10^{-3} mbar), um das klare Produkt zu erhalten. Ausbeute 5.8 g (54 %). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 134.9$ (t, $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$, 39 %), 123.6 (t, $\text{C}_6\text{F}_5\text{PClBr}$, 45 %), 110.2 (t, $\text{C}_6\text{F}_5\text{PBr}_2$, 16 %) bei allen $^3J_{\text{PF}} = 62.5$ Hz — gemittelte Molmasse: 302.898 g/mol

10.8 Trifluormethyldichlorphosphan 1h

10.8.1 Bisdiethylaminotrifluormethylphosphan 37h

Zu einer Lösung von 102.8 g (416 mmol) Trisdiethylaminophosphan in 150 mL Diethylcarbonat wird bei 0° C 7.2 mL (83 mmol) PCl_3 langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur ca. 10 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wird in einen bereits mit 6 L (ca. 270 mmol) CF_3Br gefluteten 6 L-Dreihalskolben mit Gaseinleitung und Blasenähler überführt und stark magnetisch bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Unterdruck wird 1–2-mal durch erneute Zugabe von Bromtrifluormethan beseitigt. Nach Rühren über Nacht wird der Reaktionsmischung ca. 300 mL absolutes Isohexan zugegeben, woraufhin der Salzanteil als feiner gelber Niederschlag ausfällt (neigt zum ölen, Tiefkühlschrank). Der Niederschlag wird mit einer Schlenkfritte abgetrennt und zweimal mit wenig Isohexan nach-

gewaschen. Das Isohexan wird bei Normaldruck abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei das Diethylcarbonat als erste Fraktion, das Produkt als zweite Fraktion erhalten wird. Das so erhaltene Bisdiethylaminotrifluoromethylphosphan ist ein farbloses Öl und kann weiter umgesetzt werden. Ausbeute 36.5 g (30 % bezogen auf P). Ein kleiner Teil (5 mL) des Rohproduktes werden über eine 15 cm Vigreuxkolonne nochmals fraktioniert destilliert (30 °C, 5×10^{-3} mbar), um analysenreines Produkt zu erhalten. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 74.7$ (q, $^2J_{\text{PF}} = 92.0$ Hz) — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.0$ (q, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H), 0.94 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H) — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -61.70$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 92.0$ Hz) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 130.1$ (dq, $^1J_{\text{CF}} = 326.5$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 28.0$ Hz, CF_3P), 43.8 (dq, $^2J_{\text{CP}} = 19.7$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, PNCH_2CH_3), 14.21 ($^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, PNCH_2CH_3).

10.8.2 Trifluormethyldichlorphosphan 1h

Aufgrund der aggressiven Natur des Produktes sind alle Teile der Apparaturen mit Teflonpaste zu fetten! Die Synthese ist sehr anspruchsvoll und sollte aus Sicherheitsgründen zu zweit ausgeführt werden. Das Produkt ist bei Luftkontakt selbstentzündlich und zersetzt sich schnell bei Metallkontakt (Kanülen)!

Der Hahn eines graduiertes Schlenkrohres mit einem doppelt absperrbaren Blubberer wird über ein T-Stück mit der HV-Anlage und der Stahlflasche Verbunden und mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet (Stahlflaschenhauptventil zu, Nadelventil offen, beide Hähne Blubberer zu). Der Blubberer wird auf der Zuleitungsseite mit einem Schlauch an die Einleitungsapparatur angeschlossen. Diese besteht aus einem 250 mL Dreihalskolben (NS29 Mitte, $2 \times \text{NS } 14.5$ seitlich) mittig zentriertem KPG-Rührwerk (Paddelrührer aus Teflon®), absperrrbarer Hahnolive, aufgesetzter Destillationsbrücke (Länge ca. 17 cm) und einem 100 mL Schlenkkolben als Vorlage. Die Destillationsbrücke wird mit der HV-Anlage verbunden und die Apparatur bei geschlossener Hahnolive evakuiert und ausgeheizt, wobei insbesondere auf die Dichtigkeit der KPG-Rührerwelle zu achten ist. Die Apparatur wird anschließend mit Argon geflutet und nun mit 36.5 g (149.4 mmol) Bisdiethylaminotrifluoromethylphosphan und 110 mL über Molsieb getrocknetem Xylol bestückt und während der Reaktion mit viel Eis gekühlt und durch das KPG-Rührwerk kräftig gerührt wird. Die Hahnolive des Dreihalskolbens wird mit dem Blubberer verbunden, wobei ein eingebautes T-Stück für eine Abzweigung zur Überdrucksicherung sorgt. Diese besteht aus einer Sicherheitswaschflasche (gegen eventuellen Unterdruck) und einer mit 100 mm Quecksilber gefüllten Waschflasche als Überdruckausgleich, gefolgt von einem leeren Blubberer als Hg-Fänger.

Nun wird bei ca. -100 °C (Ethanol/Flüssigstickstoff) 22.33 g (612 mmol, $\rho_{85.0\text{C}} = 1.191$ g/ml) wasserfreies HCl-Gas bis zur vorher angebrachten Markierung langsam in das Schlenkrohr einkondensiert, wobei der Hahn des Blubberers zu Atmosphäre hin als Druckausgleich geöffnet wird, zur Apparatur jedoch geschlossen ist. Nach Beendigung der Kondensation wird der Schlenkhahn des Rohres und der Hahn des Blubberers zu Atmosphäre geschlossen, der Hahn zur Einleitungsanlage geöffnet und die Stahlflasche abmontiert (sonst Überdruck zur HV-Anlage möglich!). Das HCl-Gas wird nun langsam verdampft und über die Reaktionslösung geleitet, wobei am Anfang das Schutzgas über den Blubberer der HV-Anlage verdrängt werden sollte. Der Beginn

der Reaktion ist durch das Ausfallen eines weißen Niederschlages erkennbar. Im weiteren Verlauf wird die Verdunstung so geregelt, dass aus dem Hg-Überdruckventil kein Gas entweicht. Dieser Vorgang sollte sich über ca. 4 Stunden erstrecken, bis sich eine weiße, zähe Masse gebildet hat und das HCl-Gas vollständig verdunstet ist. Die Hahnolive des Dreihalskobens wird geschlossen, die Eiskühlung entfernt und ein Ölbad positioniert. Als Druckausgleich dient wiederum die HV-Anlage. Der Vorlagekolben der Destillation wird mit einer Isopropanol/Trockeneis-Kältemischung aus -78°C gekühlt. Nun wird das Ölbad langsam auf ca. 80°C erhitzt, wobei ein großer Teil des Rohproduktes übergeht. Es wird weiter auf ca. $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur erwärmt und nun noch ca. 50 mL Xylol mit abdestilliert. Die Destillation wird abgebrochen und der Vorlagekolben schnell unter Argon entfernt und verschlossen. Das Rohprodukt wird über eine 15 cm Vigreuxkolonne bei Normaldruck mit Isopropanol/Trockeneis-Kältemischung als Kühlmedium destilliert, wobei die bis 40°C übergehende Fraktion gesammelt wird. Ausbeute 4.34 g (25.4 mmol, 17 %). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 131.7$ (q, $^2J_{\text{PF}} = 74.6$ Hz) — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -71.3$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 74.6$ Hz) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 125.7$ (dq, $^1J_{\text{CF}} = 324.4$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 65.4$ Hz) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (I_{rel}) = 745 (53), 551 (50), 517 (99), 426 (32), 298 (100), 206 (37), 164 (18).

10.9 Triphenylmethyldichlorphosphan 1i

Die Synthese von Triphenylmethyldichlorphosphan TrtPCl_2 verläuft in zwei Stufen über die Darstellung von Triphenylmethylphosphonigsäure $\text{TrtPH}(\text{O})\text{OH}$ ausgehend von dem Triphenylmethylalkohol TrtOH und der anschließenden Chlorierung der Säure durch PCl_3 .

10.10.1 Triphenylmethylphosphonigsäure 32i

Zu einer Lösung von 50 g (192 mmol) TrtOH in einem Gemisch aus 200 g Essigsäure (Eisessig) und 60 g (612 mmol) H_2SO_4 wird unter Rühren bei 50°C eine Lösung von 30 g (341 mmol) Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 in 125 g Essigsäure gegeben. Das orangefarbene Gemisch wird über Nacht bei 50°C gerührt und die nun entstandene zitronengelbe Reaktionssuspension auf 2 L H_2O gegossen. Nach einer Stunde Rühren wird der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und in einem Liter auf 90°C erwärmter NaOH (0.3 m) aufgenommen. Bei $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ wird der nun noch vorhandene Feststoff (entstandenes Nebenprodukt Ph_3CH) abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit 150 mL konz. HCl versetzt (bis zur sauren Reaktion), wobei das gewünschte Produkt als weißer voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach 2 h Rühren wird der Feststoff abfiltriert und aus Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 39.5 g (67 %) — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.04$ (s, CH_3COOH), 7.28 (m, 15H, arom-H), 7.49 (d, $^1J_{\text{PH}} = 572.7$ Hz, 1H, $\text{PH}(\text{O})\text{OH}$), 10.93 (s, CH_3COOH) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 127.4$ (C-i), 128.4 (C-p), 130.4 (C-o + C-m), 139.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 2.7$ Hz, C(C_6H_5)) — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 41.8$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 572.0$ Hz).

10.10.2 Triphenylmethyldichlorphosphan 1i

34.3 g (111 mmol) des hergestellten $\text{TrtPH}(\text{O})\text{OH}$ wird mit 30 mL (344 mmol) PCl_3 versetzt und unter Schutzgas refluxiert. Nach 3 h werden weitere 22 mL (252 mmol) PCl_3 hinzu gegeben noch-

mals 3 h refluxiert. Der entstandene rotorangene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit 100 mL Isohexan versetzt. Die Lösung wird unter Eiskühlung zwei Stunden gerührt, wobei das gewünschte Produkt als farbloser Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und über Nacht im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 27.2 g (71 %). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.31$ (m, 15H, C_6H_5), — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 127.5$ (C-*i*), 127.6 (C-*p*), 128.3 (C-*o* + C-*m*), 130.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 8.8$ Hz, C(C_6H_5)) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 182.1$ (s).

10.11 Mesityldichlorphosphan 1j

Die Synthese erfolgte gemäß Literatur²⁶⁰ ohne Abweichungen.

10.12 Synthese von *p*-Methoxyphenyldichlorphosphan 1u

10.8 mL (100 mmol) Anisol werden in einem 100-mL-Schlenkkolben vorgelegt und mit 26 mL (300 mmol) PCl_3 versetzt. Unter Refluxieren werden nun initial sowie alle 12 h 2 mL SnCl_4 zugegeben, bis insgesamt 14 mL (120 mmol) SnCl_4 zugegeben wurden. Nach dem Abtrennen des als Zwischenprodukt entstandenen $[(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{PCl}_2]_2[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}]$ wird im Vakuum restliches PCl_3 und SnCl_4 bei RT entfernt. Nach einer Vakuumdestillation des Rohprodukts bei 75–85 °C und 8×10^{-3} mbar erhält man 8.99 g (43 %) *p*-Methoxyphenyldichlorphosphan als blass gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.9$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz) — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.87$ (A-Teil von AA'BB', 2H, *m*-H), 7.02 (B-Teil von AA'BB', 2H, *o*-H), 3.86 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 163.4$ (C-*p*), 132.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 34.0$ Hz, C-*o*), 131.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 51.1$ Hz, C-*i*), 114.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, C-*m*), 55.7 (OCH_3).

11 Reaktionen von Dichlorphosphanen

11.1	Reaktionen Anionisch beweglicher Dichlorphosphane	338
11.2	Reaktionen neutraler Dichlorphosphane	343
11.3	Reaktionen perfluorierter Dichlorphosphane	354
11.4	Reaktionen von Trityldichlorphosphan 1i	361

Reaktion von AdPCl_2 **1e** mit Na_2Se (rechts, helle Suspension) und Na_2Se_2 (links, orange Suspension, Farbe verursacht durch **15e**).



11.1 Reaktionen Anionisch beweglicher Dichlorphosphane

11.1.1 Reaktionen von **1a**

11.1.1.1 Umsetzung mit Na₂Se (1:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 0.62 g (5 mmol) Na₂Se eingewogen und mit 10 mL THF aufgeschlämmt. 1.82 g (5 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxydichlorphosphan **1a** werden in 10 mL THF gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 1–2 mL pro Minute bei 0 °C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die gelbe Reaktions suspension wird dann 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der feste Rückstand wird verworfen. Die Wiederholung der Reaktion bei –78 °C ergab keine Steigerung der Selektivität. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **11a** (64 %), **13a** (14 %), **2a** (5 %), **23a** (<1 %), **30a** (1 %).

11.1.1.2 Umsetzung mit Na₂Se₂ (1:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 1.02 g (5 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 10 mL THF aufgeschlämmt. 1.82 g (5 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxydichlorphosphan **1a** werden in 10 mL THF gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 1–2 mL pro Minute bei 0 °C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die orangefarbene Reaktionssuspension wird 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **11a** (25 %), **13a** (47 %), **25a** (10 %), **30a** (2.5 %), δ = 24.3 (10 %). Der Rückstand im Vakuum getrocknet, in 10 mL Toluol aufgeschlämmt und 1 h lang bei RT gerührt, wiederum zentrifugiert und der klare Überstand abdekantiert. Der restliche Rückstand wird verworfen. — ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): wie THF + δ = 81.24 ppm (2 %, **27a**).

11.1.1.3 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 0.62 g (5 mmol) Na₂Se und 1.05 g (5 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 20 mL THF aufgeschlämmt. 3.63 g (10 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxydichlorphosphan **1a** werden in 20 mL THF gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 1–2 mL pro Minute bei 0 °C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die orangefarbene Reaktionssuspension wird 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **11a** (1 %), **13a** (36 %), **27a** (2 %), **d1** (48 %), **30a** (10 %). Der zurückbleibende Feststoff wird im Vakuum getrocknet, mit 10 mL Toluol extrahiert und die entstandene Suspension erneut durch Zentrifugation getrennt. — ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): = **11a** (<1 %), **13a** (40 %), **27a** (15 %), **30a** (19 %).

11.1.1.4 Umsetzung mit (TMS)₂Se (1:1)

In einem Schlenkkolben werden 577 mg (2.56 mmol) (TMS)₂Se vorgelegt und mit 5 mL THF verdünnt. 930 mg (2.56 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxydichlorphosphan **1a** werden in 5 mL THF gelöst und langsam bei 0 °C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 24 h gerührt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **11a** (67 %), **13a** (15 %), **2a** (6 %), **23a** (<1 %), **23a** (3 %).

11.1.1.5 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 0.31 g (2.5 mmol) Na₂Se und 0.55 g (2.5 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 7 mL THF aufgeschlämmt. 0.9 g (2.5 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxydichlorphosphan **1a** werden in 8 mL THF gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 1–2 mL pro Minute bei 0 °C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die dunkelbraune Reaktionssuspension wird 2.5 h lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. Das THF wird im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt und der resultierende Feststoff in 10 mL Acetonitril vollständig gelöst. Der Rückstand des Zentrifugenrohres wird im Vakuum getrocknet, in 10 mL Acetonitril aufgeschlämmt und 1 h lang bei RT gerührt, wiederum zentrifugiert und der klare Überstand abdekantiert. Die beiden Lösungen werden vereint. ³¹P{¹H}-NMR (D₃CCN): = **44a** (100 %). Nach Entfernen des Acetonitrils im Vakuum bleibt **44a** als brauner Feststoff zurück. Ausbeute 1.8 g (98 %). Durch Umkristallisation aus THF werden dunkelgelbe Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturbestimmung tauglich sind. — Schmp.: 195–195.5 °C — ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN): δ = 87.3 (s, ¹J_{SeP} = 814.3 Hz) — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.21 (s, 2H, *m*-H), 1.59 (s, 18H, *o*-C(CH₃)₃), 1.30 (s, 9H, *p*-C(CH₃)₃) — ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN): δ = 149.5 (*C*-*i*), 143.7 (*C*-*o*), 143.1 (*C*-*p*), 122.7 (*C*-*m*), 36.3 (*p*-C(CH₃)₃), 33.1 (*o*-C(CH₃)₃), 31.1 (*p*-C(CH₃)₃), 29.7 (*o*-C(CH₃)₃) — ⁷⁷Se-NMR (CD₃CN): δ = 245.4 (d, ¹J_{SeP} = 823.9 Hz) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): 3058 (15), 3037 (15), 2964 (57), 2907 (57), 1593 (30), 1462 (37), 1447 (40), 1201 (37), 1185 (35), 1145 (30), 1107 (28), 925 (37), 825 (57), 780 (33), 571 (53), 237 (100). — MS (FAB⁻, NBA): m/z (I_{rel}) = 711.8 (100, *t*-Bu₃PhO)₂PSe₂⁻, 648.0 (40.6, (*t*-Bu₃PhO)₂POSe⁻) — EA (C₃₆H₅₈NaO₂PSe₂): ber. (%) C 58.85, H 7.96, gef (%) C 58.43, H 7.83.

11.1.1.6 Umsetzung mit Na₂Se₂ (2:3)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 1.2 g (5.8 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 7 mL THF aufgeschlämmt. 1.42 g (3.9 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxydichlorphosphan **1a** werden in 8 mL THF gelöst und langsam (1–2 mL pro Minute) bei 0 °C zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die Reaktionssuspension wird 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = **30a** (10 %), **44a** (53 %), **27a** (4 %), P₂Se₈²⁻ (31 %).

11.1.1.7 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:2:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 0.62 g (5 mmol) Na₂Se und 0.55 g (2.5 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 10 mL THF aufgeschlämmt. 1.82 g (5 mmol) **1a** werden in 15 mL THF gelöst und bei –78 °C über 30 min gleichmäßig zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die Reaktionssuspension wird dann 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = P₄Se₇²⁻ (20 %), **44a** (64 %), **31a** (10 %). Aus der Lösung können nach drei Wochen farblose Kristalle von **1Na** erhalten werden.

11.1.1.8 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:2)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 0.31 g (5 mmol) Na₂Se und 1.02 g (5 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 10 mL THF aufgeschlämmt. 1.82 g (5 mmol) **1a** werden in 15 mL THF gelöst und langsam (1–2 ml pro Minute) bei 0 °C zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die dunkelbraune Reaktionssuspension wird 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **44a** (63 %), **27a** (9 %), P₂Se₈²⁻ (22 %).

11.1.1.9 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (3:2:2)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 400 mg (3 mmol) Na₂Se und 0.6 g (3 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 30 mL THF aufgeschlämmt. 1.67 g (4.5 mmol) **1a** werden in 30 mL THF gelöst und langsam (1–2 ml pro Minute) bei –78 °C zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die orange Reaktionssuspension wird 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **11a** (5 %), **13a** (64 %), **d1** (30 %).

11.1.1.10 Umsetzung mit grauem Selen

In ein Schlenkzentrifugenrohr werden 0.91 g (2.5 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxydichlorphosphan **1a** in 15 mL THF gelöst und mit 0.4 g (5 mmol) grauem Selen versetzt. Sowohl nach 2 d Rühren bei RT, als auch nach 24 h Beschallung im Ultraschallbad bei 60 °C trat keine Reaktion ein (NMR-Kontrolle).

11.1.1.11 Umsetzung mit Na₂Te (1:1)

347 mg (2 mmol) Na₂Te werden in einem Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/ Trockeneis Bad auf –78 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 727 mg (2 mmol) **1a** in 4 mL THF vorgelegt. Anschließend wird die Lösung von **1a** langsam zur Na₂Te Suspension zugetropft. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wird der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare tief braune Lösung wird in einem Schlenkkolben abdekandiert. Die Lösung wird bei –80 °C im Tiefkühlschrank aufbewahrt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **1a** (24 %), **12a** (42 %), **6a** (3 %).

11.1.1.12 Umsetzung mit Na₂Te₂ (1:1)

602 mg (2 mmol) Na₂Te₂ werden in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/ Trockeneis Bad auf –78 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 727 mg (2 mmol) **1a** in 4 mL THF vorgelegt. Anschließend wird die Lösung von **1a** langsam zur Na₂Te Suspension zuge- tropft. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wird der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare tief braune Lösung wird in einem Schlenkkolben abdekandiert. Die Lösung wird bei –80 °C im Tiefkühlschrank aufbewahrt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **1a** (5 %), **12a** (61 %), **6a** (9 %).

11.1.1.13 Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Te}$ (1:1)

In einem Schlenkkolben werden 795 mg (2.9 mmol) $(\text{TMS})_2\text{Te}$ vorgelegt und mit 4 mL THF verdünnt. 1124 mg (2.9 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxydichlorphosphan **1a** werden in 4 mL THF gelöst und langsam bei -78°C zugetropft. Die Suspension wird unter Kühlung weiter gerührt und nach 1.5 h eine NMR-Probe entnommen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **1a** (17%), **12a** (48%), **6a** (7%), **33a** (0.5%).

11.1.1.14 Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 (1:1:1)

347 mg (2 mmol) Na_2Te und 602 mg (2 mmol) Na_2Te_2 werden in einem Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 6 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/ Trockeneis Bad auf -78°C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 727 mg (2 mmol) **1a** in 4 mL THF vorgelegt. Anschließend wird die Lösung von **1a** langsam zur Na_2Te Suspension zugetropft. Nach zwei Stunden wird eine NMR-Probe entnommen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **1a** (15%), **12a** (33%). Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wird der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare tief braune Lösung wird in einem Schlenkkolben abdekandiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **30a** (46%), $\delta = -3.4$ (s, 25%, $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$?).

11.1.1.15 Umsetzung von **44a** mit Se_2Cl_2

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 1.47 g (2 mmol) **44a** in 20 mL Acetonitril gelöst. Bei -78°C wird dann in 10 mL Acetonitril gelöste 230 mg (1 mmol) Se_2Cl_2 unter Rühren zugetropft. Man erwärmt langsam auf RT und rührt danach noch 1 d weiter. Aus der Lösung wachsen wenige tiefrote Kristalle von **26a**. Die Lösung selbst zeigt kein brauchbares ^{31}P -NMR-Spektrum. Aus der NMR-Probe können nach zwei Wochen farblose Kristalle von **27a** erhalten werden.

11.1.2 Reaktionen von **1b**

11.1.2.1 Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 1.01 g (5 mmol) Na_2Se_2 eingewogen und mit 20 mL THF aufgeschlämmt. 1.61 g (5 mmol) **1b** werden in 20 mL THF gelöst und langsam (1–2 ml pro Minute) bei 0°C zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die orangefarbene Reaktionssuspension wird 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **13b** (67%), **25b** (10%), **30b** (7%), $\delta = 25.4$ (10%).

11.1.2.2 Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)

In einem Schlenkkolben werden 576 mg (2.56 mmol) $(\text{TMS})_2\text{Se}$ vorgelegt und mit 5 mL THF verdünnt. 821 mg (2.56 mmol) **1b** werden in 5 mL THF gelöst und langsam bei 0°C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 24 h gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): = **11b** (55%), **13b** (24%), **2b** (20%).

11.1.2.3 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 0.62 g (5 mmol) Na₂Se und 1.01 g (5 mmol) Na₂Se₂ eingewogen und mit 20 mL THF aufgeschlämmt. 1.61 g (5 mmol) **1b** werden in 20 mL THF gelöst und langsam (1–2 mL pro Minute) bei 0 °C zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die dunkelrote Reaktionssuspension 30 min lang zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **44b** (63 %), P₂Se₈²⁻ (10 %), **30b** (12 %). Das THF wird am Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL Acetonitril wieder aufgeschlämmt. Es wird 1 h lang gerührt, wiederum zentrifugiert und der Überstand separiert. Der restliche Rückstand wird verworfen und die so gewonnene Lösung im Vakuum getrocknet. Das gelbe Pulver ist das saubere Produkt **44b** mit einer Ausbeute von 52 % und kann aus THF umkristallisiert werden um für ein Röntgenbeugungsexperiment brauchbare Kristalle zu erhalten. — Schmp: 158 °C — ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN): δ = 87.5 (s, ¹J_{SeP} = 816.2 Hz) — ¹H-NMR (CD₃CN): δH(3) = 7.00 (s, 2H, *m*-H), 1.96 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.57 (s, 18H, *o*-C(CH₃)₃) — ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN): δ = 149.6 (OC), 144.3 (*o*-C), 129.9 (*p*-C), 126.5 (*m*-C), 35.9 (*o*-C(CH₃)₃), 33.0 (*o*-C(CH₃)₃), 20.0 (*p*-CH₃) — ⁷⁷Se-NMR: δ = 242.2 (d, ¹J_{SeP} = 816.2 Hz). — Massenspektrum (FAB⁻, NBA) *m/z* (I_{rel}): 1278.3 (36.5, (*t*-Bu₂MePhO)₂PSe₂Na⁻), 903.1 (100, (*t*-Bu₂MePhO)₃P₂Se₂Na⁻), 629.2 (84.9, (*t*-Bu₂MePhO)₂PSe₂⁻).

11.1.3 Reaktionen von **1c**

11.1.3.1 Umsetzung mit 1-Adamantol und Na₂Se (1:1:2)

In einem Schlenkzentrifugenrohr werden 310 mg (2.5 mmol) Na₂Se eingewogen und mit 10 mL THF aufgeschlämmt. Ein THF-Gemisch aus 50 % (1.25 mmol) **1c** und 50 % 1-Adamantol werden auf 10 mL verdünnt und langsam (1–2 mL pro Minute) bei –78 °C zugetropft. Ist die gesamte Lösung eingebracht, wird auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die Reaktionssuspension wird dann zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. Der Rückstand wird in 10 mL CS₂ wieder aufgeschlämmt und 1 h lang gerührt, zentrifugiert und der Überstand separiert. Der restliche Rückstand wird verworfen. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **27c** (39 %) — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): **27c** (29 %).

11.1.3.2 Umsetzung mit Na₂Se (1:1)

In einem Schlenkrohr versetzt man bei 0 °C unter Ar-Atmosphäre 625 mg (5.0 mmol) Natriumselenid mit 7 mL trockenem THF. Zu dieser Mischung werden unter Rühren 10.0 mL (5.0 mmol) einer 0.5 M Adamantoxydichlorphosphan-THF-Lösung langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird nun eine Stunde zentrifugiert und der klare Überstand anschließend in einen 25 mL Schlenkkolben überführt. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **1c** (30 %), **18c** (33 %), **16c** (10 %).

11.1.3.3 Umsetzung mit Na₂Se₂ (1:1)

In einem Schlenkrohr versetzt man bei 0 °C unter Ar-Atmosphäre 1020 mg (5.0 mmol) Natriumdiselenid mit 7 mL trockenem THF. Zu dieser Mischung werden unter Rühren 10.0 mL (5.0 mmol) eine 0.5 M Adamantoxydichlorphosphan-THF-Lösung langsam zugetropft. Der

Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird nun eine Stunde zentrifugiert und der klare Überstand anschließend in einen 25 mL Schlenkkolben überführt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): sehr komplexes Spektrum, keine Verbindung eindeutig identifizierbar. Aus der NMR-Probe können nach 7 Wochen farblose Kristalle von **31c** erhalten werden.

11.1.3.4 Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)

In einem 25 mL Schlenkkolben werden 622 mg (2.76 mmol) $(\text{TMS})_2\text{Se}$ eingewogen und mit 5 mL THF verdünnt. Diese Lösung wird auf 0°C gekühlt und langsam mit einer Spritze 5.5 mL (2.75 mmol) einer 0.5 M Adamantoxydichlorphosphan-THF-Lösung hinzugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **23c** (23 %), **31c** (20 %), **27c** (10 %), P_4Se_3 (1 %).

11.1.3.5 Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)

In einem Schlenkrohr versetzt man bei 0°C unter Ar-Atmosphäre 0.50 g (4.0 mmol) Natriumselelenid und 0.82 g (4.0 mmol) Natriumdiselenid mit 16 mL trockenem THF. Zu dieser Mischung gibt man unter Rühren 8.0 mL (4.0 mmol) eine 0.5 M Adamantoxydichlorphosphan-THF-Lösung. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Da der Ansatz bis zum nächsten Morgen fest geworden ist, werden weitere 20 mL THF zugegeben. Die Lösung wird nun eine Stunde zentrifugiert, der klare Überstand in einen 25 mL Schlenkkolben überführt und auf etwa 50 % eingeeengt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **44c** (100 %). Nach 12 Wochen bei -25°C können aus der Lösung wenige farblose, sehr empfindliche Kristalle von **44c** entnommen werden.

11.2 Reaktionen neutraler Dichlorphosphane

11.2.1 Reaktionen von 1-Adamantylidichlorphosphan **1e**

11.2.1.1 Umsetzung mit Na_2Se (1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 499 mg (4 mmol) Na_2Se vorgelegt. Anschließend erfolgt die Suspensierung des Selenids in 8 mL THF. Unter Kühlung im Eisbad bei 0°C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 8 mL in THF gelöstes (4 mmol, 0.5 M) **1e** im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CS_2 suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CS_2 -Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare gelbe Lösung. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): = **2e** (18 %), **5e** (2 %), **1e** (15 %), **16e** (17 %), **36e** (16 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CS_2): = **2e** (1 %), **16e** (3 %), **1e** (2 %).

11.2.1.2 Umsetzung mit Na₂Se₂ (1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 816 mg (4 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt und in 8 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren werden dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 8 mL in THF gelöstes (4 mmol, 0.5 M) **1e** im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren orangen Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 10 mL CS₂ suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CS₂-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare rote Lösung. Der Bodensatz wird nun mit 5 mL CH₂Cl₂ suspendiert und erneut für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bereits erwähnt. Auch hier erhält man eine klare rote Lösung. Aus der CS₂- sowie der CH₂Cl₂-Phase konnten insgesamt 982 mg (38 %) rote Kristalle von **15e** isoliert werden. ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **15e** (4 %), **36e** (23 %) — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): = **15e** (5 %), **36e** (22 %) — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): = **15e** (46 %), **36e** (6 %) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 2914 (5), 2847 (3), 1433 (3), 1257 (3), 969 (3), 768 (3), 544 (5), 406 (18), 382 (15), 324 (18), 263 (5), 225 (100), 206 (15), 195 (22). — MS (DEI, CS₂) m/z (I_{rel}): 649.5 (13, M⁺), 593.9 (17), 569.6 (12, Ad₂P₂Se₃⁺), 491.7 (13, Ad₂P₂Se₂⁺), 411.9 (7, Ad₂P₂Se⁺), 325.8 (20, AdPSe₂⁺), 135.1 (100, Ad⁺) — Schmp.: > 230 °C.

11.2.1.3 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 249 mg (2 mmol) Na₂Se sowie 408 mg (2 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt und in 8 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 8 mL in THF gelöstes AdPCL₂ (4 mmol, 0.5 M) im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren orange-gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CS₂ suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CS₂-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare gelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **2e** (1 %), **36e** (14 %), **1e** (32 %). — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): = **2e** (< 1 %), **36e** (26 %), **1e** (27 %).

11.2.1.4 Umsetzung mit (TMS)₂Se (1:1)

In einen 50 mL Schlenkkolben werden unter Inertbedingungen 270 mg (1.16 mmol) ((TMS))₂Se eingefüllt und mit 3 mL THF verdünnt. Anschließend wird durch ein aufgesetztes Septum unter Rühren und Kühlung im Eisbad bei 0 °C, langsam mit einer Spritze 2.32 mL in THF gelöstes (1.16 mmol, 0.5 M) **1e**. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen bei RT über 24 h, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildet. Dieser wird abgetrennt und für eine NMR-Probe in einer CH₂Cl₂/CS₂-Mischung gelöst (nur CS₂ löst gut). — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/CS₂): δ = -82.0 (s, 5 %), -5.6 (s, 11 %), komplexe Signallage zwischen 36.3 und 63.3 (16 %), 73.9 (s, 3 %), komplexe Signallage zwischen 78.8 und 89.8 (8 %), 97.6 (s, 3 %), 101.9 (s, 4 %), 103.7 (s, 4 %), komplexe Signallage zwischen 105.6 und 124.1 (34 %). Der überstehenden Lösung wird ebenfalls eine NMR-Probe entnommen. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **7e** (5 %).

11.2.1.5 Umsetzung mit Na₂Se und Mg (1:1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 249 mg (2 mmol) Na₂Se vorgelegt und in 4 mL THF suspendiert. Nach Zugabe von 48.61 mg (2 mmol) Mg werden unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 8 mL in THF gelöstes (4 mmol, 0.5 M) AdPCl₂ im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine eventuelle Kristallisation bei RT gelagert wird. Aus der Lösung kristallisierten 36 mg **7e** als farblose Kristalle aus. ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **7e** (6%), **2e** (12%), **5e** (8%) **16e** (24%), **1e** (16%). — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 2917 (100), 2848 (25), 1434 (20), 1302 (15), 1251 (25), 1178 (20), 1100 (18), 1049 (15), 964 (40), 770 (60), 682 (40), 473 (15), 442 (15), 165 (10). — MS (DEI, Toluol): m/z (I_{rel}) = 664.0 (60, M⁺), 411.9 (25), 135.1 (100, Ad⁺).

11.2.1.6 Umsetzung mit Na₂Se₂ (2:3)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 612 mg (3 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt in 6 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) **1e** im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem Abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 7 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare gelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **40e** (72%) — ³¹P{¹H}-NMR (MeCN): δ = 75.0 (s, J_{sep} = 557.9, 28%), 73.0 (s, J_{sep} = 555.7, 61%). Aus beiden Fraktionen konnten nach längerer Zeit (Wochen) einige gelbe Kristalle von **55e** · 2 THF respektive **55e** · 2 H₂O erhalten werden, folgende Analytik für **55e** · 2 H₂O. — IR-Spektrum: (KBr) ν [cm⁻¹] = 692 (63), 725 (62), 833 (61), 929 (63), 968 (62), 1051 (57), 1092 (53), 1249 (61), 1302 (61), 1489 (60), 1618 (58), 2243 (60), 2847 (53), 2901 (48), 3419 (47) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 144 (8), 238 (100), 311 (7), 461 (9), 536 (10), 770 (10), 968 (6), 1101 (4), 1177 (5), 1254 (5), 1435 (5), 2253 (4), 2849 (5), 2932 (13) — Schmp.: > 280 °C (Zers.).

11.2.1.7 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 499 mg (4 mmol) Na₂Se sowie 816 mg (4 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt. Anschließend erfolgt die Suspensierung der Selenide in 16 mL THF. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) AdPCl₂ im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem Abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase, das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum enthält jedoch keine nennenswerten Mengen an Phosphorverbindungen. — ³¹P{¹H}-NMR

(THF): = **43e** (34 %), **46e** (19 %), **47e** (2 %), **45e** (13 %), **48e** (10 %), **41e** (3 %). Aus der THF-Fraktion kristallisierten 125 mg **41e** aus: — IR-Spektrum: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 480 (50), 532 (20), 807 (25), 970 (35), 1055 (50), 1099 (55), 1172 (30), 1249 (35), 1298 (35), 1340 (35), 1450 (50), 1629 (50), 2847 (75), 2901 (90), 3421 (100) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (*I*_{rel}): = breite Fluoreszenzbande, einzelne Signale bei: 225, 404, 685, 768, 965, 1102, 1173, 1250, 1436, 2914 — MS (FAB-, NBA) *m/z* (*I*_{rel}): 427 (7, AdPSe₃Na⁻), 404 (5, AdPSe₃H⁻) — Schmp.: > 265 °C.

11.2.1.8 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:2:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 499 mg (4 mmol) Na₂Se sowie 408 mg (2 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt und in 12 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 8 mL in THF gelöstes (4 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließend abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 7 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare gelbe Lösung. Aus dem NMR-Rohr der CH₃CN-Phase konnten nach längerer Zeit einige gelbe Kristalle von **55e** · 2 MeCN isoliert und röntgenographisch untersucht werden. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **2e** (6 %), **43e** (21 %), **47e** (5 %), **46e** (31 %) — ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CN): = **52e** (20 %), **47e** (11 %), **43e** (24 %), **46e** (5 %), **41e** (14 %).

11.2.1.9 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:2)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 249 mg (2 mmol) Na₂Se sowie 816 mg (4 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt und in 12 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 8 mL in THF gelöstes (4 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließend abdekantieren der überstehenden klaren orangen Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 7 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare gelbe Lösung, welche jedoch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum keine nennenswerten Mengen an Phosphorverbindungen enthält. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **43e** (5 %), **52e** (55 %), **47e** (2 %), **46e** (21 %). Aus der NMR-Probe der THF-Fraktion konnten einige blassgelbe Kristalle von **50e** isoliert werden.

11.2.1.10 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (3:2:2)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 249 mg (2 mmol) Na₂Se sowie 408 mg (2 mmol) Na₂Se₂ vorgelegt und in 8 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über einen aufgesetzten Tropftrichter 6 mL in THF gelöstes (3 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 10 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließend abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine

evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 7 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT im Dunklen gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare gelbe Lösung, welche jedoch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum keine nennenswerten Mengen an Phosphorverbindungen enthält. ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **43e** (10 %), **52e** (26 %), **46e** (13 %), **45e** (10 %). Aus der NMR-Probe der THF-Phase konnten wenige farblose Kristalle von **55e** · 2 THF in der Raumgruppe C2/c isoliert werden.

11.2.1.11 Umsetzung mit Na₂S (1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 125 mg (1.6 mmol) Na₂S vorgelegt und in 3 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 3 mL in THF gelöstes (1.6 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren hellgelben Lösung. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der THF-Phase enthält jedoch keine nennenswerten Mengen an Phosphorverbindungen. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CS₂ suspendiert und für ca. 3 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung der CS₂-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare hellgelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): δ = 44.7 (s, 25 %), 51.7 (s, 15 %), 59.3 (s, 40 %), 68.2 (s, 6 %).

11.2.1.12 Umsetzung mit Na₂S₂ (2:3)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 330 mg (3 mmol) Na₂S₂ vorgelegt und 6 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren hellgelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält ebenfalls eine klare hellgelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = 57.4 (s, 4 %), 61.8 (s, 2 %), komplexe Signallage zwischen 72.2 und 108.6 (1 %), 109.4 (s, 15 %), 114.1 (s, 7 %), 120.3 (s, 6 %), 121.7 (s, 33 %), 122.5 (s, 12 %), 123.3 (s, 18 %), komplexe Signallage zwischen 124.9 und 125.1 (2 %). — ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CN): δ = 91.7 (s, 7 %), 117.2 (s, 3 %), 120.7 (s, 13 %), 121.9 (s, 2 %), 124.7 (s, 22 %), 125.3 (s, 49 %), komplexe Signallage zwischen 125.6 und 126.4 (4 %)

11.2.1.13 Umsetzung mit Na₂S und Na₂S₂ (1:1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 78 mg (1 mmol) Na₂S sowie 119 mg (1 mmol) Na₂S₂ vorgelegt und in 4 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 2 mL in THF gelöstes (1 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren hellgelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h

bei RT gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare hellgelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = -101.3 (s, < 1%), -0.3 (1%), komplexe Signallage zwischen 0.0 und 61.8 (6%), 67.8 (d, 2%), 72.2 (s, 5%), 72.4 (s, 5%), 72.8 (s, 3%), 73.8 (4%), komplexe Signallage zwischen 79.9 und 120.4 (20%), 112.9 (s, 16%), 123.0 (s, 13%), 123.7 (s, 12%), komplexe Signallage zwischen 128.1 und 135.9 (8%), 174.3 (s, < 1%), 202.0 (d, 2%) — ³¹P{¹H}-NMR (CH₃CN): δ = 66.2 (s, 1%), 109.4 (s, 15%), 107.9 (s, 43%), 117.5 (s, 5%), 120.3 (s, 5%), 121.3 (d, 3%), 122.4 (s, 13%), 124.7 (s, 10%)

11.2.1.14 Umsetzung mit Na₂S und Na₂S₂ (2:1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 78 mg (1 mmol) Na₂S sowie 110 mg (1 mmol) Na₂S₂ vorgelegt und in 4 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren hellgelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = -101.3 (s, < 1%), 31.8 (s, < 1%), 57.4 (s, 7%), komplexe Signallage zwischen 69.8 und 87.5 (9%), komplexe Signallage zwischen 89.1 und 102.5 (15%), 103.2 (d, < 1%), 103.6 (s, < 1%), komplexe Signallage zwischen 107.0 und 113.2 (8%), 114. (s, 5%), komplexe Signallage zwischen 117.3 und 119.1 (3%), 119.7 (2%), 120.1 (s, 2%), 120.6 (2%), 121.1 (2%), komplexe Signallage zwischen 121.5 und 124.5 (2%), komplexe Signallage zwischen 149.6 und 156.8 (4%), 163.1 (s, 4%), 164.1 (7%), komplexe Signallage zwischen 168.4 und 187.2 (4%), 192.1 (18%). Aus der NMR-Probe der MeCN-Phase konnten Kristalle von **56e** · 2 MeCN und **56e** · 3 MeCN · THF isoliert werden: Analytik für **56e** · 2 MeCN: IR-Spektrum: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 459 (88), 575 (66), 619 (66), 694 (70), 850 (91), 889 (86), 971 (84), 1033 (50), 1111 (52), 1261 (88), 1342 (80), 1400 (876), 1451 (75), 1642 (34), 2345 (93), 2850 (57), 2901 (32), 3769 (86), 3810 (91), 3825 (91), 3843 (88), 3875 (92), 3891 (92), 3911 (91), 3963 (92), 3971 (92) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 154 (36), 187 (8), 219 (100), 248 (14), 439 (15), 474 (81), 693 (5), 720 (7), 773 (7), 976 (5), 1106 (4), 1184 (6), 1261 (4), 1437 (5), 2921 (11), 2987 (59) — MS (FAB-, NBA) m/z (I_{rel}): = 691.0 (10), 515.1 (100, Ad₂P₂S₄O₂Na⁻), 493.1 (25, Ad₂P₂S₄O₂H⁻), 247.2 (20, AdPS₂OH⁻). — Schmp.: > 255 °C.

11.2.1.15 Umsetzung von AdPCL₂ mit Na₂S und Na₂S₂ (2:2:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 156 mg (2 mmol) Na₂S sowie 110 mg (1 mmol) Na₂S₂ vorgelegt und in 6 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) AdPCL₂ im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren hellgelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CH₃CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung der CH₃CN-Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. Man erhält eine klare hellgelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = komplexe Signallage zwischen 31.7 und 88.1 (30%), 88.7 (d, 1%), 89.1 (d, 2%), komplexe Signallage zwischen 89.6 und 90.5 (3%), 92.5

(d, < 1%), 93.0 (s, < 1%), komplexe Signallage zwischen 93.9 und 112.3 (49%), 115.2 (t, 3%), 115.9 (d, 3%), komplexe Signallage zwischen 119.1 und 127.6 (2%), 129.6 (d, 1%), 131.0 (t, 2%), 132.3 (d, 1%) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_3CN): $\delta = 2.0$ (s, 1%), 2.3 (s, 2%), 66.0 (s, 45%), 72.6 (s, 12%), 98.48 (s, 8%), 108.7 (d, 7%), komplexe Signallage zwischen 117.1 und 139.4 (19%).

11.2.1.16 Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (2:1:2)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 78 mg (1 mmol) Na_2S sowie 220 mg (2 mmol) Na_2S_2 vorgelegt und in 6 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0°C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) AdPCL_2 im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CH_3CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung der CH_3CN -Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 33.3$ (s, 1%), 40.2 (s, < 1%), 47.2 (s, 1%), 57.3 (s, 8%), 61.7 (s, 3%), 65.7 (s, < 1%), 67.8 (d, 1%), 72.1 (s, < 1%), 72.3 (s, < 1%), 72.7 (s, 51%), 73.2 (s, 2%), 73.2 (s, 1%), komplexe Signallage zwischen 107.8 und 115.0 (5%), 116.6 (s, 25%), 120.3 (s, 1%), 122.7 (d 32%), 123.3 (d, 6%), 123.6 (d, 3%), 128.1 (d, < 1%), komplexe Signallage zwischen 129.0 und 135.8 (3%), 135.6 (s, 4%) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_3CN): $\delta =$ komplexe Signallage zwischen 17.4 und 40.3 (1%), 57.4 (s, 2%), 61.7 (s, 4%), komplexe Signallage zwischen 65.7 und 87.9 (4%), 102.5 (s, < 1%), 103.2 (s, 1%), 19.5 (t, 14%), komplexe Signallage zwischen 112.8 und 117.3 (11%), 120.4 (d, 1%), 211.6 (s, 51%), komplexe Signallage zwischen 122.5 und 135.9 (9%). Aus der NMR-Probe der MeCN-Phase konnten einige farblose Kristalle von **51e** isoliert werden.

11.2.1.17 Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (3:2:2)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 156 mg (2 mmol) Na_2S sowie 220 mg (2 mmol) Na_2S_2 vorgelegt und in 8 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0°C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 6 mL in THF gelöstes (3 mmol, 0.5 M) AdPCL_2 im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft unter Rühren bei RT für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren gelben Lösung, welche für eine evt. Kristallisation bei RT gelagert wird. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 5 mL CH_3CN suspendiert und für ca. 3 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung der CH_3CN -Phase erfolgt entsprechend der THF-Phase. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta =$ komplexe Signallage zwischen 33.4 und 61.8 (4%), 65.9 (s, 4%), 67.8 (s, 4%), komplexe Signallage zwischen 72.5 und 114.2 (16%), 116.1 (s, 15%), komplexe Signallage zwischen 122.6 und 120.4 (7%), 123.1 (s, 13%), komplexe Signallage zwischen 128.1 und 136.1 (6%) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_3CN): $\delta = 43.7$ (s, 1%), 64.9 (s, 2%), 66.36 (s, 8%), 72.6 (s, 8%), 109.0 (s, 7%), komplexe Signallage zwischen 124.7 und 135.8 (30%), 13.6 (s, < 1%), 139.9 (s, 1%). Aus der NMR-Probe der THF-Fraktion konnten einige blassgelbe Kristalle von **56e** · 2 THF isoliert werden.

11.2.1.18 Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 (1:1:1)

Zuerst werden in einem Schlenkrohr 347 mg (2 mmol) Na_2Te sowie 602 mg (2 mmol) Na_2Te_2 vorgelegt, und in 8 mL THF suspendiert. Unter Kühlung im Eisbad bei 0°C und Rühren wird dem Reaktionsgemisch über ein aufgesetztes Septum 4 mL in THF gelöstes (2 mmol, 0.5 M) AdPCL_2 im Verlauf von ca. 5 min zugetropft. Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen unter Rühren bei 0°C im Eisbad für 24 h. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem abdekantieren der überstehenden klaren roten Lösung, welche für eine evt. Kristallisation im Tiefkühlschrank bei -25°C gelagert wird. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -60°C): = **3e** (18%), **1e** (43%). Nach drei zwei Wochen bilden sich kleine rote Kristall von **6e**, welche isoliert werden können. Ausbeute 221 mg (18%). — Schmp.: 195°C (Zers) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (I_{rel}): = 2911 (100), 2843 (32), 1433 (25), 1298 (25), 1249 (29), 1173 (25), 1099 (28), 965 (35), 767 (40), 681 (27), 470 (36), 441 (36), 386 (37), 311 (36), 170 (35) — MS (EI+) m/z (I_{rel}): = 628.3 (7.5, M^+), 135.2 (100, Ad^+). — Die rote Lösung wurde erneut NMR-spektroskopisch vermessen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): = **6e** (100 %).

11.2.1.19 Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Te}$ (1:1)

In einen 50 mL Schlenk Kolben werden unter Inertbedingungen 356 mg (1.27 mmol) $(\text{TMS})_2\text{Te}$ eingefüllt und mit 3 mL THF verdünnt. Anschließend wird durch ein aufgesetztes Septum unter Rühren und Kühlung im Eisbad bei 0°C , langsam mit einer Spritze 2.54 mL in THF gelöstes (1.27 mmol, 0.5 M) AdPCL_2 . Die Umsetzung der Reaktanden verläuft im Dunklen bei RT über 24 h. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, -60°C): = **7e** (s, 16 %) δ = komplexe Signallage zwischen -58.9 und 5.3 (37%), 5.7 (s, 5%), komplexe Signallage zwischen 9.5 und 24.6 (26%), 52.3 (s, 1%), 62.1 (s, 2%).

11.2.1.20 Hydrolyse von AdPCL_2

Es werden in einem Reagenzglas zu 5 mL Wasser mit einer Spritze 3 mL in THF gelöstes (6 mmol, 0.5 M) AdPCL_2 zugegeben. Die $\text{AdPCL}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung wird kräftig durchmischt und zu gleichen Teilen auf zwei Reagenzgläser (A und B) aufgeteilt. Das Reagenzglas A wird mit einem Parafilm verschlossen. Nach 48 h können aus diesem Kristalle von **38e** isoliert werden. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO): = **38e** (80 %). — Massenspektrum (FAB^+) m/z = 1335 (Ad^+ , 100 %), 200.2 (AdPO_2H_2 , 10 %), 201 ($\text{AdPO}_2\text{H}_3^+$, 8 %), 217 ($\text{AdPO}_3\text{H}_3^+$, 20 %), 277 (M^+ , 40 %) — IR-Spektrum: (KBr), ν [cm^{-1}] = 507 (51), 668 (54), 906 (51), 853 (51), 913 (47), 963 (44), 984 (42), 1080 (47 %), 1102 (47 %), 1169 (44), 1256 (51), 1452 (47), 2335 (47), 2850 (41), 2906 (37), 3421 (45). — Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$): ber. (%) C 59.99, H 8.56, gef (%) C 61.76, H 8.27. — Schmp: $>154^\circ\text{C}$ (Zers.).

11.2.1.21 Oxidative Umsetzung von AdPCL_2 mit H_2O_2

Bei der oxidativen Umsetzung von AdPCL_2 mit H_2O_2 werden zu der unter 11.2.1.20 beschriebenen $\text{AdPCL}_2/\text{H}_2\text{O}$ Mischung im Reagenzglas B 3 mL H_2O_2 zugegeben. Weiterhin wird mit einem Heißluftgebläse kurze Zeit erwärmt bevor das Reagenzglas B mit einem Parafilm verschlossen wird. Nach 48 h können aus der B-Fraktion Kristalle isoliert werden. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO): = **32e** (81 %) — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.92 (s) AdPO_2H_2 , 3.86 (s) AdPO_3H_2 — Massenspektrum (FAB^+) m/z = 1335 (Ad^+ , 100 %), 201 ($\text{AdPO}_2\text{H}_3^+$, 8 %), 217 ($\text{AdPO}_3\text{H}_3^+$, 20 %), 277

(M⁺, 40%) — IR-Spektrum: (KBr), ν [cm⁻¹] = 558 (23), 691 (44), 723 (46), 790 (44), 854 (44), 924 (6), 977 (13), 1000 (12), 1091 (34), 1139 (24), 1172 (22), 1211 (15), 1318 (54), 1343 (39), 1358 (46), 1453 (25), 1625 (46), 2290 (27), 2850 (10), 2909 (5) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 255 (17), 368 (7), 453 (8), 492 (7), 546 (6), 646 (5), 694 (34), 771 (38), 943 (9), 976 (25), 1000 (10), 1030 (6), 1108 (17), 1182 (28), 1260 (18), 1437 (22), 1592 (6), 2391 (5), 2680 (6), 2852 (21), 2917 (100), 3062 (7) — Elementaranalyse (C₁₀H₁₇O₃P): ber. (%) C 55.55, H 7.92, gef (%) C 56.70, H 8.07 — Schmp.: >265 °C (Zers.).

11.2.2 Reaktionen von Triptycenyldichlorphosphan 1f

11.2.2.1 Umsetzung mit Na₂Se (1:1)

Zu einer Suspension von 106 mg (0.85 mmol) Na₂Se in 3 mL THF werden 300 mg (0.85 mmol) in 4 mL THF gelöstes Triptycenyldichlorphosphan langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende, leicht gelbliche Lösung wird in ein neues Schlenkgefäß überführt, eine NMR-Probe entnommen und bei 4 °C gelagert. Binnen zwei Tage wachsen einige farblose Kristalle von **20f**. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **20f** (17%), **42f** (14%), **43f** (6%), δ = 60.9 (s, ¹J_{SeP} = 805.4 Hz, 11%) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 3057 (65), 2967 (30), 2871 (10), 1592 (28), 1450 (10), 1321 (13), 1295 (13), 1209 (25), 1171 (18), 1032 (100), 914 (15), 849 (18), 824 (28), 691 (10), 659 (40), 635 (15), 417 (25), 376 (50), 362 (45), 234 (15), 180 (65), 134 (20) — Massenspektrum (DEI, TBME): 1090.2 (1, M⁺), 1010.3 (0.5, M⁺-Se), 930.4 (0.2, M⁺-Se₂), 726.2 (3, Tript₂P₂Se₂⁺), 647.3 (7, Tript₂P₂Se⁺), 567.3 (20, Tript₂P₂-H⁺), 394.2 (13, TriptP₂Se⁺), 252.3 (100, Tript-2H⁺) — Schmp.: 162 °C (Zers.).

11.2.2.2 Umsetzung mit Na₂Se₂ (1:1)

Zu einer Suspension von 113 mg (0.9 mmol) Na₂Se in 3 mL THF werden 354 mg (1.0 mmol) in 4 mL THF gelöstes Triptycenyldichlorphosphan langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende, leicht gelbliche Lösung wird in ein neues Schlenkgefäß überführt, eine NMR-Probe entnommen und bei 4 °C gelagert. ³¹P{¹H}-NMR (THF): = **41f** (36%), **40f** (21%), δ = 76.5 (s, 7%, ¹J_{SeP} = 674.1 Hz), 60.7 (s, 15%, ¹J_{SeP} = 805.4 Hz), 17.8 (s, 19%).

11.2.2.3 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

Zu einer Suspension von 124 mg (0.99 mmol) Na₂Se und 202 mg (0.99 mmol) Na₂Se₂ in 3 mL THF werden 377 mg (0.99 mmol) in 3 mL THF gelöstes Triptycenyldichlorphosphan langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in ein neues Schlenkgefäß überführt und eine NMR-Probe entnommen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, mit 4 mL MeCN extrahiert, abzentrifugiert und die erhaltene gelbe Lösung auf ca. 1 mL eingengt und vollständig zur Messung eines NMR-Spektrums verwendet. Aus der NMR-Probe der Acetonitrilfraktion konnten einige gelbe Kristalle von **41f** gewonnen werden. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **20f** (3%), **40f** (40%), **41f** (25%) — ³¹P{¹H}-NMR (MeCN): **40f** (19%), **41f** (78%) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 3060 (70), 2976 (40), 2943 (65), 2924 (83), 2252 (50), 1586 (40), 1213 (50), 1035

(100), 827 (45), 959 (50), 375 (50), 364 (90), 247 (100), 214 (85), 166 (90) — MS (FAB⁻, NBA): m/z (I_{rel}) = 719.3 (10, TriptPSe₃Na₂(NBA-H)⁻), 969.8 (8, TriptPSe₃Na(NBA)⁻), 544.8 (40, TriptPSe₃Na⁻), 521.9 (10, TriptPSe₃⁻), 442.0 (6, TriptPSe₂⁻), 332.3 (25, TriptSe⁻), (Rest NBA-Matrix) — Schmp.: >78 °C (Zers).

11.2.2.4 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:2:1)

Zu einer Suspension von 125 mg (1.0 mmol) Na₂Se und 102 mg (0.5 mmol) Na₂Se₂ in 3 mL THF werden 381 mg (1.0 mmol) in 3 mL THF gelöstes Triptycenyldichlorphosphan langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende gelbe Lösung wird in ein neues Schlenkgefäß überführt und eine NMR-Probe entnommen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, mit 4 mL MeCN extrahiert, abzentrifugiert und die erhaltene gelbe Lösung auf ca. 1 mL eingengt und vollständig zur Messung eines NMR-Spektrums verwendet. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **20f** (9%), **40f** (23%), **41f** (21%), **43f** (10%) — ³¹P{¹H}-NMR (MeCN): **40f** (9%), **41f** (66%).

11.2.2.5 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:2)

Zu einer Suspension von 63 mg (0.5 mmol) Na₂Se und 204 mg (1.0 mmol) Na₂Se₂ in 3 mL THF werden 381 mg (1.0 mmol) in 3 mL THF gelöstes Triptycenyldichlorphosphan langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende rote Lösung wird in ein neues Schlenkgefäß überführt und eine NMR-Probe entnommen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, mit 4 mL MeCN extrahiert, abzentrifugiert und die erhaltene gelbe Lösung auf ca. 1 mL eingengt und vollständig zur Messung eines NMR-Spektrums verwendet. ³¹P{¹H}-NMR (THF): **40f** (59%), **41f** (37%) — ³¹P{¹H}-NMR (MeCN): **40f** (16%), **41f** (79%).

11.2.2.6 Umsetzung mit Na₂Se₂ (2:3)

Zu einer Suspension von 161 mg (0.79 mmol) Na₂Se₂ in 3 mL THF werden 200 mg (0.53 mmol) in 4 mL THF gelöstes Triptycenyldichlorphosphan langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende, orange rote, Lösung wird in ein neues Schlenkgefäß überführt und eine NMR-Probe entnommen, welche jedoch kein brauchbares Spektrum ergibt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet, mit 3 mL MeCN extrahiert, abzentrifugiert und die erhaltene rote Lösung auf ca. 1 mL eingengt und vollständig zur Messung eines NMR-Spektrums verwendet. ³¹P{¹H}-NMR (MeCN): **52f** (42%), **53f** (47%) Aus der NMR-Probe konnten nach mehreren Wochen wenige gelbe Kristalle von **54f** für eine Röntgenstrukturanalyse isoliert werden.

11.2.3 Reaktionen von Supermesityldichlorphosphan **1d**

11.2.3.1 Umsetzung mit Na₂Se (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 500 mg (4 mmol) Natriumselenid in 8 mL THF suspendiert und anschließend 1388 mg (4 mmol) sMesPCl₂ gelöst in 8 mL THF langsam bei 0 °C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin abzentrifugiert und die überstehende klare grüne Lösung abdekantiert. Der Rückstand

wird mit 8 mL CS₂ extrahiert, abzentrifugiert und die entstandene grüne Lösung abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **20d** (53 %), **22d** (11 %), **28d** (7 %), **34d** (11 %), **29d** (15 %). — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): **20d** (53 %), **22d** (11 %), **28d** (4 %), **34d** (8 %), **29d** (20 %).

11.2.3.2 Umsetzung mit Na₂Se₂ (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 816 mg (4 mmol) Natriumdiselenid in 8 mL THF suspendiert und anschließend 1388 mg (4 mmol) sMesPCl₂ gelöst in 8 mL THF langsam bei 0 °C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin abzentrifugiert und die überstehende klare tiefgrüne Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird mit 8 mL CS₂ extrahiert, abzentrifugiert und die entstandene tiefgrüne Lösung abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **28d** (6 %), **34d** (45 %), **29d** (5 %), **19d** (14 %). — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): **28d** (7 %), **34d** (60 %), **29d** (7 %), **19d** (11 %).

11.2.3.3 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 250 mg (2 mmol) Natriumselenid und 408 mg (2 mmol) Natriumdiselenid in 8 mL THF suspendiert und anschließend 1388 mg (4 mmol) sMesPCl₂ gelöst in 8 mL THF langsam bei 0 °C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin abzentrifugiert und die überstehende klare grüne Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird getrocknet, mit 8 mL CS₂ extrahiert und wiederum zentrifugiert und die tiefgrüne klare Lösung abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **20d** (5 %), **22d** (<1 %), **43d** (15 %), **34d** (30 %), **28d** (10 %), **29d** (4 %), **19d** (5 %). — ³¹P{¹H}-NMR (CS₂): **20d** (6 %), **34d** (46 %), **28d** (11 %), **29d** (8 %), **19d** (5 %).

11.2.3.4 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 500 mg (4 mmol) Natriumselenid und 816 mg (4 mmol) Natriumdiselenid in 12 mL THF suspendiert und anschließend 1388 mg (4 mmol) sMesPCl₂ gelöst in 8 mL THF langsam bei 0 °C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin abzentrifugiert und die überstehende klare grüne Lösung abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **20d** (35 %), **22d** (9 %), **2d** (8 %), **43d** (27 %), **34d** (<1 %), **35d** (<1 %).

11.2.3.5 Umsetzung mit Na₂Te (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 347 mg (2 mmol) Natriumtellurid in 4 mL THF suspendiert und anschließend 695 mg (2 mmol) sMesPCl₂ gelöst in 4 mL THF langsam bei –78 °C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende Gemisch wird über Nacht bei Eiskühlung gerührt, daraufhin abzentrifugiert und die überstehende klare gelbe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird mit 4 mL Toluol extrahiert, abzentrifugiert und die entstandene gelbe Lösung abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (THF): **35d** (65 %) — ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): **35d** (83 %).

11.2.3.6 Umsetzung mit Na₂Te₂ (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 602 mg (2 mmol) Natriumtellurid in 4 mL THF suspendiert und anschließend 695 mg (2 mmol) sMesPCl₂ gelöst in 4 mL THF langsam bei –78 °C über einen Tropftrichter zugetropft und das entstandene Gemisch zwei Stunden bei 0 °C gerührt, bevor eine NMR-Probe entnommen wird. Über Nacht wird unter Eiskühlung weitergerührt, darauf-

hin abzentrifugiert und die überstehende klare gelbe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird mit 4 mL Toluol extrahiert, abzentrifugiert und die entstandene gelbe Lösung abdekantiert. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **35d** (55 %), **21d** (17 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **35d** (71 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): **35d** (86 %).

11.3 Reaktionen perfluorierter Dichlorphosphane

11.3.1 Reaktionen von Pentafluorphenyldichlorphosphan **1g**

11.3.1.1 Umsetzung mit Na_2Se (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 312 mg (2.5 mmol) Natriumselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 5 mL THF langsam bei -78°C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende schwarze Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und direkt eine NMR-Probe entnommen. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **1g** (46 %), **2g** (7 %), **22g** (22 %), **7g** (1 %).

11.3.1.2 Umsetzung mit Na_2Se (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 312 mg (2.5 mmol) Natriumselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 5 mL THF langsam bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende rosarote Gemisch wird für 4 h zum Rückfluss erhitzt, wobei es eine blass-gelbe Farbe annimmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und anschließend in 5 mL CS_2 gelöst. Die Aufarbeitung der CS_2 -Phase erfolgt analog zu der THF-Phase, jedoch zeigt ein ^{31}P -NMR-Spektrum keinen nennenswerten Phosphoranteil in der Fraktion. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **2g** (18 %), **22g** (51 %), **7g** (7 %).

11.3.1.3 Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 510 mg (2.5 mmol) Natriumdiselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 5 mL THF langsam bei -78°C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende rot-braune Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und direkt eine NMR-Probe entnommen. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **1g** (80 %).

11.3.1.4 Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 510 mg (2.5 mmol) Natriumdiselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 5 mL THF langsam bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende rot-braune Gemisch wird für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt, wobei es eine karminrote Farbe annimmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und anschließend in 5 mL CS_2 gelöst. Die Aufarbeitung der CS_2 -Phase erfolgt analog zu der THF-Phase. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **22g** (51 %) — $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CS_2): = **2g**(21 %), **22g** (49 %), **7g** (7 %).

11.3.1.5 Umsetzung mit (TMS)₂Se (1:1)

In einen 25 mL Schlenkkolben werden unter Inertbedingungen 685 mg (3.04 mmol) (TMS)₂Se eingefüllt und mit 5 mL Toluol verdünnt. Hierzu werden bei -78°C 818 mg (3.04 mmol) langsam zugetropft und anschließend 6 h lang bei 0°C gerührt. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **22g** (42 %), **2g** (1 %). Die Lösung wird in den Tiefkühlschrank (-25°C) verbracht und es kristallisiert **22g** binnen 48 h als 430 mg (0.4 mmol, 13 %) farblose, empfindliche Kristalle. — Raman (200 mW) $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] (I_{rel}): = 3114 (10), 3021 (21), 2961 (100), 2916 (70), 2778 (10), 2709 (10), 1601 (28), 1449 (25), 1298 (17), 1202 (24), 1182 (21), 1147 (21), 1096 (16), 926 (16), 822 (32), 777 (14), 644 (18), 565 (33), 517 (20), 408 (60), 358 (50), 319 (40), 263 (39), 205 (27) — MS (DEI, Toluol) m/z (I_{rel}) = 1103.2 (<0.01 , M^+), 753.4 (8, $\text{C}_{18}\text{F}_{15}\text{P}_3\text{Se}_2^+$), 633.4 (90, $\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Se}_3^+$), 475.7 (35, $\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Se}^+$), 357.7 (25, $\text{C}_6\text{F}_5\text{PSe}_2^+$), 178.9 (28), 110.9 (100), 69.0 (70) — Schmp: $> 179^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

11.3.1.6 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 156 mg (1.25 mmol) Natriumselenid und 255 mg (1.25 mmol) Natriumdiselenid in 5 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) C₆F₅PCl₂ in 5 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende braune Gemisch wird für 36 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **1g** (9 %), **22g** (61 %).

11.3.1.7 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 312 mg (2.5 mmol) Natriumselenid und 510 mg (2.5 mmol) Natriumdiselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) C₆F₅PCl₂ in 5 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende braune Gemisch wird für 12 h bei RT gerührt, wobei es eine orange Farbe annimmt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und anschließend in 5 mL Acetonitril gelöst. Die Aufarbeitung der Acetonitril-Phase erfolgt analog zu der THF-Phase. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **52g** (26 %), **41g** (58 %) — $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (MeCN): **52g** (64 %).

11.3.1.8 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:2:1)

In einem Schlenkrohr werden 375 mg (3.0 mmol) Natriumselenid und 306 mg (1.5 mmol) Natriumdiselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 971 mg (3.0 mmol) C₆F₅PCl₂ in 5 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugetropft. Das entstehende olive-grüne Gemisch wird für 12 h bei RT gerührt, wobei es eine gelb-orange Farbe annimmt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und anschließend in 5 mL Acetonitril gelöst. Die Aufarbeitung der Acetonitril-Phase erfolgt analog zu der THF-Phase, enthält jedoch keine nennenswerten Mengen Phosphor. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **43g** (16 %), (C₆F₅)₂PH (5 %), **49g** (11 %).

11.3.1.9 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:2)

In einem Schlenkrohr werden 188 (1.5 mmol) Natriumselenid und 612 mg (3.0 mmol) Natriumdiselenid in 10 mL THF suspendiert und anschließend 971 mg (3.0 mmol) C₆F₅PCl₂ in 5 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugegeben. Das entstehende hellbraune Gemisch wird

für 12 h bei RT gerührt, wobei es eine gelbe Farbe annimmt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **43g** (13 %), $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}$ (1 %).

11.3.1.10 Umsetzung mit Na_2Se_2 (2:3)

In einem Schlenkrohr werden 764 mg (3.7 mmol) Natriumdiselenid in 8 mL THF suspendiert und anschließend 810 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 5 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugegeben. Das entstehende braune Gemisch wird für 12 h bei RT gerührt, wobei es eine orange Farbe annimmt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **43g** (20 %), $\delta = 45.1$ (s, $^1J_{\text{PSe}} = 701.2$ Hz, 1Se, 46 %)

11.3.1.11 Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (3:2:2)

In einem Schlenkrohr werden 249 mg (2.0 mmol) Natriumselenid und 408 mg (2.0 mmol) Natriumdiselenid in 8 mL THF suspendiert und anschließend 970 mg (3.0 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 5 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugegeben. Das entstehende gelbe Gemisch wird für 12 h bei RT gerührt, wobei es eine orange Farbe annimmt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **43g** (21 %), $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}$ (5 %).

11.3.1.12 Umsetzung mit Na_2Se (1:2)

In einem Schlenkrohr werden 750 mg (6.0 mmol) Natriumselenid in 12 mL THF suspendiert und anschließend 908 mg (3.0 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 6 mL THF langsam bei 0°C über einen Tropftrichter zugegeben. Das entstehende rosa Gemisch wird für 12 h bei RT gerührt, wobei es eine orange Farbe annimmt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende, gelbe Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **43g** (3 %), $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}$ (5 %), $\text{C}_6\text{F}_5\text{PH}_2$ (2 %), **49g** (62 %).

11.3.1.13 Umsetzung mit Na_2Te (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 434 mg (2.5 mmol) Natriumtellurid in 5 mL THF suspendiert und anschließend 757 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 6 mL THF langsam bei -78°C über einen Tropftrichter zugegeben. Das entstehende hellbraune Gemisch wird auf 0°C erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ (22 %), $\text{C}_6\text{F}_5\text{PClBr}$ (19 %), $\text{C}_6\text{F}_5\text{PBr}_2$ (5 %), **7g** (54 %).

11.3.1.14 Umsetzung mit Na_2Te_2 (1:1)

In einem Schlenkrohr werden 753 mg (2.5 mmol) Natriumdiselenid in 5 mL THF suspendiert und anschließend 757 mg (2.5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ in 6 mL THF langsam bei -78°C über einen Tropftrichter zugegeben. Die entstehende schwarze Suspension wird auf 0°C erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **7g** (100 %).

11.3.1.15 Umsetzung mit H₂O und H₂O₂

Es werden 0.2 mL C₆F₅PCl₂ in 0.5 mL Wasser eingespritzt, wobei nach ca. 5 min die Pentafluorphenylphosphinigsäure **32g** als 360 mg farblose Kristalle ausfällt. ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 7.3 (bs) — ³¹P{¹⁹F}-NMR (CDCl₃): δ = 7.3 (d, ¹J_{PH} = 634.5 Hz) — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11.60 (bs, 1H, P(O)HOH), 7.80 (d, 1H, ¹J_{PH} = 634.5 Hz, P(O)HOH) — ¹³C{¹⁹F}-NMR (CDCl₃): δ = 147.2 (s, *m*-C₆F₅), 144.6 (s, *p*-C₆F₅), 137.7 (d, ³J_{CH} = 11.3 Hz, *o*-C₆F₅), 106.5 (dd, ¹J_{CP} = 122.7 Hz, ²J_{CH} = 23.5 Hz, *i*-C₆F₅), ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -135.4 (m, 2F), -144.7 (m, 1F), -158.9 (m, 2F) — IR-Spektrum (KBr): ν [cm⁻¹]: 3429 (76), 2687 (68), 2277 (70), 1649 (91), 1521 (96), 1488 (100), 1302 (90), 1105 (97), 963 (97), 850 (85), 760 (71), 513 (70) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}): = 3479 (45), 1650 (33), 1005 (42), 587 (61), 516 (100), 486 (43), 445 (80), 395 (96), 381 (39), 345 (36), 249 (35) — MS (DEI, THF): 232.0 (100 %, M⁺), 184.0 (25 %, C₆F₅OH⁺), 168.0 (53 %, C₆F₅H⁺), 117.0 (33 %, C₅F₃⁺), 99.1 (18 %), 65.0 (58 %), 47.0 (26 %). Einige Kristalle werden in DMSO-[d₆] aufgelöst, mit zwei Tropfen H₂O₂ (30 %) versetzt und kurz erwärmt. Es können aus dem NMR-Rohr farblose Kristalle von **38g** erhalten werden. ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -1.6 (bs) — ³¹P{¹⁹F}-NMR (CDCl₃): δ = -1.6 (s) — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.12 (bs).

11.3.2 Reaktionen mit Trifluormethyldichlorphosphan **1h**

11.3.2.1 Umsetzung mit Na₂Se (1:1)

Man suspendiert 250 mg (2 mmol) Na₂Se in 4 mL THF und tropft bei -78 °C 4 mL CF₃PCl₂ (2 mmol, 0.5 M in Toluol) zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene dunkelrote Suspension wird zentrifugiert, der tiefgelbe Überstand abdekantiert und um die Hälfte eingengt. Der Rückstand wird mit 3 mL CS₂ extrahiert, enthält jedoch keine nennenswerten Mengen an Phosphorverbindungen. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **1h** (5 %), **16h** (16 %), **8h** (7 %), **2h** (2 %), δ = 125.2 (bm, 18 %), -20-0 (bm, 38 %).

11.3.2.2 Umsetzung mit Na₂Se₂ (1:1)

Man suspendiert 408 mg (2 mmol) Na₂Se₂ in 4 mL THF und tropft bei -78 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene orange Suspension wird zentrifugiert, der tiefgelbe Überstand abdekantiert und die Lösung um die Hälfte eingengt. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): δ = 76.8 (s, 40 %), 68.3 (s, 25 %), 39.3 (s, 9 %), 10.0 (s, 4 %).

11.3.2.3 Umsetzung von Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:3)

Man suspendiert 125 mg (1 mmol) Na₂Se und 576 mg (3 mmol) Na₂Se₂ in 4 mL THF und tropft bei -78 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene braune Suspension wird zentrifugiert und der tief rote Überstand abdekantiert. Der Rückstand wird mit 3 mL CS₂ extrahiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (15 %), **41h** (84 %) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(CS₂): **40h** (11 %), **41h** (88 %).

11.3.2.4 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (1:1:1)

Man suspendiert 250 mg (2 mmol) Na₂Se und 408 mg (2 mmol) Na₂Se₂ in 8 mL THF und tropft bei –78 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene braune Suspension wird zentrifugiert, der rote Überstand abdekantiert und um die Hälfte eingengt. Der Rückstand wird mit 3 mL CH₃CN extrahiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (9%), **41h** (91%) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(MeCN): **41h** (100%). Aus der THF-Fraktion konnten bei –78 °C einige farblose Kristalle von **41h** · 4 THF isoliert werden.

11.3.2.5 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:2:1)

Man suspendiert 250 mg (2 mmol) Na₂Se und 204 mg (1 mmol) Na₂Se₂ in 6 mL THF und tropft bei –78 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene schwarze Suspension wird zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und um die Hälfte eingengt. Der Rückstand wird mit 5 mL CH₃CN extrahiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (9%), **41h** (83%) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(MeCN): **41h** (100%). Aus der NMR-Probe der THF-Fraktion konnte ein Kristall von **41h** · 2 H₂O isoliert werden. — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}) = 1632 (6), 736 (8), 542 (4), 457 (6), 282 (10), 251 (100), 146 (16) — MS (FAB⁻, NBA) m/z (I_{rel}) = 360.6 (17, MNa⁻), 337.6 (14), 329.0 (17), (Rest Matrix) — Schmp.: 201° C (Zers.)

11.3.2.6 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (2:1:2)

Man suspendiert 125 mg Na₂Se (1 mmol) und 408 mg Na₂Se₂ (2 mmol) in 6 mL THF und tropft bei –78 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene schwarze Suspension wird zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und um die Hälfte eingengt. Der Rückstand wird mit 5 mL CH₃CN extrahiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (3%), **41h** (97%) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(MeCN): **41h** (100%). Aus der THF-Fraktion konnten bei –78 °C einige farblose Kristalle von **41h** · 2 THF isoliert werden.

11.3.2.7 Umsetzung mit Na₂Se₂ im Verhältnis (2:3)

Man suspendiert 612 mg (3 mmol) Na₂Se₂ in 6 mL THF und tropft bei –78 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene braune Suspension wird zentrifugiert, der rote Überstand abdekantiert und die Lösung um die Hälfte eingengt. Der Rückstand wird mit 5 mL CH₃CN extrahiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (4%), **41h** (94%) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(MeCN): **41h** (100%).

11.3.2.8 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (3:2:2)

Man suspendiert 250 mg (2 mmol) Na₂Se und 408 mg (2 mmol) Na₂Se₂ in 8 mL THF und tropft bei 0 °C 6 mL (3 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Der Rückstand wird mit 7 mL CH₃CN extrahiert und die Lösung um die Hälfte eingengt. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (7%), **41h** (91%) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(MeCN): **41h** (100%). Aus der NMR-Probe der MeCN-Fraktion konnten einige farblose Kristalle von **41h** · MeCN · 3 H₂O isoliert werden.

11.3.2.9 Umsetzung mit Na₂Se (1:2)

Man suspendiert 750 mg (6 mmol) Na₂Se in 12 mL THF und tropft bei 0 °C 6 mL (3 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und um die Hälfte eingengt. Der Rückstand wird mit 9 mL CH₃CN extrahiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **40h** (8%), **41h** (77%) — ³¹P{¹⁹F}-NMR(MeCN): **41h** (100%).

11.3.2.10 Umsetzung mit Na₂Se und Hg (2:1:1)

Man suspendiert 187 mg (1.5 mmol) Na₂Se in 6 mL THF und gibt bei 0 °C 301 mg (1.5 mmol) Hg zu. Danach tropft man bei dieser Temperatur 6 mL (3 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene schwarze Suspension wird zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **7h** (20%), **8h** (53%).

11.3.2.11 Umsetzung mit Na₂Se und NaF (1:1:1)

Man suspendiert 250 mg (2 mmol) Na₂Se in 8 mL THF und gibt 84 mg (2 mmol) NaF zu. Danach tropft man bei 0 °C 4 mL (2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und die gelbe Lösung um die Hälfte eingengt. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **41h** (60%), 80.7 (s, 5%), 50.0 (s, 4%), 34.7 (s, 9%), 8.9 (t, *J* = 13.0 Hz, 8%).

11.3.2.12 Umsetzung mit (TMS)₂Se (1:1)

Zu einer Lösung von 224 mg (4.5 mmol) (TMS)₂Se in 9 mL THF tropft man bei 0 °C 9 mL (4.5 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei dieser Temperatur rühren, wobei sich eine gelbe Lösung bildet. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **16h** (25%), **2h** (3%), Spektrum zeigt viele stark verbreiterte Signale zwischen 80–50 ppm (50%).

11.3.2.13 Umsetzung mit Na₂S (1:1.5)

440 mg (5.6 mmol) Na₂S und 620 mg (5.6 mmol) Na₂S₂ werden in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 24 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/ Trockeneis Bad auf –78 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 10 mL (2 mmol) einer 0.25 M CF₃PCl₂ Lösung in Xylol vorgelegt. Anschließend wird die CF₃PCl₂ Lösung langsam zur Suspension der Sulfide zugetropft. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wird der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare gelbe Lösung wird in einem Schlenkcolben abdekantiert. Die Lösung wird im Tiefkühlschrank bei –80 °C aufbewahrt. Das NMR-Spektrum der THF-Fraktion enthält keine identifizierbare Verbindung und recht wenig Phosphor. Aus der NMR-Probe konnten nach mehreren Wochen einige Kristalle von **39h** gewonnen werden.

11.3.2.14 Umsetzung mit Na₂Te (1:1)

347 mg (2 mmol) Na₂Te werden in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/Trockeneis Bad auf –78 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 4 mL (2 mmol) einer 0.5 M CF₃PCl₂ Lösung in Toluol vorgelegt. Anschließend wird die CF₃PCl₂ Lösung langsam zur Na₂Te Suspension zuge tropft. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wird der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare rotbraune Lösung wird in einem Schlenkkolben abdekandiert. Die Lösung wird im Tiefkühlschrank bei –80 °C aufbewahrt. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **9h** (41 %), **6h** (20 %), **4h** (7 %), **7h** (10 %), **10h** (5%).

11.3.2.15 Umsetzung mit Na₂Te₂ (1:1)

602 mg (2 mmol) Na₂Te₂ werden in einem Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/Trockeneis Bad auf –78 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 4 mL (2 mmol) einer 0.5 M CF₃PCl₂ Lösung in Toluol vorgelegt. Anschließend wird die CF₃PCl₂ Lösung langsam zur Na₂Te Suspension zuge tropft. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wird der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare gelbe Lösung wird in einem Schlenkkolben abdekandiert. Die Lösung wird im Tiefkühlschrank bei –80 °C aufbewahrt. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **7h** (44 %), **10h** (48%).

11.3.2.16 Umsetzung mit Na₂Te und Na₂Te₂ (1:1:1)

Es werden 347 mg (2 mmol) Na₂Te und 602 mg (2 mmol) Na₂Te₂ in einem für Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und in 8 mL THF suspendiert. Die Suspension wird auf –78 °C gekühlt und dann werden 4 mL (2 mmol) einer 0.5 M CF₃PCl₂ Lösung in Toluol über einen Tropftrichter unter Rühren langsam zuge tropft. Man lässt das Reaktionsgemisch dann über Nacht im Eisbad rühren. Die schwarze Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare rote Lösung in einen Schlenkkolben abdekandiert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und mit einer Mischung aus 3 mL Toluol und 3 mL Acetonitril extrahiert. Es wird erneut abzentrifugiert und die klare rote Lösung abdekandiert. In beiden Fraktionen lassen sich jedoch im ³¹P-NMR Spektrum keine nennenswerten Mengen Phosphorverbindungen nachweisen.

11.3.2.17 Umsetzung mit Te(TMS)₂ (1:1)

Man löst 334 mg (1.2 mmol) (TMS)₂Te in 2.4 mL Toluol und tropft bei –78 °C 2.4 mL (1.2 mmol, 0.5 M in Toluol) CF₃PCl₂ zu. Die Reaktionsmischung lässt man für 2 h rühren und dabei auf 0 °C erwärmen. Anschließend wird die Lösung bei 80 °C gelagert. ³¹P{¹⁹F}-NMR(THF): **1h** (7 %), **17h** (49 %), **9h** (3 %), **6h** (11 %), **3h** (10 %), **4h** (3 %).

11.4 Reaktionen von Trityldichlorphosphan **1i**

11.4.1 Umsetzung von TrtPCl₂ mit reduzierenden Reagenzien

11.4.1.1 Umsetzung^{213,214} mit Phosphanen und AlCl₃

Die folgenden Versuchsreihen wurden bei Tieftemperatur (ca. –60 bis –80 °C) und im NMR-Maßstab durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden ebenfalls zunächst bei tiefer Temperatur (–20 °C) und anschließend noch einmal bei RT vermessen. Da die Versuchsdurchführung für die gesamte Versuchsreihe analog verläuft wird im folgendem einmalig die verwendete Arbeitstechnik beschrieben:

34.5 mg (0.1 mmol) **1i** werden in einem NMR-Rohr vorgelegt und in 0.2 mL CH₂Cl₂ gelöst. Anschließend wird die Lösung auf –80 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird nun eine Lösung des jeweiligen Phosphans in 0.3 mL CH₂Cl₂ durch eine Spritze hinzugegeben. Die Reaktionslösung ist zunächst farblos bis leicht gelb gefärbt. Während das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht färbt sich die Lösung tief gelb bis orange.

Für die Reaktionen mit AlCl₃ wird in einem NMR-Rohr die jeweilige stöchiometrische Menge AlCl₃ eingewogen, mit 0.3 mL CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und auf –80 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 34.5 mg **1i** in 0.2 mL CH₂Cl₂ hinzuspritzt. Die zunächst farblose bis schwach gelbe Lösung färbt sich bei Erwärmung auf Raumtemperatur leuchtend orange. Außerdem fällt ein weiß-orangener flockiger Niederschlag aus.

Im Anschluss an diese Versuchsreihen wurde nun **1i** mit den oben verwendeten Phosphanen in Kombination mit AlCl₃ bei verschiedenen Stöchiometrien (siehe Tabelle) umgesetzt. Die jeweilige Menge AlCl₃ wird in einem NMR-Rohr vorgelegt und mit 0.1 mL CH₂Cl₂ aufgeschlämmt. Anschließend wird die Suspension auf –80 °C gekühlt. Die benötigte Menge von **1i** und des Phosphans werden dann in je 0.2 mL CH₂Cl₂ getrennt voneinander gelöst. Das Phosphan wird zuerst zu dem AlCl₃ hinzu gegeben und anschließend die **1i** -Lösung auf das Gemisch getropft. Die Lösung ist zunächst farblos bis leicht gelb und färbt sich bei Erwärmung auf RT tief orange.

Tabelle 128: Eingesetzte Mengen für die Umsetzung von **1i** mit Phosphanen und AlCl₃

Ansatz	1i mg/mmol	Ph ₃ P mg/mmol	Bu ₃ P mg/mmol	AlCl ₃ mg/mmol	CH ₂ Cl ₂ mL
a	34.5 / 0.1	—	20.2 / 0.1	—	0.5
b	34.5 / 0.1	26.3 / 0.1	—	—	0.5
c	34.5 / 0.1	—	—	13.3 / 0.1	0.5
d	34.5 / 0.1	—	—	26.6 / 0.2	0.5
e	34.5 / 0.1	26.3 / 0.1	—	13.3 / 0.1	0.5
f	34.5 / 0.1	26.3 / 0.1	—	26.6 / 0.2	0.5
g	34.5 / 0.1	52.6 / 0.2	—	13.3 / 0.1	0.5
h	34.5 / 0.1	52.6 / 0.2	—	26.6 / 0.2	0.5

a) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -10°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (3%), $\text{Trt}_3\text{P}_2\text{H}$ (21%), 106.2 (s, 8%), 97.8 (s, 6%), 56.4 (s, 2%), 46.8 (s, 5%), -31.5 (s, Bu_3P , 45%) — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2): $\delta = \mathbf{1i}$ (1%), 104.6 (s, 10%), 97.9 (s, 2%), 55.8 (s, 3%), 46.1 (s, 11%), -31.5 (s, Bu_3P , 37%), -229.1 (t, $^1J_{\text{PP}} = 490.4$ Hz, 7%). — b) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -10°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (42%), -5.9 (s, Ph_3P , 56%) — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2): $\delta = \mathbf{1i}$ (43%), -5.9 (s, Ph_3P , 55%). — c) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -10°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (96%), 153.2 (s, $\text{Cl}_2\text{P-PCl}_2$, 4%) — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2): $\delta = \mathbf{1i}$ (83%), PCl_3 (17%). — d) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -10°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (76%), 153.3 (s, $\text{Cl}_2\text{P-PCl}_2^{212}$, 15%), PCl_3 (9%) — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2): $\delta = \mathbf{1i}$ (40%), PCl_3 (60%). — e) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -5°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (45%), 65.4 (s, 1%), 29.9 (d, $^1J_{\text{PP}} = 499.4$ Hz, 6%), 23.3 (s, 15%), 3.9 (s, 30%), -175.3 (t, $^1J_{\text{PP}} = 497.4$ Hz, 6%). — f) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -5°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (25%), 65.4 (2%), 29.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 499.4$ Hz, 4%), 23.5 (s, 53%), 5.2 qd, 30%), -176.8 (t, $^1J_{\text{PP}} = 498.5$ Hz, 4%). — g) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -5°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (38%), 65.4 (s, 1%), 29.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 499.4$ Hz, 6%), 23.5 (s, 10%), 4.3 (s, 17%), -6.0 (s, Ph_3P , 28%), -176.8 (t, $^1J_{\text{PP}} = 497.6$ Hz, 6%) — h) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN -Kap., CH_2Cl_2 , -5°C): $\delta = \mathbf{1i}$ (26%), 46.4 (s, 6%), 29.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 497.6$ Hz, 9%), $\text{Ph}_3\text{P-P-PPh}_3^{+215}$, 23.5 (s, 15%), 6.8 (s, 15%), 3.6 (s, 13%), -10.9 (s, 13%), -176.8 (t, $^1J_{\text{PP}} = 495.9$ Hz, 9%), $\text{Ph}_3\text{P-P-PPh}_3^{+215}$.

11.4.1.2 Umsetzung mit P_4S_3 und AlCl_3

In einen Schlenkkolben wird 660 mg (3.0 mmol) P_4S_3 eingewogen und in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Anschließend wird 600 mg (4.5 mmol) AlCl_3 hinzugegeben. 1036 mg (3.0 mmol) TrtPCl_2 wird in einem Tropftrichter vorgelegt und in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Unter Rühren und Kühlung (Eisbad) wird die TrtPCl_2 -Lösung auf das AlCl_3 - P_4S_3 -Gemisch getropft. Nach drei Wochen Reaktionszeit bei RT war im NMR-Spektrum lediglich P_4S_3 (100%) nachzuweisen.

11.4.2 Umsetzung mit Sulfiden

11.4.2.1 Umsetzung mit Na_2S (1:1)

565 mg (7.2 mmol) Na_2S werden in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 15 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels eines Eisbades auf 0°C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 2485 mg (7.2 mmol) TrtPCl_2 vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Anschließend wird die TrtPCl_2 -Lösung zur Na_2S Suspension unter Rühren langsam hinzu getropft. Die Reaktionslösung wird nun unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Wenn durch NMR-Messung sichergestellt werden kann, dass die Reaktion beendet ist, wird die flüssige Komponente der Reaktionslösung vom Feststoff mittels einer Zentrifuge getrennt. Die gelblich, leicht trübe THF-Lösung wird abdekantiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und in 10 mL CS_2 aufgenommen. Nach 5–6 h Rühren wird wieder abzentrifugiert und die weißlich-trübe Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird nach Trocknen im Vakuum mit 8 mL CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Suspension wird wieder 5–6 h gerührt und die ebenfalls weißlich-trübe Lösung anschließend abzentrifugiert und abdekantiert. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = \mathbf{1i}$ (5%), 10a/10b (10%), 125.9 (s, 45%), 57.2 (s, 4%), 163.9 (m, 17%), 135.5 (m, 3%), 117.9 (m, 8%) — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., CS_2): $\delta = \mathbf{1i}$ (1%), 127.3 (s,

45 %), 55.6 (s, 3 %), 163.4 (m, 28 %), 135.5 (m, 2 %), 117.5 (m, 7 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., CH_2Cl_2): $\delta = 10\text{a}/10\text{b}$ (30 %), 86.5 (s, 9 %), 69.9 (s, 15 %) — Aus der THF-Fraktion kristallisiert ein weißer feinnadeliger Feststoff 10a/10b:— ^1H -NMR (C_6D_6 -Kap., THF, 270.166 MHz, RT): $\delta = 7.19$ (m, Ph) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 143.6$ (s, C α -Phenyl) 128.2 (m, $((\text{C}_6\text{H}_6)_3\text{CPS})_3$) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 112.5$ (s) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 3062 (58), 1595 (39), 1445 (15), 1192 (24), 1141 (49), 1033 (52), 1002 (100), 830 (35), 672 (39), 618 (32), 504 (29), 463 (27), 372 (10), 278 (37), 252 (34), 173 (27), 143 (29) — IR-Spektrum: (KBr-Pressling) $\nu = 3445$ (26), 3052 (25), 3017 (26), 2964 (28), 1950 (43), 1660 (47), 1593 (37), 1490 (24), 1442 (29), 1316 (52), 1261 (40), 1189 (45), 1156 (45), 1082 (36), 1033 (33), 1001 (41), 915 (52), 881 (54), 801 (45), 737 (28), 696 (13), 669 (42), 615 (44), 537 (50), 491 (40), 458 (31) — EA: gef. (%) h 4.30, C 53.50, S: 7.80.

11.4.2.2 Umsetzung mit Na_2S_2 (1:1)

661 mg (6.00 mmol) Na_2S_2 wird in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und in 12 mL THF aufgenommen. Die Suspension wird mittels eines Eisbades auf 0°C gekühlt. 2072 mg (6.00 mmol) TrtPCL_2 wird in einem Tropftrichter vorgelegt, in 12 mL THF gelöst und langsam unter Rühren auf die Na_2S_2 -Suspension getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die grüne klare Lösung wird vom Rückstand durch Zentrifugieren getrennt und abdekantiert. Anschließend wird der Rückstand im Vakuum getrocknet und in 12 mL CS_2 aufgenommen. Nach 5–6 h Rühren wird die türkise CS_2 -Phase abzentrifugiert und abdekantiert. Der restliche Feststoff wird abermals getrocknet und mit 10 mL Toluol der Vorgang wiederholt. Aus der CS_2 -Fraktion kristallisieren wenige gelbe klare Kristalle, welche über Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Diese Kristalle von Verbindung **14i** waren in keinem gängigen Lösemittel unzersetzt löslich. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 145.1$ (s, 8 %), 94.2 (s, 15 %), 87.3 (d, $^1J = 27.75$ Hz, 28 %), 81.8 (d, $^1J = 61.43$ Hz, 33 %), 57.3 (d, $^1J = 27.75$ Hz, 28 %), 47.2 (d, $^1J = 61.43$ Hz, 33 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., CS_2) $\delta = 143.3$ (9 %), 104.6 (s, 16 %), 94.2 (s, 12 %), 80.6 (d, $^1J = 62.21$ Hz, 8 %), 49.2 (d, $^1J = 62.21$ Hz, 8 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., Toluol): $\delta = 125.1$ (s, 5 %), 114.1 (s, 55 %), 85.7 (s, 14 %), 69.9 (s, 8 %), 59.6 (s, 6 %) — Analytik **14i**: Raman (200 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 3152 (3), 3064 (77), 3040 (18), 2971 (5), 2904 (5), 1593 (30), 1580 (22), 1492 (4), 1446 (7), 1323 (4), 1185 (26), 1159 (20), 1139 (61), 1087 (3), 1036 (38), 1000 (100), 932 (6), 887 (4), 824 (50), 734 (12), 710 (8), 698 (24), 665 (56), 617 (19), 515 (10), 501 (13), 278 (29), 269 (17), 239 (98), 179 (29), 170 (37), 135 (29) — Schmp. = 174° (Zers.)

11.4.2.3 Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (1:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 468.3 mg (6 mmol) Natriumsulfid und 660.6 mg (6 mmol) Natriumdisulfid vorgelegt und in 15 mL THF suspendiert. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCL_2 innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren gelben Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 13 mL CH_3CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der

Acetonitrilphase erfolgt wie bereits erwähnt. Man erhält eine gelbe Lösung. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 81$ (t, $J = 99$ Hz, 10 %), 126.8 (d, $J = 99$ Hz, 20 %), 108 (t, $J = 50$ Hz, 3 %), 119 (d, $J = 50$ Hz, 4 %), 102 (dd, $J_1 = 32$ Hz, $J_2 = 46$ Hz, 8 %), 113 (dd, $J_3 = 9$ Hz, $J_2 = 46$ Hz, 9 %).

11.4.2.4 Umsetzung mit Na_2S und Na_2S_2 (2:2:1)

In einem Schlenkrohr werden 468.3 mg (6 mmol) Natriumsulfid und 330.3 mg (3 mmol) Natriumdisulfid vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCl_2 innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Troftrichter unter Rühren bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren gelben Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 13 mL CH_3CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der Acetonitrilphase erfolgt wie bereits erwähnt. Man erhält eine gelbe Lösung. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 81$ (t, $J = 99$ Hz, 6 %), 126.8 (d, $J = 99$ Hz, 12 %), 108 (t, $J = 50$ Hz, 5 %), 119 (d, $J = 50$ Hz, 10 %), 102 (dd, $J_1 = 32$ Hz, $J_2 = 46$ Hz, 8 %), 113 (dd, $J_3 = 9$ Hz, $J_2 = 46$ Hz, 9 %), 126 (dd, $J_3 = 9$ Hz, $J_1 = 36$ Hz, 4 %).

11.4.3 Umsetzung mit Seleniden

11.4.3.1 Umsetzung mit Na_2Se (1:1)

770 mg (6.2 mmol) Na_2Se wird in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 12 mL THF aufgeschlämmt. Anschließend wird die Suspension mit einem Eisbad gekühlt. 2127 mg (6.2 mmol) TrtPCl_2 wird in einem Tropftrichter vorgelegt und in 12 mL THF gelöst. Die TrtPCl_2 -Lösung wird nun unter Rühren auf die abgekühlte Na_2Se -Suspension getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt. Der Feststoff wird von der Lösung abzentrifugiert (30 min) und die klare rot-gelbe Flüssigkeit abdekantiert. Der feste Rückstand wird getrocknet und mit 10 mL Toluol extrahiert. Anschließend wird ebenfalls über die Zentrifuge (30 min) der leicht gelbliche Toluolextrakt vom noch vorhandenen Feststoff getrennt. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 20\mathbf{i}$ (66 %), $22\mathbf{i}$ (9 %), P_4Se_3 (4 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., Toluol): $\delta = 170.4$ (s, 5 %), 56.7 (s, 3 %), $20\mathbf{i}$ (71 %), P_4Se_3 (2 %). — Nach Einengen der Lösungen konnten aus der THF-Phase hellgelbe Kristalle isoliert werden. Die Ausbeute beträgt 795 mg.

Verbindung $20\mathbf{i}$: — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 143.0$ s — ^{77}Se -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 365.8$ M — MS (FAB+) $m/z = 243$ (100 %, Trt^+) 1060 (18 %, M^+), 1082 (18 %, MNa^+), 1114 (26 %, MNaO_2^+) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (I_{rel}) = 3063 (69, TrtP), 1594 (37, TrtP), 1580 (20), 1491 (4), 1442 (6), 1320 (5), 1194 (19, TrtP), 1159 (14), 1139 (58, TrtP), 1035 (42, TrtP), 1002 (100, TrtP), 891 (7), 832 (33, TrtP), 734 (8), 672 (34, TrtP), 618 (19), 494 (6, TrtPSe), 396 (29), 362 (35, TrtPSe), 316 (7), 267 (15, TrtPSe), 241 (22, TrtPSe), 181 (22, TrtPSe), 149 (20, TrtPSe) — IR-Spektrum: (KBr-Pressling), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3551 (28), 3474 (22), 3415 (16), 3234 (50), 3050 (56), 3013 (56), 2925 (58), 2853 (58), 1637 (47), 1617 (34), 1595 (59), 1488 (50), 1439 (51), 1183 (65), 1158 (66), 1080 (66), 1064 (59), 1034 (59), 999 (67), 913 (74), 758 (63), 731 (54), 695 (31), 668 (52), 622 (46), 615 (45), 515 (60), 490 (41) — EA ($\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{Se}_3$): gef. (%) H 4.13,

C 60.90, ber. (%) H 4.28, C 64.60 — Schmp.: > 195 °C (Zers.). Verbindung **22i** kristallisiert erst nach mehreren Wochen Wartezeit in Form farbloser Kristalle sowohl aus der THF (**22i**) als auch der Toluolphase aus (**22i** · 1½ Tol): — $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 121.7$ s — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 3061 (56), 2963 (29), 2873 (24), 1595 (29), 1491 (4), 1446 (12), 1191 (21), 1141 (46), 1032 (48), 1002 (100), 915 (30), 831 (25), 670 (30), 618 (25), 408 (23), 364 (35), 265 (25), 245 (26), 193 (22), 149 (25) — MS (DCI+): m/z (I_{rel}) = 1414.9 (<1, MH^+) 457.7 (3, P_2Se_5^+), 361.8 (10, P_4Se_3^+) 242.2 (100, Trt^+) — Schmp.: > 105 °C (Zers.)

11.4.3.2 Umsetzung mit Na_2Se_2 (1:1)

2560 mg (12.6 mmol) Na_2Se_2 wird in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 15 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. In einem Tropftrichter wird 4334 mg (12.6 mmol) TrtPCl_2 vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Anschließend wird die TrtPCl_2 -Lösung zur Na_2Se_2 -Suspension unter Rühren langsam hinzu getropft. Die Reaktionslösung wird nun unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Wenn durch NMR-Messung sichergestellt werden kann, dass die Reaktion beendet ist, wird die flüssige Komponente der Reaktionslösung vom Feststoff mittels einer Zentrifuge (120 min) getrennt. Die rot-orange klare THF - Lösung wird abdekantiert, der Rückstand getrocknet und in 30 mL Toluol aufgenommen. Nach 5–6h Rühren wird wieder abzentrifugiert (30 min) und die orange Toluol-Lösung abdekantiert. Bei einer Wiederholung des Versuches wird als Extraktionsmittel für die zweite Fraktion CS_2 verwendet. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): $\delta = 23\text{iSe}$ (84 %) — ^{77}Se -NMR (C_6D_6 -Kap., THF, 51.525 MHz, RT): $\delta = \text{CR13}$ (25 %), **23iSe** (64 %), 768.63 (s, 6 %), 820.93 (s, 2 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., Toluol): $\delta = 23\text{iSe}$ (72 %) — $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., Toluol): $\delta = 823$ (s, 5 %), 824 (s, 25 %), 795 (t, 9 %), 778 (s, 3 %), 763 (s, 6 %), 703 (d, 255.8 Hz, 17 %), 662 (s, 11 %), 534 (t, $J = 260.9$ Hz, 17 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., CS_2): $\delta = 23\text{iSe}$ (77 %). Aus der CS_2 -Phase können nach längerem stehen (6 Wochen) Kristalle der Verbindung Trt_2Se_3 isoliert werden. — IR-Spektrum: (KBr-Pressling), $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3421$ (80), 3079 (79), 3054(75), 3015 (75), 2968 (75), 2851 (76), 1950 (77), 1886 (78), 1807 (78), 1657 (79), 1593 (71), 1487 (60), 1440 (56), 1315 (76), 1258 (75), 1182 (71), 1155 (76), 1080 (76), 1064 (66), 1033 (65), 1000 (71), 915 (76), 887 (76), 842 (79), 806 (80), 754 (56), 726 (56), 697 (30), 660 (60), 622 (66), 615 (66), 511 (83), 498 (81), 482 (83) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (I_{rel}) = 3154 (7), 3064 (73), 2973 (16), 2871 (14), 1595 (49, TrtP), 1488 (17), 1445 (17), 1191 (24, TrtP), 1143 (63, TrtP), 1034 (45, TrtP), 1001 (100, TrtP), 915 (22), 815 (40), 728 (22), 664 (50, TrtP), 617 (35), 477 (39), 361 (42, TrtPSe), 290 (59), 252 (57, TrtPSe), 233 (39, TrtPSe), 189 (29), 160 (28) — MS (DEI+, Toluol): m/z (I_{rel}) = 486.3 (32, Trt_2), 475.5 (37, Se_6), 457.6 (45) 409.3 (60, Ph_5C), 393.7 (20), 299.8 (35, $\text{Se}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6$), 241.3 (70), 165 (100, C_{13}H_9) — Schmp.: > 135 °C (Zersetzung).

11.4.3.3 Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 250 mg (2 mmol) Natriumselenid und 407 mg (2 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 8 mL THF suspendiert. Nun werden 1.381 g (4 mmol) TrtPCl_2 in 8 mL THF (2 mL/mmol) gelöst und innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0 °C zugegetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24h bei Raumtemperatur im Dun-

keln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren gelben-orangen Lösung. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): = **20i** (28 %).

11.4.3.4 Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)

In einem Schlenkkoleben werden 1007 mg (4.47 mmol) Bistrimethylsilylselenid vorgelegt und mit 8 mL THF verdünnt. Nun werden 1543 mg (4.47 mmol) TrtPCl_2 in 8 mL THF gelöst und innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0°C zugetropft wobei sich eine gelborange Lösung bildet. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): = **20i** (14 %), **1i** (20 %).

11.4.3.5 Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (1:1:1)

In einem Schlenkrohr werden 749.6 mg (6 mmol) Natriumselenid und 1.223 g (6 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 15 mL THF suspendiert. Nun werden in 2071 mg (6 mmol) TrtPCl_2 in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöst und innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren rotbraunen Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 13 mL CH_3CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der Acetonitrilphase erfolgt wie bereits erwähnt. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): δ = **40i** (27 %), **41i** (56 %) — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., MeCN): δ = **40i** (27 %), **41i** (63 %). — Der Rest der Intensität ist auf mehrere andere nicht eindeutig identifizierbare Signale verteilt. Aus der THF-Fraktion konnten einig wenige Kristalle von **41i** isoliert und durch Röntgenbeugung charakterisiert werden.

11.4.3.6 Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:2:1)

In einem Schlenkrohr werden 749.6 mg (6 mmol) Natriumselenid und 611.7 mg (3 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 15 mL THF suspendiert. Nun werden 2070 mg (6 mmol) TrtPCl_2 in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöst und innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren gelben Lösung. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): δ = **20i** (35 %), **22i** (20 %).

11.4.3.7 Umsetzung mit Na_2Se und Na_2Se_2 (2:1:2)

In einem Schlenkrohr werden 374.8 mg (3 mmol) Natriumselenid und 1.223 g (6 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 18 mL THF suspendiert. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCl_2 innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 15 mL CH_3CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der Acetonitrilphase erfolgt wie analog, enthält im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jedoch keine Phosphorverbindungen. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): δ = **20i** (6 %), **52i** (45 %).

11.4.3.8 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (6:3:4)

In einem Schlenkrohr werden 374.88 mg (3 mmol) Natriumselenid und 815.6 mg (4 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 25 mL THF suspendiert. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCl₂ innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren gelben Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 10 mL CH₃CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der Acetonitrilphase erfolgt wie bereits erwähnt. Man erhält eine gelbe Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): δ = **20i** (27 %), **22i** (5 %). — Der Rest der Intensität ist auf mehrere nicht eindeutig identifizierbare Signale verteilt. Das NMR-Spektrum der Acetonitrilfraktion weist einen geringen Phosphorgehalt und ein dadurch bedingtes schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Aus der NMR-Probe der Actonitrilfraktion wurden einige Kristalle von **58i** erhalten.

11.4.3.9 Umsetzung mit Na₂Se und Na₂Se₂ (3:2:2)

In einem Schlenkrohr werden 300 mg (2.4 mmol) Natriumselenid und 815.6 mg (4 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 16 mL THF gelöst. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCl₂ innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren orangen Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 10 mL CH₃CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der Acetonitrilphase erfolgt wie bereits erwähnt, sie enthält jedoch keine nennenswerten Mengen an Phosphorverbindungen. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): δ = **20i** (34 %), **22i** (8 %), **52i** (14 %).

11.4.3.10 Umsetzung mit Na₂Se₂ (2:3)

In einem Schlenkrohr werden 1.35 g (9 mmol) Natriumdiselenid vorgelegt und in 18 mL THF suspendiert. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCl₂ innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren roten Lösung. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet, in 15 mL CH₃CN suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung der Acetonitrilphase erfolgt wie bereits erwähnt. Man erhält eine orangerote Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): δ = **52i** (61 %), **43i** (22 %) — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., MeCN): δ = **52i** (70 %), P₂Se₈²⁻ (24 %).

Aus der THF-Phase ließen sich Kristalle von Verbindung **57i** isolieren. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., MeCN): δ = P₂Se₈²⁻ (87 %) — IR-Spektrum: (KBr-Pressling), ν [cm⁻¹] = 3421 (29), 2968 (50), 2863 (50), 1691 (44), 1491 (49), 1438 (49), 1384 (45), 1132 (47), 1050 (46), 887 (48), 755 (49), 728 (50), 698 (44), 617 (50), 526 (48), 488 (49) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}) = 3057 (46), 2970 (19), 2876 (16), 1597 (23, TrtP), 1493 (6), 1446 (8), 1325 (5), 1191 (13, TrtP), 1157 (11), 1137 (33, TrtP), 1036 (27, TrtP), 1002 (68, TrtP), 920 (11), 823 (26, TrtP), 731 (9), 665 (25,

TrtP), 619 (17), 465 (18), 436 (14), 425 (16), 387 (19), 361 (14, TrtPSe), 308 (12), 282 (29), 257 (45, TrtPSe), 223 (100, TrtPSe), 168 (38), 157 (29) — Schmp: > 180 °C (Zers.)

11.4.3.11 Umsetzung mit Na₂Se und Se (2:3:1)

In einem Schlenkrohr werden 1.835 g (9 mmol) Natriumselenid und 237 mg (3 mmol) elementares Selen vorgelegt, mit 24 mL THF suspendiert und für eine halbe Stunde gerührt. Nun werden 2.07 g (6 mmol) in 12 mL THF (2 mL/mmol) gelöstes TrtPCL₂ innerhalb von 10 min. über einen aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugation und Abdekantierung der überstehenden klaren orangeroten Lösung. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): δ = **20i** (2 %), **22i** (4 %), P₂Se₈²⁻ (22 %).

11.4.4 Umsetzung mit Telluriden

11.4.4.1 Umsetzung mit Na₂Te bei –40 °C

660 mg (3.8 mmol) Na₂Te wird in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und in 8 mL THF aufgenommen. Die Suspension wird mittels eines Isopropanol-Trockeneis-Gemisches auf –40 °C bis –50 °C gekühlt. 1313 mg (3.8 mmol) TrtPCL₂ werden in einem Tropftrichter vorgelegt, in 8 mL THF gelöst und langsam unter Rühren auf die Na₂Te-Suspension getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren und bei Lichtausschluss auf RT erwärmt. Der Feststoff wird von der flüssigen Komponente über Zentrifugentechnik (60 min) getrennt und die klare tief-rote bis schwarze Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird mit 15 mL Toluol aufgenommen und über Nacht gerührt. Anschließend wird abzentrifugiert und die klare tief rote Lösung abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): = **21i** (42 %), **3i** (4 %) — ¹²⁵Te{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): = 599 (m, **21i**) — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., Toluol): = **21i** (45 %), **3i** (2 %).

11.4.4.2 Umsetzung Na₂Te bei 0 °C

Es werden 520 mg (3 mmol) Na₂Te in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und in 6 mL THF suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C bis gekühlt und anschließend werden 1040 mg (3 mmol) TrtPCL₂ wird in einem Tropftrichter vorgelegt, in 6 mL THF gelöst und langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch ca. 4 h bei 0 °C gerührt und anschließend über Nacht unter Rühren auf RT gebracht. Die Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare rote Lösung in einen Schlenkkolben abdekantiert. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆-Kap., THF): = **21i** (19 %), **3i** (1 %), **1i** (21 %).

11.4.4.3 Umsetzung mit Na₂Te₂ bei 0 °C

Es werden 900 mg (3 mmol) Na₂Te₂ in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und in 6 mL THF suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C bis gekühlt und anschließend werden 1040 mg (3 mmol) TrtPCL₂ wird in einem Tropftrichter vorgelegt, in 6 mL THF gelöst und langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch ca. 4 h bei 0 °C gerührt und anschließend über Nacht unter Rühren auf RT gebracht. Die Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare rote Lösung in einen Schlenkkolben

abdekantiert. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): = **21i** (23 %), **1i** (17 %).

11.4.4.4 Umsetzung mit Na_2Te und Na_2Te_2 bei 0 °C

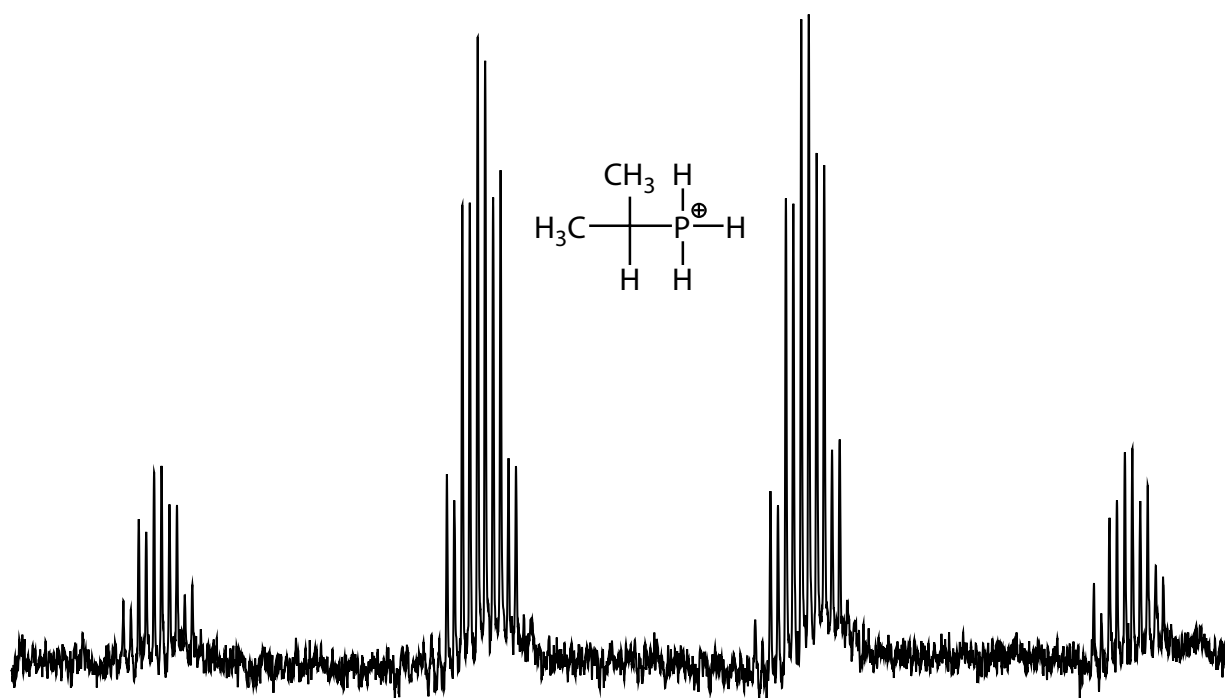
Es werden 520 mg (3 mmol) Na_2Te und 900 mg (3 mmol) Na_2Te_2 in einem für die Zentrifuge tauglichem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und in 8 mL THF suspendiert. Die Suspension wird auf 0° C bis gekühlt und anschließend werden 1040 mg (3 mmol) TrtPCl_2 wird in einem Tropftrichter vorgelegt, in 8 mL THF gelöst und langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch ca. 4 h bei 0°C gerührt und anschließend über Nacht unter Rühren auf RT gebracht. Die tiefschwarze Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare rote Lösung in einen Schlenkkolben abdekantiert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und mit einer Mischung aus 3 mL Toluol und 3 mL MeCN extrahiert. Es wird wiederum abzentrifugiert und die klare rote Lösung abdekantiert. In beiden Fraktionen lassen sich jedoch ^{31}P -NMR-spektroskopisch keinen nennenswerten Mengen Phosphorverbindungen nachweisen.

11.4.4.5 Umsetzung mit $(\text{TMS})_2\text{Te}$ bei -78 °C

Es werden zu einer Lösung von 816 mg (2.98 mmol) $(\text{TMS})_2\text{Te}$ in 4 mL THF bei -78° C 1028 mg (2.98 mmol) in 4 mL THF gelöstes TrtPCl_2 langsam unter Rühren zugetropft. Die Lösung verfärbt sich sofort schwarz und nach ca. 30 min rühren auf 0°C erwärmt. Nach weiteren 30 min wird eine NMR-Probe entnommen und die Reaktionsmischung bei -25°C im Tiefkühlschrank gelagert. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 -Kap., THF): = **21i** (26 %), **3i** (1 %), **1i** (15 %).

12 Kationen

12.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	371
12.2	Umsetzungen von P_4S_3	372
12.2.1	Alkylierungen mit CR_2X_2	372
12.2.2	Alkylierungen mit R-X und $AlCl_3/GaCl_3$	373
12.2.3	Umsetzungen mit $MesPCl_2$ 1j	376
12.3	Umsetzungen von P_4Se_3	377
12.3.1	Alkylierungen mit CR_2X_2	377
12.3.2	Alkylierungen mit R-X und $AlCl_3/GaCl_3$	378
12.3.3	Umsetzungen mit $MesPCl_2$	380



12.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Allgemeiner Hinweis: Das normalerweise verwendete Silikonfett ist nicht lange Zeit gegen die hier beschriebenen stark Lewis-aciden Lösungen beständig. Die Kolben lassen sich nach einiger Zeit nicht mehr gewaltfrei öffnen. Deshalb ist die Verwendung von Teflonpaste zur Schliffdichtung dringend angeraten!

In einen dreimal evakuierten, ausgeheizten und mit Argon gespülten 25 mL-Schlenkkolben werden alle an der Luft handhabbaren Feststoffe (P_4S_3 , S, Se und eventuell Alkyl/Aryl-Halogenid) eingebracht und bei 5×10^{-3} mbar für 15 min evakuiert. Bei Verwendung von P_4Se_3 wird zuerst dieses entweder in der Glove-Box oder unter Schlenkbedingungen mittels Übergangsstück aus dem Vorratsschlenkgefäß eingefüllt. Bei letzterer Methode muß der Schlenkkolben zurückgewogen und die Stöchiometrie neu berechnet werden. Nun werden im Argongegenstrom alle an der Luft handhabbaren Feststoffe eingebracht und ebenfalls bei 5×10^{-3} mbar für 15 min evakuiert. Nach Belüften mit Argon wird im Gegenstrom das trockene Lösemittel zugegeben und die entstehende Suspension gerührt. Anschließend werden ebenfalls im Gegenstrom alle benötigten flüssigen Komponenten (Alkyl/Aryl-Halogenid) zugespritzt. Als letzte Komponente wird die Lewis Säure zugegeben, wobei zweckmäßigerweise eine passende dickwandige Teflonhülse den Kontakt zwischen der gefetteten Schliffhülse und der Lewis-Säure verhindert. Das Galliumtrichlorid wird in der Glove-Box in ein kleines Präparateglas mit Schraubdeckel eingewogen. Aluminiumtrichlorid wird an der Luft in ein kleines Präparateglas eingewogen, welches im Anschluss in ein NS29-Kern-Schlenkrohr eingebracht wird. Es können auch mehrere Gefäße in dem Schlenkrohr vorsichtig gestapelt werden. Das Schlenkrohr wird verschlossen und für mindestens 30 min bei 5×10^{-3} mbar evakuiert, um Spuren von Wasser und Chlorwasserstoff zu entfernen. Anschließend wird das Aluminiumtrichlorid schnellstmöglich wie oben beschrieben zugegeben. Der nun komplette Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur gerührt und nach frühestens 4 h eine NMR-Probe entnommen.

Bei Versuchen in Kohlenstoffdisulfid oder Trichlorethen als Lösemittel wird die Umsetzung wie oben beschrieben durchgeführt. Nach 24 h wird die über dem entstandenen Öl stehende Lösung abdekantiert und das Öl in dem angegebenen Volumen Dichlormethan aufgenommen und von der entstandenen Lösung eine NMR-Probe entnommen.

12.2 Umsetzungen von P_4S_3

12.2.1 Alkylierungen mit CR_2X_2

Tabelle 129: Eingesetzte Mengen für die Alkylierung von P_4S_3 mit CR_2X_2 .

Ansatz	CR_2X_2			P_4S_3		S		$AlCl_3 / GaCl_3$		Verhältnis
	R	X	mL	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
1	H	Br	0.2	660	3	—	—	522	3.9	1:0:1.3
	H	Cl	10							
2	H	Br	6	660	3	—	—	605	4.5	1:0:1.5
3	H	Br	8	660	3	—	—	800	6	1:0:2
4	H	Br	10	660	3	—	—	1200	9	1:0:3
5	H	Cl	8	660	3	—	—	800	6	1:0:2
6	H	Cl	10	660	3	—	—	1200	9	1:0:3
7	H	Cl	10	660	3	96	3	1200	9	1:1:3
8	H	Cl	10	660	3	192	6	400	3	1:2:1
9	H	Cl	10	660	3	192	6	800	6	1:2:2
10	H	Cl	10	440	2	192	6	1200	9	1:2:3
11	H	Br	5	440	2	64	2	712	4	1:1:2
12	H	Br	8	220	1	32	1	528	3	1:1:3
13	H	Cl	10	220	1	32	1	704	4	1:1:4
14	Me	Cl	339 mg	660	3	—	—	520	3.9	1:0:1.3
	H	Cl	10							
15	Me	Cl	226 mg	440	2	—	—	463	2.6	1:0:1.3
	H	Br	10							
16	Me	Cl	113 mg	220	1	—	—	440	2.5	1:0:2.5
	H	Br	10							

Tabelle 130: ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen bei den Alkylierungen von P_4S_3 mit CR_2X_2 .

1	K51 (23 %), K56 (20 %), 69 (18 %), PCl_3 (8 %), P_4S_3 (7 %), 60Cl (2 %)
2	K52 (23 %), P_4S_3 (12 %), 69 (11 %), K57 (8 %), 60Br (2 %), PCl_3 (1 %).
3	K52 (26 %), 69 (18 %), K57 (12 %), 60Br (3 %), P_4S_3 (3 %), PCl_3 (1 %).
4	69 (35 %), K52 (21 %), K57 (10.5 %), PCl_3 (3 %), 60Br (2.5 %).
5	69 (18 %), K51 (16.5 %), K56 (11 %), 64Cl (11 %), PCl_3 (6 %), 60Cl (3 %)
6	69 (18 %), K51 (16.5 %), K56 (11 %), 64Cl (11 %), PCl_3 (6 %), 60Cl (3 %)
7	K51 (30 %), K53 (24 %), 69 (15 %), 64Cl (3.5 %), 60cl (1.5 %)
8	K53 (16 %), K50 (14 %), 69 (10 %), PCl_3 (4 %), K51 (3 %)
9	66t (44.5 %), K53 (27.5 %), 69 (9.5 %), K51 (2.5 %), K50 (2 %), PCl_3 (1.5 %)
10	66t (54 %), K53 (16 %), K51 (7 %), 69 (7 %), 68t (3.5 %), PCl_3 (2 %)
11	K52 (38 %), 69 (38 %), K54 (7.5 %), PCl_3 (2 %).
12	K55 (42 %), 69 (27 %), K52 (17 %), K54 (5 %), 60Br (2 %)

13	K55 (33 %), 69 (14 %), 64Cl (13 %), K54 (11 %), K51 (10 %), K56 (3 %)
14	71 (81 %), P ₄ S ₃ (15 %), PCl ₃ (1 %)
15	P ₄ S ₃ (60 %), 71 (33 %)
16	P ₄ S ₃ (55 %), 64t (7 %), 71 (4 %), PCl ₃ (2 %)

Tabelle 131: Auflistung der ³¹P-NMR-Daten der nicht identifizierten Verbindungen **K50–K57**, welche bei der Reaktion von P₄S₃ mit AlCl₃/GaCl₃ und Schwefel in CH₂Cl₂ oder CH₂Br₂ als Lösemittel beobachtet wurden. Die Verbindungen **K50–K55** zeigen keine Aufspaltung in ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektren.

	K50	K51	K52	K53	K54	K55	K56Cl	K57Br
δ P1	261.0	244.0	244.1	274.6	266.3	235.5	251.1	245.0
δ P2	116.8	163.2	156.5	162.0	175.2	152.8	152.3	124.5
δ P3	133.7	147.8	142.5	156.6	125.2	150.5	104.8	117.5
δ P4	88.9	95.7	96.2	119.0	121.9	110.0	101.0	107.0
J _{P1P2}	29.0	34.5	33.0	31.5	29.5	26.0	49.9	53.0
J _{P1P3}	25.0	23.0	23.5	39.0	44.4	30.0	48.8	45.0
J _{P1P4}	54.0	58.5	57.5	58.5	56.5	53.5	81.3	80.0
J _{P2P3}	140.5	101.0	96.5	167.0	132.0	134.0	89.7	97.0
J _{P2P4}	171.5	168.5	171.5	167.0	141.0	176.5	344.6	335.0
J _{P3P4}	343.0	318.0	314.5	379.5	368.0	328.0	131.7	127.0
J _{P1H}							10.2 (t)	9.9 (t)
J _{P2H}							19.6/14.0 (dd)	m
J _{P3H}							2.6/30.0 (dd)	m
J _{P4H}							9.5/2.6 (dd)	m

12.2.2 Alkylierungen mit R–X und AlCl₃/GaCl₃

Tabelle 132: Eingesetzte Mengen für die Alkylierung von P₄S₃ mit R–X und AlCl₃/GaCl₃.

	Alkylhalogenid		P ₄ S ₃		S		AlCl ₃ / GaCl ₃		CH ₂ Cl ₂	Verhältnis	
	R–X	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mL			
1	<i>t</i> -BuCl	278	3	660	3	—	400	3	15	1:1:0:1	
2	<i>t</i> -BuCl	555	6	660	3	—	800	6	10	2:1:0:2	
3	<i>t</i> -BuCl	278	3	660	3	96	3	400	3	10	1:1:1:1
4	<i>i</i> -PrCl	236	3	660	3	—	400	3	15	1:1:0:1	
5	<i>i</i> -PrCl	471	6	660	3	—	800	6	10	1:2:0:2	
6	<i>i</i> -PrCl	236	3	660	3	96	3	400	3	10	1:1:1:1
7	AdBr	430	2	440	2	—	267	2	10	1:1:0:1	
8	AdBr	1300	6	660	3	—	800	6	10	2:1:0:2	
9	AdBr	645	3	660	3	96	3	516	3.9	10	1:1:1:1.3
10	Ph ₂ CHCl	405	2	440	2	—	267	2	10	1:1:0:1	
11	Ph ₂ CHCl	1210	6	660	3	—	800	6	10	2:1:0:2	
12	<i>c</i> -HexCl	712	6	660	3	—	800	6	10	2:1:0:2	

13	AdBr	488	2.3	500	2.3	73	2.3	392	2.9	13	1:1:1:1.3
14	AdBr	488	2.3	500	2.3	146	4.6	392	2.9	15	1:1:2:1.3
15	AdBr	488	2.3	500	2.3	217	6.8	392	2.9	15	1:1:3:1.3
16	AdBr	645	3	660	3	383	12	516	3.9	15	1:1:4:1.3
17	AdBr	645	3	660	3	—	—	400	3	15	1:1:0:1
18	AdBr	645	3	660	3	—	—	800	6	15	1:1:0:2
19	AdBr	645	3	660	3	—	—	1200	9	15	1:1:0:3
20	AdBr	645	3	660	3	—	—	1600	12	15	1:1:0:4
21	AdBr	645	3	660	3	385	12	800	6	15	1:1:4:2
22	AdBr	645	3	660	3	385	12	1600	12	15	1:1:4:4
23	MesBr	600	3	660	3	—	—	400	3	15	1:1:0:1
24	MesBr	600	3	660	3	—	—	800	6	15	1:1:0:2
25	MesBr	600	3	660	3	96	3	400	3	15	1:1:1:1
26	C ₆ Me ₅ Br	680	3	660	3	96	3	520	3.9	15	1:1:1:1.3
27	C ₆ F ₅ Br	740	3	660	3	—	—	520	3.9	15	1:1:0:1.3
28	MesBr	600	3	660	3	—	—	400	3	10	1:1:0:1
29	MesBr	600	3	660	3	—	—	800	6	10	1:1:0:2
30	MesBr	1194	6	660	3	—	—	800	6	10	1:2:0:2
31	MesBr	600	3	660	3	96	3	600	4.5	10	1:1:1:1.5
32	MesBr	600	3	660	3	192	6	400	3	10	1:1:2:1
33	MesBr	398	2	440	2	—	—	356	2	10	1:1:0:1
34	cHexCl	365	3	660	3	96	3	526	3.9	10	1:1:1:1.3
35	<i>t</i> -Bu	259	2.8	616	2.8	90	2.8	640	3.6	10	1:1:1:1.3
36	<i>t</i> -Bu	3.61	3.9	660	3	96	3	1068	6	10	1.3:1:1:2
37	<i>i</i> -PrCl	227	2.9	645	2.9	96	3	458	3.8	10	1:1:1:1.3
38	BzCl	506	4	440	2	—	—	533	4	10	1:2:0:2

Tabelle 133: ³¹P-NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen bei den Alkylierungen von P₄S₃ mit R-X und und AlCl₃/GaCl₃.

1	P ₄ S ₃ (42 %), 66n (8 %), K58N (8 %), 60n (42 %)
2	P ₄ S ₃ (7 %), 60n (82 %)
3	P ₄ S ₃ (20 %), 66n (78 %)
4	P ₄ S ₃ (31.5 %), 66m (10 %), 60m (6.5 %), 62m (39 %).
5	PCl ₃ (1.2 %), P ₄ S ₃ (0.1 %), 66m (20 %), 60m (2 %), 62m (40 %)
6	P ₄ S ₃ (18 %), 66m (61 %), 60m (4 %), K59m (12 %).
7	P ₄ S ₃ (49 %), 66e (30 %), δ = 88.1 (bs, 3 %), 73.2 (bd, ¹ J _{PH} = 492.9 Hz, 10 %), 53.0 (bd, ¹ J _{PH} = 465.4 Hz, 2 %).
8	P ₄ S ₃ (2 %), 66e (25 %), 60e (57 %)
9	P ₄ S ₃ (6 %), 66e (87 %), 68e (5 %)
10	P ₄ S ₃ (49 %), 66s (34 %), δ = 124.27 (s, 9 %), 63.51 (dt, ¹ J _{PH} = 539,7 Hz, ² J _{PH} = 11.7 Hz, 3 %), 39.87 (dt, ¹ J _{PH} = 504.2 Hz, ² J _{PH} = 13.2 Hz, 3 %).

11	P_4S_3 (47 %), 66s (26 %), $\delta = 63.51$ (dt, $^1J_{PH} = 539,7$ Hz, $^2J_{PH} = 11.7$ Hz, 9 %), 39.87 (dt, $^1J_{PH} = 504.2$ Hz, $^2J_{PH} = 13.2$ Hz, 2 %)
12	P_4S_3 (6 %), 66q (8 %), K60q (53 %), 62q (2 %)
13	66e (84 %), P_4S_3 (10 %), 60e (2 %), 68e (1 %)
14	66e (93 %), 68e (4 %), K62e (<1 %)
15	66e (87 %), K62e (4 %), 68e (2 %)
16	66e (45 %), K62e (9 %), 68e (1 %)
17	P_4S_3 (45 %), 66e (37 %)
18	P_4S_3 (35 %), 68e (32 %), 66j (13 %)
19	60e (28 %), 64e (21 %), 66e (6 %), P_4S_3 (6 %), $\delta = -32.2$ (m, 16 %)
20	60e (33 %), 64e (23 %), 66e (5 %), P_4S_3 (1 %), $\delta = 89.2$ (s, 2 %).
21	66e (20 %), K62e (10 %), 68e (<1 %)
22	$\delta = 35.0$ (s, 9 %), s 93.2 (s, 1 %), 116.0 (s, 1 %), (s, 15 %), 129.8 (s, 1 %), 131.0 (s, 19 %), 137.0 (s, 3 %), 137.7 (s, 5 %), 152.0 (s, 2 %), 172.2 (s, 2 %), 175.3 (s, 13 %).
23	66j (53 %), P_4S_3 (13 %), PCl_2Br (4 %), PCl_3 (4 %), $PClBr_2$ (2 %), PBr_3 (<1 %)
24	66j (42 %), P_4S_3 (8 %), PCl_3 (8 %), PCl_2Br (3 %), $PClBr_2$ (<1 %)
25	66j (75 %), PCl_2Br (6 %), PCl_3 (4 %), $PClBr_2$ (4 %), 68j (3 %), PBr_3 (1 %)
26	66* (50 %), PCl_2Br (6 %), PCl_3 (4 %), P_4S_3 (3 %), $PClBr_2$ (3 %), K61* (2 %), PBr_3 (1 %).
27	P_4S_3 (24 %), K56 (20 %), 66g (13 %), 69 (9 %), PCl_3 (6 %), 60g (2 %).
28	66j (50.0 %), P_4S_3 (17.5 %), PCl_2Br (5 %), $PClBr_2$ (3.5 %), PCl_3 (3 %), PBr_3 (1 %)
29	66j (58.5 %), PCl_3 (7.5 %), P_4S_3 (4 %), PCl_2Br (4 %), $PClBr_2$ (1 %).
30	66j (ca. 50 %), PCl_3 , PCl_2Br , $PClBr_2$, PBr_3
31	66j (50 %), PCl_3 (4.5 %), PCl_2Br (3.5 %), $PClBr_2$ (1 %).
32	66j (55 %), $PClBr_2$ (7 %), PCl_2Br (4.5 %), PCl_3 (2 %), 68j (1 %).
33	66j (41 %), P_4S_3 (19.5 %), PCl_3 (8.5 %), PCl_2Br (2.5 %)
34	66q (56 %), P_4S_3 (21.5 %), 60q (5.5 %)
35	66n (60 %), K55 (13.5 %), P_4S_3 (12.5 %).
36	66n (86 %), K55 (6 %), P_4S_3 (3.5 %), 68n (1 %).
37	66m (66.5 %), P_4S_3 (9.5 %), 60m (8 %), PrS-2 (6 %), 68m (0.5 %)
38	P_4S_3 (3 %), PCl_3 (7 %), 66v (22 %)

Analytik für $AdP_3S_4^+ AlCl_4^-$ **66e**:

Farblose Kristalle, Schmp.: > 165 °C (Zers.) — Raman (200 mW): $\bar{\nu} [cm^{-1}] (I_{rel}) = 2986$ (7), 2926 (28), 1435 (9), 1297 (20), 1257 (13), 1182 (10), 1106 (8), 1047 (10), 959 (16), 821 (5), 771 (23), 701 (13), 679 (10), 579 (8), 528 (11), 509 (21), 479 (11), 441 (38), 430 (36), 417 (86), 398 (57), 371 (100), 342 (51), 326 (45), 300 (30), 287 (14), 270 (57), 250 (28), 228 (64), 212 (31), 200 (51), 184 (23), 156 (37).

12.2.3 Umsetzungen mit MesPCl₂ **1j**Tabelle 134: Eingesetzte Mengen für die Umsetzung von P₄S₃ mit **1j** und AlCl₃.

# Ansatz	MesPCl ₂ mg/mmol		P ₄ S ₃ mg/mmol		S mg/mmol		AlCl ₃ mg/mmol		CH ₂ Cl ₂ mL	Verhältnis
1	480	2.1	—	—	—	—	278	2.1	15	1:0:0:1
2	480	2.1	462	2.1	—	—	—	—	10	
3	467	2	440	2	—	—	267	2	15	1:1:0:1
4	467	2	440	2	—	—	1068	8	15	1:1:0:4
5	2285	10	2200	10	—	—	1335	10	25 CS ₂ 15	1:1:0:1
6	685	3	550	2.5	96	3	400	3	15	6:5:6:6
7	685	3	550	2.5	144	4.5	400	3	15	6:5:9:6
8	685	3	550	2.5	96	3	600	4:5	15	6:5:6:9
9	685	3	550	2.5	224	7	400	3	15	6:5:14:6
10	685	3	550	2.5	48	1.5	400	3	15	6:5:3:6
11	1027	4.5	550	2.5	96	3	400	3	15	9:5:6:6
12	1027	4.5	550	2.5	96	3	600	4.5	15	9:5:6:9
13	1027	4.5	550	2.5	114	4.5	600	4.5	15	9:5:9:9
14	685	3	550	2.5	96	3	600	4.5	15 Tri 7	6:5:6:9

Tabelle 135: ³¹P-NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen bei den Umsetzungen von P₄S₃ mit **1j** und AlCl₃.

1	δ = 220.1 (s, 36%, PCl ₃), 106.5 (bs, 50.0%), 99.7 (s, 12%), -6.4 (dq, 12%, ¹ J _{PH} = 552.8 Hz, J _{PH} = 6.8 Hz, (MesCH ₂) ₂ PH)
2	P ₄ S ₃ (80%), MesPCl ₂ (20%)
3	126.6 (bs, 3%), 220.0 (s PCl ₃ 16%) 225.4 (s PCl ₂ Br 1%), P ₄ S ₃ (66%), 66j (9%)
4	64t (21%), PCl ₃ (17%), 56.5 (s, 12%), 69 (5%), 18.1 (bm, 6%), K51 (6%)
5	(CS ₂): PCl ₃ (4%), MesCl ₂ (7%), P ₄ S ₃ (89%); (CH ₂ Cl ₂): PCl ₃ (4%), P ₄ S ₃ (16%), 62w (10%), 21.2 (s, 5%), 71.0 (bm, 7%), 95–164 (48%), 220–237 (13%)
6	P ₄ S ₃ (2%), 66w (89%), MesPCl ₂ (2%)
7	PCl ₃ (10%), P ₄ S ₃ (11%), 66w (28%), K63w (45%), 66j (6%)
8	PCl ₃ (18%), P ₄ S ₃ (1%), 66w (7%), K63w (23%), 66j (48%), 62w (4%)
9	PCl ₃ (7%), P ₄ S ₃ (22%), 66w (33%), K63w (36%)
10	PCl ₃ (7%), P ₄ S ₃ (39%), 66w (34%), K63w (8%), 62w (6%), MesPCl ₂ (3%)
11	PCl ₃ (9%), P ₄ S ₃ (21%), 66w (58%), K63w (3%), 62w (5%), MesPCl ₂ (4%)
12	PCl ₃ (13%), P ₄ S ₃ (12%), 66w (27%), K63w (39%), 62w (6%)
13	PCl ₃ (10%), P ₄ S ₃ (4%), 66w (23%), K63w (39%), 62w (3%), 115–128 (12%), 106.4 (s, 4%)
14	PCl ₃ (18%), P ₄ S ₃ (1%), 66w (7%), K63w (23%), 66j (48%), 62w (4%).

Tabelle 136: Auflistung der ^{31}P -NMR-Daten der nicht identifizierten Verbindungen **K58–K62**, welche bei der Reaktion von R–X mit P_4S_3 beobachtet wurden. Viele der Systeme sind nur in geringen Mengen nachweisbar, was auch die bestimmung einer möglichen Aufspaltung der Signale in ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren erschwert. Die Verbindung **K63w** tritt nur in Reaktionen von **1j** auf.

	K58n	K59m	K60q	K61*	K62e	K63w
δ P1	109.3	113.9	105.2	73.8	-17.3	150.5
δ P2	121.9	145.6	144.2	128.9	117.1	172.1
δ P3	187.1	151.2	170.5	137.2	152.7	193.1
δ P4	198.7	236.6	242.4	185.3	134.8	—
J_{P1P2}	40.9	186.0	380.0	293.7	148.2	18.0
J_{P1P3}	81.3	324.1	285.2	402.0	250.3	16.1
J_{P1P4}	476.2	59.0	78.5	74.9	21.9	—
J_{P2P3}	308.9	127.0	≈ 0	13.7	90.1	454.8
J_{P2P4}	17.3	32.2	14.1	42.9	15.3	—
J_{P3P4}	11.3	28.1	51.6	21.4	10.8	—
J_{P2H}	b	b			b	
J_{P3H}		16.3	b			5.8 (t)
J_{P4H}	b					

12.3 Umsetzungen von P_4Se_3

12.3.1 Alkylierungen mit CR_2X_2

Tabelle 137: Eingesetzte Mengen für die Alkylierung von P_4Se_3 mit CR_2X_2 .

Ansatz	CR_2X_2			P_4Se_3		Se		$\text{AlCl}_3 / \text{GaCl}_3$		Verhältnis
	R	X	mL	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
1	H	Br	9	1635	4.5	—	—	906	6.8	1:0:1.5
2	H	Br	5	721	2	158	2	712	4	1:1:2
3	H	Cl	10	361	1	79	1	528	3	1:1:3
4	Me	Cl	339 mg	1083	3	—	—	520	3.9	1:0:1.3
	H	Cl	10							
5	Me	Cl	226 mg	721	2	—	—	463	2.6	1:0:1.3
	H	Cl	10							

Tabelle 138: ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen bei den Alkylierungen von P_4Se_3 mit CR_2X_2 .

1	70 (28 %), K64 (16 %), K64 (8 %)
2	70 (78 %), PBr_3 (3 %)
3	65cl (68 %), 70 (30 %).
4	72 (92 %), 67r (4 %), PCl_3 (3 %).
5	72 (98 %)

Tabelle 139: Auflistung der ^{31}P -NMR-Daten der nicht identifizierten Verbindungen **K64** und **K65**, welche bei der Reaktion von P_4Se_3 mit $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$ in CH_2Br_2 als Lösemittel beobachtet wurden. Beide Verbindungen zeigen keine Aufspaltung in ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren.

	K64	K65
δ P1	260,8	169,8
δ P2	149,9	118,0
δ P3	114,0	86,4
δ P4	94,9	80,0
J_{P1P2}	20,5	43,0
J_{P1P3}	27,0	65,0
J_{P1P4}	53,0	27,0
J_{P2P3}	137,5	262,5
J_{P2P4}	189,0	8,0
J_{P3P4}	366,5	405,0

12.3.2 Alkylierungen mit R-X und $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$

Tabelle 140: Eingesetzte Mengen für die Alkylierung von P_4Se_3 mit R-X und $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$.

#	Alkylhalogenid		P_4Se_3		Se		$\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$		CH_2Cl_2	Verhältnis	
	R-X	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mg/mmol	mL			
1	<i>t</i> -BuCl	132	1.4	511	1.4	—	189	1.4	10	(1:1:0:1)	
2	<i>t</i> -BuCl	277	3	541	1.5	—	400	3	10	(1:2:0:2)	
3	<i>t</i> -BuCl	278	3	1080	3	237	3	519	3.9	10	(1:1:1:1.3)
4	<i>i</i> -PrCl	75	0.95	344	0.95	—	127	0.95	10	(1:1:0:1)	
5	<i>i</i> -PrCl	236	3	541	1.5	—	400	3	10	(1:2:0:2)	
6	AdBr	645	3	1080	3	237	3	519	3.9	10	(1:1:1:1.3)
7	AdBr	1041	4.8	1747	4.8	—	844	6.3	25	(1:1:0:1.3)	
8	AdBr	649	3	1087	3	—	844	6.3	15	(1:1:0:2.5)	
9	AdBr	645	3	1080	3	237	3	519	3.9	15	(1:1:1:1.3)
10	AdBr	1047	5	1801	5	394	5	1670	12.5	25	(1:1:1:2.5)
11	MesBr	539	2.7	969	2.7	—	462	3.5	13	(1:1:0:1.3)	
12	MesBr	775	3.9	1406	3.9	—	1301	9.8	20	(1:1:0:2.5)	
13	MesBr	759	3.8	1369	3.8	300	3.8	653	4.9	20	(1:1:1:2.5)
14	MesBr	688	3.5	1247	3.5	271	3.4	1154	8.7	15	(1:1:1:3.5)
15	$\text{C}_6\text{Me}_5\text{Br}$	888	3.9	1410	3.9	308	3.9	681	5.1	20	(1:1:1:1.3)
16	$\text{C}_6\text{Me}_5\text{Br}$	579	2.6	919	2.6	201	2.6	1356	10.2	12	(1:1:1:4)
17	MesBr	398	2	721	2	—	356	2	10	(1:1:0:1)	
18	<i>c</i> -HexCl	268	2.3	816	2.3	—	392	2.9	10	(1:1:0:1.3)	
19	<i>c</i> -HexCl	532	4.5	1620	4.5	—	1197	9	10	(1:1:0:2)	
20	<i>c</i> -HexCl	190	1.6	528	1.6	126	1.6	528	3	10	(1:1:1:2)
21	<i>t</i> -BuCl	259	2.8	1010	2.8	—	490	2.8	10	(1:1:0:1)	
22	<i>i</i> -PrCl	157	2	721	2	—	352	2	10	(1:1:0:1)	
23	AdBr	430	2	721	2	—	352	2	10	(1:1:0:1)	

Tabelle 141: ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen bei den Alkylierungen von P_4Se_3 mit R-X und $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$.

1	P_4Se_3 (16 %), 67n (8 %), 63n (39 %)
2	P_4Se_3 (8 %), 67n (65 %), 63n (5 %)
3	P_4Se_3 (2 %), 67n (60 %), 63n (32 %), $\delta = 93.7$ (s, 2 %).
4	P_4Se_3 (13 %), PCl_3 (3 %), 67m (78 %)
5	67m (81 %)
6	P_4Se_3 (4.7 %), 67e (75 %)
7	P_4Se_3 (2 %), 67e (94 %)
8	67e (64 %), K66e (2 %), 65e (16 %), 70 (2 %)
9	P_4Se_3 (2 %), 67e (94 %)
10	67e (85 %), K66e (4 %), 65e (3 %), 70 (5 %)
11	65e (1 %), 70 (1 %), 67j (1 %), 75 (19 %), PCl_3 70(%), PCl_2Br (8 %), PClBr_2 (<1 %)
12	75 (3 %), PCl_3 (21 %), PCl_2Br (20 %), PClBr_2 (8 %), PBr_3 (1 %)
13	65e (1 %), 67j (17 %), 75 (14 %), K67j (3 %), PCl_3 (36 %), PCl_2Br (21 %), PClBr_2 (8 %), PBr_3 (1 %)
14	65e (3 %), 67j (6 %), 75 (17 %), PCl_3 (55 %), PCl_2Br (15 %), PClBr_2 (2 %)
15	PCl_2Br (18 %), PCl_3 (15 %), PClBr_2 (10 %), 67* (6 %), PBr_3 (2 %)
16	75 (19 %), PCl_3 (13 %), 65e (2 %), 70 (2 %), PCl_2Br (1 %)
17	67j (24.5 %), PCl_3 (24.5 %), PCl_2Br (7.5 %)
18	67q (42.5 %), K68q (17 %), 63q (8 %), P_4Se_3 (5.5 %), K70 (4 %), 61q (4 %)
19	67q (74 %), K68q (6.5 %)
20	67q (75.5 %), P_4Se_3 (1.5 %), 61q (1 %)
21	67n (48 %), K70 (23 %), 63n (2 %), P_4Se_3 (2 %)
22	67m (79 %), P_4Se_3 (3 %)
23	67e (65 %), K69e (19.5 %), P_4Se_3 (1.5 %)

Tabelle 142: Auflistung der ^{31}P -NMR-Daten der nicht identifizierten Verbindungen **K66–K71**, welche bei der Reaktion von R-X mit P_4Se_3 beobachtet wurden.

	K66e	K67j	K68q	K69	K70	K71t
δ P1	79.5	86.6	228.7	220.0	179.8	169.8
δ P2	123.4	138.7	166.0	183.0	154.4	118.0
δ P3	157.9	187.4	178.6	84.2	135.1	86.4
δ P4	189.2	242.6	107.4	72.1	65.5	80.0
J_{P1P2}	287.1	320.2	21.5	12.0	248.5	43.0
J_{P1P3}	416.9	188.6	46.5	49.5	8.0	65.0
J_{P1P4}	62.1	60.6	85.0	73.5	41.5	27.0
J_{P2P3}	24.5	93.0	< 8	24.0	< 8	262.5
J_{P2P4}	43.6	26.3	407.0	392.0	89.0	8.0
J_{P3P4}	16.0	27.5	299.5	309.0	393.0	405.0
J_{P2H}				b		
J_{P3H}				b		

12.3.3 Umsetzungen mit MesPCl₂

Tabelle 143: Eingesetzte Mengen für die Umsetzung von P₄S₃ mit 1j und AlCl₃.

Ansatz	MesPCl ₂ mg/mmol		P ₄ Se ₃ mg/mmol		Se mg/mmol		AlCl ₃ mg/mmol		CH ₂ Cl ₂ mL	Verhältnis
1	723	3.2	1143	3.2	—		1690	12.7	15	1:1:0:4
2	571	2.5	901	2.5	—		333	2.5	15	1:1:0:1
3	997	4.4	788	2.2	—		291	2.2	15	2:1:0:1
4	424	1.8	335	0.9	—		991	7.4	10	2:1:0:8
5	456	2	396	1.1	156	2	264	2	10	2:1:2:2
6	276	1.2	363	1	48	0.6	215	1.6	10	6:5:3:8
7	733	3.2	969	2.7	127	1.6	571	3.2	20 Tri 10	6:5:3:8

Tabelle 144: ³¹P-NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen bei den Umsetzungen von P₄S₃ mit 1j und AlCl₃. Für Verbindung K100 siehe C. Strauhal³.

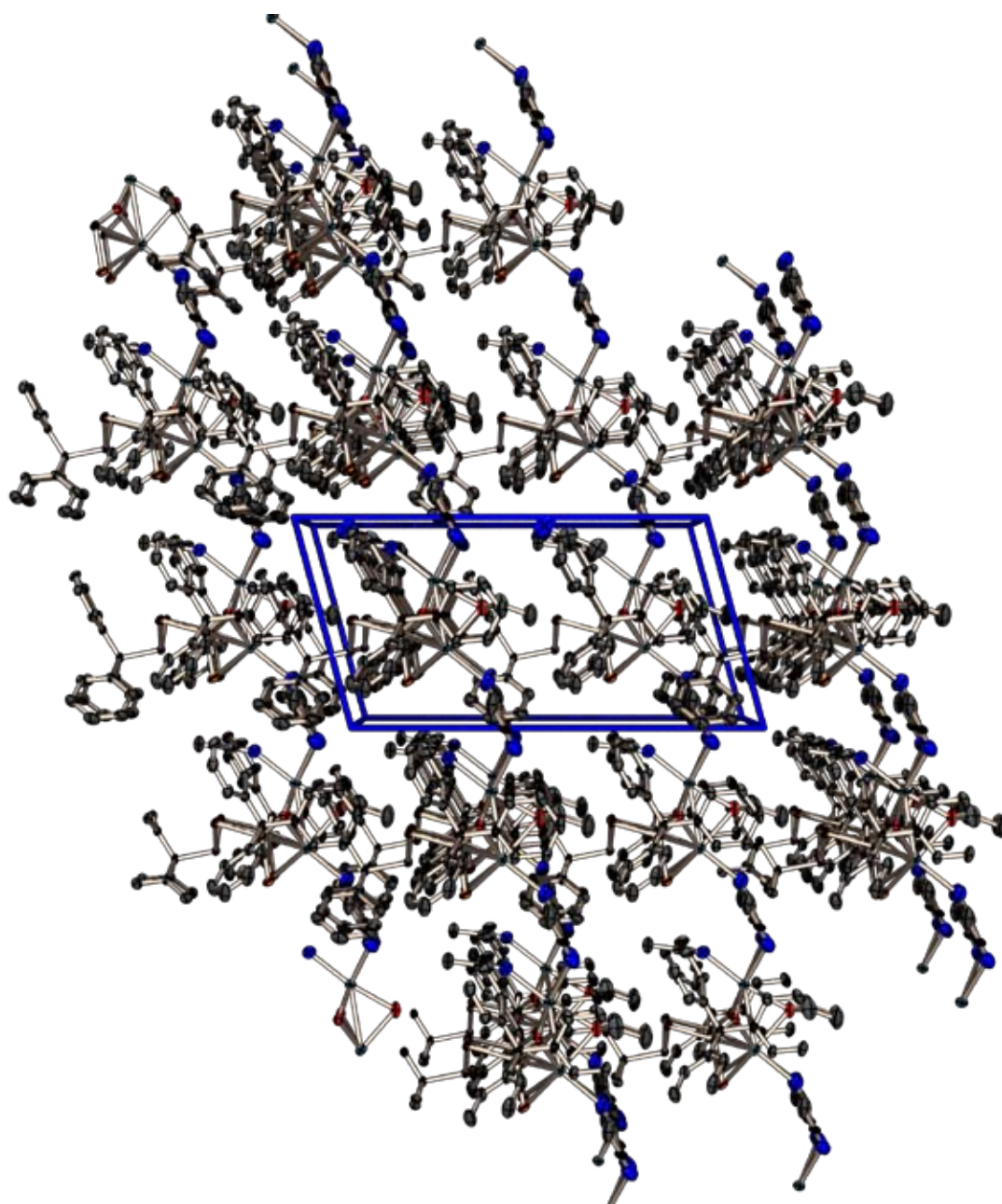
1	PCl ₃ (16%), 70 (3%), 63w (28%), 67w (17%), 56.4 (dt, ¹ J _{PH} = 673.4 Hz, ⁴ J _{PH} = 8.5 Hz, 28%)
2	PCl ₃ (22%), P ₄ Se ₃ (6%), K100 (2%), 63w (12%), 67w (16%), 126.8 (s, 10%)
3	PCl ₃ (15%), P ₄ Se ₃ (6%), 63w (22%), 67w (27%)
4	PCl ₃ (23%), 70 (9%), -4.6 (tt, ¹ J _{PH} = 594.1 Hz, ⁴ J _{PH} = 6.8 Hz, 6%), 56.4 (dt, ¹ J _{PH} = 673.4 Hz, ⁴ J _{PH} = 8.5 Hz, 10%), 105–143 (bm, 48%)
5	PCl ₃ (15%), P ₄ Se ₃ (4%), K100 (34%), 63w (8%), 67w (2%), 106.6 (s, 9%)
6	PCl ₃ (22%), P ₄ Se ₃ (5%), K100 (31%), 63w (7%), 67w (<2%), 106.6 (s, 5%)
7	PCl ₃ (2%), K100 (4%), 63w (46%), 67w (32%)

Analytik für Verbindung **75**:

Farblose Kristalle, Schmp: > 171 °C (Zers.) — Raman (200 mW): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (I_{rel}) = 454 (47), 384 (100), 357 (73), 307 (54), 279 (65), 253 (66), 207 (75), 180 (56).

13 Anhang

13.1	Ausblick	382
13.2	Formelverzeichnis	389
13.3	Tabelle Bindungslängen [Å]	392
13.4	Kristallographische Daten	393
13.5	Literaturverzeichnis	



Kristallstruktur von **58i**: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse.

13.1 Ausblick

In diesem Abschnitt sollen die Ideen und Möglichkeiten für weitere Forschungen festgehalten werden, um zukünftige Untersuchungen aufbauend auf den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen zu erleichtern. Im Einzelnen werden mögliche neue Dichlorphosphane, eine Folgechemie der Chalkogenophosphonate und neue Strategien für die weiteren Untersuchungen an Phosphor-Chalkogen-Kationen vorgestellt.

13.1.1 Dichlorphosphane: Weitere Substituenten

Die Dichlorphosphane sind als die wichtigsten Edukte der erste und beste Angriffspunkt für die Weiterführung der in dieser Arbeit durchgeführten Chemie. Im Folgenden sollen die im Laufe der letzten drei Jahre entwickelten Ideen für neue Dichlorphosphane präsentiert werden.

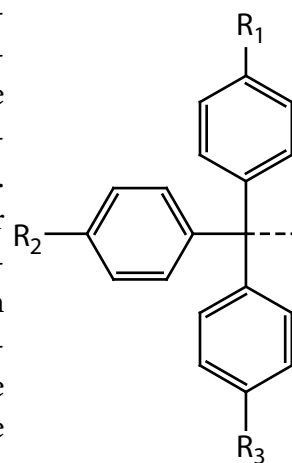
13.1.1.1 Mischungen von Dichlorphosphanen untereinander

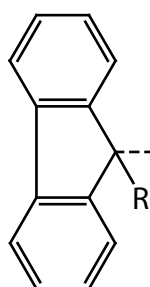
Eine einfache, aber sehr wirkungsvolle Erweiterung der möglichen zugänglichen Verbindungen bietet das Mischen von bereits vorhandenen Dichlorphosphanen. So kann durch den Einsatz von Trityl- oder Aroxydichlorphosphan eine anteilige Mobilität des Systems erreicht werden, wobei durch eine starre zweite Komponente wie Adamantylchlorphosphan in der Mischung die Stabilität der entstehenden Produkte gewährleistet werden kann.

13.1.1.2 Trityltuning

Das Tritylgrundgerüst und seine Synthese bieten die einzigartige Möglichkeit, einen Liganden genau abzustimmen und die Auswirkungen kleiner Veränderungen auf das System zu beobachten. Durch entsprechende Syntheseführung können alle drei aromatischen Ringe mit unterschiedlichen Substituenten in unterschiedlichen Positionen besetzt werden. Denkbar sind hierbei z.B. π -Donoren wie die Methoxygruppe, von der alle drei *para*-substituierten-Tritylderivate bekannt sind und als Schutzgruppen in der organischen Chemie Verwendung finden²⁶¹. Weiterhin ist die Dimethylaminogruppe ein möglicher Substituent, jedoch ist hierbei die Stabilisierung des kationischen Zustandes schnell zu stark, wie der Farbstoff Kristallviolett als Salz beweist. Auch mit π -Akzeptoren wie Acetyl oder Nitril substituierte Trityle sind interessante Verbindungen, letztere insbesondere wegen der zusätzlichen Möglichkeit von Cycloadditionsreaktionen. Des Weiteren ist Perfluortrityldichlorphosphan ebenso wie seine teilfluorierten Vertreter ein interessantes Studienobjekt, da hierbei auch noch nucleophile aromatische *Ips*o-Substitutionen eintreten können. Die gleichzeitige Einführung von π -Donoren und π -Akzeptoren führt schließlich zu π -elektronischen Push-Pull-Systemen, die eine farbige Komponente in diese Chemie einbringen.

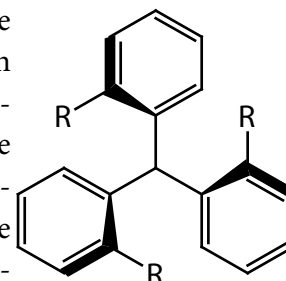
Neben Substituenten mit elektronisch aktiven Gruppen bietet sich auch eine teilweise Vernetzung der Aromaten untereinander an. So kann aus dem kommerziell gut erhältlichen 9-Fluorenol mit Hilfe einer einfachen GRIGNARD-Reaktion der 9-Phenylfluorenylalkohol erzeugt werden. In die-





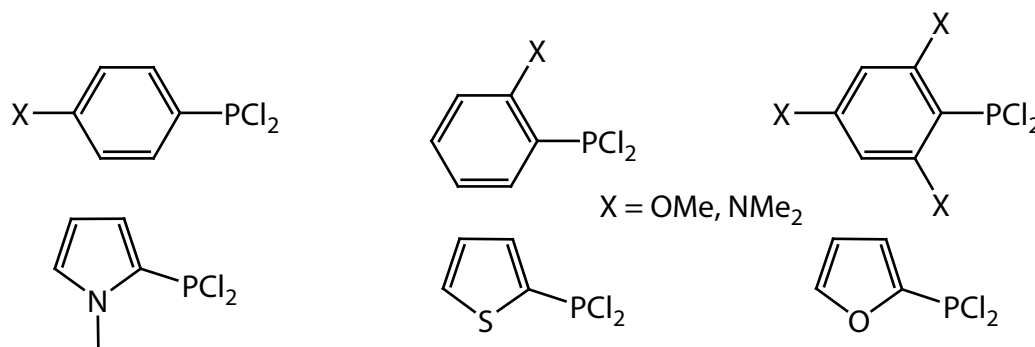
sem sind nun zwei Phenylliganden miteinander verbunden und somit zwangsweise planar zueinander, was wiederum der Stabilität des entstehenden Kations zugute kommen sollte. Falls diese zu hoch ist kann auch anstatt eines dritten Aromaten ein aliphatischer Substituent eingeführt werden und Untersuchungen an (verbrückten) Diphenylmethylderivaten durchgeführt werden.

Eine weitere Substitutionsmöglichkeit ist die gleichmäßige Dreifachsubstitution des Trityls in jeweils einer der beiden *ortho*-Positionen der Phenylringe. Dies führt zu einer helikalen Chiralität, wobei sich nur ein Racemat durch die übliche Synthese erreichen lassen wird. Die Reaktionen und vor allem die Kristallstrukturen wären dennoch interessant, da hierbei eventuell unterscheidbare Diastereomere entstehen und sich somit ein wenig mehr über Reaktionsmechanismen aussagen lässt.

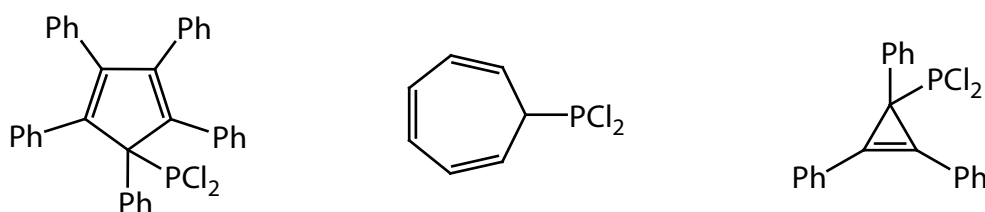


13.1.1.3 Verstärkte elektronische Eigenschaften von Dichlorphosphanen

In diesem Abschnitt sind die Ideen zu einigen recht außergewöhnlichen Verbindungen zusammengefasst. Erstens die Gruppe der elektronenreichen Aromaten und Heteroaromaten.



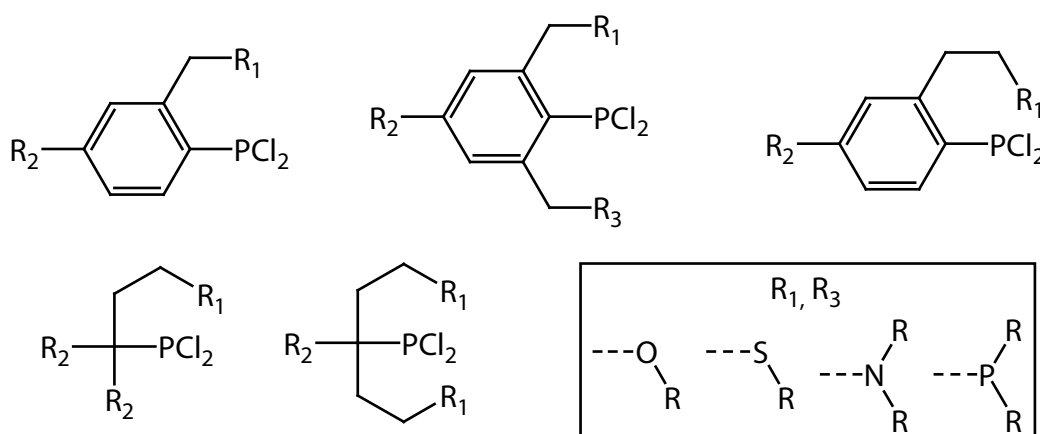
Synthetisch stellen die Verbindungen eine Herausforderung dar. Zwar sind die Halogenedukte gut darstellbar oder kommerziell erhältlich, jedoch bereitet die übliche GRIGNARD Reaktion bei so elektronenreichen Systemen starke Probleme. Es sind jedoch durch neue Transmetallierungsreagenzien²⁶² in jüngster Zeit auf diesem Gebiet bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden. Auch durch Ultraschall²⁶³ oder mechanische Aktivierung²⁶⁴ des Magnesiums können Ausbeute und Kinetik der Metallinsertion verbessert werden. Diese Systeme sollen die Lücke zwischen den sehr elektronenreichen und stark donierenden, aber auch dismutierenden Aroxydichlorphosphanen und den starren Carbodichlorphosphanen schließen.



Bei den drei weiteren »exotischen« Substituenten handelt es sich ebenfalls um aromatische Systeme. Zum einen das Tropyyl- und das Triphenylcyclopropyldichlorphosphan. Beide besitzen wie

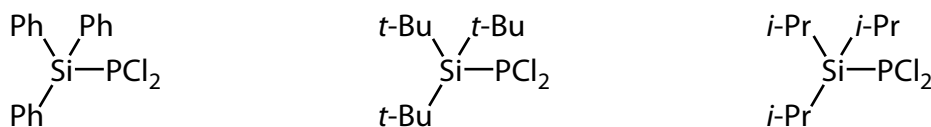
das Trityldichlorphosphan die Möglichkeit als stark mesomeriestabilisiertes Kation das Phosphoratom zu verlassen. Dabei sollte das Triphenylcyclopropyliumkation stabiler sein als das Tritylkation, das Tropyliumkation wiederum weniger stabil als das Tritylkation. Es ist zu erwarten, dass auch die Tendenz für eine heterolytische Bindungsspaltung der Verbindungen diesem Trend folgt. Was beide Substituenten vom Trityl unterscheidet ist die fehlende Radikalstabilisierung. Das elektronisch und auch sterisch besondere Pentaphenylcyclopentadienyldichlorphosphan, kann als mesomeriestabilisiertes Carbanion abgespalten werden. Das Dichlorphosphan ist schon für sich genommen eine synthetische Herausforderung, die Kristallstruktur und die in ^{31}P -NMR-Spektren zu erwartenden dynamischen Eigenschaften sind Grund genug sich der Herausforderung zu stellen.

13.1.1.4 Chelatliganden



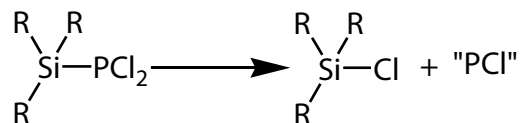
Unter diesem eher der Komplexchemie vorbehaltenen Begriff sollen Donorliganden vorgeschlagen werden, welche dem Phosphoratom über das Gerüst weitere Liganden zur Verfügung stellen. Die Liganden können effektiv instabilere Phosphor-Chalkogen-Spezies wie z.B. Phosphinidene stabilisieren. Die Phosphor-Chalkogen-Anionen dieser Verbindungen werden bedingt durch die zusätzlichen Koordinationsmöglichkeiten eine interessante Strukturchemie zeigen. Die Problematik bei diesen Liganden wird allerdings in der notwendigen organischen Synthesearbeit liegen, sie sind jedoch nicht nur für die Phosphorchemie²⁶⁵ interessant²⁶⁶.

12.1.1.5 Schwieriges Schlachtfeld: Silyldichlorphosphane

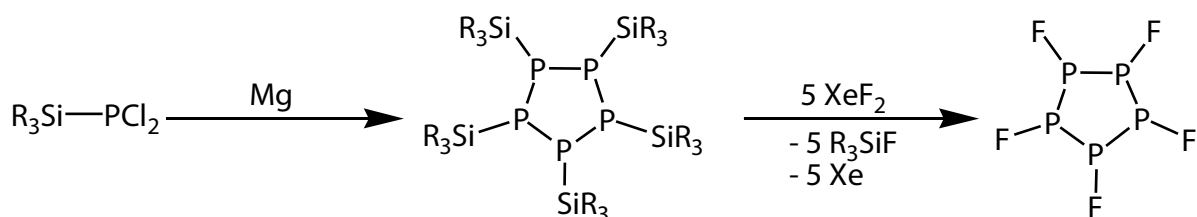


Silylverbindungen werden in der organischen Chemie häufig als Schutzgruppen verwendet und somit ist ihre Chemie gut untersucht²⁷³. Dichlorphosphane mit Silylsubstituenten würden die Möglichkeit bieten, die entstehenden Produkte als »geschützt« anzusehen und sie nachträglich zu manipulieren. Jedoch gibt es bei den Silyldichlorphosphanen ein Stabilitätsproblem. Sie können in einer 1,1-Eliminierung in das entsprechende Silylchlorid und intermediär Chlorphos-

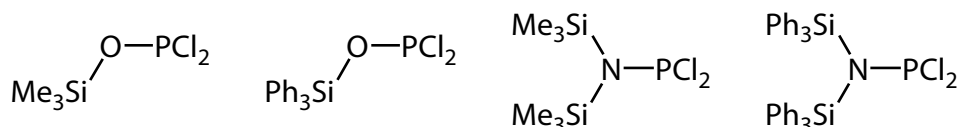
phiniden PCl_2 , wobei letzteres als hochreaktives Teilchen schnell unselektiv abreagieren wird, zerfallen:



Es gilt Vertreter zu finden, welche hinreichend kinetisch stabil bezüglich der obigen Reaktion sind. Dies könnte durch einen hohen sterischen Anspruch der Substituenten am Siliciumatom erreicht werden und so seien als mögliche Syntheseeziele das Triphenyl, Tris-*iso*-propyl und das Tris-*tert*-butylsilyldichlorphosphan genannt. Eine mögliche Reaktionssequenz ist untenstehend gezeigt:



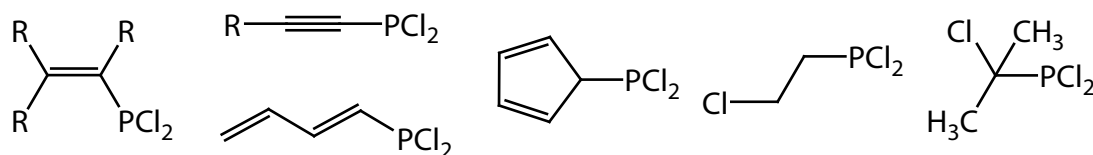
Dabei wird das Silyldichlorphosphan zunächst zum Cyclopentaphosphan oder einem anderen Cyclophosphan kleiner Ringgröße umgesetzt. Dieses kann dann mit XeF_2 als mildem oxidativen Fluorierungsreagenz im kleinen Maßstab umgesetzt werden, um (intermediär) ein neues binäres Phosphorfluorid zu erhalten. Das hier vorgeschagene Pentafluorcyclopentaphosphan wäre vor allem NMR-spektroskopisch interessant, da es ein AA'BB'CXX'YY'Z-Spinsystem (*jawohl!*) darstellt in welchem jedes der zehn Atome mit jedem koppelt.



Die zweite Klasse stabiler silylierter Dichlorphosphane stellen die Oxo und Aminosilyldichlorphosphane dar. Sie bieten durch die Abspaltung der Silylsubstituenten die Möglichkeit von Folgereaktionen. Die Dichlorphosphane sollten synthetisch einfacher zugänglich sein als die direkten Silyle, zumal die als Vorstufen benötigten Silylalkohole und Silylamine kommerziell erhältlich sind.

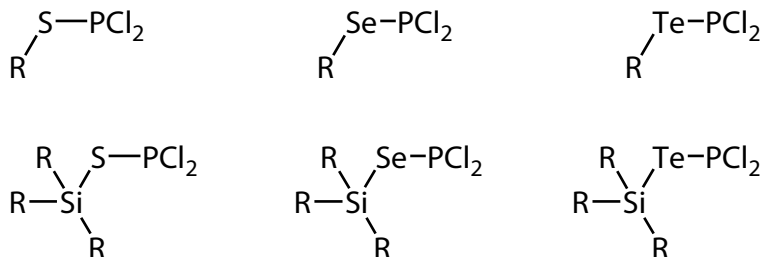
13.1.1.6 Funktionalisierte Dichlorphosphane

Die hier besprochenen Substituenten an den Dichlorphosphanen sollen mitreagieren und zu neuen Heterocyclen mit Beteiligung von Kohlenstoff führen. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen eignen sich Dichlorphosphane, die im Gerüst integrierten C-C-Mehrfachbindungen enthalten. Diese können im Reaktionsverlauf durch Cycloadditionen Ringschlüsse eingehen. Eine andere Möglichkeit sind Verbindungen mit einer geeigneten Abgangsgruppe im Gerüst in der Nähe des Phosphoratoms.

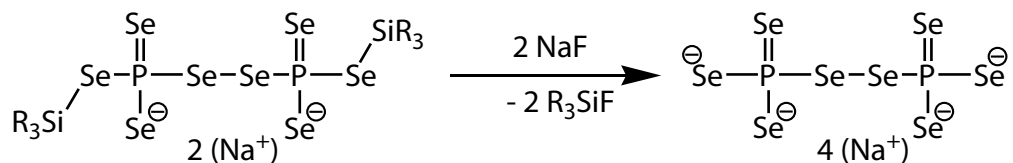


13.1.1.7 Chalkogenadichlorophospane

Die Aroxydichlorophospane **1a** und **1b** zeigen eine sehr vielfältige und von den anderen Dichlorphosphanen verschiedene Chemie. Daher liegt es nahe, das Sauerstoffatom durch ein schwereres



Chalkogen zu ersetzen. Damit kommt man zu den Thiadichlorphosphanen, den Selenadichlorphosphanen und den Telluradichlorphosphanen, wobei deren Stabilität in dieser Reihenfolge abnehmen sollte. Als stabilisierender organischer Substituent kann eine Alkyl- oder eine Arylverbindung fungieren, wobei sich der Tris-*tert*-Butylphenylrest bewährt hat.



Von Vorteil wäre insbesondere bei den Selenadichlorphosphanen die ^{77}Se -NMR-Aktivität des Substituenten und die völlig anorganische Umgebung des Phosphoratoms. Des Weiteren bieten hier Silylverbindungen die zusätzliche Möglichkeit über die Abspaltung mit Fluorid (gemischte) Selenophosphate zu herzustellen und somit einen einfachen alternativen Zugangsweg zu dieser Verbindungsklasse zu schaffen.

13.1.1.8 Verbindungen mit mehr als einer PCl_2 -Einheit

Moleküle mit mehr als einer Dichlorphosphaneeinheit gibt es bis dato nur wenige. Ihre Reaktivität bei Kondensationsreaktionen lässt sich nur schwer abschätzen, es stehen diesen Verbindungen zusätzliche Reaktionswege offen. Sie können — je nach Flexibilität des Gerüsts — intramolekulare Ringschlussreaktionen eingehen oder auf völlig neue Weise intermolekular bei solchen Kondensationsreaktionen verknüpfen. Letztendlich kann man sich hier Anregungen aus der Silikonchemie holen und durch Mischung mit normalen Dichlorphosphanen als »Endstücke« Ketten, makromolekulare Ringe oder auch Raumnetzstrukturen erzeugen. Als besonders lohnendes Ziel sei hierbei auf das disubstituierte Triptycenylderivat verwiesen, welches sich ausgehend von 9,10-Dibromanthracen gut darstellen lassen sollte und eine inherente lokale dreizählige Symmetrie aufweist.

13.1.2 Phosphonatanionen: Komplexchemie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Phosphonatsalze weisen eine große strukturelle Vielfalt auf und bilden oft Stränge, Bänder oder Schichten im Kristall. Ausgehend von dieser Tatsache erscheint es lohnend die Komplexchemie der Selenophosphonate genauer zu untersuchen. Die bisher untersuchten Natriumsalze profitieren von der rein elektrostatischen Natur der Kation-Anion-Wechselwirkung und der Flexibilität der Koordinationssphäre des Alkalimetalls. Es wäre also interessant, Übergangsmetalle zu verwenden, welche aufgrund ihrer d-Elektronenkonfiguration bestimmte Geometrien erzwingen würden. Es gelten jedoch einige Rahmenbedingungen. Die Oxidationskraft des Metalls darf nicht zu hoch sein, um die Anionen nicht zu zerstören. Des Weiteren ist ein diamagnetisches Kation wünschenswert, damit die NMR-Spektroskopie nicht beeinträchtigt wird. Eine günstige Zusatzeigenschaft wäre die NMR-Aktivität des Übergangsmetalls selbst, um aus der resultierenden Kopplung oder den Satelliten in ^{31}P -NMR-Spektren Aussagen über den Aufbau des entstanden Komplexes machen zu können. Für all diese Ziele bieten sich drei Möglichkeiten, die nun vorgestellt werden:

13.1.2.1 Neue Chalkogenide

Als erstes besteht die Möglichkeit neue Komplexe durch die Verwendung anderer Chalkogenidsalze als der Natriumsalze darzustellen. Die limitierenden Faktoren hierbei sind die Darstellbarkeit und die Löslichkeit der Chalkogenidsalze. Es können wahrscheinlich alle anderen Alkalimetalle und auch die Erdalkalimetalle als Kationen verwendet werden. Es wäre auch denkbar die Natriumchalkogenide mit großen organischen Kationen wie z.B. Tetrabutylammoniumchlorid umzusetzen, wobei das Tetrabutylammoniumchalkogenid nach Abtrennung des schwerlöslichen NaCl gewonnen werden kann. Solche Reagenzien haben durchaus ihren Reiz, da sie die Kation-Anion-Wechselwirkung minimieren und somit »nackte« Phosphor-Chalkogen-Anionen ermöglichen, welche wegen ihrer Folgechemie interessant sind.

13.1.2.2 Nachträgliche Komplexbildung

Die Kondensationsreaktionen der Dichlorphosphane werden wie gewohnt mit Natriumchalkogeniden durchgeführt und anschließend der Anionen-haltigen Lösung ein wasserfreies Metallsalz zugesetzt. Bei Halogeniden, Sulfaten oder ähnlichen Verbindungen fällt dann meist das unlösliche einfache Natriumsalz mit der Zeit aus und kann abgetrennt werden. Die entstehenden Komplexe müssen dann kristallisiert und wenn möglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

13.1.2.3 Templat-Chemie

Die dritte Möglichkeit zur Komplexbildung ist zwar die schwierigste, aber auch die reizvollste. Hierbei werden bei Kondensationsreaktionen die entsprechenden Übergangsmetallsalze schon vor der Zugabe des Dichlorphosphans oder mit diesem zusammen in die Reaktionslösung eingebracht. Dadurch ist es möglich, die gebildeten Produkte zu beeinflussen. Eventuelle Metallkomplexe als Zwischenstufen der Reaktion werden, insbesondere bei erzwingender Koordinationschemie des Metalls, zu anderen Phosphor-Chalkogen-Anionen führen als die metallfreie Reaktion. Das Metall wirkt dabei als Templat bei der Entstehung des Komplexes mit und formt ihn entsprechend.

13.1.3 Phosphor-Chalkogen-Kationen

Der Ausblick auf die Möglichkeiten der kationischen Phosphor-Chalkogen-Verbindungen ist von drei praktischen Überlegungen gekennzeichnet. Zum einen soll der Umsatz der Reaktionen vollständig sein, da nicht verbrauchte Phosphorchalkogenide die weitere Verwendung der Produkte und deren Kristallisation stark behindern. Zweitens ist eine Beschränkung der Reaktion auf wenige Hauptprodukte wünschenswert, um Überlagerungen in den ^{31}P -NMR-Spektren zu vermeiden. Drittens sollte ein Ausölen der Verbindungen vermieden und die Kristallisation gefördert werden.

13.1.3.1 Andere Lösemittel

Die in letzter Zeit populär gewordenen Ionic Liquids (IL's), also bei Raumtemperatur flüssige Salze, bieten hier vielleicht einen sehr eleganten Ausweg aus der Lösemittelproblematik. Bei den meisten IL's handelt es sich um die Kombination eines großen organischen Kations wie z.B. ein Imidazoliums oder Pyridiniums mit einem kleinen, wenig nucleophilen Anion wie Tetrafluoroborat, Tetrachloroaluminat oder Trifluoracetat. Alle IL's sind aufgrund ihrer ionischen Natur sehr polar und unterstützen somit die Löslichkeit von Ionenverbindungen. Außerdem gibt es neben den Lewis-neutralen Vertretern, wie z.B. dem $[\text{bmim}][\text{BF}_4]^{274}$, auch stark Lewis saure Medien, wie beispielsweise das $[\text{bmim}][\text{AlCl}_4]^{275}$. In letzterem können durch Zugabe von weiterem AlCl_3 Reaktionen durchgeführt werden. Die entstehende Lösung kann zwar nicht eingeeengt werden (IL's sind nicht verdampfbar), aber durch Diffusion eines unpolaren Lösemittels die Produkte auskristallisiert werden. Die meisten IL's enthalten weder Phosphor noch Chalkogen und behindern somit die benötigte NMR-Spektroskopie nicht.

13.1.3.2 Andere Lewis-Säuren

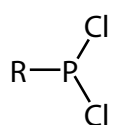
Bisher wurden nur Reaktionen mit Aluminiumtrichlorid oder dem höheren Homologen Galliumtrichlorid durchgeführt. Es ist also durchaus berechtigt, auch andere Lewis-Säuren zu testen. Sie sollten lediglich nicht zu starke Oxidationsmittel darstellen, so ist z.B. SbCl_5 ungeeignet. In Frage kommen Borverbindungen wie z.B. BCl_3 und BF_3 , welche auch NMR-spektroskopisch interessante Addukte bilden können, sowie viele Übergangsmetallhalogenide. Erwähnenswert sind hierbei Niobpentachlorid, Tantalpentachlorid, Hafniumtetrachlorid und eventuell auch Wolframhexachlorid. Man wird für jedes der neuen Systeme die Bedingungen für die Reaktionen (Temperatur und Lösemittel) anpassen müssen.

12.1.3.4 Inverse positive Polarisation

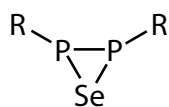
Bei allen bisher untersuchten Reaktionen wurde immer versucht, die positive Ladung auf einem Phosphoratom als Phosphoniumzentrum zu lokalisieren. Gerade aber die Bildung des P_3Se_4^+ -Kations zeigt, dass auch das Chalkogen die positive Ladung übernehmen kann. Die Bereitschaft hierfür wird bei den elektropositiveren Chalkogenen Selen und Tellur höher sein als beim recht elektronegativen Schwefel. Von diesen neuen Erkenntnissen ausgehend ergibt sich die Möglichkeit, das Chalkogen direkt kationisch einzuführen, d.h. die Polarität zu invertieren. Edukte für solche Reaktionen sind S_2Cl_2 und Se_2Cl_2 .

Abschließend wünsche ich allen, die ein wenig dem in dieser Arbeit eingeschlagenen Pfad in der Phosphorchemie folgen wollen viel Erfolg und besonders viel Glück bei der Kristallisation!

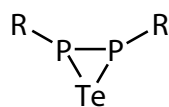
13.2 Formelverzeichnis



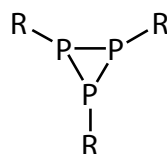
1



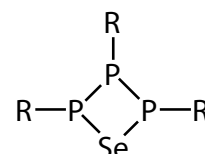
2



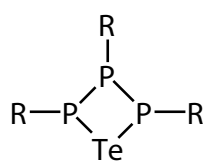
3



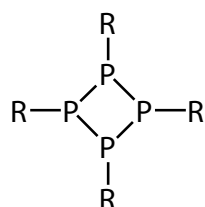
4



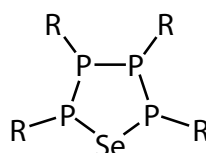
5



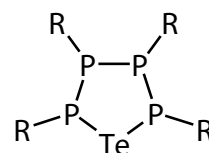
6



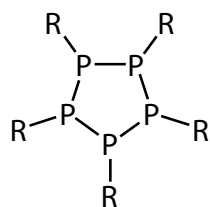
7



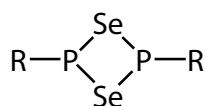
8



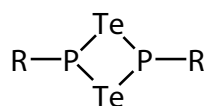
9



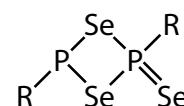
10



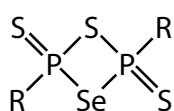
11



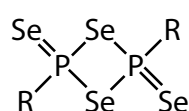
12



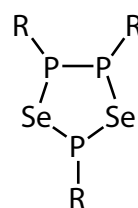
13



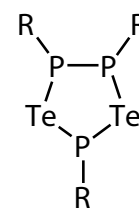
14



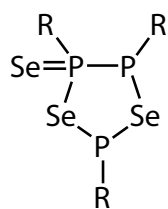
15



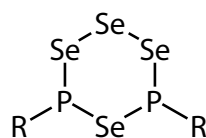
16



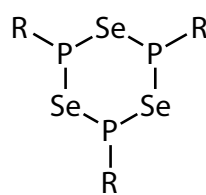
17



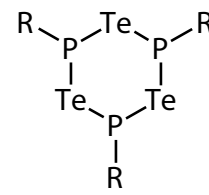
18



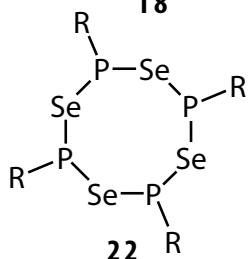
19



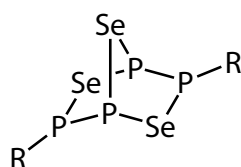
20



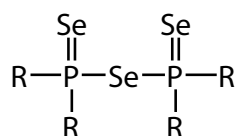
21



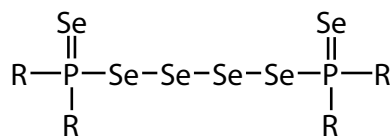
22



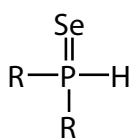
23



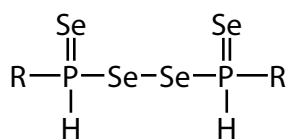
25



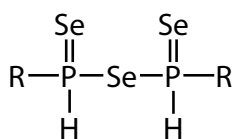
26



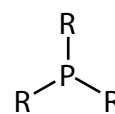
27



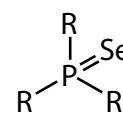
28



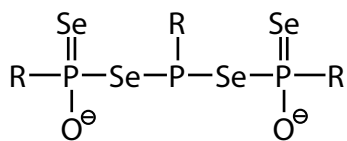
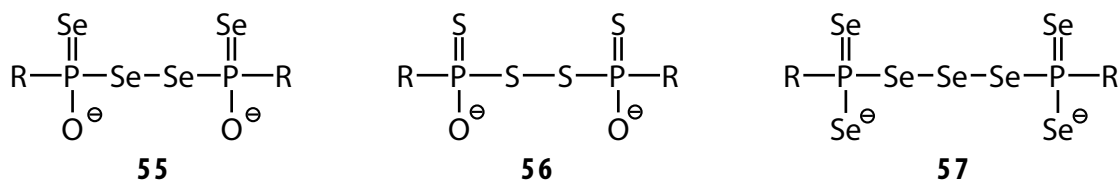
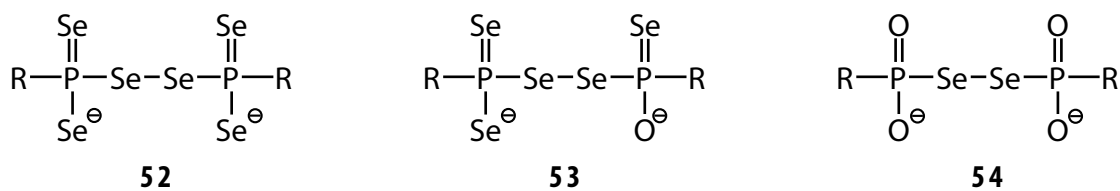
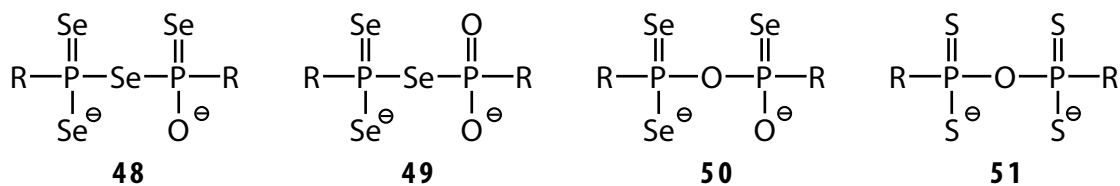
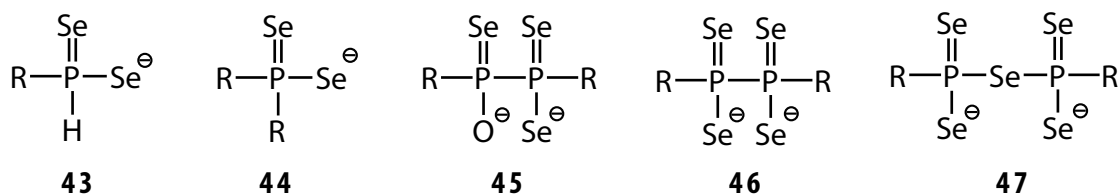
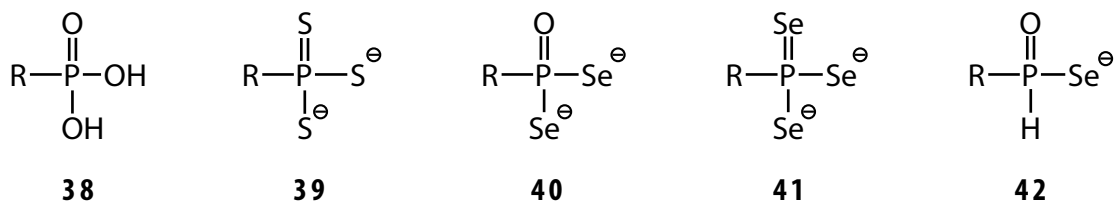
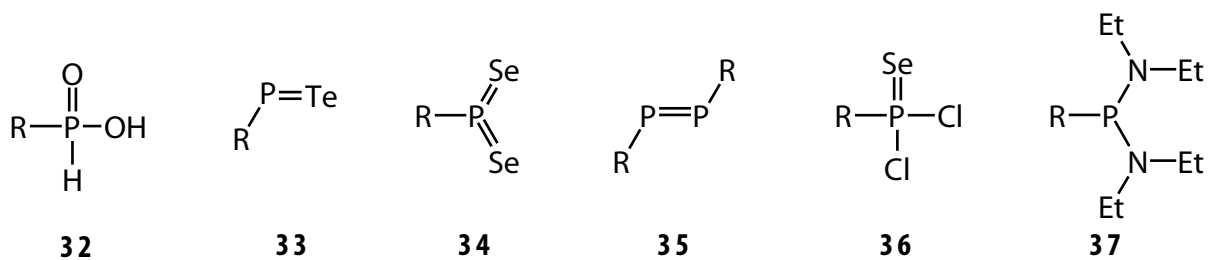
29

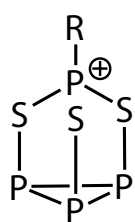


30

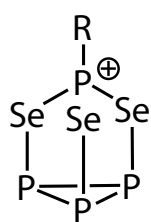


31

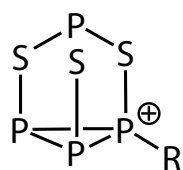
**58**



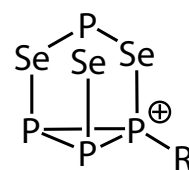
60



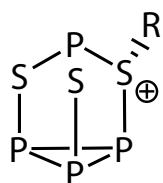
61



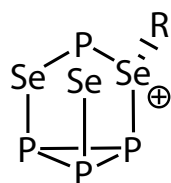
62



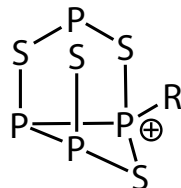
63



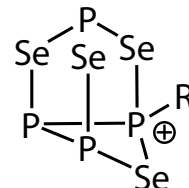
64



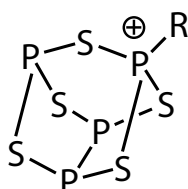
65



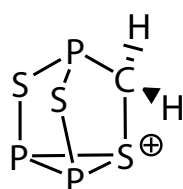
66



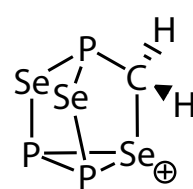
67



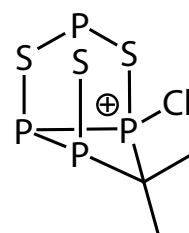
68



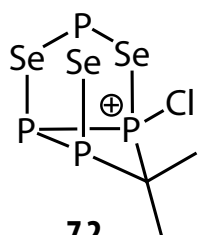
69



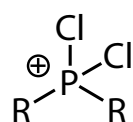
70



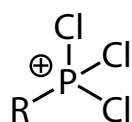
71



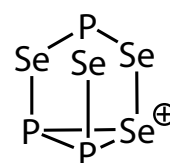
72



73



74



75

13.3 Tabelle Bindungslängen [Å]

Tabelle 145: durchschnittliche kristallographischen Bindungslängen und die Summe der van-der-Waals-Radien für relevante Atomkombinationen

Bindungstyp	Gemittelte kristallographische Länge ²⁶⁷	Summe van-der-Waals-Radien ²²⁰
C–C	1.530	3.4
C=C	1.316	—
C–F	1.322	3.2
C–O	1.426	3.2
C=O	1.210	—
C–N in Nitril	1.136	—
C–Se	1.970	3.6
RO ₂ P–H	1.308 (0.959–1.490)*	—
P–Cl	2.008	3.7
P–Br	2.240	3.8
P–C	1.836	3.6
R ₂ P–O	1.661 (1.624–1.761)*	3.4
(RO) ₃ –PO	1.554–1.588	—
R ₃ P=O	1.489	—
P–S	2.052	3.7
P=S	1.954	—
P–P	2.214	3.8
P–Se	2.208	3.8
P=Se	2.093	—
S–S	2.048	3.6
Se–Se	2.340	3.8
THF–Na	2.351 (1.950–3.011)*	3.4
H ₂ O–Na	2.408 (2.032–2.972)*	3.4
PO–Na	2.382 (2.163–2.912)*	3.4
PS–Na	2.874 ²⁶⁸	3.7
PSe–Na	2.984 [3] ^{269b}	3.8
MeCN–Na	2.453 (2.324–2.631)*	3.5

*) Die Angegebenen Bereiche wurden aus der CCDC-Datenbank ermittelt.

13.4 Kristallographische Daten

Verbindung	1a	1b	1c
Summenformel	C ₁₈ H ₂₉ Cl ₂ OP	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₂ OP	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂ OP
Molare Masse [g/mol]	363.28	321.20	253.09
Farbe, Habitus	gelber Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.18 × 0.12 × 0.07	0.22 × 0.16 × 0.07	0.22 × 0.16 × 0.07
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (# 60)	<i>P2₁/n</i> (#14)	<i>C2/c</i> (#15)
<i>a</i> [Å]	14.235(3)	9.3959(5)	13.199(3)
<i>b</i> [Å]	12.067(2)	19.0866(10)	14.547(3)
<i>c</i> [Å]	23.109(5)	9.8947(6)	13.271(3)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	90.0	108.265(5)	116.39(3)
γ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3969.5(14)	1685.07(17)	2282.6(11)
<i>Z</i>	8	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.216	1.266	1.472
μ [mm ⁻¹]	0.408	0.471	0.684
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1552	680	1055
θ -Bereich [°]	3.4–27.5	4.1–26.0	3.2–25.0
<i>T</i> [K]	200.0	200.0	200.0
Indizierungsbereich <i>h</i>	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>k</i>	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	–23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
Indizierungsbereich <i>l</i>	–29 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	30695	16842	12027
unabhängige Reflexe	4529	3300	2020
beobachtete Reflexe	2667	3016	1624
<i>R</i> _{int}	0.083	0.032	0.050
Daten/Rest./Parameter	4529/—/315	3300/—/264	2020/—/215
GOOF	1.016	1.128	1.073
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ <i>I</i> ₀)	0.0500 / 0.1045	0.0407 / 0.0982	0.0419 / 0.1068
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1086 / 0.1264	0.0466 / 0.1029	0.0561 / 0.1140
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0539P)^2 + 0.8298P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0532P)^2 + 0.3992P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0751P)^2$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	–0.34, 0.32	–0.34, 0.31	–0.37, 0.63
Gerät	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur	Nonius-KappaCCD
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön	P. Mayer/O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs–97/shelxl– 97 ²⁷⁰	shelxs–97/shelxl–97	shelxs–97/shelxl–97
Absorptionskorrektur	—	multi-scan	—
Anmerkungen	—	—	Starke Fehlordnung

Verbindung	1h	6e	7e
Summenformel	F ₃ CPCl ₂	C ₃₀ H ₄₅ P ₃ Te	C ₄₀ H ₆₀ P ₄
Molare Masse [g/mol]	170.88	626.17	664.76
Farbe, Habitus	—	rotes Stäbchen	farbloser Block
Größe [mm]	—	0.11 × 0.04 × 0.03	0.09 × 0.05 × 0.03
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (#62)	<i>P2₁/n</i> (#14)	<i>Pnna</i> (#52)
<i>a</i> [Å]	4.845(6)	14.441(3)	14.547(3)
<i>b</i> [Å]	10.060(14)	22.359(5)	14.961(3)
<i>c</i> [Å]	11.240(15)	18.845(4)	16.100(3)
α [°]	90	90.0	90.0
β [°]	90	111.29(3)	90.0
γ [°]	90	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	547.9(13)	5670.0(2)	3504.0(12)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.072	1.467	1.260
μ [mm ⁻¹]	1.410	1.236	0.244
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	328	2576	1440
θ -Bereich [°]	2.7–31.5	3.1–24.1	3.2–21.0
<i>T</i> [K]	112(2)	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	–3 ≤ <i>h</i> ≤ 5	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Indizierungsbereich <i>k</i>	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 13	–25 ≤ <i>k</i> ≤ 25	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>l</i>	–13 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	9708	17490	3505
unabhängige Reflexe	786	8952	1886
beobachtete Reflexe	531	6079	1426
<i>R</i> _{int}	0.0777	0.0500	0.0341
Daten/Rest./Parameter	768/—/38	8952/—/613	1886/—/199
GOOF	1.076	1.120	1.034
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.0477 / 0.1192	0.0568 / 0.1410	0.0375 / 0.0942
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0815 / 0.1398	0.0912 / 0.1492	0.0580 / 0.1043
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0639P)^2 + 0.7331P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0238P)^2 + 45.9908P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0518P)^2 + 0.9084P$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	–0.41, 0.47	–0.75, 1.37	–0.17, 0.26
Gerät	—	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD
Messung/Lösung	Prof. Böse	P. Mayer/ O. Schön	P. Mayer/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	—	shelxs–97/shelxl–97	shelxs–97/shelxl–97
Absorbtiionskorrektur	—	multi-scan	—
Anmerkungen	—	—	—

Verbindung	14i	15e	15e · CS ₂
Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ P ₂ S ₄	C ₂₀ H ₃₀ P ₂ Se ₄	C ₂₀ H ₃₀ P ₂ Se ₄ · CS ₂
Molare Masse [g/mol]	676.86	648.22	648.24 + 76.14
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	rotes Plättchen	rotes Plättchen
Größe [mm]	0.17 × 0.05 × 0.03	0.15 × 0.09 × 0.03	0.28 × 0.19 × 0.02
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (#2)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (#12)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> [Å]	7.8065(16)	9.9040(8)	6.7443(6)
<i>b</i> [Å]	9.6117(19)	9.2818(8)	7.8350(7)
<i>c</i> [Å]	11.896(2)	12.5380(11)	12.5130(11)
α [°]	69.68(3)	90.0	77.026(7)
β [°]	86.13(3)	90.774(10)	84.509(7)
γ [°]	75.52(3)	90.0	87.231(7)
<i>V</i> [Å ³]	810.3(3)	1152.48(17)	641.13(10)
<i>Z</i>	1	2	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.387	1.868	1.876
μ [mm ⁻¹]	0.420	6.509	6.018
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	352	632	354
θ -Bereich [°]	3.2–25.1	4.4–30.1	4.3–26.5
<i>T</i> [K]	200.0	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Indizierungsbereich <i>k</i>	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9
Indizierungsbereich <i>l</i>	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	9126	7882	6758
unabhängige Reflexe	2810	1781	2649
beobachtete Reflexe	1540	1581	2241
<i>R</i> _{int}	0.108	0.0549	0.0583
Daten/Rest./Parameter	2810/—/259	1781/—/102	2649/—/133
GOOF	0.952	1.113	1.065
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.0609 / 0.1017	0.0357 / 0.0802	0.0378 / 0.0902
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1449 / 0.1255	0.0414 / 0.0839	0.0460 / 0.0847
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0486P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0369P)^2 + 2.8104P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0334P)^2 + 1.3597P$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	-0.40, 0.54	-0.70, 1.33	-0.82, 1.71
Gerät	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan	multi-scan
Anmerkungen	—	—	—

Verbindung	20f	22g	20i
Summenformel	C ₃₀ H ₃₉ P ₃ Se ₃	C ₂₄ F ₂₀ P ₄ Se ₄ · 2 Tol	C ₅₇ H ₄₅ P ₃ Se ₃ · THF
Molare Masse [g/mol]	1089.75	1107.9 + 2 × 92.14	1059.77 + 72.11
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	gelber Block
Größe [mm]	0.12 × 0.10 × 0.08	0.22 × 0.13 × 0.05	0.14 × 0.10 × 0.04
Kristallsystem	trigonal	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -3 (#147)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> [Å]	15.7717(3)	13.6393(10)	13.761(3)
<i>b</i> [Å]	15.7717(3)	13.9011(7)	14.780(3)
<i>c</i> [Å]	11.5836(3)	14.5587(12)	26.007(5)
α [°]	90.0	67.913(6)	90.0
β [°]	90.0	62.390(8)	100.35(3)
γ [°]	120.0	67.541(6)	90.0
<i>V</i> [Å ³]	2495.35(9)	2192.8(3)	5203.4(19)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.450	1.957	1.444
μ [mm ⁻¹]	2.346	3.608	2.254
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1092	1240	2292
θ -Bereich [°]	3.5–24.0	4.0–26.0	3.2–25.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Indizierungsbereich <i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
Indizierungsbereich <i>l</i>	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 29
gesammelte Reflexe	5224	22364	51393
unabhängige Reflexe	2612	8578	9152
beobachtete Reflexe	2463	4524	6843
<i>R</i> _{int}	0.0183	0.0974	0.105
Daten/Rest./Parameter	2642/—/200	8578 /—/668	9152/—/789
GOOF	1.111	1.014	1.011
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ <i>I</i> ₀)	0.0326 / 0.1037	0.0633 / 0.1049	0.0413 / 0.0833
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0355 / 0.1055	0.1505 / 0.1383	0.0685 / 0.0933
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0709P)^2 + 0.8885P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0294P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0325P)^2 + 4.7725P$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	-0.34, 0.69	-0.42, 0.63	-0.50, 0.57
Gerät	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön	Nonius-KappaCCD
Messung/Lösung	P. Mayer/ P. Mayer		P. Mayer/O. Schön
Lösung/Verfeinerung	SIR97 ²⁷¹ /shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	multi-scan Zwilling:	— Schwere Fehlord-	numerisch
Anmerkungen	BASF = 0.452 [1 0 0 -1 -1 0 0 1]	nung zweier Alternativen	—

Verbindung	22i	22i · Tol	26a
Summenformel	C ₇₆ H ₆₀ P ₄ Se ₄	C ₇₆ H ₆₀ P ₄ Se ₄ · 1.5 Tol	C ₇₂ H ₁₁₆ O ₄ P ₂ Se ₆
Molare Masse [g/mol]	1413.02	1413.02 + 1.5 × 92.14	1581.40
Farbe, Habitus	gelber Block	farbloses Stäbchen	roter Block
Größe [mm]	0.24 × 0.13 × 0.09	0.22 × 0.09 × 0.03	0.24 × 0.11 × 0.06
Kristallsystem	moniklin	mriklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>m</i> (#11)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>Pccn</i> (#56)
<i>a</i> [Å]	14.021(3)	14.278(3)	17.334(4)
<i>b</i> [Å]	26.906(5)	15.236(3)	28.159(6)
<i>c</i> [Å]	12.311(3)	19.818(4)	17.211(3)
α [°]	90.0	76.10(3)	90.0
β [°]	112.70(3)	83.51(3)	90.0
γ [°]	90.0	69.96(3)	90.0
<i>V</i> [Å ³]	4284.6(19)	3929.3(16)	8401(3)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.095	1.308	1.250
μ [mm ⁻¹]	1.820	1.991	2.691
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1424	1566	3256
θ -Bereich [°]	1.8–24.0	3.2–21.9	3.2–24.1
<i>T</i> [K]	200.0	200.0	200.0
Indizierungsbereich <i>h</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19
Indizierungsbereich <i>k</i>	-30 ≤ <i>k</i> ≤ 30	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 29
Indizierungsbereich <i>l</i>	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gesammelte Reflexe	24915	31769	42856
unabhängige Reflexe	6744	9393	6648
beobachtete Reflexe	3128	6404	4973
<i>R</i> _{int}	0.121	0.075	0.068
Daten/Rest./Parameter	6777/—/391	9393/—/860	6648/—/397
GOOF	0.624	1.017	1.042
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.0345 / 0.0616	0.0539 / 0.1287	0.0423 / 0.0877
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0853 / 0.0675	0.0889 / 0.1431	0.0680 / 0.0951
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0048P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0781P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0372P)^2 + 7.4430P$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	-0.43, 0.34	-0.38, 1.40	-0.28, 0.28
Gerät	Stoe IPDS	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	numerisch	sphärisch	—
Anmerkungen	SQUEEZE	SQUEEZE	SQUEEZE

Verbindung	27a	31c	32a
Summenformel	C ₃₆ H ₅₉ O ₂ PSe	C ₃₀ H ₄₅ O ₃ PSe	C ₁₈ H ₃₁ PO ₃
Molare Masse [g/mol]	633.78	563.59	326.41
Farbe, Habitus	Farbloser Block	farblose Nadel	farbloser Block
Größe [mm]	0.19 × 0.11 × 0.08	0.34 × 0.11 × 0.09	0.15 × 0.08 × 0.02
Kristallsystem	monoklin	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 6 ₃ (#173)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> [Å]	9.8807(1)	16.0638(9)	9.5970(9)
<i>b</i> [Å]	10.2923(1)	16.0638(9)	23.581(2)
<i>c</i> [Å]	36.7682(5)	6.4746(4)	9.3643(9)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	95.3467(4)	90.0	117.004(9)
γ [°]	90.0	120.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3722.88(7)	1446.91(15)	1888.2(3)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.131	1.294	1.148
μ [mm ⁻¹]	1.078	1.381	0.155
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1360	596	712
θ -Bereich [°]	3.2–25.0	4.3–26.5	4.2–23.3
<i>T</i> [K]	200.0	200.0	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–26 ≤ <i>k</i> ≤ 26
Indizierungsbereich <i>l</i>	–43 ≤ <i>l</i> ≤ 43	–8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	–10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gesammelte Reflexe	28427	15281	14723
unabhängige Reflexe	6539	1987	2695
beobachtete Reflexe	4507	1883	2331
<i>R</i> _{int}	0.0792	0.038	0.0874
Daten/Rest./Parameter	6539/—/365	1987/—/112	2695/—/323
GOOF	1.043	1.138	1.189
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ <i>I</i> ₀)	0.0592 / 0.1538	0.0340 / 0.1028	0.0692 / 0.1526
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0940 / 0.1728	0.0367 / 0.1046	0.0854 / 0.1643
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0899P) ² + 3.4640P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0667P) ² + 0.2108P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0793P) ² + 0.3389P
<i>P</i>	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _{<i>c</i>} ²)/3	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _{<i>c</i>} ²)/3	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _{<i>c</i>} ²)/3
Restdichten [e/ Å ³]	–0.59, 1.38	–0.33, 0.63	–0.28, 0.21
Gerät	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	SIR97/shelxl–97	shelxs–97/shelxl–97	shelxs–97/shelxl–97
Absorptionskorrektur	—	—	multi-scan
Anmerkungen	—	Fehlordnung, Rac. Zwilling BASF = 0.1105	—

Verbindung	32b	32g	32i
Summenformel	C ₁₅ H ₂₅ PO ₃	C ₆ F ₅ PO ₂ H ₂	C ₁₉ H ₁₇ PO ₂
Molare Masse [g/mol]	284.34	232.05	308.30
Farbe, Habitus	farbloser Block	farblose Nadel	farbloses Plättchen
Größe [mm]	0.28 × 0.17 × 0.09	0.31 × 0.14 × 0.11	0.35 × 0.25 × 0.05
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁ (#29)	<i>P</i> 2 ₁ (#4)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> [Å]	9.1165(6)	6.0247(10)	9.0538(10)
<i>b</i> [Å]	21.3664(13)	5.7935(13)	9.1129(9)
<i>c</i> [Å]	16.5212(10)	11.1783(19)	10.7673(10)
α [°]	90.0	90.0	82.646(8)
β [°]	90.0	96.129(14)	80.568(8)
γ [°]	90.0	90	62.969(10)
<i>V</i> [Å ³]	3218.1(3)	387.94(13)	779.18(15)
<i>Z</i>	8	2	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.084	1.987	1.314
μ [mm ⁻¹]	0.159	0.414	0.181
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1145	228	324
θ -Bereich [°]	4.4–24.0	4.7–30.1	4.3–24.0
<i>T</i> [K]	200	100	200.0
Indizierungsbereich <i>h</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>l</i>	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	25865	2666	6682
unabhängige Reflexe	5041	2022	2441
beobachtete Reflexe	4808	1869	1888
<i>R</i> _{int}	0.0457	0.0183	0.045
Daten/Rest./Parameter	5041/1/364	2022/—/135	2441/—/207
GOOF	1.031	1.078	1.044
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ <i>I</i> ₀)	0.0528 / 0.1372	0.0342 / 0.0846	0.0426 / 0.0901
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0549 / 0.1401	0.0375 / 0.0891	0.0670 / 0.1034
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0853P)^2 + 1.4192P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0484P)^2 + 0.1893P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0484P)^2$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [<i>e</i> / Å ³]	-0.71, 0.29	-0.36, 0.31	-0.26, 0.20
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	SIR97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	multi-scan Rac. Zwillling	—	multi-scan
Anmerkungen	BASF = 0.4764 Besetzungs fehlordnung	Flack X = 0.11(13)	—

Verbindung	32i · AcOH	37h	38e
Summenformel	2 C ₁₉ H ₁₇ PO ₂ · AcOH	C ₉ H ₂₀ F ₃ N ₂ P	C ₁₀ H ₁₅ PO ₃ H ₂
Molare Masse [g/mol]	2 × 308.10 + 60.05	244.24	216.2
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	—	farbloser Block
Größe [mm]	0.32 × 0.13 × 0.9	—	0.42 × 0.33 × 0.27
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (#2)	<i>Pbca</i> (#61)	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> [Å]	9.0332(18)	8.2439(5)	14.2443(11)
<i>b</i> [Å]	10.058(2)	14.3659(8)	6.6264(8)
<i>c</i> [Å]	19.473(4)	22.1194(13)	10.8478(10)
α [°]	80.89(3)	90	90
β [°]	80.98(3)	90	90
γ [°]	85.37(3)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1722.5(6)	2619.6(3)	1023.91(17)
<i>Z</i>	2	8	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.305	1.239	1.403
μ [mm ⁻¹]	0.174	0.220	0.247
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	712	1040	464
θ -Bereich [°]	3.2–27.5	2.8–33.3	4.2–27.5
<i>T</i> [K]	200.0	202(2)	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>k</i>	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
Indizierungsbereich <i>l</i>	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gesammelte Reflexe	22494	88801	11124
unabhängige Reflexe	7791	4442	1278
beobachtete Reflexe	5300	2748	1238
<i>R</i> _{int}	0.076	0.0367	0.0332
Daten/Rest./Parameter	7791/—/586	4442/—/136	1278/—/110
GOOF	1.026	1.026	1.144
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.0490 / 0.1058	0.0426 / 0.1002	0.0515 / 0.1320
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0902 / 0.1213	0.0840 / 0.1179	0.0534 / 0.1337
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0433P)^2 + 0.7677P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0482P)^2 + 0.6332P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0655P)^2 + 0.6781P$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	-0.48, 0.41	-0.20, 0.28	-0.32, 0.35
Gerät	Nonius-KappaCCD	—	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	Böse	O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	—	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	—	—	—
Anmerkungen	—	—	—

Verbindung	38g	38h	39h
Summenformel	$C_6F_5PO_3H_2 \cdot C_6H_6$	$F_3CPO_3Na_2 \cdot 5 H_2O$	$F_3CPS_3Na_2 \cdot 2 H_2O$
Molare Masse [g/mol]	248.04 + 78.11	193.96 + 5 × 18.02	242.16 + 2 × 18.02
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Plättchen	farbloser Block
Größe [mm]	0.31 × 0.19 × 0.13	0.10 × 0.07 × 0.03	0.41 × 0.38 × 0.31
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (#2)	<i>Pbam</i> (#55)	<i>P2₁/c</i> (#14)
<i>a</i> [Å]	6.581(2)	6.8658(14)	7.7335(4)
<i>b</i> [Å]	7.129(3)	11.989(2)	10.2689(5)
<i>c</i> [Å]	14.509(3)	12.791(3)	11.8642(5)
α [°]	85.59(3)	90.0	90.0
β [°]	83.56(2)	90.0	97.994(4)
γ [°]	80.75(3)	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	666.4(4)	1052.9(4)	933.03(8)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.625	1.792	1.980
μ [mm ⁻¹]	0.273	0.408	1.060
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	328	576	552
θ -Bereich [°]	4.0–24.0	3.2–27.5	4.0–30.1
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 7	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	2915	2317	12298
unabhängige Reflexe	2077	1311	2733
beobachtete Reflexe	1303	942	2697
<i>R</i> _{int}	0.1016	0.0244	0.0232
Daten/Rest./Parameter	2077/—/193	1311/—/101	2733/—/125
GOOF	1.022	1.046	1.127
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.0850 / 0.2140	0.0393 / 0.1015	0.0244 / 0.0553
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1151 / 0.2538	0.0616 / 0.1113	0.0250 / 0.0558
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.1590P) ²	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0543P) ² + 0.5658P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0231P) ² + 0.4132P
<i>P</i>	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Restdichten [e/ Å ³]	-0.45, 0.45	-0.37, 0.45	-0.53, 0.34
Gerät	Oxford XCalibur	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	K. Karaghiosoff/ O. Schön	P. Mayer/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	—	—	multi-scan
Anmerkungen	—	—	—

Verbindung	41e	41f	41h · 2 H ₂ O
Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ PSe ₃ Na ₂ · 2 THF	Na[Triptyl ₄ P ₄ Se ₁₂ Na ₆ (H ₃ O)] · 4 MeCN · x MeCN	F ₃ CPSe ₃ Na ₂ · 2 H ₂ O
Molare Masse [g/mol]	451.8 + 2 × 72.1	2275.2 + 4 × 41.1	382.84 + 2 × 18.02
Farbe, Habitus	blassgelbes Plättchen	gelber Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.22 × 0.19 × 0.06	0.15 × 0.13 × 0.11	0.45 × 0.34 × 0.24
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (#14)	P2 ₁ /m (#11)	P2 ₁ /c (#14)
a [Å]	17.5335(9)	15.280(3)	8.0568(8)
b [Å]	15.3377(7)	28.539(6)	10.5266(11)
c [Å]	11.4794(6)	15.501(3)	11.9521(11)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	105.168(5)	111.84(3)	98.238(8)
γ [°]	90.0	90.0	90.0
V [Å ³]	2979.5(3)	6275(3)	1003.21(17)
Z	4	2	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.323	1.469	2.773
μ [mm ⁻¹]	3.794	3.612	11.246
Strahlung [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
F(000)	1176	2682	768
θ-Bereich [°]	4.1–26.0	3.2–26.0	4.0–30.1
T [K]	200	200	200
Indizierungsbereich h	-21 ≤ h ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11
Indizierungsbereich k	-18 ≤ k ≤ 18	-35 ≤ k ≤ 35	-14 ≤ k ≤ 14
Indizierungsbereich l	-14 ≤ l ≤ 14	-19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ l ≤ 16
gesammelte Reflexe	29679	45355	13039
unabhängige Reflexe	5827	12554	2943
beobachtete Reflexe	4188	9322	2539
R _{int}	0.0950	0.0587	0.0625
Daten/Rest./Parameter	5827/—/235	12554/12/802	2943/—/126
GOOF	1.004	1.072	1.054
R ₁ / wR ₂ (I > 2σI ₀)	0.0530 / 0.1272	0.0485 / 0.1372	0.0339 / 0.0619
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0833 / 0.1393	0.0743 / 0.1469	0.0435 / 0.0669
Wichtungsschema	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0665P) ²	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0734P) ² + 13.7853P	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0205P) ² + 1.7874P
P	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Restdichten [e/ Å ³]	-0.52, 0.90	-0.77, 1.08	-0.93, 0.80
Gerät	Oxford XCalibur	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	K. Karaghiosoff/ O. Schön	P. Mayer/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorbtionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkungen	SQUEEZE	Fehlordnung im MeCN	—

Verbindung	41h · 2 THF	41h · MeCN · 3 H ₂ O	41h · 4 THF
Summenformel	F ₃ CPSe ₃ Na ₂ · 2 THF	F ₃ CPSe ₃ Na ₂ · MeCN · 3 H ₂ O	F ₃ CPSe ₃ Na ₂ · 4 THF
Molare Masse [g/mol]	382.84 + 2 × 72.11	382.84 + 41.05 + 3 × 18.02	382.84 + 4 × 72.11
Farbe, Habitus	farblose Nadel	farbloses Plättchen	farblose Nadel
Größe [mm]	0.19 × 0.15 × 0.08	0.26 × 0.24 × 0.02	0.14 × 0.05 × 0.01
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	C2/m (#12)	Pbca (#61)	P-1 (#2)
a [Å]	20.1658(10)	7.1939(5)	8.2507(11)
b [Å]	7.7818(5)	13.7250(11)	11.4727(14)
c [Å]	11.8233(8)	29.003(2)	14.4198(19)
α [°]	90.0	90.0	86.272(10)
β [°]	103.200(5)	90.0	79.504(11)
γ [°]	90.0	90.0	85.962(10)
V [Å ³]	1806.37(19)	2863.7(4)	1336.9(3)
Z	4	8	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.908	2.217	1.628
μ [mm ⁻¹]	6.267	7.901	4.258
Strahlung [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
F(000)	976	1792	664
θ-Bereich [°]	4.1–26.0	4.0–25.0	4.0–24.0
T [K]	200	200	200
Indizierungsbereich h	-24 ≤ h ≤ 24	-8 ≤ h ≤ 8	-9 ≤ h ≤ 9
Indizierungsbereich k	-9 ≤ k ≤ 9	-16 ≤ k ≤ 16	-13 ≤ k ≤ 13
Indizierungsbereich l	-14 ≤ l ≤ 14	-34 ≤ l ≤ 34	-16 ≤ l ≤ 16
gesammelte Reflexe	9208	24499	8479
unabhängige Reflexe	1907	2516	3157
beobachtete Reflexe	1784	2448	1799
R _{int}	0.0512	0.0928	0.1000
Daten/Rest./Parameter	1907/—/126	2516 /8/ 181	3157/1/290
GOOF	1.146	1.234	1.000
R ₁ / wR ₂ (I > 2σI ₀)	0.0448 / 0.1088	0.0781 / 0.1423	0.0631 / 0.1230
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0498 / 0.1129	0.0803 / 0.1434	0.1259 / 0.1536
Wichtungsschema	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0645P) ²	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0000P) ² + 76.3973P	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0548P) ²
P	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Restdichten [e/ Å ³]	-0.39, 1.15	-1.50, 1.08	-0.46, 0.46
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkungen	—	—	—

Verbindung	41i	44a	44b
Summenformel	$C_{19}H_{15}Se_3PNa_2$ · 4 THF	$C_{36}H_{56}O_2PSe_2Na$ · 3 THF	$C_{30}H_{46}O_2PSe_2Na$ · 3 THF
Molare Masse [g/mol]	557.16 + 4 × 72.11	732.71 + 3 × 72.11	650.57 + 3 × 72.11
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.27 × 0.20 × 0.15	0.20 × 0.15 × 0.08	0.20 × 0.12 × 0.03
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (#14)	$Pna2_1$ (#33)	$P-1$ (#2)
a [Å]	14.763(3)	16.219(3)	12.7679(8)
b [Å]	13.208(3)	27.430(6)	14.2818(9)
c [Å]	19.612(4)	11.460(2)	16.2747(9)
α [°]	90.0	90.0	69.779(5)
β [°]	92.48(3)	90.0	80.357(5)
γ [°]	90.0	90.0	82.278(5)
V [Å ³]	3820.6(14)	5098.4(17)	2736.0(3)
Z	4 / 2 Dimer	4	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.470	1.236	1.052
μ [mm ⁻¹]	2.987	1.531	1.421
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
$F(000)$	1712	2008	912
θ -Bereich [°]	3.2–26.0	3.2–26.0	4.0–26.0
T [K]	200.0	200	200
Indizierungsbereich h	$-18 \leq h \leq 18$	$-19 \leq h \leq 20$	$-12 \leq h \leq 12$
Indizierungsbereich k	$-15 \leq k \leq 16$	$-33 \leq k \leq 33$	$-12 \leq k \leq 12$
Indizierungsbereich l	$-24 \leq l \leq 21$	$-14 \leq l \leq 14$	$-28 \leq l \leq 28$
gesammelte Reflexe	37967	42560	21052
unabhängige Reflexe	7504	9960	9208
beobachtete Reflexe	5855	6683	5957
R_{int}	0.057	0.0850	0.0497
Daten/Rest./Parameter	7504/—/463	9960/—/474	9208/—/474
GOOF	1.021	1.001	0.952
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma I_0$)	0.0377 / 0.0848	0.0479 / 0.0894	0.0588 / 0.1471
R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.0572 / 0.0935	0.0986 / 0.1040	0.1004 / 0.1603
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0433P) ² + 0.7677P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0472P) ²	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0882P) ²
P	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/Å ³]	-0.43, 0.44	-0.43, 0.66	-0.36, 0.65
Gerät	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/ O. Schön	O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	numerisch	—	multi-scan
Anmerkungen	—	Rac. Zwilling BASF = 0.5	SQUEEZE

Verbindung	44c	50e	51e
Summenformel	$C_{20}H_{30}O_2PSe_2Na$ · 2 THF	$C_{20}H_{30}P_2Se_3O_2Na_2$ · 3 THF	$C_{20}H_{30}P_2S_4ONa_2$ · 2 MeCN · H ₂ O
Molare Masse [g/mol]	514.33 + 2 × 72.11	647.26 + 3 × 72.11	522.64 + 2 × 41.05 + 18.02
Farbe, Habitus	farbloser block	farbloser Block	farblose Nadel
Größe [mm]	0.32 × 0.15 × 0.12	0.38 × 0.25 × 0.16	0.38 × 0.11 × 0.03
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (#14)	P-1 (#2)	P-1 (#2)
a [Å]	11.3313(8)	12.373(3)	9.7357(17)
b [Å]	10.9829(11)	12.903(3)	10.6845(17)
c [Å]	24.934(2)	13.302(3)	16.302(3)
α [°]	90.0	78.05(3)	72.385(14)
β [°]	101.637(7)	74.58(3)	73.016(15)
γ [°]	90.0	62.58(3)	69.528(15)
V [Å ³]	3039.3(5)	1808.3(9)	1480.9(5)
Z	4 / 2 (Dimer)	1	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.439	1.586	1.394
μ [mm ⁻¹]	2.530	3.201	0.484
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
$F(000)$	1360	880	654
θ -Bereich [°]	4.1–24.0	1.8–25.8	3.9–26.5
T [K]	200	200	200
Indizierungsbereich h	-12 ≤ h ≤ 12	-15 ≤ h ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12
Indizierungsbereich k	-12 ≤ k ≤ 12	-15 ≤ k ≤ 15	-13 ≤ k ≤ 13
Indizierungsbereich l	-28 ≤ l ≤ 28	-16 ≤ l ≤ 16	-20 ≤ l ≤ 20
gesammelte Reflexe	25082	13284	15790
unabhängige Reflexe	4737	6438	6121
beobachtete Reflexe	3664	4281	3262
R_{int}	0.1120	0.0580	0.0925
Daten/Rest./Parameter	4737/—/325	6438/—/397	6121/—/362
GOOF	1.116	0.915	0.981
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma I_0$)	0.0682 / 0.1523	0.0516 / 0.1279	0.0659 / 0.0844
R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.0972 / 0.1718	0.0804 / 0.1364	0.1474 / 0.1100
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0823P) ²	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0827P) ²	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0218P) ²
P	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/Å ³]	-0.71, 0.76	-0.98, 1.39	-0.31, 0.32
Gerät	Oxford XCalibur	Stoe IPDS	Oxford XCalibur
Messung/Lösung	K. Karaghiosoff/ O. Schön	P. Mayer/O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	multi-scan
Anmerkungen	—	—	Fehlordnung im MeCN

Verbindung	54f	55e · 2 H ₂ O	55e · 2 MeCN
Summenformel	Tript ₄ P ₄ Se ₄ O ₈ Na ₄ · 5 MeCN · 4 H ₂ O	C ₂₀ H ₃₀ P ₂ Se ₄ O ₂ Na ₂ · 2 H ₂ O	C ₂₀ H ₃₀ P ₂ Se ₄ O ₂ Na ₂ · 2 MeCN
Molare Masse [g/mol]	1675.88 + 3×41.1 + 3×18.0	726.22 + 2 × 18.02	726.22 + 2 × 41.05
Farbe, Habitus	grün-gelber Block	farbloser Block	blassgelber Block
Größe [mm]	0.16 × 0.14 × 0.12	0.10 × 0.06 × 0.03	0.24 × 0.17 × 0.07
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i> (#14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)
<i>a</i> [Å]	16.291(3)	24.366(5)	26.6054(11)
<i>b</i> [Å]	16.971(3)	18.226(4)	11.1413(4)
<i>c</i> [Å]	31.489(6)	16.665(3)	24.4563(10)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	94.82(3)	130.28(3)	119.768(4)
γ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	8675(3)	5646(3)	6292.7(5)
<i>Z</i>	4	8	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.487	1.793	1.706
μ [mm ⁻¹]	1.849	5.366	4.818
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	3912	2992	3184
θ -Bereich [°]	3.2–26.0	3.3–27.5	4.1–26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	–44 ≤ <i>h</i> ≤ 44	–32 ≤ <i>h</i> ≤ 32
Indizierungsbereich <i>k</i>	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	–38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
gesammelte Reflexe	32807	23131	30626
unabhängige Reflexe	16897	6473	6158
beobachtete Reflexe	11651	5060	5255
<i>R</i> _{int}	0.0418	0.0417	0.0853
Daten/Rest./Parameter	16897/—/1077	6473/—/293	6158/—/327
GOOF	1.028	1.037	1.086
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ <i>I</i> ₀)	0.0507 / 0.1202	0.0281 / 0.0551	0.0412 / 0.0975
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0862 / 0.1338	0.0472 / 0.0601	0.0519 / 0.1044
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0577P) ² + 12.7996P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0193P) ² + 6.4503P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0532P) ²
<i>P</i>	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
Restdichten [<i>e</i> / Å ³]	–1.03, 1.60	–0.45, 0.35	–0.62, 1.08
Gerät	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön
Messung/Lösung	P. Mayer/ O. Schön	P. Mayer/ O. Schön	O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs–97/shelxl–97	shelxs–97/shelxl–97	shelxs–97/shelxl–97
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkungen	—	—	

Verbindung	55e · 2 THF	55e · 2 THF	56e · MeCN/THF
Summenformel	$C_{20}H_{30}P_2Se_4O_2Na_2$ · 2 THF	$C_{20}H_{30}P_2Se_4O_2Na_2$ · 2 THF	$C_{20}H_{30}P_2S_4O_2Na_2$ · 3 MeCN · THF
Molare Masse [g/mol]	726.22 + 2 × 72.11	726.22 + 2 × 72.11	538.64 + 3 × 41.05 + 72.11
Farbe, Habitus	blassgelber Block	blassgelber Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.27 × 0.18 × 0.12	0.42 × 0.16 × 0.15	0.17 × 0.08 × 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (#15)	P2/n (#13)	C2/c (#15)
a [Å]	38.739(3)	16.1885(6)	25.783(5)
b [Å]	11.3911(7)	11.3074(4)	11.086(2)
c [Å]	25.563(2)	20.6698(8)	25.347(5)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	129.027(9)	91.051(3)	104.93(3)
γ [°]	90.0	90.0	90.0
V [Å ³]	8763.2(16)	3783.0(2)	7000(3)
Z	8	4	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.319	1.402	1.265
μ [mm ⁻¹]	3.467	4.006	0.416
Strahlung [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
F(000)	3472	1576	2806
θ-Bereich [°]	3.8–24.0	4.2–26.0	3.2–25.0
T [K]	200	200	200
Indizierungsbereich h	-44 ≤ h ≤ 44	-19 ≤ h ≤ 19	-30 ≤ h ≤ 30
Indizierungsbereich k	-13 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 13
Indizierungsbereich l	-29 ≤ l ≤ 29	-25 ≤ l ≤ 25	-30 ≤ l ≤ 30
gesammelte Reflexe	26264	37487	11803
unabhängige Reflexe	6838	7395	6162
beobachtete Reflexe	5200	5478	4258
R _{int}	0.1424	0.0617	0.0408
Daten/Rest./Parameter	6838/—/0.1424	7395/—/316	6162/—/390
GOOF	1.086	0.992	1.063
R ₁ / wR ₂ (I > 2σI ₀)	0.0935 / 0.2396	0.0451 / 0.1261	0.0519 / 0.1388
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.1270 / 0.2619	0.0653 / 0.1159	0.0848 / 0.1523
Wichtungsschema	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.1203P) ² + 95.7867P	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0709P) ²	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0706P) ² + 9.6094P
P	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Restdichten [e/ Å ³]	-0.92, 1.71	-0.39, 0.73	-0.38, 0.47
Gerät	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön	Nonius-KappaCCD P. Mayer/ O. Schön
Messung/Lösung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Lösung/Verfeinerung	multi-scan	multi-scan	—
Absorbtionskorrektur	—	—	Fehlordnung im MeCN
Anmerkungen	SQUEEZE	SQUEEZE	—

Verbindung	56e · 2 THF	56e · 2 MeCN	57i
Summenformel	$C_{20}H_{30}P_2S_4O_2Na_2$ · 2 THF	$C_{20}H_{30}P_2S_4O_2Na_2$ · 2 MeCN	$C_{38}H_{30}P_2Se_7Na_2$ · 6.5 THF
Molare Masse [g/mol]	538.64 + 2 × 72.11	538.64 + 2 × 41.05	1147.29 + 6.5 × 72.06
Farbe, Habitus	farbloser Block	blassgelber Block	oranges Stäbchen
Größe [mm]	0.19 × 0.12 × 0.05	0.24 × 0.17 × 0.07	0.36 × 0.13 × 0.08
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (#15)	C2/c (#15)	P2 ₁ /n (#14)
a [Å]	38.624(2)	26.5848(9)	9.897(2)
b [Å]	11.2654(5)	10.9955(4)	49.048(10)
c [Å]	25.2331(13)	24.2733(7)	14.104(3)
α [°]	90.0	90.0	90.0
β [°]	129.176(7)	120.609(3)	98.65(3)
γ [°]	90.0	90.0	90.0
V [Å ³]	8511.3(11)	6106.8(4)	6769(2)
Z	8	8	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.066	1.350	1.586
μ [mm ⁻¹]	0.344	0.469	3.890
Strahlung [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
F(000)	2896	2608	3232
θ-Bereich [°]	4.2–24.0	4.1–25.0	1.5–24.0
T [K]	200	200	200.0
Indizierungsbereich h	−44 ≤ h ≤ 44	−31 ≤ h ≤ 31	−11 ≤ h ≤ 11
Indizierungsbereich k	−12 ≤ k ≤ 12	−12 ≤ k ≤ 13	−56 ≤ k ≤ 55
Indizierungsbereich l	−28 ≤ l ≤ 28	−28 ≤ l ≤ 28	−16 ≤ l ≤ 16
gesammelte Reflexe	35300	23369	38477
unabhängige Reflexe	6646	5342	10617
beobachtete Reflexe	5357	5064	7949
R _{int}	0.0590	0.0338	0.077
Daten/Rest./Parameter	6646/—/362	5342/—/338	10617/—/855
GOOF	1.121	1.185	0.948
R ₁ / wR ₂ (I > 2σI ₀)	0.0617 / 0.1924	0.0490 / 0.1049	0.0420 / 0.1016
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0741 / 0.2010	0.0539 / 0.1076	0.0589 / 0.1081
Wichtungsschema	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.1209P) ² + 6.6031P	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0509P) ² + 3.3495P	w ⁻¹ = σ ² F ₀ ² + (0.0706P) ²
P	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Restdichten [e/Å ³]	−0.29, 0.54	−0.23, 0.31	−1.25, 0.80
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Stoe IPDS
Messung/Lösung	K. Karaghiosoff/ O. Schön	K. Karaghiosoff/ O. Schön	P. Mayer/O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97	shelxs-97/shelxl-97
Absorptionskorrektur	—	multi-scan	numerisch
Anmerkungen	SQUEEZE	—	—

Verbindung	58i	66e	70
Summenformel	C ₅₇ H ₄₅ Se ₄ P ₃ O ₂ Na ₂ · THF · 4 MeCN	C ₁₀ H ₁₅ P ₄ S ₄ AlCl ₄ · CH ₂ Cl ₂	CH ₂ P ₃ Se ₃ GaBr ₄
Molare Masse [g/mol]	1216.71 + 72.11 + 4 × 41.05	556.18 + 84.93	733.17
Farbe, Habitus	farbloser Block	gelbes Stäbchen	gelblicher Block
Größe [mm]	0.33 × 0.11 × 0.08	0.20 × 0.10 × 0.08	0.18 × 0.11 × 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cm</i> (#8)	<i>P2₁/c</i> (#14)	<i>Pna2₁</i> (#33)
<i>a</i> [Å]	18.283(4)	17.776(4)	27.9660(13)
<i>b</i> [Å]	19.066(4)	10.240(2)	10.5468(5)
<i>c</i> [Å]	9.7085(19)	14.425(3)	9.5520(5)
α [°]	90.0	90	90.0
β [°]	105.22(3)	109.89(3)	90.0
γ [°]	90.0	90	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3265.5(13)	2469.1(10)	2817.4(2)
<i>Z</i>	2	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.456	1.725	3.451
μ [mm ⁻¹]	2.382	1.329	21.340
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1438	1288	2599
θ -Bereich [°]	3.2–27.4	3.6–26.0	4.1–24.7
<i>T</i> [K]	200.0	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 23	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20	–32 ≤ <i>h</i> ≤ 32
Indizierungsbereich <i>k</i>	–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>l</i>	–12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	19580	26142	23111
unabhängige Reflexe	6772	4822	4772
beobachtete Reflexe	6473	2901	4239
<i>R</i> _{int}	0.033	0.0510	0.0775
Daten/Rest./Parameter	6772/2/515	2901/—/236	4772/1/218
GOOF	1.035	0.933	1.073
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.0258 / 0.0612	0.0733 / 0.0837	0.0527 / 0.1010
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0285 / 0.0627	0.1144 / 0.0927	0.0682 / 0.1063
Wichtungsschema	(0.0260P) ² + 2.6074P	3.26 2.72 2.65	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0500P) ²
<i>P</i>	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3	—	= (F ₀ ² + 2F _c ²)/3
Restdichten [e/Å ³]	–0.34, 0.38	–0.69, 1–95	–0.68, 2.39
Gerät	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/ O. Schön
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/O. Schön	O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs–97/shelxl–97	shelxs–97/Crystals ²⁷²	shelxs–97/shelxl–97
Absorptionskorrektur	numerisch	—	multi-scan
Anmerkungen	Fehlordnung im MeCN	Zwilling: BASF = 0.242 [1 0 0.838 0 –1 0 0 0 –1]	Starke Fehlordnung

Verbindung	73e	73u	73w
Summenformel	$C_{20}H_{30}PCl_{1.035}Br_{0.965}$	2 ($C_{14}H_{14}O_2Cl_2P$)	$C_{20}H_{26}Cl_2P$
	$AlCl_4$	Sn_2Cl_{10}	$AlCl_4$
Molare Masse [g/mol]	585.57 (ideal)	1105.33	537.06
Farbe, Habitus	Farbloses Plättchen	farbloses Plättchen	farbloser Block
Größe [mm]	$0.49 \times 0.33 \times 0.08$	$0.23 \times 0.10 \times 0.05$	$0.17 \times 0.11 \times 0.04$
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$ (#14)	$P-1$ (#2)	$Pbcm$ (#57)
a [Å]	12.648(3)	10.176(2)	8.7633(18)
b [Å]	10.700(2)	11.092(2)	16.887(3)
c [Å]	18.693(4)	11.409(2)	17.458(4)
α [°]	90.0	98.26(3)	90.0
β [°]	102.97(3)	111.56(3)	90.0
γ [°]	90.0	110.40(3)	90.0
V [Å ³]	2465.3(10)	1066.6(6)	2583.5(9)
Z	4	1	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.573	1.906	1.381
μ [mm ⁻¹]	2.266	2.157	0.767
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
$F(000)$	1189	596	1104
θ -Bereich [°]	2.2–26.0	3.3–26.0	3.3–25.0
T [K]	200.0	200	198
Indizierungsbereich h	$-15 \leq h \leq 15$	$-12 \leq h \leq 12$	$-10 \leq h \leq 10$
Indizierungsbereich k	$-13 \leq k \leq 13$	$-12 \leq k \leq 13$	$-20 \leq k \leq 20$
Indizierungsbereich l	$-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq l \leq 14$	$-20 \leq l \leq 20$
gesammelte Reflexe	17268	13810	25624
unabhängige Reflexe	4840	4114	2362
beobachtete Reflexe	3502	3308	1625
R_{int}	0.0854	0.0571	0.1088
Daten/Rest./Parameter	4840/—/261	4114/—/282	2362/—/199
GOOF	0.898	1.048	1.024
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma I_0$)	0.0408 / 0.0960	0.0328 / 0.0617	0.0464 / 0.1128
R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.0608 / 0.1008	0.0494 / 0.0669	0.0769 / 0.1292
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0593P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0210P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0725P)^2 + 0.2769P$
P	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [$e/\text{Å}^3$]	-0.48, 0.59	-1.04, 0.41	-0.32, 0.32
Gerät	Stoe IPDS	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs-97/ shelxl-97	shelxs-97/ shelxl-97	shelxs-97/ shelxl-97
Absorptionskorrektur	—	multi-scan	—
Anmerkungen	—	—	—

Verbindung	74e	75Cl	75Br
Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₃ P AlCl ₄	P ₃ Se ₄ AlCl ₄	P ₃ Se ₄ AlBr ₄
Molare Masse [g/mol]	441.35	577.55	755.36
Farbe, Habitus	Farbloser Block	farbloses Plättchen	gelbes Plättchen
Größe [mm]	0.36 × 0.22 × 0.17	0.30 × 0.17 × 0.09	0.21 × 0.20 × 0.03
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>Pna</i> 2 ₁ (#33)	<i>Pna</i> 2 ₁ (#33)
<i>a</i> [Å]	19.3254(13)	27.0616(9)	27.5646(16)
<i>b</i> [Å]	10.0383(6)	10.3234(3)	10.4974(6)
<i>c</i> [Å]	19.3563(18)	9.5434(3)	9.6468(5)
α [°]	90	90.0	90.0
β [°]	102.094(7)	90.0	90.0
γ [°]	90	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3671.7(5)	2666.12(14)	2791.4(3)
<i>Z</i>	8	8	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.597	2.878	3.595
μ [mm ⁻¹]	1.200	12.186	22.325
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1776	2096	2672
θ -Bereich [°]	4.0–24.0	3.6–25.0	4.0–24.0
<i>T</i> [K]	200.0	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 32	–31 ≤ <i>h</i> ≤ 31
Indizierungsbereich <i>k</i>	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>l</i>	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–11 ≤ <i>l</i> ≤ 9	–11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	31275	15333	22924
unabhängige Reflexe	5734	4493	4363
beobachtete Reflexe	5216	3823	3707
<i>R</i> _{int}	0.0870	0.0577	0.1125
Daten/Rest./Parameter	4840/—/261	4493/3/223	4363/1/220
GOOF	1.136	1.067	1.058
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ <i>I</i> ₀)	0.1545 / 0.1545	0.0381 / 0.0771	0.0653 / 0.1558
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0744 / 0.1611	0.0524 / 0.0824	0.0791 / 0.1670
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0846P)^2$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0268P)^2 + 5.8651P$	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0893P)^2$
<i>P</i>	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$= (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Restdichten [e/ Å ³]	–0.38, 0.38	–0.71, 0.50	–1.50, 1.19
Gerät	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur K. Karaghiosoff/
Messung/Lösung	O. Schön	P. Mayer/ P. Mayer	O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs–97/ shelxl–97	shelxs–97/ shelxl–97	shelxs–97/ shelxl–97
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkungen	Starke Fehlordnung in Cl	Starke Fehlordnung	Starke Fehlordnung

Verbindung	a	1Na	Trt₂Se₃
Summenformel	C ₁₈ H ₂₉ OH · MeCN	C ₁₈ H ₂₉ ONa · MeCN	C ₃₈ H ₃₀ Se ₃ · THF
Molare Masse [g/mol]	262.23 + 41.03	284.21 + 41.03	723.52 + 72.11
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Stäbchen	gelbes Stäbchen
Größe [mm]	0.34 × 0.22 × 0.12	0.24 × 0.06 × 0.04	0.33 × 0.11 × 0.08
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (#62)	<i>Cmcm</i> (#63)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> [Å]	24.961(5)	14.830(3)	8.6673(17)
<i>b</i> [Å]	7.0435(14)	19.323(4)	12.108(2)
<i>c</i> [Å]	11.170(2)	7.0330(14)	18.042(4)
α [°]	90.0	90.0	106.05(3)
β [°]	90.0	90.0	97.23(3)
γ [°]	90.0	90.0	98.84(3)
<i>V</i> [Å ³]	1963.8(7)	2015.4(7)	1769.5(7)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.027	1.063	1.493
μ [mm ⁻¹]	0.062	0.083	3.150
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	672	700	800
θ -Bereich [°]	1.6–24.0	3.4–24.2	3.3–27.5
<i>T</i> [K]	200	200	200.0
Indizierungsbereich <i>h</i>	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 28	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>k</i>	–8 ≤ <i>k</i> ≤ 8	–21 ≤ <i>k</i> ≤ 22	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>l</i>	–12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–6 ≤ <i>l</i> ≤ 8	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gesammelte Reflexe	9226	8362	31744
unabhängige Reflexe	1682	904	7977
beobachtete Reflexe	1032	583	6392
<i>R</i> _{int}	0.0757	0.0845	0.062
Daten/Rest./Parameter	1682/4/207	904/3/93	7977/—/ 535
GOOF	0.903	1.045	1.034
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ <i>I</i> ₀)	0.0450 / 0.1000	0.0696 / 0.1863	0.0362 / 0.0839
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0812 / 0.1123	0.1168 / 0.2171	0.0520 / 0.0911
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0666P) ²	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.1160P) ² + 3.0631P	$w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 +$ (0.0433P) ² + 0.7677P
<i>P</i>	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3	= (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
Restdichten [e/ Å ³]	–0.23, 0.21	–0.30, 0.27	–0.73, 0.53
Gerät	Stoe IPDS	Nonius-KappaCCD	Nonius-KappaCCD
Messung/Lösung	P. Mayer/O. Schön	P. Mayer/ O. Schön	P. Mayer/O. Schön
Lösung/Verfeinerung	shelxs–97/ shelxl–97	shelxs–97/ shelxl–97	shelxs–97/ shelxl–97
Absorbtiionskorrektur	—	—	numerisch
Anmerkungen	Fehlordnung der <i>p</i> - <i>tert</i> -Butyleinheit	Schwere Fehlordnung der <i>p</i> - <i>tert</i> -Butyleinheit	—

13.5 Literaturverzeichnis

- 1 K. Eckstein, »Phosphor-Selen-Heterocyclen und Selenophosphate«, *Dissertation*, LMU-München, **1997**.
- 2 K. Karaghiosoff, »Vielfalt eines schlichten Themas: (RP)_nSe_m – Ringe«, *Habilitationsschrift*, LMU-München, **1997**.
- 3 C. Strauhals, »Phosphor-Selen-Mono- und Polycyclen mit sperrigen Substituenten«, *Diplomarbeit*, LMU-München **1996**.
- 4 K. Tappe, »Synthesis of new chiral phosphane ligands and their application in asymmetric catalysis«, *Dissertation*, LMU-München, **2005**.
- 5 H. Brunner. *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 441–451.
- 6 A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem, Int. Ed.* **2002**, 41(22), 4176–4211.
- 7 H. Staedeke, J.H. Kleiner, *Angew. Chem.* **1973**, 85(22), 973–978.
- 8 J.B. Lambert, J.H. So, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5960–5962.
- 9 T.J. Clark, J.M. Rodezno, S.B. Clendenning, S. Aouba, P.M. Brodersen, A.J. Lough, H.E. Ruda, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4526–4534.
- 10 R.S. Macomber, G.A. Krudy, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1425–1430.
- 11 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103(15), 4587–9.
- 12 L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1839–1906.
- 13 H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386(3), 349–363.
- 14 R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, K.M. Flynn, M.M. Olmstead P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5699–5703.
- 15 R.I. Yurchenko, T.I. Klepa, *Zh. Obsch. Khim.* **1986**, 56(6), 1044–1046.
- 16 M. Yoshifuji, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* **1996**, 3, 118–125.
- 17 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587–4589.
- 18 M. Gouygou, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Synthesis* **1987**, 5, 508–509.
- 19 P. T. Lansbury, J. D. Sidler, *Chem Commun.* **1965**, 16, 463.
- 20 G. Molle, P. Bauer, J.E. Dubois, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4120–4128.
- 21 G. Molle, P. Bauer, J.E. Dubois, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2975–2981.
- 22 A.G. Yurchenko, T.V. Fedorenko, V.N. Rodionov, , *Zh. Obsch. Khim.* **1985**, 21(8), 1673–1677.
- 23 A.G. Yurchenko, T.V. Fedorenko, *Zh. Orga. Khim.* **1987**, 23(5), 970–976.
- 24 A. Ohashi, S. Matsukawa, T. Imamoto, *Heterocycles* **2000**, 52(2), 905–910.
- 25 H. Stetter, W.D. Last, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3364–3366.
- 26 R.I. Yurchenko, E.E. Lavrova, T.I. Klepa, A.G. Yurchenko, *Zh. Obsch. Khim.* **1987**, 57(3), 704.
- 27 J.R. Goerlich, J.V. Weiss, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 66, 223–2433.
- 28 R.J. Baker, M. Brym, C. Jones, M. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 781–790.
- 29 H. Hock, F. Ernst, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2732–2730.
- 30 H.O. House, N.I. Ghali, J.L. Haack, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1980**, 45(10), 1807–1817.
- 31 R.H. Mitchell, Y-H. Lai, R.V. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, 44(25), 4733–4736.
- 32 S. Duan, J. Turk, J. Spiegle, J. Corbin, J. Masnovi, R.J. Baker, *J. Org. Chem.* **2000**, 65(10), 3005–3009.
- 33 P.V. Vyas, A.K. Bhatt, G. Ramachandraiah, A.V. Bedekar, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4085–4088.
- 34 G. Molle, P. Bauer, J.E. Dubois, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2981–2989.
- 35 W. Adcock, C.I. Clark, N.A. Trout, *J. Org. Chem.* **2001**, 66(10), 3362–3371.
- 36 J.B. Dence, J.D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1967**, 33(3), 1251–1253.
- 37 I. Tabushi, Z. Yoshida, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47(12), 3079–3083.
- 38 D. D. Magnelli, G. Tesi, J.U. Lowe Jr., W.E. McQuiston, *Inorg. Chem.* **1966**, 5(3), 457–461.
- 39 F.W. Bennet, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1565–1571.
- 40 M. Tordeux, C. Francese, C. Wakselman, *J. Chem. Soc.: Perkin Trans.* **1990**, 1951–1957 und 2293–2299.
- 41 D. Naumann, W. Tyrra, B. Kock, W. Rudolph, B. Wilkes, *J. Fluorine Chem.* **1994**, 67, 91–93.
- 42 W. Tyrra, D. Naumann, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 283–286.
- 43 W. Volbach, I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24(49), 5509–5512.

- 44 S. Karthikeyan, R.H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2049–2084.
- 45 G.M. Blackburn, M.J. Guo, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34(1), 149–152.
- 46 W. Becker, »Einige Eigenschaften von N-(Halogenphosphino)-N, N', N'-trimethylethylendiaminen – Intramolekular stabilisierte Phospheniumkation«, *Dissertation*, TU-Braunschweig, **1989**, 135–136.
- 47 V. Plack, J.R. Goerlich, A. Fischer, H. Thönnessen, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1080–1092.
- 48 H.F. Ebel, B.O. Wagner, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 307–319.
- 49 K. Schwetlik (Hers.), *Organicum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 563, 376, 235.
- 50 C. Glidewell, D.C. Liles, D.J. Walton, G.M. Sheldrick, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 500.
- 51 J. Liedtke, S. Loss, C. Widauer, H. Grutzmacher, *Tetrahedron* **2000**, 56, 143.
- 52 G.P. Matveicheva, T.L. Krasnova, G.M. Apal'kova, A.I. Gusev, V.A. Sharapov, E.F. Bugerenko, E.A. Chernyshev, *Zh. Obsch. Khim.* **1985**, 55, 1433.
- 53 S.A. Reiter, S.D. Nogai, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **2005**, 247.
- 54 N.W. Mitzel, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1998**, 3236.
- 55 A. Weitze, I. Lange, O. Hiemisch, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2000**, 626, 793.
- 56 H. Schumann, F.H. Gorlitz, M. Schafers, *Acta. Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 688.
- 57 R.J. Wehmschulte, M.A. Khan, S.I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2756.
- 58 S.S. Al-Juaid, S.M. Dhaher, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, C.A. McGeary, J.D. Smith, *J. Organomet. Chem* **1989**, 366, 39.
- 59 N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Chem. Ber.* **1996**, 479.
- 60 Y. Ehleiter, G. Wolmershauser, H. Sitzmann, R. Boese, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1996**, 622, 923.
- 61 N. Burford, T.S. Cameron, K.D. Conroy, B. Ellis, C.L.B. Macdonald, R. Ovans, A.D. Phillips, P.J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1404.
- 62 A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrodell, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 379.
- 63 M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, 94(7), 520–539.
- 64 M. Yoshifuji, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77(12), 2011–2020.
- 65 R. Steudel »The chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles« (I Haiduc, D.B. Sowerby; Hers.), V. 2, Academic press, London, **1987**.
- 66 G. Jochem, K. Karaghiosoff, S. Plank, S. Dick, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1995**, 128(12), 1207–1219.
- 67 M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 603–606.
- 68 S. Grimm, K. Karaghiosoff, P. Mayer, D. Ross, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **2001**, 168–169, 375–378.
- 69 T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 450.
- 70 P. Jutzi, N. Brusdeilins, H.G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 997.
- 71 H. Voelker, U. Pieper, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Chem Sci.* **1994**, 49, 255.
- 72 M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Heterocycles* **1984**, 22, 681–686
- 73 M. Yoshifuji, D. L. An, K. Toyota, M. Yasunami, *Chem. Lett.* **1993**, 22, 2069–2072.
- 74 J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1983**, 17, 221–235.
- 75 M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 862–863.
- 76 J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1987**, 31, 81–87.
- 77 H. Voelker, U. Pieper, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Chem Sci.* **1994**, 49, 255–257.
- 78 D. L. An, K. Toyota, M. Yasunami, M. Yoshifuji, *Heteroat. Chem.* **1995**, 6(1), 33–40.
- 79 L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, *Z. Naturforsch., B: Chem Sci.* **1988**, 43, 715–721.
- 80 W.W. du Mont, T. Severengiz, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1993**, 619, 1083–1087.
- 81 K. Karaghiosoff, K. Eckstein, R. Motzer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1994**, 93–94(1–4), 185–188.
- 82 P. Jutzi, N. Brusdeilins, H.G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1994**, 127(6), 997–1001.
- 83 W.W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.* **1983**, 95(12), 1025–1026.
- 84 M.J. Pilkington, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, P.T. Wood, J.D. Woollins, *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 351–355.
- 85 K. Marat, *SpinWorks*, V. 2.5.4, **2006**.
- 86 R. Hensel, W.-W. duMont, R. Boese, D. Wewers, L. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1580.
- 87 N. Kuhn, H. Schumann, R. Boese, *Chem. Commun.* **1987**, 1257.

- 88 M.M. Al-Ktaifani, D.P. Chapman, M.D. Francis, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, L. Nyulaszi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3474.
- 89 H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 13.
- 90 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 25.
- 91 R. Appel, D. Gudat, E. Nieke, C. Porz, H. Westermann, *Z. Naturfor., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 865–883.
- 92 C. Frenzel, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1998**, *143*, 1.
- 93 F. Sanz, J.J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1083.
- 94 T.L. Breen, D.W. Stephan, *Organometallics* **1997**, *16*, 365.
- 95 W. Weigand, A.W. Cordes, P.N. Swepston, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1631.
- 96 D. An, F. Ye, *Hunan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **2000**, *27*(6), 27–31.
- 97 J.M. Mercero, X. Lopez, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5574–5579.
- 98 S.O. Lavesson, J. Perregaard, S. Scheibye, H.J. Meyer, I. Thomson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 679.
- 99 H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse, T.H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5018.
- 100 M. Jesberger, T.P. Davis, L. Barner, *Synthesis*, **2003**, *13*, 1929–1958.
- 101 M.P. Cava, M.I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, *41*(22), 5061–5078.
- 102 G. Großmann, G. Ohms, K. Krüger, K. Karaghiosoff, K. Eckstein, J. Hanh, A. Hopp, O.L. Malkina, P. hrobarik, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2001**, *627*, 1269–1278.
- 103 P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **2001**, 300.
- 104 J.T. Shore, W.T. Pennington, M.C. Noble, A.W. Cordes, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1988**, *39*, 153.
- 105 J. Bethke, K. Karaghiosoff, L.A. Wessjohann, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6911–6913.
- 106 J.J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4065.
- 107 Z. Zak, G. Ohms, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 300.
- 108 J. T. Shore, W. T. Pennington, M. C. Noble, A. W. Cordes, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1988**, *39*, 153.
- 109 C. Lensch, W. Clegg, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1984**, 723.
- 110 C. Lensch, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1984**, 2855.
- 111 M. Nieger, E. Niecke, R. Serwas, *Priv. Comm.* **2004**, CCDC 178053.
- 112 R. Kempe, J. Sieler, H. Beckmann, G. Ohms, *Z. Kristallogr.* **1992**, *202*, 159.
- 113 H. Beckmann, G. Grossmann, G. Ohms, J. Sieler, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 73.
- 114 M.St.J. Foreman, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 651.
- 115 P.T. Wood, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, 1190–1191.
- 116 Y. Miyamoto, *Jap. J. Appl. Phys.* **1980**, *19*, 1813–1819.
- 117 A. Neubert, *High Temp. Sci.* **1978**, *10*(4), 261–267.
- 118 J.J. Daly, L. Maier, *Nature* **1965**, *208*(5008), 383–384.
- 119 D.L. An, K. Toyota, M. Yasunami, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1995**, 199–200.
- 120 B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 691–693.
- 121 R. Laatikainen, M. Niemitz, *PERCH94 Ver.15.01.1994*, University of Kuopio, Finland, **1994**.
- 122 T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography Volume A: Space Group Symmetry*, Boston, **1983**, 488.
- 123 A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.
- 124 C. Lenach, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1984**, 2855–2857.
- 125 P. Cherin, P. Unger, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 313–317.
- 126 J.G. Penney, G.M. Sheldrick, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*(12), 2092–2095.
- 127 R. Blachnik, u. Peukert, H.P. Baldus, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1996**, *622*, 958–964.
- 128 J. Lutz, H. Nowottnick, R. Blachnik, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1999**, *625*, 1019–1024.
- 129 G. Jochem, K. Karaghiosoff, S. Plank, S. Dick, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1207–1219.
- 130 R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39*, 778–782.
- 131 B.W. Tattershall, E.L. Sandham, W. Clegg, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1997**, 81.
- 132 M. Schuster, K. Eckstein, K. Karaghiosoff, *GIT Fachz. Lab.* **1996**, *12*, 1249–1252.
- 133 K. Karaghiosoff in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* D.M. Grant, R.K. Harris Eds. Wiley, Chichester, **1996**, Vol. 6, 3612–3619.

- 134 N.I. Zemlyanskii, R.D. Gorak, *Zh. Obsch. Khim.* **1971**, 41(11), 2446-8.
- 135 M.V. Kudchadker, R.A. Zingaro, K.J. Irgolic, *Can. J. Chem.* **1968**, 46(8), 1415-24.
- 136 V. Béreau, J.A. Ibers, *Acta. Crystallogr. Sect. C* **2000**, C56, 584-586.
- 137 O. Foss, V. Janickis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 833-835.
- 138 M. Kullberg, J. Stawinski, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2003**, 22(5-8), 1463-1465.
- 139 M. Kullberg, J. Stawinski, *Synthesis* **2005**, 10, 1668-1674.
- 140 W. McFarlane, D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1973**, 20, 2162-2166.
- 141 C. Krawiecki, J. Michalski, R.A.Y. Jones, R. Alan, *Rocz. Chem.* **1969**, 43(3), 869-878.
- 142 L.R. Frank, K. Evertz, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 179-188.
- 142a H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, A.J. Nash, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1980**, 2, 240-244.
- 142b J.W.F. Högel, *Dissertation*, LMU-München, **1978**.
- 143 P. Bötcher, E. Roensch, J. Getzschmann, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 87.
- 144 J.P. Albrand, J.B. Robert, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 12, 949-952.
- 145 S. Kumaraswamy, K.S. Kumar, S. Raja, K.C.K. Swamy, *Tetrahedron* **2001**, 57, 8181-8184.
- 146a M.P. Koroteev, A.A. Nazarov, S.Yu. Burmistrov, G.Z. Kaziev, E.E. Nifant'ev, »Preparation of triphenyl thio phosphate or selenophosphate by reaction of triphenyl phosphite with sulfur or selenium in presence of diamines in nonpolar or slightly polar solvents.«, Patent, RU2180666, **2000**.
- 146 A. Grand, J. Martin, J.B. Robert, I. Tordjman, *Acta. Crystallogr. Sect. B*, **1975**, 31, 2523.
- 147 E.E. Nifant'ev, M.P. Koroteev, N.M. Pugashova, A.M. Il'inets, N.A. Baturin, L.L. Regel, *Zh Strukt. Khim.* **1989**, 30, 123-125.
- 148 Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie*, 5. Aufl., Springer, Berlin, **2005**, 194.
- 149 W.J. Bailey, R.B. Fox, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1013-1017.
- 150 F.W. Bennet, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3598-3603.
- 150a K. Bravo-Altamirano, J.C. Montchamp, *Org. Lett.* **2006**, 8(18), 4169-4171.
- 151 A.B. Burg, J.E. Griffiths, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4333-4337.
- 152 R.D. Chambers, K.B. Dillon, T.A. Straw, *J. Fluorine Chem.* **1992**, 56, 385-388.
- 153 J.R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, 620(5), 898-907.
- 154 H. Stetter, W.D. Last, *Chem. Ber.* **1969**, 102(10), 3361-3366.
- 155 H. Rao, Y. Jin, H. FU, Y. Jiang, Y. Zhao, *Chem. Euro. J.* **2006**, 12, 3636-3646.
- 156 K.W. Kottsieper, U. Kuhner, O. Stelzer, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1159.
- 157 E. Urnezis, J.D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, 1, 369.
- 158 R.A. Burrow, D.H. Farrar, A.J. Lough, M.R. Siqueira, F. Squizani, *Acta. Crystallogr. Sect. C* **2000**, 56, e357.
- 159 B. Twamley, C.S. Hwang, N.J. Hardman, P.P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 152.
- 160 C. King, D.M. Roundhill, F.R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1290.
- 161 J. Bruckmann, C. Kruger, C.W. Lehmann, W. Leitner, J. Rust, C. Six, *Acta. Crystallogr. Sect. C* **1999**, 55, 695.
- 162 T. Hokelek, S. Bilge, N. Akduran, Z. Kilic, *Cryst. Res. Technol.* **2001**, 36, 509.
- 162a J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9(1), 91-124.
- 163 S. Ogawa, T. Ohmiya, T. Kikuchi, Y. Kawai, S. Niizuma, R. Sato, *Heterocycles* **1996**, 43, 1843.
- 164 M.G. Kanatzidis, S.P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130(1-2), 509-621.
- 165 S. Patai, Z. Rappoport (Hers.), N. Sonodo, A. Ogawa in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley, New York, **1986**, 1, 619.
- 166 P.G. Jones, J. Jeske, *Priv. Comm.* **2004**, CCDC 238760.
- 167 M. Bao, M. Hong, W. Su, R. Cao, *Acta. Crystallogr. Sect. C* **2000**, C56, e219.
- 168 A. Ishii, S. Matsubayashi, T. Takahashi, J. Nakayama, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1084.
- 169 S. Kumar, K. Kandasamy, H.B. Singh, G. Wolmershauser, R.J. Butcher, *Organometallics* **2004**, 23, 4199.
- 170 A.P. Arnold, K.J. Cavell, A.J. Edwards, B.F. Hoskins, E.J. Peacock, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1601.
- 171 B.J. McKinnion, P.de Mayo, N.C. Payne, B. Ruge, *New J. Chem.* **1978**, 2, 91.
- 172 F. Hansen, L. Henriksen, S. Larson, L. Teuber, *Acta. Chem. Scand.* **1989**, 43, 450.
- 173 M.D. Ryan, I.A. Abu-Yousef, A.Z. Rys, C.J. Cheer, D.N. Harpp, *Sulfur Lett.* **2003**, 26, 29.
- 174 B. Ali, I. Dance, M. Scudder, D. Craig, *Cryst. Eng. Comm.* **2001**, 3, 120.

- 175 R.E. Allan, H. Gornitzka, J. Karcher, M.A. Paver, M.-A. Rennie, C.A. Russell, P.R. Raithby, D. Stalke, A. Steiner, D.S. Wright, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1996**, 1727.
- 176 V.P. Kukahr, V.F. Gamaleya, A.E. Sorochinskii, A.M. Aleksandrov, A.F. Pavlenko, *Zh. Obsch. Khim.* **1980**, 50(10), 2378.
- 177 G.G. Furin, S.A. Krupoder, A.I. Rezvukhin, T.M. Kilina, G.G. Yakobson, *J. Fluorine. Chem.* **1983**, 22, 3454–3475.
- 178 A.A. Pinkerton, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1971**, 10(12), 2720–2723.
- 179 R.P. Davies, M.G. Martinelli, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 348–352.
- 180 I.P. Parkin, M.J. Pilkington, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron* **1990**, 9(7), 987–990.
- 181 W. Shi, M.S. Fallah, C.E. Anson, A. Rothenberger, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **2006**, 2979–2983.
- 182 M. Mehring, M. Schurmann, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 837.
- 183 T.J.R. Weakley, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2889.
- 184 I. Pantenburg, C. Thosen, B. Hoge, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, 628, 1785.
- 185 J.R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, 620, 898–907.
- 186 V. Krishnan, R.A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **1969**, 8(11), 2337–2340.
- 187 N.T. Yatsimirskaya, R. Arain, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 1569–1571.
- 188 C.W. Liu, H.C. Chen, J.C. Wang, T.C. Keng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2342.
- 189 C.W. Liu, C.M. Hung, B.K. Santra, H.C. Chen, H.H. Hsueh, J.C. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3216.
- 190 Y. Nito, T. Kaneshima, T. Aoki, *Patent* **1996**, WO 9618658, 164.
- 191 A. Schmidpeter, K.H. Zirzow, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1988**, 36(1–2), 15–21.
- 192 R.P. Davies, M.G. Martinelli, A.E.H. Wheatley, A.J.P. White, D.J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3409–3416.
- 193 W. Shi, A. Rothenberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2935–2937.
- 194 N.K. Bliznyuk et al., Fungicidal organophosphorus compounds **1971** FR2067957.
- 195 P. Killian, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2327–2333.
- 196 J. Hahn, U. Drexler, S. Oimann, G. Grossmann, G. Ohms, K. Krueger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1996**, 166, 133–152.
- 197 J.G. Strong, Unsymmetrical thiophosphonate insecticides and nematocides **1981**, EP0024830
- 198 H.W. Roesky, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Z. für Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1986**, 41B(7), 803–807.
- 199 O.N. Grishina, I.A. Elfimova, N.A. Andreev, *Zh. Obsch. Khim.* **1971**, 41(6) 1213–1217.
- 200a W. Shi, M. Shafaei, L. Zhang, C.E. Anson, E. Matern, A. Rothenberger, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 598–603.
- 200b G.A. Zank, T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1986**, 25(9), 1431–1435.
- 201 M. Schuster, »Chalkogenophosphate $P_mX_n^{z-}$ mit $X = S, Se, Te$ «, Dissertation, LMU-München 1999.
- 202 M. Maze-Baudet, *Acta. Crystallogr. Sect. C.* **1973**, 29, 602.
- 203 A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in M. Regitz, O.J. Scherer (Hrs.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1998**, Thieme, 258–286.
- 204 A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 104(10), 1420–1421.
- 205 G. Jochem, K. Karaghiosoff, S. Plank, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1207–1219.
- 206 J.R. Goerlich, H. Thoennessen, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1996**, 144(1–4), 143–147.
- 207 J.R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, 620, 173–176.
- 208 M. Fild, O. Glemser, I. Hollenberg, *Z. für Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1966**, 21b, 920.
- 209 J. Daly, F. Sanz, *J. Chem. Soc.* **1971**, 8, 1083.
- 210 W. Mahler, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6161–6167.
- 211 J.P. Albrand, J.B. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 644–645.
- 212 J.C. Tebby, *Handbook of Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data*, CRC Press, Boca Ranton, **1991**, 53.
- 213 V. Plack, J.R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1998**, 624, 1940–1942.
- 214 V. Plack, J.R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. für Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, 53b, 1265–1266
- 215 S. Lochschmidt, »Triphospheniumionen«, Dissertation, LMU-München 1985.
- 216 Th. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 264–266.

- 217 S. Brownridge, I. Crossing, J. Passmore, H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 397–481.
- 218 K.O. Christe, W.W. Wilson, J.A. Sheehy, J.A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, 111(13/14), 2112–2118.
- 219 M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2540–2543.
- 220 Holleman, Wiberg, »Lehrbuch der Anorganischen Chemie«, 101. Aufl., deGryter, Berlin, **1995**.
- 221 R.M. Friedman, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134–1139.
- 222 M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 670–675.
- 223 B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 159–168.
- 224 B.H. Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3410–3420.
- 225 J. Beck, S. Schlüter, N. Zotov, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2005**, 631, 2450–2456.
- 226 T.M. Klapötke, C.M. Rienäcker, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, 620, 2104–2107.
- 227 N. Burford, R. E.v.H. Spence, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5006–5008.
- 228 N. Burford, R. E.v.H. Spence, R.D. Rogers, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1990**, 3611–3619.
- 229 I. Crossing, I. Raabe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090.
- 230 M. Gonsior, I. Crossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1703–1714.
- 231 M. Gonsior, I. Crossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1986–1996.
- 232 A. Dimitrov, B. Ziemer, W.D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem.* **2003**, 155, 2588–2590
- 233 G. Heckmann, E. Fluck, *Z. für Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1971**, 26B, 982–986.
- 234 R. Thamm, G. Heckmann, E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1981**, 11, 273–278.
- 235 T. Bjorholm, H.J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 27–32.
- 236 H. Nowottnik, R. Blachnik, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1999**, 625, 1966–1968.
- 237 M.E. Jason, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2641–2646.
- 238 R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, *Z. Allg. Anorg. Chem.* , **1995**, 621, 1637–1643.
- 239 H. Nowottnik, R. Blachnik, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2000**, 626, 611–612.
- 240 J.J. Barieux, M.C. Démarq, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 176–177.
- 241 R.E. Andrew, W. Vennart, G. Bonnard, R.M. Croiset, M.C. Demarcq, E. Mathieu, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 43, 317–320.
- 242 M. Meisel, H. Grunze, *Z. Allg. Anorg. Chem.* , **1970**, 373, 265–278.
- 243 I. de los Rios, F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 164–169.
- 244 E. Keulen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1956**, 12, 323–329.
- 245 G.J. Penney, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.* **1971**, 245–248.
- 246 R. Blachnik, H.P. Baldus, P. Lönnecke, B.W. Tattershall, *Angew. Chem.* **1991**, 103(5), 620–622.
- 247 J.D. Sarfati, G.R. Burns, K.R. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 93–97.
- 248 R. Blachnik, P. Loennecke, J. Nuss, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, 620, 160–166.
- 249a M. Ruck, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, 620, 1832–1836.
- 249b S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2003**, 629, 563–568.
- 249c S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner, *J. Mol. Struct.* **2004**, 706, 89–94.
- 250 S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mevis, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2405–2410.
- 251 S. van Houten, E.H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 156–160.
- 252 H. Duddeck, *Prog. in NMR Spekt.* **1995**, 27, 1–323.
- 253 T.M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Pietrowski, K. Polborn, I. Schwab, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, 628, 1831–1834.
- 254 A. Vos, E. Keulen, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 323–329.
- 255 J.R. Rollo, G.R. Burns, W.T. Robinson, R.J.H. Clark, H.M. Davis, M.B. Hursthouse, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2889–2894.
- 256 H. Jolibois, F. Theobald, J. Vebrel, R. Guyetant, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 812.
- 257 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7519.
- 258 D.F. Shriver, M.A. Drezdson, *The Manipulation of air sensitive compounds*, Wiley, New York, **1986**.
- 259 P. Stoppini, M. Peruzzini, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, 118, 581–582.
- 260 H. Schmidtbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1947–1954.

-
- 261 M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219.
- 262 P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F.F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V.A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438–4456.
- 263 A. Tuulmets, K. Kaubi, K. Heinoja, *Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*(2), 75–78.
- 264 K.V. Baker, J.M. Brown, N. Hughes, A.J. Skarnulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 698–703.
- 265 M. Yoshifuji, S. Sangu, K. Kamijo, K. Toyota, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1049–1055.
- 266 I. Schwab, »Beiträge zur Chemie der Pseudohalogenide des Tellurs«, *Dissertation*, LMU-München, **2005**.
- 267 D.R. Lide, »Handbook of Chemistry and Physics«, 84. Aufl., CRC-Press, Cleveland, **2003**.
- 268 T. Chivers, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2547–2553.
- 269a T. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7041–7052.
- 269b M.J. Pilkington, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron* **1991**, *10*(22), 2641–2645.
- 270 G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, **1997**.
- 271 Cascarano et al, *SIR97*, *Acta. Crystallogr.* **1996**, *A52*, C-97.
- 272 P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1487.
- 273 M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219.
- 274 N.L. Lancaster, T. Welton, G.B. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2267–2270.
- 275 J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- 276 T.M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, M. Scherr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2937–2941.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Oliver Schön
Heindlstraße 5
85276 Pfaffenhofen/Ilm

E-Mail: oliverschoen@gmx.net

Geboren am 16.01.1978 in Berlin
ledig, deutsche Staatsangehörigkeit

Eltern: Dr. Helmut und Bärbel Schön

Schulische Laufbahn

1984-1990	Besuch der 20. Oberschule in Berlin
1990-1997	Besuch des Schyren-Gymnasiums in Pfaffenhofen/Ilm
6/1997	allgemeine Hochschulreife; Note gut

Wehrdienst

9/1997–6/1998 Wehrdienst bei der 2. Staffel FlaRag-Gruppe 23 Geschwader 5

Studium

11/1998	Immatrikulation zum WS 98/99 an der LMU-München Fachrichtung: Chemie(Diplom)
9/2000	Vordiplomsprüfung im Studiengang Chemie erfolgreich abgelegt
9/2002	Diplomprüfung im Studiengang Chemie erfolgreich abgelegt
6/2003	Diplomstudiengang Chemie erfolgreich beendet; Note sehr gut

Promotion

9/2003	Beginn der Promotion
02/2007	Abschluss der Promotion