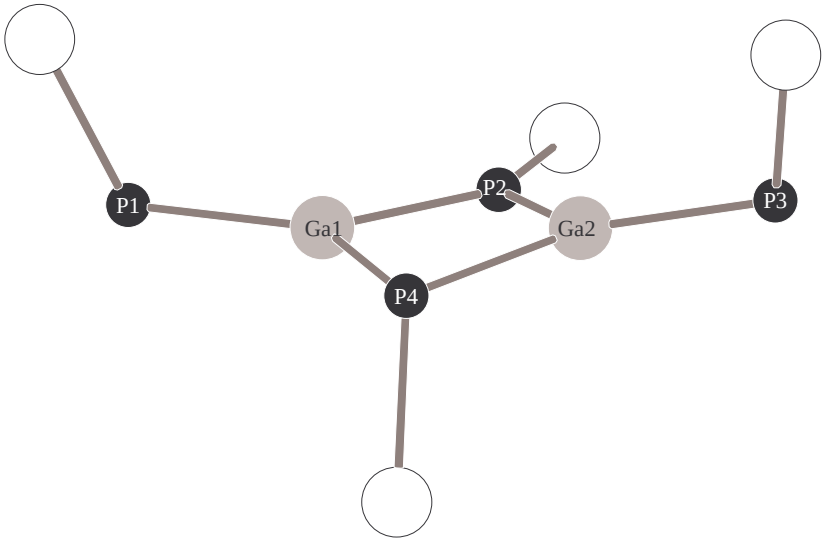
Tri(alkyl)silylsubstituierte Pentelide und Penteldiide der ersten und dritten Hauptgruppe



Sabine Weinrich

aus Wolfratshausen

2003

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

Tri(alkyl)silylsubstituierte Pentelide und Penteldiide der ersten und dritten Hauptgruppe

Sabine Weinrich

aus Wolfratshausen

2003

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbsständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 5.06.2003

Sabine Weinrich

Dissertation eingereicht am 5.06.2003

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen
Zweitgutachter: Prof. Dr. Th. Klapötke

Mündliche Prüfung am 11.07.2003

Für Frank

Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 2000 bis Mai 2003 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen angefertigt. Ihm gilt mein größter Dank für die mir gewährte Forschungsfreiheit, sein reges Interesse am Gelingen dieser Arbeit, seine stete Hilfsbereitschaft, seinen grenzenlosen Optimismus sowie die Schaffung eines fast schon familiären Arbeitsklimas. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei der Familie Westerhausen für die vielen Thanksgivingabende bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank:

Meinen jetzigen Arbeitskollegen dafür, dass sie das geschaffene Arbeitsklima aufrecht erhalten. Nur manchmal wüßte ich gerne was in ihren Köpfen vor sich geht. Ich kann darüber nur Vermutungen anstellen.....

Meinen „ehemaligen“ Arbeitskollegen an die ich mich immer wieder gerne zurückerinnere: Dr. Christin Birg, die mich angelernt hat und mir unter anderem gezeigt hat, dass auch Smart-Zigaretten und Faber-Sekt schmecken können wenn man nur verzweifelt genug ist, Dr. Christian Gückel, der bewiesen hat dass ein Dr-Titel nichts, aber auch gar nichts an der Persönlichkeit verändert, Dr. Tobias Bollwein, der jetzt endlich die weibliche Seite an sich entdeckt und sich mit „Frauenproblemen“ auseinandersetzt - endlich!!! Dr. Matthias Krofta, der einzige den ich kenne, der wirklich „on“ ist, Dipl.-Chem. (immer noch) Roland König, der immer noch die Zeit hat sinnlose mails zu verschicken, Dr. Nikolaos Makropoulos, bei dem ich mir nicht ganz sicher bin, ob er wirklich einen Job hat oder sich hinter „home-office-day“ nicht ganz was anderes verbirgt und Dr. Stefan Schneiderbauer der inzwischen überzeugt BMW fährt und von dem ich ungewöhnliche bayerische Ausdrücke kennenlernen durfte. Ihm gilt auch mein Dank für eine unvergleichliche Zusammenarbeit. Vor allem danke ich ihnen allen, dass der Kontakt untereinander nie abgebrochen ist.

Weiterhin dem Arbeitskreis Lorenz für viele gemeinsame Kaffepausen und Essen und auch vielen Dank an Atilla, der auf (fast) alle Computerfragen eine unverständliche Antwort hat und sofort mit viel Geduld Hilfe leistet.

Meinen Forschungspraktikanten B. Schmid, H. Müller und R. Lewis und meinem IAESTE-Praktikanten T. Kamenski, für ihren Einsatz und die Versorgung mit Kuchen und ähnlichem.

Den Herren P. Mayer, Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff und Dr. B. Krumm für die Messung zahlreicher Hochtemp.-, Tieftemp.-, und Raumtemp.-NMR-Spektren.

Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff für die Simulation der NMR-Spektren.

Priv.-Doz. Dr. Axel Schulz für die ab initio Kalkulationen.

Den Mitarbeitern der Analytikabteilungen, Frau Käser, Herrn Schulz, Frau Kiesewetter, Frau Ewald und Herrn Dr. Fischer.

Dr. Max Suter, Dr. G. Kramer, Dr. M. Vogt, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski, Dr. S. Schneiderbauer und M. Oßberger für die durchgeführten Einkristallstukturanalysen und die nicht immer leichte Auswertung der Datensätze.

Diana Angebrandt, Max Suter, Martin Oßberger, Alexander Kneifel, Florian Kopp und Atilla Nal mit denen mich mehr verbindet als ein langes Studium.

Und ganz besonders meiner Familie, Matthias und meinen Freunden, die es nicht immer einfach mit mir hatten und viel Verständnis aufgebracht haben.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 1

II. Gang der Untersuchung 7

II. 1. Tri(alkyl)silylphosphanide der Alkalimetalle 7

II. 1. 1. Einleitung 7

II. 1. 2. Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide 9

Spektroskopische Charakterisierung 10

II. 1. 3. Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide 12

Spektroskopische Charakterisierung 14

Molekülstruktur von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)lithium-tri(tert-butyl)silyl -phosphanid] **5** 16

Molekülstruktur von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)natrium-tri(tert-butyl)silyl-phosphanid] **6** 19

Molekülstruktur von ([18]-Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** 20

Molekülstruktur von Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N,N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **8** 21

Molekülstruktur von Hexacäsium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]tetrakis-[tri(tert-butyl)-silylphosphanid] **9** 23

Molekülstruktur von (η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silyl-phosphanid **10** · $H_2PSi^tBu_3$ 25

II. 2. Heterotrimetallische Triisopropylsilylphosphandiide mit zentralem Erdalkalimetallatom 27

II. 2. 1. Einleitung 27

Synthese von Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **12** und Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **13** 29

Spektroskopische Charakterisierung 30

Molekülstruktur von Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropyl-silylphosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **12** 32

Molekülstruktur von Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **13** 36

II. 3. 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) 14 **39**

II. 3. 1. Einleitung **39**

Synthese von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14** 41

Spektroskopische Charakterisierung 42

Molekülstruktur von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) 14 43

II. 4. Tri(alkyl)silylphosphanide und -diide der Gruppe 13 **45**

II. 4. Einleitung **45**

II. 4. 1. Monomere Tri(alkyl)silylphosphanide der Gruppe 13 **47**

Synthese von Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15** 47

Spektroskopische Charakterisierung 48

Molekülstruktur von Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15** 49

II. 4. 2. Dimere Tri(alkyl)silylphosphanide der Gruppe 13 **52**

Synthese von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**, Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silyl-phosphinogallan] **17**, Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18** und Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **19** 52

Spektroskopische Charakterisierung 54

Molekülstruktur von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** 60

Molekülstruktur von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** 62

Molekülstruktur von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18** 64

Molekülstruktur von Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **19** 65

Synthese von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20** 67

Spektroskopische Charakterisierung 68

Molekülstruktur von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20** 71

Ergebnisse der ab initio-Kalkulation 73

II. 4. 3. Tri(alkyl)silylphosphandiide des Aluminiums **77**
Synthese von (η^6-Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)bis[tri(tert-butyl)silyl phosphandiid] **21** und Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris[triisopropylsilyl-phosphandiid] **22** 79
Spektroskopische Charakterisierung 80
Molekülstruktur von (η^6-Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)-bis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] **21** 82
Molekülstruktur Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris-[triisopropylsilylphosphandiid] **22** 85
II. 4. 4. Tri(alkyl)silylphosphandiide des Galliums **87**
Synthese von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] **24** und Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylethylgallan] **25** 88
Spektroskopische Charakterisierung 89
Molekülstruktur von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] **24** 92
Molekülstruktur von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylethylgallan] **25** 94
II. 4. 5. Tri(alkyl)silylphosphandiide des Indiums **97**
Synthese von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26** 98
Spektroskopische Charakterisierung 98
Molekülstruktur von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl) silylphosphandiylindan] **26** 100
II. 5. Heterobimetallische Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amino -triethygallane] **104**
Einleitung **104**
Synthese von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28** 108
Spektroskopische Charakterisierung 109
Molekülstruktur von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** 110
Molekülstruktur von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28** 112
III. Experimenteller Teil **115**
III. 1. Allgemeine Arbeitsbedingungen **115**
III. 2. Versuche zu Kapitel II. 1. **117**
Natrium-triisopropylsilylphosphanid **1** 117
Kalium-triisopropylsilylphosphanid **2** 118

Rubidium-triisopropylsilylphosphanid **3** 119
Cäsium-triisopropylsilylphosphanid **4** 120
Bis[(1,2-dimethoxyethan-O,O`)lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid] **5** 121
Bis[(1,2-dimethoxyethan-O,O`)natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid] **6** 121
([18]Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** 122
Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N*,*N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silyl -phosphanid **8** 123
Hexacäsium-bis[bis(trimethysilyl)amid]-tetrakis[tri(tert-butyl)silyl -phosphanid] **9** 124
(η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **10** · $H_2PSi^tBu_3$ 125
III. 3. Versuche zu Kapitel II. 2. 126
Umsetzung von Kalium-triisopropylsilylphosphanid 2 mit ^{t}BuLi zu $KLiPSi^iPr_3$ **11** 126
Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid) -bis(trimethylsiloxid) **12** 126
Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid) -bis(trimethylsiloxid) **13** 127
III. 4. Versuche zu Kapitel II. 3. 129
2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14** 129
III. 5. Versuche zu Kapitel II. 4. 130
Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15** 130
Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** 131
Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** 132
Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18** 134
Bis[methyl-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **19** 135
Bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl-µ-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl -gallan] **20** 136
(η^6-Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)bis[tri(tert-butyl)silylphosphan diid] **21** 137
Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris[triisopropylsilyl -phosphandiid] **22** 138
Bis[hydrido-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **23** 139
Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] **24** 140

Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylethylgallan] **25** 140

Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26** 141

III. 6. Versuche zu Kapitel II. 5. **142**

Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** 142

Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28** 143

III. 7. Kristallographischer Anhang **145**

IV. Zusammenfassung **167**

V. Literaturverzeichnis **177**

V.1. Literatur zu Kapitel I. 177

V.2. Literatur zu Kapitel II. 1. 178

V.3. Literatur zu Kapitel II. 2. 180

V.4. Literatur zu Kapitel II. 3. 181

V.5. Literatur zu Kapitel II. 4. 183

V.6. Literatur zu Kapitel II. 5. 188

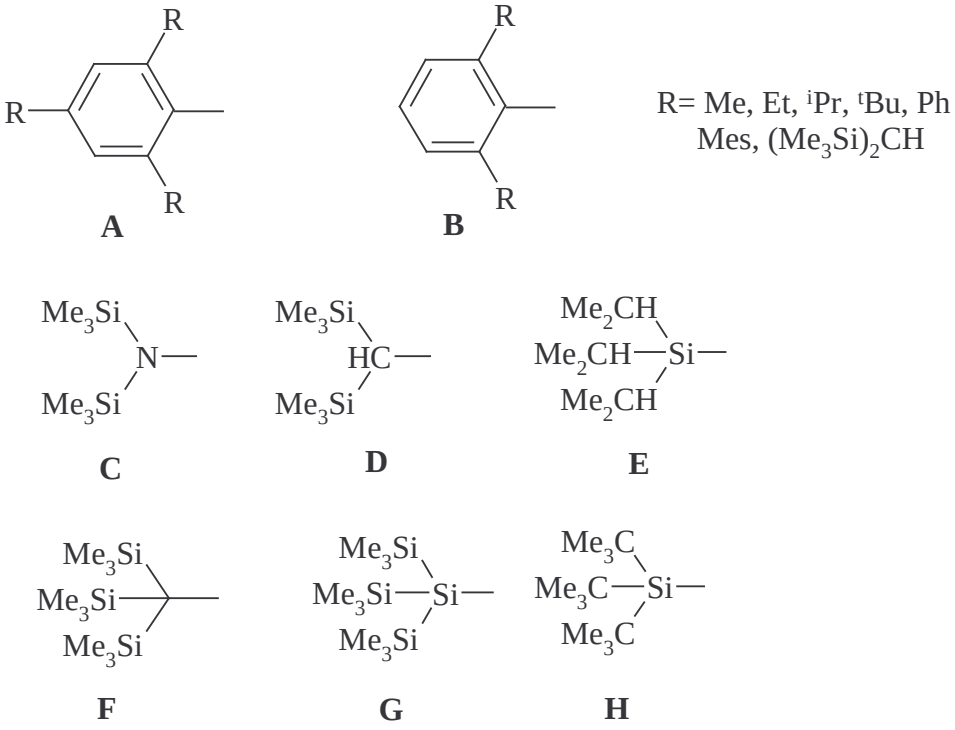
V.7. Literatur zu Kapitel III. 190

Liste der verwendeten Abkürzungen

δ	Chemische Verschiebung	Me	Methyl
μ	Absorptionskoeffizient	mg	Milligramm
ρ	Dichte	ml	Milliliter
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]	mmol	Millimol
°C	Grad Celsius	Mes	Mesityl
Ber.	berechnet	nm	Nanometer
br.	breit	NMR	Kernresonanzspektroskopie
C_6D_6	Hexadeuterobenzol	M	Metall
Cp	Cyclopentadienyl	Ph	Phenyl
d	Dublett, Tag	pm	Picometer
DME	Dimethoxyethan	ppm	Parts per million
Et	Ethyl	q	Quartett
Et_2O	Diethylether	RT	Raumtemperatur
Gef.	gefunden	s	Singulett (NMR); stark (IR)
h	Stunde	Tab.	Tabelle
Hz	Hertz	t	Triplett
^{i}Pr	Isopropyl	t	tert-Butyl
IR	Infrarotspektroskopie	THF	Tetrahydrofuran
J	Kopplungskonstante	TMEDA	N, N, N´, N´-Tetramethylethylendiamin
K	Kelvin	TMS	Tetramethylsilan
L	Lösemittel	Tol	Toluol
m	Multiplett (NMR); mittel (IR)	vw	Sehr schwach
min	Minute	w	Schwach
M	Metall	Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

I. Einleitung

Sterisch anspruchsvolle Substituenten erlangen in der metallorganischen Chemie zusehends an Bedeutung, da sie ungewöhnliche Geometrien[1] und kleine Koordinationszahlen[2] an schweren Haupt- und Nebengruppenelementen stabilisieren. Beispiele für organische, sterisch anspruchsvolle Substituenten sind die unten aufgeführten Phenylgruppen, die raumerfüllende Gruppen in 2-, 4-, 6-Position **A** oder nur in 2-, 4-Position **B** tragen.



Schema I. 1.

Silylsubstituierte Reste wie Bis(trimethylsilyl)amino **C**, Bis(trimethylsilyl)methyl **D** und Triisopropylsilyl **E** finden ebenfalls Anwendung bei der Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen. Zu den sterisch anspruchsvollsten Gruppen zählen unter anderem der Tris(trimethylsilyl)methyl- **F**, Tris(trimethylsilyl)silyl- **G** und der Tri(tert-butyl)silylsubstituent **H**.

Im Allgemeinen hat die Einführung von Silylsubstituenten zwei Vorteile: einerseits wird die Löslichkeit der Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln erhöht, andererseits erhält man eine weitere NMR-Sonde.[3] Je nach sterischem Anspruch des Alkylrestes am Silicium ergeben sich Unterschiede bezüglich der Struktur, der Löslichkeit, des Kristallisationsverhaltens und der Reaktivität der Verbindungen.

Dem Tri(tert-butyl)silylrest **H** fallen einige zusätzliche Vorteile zu.[4] Er verhält sich in Verbindungen chemisch relativ inert, da er im Vergleich zu anderen sperrigen Gruppen ausschließlich gesättigte Organylsubstituenten besitzt. Substituenten mit Trimethylsilyl-Resten sind hingegen wesentlich reaktiver, aufgrund der zu intramolekularen Wanderung neigenden Trimethylsilyl-Substituenten. Des weiteren kommen dem Tri(tert-butyl)silylrest noch weitere positive Eigenschaften zu. Er stabilisiert als starker Elektronendonator Bindungen zwischen elekropositiven Elementen und ist präparativ in großen Mengen zugänglich.[4]

Von den ersten Synthesen sperriger Silane berichtet *Whitmore*,[5, 6] der seine Darstellungen von Tert-butyltrichlorsilan und Di(tert-butyl)silan 1947/48 veröffentlichte. Die ersten Berichte über tri(tert-butyl)silylsubstituierte Verbindungen stammen aus dem Jahr 1975. *Weidenbruch und Mitarbeiter*[7] erzielten die ersten positiven Ergebnisse bei der Synthese von tri(tert-butyl)silylsubstituierten Verbindungen, wobei die tragende Rolle der Fluoridierung des Di(tert-butyl)silyldichlorsilans im Reaktionsverlauf zukommt. *Wiberg*[8] fand einen einfachen Zugang zu Tri(tert-butyl)silan gemäß Gleichung I. 1., wodurch der Tri(tert-butyl)rest in relativ guter Ausbeute erhalten werden kann.

$$SiHCl_3 \xrightarrow[-\,2\,LiCl]{+\,2\,{}^tBuLi} {}^tBu_2SiHCl \xrightarrow[-\,KCl]{+\,KF/KHF} {}^tBu_2SiHF \xrightarrow[-\,LiF]{+\,{}^tBuLi} {}^tBu_3SiH$$

Gleichung I. 1.

Ausgehend von dieser Verbindung konnten von fast allen Hauptgruppenelementen Tri(tert-butyl)silyl-Verbindungen isoliert werden,[9] wobei im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend Tri(tert-butyl)silyl substituierte Phosphorverbindungen behandelt werden.

Tri(alkyl)silylphosphane können grundsätzlich über mehrere Wege synthetisiert werden. Bis(trimethylsilyl)phosphan wird durch Hydrolyse des entsprechenden Tris(trimethylsilyl)-phosphans nach Gleichung I. 2. gewonnen.[10]

$$2\,P(SiMe_3)_3 + H_2O \longrightarrow 2\,HP(SiMe_3)_2 + O(SiMe_3)_2$$

Gleichung I. 2.

Durch Umsetzung von (Dimethoxyethan-*O,O`*)lithiumphosphanid mit Trialkylsilylchloriden erhält man ebenfalls tri(alkyl)silylsubstituierte Phosphane, welche destillativ voneinander getrennt werden können (Gleichung I. 3.).[11, 12]

$$R_3SiCl + (DME)LiPH_2 \longrightarrow PH_3 + R_3SiPH_2 + (R_3Si)_2PH$$

SiR_3= Si^iPr_3, $SiMe_2{}^tBu$

Gleichung I. 3.

Im Gegensatz dazu setzt man bei der Synthese von Tri(tert-butyl)silylphosphan gemäß Gleichung I. 4. den Tri(tert-butyl)silyltrifluorsulfonsäureester ein, da sich dieser als ein wirksameres Silylierungsmittel als das analoge Chlorid oder Bromid erwiesen hat.[8]

$$^tBu_3SiH \xrightarrow[-\,H_2]{+\,CF_3SO_3H} {}^tBu_3SiOSO_2CF_3 \xrightarrow[+\,LiOSO_2CF_3]{+\,(DME)LiPH_2} {}^tBu_3SiPH_2$$

Gleichung I. 4.

Wiberg und Mitarbeiter entwickelten im Zuge ihrer Untersuchungen über die Chemie der tri(tert-butyl)silylsubstituierten Verbindungen eine Synthesemöglichkeit für Alkalimetallsilanide, welche sich in der Regel gut für die Darstellung weiterer Tri(tert-butyl)silylverbindungen eignen.[4]

So führt zum Beispiel die Umsetzung von Tri(tert-butyl)silylnatrium mit Tri(tert-butyl)silylphosphan über das Natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid zum Dinatrium-tri(tert-butyl)silylphosphandiid (Gleichung I. 5.).[13]

$$^tBu_3SiPH_2 \xrightarrow[-\,{}^tBu_3SiH]{THF\ +\,{}^tBu_3SiNa} {}^tBu_3SiPHNa(THF)_2 \xrightarrow[-\,{}^tBu_3SiH]{C_6D_6\ +\,{}^tBu_3SiNa} {}^tBu_3SiPNa_2(THF)_n$$

Gleichung I. 5.

Auch die Reaktion der Tri(tert-butyl)silylalkalimetalle mit Phosphortrihalogeniden führt zu den Dialkalimetallphosphandiiden. So erhielten *Wiberg und Mitarbeiter* durch Umsetzung von PCl_3 mit einem Überschuß an Tri(tert-butyl)silylkalium das luft- und

hydrolyseempfindliche Dikalium-tri(tert-butyl)silylphosphandiid, wobei die strukturelle Charakterisierung bisher noch nicht gelungen ist.

Die Alkalimetallphosphanide haben in letzter Zeit zunehmend an Interesse gewonnen, da sie bei Metathesereaktionen auch als Phosphanidüberträger fungieren können.[14] Während einfach metallierte Alkalimetallverbindungen sekundärer Phosphane umfassend synthetisiert und charakterisiert worden sind, wurde über die monometallierten, höheren Alkalimetallphosphanide primärer Phosphane nur wenig berichtet. Von den vollständig metallierten primären Phosphanen hingegen ist kaum etwas bekannt. Grundsätzlich sind folgende metallierte Typen der Alkalimetallphosphanide und -diide denkbar.

M[PHR]	$M[PR_2]$	$M_2[PR]$	MM´[PR]
I	**II**	**III**	**IV**

(M, M´= Alkalimetall; R= H, Organyl, Silyl)

Im Rahmen dieser Dissertation wurden sterisch überladene Tri(alkyl)silylalkalimetall-phosphanide vom Typ **I** synthetisiert und der sterische Einfluß des Triisopropylsilyl- **E** und des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten **H** auf die Strukturen der gebildeten Alkalimetallphosphanide untersucht.

Während man Tri(tert-butyl)silylphosphan[8] und -arsan[23] mit Hilfe der Metathesereaktion von $(DME)LiEH_2$ (E = P, As) mit Tri(tert-butyl)silyltriflat darstellen kann, sind das Alkalimetallstibanid und –bismutanid bisher unbekannt. Deswegen wurden bereits Reaktionen von $NaSi^tBu_3$ mit Bismuttribromid untersucht,[24] während im Zuge dieser Arbeit die Ergebnisse der Reaktion mit Antimontrichlorid untersucht werden sollen.

Alkalimetallphosphanide stellen als Precusor für die Übertragung von Phosphanidgruppen wichtige Syntheseedukte dar. Gerade bei sterisch anspruchsvollen Gruppen am Phosphoratom hat sich die Metathesereaktion bestens bewährt. Diese Methode eignet sich beispielsweise auch zur Synthese von Verbindungen der Gruppe 13/15, die raumerfüllende Reste am Phosphoratom tragen. Unser Augenmerk richtete sich auf die Synthese von Phosphorverbindungen der Triele und den sterischen Einfluß des Triisopropylsilyl- **E** und des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten **H**. Dabei galt unsere spezielle Aufmerksamkeit den NMR-

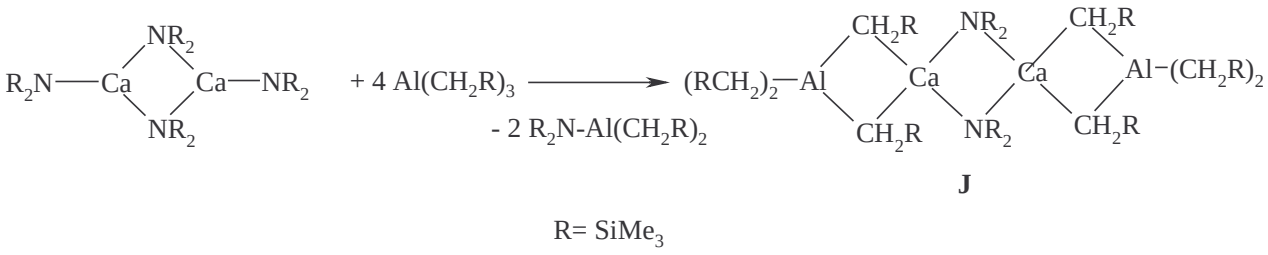
spektroskopischen Eigenschaften, der Aufklärung der Molekülstrukturen sowie der Synthese von Verbindungen dieses Typs mit neuartigen Bindungsverhältnissen.

Während die Alkalimetall-Phosphorverbindungen von Typ **I** und **II** schon bekannt sind, existieren nur wenige Vertreter der doppelt metallierten Verbindungen des Typs **III** und **IV**. Erst 1996 gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Dilithium-silylphosphandiids als Fluorsilan-Addukt $RPLi_2$ x 2 RF (R= $Si^iPr_2(2,4,6,\text{-}^iPr_3C_6H_2)$).[15] *Wiberg und Mitarbeiter*[13] erhielten bei der Umsetzung von Supersilylnatrium mit Tri(tert-butyl)silylphosphan das Dinatrium-tri(tert-butyl)silylphosphandiid (Gleichung I. 5.), welches eines der wenigen Beispiele eines Alkalimetall-Phosphandiids der schwereren Alkalimetalle darstellt. Hingegen ist über heterobimetallische Alkalimetall-Phosphandiide des Typs **IV** nichts bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein gemischtmetallisches Phosphandiid synthetisiert werden und dessen Reaktivität gegenüber Erdalkalimetall-Iodiden geprüft werden.

Heterometallische Alkalimetallphosphandiide von schwereren Hauptgruppenelementen sind bereits bekannt. *Petrie und Power* konnten durch Umsetzug von $^tBu_2GaCl$ und $^tBuPLi_2$ einen heterometallischen Komplex mit einem Ga_2P_2Li als zentralem Strukturelement isolieren. Durch Umsetzung von LiPHCy mit $[AlMe\{N(Mes)\}]_4$ erhält man eine heterometallische Lithium-Aluminium-Käfigverbindung. Auch von den Übergangsmetallen sind gemischt metallische Alkalimetall-Phosphor-Verbindungen bereits bekannt. Unter den Amidverbindungen sind Verbindungen zwischen den Alkalimetallen und Magnesium publiziert worden, welche Makrocyclen ausbilden, die als Superbasen fungieren.[19, 20, 21]

Heterobimetallische Pentel-Verbindungen zwischen schwereren Elementen der Hauptgruppen konnten bisher für Zinn und den höheren Erdalkalimetallen als Phosphanide und -diide synthetisiert werden,[16, 17, 18] während von den analogen Arsenverbindungen und den höheren Pentelen keine Berichte vorliegen.

Unter den heterobimetallischen Amidverbindungen der schweren Elemente der Hauptgruppen sind Verbindungen zwischen Erdalkalimetallen und Trielen fast gänzlich unbekannt. *Her und Mitarbeiter*[22] konnten bei der Reaktion von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Trimethylalan eine heteroleptische, heterobimetallische Verbindung isolieren, bei der eine Magnesium-Kohlenstoff-Bindung nachgewiesen werden konnte.



Gleichung I. 6.

Aufbauend darauf wurde im Arbeitskreis *Westerhausen* bei der Umsetzung von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und Tris(trimethylsilylmethyl)alan eine polynukleare, heterobimetallische Aluminium-Calcium-Verbindung **J** mit Calcium-Kohlenstoff-Bindungen, gemäß Gleichung I. 6. synthetisiert.[12]

In Anlehnung an diese Reaktion sollte eine heterometallische Gallium-Erdalkalimetall-Verbindung synthetisiert werden und deren strukturelle Eigenschaften bezüglich einer Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Bindung untersucht werden.

Nachfolgend stellen wir in Kapitel 1 die Synthese und Charakterisierung von Tri(alkyl)silylphosphaniden der schwereren Alkalimetalle vor. Darüber hinaus werden wir von neuartigen heterotrimetallischen Triisopropylsilylphosphandiiden berichten (Kapitel 2). Ferner befinden sich in Kapitel 3 die Ergebnisse der Reaktion von $NaSi^tBu_3$ mit Antimontrichlorid. Außerdem werden in Kapitel 4 Tri(alkyl)silylphosphanide und -diide der Gruppe 13 vorstellen. Schließlich wird in Kapitel 5 der allgemeine Zugang zu Verbindungen mit Erdalkali-Kohlenstoff-σ-Bindung beschrieben. Diese Untersuchungen sind auszugsweise in sieben Publikationen niedergelegt.[25-31]

II. Gang der Untersuchung

II. 1. Tri(alkyl)silylphosphanide der Alkalimetalle

II. 1. 1. Einleitung

Monolithiumphosphanide des Typs $LiPR_2$ (R= H, Organyl, Silyl) sind schon seit längerer Zeit bekannt und stellen wichtige Synthone bei der Übertragung von Phosphanidgruppen dar.[1] Sie besitzen eine ähnliche Strukturvielfalt wie ihre homologen Amide.[2] So bilden sie, je nach Raumanspruch der Phosphorsubstituenten sowie Absättigung der Metallzentren durch Donoren, Gerüste aus verknüpften polymeren Metall-Phosphor-Einheiten aus. Es treten, neben monomeren Formen **A**[3] auch Ketten **B**[4, 5], helicale Stränge **C**[6] sowie Li_nP_n-Cyclen mit n= 2 **D**[7, 8] und 4 **G**[8] auf. Die Ketten können sich zu leiterartigen Polymeren mit zentralem M_2P_2-Vierring zusammenlagern und bilden je nach Lösungsmittelgehalt Tetramere **E** oder Hexamere **F** aus.[9]

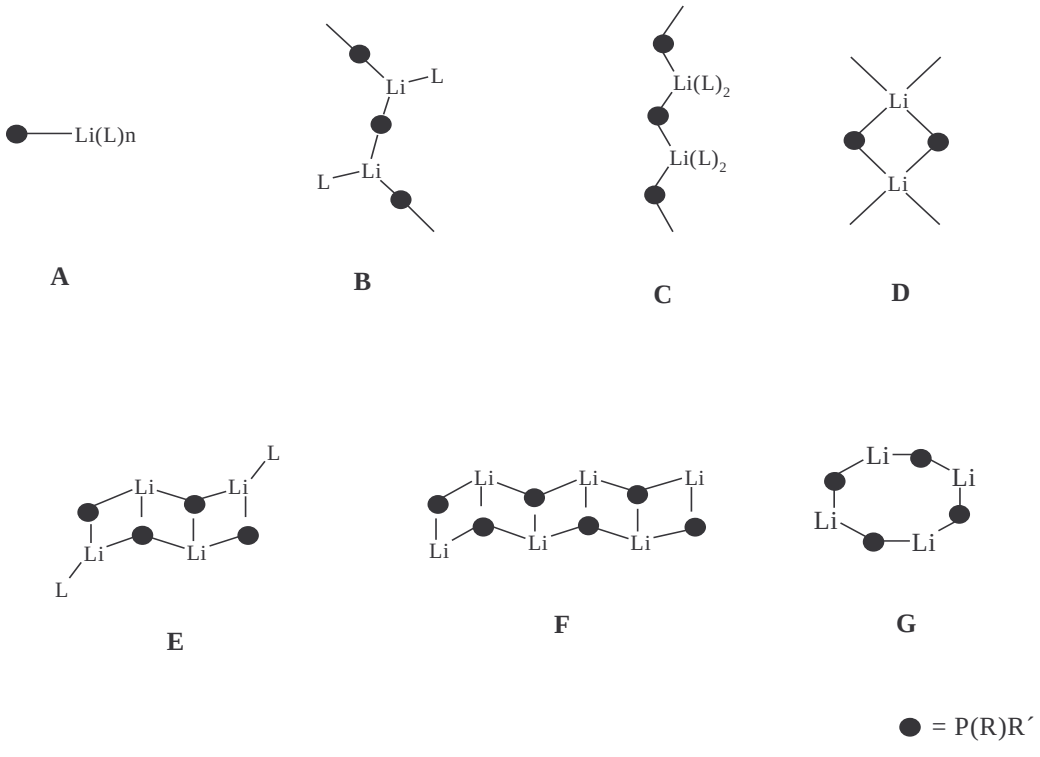


Abbildung II. 1. 1.

(Dimethoxyethan-*O,O´*)lithium-dihydrogenphosphanid bildet je nach Anzahl der koordinierten 1,2-Dimethoxyethan-Liganden monomeres $(DME)_2LiPH_2$ **A**[3d] oder polymeres $[(DME)LiPH_2]_x$ **C**[4, 5] aus. Durch Substitution mit Trimethylsilyl-Gruppen am Phosphoratom konnten je nach Donorsolvenz monomeres $(PMDTA)LiP(SiMe_3)_2$ **A**,[3c] dimeres $(THF)_2LiP(SiMe_3)_2$ **D**[8, 10] oder tetrameres $(THF)_{0.5}LiP(SiMe_3)_2$ **E**[9a] isoliert werden. Schließlich kann bei donorfreien Solvenzien sogar die Ausbildung einer hexameren Struktur **F**[9b] beobachtet werden. Die Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch ein Wasserstoffatom führt zu $LiP(H)SiMe_3$, das zur Dismutierung neigt, so daß in Lösung $LiPH_2$, $LiP(H)SiMe_3$ und $LiP(SiMe_3)_2$ vorliegen. Erhöht man den sterischen Anspruch der Phosphorsubstituenten durch beispielsweise Bis(trimethylsilyl)methyl- oder Triphenylsilylgruppen, so kann sowohl die Dismutierung als auch die Polymerisierung verhindert werden und es bilden sich wiederum Monomere **A** aus.[8, 10b]

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Lithiumphosphaniden ist von den höheren Homologen der Alkalimetalle bisher nur wenig bekannt. Nach bisher veröffentlichten Ergebnissen gehorchen die Verbindungen überwiegend jedoch obigen Strukturprinzipien und weisen zum Teil lediglich höhere Oligomerisierungsgrade auf.[11, 12]

Erst in den letzten Jahren gelang *Wiberg* und Mitarbeitern[13] die Synthese von Lithium- und Natriumphosphaniden, die mit der äußerst sperrigen Tri(tert-butyl)silyl-Gruppe substituiert sind. Das donorfreie Lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid liegt im Kristall tetramer (auskristallisiert aus Benzol) oder hexamer (auskristallisiert aus Toluol) vor. Das THF-Addukt des Natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanids hingegen bildet eine dimere Struktur aus.

Die Substitution des Phosphoratoms mit sterisch anspruchsvollen Resten hat mehrere Vorteile. Zum einen neigen Silylphosphanide mit kleinen Resten, wie eingangs erwähnt, in Lösung zur Dismutierung,[14] welche durch den Einsatz anspruchsvollerer Substituenten verhindert werden kann. Dadurch können einfach metallierte, primäre Silylphosphane quantitativ isoliert werden. Zum anderen können kleinere Einheiten ausgebildet werden. So belegen Untersuchungen über die schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium mit dem sehr sperrigen 2,6-Dimesitylphenylphosphan Strukturen, die sich von denjenigen der früher beschriebenen Alkalimetallderivate primärer Phosphane unterscheiden.[15]

Die Rubidiumverbindung nimmt eine untypische Cubanstruktur ein. Die Cäsiumverbindung bildet einen zweidimensionalen Verband, der durch die Formel $Cs^{+}[Cs_2[PHR]_3]^{-}$ mit einer trigonalen Cs_2P_3-Bipyramide als zentralem Strukturelement beschrieben wird.

Allgemein sind Alkalimetall-phosphanide präparativ einfach darzustellen. Lithium-phosphanide können durch Metallierung des entsprechenden Phosphans mit ^{n}BuLi dargestellt werden. So erhielten *Fritz und Hölderlich* durch Umsetzung von ^{n}BuLi mit Bis(trimethylsilyl)phosphan in THF eine Verbindung des Typs $[Li(\mu\text{-}PR_2)(THF)_2]_2$.[10] Zu einem analogen Ergebnis kamen *Becker* und Mitarbeiter durch Reaktion von Lithiumethanolat und Tris(trimethylsilyl)phosphan.[16] *Uhlig et al.* synthetisierten durch Metallierung von $HP(SiMe_3)_2$ mit Metallen oder Metallhydriden die Alkalimetall-phosphanide der höheren Homologen Natrium bis Cäsium.[7c, 7d] Eine weitere Synthesemöglichkeit für Phosphanide der schwereren Alkalimetalle bietet der Einsatz der entsprechenden Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amide. 1997 veröffentlichten *Driess und Mitarbeiter* die Metallierung von Trialkylsilyl(fluordialkylsilyl)phosphanen mit Hilfe von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, welches sich als ausgezeichnetes Metallierungsmittel herausstellte.[17] Die Bis(trimethylsilyl)amide der Erdalkalimetalle werden vor allem in der Arbeitsgruppe *Westerhausen* erfolgreich als Metallierungsreagenzien für Tri(alkylsilyl)phosphanide und -arsanide eingesetzt. Diese Synthesemethode sollte nun auf die Darstellung der Alkalimetallderivate von Triisopropylsilylphosphan und Tri(tert-butyl)silylphosphan angewendet werden.

II. 1. 2. Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide

Die Darstellung des Triisopropylsilylphosphans erfolgt über die Umsetzung von (Dimethoxyethan-*O,O`*)lithiumphosphanid mit Triisopropylsilylchlorid. Das dafür benötigte $(DME)LiPH_2$ erhält man durch Metallierung von PH_3 mit Butyllithium in DME bei -78°C nach Gleichung II. 1. 2. 1..[3d, 4, 5]

$$PH_3 + BuLi \longrightarrow (DME)LiPH_2 + BuH \qquad \textbf{Gleichung II. 1. 2. 1.}$$

Das hydrolyseempfindliche (Dimethoxyethan-*O,O`*)lithiumphosphanid fällt als beiger Feststoff aus, der nach dem Suspendieren in THF bei -5°C umgesetzt wird.[8, 18]

$$3\ (DME)LiPH_2 + 3\ {}^{i}Pr_3SiCl \xrightarrow[\substack{-\ 3\ LiCl \\ -\ 3\ DME}]{[THF]} H_2PSi^{i}Pr_3 + HP(Si^{i}Pr_3)_2 + PH_3$$

Gleichung II. 1. 2. 2.

Man erhält unter Abspaltung von PH_3 ein Gemisch aus Triisopropylsilylphosphan und Bis(triisopropylsilyl)phosphan. Beide Produkte können destillativ voneinander getrennt werden. Die entprechenden Alkalimetalltriisopropylsilylphosphanide lassen sich durch Umsetzung der analogen Bis(trimethylsilyl)amide, gemäß Gleichung II. 1. 2. 3. synthetisieren.

$$H_2PSi^{i}Pr_3 + MN(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-\ HN(SiMe_3)_2]{} [MP(H)Si^{i}Pr_3]_n$$

mit M= Na, K, Rb, Cs

Gleichung II. 1. 2. 3.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 1. 2. zeigt ausgewählte IR- und NMR-Parameter der Triisopropysilylphosphanide der schwereren Alkalimetalle **1** bis **4** vom Typ $MP(H)Si^{i}Pr_3$, wobei sich ein Vergleich mit dem eingesetzten Triisopropylsilylphosphan anbietet.

Die P-H-Streckschwingungen sind aufgrund der Metallierung für die Alkalimetalltriisopropylsilylphosphanide **1-4** bei niedrigeren Wellenzahlen zu finden und liegen alle in einem Bereich von 2219 bis 2261 cm^{-1}. Eine Abhängigkeit von der Größe des Alkalimetallatoms ist nicht zu beobachten.

Die Metallierung verursacht im Vergleich zu Triisopropylsilylphosphan eine generelle Verschiebung der ^{31}P-NMR-Resonanzen ins höhere Feld, wobei die Natriumverbindung **1** mit δ= -349.8 die stärkste Hochfeldverschiebung erfährt, was für einen stark ionischen Charakter der Verbindung spricht.

Alle Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide **1-4** zeigen im protonengekoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein Dublett. Mit zunehmender Ordnungszahl sind die höheren Alkalimetallderivate **1-4** zu tieferem Feld verschoben. Den gleichen Trend beobachteten schon *Fluck und Issleib* für die Alkalimetallderivate des Diphenylphosphans. Grund dafür kann die Ausbildung höherer Oligomere und damit die Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphoratoms sein.[19]

Tabelle II. 1. 2. Ausgewählte IR- und NMR-Parameter der Triisopropysilylphosphanide der Alkalimetalle vom Typ MP(H)Si^{i}Pr$_3$. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen wurden in THF und d_6-Benzol durchgeführt.

	M	δ ^{31}P{^{1}H}	^1J(P,Si)	^1J(P,H)	δ^{29}Si{^{1}H}	ν (P-H) [cm^{-1}]	δ^1H	δ^{13}C{^{1}H}
	H[18]	-273.9	28.8	184.0	21.3	2296	**(CH)** 1.00	**(CH)** 13.19
							(CH$_3$) 1.01	**(CH$_3$)** 19.12
							(PH) 1.00	
	Li[19]	-337.4	45.0	163.0	26.3	2256	**(CH)** 1.15	**(CH)** 15.09
							(CH$_3$) 1.21	**(CH$_3$)** 19.53
							(PH) -2.03	
1	**Na**	-349.8	a)	144.7	a)	2233	**(CH)** 1.32	**(CH)** 15.48
							(CH$_3$) 1.34	**(CH$_3$)** 25.98
							(PH) -2.17	
2	**K**	-334.5	60.3	157.1	34.2	2230	**(CH)** 1.23	**(CH)** 15.36
							(CH$_3$) 1.35	**(CH$_3$)** 20.24
							(PH) -1.90	
3	**Rb**	-331.1	67.4	141.2	27.9	2219	**(CH)** 1.08	**(CH)** 15.30
							(CH$_3$) 1.08	**(CH$_3$)** 20.0
							(PH) -2.41	
4	**Cs**	-306.0	68.7	139.3	27.6	2261	**(CH)** 1.08	**(CH)** 14.60
							(CH$_3$) 1.08	**(CH$_3$)** 19.20
							(PH) -2.32	

a) aufgrund der geringen Löslichkeit von Verbindung **1** und des hohen Quadrupolmomentes von Na konnte kein ^{29}Si-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Die $^1J_{P,H}$-Kopplungskonstanten weisen für die Natrium, Rubidium- und Cäsiumderivate ähnliche und durch die Metallierung etwa um 40 Hz kleinere Werte auf als beim Triisopropylsilylphosphan. Die Lithium- und Kaliumverbindung haben um etwa 20 Hz größere Beträge.

Die $^{29}Si\{^{1}H\}$-NMR-Verschiebungen zeigen keine Abhängigkeit von der Größe des Alkalimetallatoms. Besonders auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung der Kalium-Verbindung.Bei den $^{1}J_{P,Si}$-Kopplungskonstanten weist Verbindung 2 den kleinsten Betrag auf, wobei diejenige des Cäsium-Derivates 4 den größten Wert besitzt.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR Spektrum beobachtet man Signale im Bereich von δ= 15.09 bis δ= 25.98 für die Isopropylgruppen. Die entsprechenden Resonanzen des Triisopropylsilylphosphans liegen bei δ= 13.19 für die CH-Gruppen und δ= 19.12 für die Methylkohlenstoffatome.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegen diese Gruppen bei δ= 1.00 (CH) und δ= 1.01 (CH_3), während das Proton am Phosphoratom ein Dublett bei δ= 1.00 zeigt. Die Alkalimetall-triisopropylsilyl-phosphanide **1-4** zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum ebenfalls ein Dublett für die PH-Funktion, allerdings sind die Resonanzen im Vergleich zum Triisopropylsilylphosphan zu hohem Feld verschoben. Im Gegensatz dazu findet man die Signale der Triisopropysilylgruppe zu leicht tieferen Feld verschoben.

Bei den Alkalimetall-triisopropylsilylphosphaniden **1-4** handelt es sich um hochpyrophore Substanzen. Deswegen konnte außer für Kalium-triisopropysilylphosphanid **3** keine Elementaranalyse angefertigt werden. Die Verbindungen **1-4** sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und Pentan unlöslich. Trotz Kristallisationsversuchen in unterschiedlichen Donorsolventien wurden keine kristallinen Verbindungen erhalten.

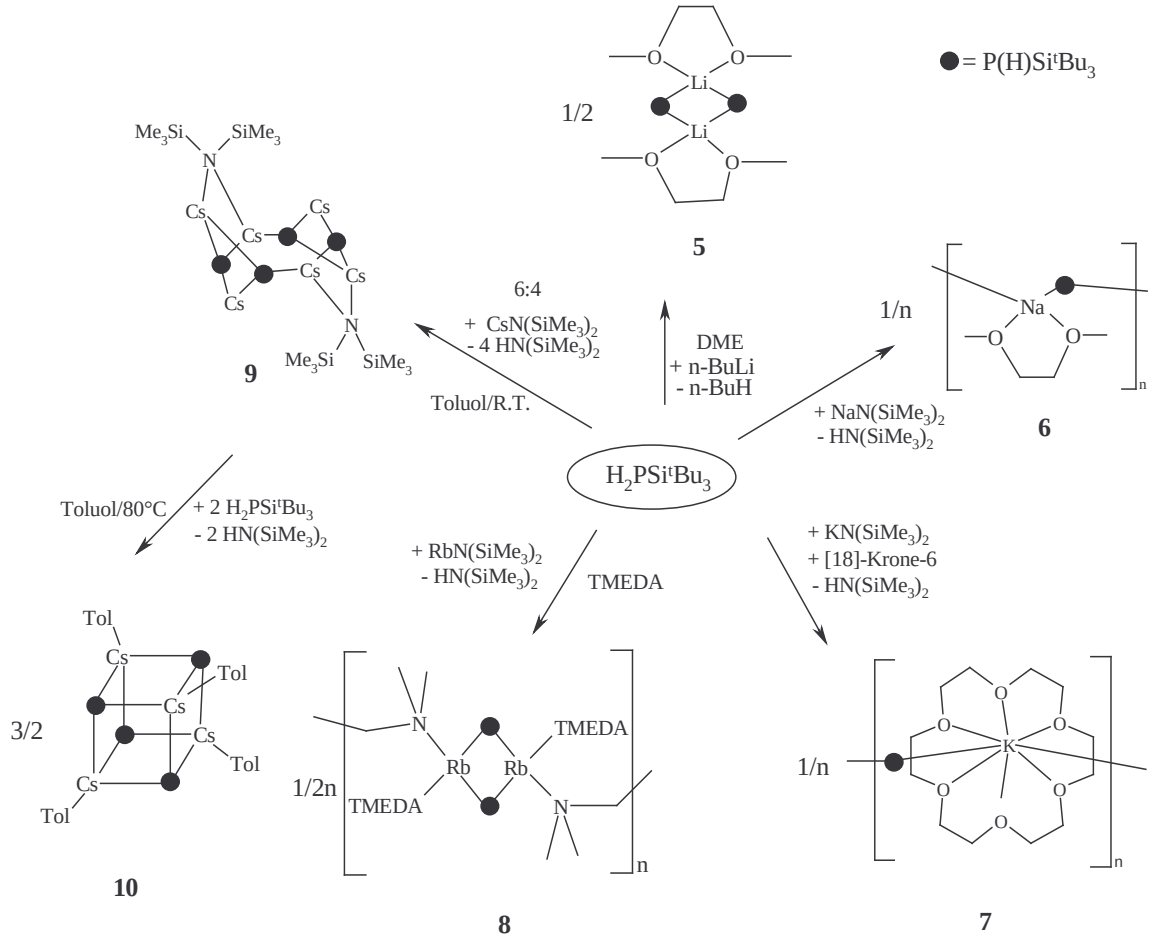
II. 1. 3. Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide

Im Gegensatz zu der allgemein üblichen Synthese von Trialkylsilylphosphanen wird bei der Synthese von Tri(tert-butyl)silylphosphan nicht vom Trialkylsilylchlorid ausgegangen, stattdessen setzt man den Tri(tert-butyl)silyltrifluormethylsulfonsäureester ein, da sich dieser als ein wirksameres Silylierungsmittel als das analoge Chlorid oder Bromid erwiesen hat. Die Umsetzung des Tri(tert-butyl)silyltrifluormethylsulfonsäureesters mit (Dimethoxyethan-*O,O`*)lithiumphosphanid führt bei -78°C in THF zum Tri(tert-butyl)silylphosphan.[21]

$$^{t}Bu_3SiH \xrightarrow[-\ H_2]{+\ CF_3SO_3H} {}^{t}Bu_3SiOSO_2CF_3 \xrightarrow[+\ LiOSO_2CF_3\ -\ DME]{+\ (DME)LiPH_2} H_2PSi^{t}Bu_3$$

Gleichung II. 1. 3. 1.

Durch Umsetzung des sterisch äußerst anspruchsvollen Tri(tert-butyl)silylphosphans mit einer äquivalenten Menge ^{n}BuLi in DME ist gemäß Schema II. 1. 3. dimeres Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O`*)lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **5** quantitativ zugänglich.



Schema II. 1. 3.

Die Metallierung von $H_2PSi^{t}Bu_3$ mit den Bis(trimethylsilyl)amiden von Natrium, Kalium und Rubidium in Anwesenheit ausgewählter mehrzähniger Basen führt zu Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O`*)natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **6**,

([18]-Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** und Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]-ethan-*N*,*N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **8** (Schema II. 1. 3.). Bei der Synthese des Cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanides nach Schema II. 1. 3. konnte die die Zwischenstufe **9** isoliert werden, welche bei Temperaturerhöhung auf 80 °C 2 Äquivalente Bis(trimethylsilyl)amin eliminiert und so (η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **10** erhalten werden kann.

Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopischen Daten der Phosphanide **5**, **6**, **7**, **8**, **9** und **10** sind in Tabelle II. 1. 3. zusammengefaßt, wobei sich ein Vergleich mit dem Tri(tert-butyl)silylphosphan anbietet.
Die Metallierung des Tri(tert-butyl)silylphosphans verursacht eine Verschiebung der P-H-Streckschwingungen um 34 cm^{-1} bis zu 74 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen für die Verbindung **5**, **7** und **9**. Im Gegensatz dazu haben die P-H-Streckschwingungen der Verbindungen **6**, **8** und **10** um 5 bis 89 cm^{-1} höhere Werte. Auch hier läßt sich keine Abhängigkeit von der Größe der Alkalimetalls oder der ausgebildeten Struktur beobachten.

Tabelle II. 1. 3. Ausgewählte IR- und NMR-Parameter der Tri(tert-butyl)silylphosphanide der Alkalimetalle vom Typ (L)MP(H)Si^{t}Bu$_3$. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen wurden aus den Reaktionslösungen entnommen und in d_6-Benzol durchgeführt.

	M	L	$\delta^{31}P\{^1H\}$	^1J(P,Si)	^1J(P,H)	$\delta^{29}Si\{^1H\}$	ν(P-H) [cm^{-1}]	δ^1H	$\delta^{13}C\{^1H\}$
	H[21]	-	-264.3	33.2	185.5	24.1	2295	**(PH)** 1.15	**(PSiC)** 23.1
								(^{t}Bu) 1.09	**(Me$_3$)** 30.7
5	**Li**	DME	-322.2	52.0	165.9	33.6	2261	**(PH)** -2.11	**(PSiC)** 23.6
								(^{t}Bu) 1.10	**(Me$_3$)** 31.5
6	**Na**	DME	-331.5	51.4	163.5	33.4	2300	**(PH)** -1.75	**(PSiC)** 23.9
								(^{t}Bu) 1.22	**(Me$_3$)** 31.9
7	**K**	[18]Krone-6	-314.5	84.0	140.0	36.5	2234	**(PH)** -2.33	**(PSiC)** 24.1
								(^{t}Bu) 1.31	**(Me$_3$)** 32.4
8	**Rb**	1,5 TMEDA	-303.7	68.4	141.7	35.5	2355	**(PH)** -2.34	**(PSiC)** 23.9
								(^{t}Bu) 1.19	**(Me$_3$)** 32.1
9	**Cs**	CsN(SiMe$_3$)$_2$	-267.0	68.6	142.0	36.1	2221	**(PH)** -2.13	**(PSiC)** 24.2
								(^{t}Bu) 1.39	**(Me$_3$)** 32.1
10	**Cs**	Toluol	-261.7	67.7	141.3	35.9	2384	**(PH)** -2.25	**(PSiC)** 24.2
								(^{t}Bu) 1.29	**(Me$_3$)** 32.1

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen sind aufgrund der Metallierung deutlich zu höherem Feld verschoben und weisen für die Verbindungen **5** bis **10** im protonengekoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein Dublett auf. Dabei beobachtet man eine mit der Größe der Alkalimetallatoms zunehmende Tieffeldverschiebung. Besonders auffällig ist die chemische Verschiebung der Natrium-Verbindung, welche sich zu höchstem Feld verschoben ist und sich durch den ionischen Charakter der Verbindung erklären lässt.

Die $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten der Lithium- und Natrium-Derivate befinden sich in ähnlichen Bereichen und sind um etwa 20 Hz größer als die der Tri(tert-butyl)silylphosphanide der höheren Homologen.

Die ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Verschiebungen zeigen keine Abhängigkeit von der Größe des Alkalimetallatoms. Bei den $^{1}J_{P,Si}$-Kopplungskonstanten weisen die der Verbindungen **5** und **6** die kleinsten Beträge auf, wobei diejenige des Kalium-Derivates **7** einen auffallend großen Wert besitzt, was ein Hinweis für ein Phosphoratom der Koordinationszahl drei ist.

Die ^{13}C{^{1}H}-NMR-Resonanzen sind für alle Alkalimetall-phosphanide **5** bis **10** aufgrund der Metallierung zu tiefem Feld verschoben und liegen in ähnlichen Bereichen.

Die Signale für die tert-Butylgruppe der Tri(tert-butyl)silylphosphanide zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum eine leichte Verschiebung zu tiefem Feld verglichen mit der nicht metallierten Verbindung $H_2PSi^tBu_3$. Im Gegensatz dazu ist das Proton der PH-Funktion für die Phosphanide **5 bis 10** im höherem Feld zu finden.

Molekülstrukturen von 5, 6, 7, 8, 9, und 10

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide **5-10** befinden sich in Tabelle II. 1. 3. 1. und II. 1. 3. 2.

Molekülstruktur von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)lithium-tri(tert-butyl)silyl-phosphanid] 5

Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **5** sind in Abbildung II. 1. 3. 1. zusammengestellt, wobei die durch ein Inversionszentrum (-x, -y, -z) erzeugte Molekülhälfte durch den nachgstellten Großbuchstaben A gekennzeichnet ist.

Tabelle II. 1. 3. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] der Alkalimetall-Tri(tert-butyl)silylphsophanide **5-10**

Bindungslängen						
Verbindung	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
M-P	252.6(3)-253.3(4)	291.2(1)-291.5(1)	335.32(9)	336.7(2)-341.4(2)	361.5(2)-409.9(2)	351.3(3)-360.9(3)
P-Si	221.33(7)	223.00(8)	220.18(9)	220.5(2)-220.7(2)	223.2(2)-223.5(2)	217.9(4)-220.1(5)
M‴M	330.5(6)	-	-	493.3(2)	-	
M-O/M-N	199.4(4)-202.1(4)	244.2(3)	281.12(19)-291.2(2)	Rb-N 300.9(5)-309.8(4)	**Cs-N** 308.7(5)-308.8(5) **Si-N** 167.1(5)-166.9(5)	-
M-C			**K(1)-C(12A)** 348.5(3)	-	-	**Cs-C** 357.(2)-386.(1)

Das zentrale Strukturelement ist mit einer Winkelsumme von 359.8° ein im Rahmen der Standardabweichung planarer Li_2P_2-Cyclus mit vierfach koordinierten Metall- und Phosphoratomen. Da im Kristall das Isomere mit trans-ständigen Tri(tert-butyl)silylsubstituenten vorliegt, wurde kristallographische Punktsymmetrie vorgegeben. Die Li-P-Abstände liegen zwischen 252.6(3) und 253.3(4) pm und sind damit im erwartetem Bereich wie auch in den Verbindungen $(THF)_2LiP(SiMe_3)_2$[9] und $(DME)LiP(SiMe_3)_2$.[10] Der transannulare Li1‴Li1A Kontakt beträgt 330.5(6) pm. Die Si-P-Bindungslängen betragen annnähernd 221 pm, und entsprechen so dem analogen Si-P-Abstand in Bis[(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid][22] und dem solvensfreien Hexamer **F**.[9]

Der mittlere Li-O Abstand beträgt 200.7 pm und liegt im Bereich der Bindungslängen in Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid (192.0 und 203.0 pm).[9] Der kleinere endocyclische Winkel befindet sich erwartungsgemäß am größeren Atom und ist mit 81.58(11)° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel. Grund dafür ist die sterische und elektrostatische transannulare Abstoßung der Phosphoratome, unterstützt durch die großen Tri(alkyl)silylsubstituenten. Das hat auch eine starke Aufweitung der Li-P-Si Winkel zur Folge, deren Werte 123.87(8)° und 127.00(9)° betragen und somit vom idealen Tetraederwinkel abweichen.

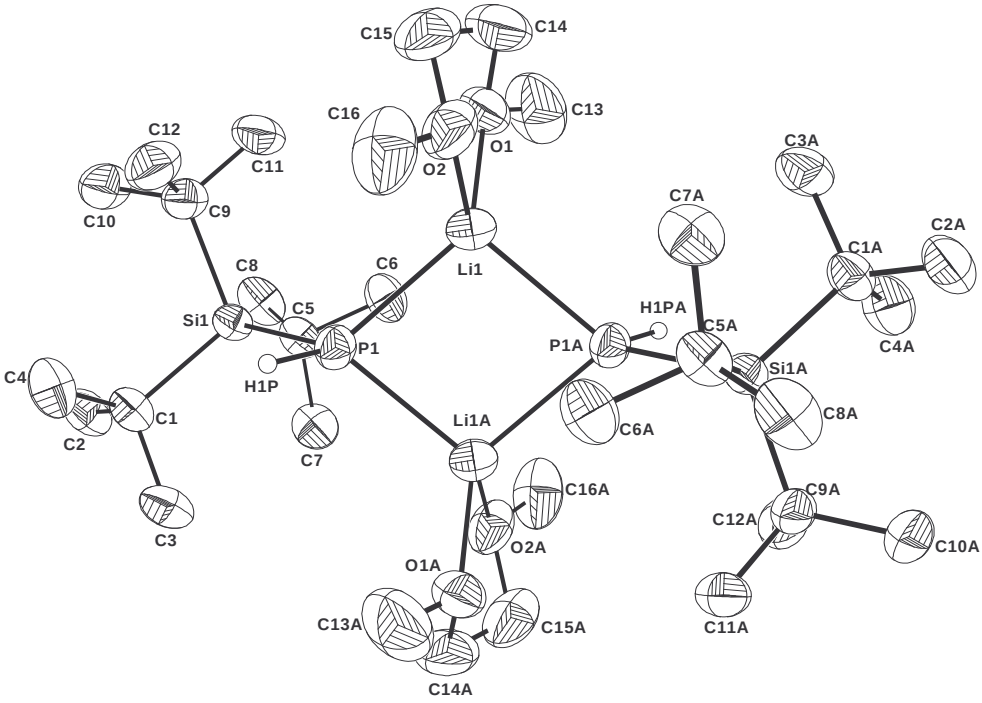


Abbildung II. 1. **3. 1.** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid] **5**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome mit Ausnahme der an P-Atome gebundenen verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet.

Der endocyclische P-Li-P Winkel hat einen Wert von 98.4(2)° und ist somit annähernd so groß wie der in $(THF)_2LiP(SiMe_3)_2$ (100°), aber um etwa 7° kleiner als in $(THF)LiP(Si^iPr_3)_2$,[22] was auf die unterschiedliche Koordinationen (KZ= 3 bzw. 4) zurückgeführt werden kann.

Tabelle II. 1. 3. 2. Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide **5** bis **10.**

	Bindungswinkel					
Verbindung	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
M-P-M	81.6(2)	130.78(2)	-	92.99(3)-93.44(3)	**Cs(2C)-P(2)-Cs(1)** 121.79(5) **Cs(1)-P(2)-Cs(2)** 113.81 **Cs(2C)-P(2)-Cs(3)** 110.81(4)	81.73(7)-97.55(9)
M-P-Si	127.00(9)-123.87(8)	110.86(3)-112.32(4)	114.96(3)	128.13(7)-134.63(7)	**Cs(1)-P(1)-Si(1)** 108.41(7) **Cs(1)-P(2)-Si(2)** 117.14(7)	115.4(1)-145.1(2)
P-M-P	98.5(2)	120.26(3)		86.67(3)-86.90(3)	**P(2C)-Cs(2)-P(1)** 152.55(4)	81.65(8)-98.70(8)
P-M-C			**P(1)-K(1)-C(12A)** 155.51(6)			
P-M-N					**P(2C)-Cs(2)-N(1)** 107.80(9) **P(2)-Cs(3)-N(1)** 115.08(9)	
M-N-M					**Cs(2)-N(1)-Cs(3)** 96.66	

Molekülstruktur von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)natrium-tri(tert-butyl)silyl-phosphanid] 6

Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid] **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2. Molekül- und Nummerierungsschema von Verbindung **6** sind in Abbildung II. 1. 3. 2. zusammengestellt, wobei die durch Symmetrie (A: -x+1, -y+1/2, z+1/2; B: -x+1, -y+1/2, z-1/2) erzeugten Molekülfragmente mit nachgestellten Großbuchstaben gekennzeichnet sind. Die Abbildung zeigt drei der sich wiederholenden Fragmente des polymeren Stranges. Die Kette ist sowohl am Natrium- als auch am Phosphoratom gewinkelt, wodurch sich eine Helixstruktur ergibt. Das Alkalimetall- und das Phosphoratom sind vierfach koordiniert und verzerrt tetraedrisch umgeben.

Die Na-P Bindungslängen betragen annähernd 291 pm und sind somit um 5 pm länger als die im dimeren $(THF)_2NaP(H)Si^tBu_3$ mit einem Na_2P_2-Cyclus als geometrischen Grundkörper (284 pm).[13, 23] Der P-Si-Abstand hat einen Wert von etwa 223 pm und ist somit um 4 pm länger als im Bis(tetrahydrofuran-*O*)natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid[13] und um 2 pm länger als in Verbindung **5**, da durch die Ausbildung der Kettenstruktur die sterische Abstoßung zwischen den Phosphanidsubstituenten und den Ether-Liganden erhöht wird.

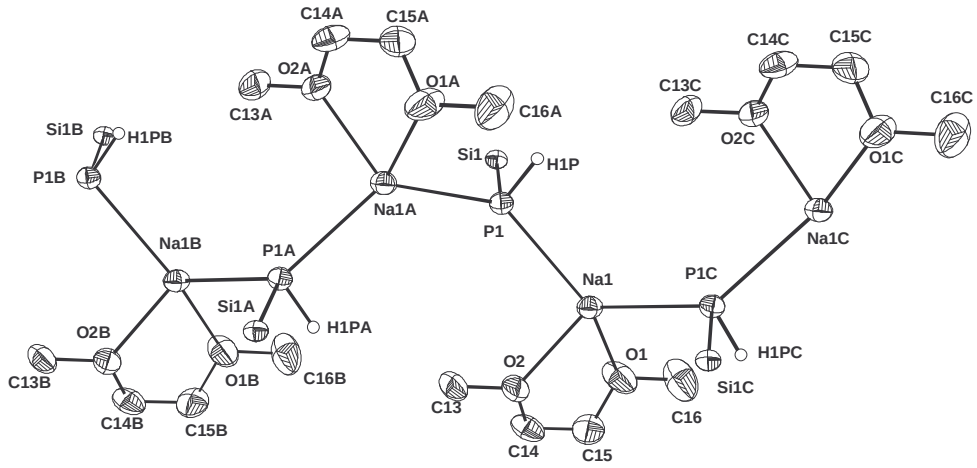


Abbildung II. 1. 3. 2. Molekül- und Nummerierungsschema von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O´*)natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid] **6**. Es sind drei der sich wiederholenden Fragmente des polymeren, helicalen Stranges abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome mit Ausnahme der an P-Atome gebundenen, sowie auf die Kohlenstoffatome der Tri(tert-butyl)silylgruppe verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit Großbuchstaben gekennzeichnet.

Analog führt die Kettenbildung zu einer Bindungsverlängerung der Na-O Abstände. Während sie in $(THF)_2NaP(H)Si^tBu_3$ 228 pm betragen, sind sie in Verbindung **6** um fast 16 pm (244.2 pm) länger.[13]

Der P-Na-P-Winkel beträgt 120.26(3)° und der Na-P-Na-Winkel 130.78(2)°. Sie weichen somit stark vom Tetraederwinkel ab, wodurch sich eine spiralförmige Anordnung der Moleküle ergibt und Strukturtyp **C** erfüllt wird. Im Vergleich zu Verbindung **5** sind die Na-P-Si-Winkel mit Werten von 110.9° und 112.3° nahe bei der idealen Tetraedergeometrie.

Molekülstruktur von ([18]-Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 7

Verbindung **7** kristallisiert aus THF und [18]-Krone-6 ebenfalls als polymere Kette in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Ein Ausschnitt der helicalen Molekülstruktur sowie das Nummerierungsschema sind in Abbildung II. 1. 3. 3. zu sehen. Die durch Symmetrie (x+1/2, -y-1/2+2, z+1/2) generierten Atome sind mit nachgestellten Großbuchstaben A kennzeichnet.
In diesem Fall treten die Verbrückungen nicht über die Phosphoratome, sondern über agostische Wechselwirkungen des Kaliumatoms zu der Methylgruppe des C12-Kohlenstoffatoms des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten auf. Somit besitzt das Kaliumatom, welches zusätzlich mit sechs Sauerstoffatomen und einem Phosphanidliganden verknüpft ist, eine achtfache Koordinierung, wobei sich das Kaliumatom oberhalb der von den Sauerstoffen gebildeten Ebene befindet. Das Phosphoratom ist in diesem Falle dreifach koordiniert.

Mit einem Wert von 335.32 pm liegt der Kalium-Phosphor-Abstand im Bereich für charakteristische K-P Abstände, wie sie auch in $[(THF)KP(SiMe_3)_2]_x$ (331.7-342.7 pm)[12] und KP(H)Mes* (318.1-335.7 pm)[24] zu finden sind.

Die P-Si-Bindung ist mit 220.18 pm relativ kurz verglichen mit Verbindung **5** und **6**. Der Grund dafür ist in der kleinen Koordinationszahl des Phosphoratoms zu suchen. Durch den sterischen Anspruch des Kronenethers sind die K-O-Bindungslängen (281.1(2)-291.2(2) pm) länger als die in $[(THF)KP(SiMe_3)_2]_x$. Der K(1)-C(12A)-Abstand beträgt 348.5(3) pm und ist somit um fast 30 pm länger als der intermolekulare K-C-Kontakt in Supermesitylkalium.[24]

Der Grund ist liegt einerseits in dem sterischen Anspruch des Kronenethers, der die Bindung dehnt, andererseits in der geringen Basizität der Alkylgruppe.

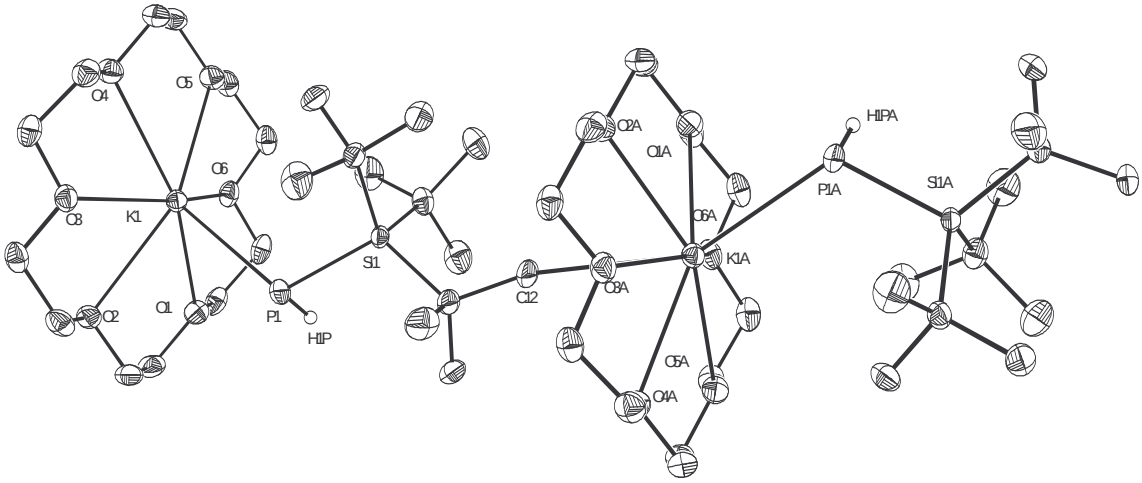


Abbildung II. 1. 3. 3. Molekül- und Nummerierungsschema von ([18]-Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7**. Es sind zwei Molekülfragmente des polymeren Stranges abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome mit Ausnahme der an P-Atome gebundenen verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestellten Großbuchstaben gekennzeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Der K-P-Si-Winkel beträgt 114.96° und ist somit, bedingt durch die Größe des Metallatoms und den sperrigen Donor, etwas größer als in Verbindung **6** aber durch die Kettenstruktur immer noch kleiner als der in Verbindung **5**. Der P(1)-K(1)-C(12A)-Bindungswinkel beträgt 155.51°.

Molekülstruktur von Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N,N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silyl-phosphanid 8

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Bei dem dimeren TMEDA-Addukt des Rubidium-tri(tert-butyl)silylphosphanids bilden die Moleküle nahezu planare Rb_2P_2-Cyclen aus, die miteinander über verbrückend auftretende TMEDA-Liganden zu Ketten verknüpft werden. Abbildung II. 1. 3. 4. zeigt das Molekül- und Nummerierungsschema von Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N,N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **8**. Die durch Symmetrie (x-1/2, -y-1/2+2, z-1/2) erzeugten Moleküle sind durch nachgestellte Großbuchstaben gekennzeichnet.

Die Phosphoratome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Das Rubidiumatom Rb1 ist von drei Stickstoff- und zwei Phosphoratomen in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Geometrie umgeben mit dem Phosphoratom P2 in apicaler Position. Ein analoges Koordinationsmuster beobachtet man auch zwischen Metallzentrum Rb2 und Phosphoratom P1.

Die Metall-Phosphorabstände zu den axial angeordneten Phosphoratomen (Rb1-P2 338.7(2) und Rb2-P1 336.7(2) pm) sind nur wenig kleiner als die zu den äquatorialen P-Atomen (Rb1-P1 340.9(2) und Rb2-P2 341.4(2) pm) und liegen im charakteristischen Bereich für Rb-P-Abstände.[24, 15] Die P-Si-Bindungslängen haben einen Wert von annähernd 220 pm und liegen somit im Bereich der für Phosphanide bekannten Werte. Der transannulare Rb···Rb Abstand beträgt 493.30 pm, während die Rb-N-Bindungslängen Beträge von 300.9 bis 309.8 pm annehmen und somit deutlich länger sind als die im eingesetzten Rubidium-bis(trimethylsilyl)amid (287.8 und 295.6 pm), da dort um eine elektrostatische Anziehungskräfte die Bindung verkürzen.[25]

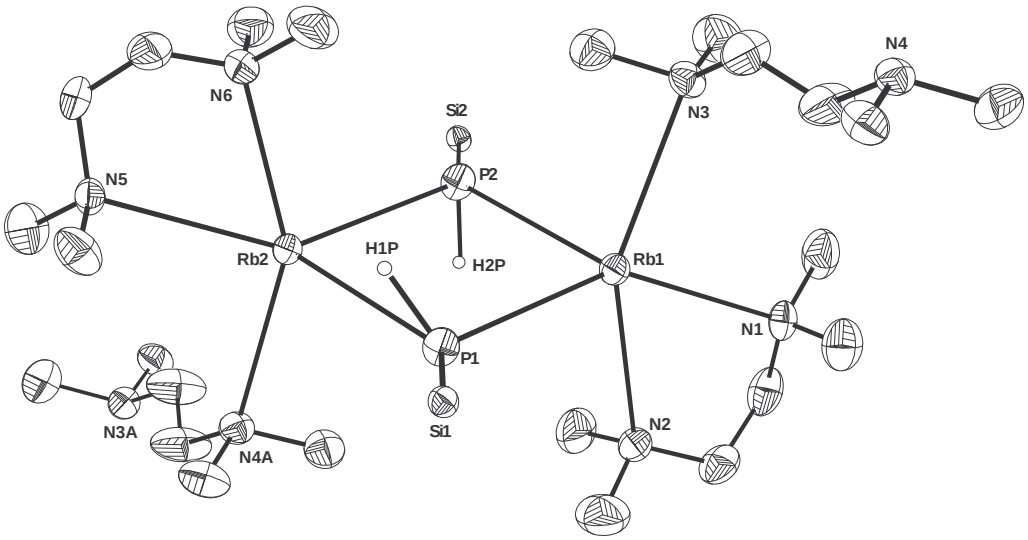


Abbildung II. 1. 3. 4. Molekül- und Nummerierungsschema von Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N*,*N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **8**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome mit Ausnahme der an P-Atome gebundenen, sowie die Kohlenstoffatome des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten verzichtet.

Durch die Ringbildung ist der P-Rb-P-Winkel mit Beträgen von 86.67(3)° bis 86.90(3)° deutlich kleiner als in Verbindung **5** und der Rb-P-Rb-Winkel (92.99(3)° bis 93.44(3)°) deutlich vergrößert.

Der spitzere endocyclische Winkel befindet sich allerdings auch hier erwartungsgemäß am größeren Atom, in diesem Fall am Metallzentrum. Die Rb-P-Si-Bindungswinkel sind mit einem Durchschnittswert von 132.1° deutlich aufgeweitet. Diese Winkelaufweitung ist bei viergliedrigen M_2P_2-Cyclen charakteristisch und tritt deswegen nur bei Verbindung **5** und **8** auf, während bei Strukturen mit polymeren Ketten wie **6** und **7** deutlich kleinere Winkel beobachtet werden.

Molekülstruktur von Hexacäsium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]tetrakis-[tri(tert-butyl)-silylphosphanid] 9

Die perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **9** und das Nummerierungeschema sind in Abbildung II. 1. 3. 5. zusammengestellt. Atome, die durch kristallographische Symmetrie (-x+2, -y+1, -z+1) erzeugt wurden, sind durch den nachgestellten Großbuchstaben C gekennzeichnet. Hexacäsium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]tetrakis-[tri(tert-butyl)silylphosphanid] **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und besteht aus einem achtgliedrigen Cs_4P_4 Cyclus, an den auf beiden Seiten ein weiteres $CsN(SiMe_3)_2$-Molekül koordiniert.

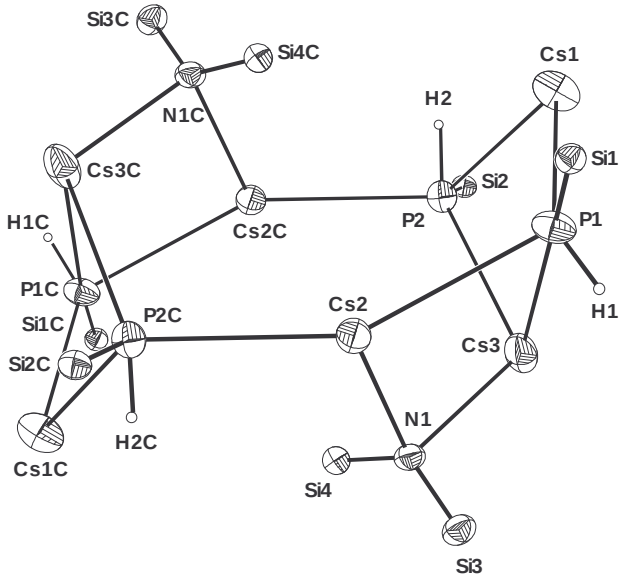


Abbildung II. 1. 3. 5. Molekül- und Nummerierungsschema von **9**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome mit Ausnahme der an P-Atome gebundenen, sowie der C-Atome der Alkylgruppen an den Siliciumsubstituenten verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind durch nachgestellte Großbuchstaben gekennzeichnet.

Die Phosphoratome sind fünffach koordiniert und die Cäsiumatome durch Phosphorsubstituenten zweifach, während Cs2 und Cs3 zusätzlich durch den Amidliganden dreifach koordiniert sind.

Der Cs-P-Abstand beträgt 361.5(2) bis 409.9(2) pm und liegt somit im Bereich der Cäsium-Phosphor-Bindungslängen bisher bekannter Verbindungen.[11] So hat die längste M-P Bindungslänge in Supermesitylcäsiumphosphaniden einen Wert von 444.2 pm, während die kürzeste 350.5 pm beträgt.[24] Da durch die Ausbildung eines großen Ringsystems die sterische Abstoßung der Silylsubstituenten erhöht wird, sind die P-Si-Bindungslängen mit 223.2(2) bis 223.5(2) pm um etwa 4 pm länger als die in $[(THF)CsP(SiMe_3)_2]_x$ mit einem M_2P_2-Vierring als zentralem Strukturelement.[12]
Die Cs-N-Abstände nehmen einen Wert von annähernd 308 pm ein und sind somit genauso lang wie die im dimeren $[CsN(SiMe_3)_2]_2$, das als Edukt zur Synthese von **9** eingesetzt wurde. Gleiches gilt für die Si-N Bindungslängen.[25]

Der Cs_4P_4-Ring liegt in einer sesselförmigen Konformation vor, in der die P2-Cs2-P1-Cs1-Fläche die Lehne und die symmetriegenerierten analogen Atome das Fußteil ausbilden. Die gleiche Situation ist gegeben, wenn man die Atome über die Amidliganden zu einem $(PCsNCs)_2$-Achtring verknüpft betrachtet. Beide Achtringe haben eine gemeinsame Fläche, die von den Cs2C-P2-Cs2-P2C-Atomen aufgespannt wird, und sind miteinander über die P1-Cs3- bzw. die symmetrieäquivalenten P3C-Cs3C-Atome an den gegenüberligenden Spitzen verknüpft. Dies verursacht eine Verzerrung der Sesselstruktur und hat zur Folge, daß die sich gegenüberliegenden Winkel Cs(2C)-P(2)-Cs(1) (121.79°) und P(2C)-Cs(2)-P(1) (152.55°) um etwa 30° unterscheiden. Dadurch sind auch die nebeneinander liegenden Winkel P(2)-Cs(1)-P(1) (97.00°) und Cs(1)-P(1)-Cs(2) (113.41°), welche die Sessellehne ausbilden, deutlich gestaucht bzw. gedehnt. Durch die verzerrte Struktur weichen auch die Cs-P-Si Winkel deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab und nehmen Werte von 108.41 bis 117.74° ein. Eine analoge Situation findet man am, vom Amidliganden gebildeten, Sesselfuß des zweiten Achtringes vor, nur ist die Verdrillung nicht so stark ausgeprägt. So unterscheiden sich hier die gegenüberliegenden Winkel P(2C)-Cs(2)-N(1) (107.80°) und Cs(2C)-P(2)-Cs(3) (110.81°) lediglich um 3°. Allerdings sind die nebeneinander liegenden Winkel Cs(2)-N(1)-Cs(3) (96.66°) und N(1)-Cs(3)-P(2) (115.08°) ebenfalls gestaucht bzw. gedehnt.

Molekülstruktur von (η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 10 x $H_2PSi^tBu_3$

Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **10** ist in Abbildung II. 1. 3. 6. dargestellt. Auf die Wiedergabe des Tri(tert-butyl)silylphosphans, das sich in den durch die Packung bildenden Hohlräumen befindet, wurde verzichtet, ebenso auf die Darstellung der Silyl-C-Atome. Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes konnte die Position der Phosphorprotonen nicht exakt bestimmt werden.
Die Cs- und P-Atome bilden einen verzerrten Cs_4P_4-Kubus. Die Phosphoratome sind fünffach koordiniert. Die Cäsiumatome binden an drei Phosphoratome und weisen eine zusätzliche Koordination zu je einem η^6-gebundenem Toluolmolekül auf.

Die Cäsium-Phosphor-Bindungslängen ähneln mit 351.3(3) bis 360.9(3) pm den schon bekannten Cs-P-Abständen wie beispielsweise im polymeren $[CsP(H)Mes^*]_x$ (357.7(1) bis 364.2(1) pm)[24] und in Cäsiumsilyl(fluoryl)phosphanid (351.7(6) bis 353.6(7) pm).[17] Durch die Ausbildung der Würfelgeometrie wird die sterische Abstoßung der Silylsubstituenten erniedrigt und die P-Si- Bindungslängen (217.9(4) bis 220.1(5) pm) sind somit sowohl deutlich kürzer als in Verbindung **9** als auch genauso lang wie in $[(THF)CsP(SiMe_3)_2]_x$ mit einem M_2P_2-Vierring als zentralem Strukturelement.[12]

Die Cs-C-Abstände zu den Toluol-Liganden betragen 357.6 bis 386.8 pm und liegen somit im Bereich der Cs-Kohlenstoffbindungslängen von Cäsiumsilaniden mit koordinierten aromatischen Lösungsmittelmolekülen wie $CsSi(SiMe_3) \cdot 1.5$ Tol (380.0 pm).[26]

Die Abweichung von der idealen kubischen Geometrie ist an den interatomaren Winkeln des Cs_4P_4-Würfels zu erkennen. Die Cs-P-Cs-Winkel weisen Werte zwischen 81.73 und 97.55° auf, die P-Cs-P Winkel haben Beträge von 81.65 bis 98.70°. Die Struktur des Cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphan-Kubus ist demnach nicht ganz so stark verzerrt wie die des strukturanalogen Rubidiumsalzes von Dimesitylphosphan.[24]

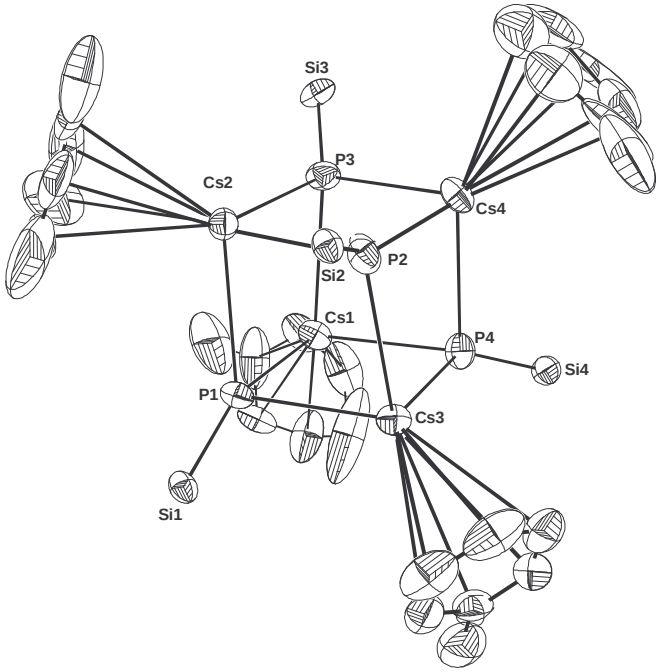


Abbildung II. 1. 3. 6. Molekül- und Nummerierungsschema von **10**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome, sowie der C-Atome der Alkylgruppen an den Siliciumsubstituenten verzichtet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Durch die verzerrte Würfelstruktur sind die Cs-P-Si-Winkel im Vergleich zu den anderen Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphaniden **5-9** stark aufgeweitet (145.09°) beziehungsweise stark gestaucht (115.35°).

II. 2. Heterotrimetallische Triisopropylsilylphosphandiide mit zentralem Erdalkalimetallatom

II. 2. 1. Einleitung

Im Gegensatz zu den Alkalimetall-Derivaten der monosubstituierten bzw. disubstituierten Phosphanide liegen von den Alkalimetallphosphandiiden nur vereinzelt Informationen vor. Grundsätzlich sind vier Typen an Alkalimetall-Phosphaniden und -diiden denkbar.

M[PHR]	$M[PR_2]$	$M_2[PR]$	MM´[PR]
A	**B**	**C**	**D**

(mit M, M´= Alkalimetall; R= H, Organyl, Silyl)

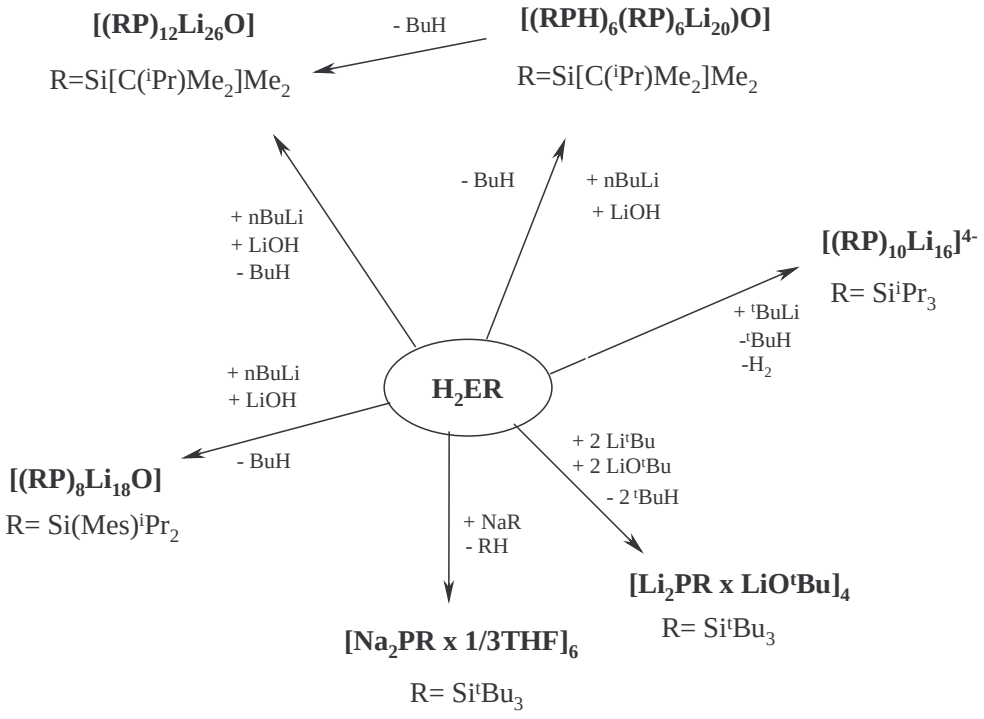
Die Alkalimetallphosphanide der allgemeinen Formeln M[PHR] **A** und $M[PR_2]$ **B** wurden bereits in Kapitel II. 1. eingehend besprochen. Über die Bis(alkalimetall)salze der Phosphane **C** ist dagegen bisher nur wenig bekannt, während von heterobimetallischen Phosphandiid-verbindungen **D** bisher keine Ergebnisse vorliegen.

Die ersten Berichte über substituierte Alkalimetallorganophosphandiide stammen aus dem Jahre 1959 von *Issleib und Tzschach*,[1] welche Dilithiumorganophosphandiide in Form unlöslicher Feststoffe erhielten. Erst 1996 gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Dilithiumsilylphosphandiids als Fluorsilan-Addukt $RPLi_2 \cdot 2\ RF$ (R= $Si^iPr_2(2,4,6,\text{-}^iPr_3C_6H_2)$). [2]

Driess und Mitarbeitern[3] gelang die Darstellung eines Lithiumphosphandiids vom Typ $M_2[PR]$ **C**, das durch Lithiierung von Diisopropylmesitylphosphan mit zwei Äquivalenten ^nBuLi synthetisiert werden konnte. Bei Anwesenheit von LiOH erhält man schalenartig aufgebaute Verbindungen mit einem linearen Li_2O-Kern. Bei der Durchführung dieser Reaktion mit Triisopropylsilylphosphan unter striktem Ausschluß von LiOH entstehen neuartige, decamere Cluster.[4] Diese weisen allerdings nicht das erwartete Verhältnis von Lithium zu Phosphor von 2:1 auf, sondern stellen gemischtvalente, lithiumarme Verbindungen dar.

Analog dazu gelang *Wiberg und Mitarbeitern* die Darstellung des Dilithium-tri(tert-butyl)silylphosphandiids gemäß Schema II. 2. 1..[5] Dabei entstand bei Anwesenheit von LiO^{t}Bu eine Verbindung mit einem neuartigen sphärischen $(M_2P)_n$-Gerüst, das von LiO^{t}Bu überkappt wird.

Die Synthese von Phosphandiiden der schwereren Alkalimetalle hingegen gestaltet sich schwieriger. Durch die Metallierung von Tri(tert-butyl)silylphosphan mit zwei Äquivalenten Tri(tert-butyl)silylnatrium in THF erhielten *Wiberg und Mitarbeiter* einen $Na_{12}P_6$-Polyeder mit koordinierten THF-Molekülen (Schema II. 2. 1.).[5]



Schema II. 2. 1. Schematische Darstellung der Synthese bisher bekannter Phosphandiide von Lithium und Natrium.

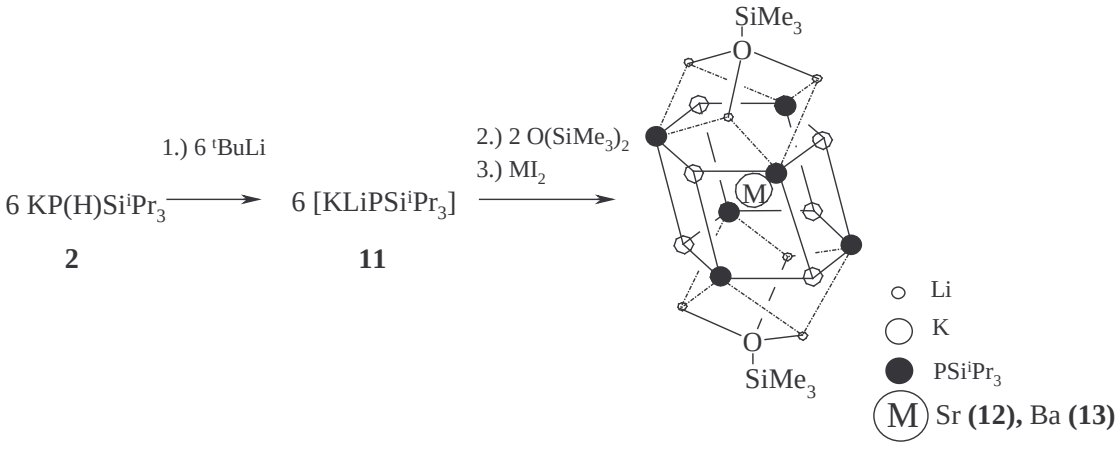
Entsprechend konnte bei der Umsetzung von Tri(tert-butyl)silylphosphan mit Tri(tert-butyl)silylkalium die Bildung einer $K_2PSi^tBu_3$-Spezies nachgewiesen werden.[7]

Nach bisherigen Erkenntnissen erfolgt die Stabilisierung der sphärischen Phosphandiide **C** also durch Anioneneinlagerung (z.B. $[Li_2PSiR_3]_8 \cdot Li_2O$), Kationenauslagerung $[Li_{16}(PSi^iPr_3)_{10}]$ oder Anlagerung von Donoren $[Na_{12}(PSi^tBu_3)_6 \cdot 2\ THF]$.[3, 4, 5]

Über die gemischt metallischen Phosphandiidcluster des Typs **D** hingegen ist noch nichts bekannt. Sie sollten denen des Typs **C** ähneln und unter den gleichen Bedingungen zu stabilisieren sein.

Synthese von Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) 12 und Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) 13

Durch die Lithiierung von Kalium-triisopropylsilylphosphanid **2** erhält man ein heterobimetallisches Triisopropylsilylphosphandiid $KLiPSi^iPr_3$ **11**, das nicht kristallin isoliert werden kann und nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Um die Verbindung in einkristalliner Form erhalten zu können, wird Hexamethyldisiloxan als schwacher Donor zugegeben. NMR-spektroskopisch wurde keine Veränderung festgestellt. Erst die Metathesereaktion dieser Verbindung mit Erdalkalimetalliodiden führt gemäß Gleichung II. 2. 1. zu den heterotrimetallischen Käfigverbindungen Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **12** und dem korrespondierenden Bariumderivat **13**.



Gleichung II. 2. 1

Eine Si-O-Bindung des Hexamethyldisiloxans wird dabei gespalten und der Me_3SiO-Ligand bindet an drei Lithiumatome. Über die Spaltung von Hexamethyldisiloxan wurde schon früher

berichtet. Durch den Einsatz eines Gemisches von ^{n}BuLi und ^{t}BuOK konnten, unter Anwesenheit von Hexamethyldisiloxan die Käfigverbindungen vom Typ $Li_4K_4(OEMe_3)_8$ (E= C, Si) synthetisiert werden.[8] Während die Silanolateinheit in die Clusterstrukturen **12** und **13** eingebaut wird, ist der Verbleib der abgespaltenen Trimethylsilyleinheit bisher ungeklärt. Eine vergleichbare Reaktion wurde von *Itzod et al* beobachtet.[9] Bei der Reaktion von $KP[CH(SiMe_3)_2]$-$(C_6H_4$-2-OMe) trat bei Anwesenheit von Calciumiodid eine C-O-Bindungsspaltung ein und tetrameres $Ca\{P[CH(SiMe_3)_2](C_6H_4$-2-O)} konnte erhalten werden. Diese Verbindung besitzt eine zentrale Ca_4O_4 heterocubane Einheit. Auch die Steigerung der Reaktivität durch Kombination zweier unterschiedlicher Alkalimetalle konnte bereits für oligomere Alkoxide,[10] sowie gemischte Amide und Alkoxide[11] festgestellt werden.
Es konnten zwar im vorliegenden Fall im ^{31}P-NMR-Spektrum breite Signale einer unbekannten Verbindung zwischen δ= -360 und -390 detektiert werden, aber die Bildung der Silylphosphanide $LiP(SiMe_3)(Si^iPr_3)$, $KP(SiMe_3)(Si^iPr_3)$ oder $P(SiMe_3)_2(Si^iPr_3)$ wurde nicht bestätigt.[12] Auch die Eliminierung von Trimethyliodsilan konnte nicht nachgewiesen werden. Mit CaI_2 konnte keine analoge Reaktion beobachtet werden.

Spektroskopische Charakterisierung

Ausgewählte NMR-Parameter der heterotrimetallischen Käfigverbindungen **12** und **13** sind in Tabelle II. 2. 1. zusammengefaßt.

Da beide Hexalithium–hexakalium-erdalkalimetall-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid)-bis(trimethylsiloxide) **12** und **13** den gleichen Strukturtyp aufweisen, zeigen auch die NMR-Daten große Ähnlichkeiten. Es bietet sich ein Vergleich zum eingesetzten Edukt $KP(H)Si^iPr_3$ **2** und dem nach der Lithiierung entstandenem $KLiPSi^iPr_3$ **11** an.

Die Metallierung des Kalium-triisopropylsilylphosphanids **2** führt durch die zweifach negative Ladung am Phosphoratom im ^{31}P-NMR-Spektrum zu einer Verschiebung ins höhere Feld für Verbindung **11** (-381.41 ppm). Ähnliches wurde für die doppelte Metallierung primärer Phosphane mit Lithium und Natrium beobachtet.[13] Der Einbau des Erdalkalimetalles in das Clustergerüst verursacht eine Tieffeldverschiebung um etwa 65 ppm für **12** und **13**.

Beide Verbindungen zeigen sowohl im protonengekoppelten als auch protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein breites Singulett mit nahezu identischen Verschiebungen von δ= -315.7 (**12**) und δ= -313.5 (**13**).

Tabelle II. 2. 1. Ausgewählte NMR-Parameter der heterotrimetallischen Käfigverbindungen **12** und **13,** sowie der eingesetzten Verbindung **2** und dessen Metallierungsprodukt **11.** Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen wurden in d_6-Benzol durchgeführt.

Verbindung	**2**	**11**	**12**	**13**
$\delta(^{31}P\{^1H\})$	-334.5	-381.4	-315.7	-313.5
$\delta(^{29}Si\{^1H\})$				
(Si^iPr_3)	34.2	22.1	21.9	22.1
($OSiMe_3$)			-5.3	-3.2
^1J(P,Si)	60.3	57.2	57.8	54.8
$\delta(^1H)$				
(CH)	1.23	-	-	-
(CH_3)	1.35	1.41	1.2	1.3
($OSiMe_3$)	-	-	-0.07	-0.07
$\delta(^{13}C\{^1H\})$				
(CH_3)	20.2	20.8	20.7	21.1
(CH)	15.36	16.70	16.6	16.6
($OSiMe_3$)	-		-2.3	-2.7
$\delta(^7Li\{^1H\})$	-	7.82	6.9	7.6

Das ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum der Verbindung **11** zeigt eine Verschiebung zu höherem Feld (δ= 22.12) bedingt durch die Metallierung von Verbindung **2** (δ= 34.2) und ist den ^{29}Si{^{1}H}-NMR Resonanzen der Hexalithium–hexakalium-erdalkalimetall-hexakis-(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxide) **12** (δ= 21.9) und **13** (δ= 22.1) sehr ähnlich.
Der Betrag der $^1J_{P,Si}$-Kopplungskonstante verkleinert sich durch die doppelte Metallierung und nimmt bei Verbindung **12** den größten Wert an (157.8 Hz). Die Resonanzen des $OSiMe_3$-Substituenten liegen bei δ= -5.3 (**12**) und δ= -3.2 (**13**).

Im ^{13}C{^{1}H}-NMR Spektrum beobachtet man Signale im Bereich zwischen δ= 15.36 und δ= 21.10 für die Isopropylgruppen, welche damit erfahrungsgemäß im charakteristischen Bereich liegen. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen des Siloxidliganden beider Verbindungen **12** und **13** ist bei durchschnittlich δ= -2.5 festzustellen.

Die Resonanzen für die Isopropylgruppe des Silylsubstituenten des Triisopropylsilylphosphans zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum kaum Verschiebungen verglichen mit der monometallierten Verbindung **2** und des zweifach metallierten Edukts **11**. Das Signal der Silanolateinheit ist bei δ= -0.07 für beide Verbindungen zu finden, was für eine ionische Bindungssituation spricht.

Aufgrund der Koordinationszahl (KZ= 3) am Lithiumatom können im ^{7}Li{^{1}H}-NMR-Spektrum chemische Verschiebungen im Bereich von δ= 7 gefunden werden. Kopplungen zwischen dem Phosphor- und dem Lithiumkern lassen sich nicht auflösen.

Molekülstruktur von Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) 12

Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2_1/n. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung II. 2. 1. zusammengefasst.

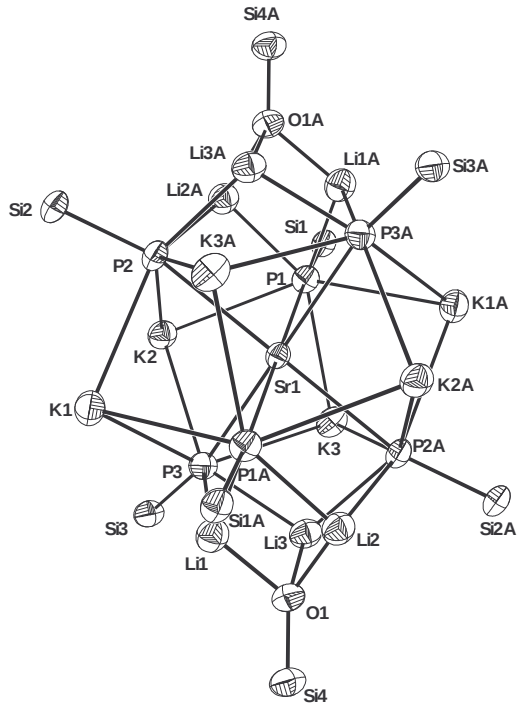


Abbildung II. 2. 1. Molekül- und Nummerierungsschema von Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **12**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe aller H-Atome sowie C-Atome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

Symmetriegenerierte Atome (-x+1, -y, -z+1) sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A versehen. Bindungslängen sind in Tabelle II. 2. 1**.** und Bindungswinkel in Tabelle II. 2. 2. zu finden. Das Strontiumatom ist oktaedrisch von den Triisopropylsilylphosphandiid-Einheiten umgeben. Sechs P_3-Flächen des Oktaeders sind von Kalium-Atomen überkappt mit Ausnahme von zwei sich gegenüberliegenden. Die P-P-Kanten dieser sich gegenüberliegenden P_3-Flächen sind über Lithium-Atome verbrückt, während die drei Lithium-Atome miteinander über den Me_3SiO-Liganden verknüpft sind. So ergibt sich eine Koordinationszahl von drei für die Alkalimetalle. Die Phosphoratome sind ungewöhnlicherweise siebenfach koordiniert, während sich die Sauerstoffatome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung befinden.

Tabelle II. 2. 1.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der heterotrimetallischen Triisopropylsilylphosphandiide **12** und **13**.

	n	1	2	3	Durchnittswert
12	**Sr1-P(n)**	311.14(8)	311.06(8)	308.95(9)	310.4
	P(n)-Si(n)	218.3(1)	217.9(1)	217.3(1)	217.8
	K1-P(n)	342.8(1)	326.9(1)	342.5(1)	336.7
	K2-P(n)	333.3(1)	344.1(1)	321.0(1)	
	K3-P(n)	329.0(1)	339.0(1)	351.5(5)	
	Li1-P(n)	259.2(6)	-	254.9(6)	256.9
	Li2-P(n)	257.8(6)	259.5(6)	-	
	Li3-P(n)	-	254.5(6)	255.3(5)	
	Li(n)-O4	190.7(6)	190.3(7)	191.0(6)	190.7
	O(4)-Si4	161.0(2)			
	K-C				339.25
13	**Ba1-P(n)**	317.97(6)	316.74(6)	317.63(6)	317.4
	P(n)-Si(n)	217.97(9)	217.62(9)	217.90(8)	217.8
	K1-P(n)	336.34(9)	323.53(9)	348.60(9)	340.2
	K2-P(n)	332.90(9)	355.49(9)	343.24(9)	
	K3-P(n)	344.79(9)	346.38(9)	330.27(9)	
	Li1-P(n)	260.5(4)	-	260.0(4)	258.9
	Li2-P(n)	-	258.1(4)	256.6(5)	
	Li3-P(n)	261.3(5)	256.9(4)	-	
	Li(n)-O4	188.8(5)	190.3(5)	190.6(5)	189.9
	O(4)-Si4	161.6(2)			
	K-C				353.9

Aufgrund des Radius des Strontiumatoms und der elektrostatischen Anziehungskraft sollte die Phosphandiidhülle kontrahieren. Dies aber hätte eine zunehmende elektrostatische Abstoßung der zweifach negativ geladenen Phosphor-Liganden zur Folge, die zudem noch den sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten tragen. Da vermutlich letzterer Effekt überwiegt, beträgt die Strontium-Phosphor-Bindungslänge durchschnittlich 310.4 pm und ist damit um etwa 10 pm länger als in bekannten Strontiumphosphaniden wie Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] (300.6 und 303.5 pm).[14] Die Kalium-Phosphor-Bindungslängen (Durchschnittswert: 336.7 pm) liegen im Bereich bekannter K-P-Abstände.[15] Die Werte der Li-P-Bindungslängen liegen mit 356.9 pm im charakteristischen Bereich bisher beobachteter Lithium-Phosphor-Atomabstände.[9,10]

Tabelle II. 2. 2.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der heterotrimetallischen Triisopropylsilylphosphandiide **12** (M= Sr) und **13** (M= Ba). Bei den angegebenen Beträgen handelt es sich um Durchschnittswerte.

	Bindungswinkel	
Verbindung	**12**	**13**
Li-P-Li	58.29	58.14
M-P-Si	**Sr-P-Si**	**Ba-P-Si**
	167.90	167.82
K-P-Si	105.54°	106.67
Li-P-Si	106.98	108.09
P-M-P	**P-Sr-P**	**P-Ba-P**
	97.31	83.55
P-K-P	84.38	75.90
Li-O-Li	82.00	82.97
Li-O-Si	130.70	130.01

Auch die P-Si-Abstände (217.3 bis 218.3 pm) zeigen keine außergewöhnliche Abweichung von den P-Si-Bindungslängen in Lithium-bis(triisopropylsilyl)phosphanid.[18]

Der Lithium-Sauerstoff-Abstand ist mit durchschnittlich 190.7 pm wesentlich kürzer als in vergleichbaren Verbindungen, da es sich dabei meist um sterisch anspruchsvolle Neutralliganden wie DME und THF handelt und in diesem Fall eine ionische Bindungssituation vorliegt. Der Sr-Li-Kontakt beträgt durchschnittlich 376.9 pm, während der Sr-K-Abstand 386.0 pm beträgt. Des weiteren ist eine agostische Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen der Triisopropylsilylgruppe und den Kalium-Atomen zu beobachten.

Mit einem durchschnittlichen K-C-Abstand von 339.25 pm ist er länger als bisher beobachtete intermolekulare Kalium-Kohlenstoff-Wechselwirkungen. Der Wert der O-Si-Bindungslänge beträgt 161.0 pm.

Das Strontiumatom ist von den Phosphoratomen oktaedrisch koordiniert. Allerdings sind die P-Sr-P-Winkel, durch das Wechselspiel von elektrostatischen Anziehung und Abstoßung mit einem Durchschnittswert von 97.31° verzerrt. Das Kalium-Phosphor-Grundgerüst bildet ein verzerrtes, hexagonales K_6P_6-Prisma aus, das in Abbildung II. 2. 2. zu sehen ist.
Die Verzerrung wird durch die elektrostatische Anziehung des Strontiumatoms und der Phosphandiideinheiten verursacht und führt einerseits zu einer Aufweitung der P-K-P-Bindungswinkel, die einen durchschnittlichen Wert von 84.38° einnehmen, andererseits zu einer Stauchung der Li-P-Li-Winkel (Durchschnittswert: 58.29°).

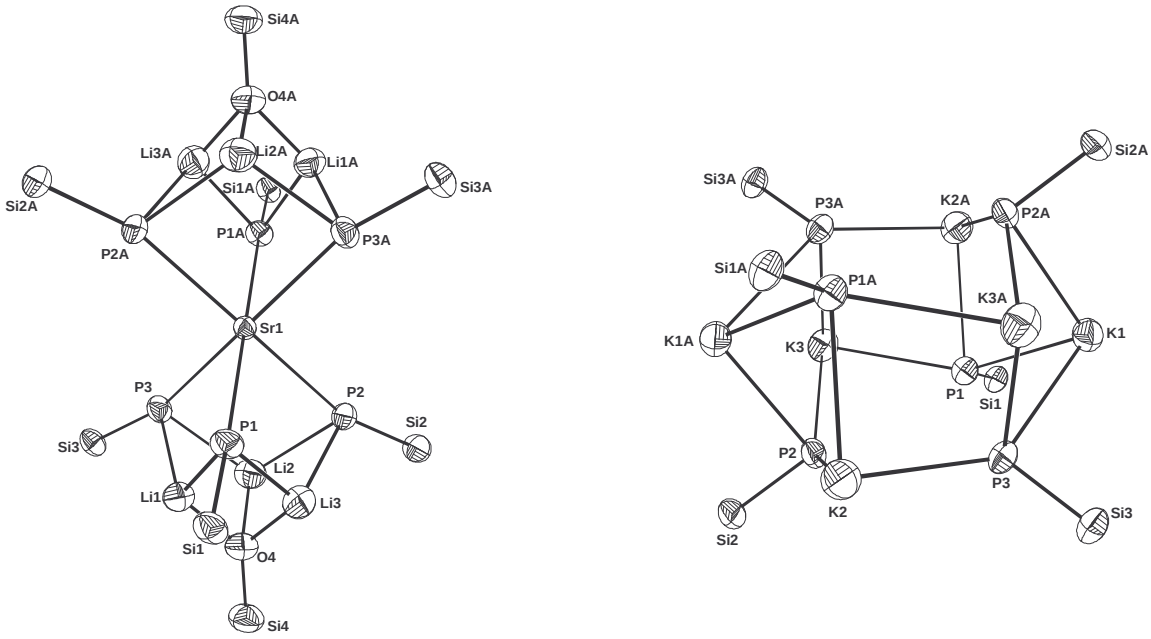


Abbildung II. 2. 2. Ausschnitte aus dem Polyedergrundgerüst des Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **12**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe aller H-Atome sowie C-Atome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

Durch den sterischen Anspruch der Triisopropylsilyl-Liganden und der agostischen Wechselwirkung der Isopropylgruppe mit den Kaliumatomen weicht der K-P-Si-Winkel mit 105.54° leicht vom idealen Tetraederwinkel ab. Die starke Anziehung der zweifach negativ geladenen Phosphoratomen und dem Strontiumatom hat einen stark aufgeweiteten Sr-P-Si-Winkel (Mittelwert: 167.9°) zur Folge. Die Li-O-Si-Bindungswinkel betragen 130.7° und weichen ebenfalls stark vom Tetraederwinkel ab.

Grund dafür ist die Koordination der Lithiumatome an die Phosphandiide, welche durch die Anziehung an das Erdalkalimetallatom die tetraedrische Koordinationssphäre stark verzerren. Aufgrund dessen ist der Li-O-Li-Winkel mit durchschnittlich 82 ° ebenfalls verzerrt.

Molekülstruktur von Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)bis(trimethylsiloxid) 13

Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid)bis(trimethylsiloxid) **13** kristallisiert isotyp zu Verbindung **12** und läßt sich analog beschreiben. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung II. 2. 3. zusammengefaßt. Symmetriegenerierte (-x+1, -y, -z+1) Atome sind mit dem Großbuchstaben A versehen. Bindungslängen sind in Tabelle II. 2. 1. und Bindungswinkel in Tabelle II. 2. 2. zu finden.

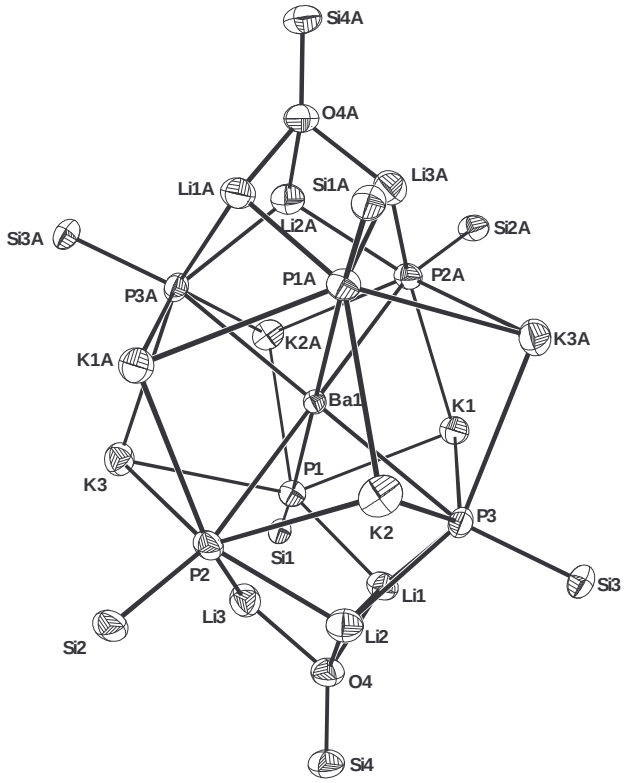


Abbildung II. 2. 3. Molekül- und Nummerierungsschema von Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilyl-phosphandiid)-bis(trimethylsiloxid) **13**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe aller H sowie C-Atome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit A gekennzeichnet.

Der Wert des Ba-P-Abstands liegt mit durchschnittlich 317.4 pm im Bereich bereits bekannter Barium-Phosphor-Bindungen wie Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)-phosphanid] (315.8 bis 319.0 pm).
Die Ba-P-Bindungslängen sollten aufgrund der elektronischen Anziehungskraft von Dianionen und Dikationen kürzer als in Vergleichsverbindungen sein. Andererseits wird die stärkere Anziehungskraft durch die elektrostatische Abstoßung der Dianionen und den Wechselwirkungen der sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten aufgehoben.

Durch den Einbau des größeren Erdalkalimetalls Barium sind die K-P-Bindungslängen (durchschnittlich 340.2 pm) und Li-P-Bindungen (256.6 bis 261.3 pm) leicht gedehnt und nehmen somit etwas größere Werte ein als die in Verbindung **12**.

Die P-Si-Bindungslängen sind genauso lang wie in Verbindung **12** und liegen somit im typischen Bereich. Auch der Lithium-Sauerstoff-Abstand ist mit durchschnittlich 190.7 pm genauso lang wie in Verbindung **12** und aufgrund des ionischen Charakters der Bindung wesentlich kürzer als in vergleichbaren Verbindungen, da es sich dabei meist um sterisch anspruchsvolle Neutralliganden wie DME und THF handelt.

Der Ba-Li-Kontakt beträgt durchschnittlich 379.2 pm, während der Ba-K-Abstand etwa 387.9 pm beträgt; beide Bindungslängen ähneln den Erdalkalimetall-Alkalimetall-Bindungen in Verbindung **12**. Analog dazu tritt auch hier eine agostische Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffatomen der Triisopropylsilylgruppe und den Kalium-Atomen auf mit einem durchschnittlichen K-C-Abstand von 353.9 pm, der ebenfalls länger ist als bisher beobachtete intramolekulare Kalium-Kohlenstoff-Wechselwirkungen. Der Wert der O-Si-Bindungslänge beträgt 161.6 pm. Damit ist die O-Si-Bindung im Rahmen der Standardabweichung genauso lang wie in Verbindung **12**.

Das Bariumatom befindet sich, bedingt durch seine Größe, in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung. Das verursacht eine Stauchung der P-Ba-P-Winkel um fast 14° (Mittelwert: 93.55°). Durch diese Verzerrung betragen die Werte der P-K-P-Bindungswinkel durchschnittlich 75.9° und die Li-P-Li-Winkel etwa 58.1°.

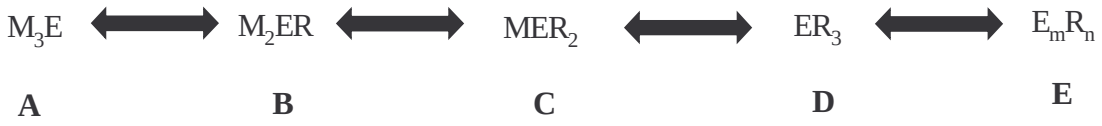
Auch hier ist eine Abweichung vom idealen Tetraederwinkel für die K-P-Si-Bindungswinkel zu beobachten, da ebenfalls agostische Wechselwirkungen zwischen Kaliumatom und Kohlenstoffatom des Triisopropylsilyl-Liganden vorherrschen.

Die Li-O-Si-Bindungswinkel betragen 130° und sind genauso groß wie in Verbindung **12**. Sie weichen somit stark vom Tetraederwinkel ab. Grund ist auch hier die Koordination der Lithiumatome an die Phosphandiide, welche durch die Anziehung an das Erdalkalimetallatom die tetraedrische Koordinationssphäre stark verzerren. Deshalb ist der Li-O-Li-Winkel und der Li-P-Si-Winkel mit durchschnittlich 82.00° bzw. 108.09° vergleichbar mit denen in Verbindung **12**.

II. 3. 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) 14

II. 3. 1. Einleitung

Alkalimetall-Pnictogen Verbindungen sind in unterschiedlichen Zusammensetzungen bekannt. Während die salzartigen Verbindungen vom Typ **A** Festkörperstrukturen ausbilden, ist von den monometallierten Alkalimetallpnictogenen **C** eine Vielzahl von Strukturen bekannt, die eingehend in Kapitel II. 1. besprochen wurde. Die Tendenz der binären Alkalimetallpnictogene **B** zur Ausbildung höherer Aggregate liegt zwischen denen der monometallierten Derivate **C** und den typischen Festkörperstrukturen von **A**.[1, 2]



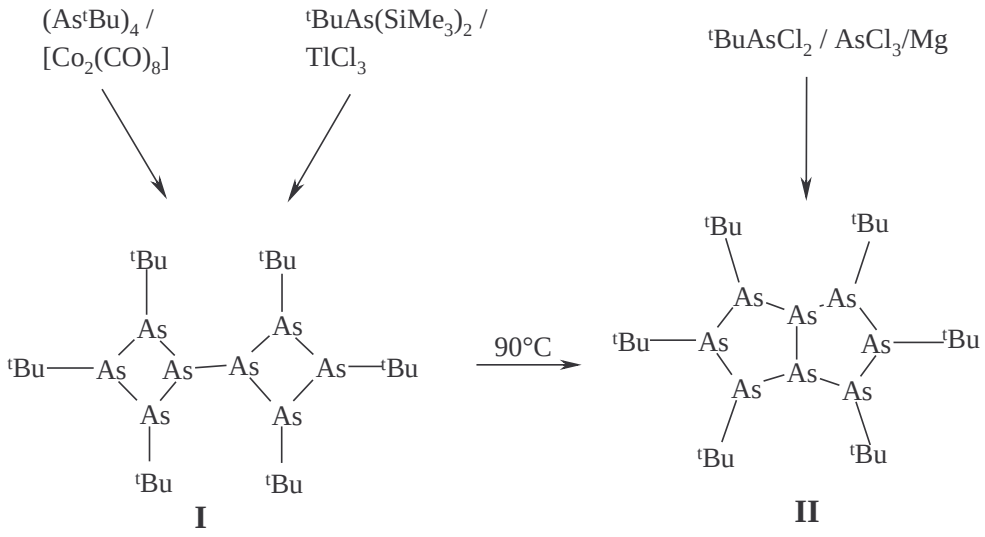
R = Organyl, Silyl, H
M = Alkalimetall
E = P, As, Sb, Bi

Durch den vollständigen Ersatz des Metalles erreicht man die Pentelane **D** deren Wasserstoffverbindungen bei höheren Temperaturen zur Zersetzung neigen.[3] Durch Substitution mit sperrigen Liganden kann die Stabilität erhöht werden. Silylsubstituierte Pentelane, die im großen Umfang für Phosphor und Arsen bekannt sind, finden Verwendung als Precursor für die Synthese von Penteliden **C**.[4] Bei einem höheren Gehalt des Elementes der Gruppe 15 erhält man Polypentelane **E** der unterschiedlichsten Zusammensetzungen.

Bei den Polyphosphanen sind acyclische, kettenförmige Phosphane, cyclische und oligocyclische sowie käfigartige Verbindungen seit langem bekannt.[3, 5] Von fast allen oligocyclischen Phosphor-Wasserstoffverbindungen existieren organische Derivate. Die Chemie der Phosphane wird von der Stabilität des fünfgliedrigen P_5-Cyclus bestimmt, so daß zur Isolierung anderer Strukturen mehr oder weniger sperrige Substituenten an das Phosphoratom gebunden sein müssen.[4] Diese stabilisieren unter anderem polycyclische P_4-Ringstrukturen, welche über P-P-Bindungen verknüpft sind.[3] Ein Beispiel ist das von *Baudler et al.* durch thermische Zersetzung von 1,2-Di(tert-butyl)diphosphan synthetisierte $^tBu_6P_8$.[6, 7]

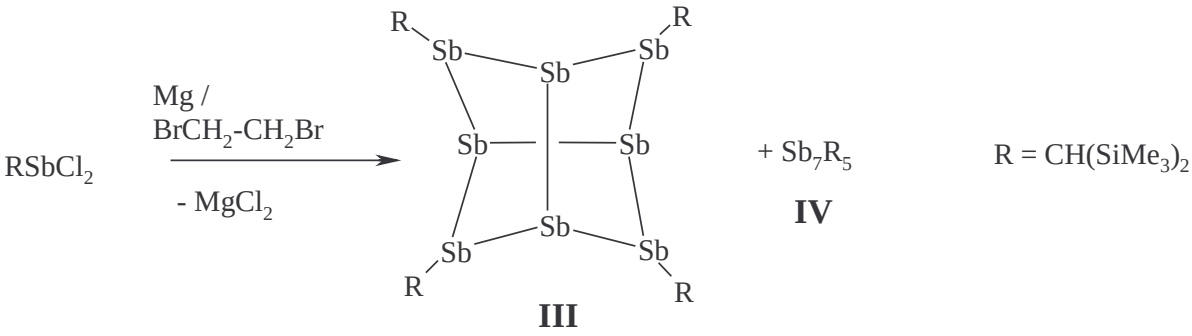
Analoge homonucleare Gerüststrukturen sollten bei den entsprechenden Arsanen auftreten, welches zum Beispiel für das Verbindungspaar $(Me_3Si)_3P_7$ und $(Me_3Si)_3As_7$ bestätigt werden konnte.[8, 9] Allerdings kennt man für die Verbindungsklasse der Oligoarsane zwei isomere Formen des polycyclischen $^tBu_6As_8$.

Baudler et al.[6] synthetisierten 2,3,4,6,7,8-Hexa(tert-butyl)bicyclo[3.3.0]octaarsan **II** entsprechend Schema II. 3. 1. aus tert-Butyldichlorarsan und Arsentrichlorid in Anwesenheit von Magnesium. Die Umsetzung von tert-Butyl-bis(trimethylsilyl)arsan mit $TlCl_3$ führt zu 2,2',3,3',4,4'-Hexa(tert-butyl)-1,1'-di(cyclotetraarsan) **I**,[10] das auch bei der Reaktion von Tetra(tert)butylcyclotetraarsan mit $Co_2(CO)_8$ anfällt.[11] Beim mehrstündigen Erhitzen von **I** in Toluol beobachtet man die Umlagerung zu **II**.[11].



Schema II. 3. 1.

Während monocyclische Stibane seit langem untersucht werden, ist von den polycyclischen Oligostibanen bislang nur wenig bekannt.[12] So wurde 2000 die Darstellung der Polycyclen Sb_8R_4 **III** und Sb_7R_5 **IV** veröffentlicht.[13] Die Synthese gelang durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dichlorstiban mit Magnesium in Anwesenheit von 1,2-Dibromethan entsprechend Gleichung II. 3. 1, wobei neben den Verbindungen **III** und **IV** auch die Monocyclen R_3Sb_3 und R_4Sb_4 sowie R_3Sb isoliert werden konnten.

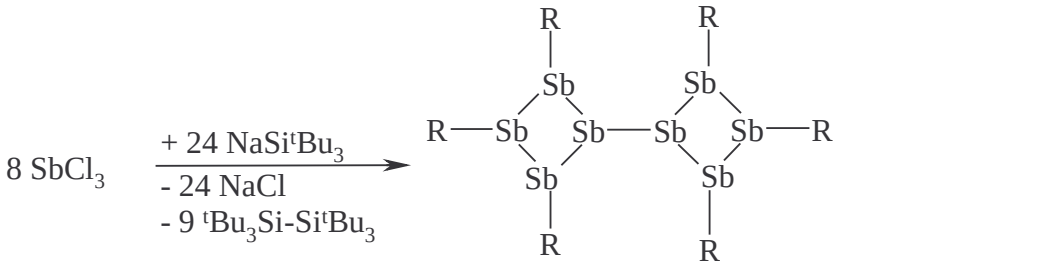


Gleichung II. 3.1.

Im Bereich der polycyclischen Oligobismutane liegen noch weit weniger Untersuchungen vor.[12, 14] Selbst die Reaktion des sterisch außerordentlich anspruchsvollen Tri(tert-butyl)silyl-natriums mit Bismuttribromid verläuft sehr unübersichtlich,[15] wobei als einziges isolierbares Bismutan monocyclisches $(BiSi^tBu_3)_4$ strukturell untersucht werden konnte.

Synthese von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) 14

Die Reaktion von Antimontrichlorid mit Tri(tert-butyl)silylnatrium liefert bei einer Stöchiometrie von 1:3 nach Gleichung II. 3. 2. 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14**. Das hierbei anfallende Hexakis(tert-butyl)disilan läßt sich NMR-spektroskopisch identifizieren.[15] Eine Reaktionsführung bei veränderter Stöchiometrie liefert ebenfalls in guter Ausbeute, bezogen auf die Unterschusskomponente, das Octastiban **14.** Die Bildung von Bis[tri(tert-butyl)silyl]antimonchlorid und Tri(tert-butyl)silylantimondichlorid können nicht beobachtet werden.



14

Gleichung II. 3. 2.

Spektroskopische Charakterisierung:

Ausgewählte NMR-Parameter von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14** sind in Tabelle II. 3. 1. zusammengefaßt.

Tabelle II. 3. 1. NMR-spektroskopische Daten von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14** und Tri(tert-butyl)silylnatrium im Vergleich. Die Verschiebungen sind in ppm angegeben.

	14	**^{t}Bu$_3$SiNa(THF)**[16]
δ(^{29}Si{^{1}H})	40.61 (s, 4 Si^{t}Bu$_3$), 34.08 (s, 2 Si^{t}Bu$_3$)	um 44 (δ-Wert ist konzentrationsabhängig)
δ(^{13}C{^{1}H})		
(C̲H$_3$)	32.07 (s, breit)	34.59
(C̲Me$_3$)	26.01 (s, breit)	24.05
δ(^{1}H)		
(CH$_3$)	1.36 (s, breit)	1.34

Im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum erkennt man zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ= 40.61 und 34.08. Beide Resonanzen treten in Form von Singuletts im Verhältnis 2:1 auf und sind im Vergleich zum eingesetzten Tri(tert-butyl)silylnatrium um 4 bzw. 10 ppm nach höherem Feld verschoben. Weitere Isomere sind spektroskopisch nicht nachweisbar.

Die Signale der Tri(tert-butyl)silylgruppen sind im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zwischen δ= 32.07 und δ= 26.01 zu beobachten und liegen damit im charakteristischen Bereich.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ= 1.36 für die Methylgruppen der Tri(tert-butyl)silyl-Substituenten, welches im erwarteten Bereich liegt. Die Signale sind sowohl im ^{13}C-NMR als auch im ^{1}H-NMR-Spektrum verbreitert und die Resonanzen der chemisch unterschiedlichen Tri(tert-butyl)silylgruppen nicht aufgelöst.

Molekülstruktur von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) 14

Molekülmodell und Nummerierungsschema von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14** sind in Abbildung II. 3. 1. dargestellt. Die durch das Inversionszentrum (x+1, y-1, +z) erzeugten Atome sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 3. 2. zu finden. Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ und bildet zwei gefaltete Sb_4-Vierringe, die über eine σ-Sb-Sb-Bindung verknüpft sind, aus. Jedes Antimonatom ist somit dreifach koordiniert.

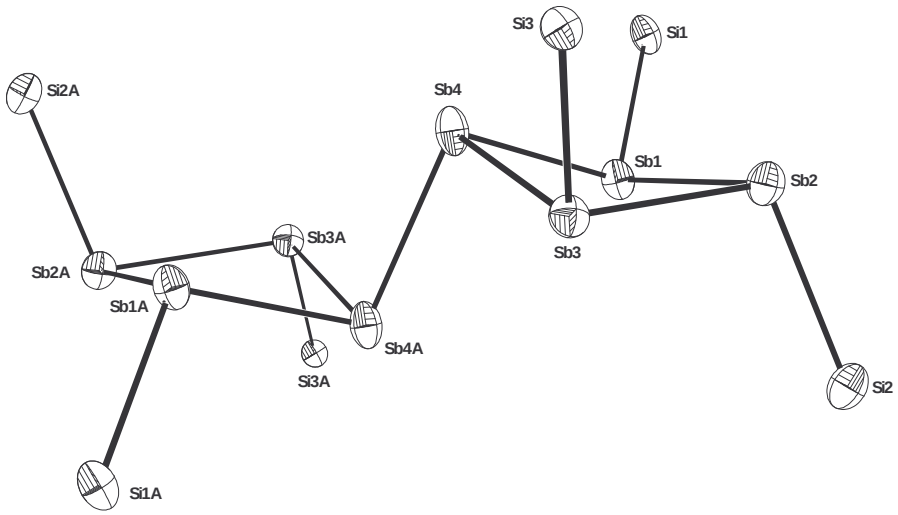


Abbildung II. 3. 1. Molekül- und Nummerierungsschema von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **(14)**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe aller H-Atome sowie C-Atome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet.

Durch den großen Raumanspruch der Tri(tert-butyl)silyl-Gruppen wird eine Faltung des viergliedrigen Sb_4-Cyclus erzwungen, so daß das all-trans-Isomere ausgebildet wird.
Der Winkel zwischen den zwei Sb_3-Flächen beträgt 151.7°. Eine ähnliche Faltung ist in $[^tBu_3SiBi]_4$ zu beobachten (Faltungswinkel zwischen Bi_3-Flächen: 150°).[15]

Tabelle II. 3. 2. Charakteristische Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14** und ausgewählten Vergleichsverbindungen.

Verbindung	Sb-Sb [pm]	M-Si[pm]	MMSi [°]	MMM [°]	Literatur
$(Me_3Si)_2Sb\text{-}Sb(SiMe_3)_2$	286.7(1)	258.7(1)-260.1(1)	94.43(3)-98.68(1)	-	[17]
$[^tBuSb]_4$	281.4(2)-282.1(2)	-	-	84.8(1)-85.2(1)	[19]
$[(Me_3Si)_2CHSb]_4$	282.2(1)-287.8(1)	-	-	80.14(2)-80.75(1)	[18]
$[^tBu_3SiBi]_4$	-	275.0(6)-276.5(5)	100.3(1)-108.9(1)	87.97(2)-88.10(2)	[15]
$Sb_8(Sit Bu_3)_6$ (**14**)	285.4(7)-286.65(6)	267.1(2)-264.9(2)	101.64(5)-110.65(5)	86.97(2)-89.89(2)	

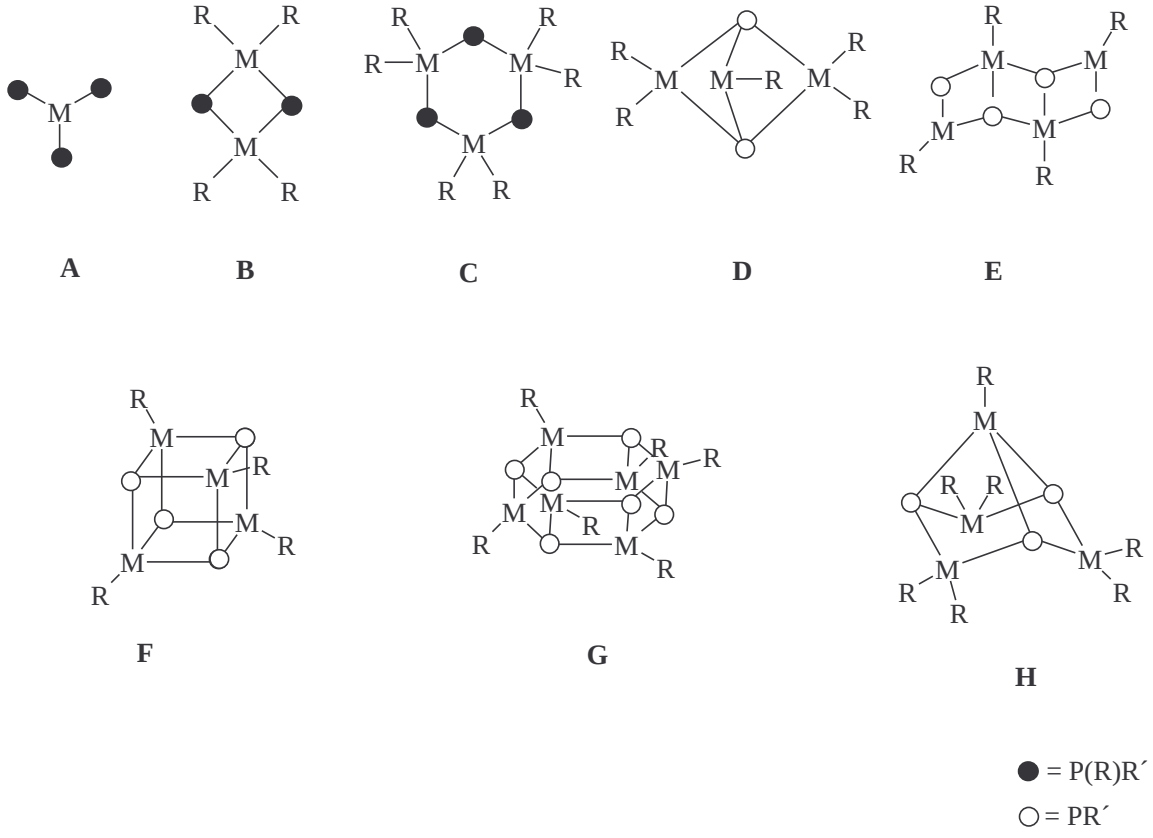
Die Sb-Sb-Bindungslängen betragen durchschnittlich 285.4 pm und liegen damit im Bereich bisher bekannter Verbindungen, wie zum Beispiel $(Me_3Si)_2Sb\text{-}Sb(SiMe_3)_2$ (286.7(1) pm). Der Sb-Si-Bindungsabstand nimmt einen Mittelwert von 265.8 pm ein und ist damit wegen der Abstoßung der raumerfüllenden Silylsubstituenten etwa 6 pm länger als in $(Me_3Si)_2Sb\text{-}Sb(SiMe_3)_2$ (Durchschnittswert: 259.4 pm).

Die sterische intramolekulare Spannung führt nicht nur zur Faltung des viergliedrigen Ringes, sondern auch zu einer Aufweitung der Sb-Sb-Sb-Bindungswinkel. Somit sind die Winkel mit Werten von 86.97 bis 89.89° größer als die in $[(Me_3Si)_2CHSb]_4$ (80.14 bis 80.75°) und $[^tBuSb]_4$ (84.8 bis 85.2°) mit weniger sperrigen Substituenten. Die Sb-Sb-Si-Winkel reichen von 101.64 bis 110.65° und sind durch den sterischen Anspruch der Tri(tert-butyl)silylgruppen stark aufgeweitet.

II. 4. Tri(alkyl)silylphosphanide und -diide der Gruppe 13

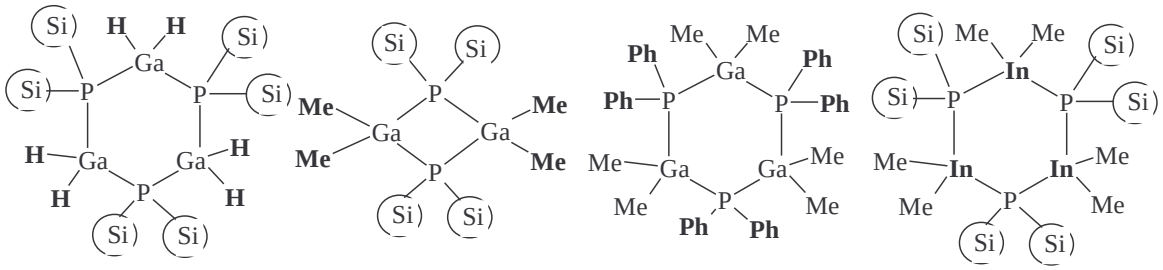
II. 4. Einleitung

Verbindungen der Gruppe 13/15 gehören zu der am besten studierten Substanzklasse in der anorganischen Hauptgruppenchemie. Da diese Produkte zur Gewinnung von 13/15-Nanopartikeln[1, 2] dienen, sind mittlerweile zahlreiche Erdmetall-Pniktogen-Derivate dargestellt und teilweise erschöpfend charakterisiert worden.[3] Neben der Alkaneliminierung, die bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten träge und damit unpraktisch wird, erlangte die „Salzmethode“ (Abspaltung von Alkalimetallhalogeniden) größere Bedeutung.[4] Auch die „Desilylierungsmethode“ (Eliminierung von SiH_4, Me_3SiX, mit X= Halogen, H) ist eine geeignete Synthesemethode bei Anwesenheit sperriger Substituenten.[5]



Die am häufigsten beobachteten Strukturmotive sind neben monomeren Derivaten des Typs **A**[6, 7] vier- (**B**)[8] und sechsgliedrige Ringe (**C**)[9] sowie Käfigverbindungen der Zusammensetzung $[RMPR´]_m$ (M= Al, Ga, In; R= H, Alkyl, Halogen; R´= Alkyl,

Trialkylsilyl) mit m = 4 (**F**)[10] und 6 (**G**).[11] Auch trigonal bipyramidale Formen **D**,[12] leiterartige Strukturen **E**,[13] Sesselformen **H**[10b] und sogar heptamere Clusterstrukturen[10b] sind vereinzelt bekannt. Welche Phosphanidstruktur ausgebildet wird, hängt von der Art der Synthese, der Größe der Substituenten und vom Radius des Elementes der Gruppe 13 ab. Während die Reaktion von LiP^tBu_2 mit InI_3 zum monomeren $In(P^tBu_2)_3$ im Strukturtyp **A** führt, erhält man aus der Reaktion von $^tBu_2PH$ und $InEt_3$ das dimere $[Et_2InP^tBu_2]_2$ vom Typ **B**.[4a] Ein Beispiel für den trimeren Typ **C** ist $[H_2GaP(SiMe_3)_2]_3$ (**I**).[14] Erhöht man den sterischen Anspruch am Galliumatom durch formales Einführen einer Methylgruppe, isoliert man $[Me_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ (**II**),[15] das wiederum den Vierringtyp **B** ausbildet. Senkt man die Raumerfüllung durch weniger sperrige Gruppen am Phosphoratom, so wird der Sechsring **C** ausgebildet, was zum Beispiel für $[Me_2GaPPh_2]_3$ (**III**)[16] realisiert werden kann.



I **II** **III** **IV**

Si = $Si(CH_3)_3$

Ändert man das Element der Gruppe 13 bei gleichbleibendem Liganden am Phosphor- und Erdmetallatom, werden ebenfalls unterschiedliche Strukturtypen ausgebildet. So nimmt das bereits erwähnte $[Me_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ (**II**)[15] die Vierringstruktur ein, während das homologe $[Me_2InP(SiMe_3)_2]_3$ (**IV**)[17] die trimere Form **C** ausbildet.

Inzwischen sind auch Erdmetall-Phosphandiid Verbindungen bekannt. Normalerweise erfolgt die Synthese über die Umsetzung von doppelt lithiierten Phosphandiiden mit substituierten Halogeniden der Gruppe 13 oder über Alkaneliminierung aus den Erdmetall-Phosphaniden. Dabei werden zum Teil ungewöhnliche Strukturen realisiert. *Petrie und Power* erhielten durch Reaktion von Li_2P^tBu mit 2 Äquivalenten $(^tBu)_2GaCl$ unter Abspaltung von $^tBu_3Ga$ ein Gallium-Phosphandiid mit einem trigonal bipyramidalen Ga_3P_2-Grundgerüst vom Typ **D**.[12]

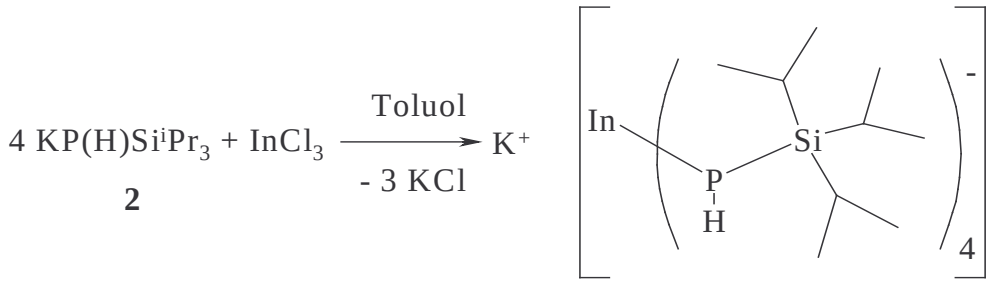
Nach Berichten von *von Hänisch* kann bei der Umsetzung von Aluminiumtrichlorid und Dilithiumtriisopropylsilylphosphandiid sowohl ein Tetrameres mit einem leiterförmigen Al_4P_4-Fragment vom Typ **E** als auch ein Hexameres mit einem hexagonalen Al_6P_6-Prisma **G** isoliert werden.[13] Setzt man statt Aluminiumtrichlorid Me_2AlCl ein, so erhält man einen anionischen Al_4P_3-Käfig, der als Typ **H** kristallisiert.[10b]

Über die Heterocubane vom Typ **F** ist bisher nur wenig bekannt. 1990 synthetisierten *Cowley et al.* den ersten Al_4P_4-Würfel durch Alkaneliminierung aus dimerem $[^{i}BuAlPSiPh_3]_2$, während das strukturanaloge Gallaphosphacuban aus $^{t}BuGaCl_2$ und Ph_3SiPLi_2 hergestellt werden kann.[10a] 1993 wurde der erste Indium-Phosphor-Würfel $[^{i}PrInPSiPh_3]_4$ veröffentlicht, welcher durch die Reaktion von Li_2PSiPh_3 mit $^{i}PrInI_2$ erhalten werden konnte.[18] Die im folgenden beschriebenen Erdmetall-Phosphanide wurden durch „Salzeliminierung“ und durch „Alkaneliminierung“ hergestellt. Für die Metathesereaktionen wurden ausschließlich die in Kapitel II. 1. besprochenen Kalium-tri(alkyl)silylphosphanide **2** und **7** eingesetzt. Dadurch gelang unter anderem die Synthese von Phosphandiiden der Gruppe 13 über die Abspaltung von Tri(alkyl)silylphosphan.

II. 4. 1. Monomere Tri(alkyl)silylphosphanide der Gruppe 13

Synthese von Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat 15

Während oligomere Indium-Phosphorverbindungen inzwischen bekannt sind und oben genannte Strukturtypen aufweisen, existieren nur wenige monomere Indiumphosphanide. Die Synthese eines homoleptischen Tris[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]indans (**A**),[7] das als Pyridin-Addukt kristallisierte, konnte durch die Metallierung von $HP(SiMe_3)_2$ mit Tri(tert-butyl)indan erreicht werden. Auch die Umsetzung von $^{t}Bu_2PLi$ mit $InCl_3$ führt zu einer Verbindung mit dreifacher Koordination der Phosphoratome am Indium.[4a] Die Größe der Substituenten am Phosphoratom ist hierbei entscheidend. Ist die Gruppe am Phosphor weniger sperrig, so läßt sich auch eine vierfache Koordination des Metallatoms erreichen. Ein solvensgetrenntes Ionenpaar wie $[Li(THF)_4^+][In(PPh_2)_4^-]$ in Form eines -„at“ Komplexes konnte durch Metathesereaktion von Lithium-diphenylphosphanid und Indiumtrichlorid in THF isoliert werden.[19] Die Reaktion von Kalium-triisopropylsilylphosphanid **2** und Indiumtrichlorid in Toluol führt zum coligandenfreien Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15** gemäß Gleichung II. 4. 1. 1..



2 **15**

Gleichung II. 4. 1. 1.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 4. 1. 1. zeigt ausgewählte IR- und NMR-Parameter des Kalium-triisopropylsilylphosphanids **2** im Vergleich zu Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)-indat **15** und Indiumphosphanid $[Et_2InP(H)Si^iPr_3]_2$.[20]

Tabelle II. 4. 1. 1. Ausgewählte NMR- und IR-Parameter von Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15** sowie der eingesetzten Verbindung **2** und des vergleichbaren Indiumphosphanides $[Et_2InP(H)Si^iPr_3]$**.** Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen wurden in d_6-Benzol durchgeführt.

Verbindung	**2**	**15**	**$[Et_2InP(H)Si^iPr_3]_2$**[20]
$\delta(^{31}P\{^1H\})$	-334.5	-268.85	-268.3
$^1J(P,H)$	157.1	186.53	243
$\delta(^{29}Si\{^1H\})$			
(Si^iPr_3)	34.2	26.2	23.0
$^1J(P,Si)$	60.3	15.80	-
$\delta(^1H)$			
(CH)	1.23	1.32	1.18
(CH_3)	1.35	1.32	-
$\delta(^{13}C\{^1H\})$			
(CH_3)	20.24	20.00	-
(CH)	15.36	18.33	-
***v* (P-H) [cm^{-1}]**	2230	2289	2308

Während man für **2** aus dem ^{31}P-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von δ= -334.5 und eine $^1J_{P,H}$-Kopplungskonstante von 157.1 Hz entnehmen kann, beobachtet man für das

Indat **15** eine Hochfeldverschiebung der ^{31}P-NMR Resonanz um fast 70 ppm bei gleichzeitiger Vergrößerung der $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante um fast 30 Hz. Im ^{31}P-NMR-Spektrum des dimeren Indium-triisopropylsilylphosphanids findet man eine chemische Verschiebung im gleichen Bereich wie für das Kalium-Phosphanylindat **15**, allerdings ist der Betrag der $^{1}J_{P,H}$-Kopplung aufgrund des Ringschlusses um fast 60 Hz größer.
Die Resonanz des Triisopropylsilyl-Substituenten unterliegt im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum ebenfalls einer Hochfeldverschiebung (δ= 26.3) bei gleichzeitiger Verkleinerung der $^{1}J_{P,Si}$-Kopplungskonstante um fast 45 Hz.
Die Signale der Triisopropylsilylgruppe liegen sowohl im ^{13}C{^{1}H}-NMR- als auch im ^{1}H-NMR-Spektrum im erwarteten Bereich, allerdings kann im ^{1}H-NMR-Spektrum die Resonanz der PH-Gruppe nicht beobachtet werden.

Die Streckschwingungen der PH-Funktionen des Eduktes **2** und des Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indats **15** unterscheiden sich um etwa 30 Wellenzahlen.

Molekülstruktur von Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat 15

Abbildung II. 4. 1. zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema des Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indats **15,** wobei die durch Translationssymmetrie (x+1, y, z) erzeugten Molekülfragmente durch den nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet sind. Die Abbildung zeigt zwei der sich translatorisch wiederholenden Fragmente des polymeren Stranges. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 4. 1. 2. wiedergegeben.

Das Indium-Atom ist hierbei verzerrt tetraedrisch von vier Phosphoratomen umgeben, wodurch die anionischen Indateinheiten ausgebildet werden. Jeweils zwei der Indatanionen sind über Kaliumatome verknüpft. Es liegen somit eindimensionale Stränge parallel zur kristallographischen a-Achse vor. Die an die Phosphoratome gebundenen H-Atome treten abwechselnd transannular cis und trans angeordnet auf.

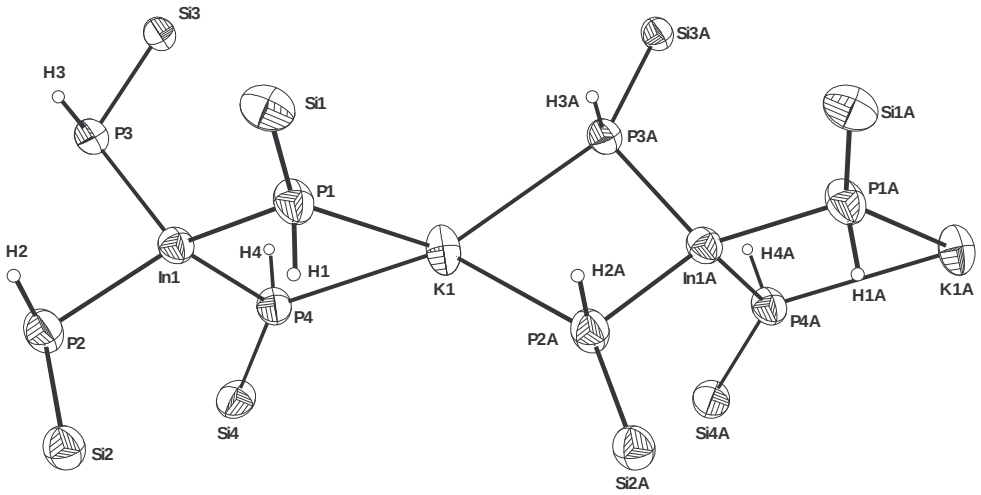


Abbildung II. 4. 1. Molekül- und Nummerierungsschema von Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15**. Es sind zwei Molekülfragmente des polymeren Stranges abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der H-Atome mit Ausnahme der an P-Atome gebundenen verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet.

Die In-P-Bindungslängen reichen von 255.9(1) bis 258.1(1) pm und ähneln somit denen des Tetrakis(diphenylphosphanyl)indats, obwohl hier solvengetrennte $[Li(THF)_4^+]$-Kationen und isolierte $[In(PPh_2)_4^-]$-Anionen vorliegen.[19] Die Kalium-Phosphor-Abstände variieren zwischen 326.9(2) und 332.3(2) pm und liegen im charakteristischen Bereich. Im coligandenfreien Kalium-2,4,6-tri(tert-butyl)phenylphosphanid treten ähnliche K-P-Bindungslängen von 318 bis 336 pm auf.[21]

Tabelle II. 4. 1. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Kalium-tetrakis(triisopropyl-silylphosphanyl)indat **15**.

Bindungslängen und -winkel	$K\{In[P(H)Si^iPr_3]_4\}$ **15**
In-P [pm]	255.9(1)-258.1(1)
P-Si [pm]	224.3(2)-225.6(2)
K-P [pm]	326.9(2)-332.3(2)
P-In-P [°]	93.08(4)-122.06(4)
P-K-P [°]	68.43(3)-70.17(3)
Si-P-In [°]	115.93(6)-120.30(6)
Si-P-K [°]	137.21(6)-145.94(6)
In-P-K [°]	95.37(4)-97.96(4)

Die P-Si-Bindungslängen betragen durchschnittlich 225 pm und besitzen damit einen ähnlichen Wert wie die entsprechenden Atomabstände im dimeren $[Et_2InP(SiMe_3)_2]_2$.[17]

Die Flächennormalen der aus den Atomen In1, P1, P4 und In1, P2, P3 berechneten Flächen schließen einen Winkel von 94.4° ein. Mit einem Winkel von 92.8° zwischen den Flächennormalen der Ebenen K1, P1, P4 sowie K1, P2A, P3A ist der eingeschlossene Winkel kleiner. Die endocyclischen P1-In1-P4 und P2-In1-P3-Bindungswinkel betragen 94.75(4)° und 93.08(4)°, während die exocyclischen P-In-P-Winkel zwischen 110.94(4)° und 122.06(4) variieren. Grund dafür ist die elektrostatische Anziehung zwischen den Anionen und dem Kaliumkation und die intramolekulare Abstoßung der Phosphanylgruppen bei Abwesenheit des Kaliumatoms.

Wegen der im Vergleich zur In-P-Bindungslänge viel größeren K-P-Abstände fallen die endocyclischen P-K-P-Bindungswinkel viel kleiner aus (68.43(3)° bis 70.17(3)°), da diese einer geringeren sterischen Abstoßung der weiter entfernten Phosphanylliganden unterliegen.
Die Si-P-In-Bindungswinkel reichen von 115.93(6)° bis 120.30(6)° und sind somit größer als der Tetraederwinkel. Aufgrund der sterischen Abstoßung der anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten kommt es zu einer Aufweitung der Si-P-In-Bindungswinkel. Die Si-P-K-Bindungswinkel betragen durchschnittlich 142° und sind somit, bedingt durch die Vierringstruktur, größer als die entsprechenden Winkel in ([18]-Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7**. Diese verursacht auch eine Stauchung der In-P-K-Bindungswinkel (95.37(4) bis 97.96(4)°).

II. 4. 2. Dimere Tri(alkyl)silylphosphanide der Gruppe 13

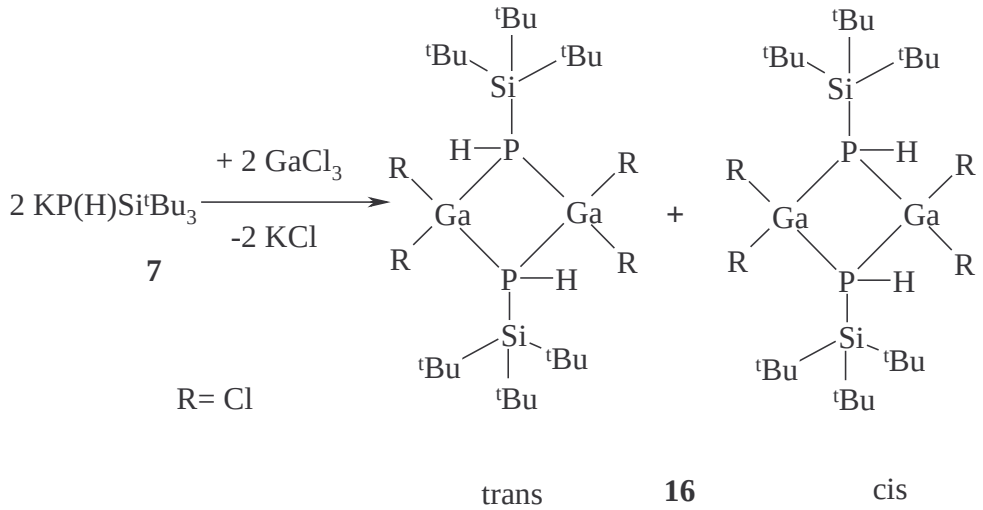
Synthese von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 16, Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 17, Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] 18 und Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] 19

Die Vierringcyclen der Phosphorverbindungen der Gruppe 13 sind in letzter Zeit zahlreich untersucht worden. Je nach Syntheseweg können unterschiedlichste Substituenten am Metall der Gruppe 13 eingeführt werden, wobei am häufigsten viergliedrige Ringe mit Organylsubstituenten am Erdmetall publiziert worden sind.[8, 15] Die bisalkylierten Derivate $[R_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ beispielsweise sind für die Substituenten Me,[9b, 22] Et,[23] $CH_2{}^tBu$[24] und CH_2SiMe_3[25] zugänglich. Dabei werden ungewöhnliche Struktureigenschaften erhalten. So ermöglichte die Umsetzung von $^iPr_3Ga$ mit $^iPr_2PH$ die Isolierung eines Gallium-Phosphor-Vierrings mit „butterfly"-Stuktur und dem bislang kleinsten Faltungswinkel.[26] Durch den Einsatz des (S)-2-Methylbutyl-Substituenten konnten sogar viergliedrige M_2P_2-Cyclen synthetisiert werden, welche chirale Eigenschaften aufweisen.[27] Setzt man Triethylindium mit Triisopropylsilylphosphan um, so entsteht ein Indium-Phosphor-Vierring mit außergewöhnlich großen $^1J_{P,H}$ und $^2J_{P,P}$-Kopplungskonstanten.[20]

Durch Reaktion von GaX_3 (X= Cl[29], Br, I[28]) mit $P(SiMe_3)_3$ und anschließender Eliminierung von Trimethylsilylhalogeniden erhält man Gallium-Phosphor-Vierringe vom Typ $[X_2GaP(SiMe_3)_2]_2$, die statt der Alkylsubstituenten Halogenidreste am Trielatom tragen. Bisher wurden lediglich Triel-Phosphor-Derivate sekundärer Phosphane isoliert. Durch den formalen Ersatz eines Silylrestes durch ein Wasserstoffatom gewinnt man Verbindungen mit ungewöhnlichen NMR-spektroskopischen Eigenschaften. So konnten beim eingangs erwähnten dimeren $[Et_2InP(H)Si^iPr_3]_2$ $^1J_{P,H}$ und $^2J_{P,P}$-Kopplungskonstanten von über 200 Hz gemessen werden.[20]

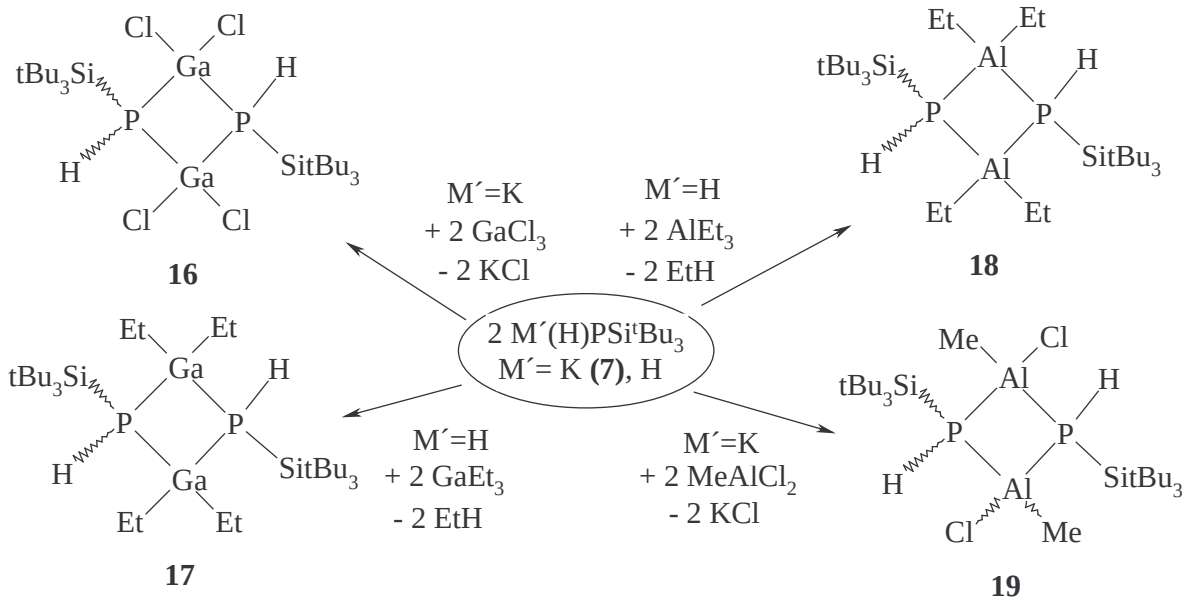
Halogenidsubstituierte Vierringphosphanide der Gruppe 13 können bei sterisch besonders anspruchsvollen Resten am Phosphoratom nur durch Metathesereaktion erhalten werden. So wird bei der Reaktion von Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** mit einem Äquivalent Galliumtrichlorid bei -78°C dimeres Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** gemäß Gleichung II. 4. 2. isoliert, das Strukturtyp **B** erfüllt.

Dabei kann in Lösung sowohl die Bildung des cis- als auch des trans-Isomeren nachgewiesen werden.



Gleichung II. 4. 2. 1.

Da diese Verbindung ungewöhnlich große $^{1}J_{P,H}$- und $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten im ^{31}P-NMR-Spektrum aufweist, wurden strukturanaloge Gruppe 13 Tri(tert-butyl)silylphosphanide nach Gleichung II. 4. 2. 2. als Vergleichsverbindungen synthetisiert.



Gleichung II. 4. 2. 2.

Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** und Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18** konnten über Metallierung von Tri(tert-butyl)silylphosphan mit

Triethylgallium bzw. Triethylaluminium erhalten werden. Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **19** ist über Metathese von Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** mit Methylaluminiumdichlorid nach Gleichung II. 4. 2. 2. zugänglich.

Auch bei den Verbindungen **17** und **18** kann die Bildung des cis/trans-Isomerengemisches nachgewiesen werden, während bei **19** mehrere mögliche Isomere zu beobachten sind. Die Verbindungen **17** bis **19** wurden NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturell charakterisiert, um die Einflüsse der Liganden am Trielzentrum sowie den strukturellen Einfluß dieser Verbindungen auf die genannten Kopplungskonstanten zu untersuchen.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 4. 2. 1. zeigt ausgewählte IR- und NMR-Parameter von Verbindung **16**, **17**, **18** und **19** im Vergleich. Die Werte der cis-Isomeren sind in Klammern und kursiv nachgestellt.

Der Austausch des Alkalimetallatoms durch ein Trielatom hat für Verbindung **16** eine Verschiebung der PH-Streckschwingung um 68 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen zur Folge. Die gleiche Situation beobachtet man für das Metatheseprodukt **19**, während die Metallierung des Tri(tert-butyl)silylphosphans mit Triethylderivaten der Gruppe 13 eine Verschiebung der P-H-Streckschwingungen um 15 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen zur Folge hat. Auch hier kann analog zu den Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphaniden in Kapitel II. 1. keine Abhängigkeit der PH-Streckschwingung von der Größe des Metallatoms beobachtet werden, da alle im Bereich von 2300 cm^{-1} liegen.

Die ^{31}P-NMR-Spektren der Verbindungen **16**, **17**, **18** und **19** zeigen das AA´-Teilspektrum eines AA´XX´-Spinsystemes für die möglichen Isomere, während das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum lediglich Singuletts zeigt. Die beiden A-Kerne sind chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent. Auf die HMO-Theorie zur Herleitung der Berechnungsformeln, über welche die Resonazfrequenzen, sowie die vier Kopplungskonstanten ermittelt werden, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Abbildung II. 4. 2. 1. zeigt das AA´-Teilspektrum und die NMR-Simulation von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** von den ursprünglich 10 Signalen sind nur 6 zu sehen, da die $^{4}J_{H,H}$-Kopplungskonstante sehr klein ist. In der folgenden Diskussion sind die Werte der cis-Isomeren in Klammern nachgestellt.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum von **16** treten die Signale bei einer Verschiebung von δ= -159.1 (trans-Isomeres) und δ= -139.1 (cis-Isomeres) im Verhältnis 3:1 auf. Die hohe Halbwertsbreite von 73 Hz (74 Hz) ist auf das Quadrupolmoment des Galliumkernes (I = 3/2) sowie die schlechte Löslichkeit der Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln zurückzuführen. Eine Temperaturabhängigkeit konnte nicht beobachtet werden. Die berechneten Kopplungskonstanten konnten durch NMR-Simulation verifiziert werden.

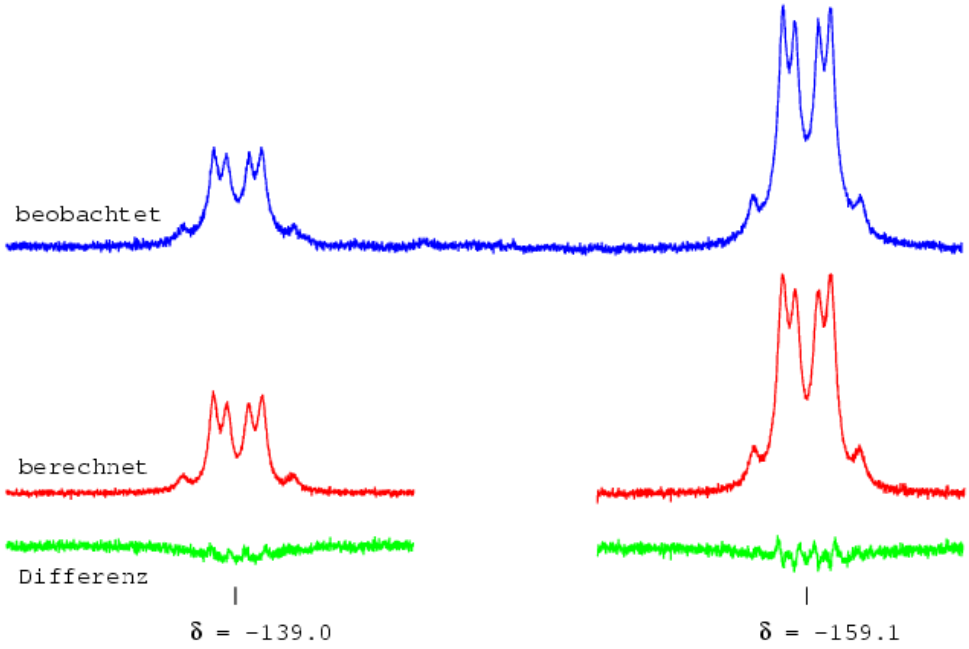


Abbildung II. 4. 2. 1.: Das ^{31}P-NMR-Spektrum und NMR-Simulation von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**.

Die $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante beträgt 277 Hz (275 Hz). Normalerweise liegen die Werte für $^{1}J_{P,H}$-Kopplungen im Bereich von 200 Hz, können aber auch bei elektropositiven Gegenionen kleiner sein.[30] Eine ähnlich große $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante zeigt das ^{31}P-NMR-Spektrum von Bis[diethyl-triisopropylsilylphosphinoindan], das einen In_2P_2-Vierring als zentrales Strukturelement ($^{1}J_{P,H}$= 241 Hz) aufweist.[20]

Die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante nimmt einen besonders großen Wert von 237 Hz (252 Hz) an, welche in der Region von $^{1}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten liegt (P_2H_4: $^{1}J_{P,H}$= 186.5 Hz; $^{1}J_{P,P}$= -108 Hz; P_2F_4: $^{1}J_{P,F}$= 227.4 Hz).[31] In viergliedrigen M_2P_2-Ringen der dimeren Erdalkalimetall-bis(phosphanide) konnten $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten bis zu 135 Hz beobachtet werden.[32]

Die $^{3}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten nehmen Beträge von 12.0 Hz (trans-Isomeres) bzw. 3.1 Hz (cis-Isomeres) an. Um die ungewöhnlich hohen Beträge der Kopplungskonstanten zu untersuchen, wurden Kristallstukturanalysen angefertigt.

Tabelle II. 4. 2. 1. Ausgewählte IR- und NMR-Parameter von $[Cl_2GaP(H)Si^tBu_3]_2$ **16**, $[Et_2GaP(H)Si^tBu_3]_2$ **17**, $[Et_2AlP(H)Si^tBu_3]_2$ **18** sowie $[ClMeAlP(H)Si^tBu_3]_2$ **19**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Werte der jeweiligen cis-Isomeren sind in Klammern und kursiv angegeben.

Verbindung	**16**	**17**	**18**	**19**[b]
^{31}P-NMR:				
$\delta(^{31}P)$[c]	-159.1 *(-139.1)*	-245.1 *(-229.7)*	-257.9 *(-249.6)*	-222.7
$^{1}J(P,H)$[c]	276.6 *(274.5)*	248.4 *(243.2)*	243.7 *(239,7)*	260.1
$^{2}J(P,P)$[c]	236.9 *(267.9)*	236.8 *(273.7)*	206.82 *(241.1)*	214.3
$^{3}J(P,H)$[c]	-12.0 *(-3.1)*	-3.1 *(-2.0)*	-3.5 *(-2.9)*	-7.9
$^{4}J(H,H)$[c]	0 *(0)*	0 *(0)*	0 *(0)*	0
^{29}Si{^{1}H}-NMR:				
$\delta(^{29}Si)$	39.9 *(39.5)*	30.6 *(29.8)*	32.4	33.4
$^{1}J(P,Si)$	$\lvert^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}\rvert$= 29.0 (27.3)	$\lvert^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}\rvert$= 5.8 (5.3)	$\lvert^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}\rvert$= 6.6	$\lvert^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}\rvert$= 17.7
^{13}C{^{1}H}-NMR:				
δ(SiC)	23.0 *(24.4)*	23.6 *(23.8)*	22.8 *(22.9)*	23.8
$^{2}J(P,C)$	5.3 *(4.8)*	4.1 *(4.3)*	3.8 *(3.9)*	3.0
$\delta(CH_3$, *t*Bu)	30.9 *(31.2)*	30.8 *(30.8)*	30.33 *(30.72)*	31.2
$\delta(CH_2$, Et)	–	11.4 *(11.5)*	9.7 *(9.8)*	
$^{2}J(P,C)$	–	3.1 *(3.2)*	2.6 *(2.2)*	
$\delta(CH_3$, Et/Me)	–	10.6 *(10.6)*	9.2 *(9.2)*	-3.3[a]
^{27}Al{^{1}H}-NMR:	-	-	189.82	175.6
***ν* (P-H) [cm^{-1}]**	2302	2311	2309	2302

[a] Die $^{2}J_{P,C}$-Kopplungskonstante konnte wegen Signalverbreiterung aufgrund des hohen Quadrupolmomentes von Al nicht gemessen werden.
[b] NMR-Daten des Hauptisomers
[c] Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen berechnet über: N= a-b, L= $[(c-f)(d-e)]^{1/2}$ = $[(g-j)(h-i)]^{1/2}$, K= g-h = i-j, M= c-d = e-f. Daraus ergeben sich die Kopplungskonstanten sowie die Verschiebung mit: ν_a= ½ (a+b), J´= ½ (N-L), J_a= ½ (K+M), J= ½ (N+L), J_x= ½ (K-M)[33]

Im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum tritt ein Multiplett bei δ= 39.9 (39.5) auf. Hier liegt ein AA´X-Spinsystem vor, wobei die einzelnen P-Si-Kopplungen nicht berechnet werden können.

Es kann lediglich der Betrag der Summe der Kopplungen mit $|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 29.0 (27.3) Hz angegeben werden. Dieser Sachverhalt konnte per NMR-Simulation bestätigt werden.

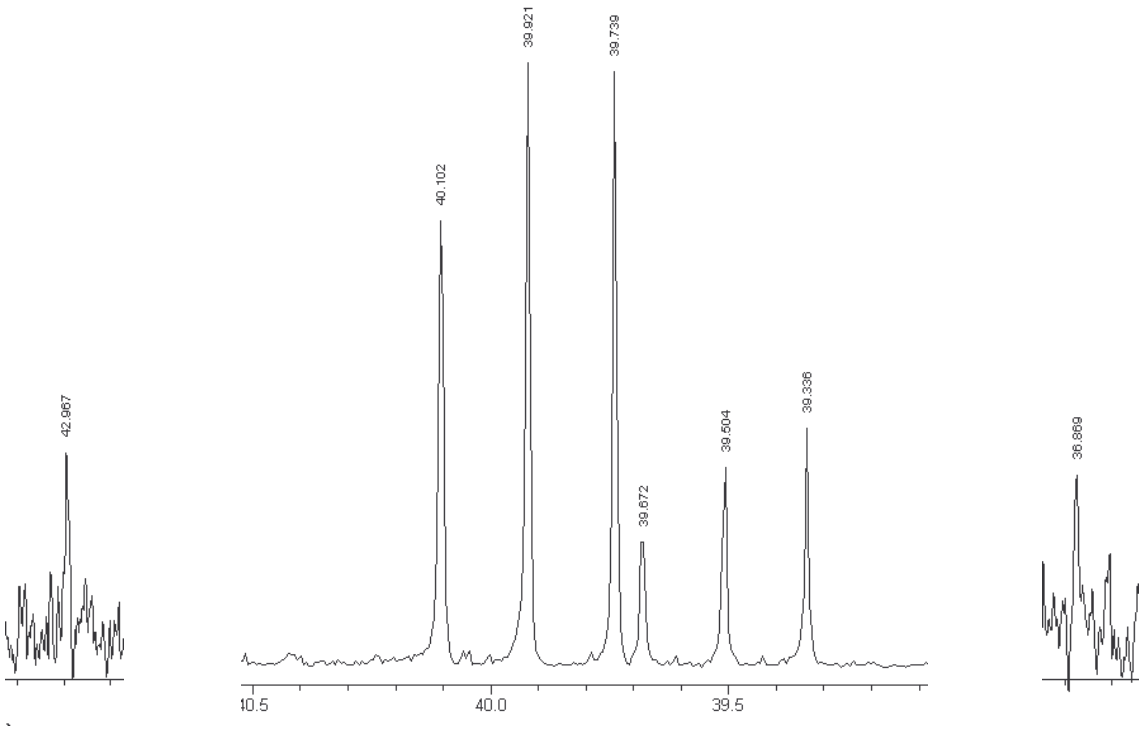


Abbildung II. 4. 2. 2.: Das ^{29}Si-NMR-Spektrum von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**.

Da die $^{3}J_{P,Si}$-Kopplungskonstante innerhalb der Fehlergrenze 0 beträgt kann davon ausgegangen werden, daß die $^{1}J_{P,Si}$-Kopplungskonstante für das trans-Isomere 29.0 Hz beträgt. Daraus läßt sich auf eine $^{1}J_{P,Si}$-Kopplungskonstante von 27.3 Hz für das cis-Isomere schließen. Abbildung II. 4. 2. 2. zeigt das X-Teilspektrum ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrums von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**.

Im ^{13}C{^{1}H}-NMR Spektrum von Verbindung **16** beobachtet man Signale im Bereich von δ= 23.0 (24.4) bis δ= 30.9 (31.2) für die Tri(tert-butyl)silylgruppen, welche damit im erwarteten Bereich liegen. Die $^{2}J_{P,C}$-Kopplungskonstanten reichen von 4.8 Hz für das cis-Isomere bis 5.3 Hz für das trans-Isomere.

Die Resonanzen der tert-Butylgruppen des Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallans] **16** zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum eine leichte Verschiebung zu höherem Feld verglichen mit dem eingesetzten Edukt K(H)PSi^{t}Bu$_3$ **7**. Das Proton der PH-Funktion ist nicht beobachtbar.

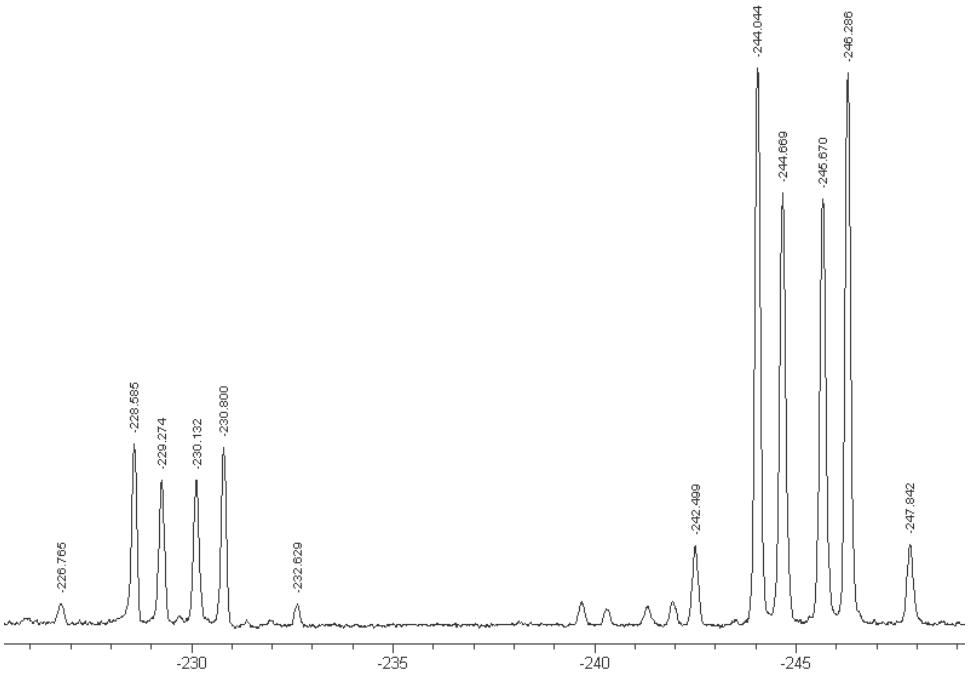


Abbildung II. 4. 2. 3.: ^{31}P-NMR-Spektrum von **17** zeigt das AA´-Teilspektrum des cis/trans-Isomerengemisches im Verhältnis 1:3.

Die ^{31}P-NMR-Spektren von **17**, **18** und **19** zeigen ebenfalls das Kopplungsmuster eines AA´XX´-Spinsystemes. Das ^{31}P-NMR-Spektrum von **17** ist in Abbildung II. 4. 2. 3. zu sehen. Im Unterschied zu dem ^{31}P-NMR-Spektrum von **16** treten hier schärfere Signale auf, da die Verbindung gut in organischen Solvenzien löslich ist.

Die Signale befinden sich im Vergleich zu Verbindung **16** zu hohem Feld verschoben und treten bei chemischen Verschiebungen von δ= -245.1 (-229.7) (**17**), δ= -257.9 (-249.6) (**18**) und δ= -222.7 (**19**) auf. Während die trans-Verbindungen in ähnlichen Bereichen liegen, unterscheiden sich die Resonanzen der cis-Isomeren der Verbindungen **17** und **18** um 20 ppm. Mit der Einführung des Alkylsubstituenten am Trielzentrum verkleinert sich die $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante der Ethyl-Derivate **17** und **18** um einen Betrag von 30 Hz. Sie ist aber dennoch außergewöhnlich groß. Vergleicht man die beiden Aluminiumverbindungen **18** und **19**, so vergrößert sich durch die Einführung eines Chlorsubstituenten am Metallzentrum die $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante um fast 20 Hz ($^{1}J_{P,H}$ (**19**)= 260.1 Hz). Eine $^{3}J_{P,H}$-Kopplung

zwischen den endocyclischen Phosphoratomen und dem Methylsubstituenten konnte nicht beobachtet werden.

Die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante des trans-Isomeren von Verbindung **17** nimmt einen Wert von 237 Hz an und ist damit analog zu der in Verbindung **16**. Durch die Änderung des Trielatomes verringert sich diese Kopplungskonstante um etwa 30 Hz und beträgt bei Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18** 206.8 Hz. Durch formale Substitution eines Alkylliganden durch ein Chloratom vergrößert sich die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante um 10 Hz und nimmt bei Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **19** einen Betrag von 260.1 Hz an.

Die Resonanzen des Silylsubstituenten sind im $^{29}Si\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum für die Verbindungen **17** bis **19** zu hohem Feld verschoben und liegen in der Region von δ= 30.6 bis δ= 33.4. Analog zu **16** ist hier der X-Teil eines AA´X-Spinsystemes zu beobachten. Auch hier kann lediglich der Betrag der Summe der Kopplungen mit $|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$ angegeben werden. Diese nimmt für Verbindung **17** und **18** ähnliche Werte von $|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 5.8 (5.3) bzw. 6.6 Hz an, die im Vergleich zu **16** sehr klein sind. In den $^{29}Si\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Verbindungen **18** und **19** können die Resonanzen der cis und trans-Isomeren nicht unterschieden werden. Für **19** ergibt sich dagegen eine größere Summe der Kopplungskonstanten von $|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 17.7 Hz.

In den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Verbindungen **17** bis **19** beobachtet man Signale in der Region von δ= 22.8 bis δ= 31.2 für die Tri(tert-butyl)silylgruppen, welche damit im erwarteten Bereich liegen. Die $^{2}J_{P,C}$-Kopplungskonstanten betragen 4.1 (4.3) Hz für die Isomeren des Ethylphosphanylgallans **17** und 3.8 (3.9) Hz für die Isomeren der entsprechenden Aluminiumverbindung **18**. Die $^{2}J_{P,C}$-Kopplungskonstante von Verbindung **19** beträgt dagegen nur 3 Hz. Die Resonanzen der Alkylgruppen der ethylsubstituierten Verbindungen **17** und **18** sind von δ= 9.2 bis δ= 11.5 beobachtbar. Im Gegensatz dazu befindet sich das Signal der Methylsubstituenten am Aluminiumatom von Verbindung **19** mit einer chemischen Verschiebung von δ= -3.3 im hohen Feld.

Die Resonanzen des tert-Butylsubstituenten der Verbindungen **17** bis **19** liegen im ^{1}H-NMR-Spektrum mit chemischen Verschiebungen von δ= 1.18 bis δ= 1.87 im charakteristischen Bereich. Das Proton der PH-Funktion dagegen ist für keine der Verbindungen **17** bis **19** beobachtbar.

Die ^{1}H-NMR-Signale der Ethylsubstituenten von **17** und **18** liegen im Bereich von δ= 0.90 bis δ= 1.50, während die Resonanz des Methylsubstituenten der Verbindung **19** bei einer chemischen Verschiebung von δ= -0.09 zu finden ist, wobei das Signal stark verbreitert ist und auch hier keine Kopplung mit dem ^{31}P-Kern auftritt.

Das ^{27}Al{^{1}H}-NMR-Spektrum zeigt für beide Aluminiumverbindungen **18** und **19** ein breites Singulett bei δ= 189 bzw. δ= 176. Eine Kopplung mit dem ^{31}P-Kern lässt sich aufgrund des Quadrupolmomentes von Al (I= 5/2) für keine der Verbindungen erkennen.

Molekülstruktur von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 16

Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung II. 4. 2. 3. zusammengefasst. Symmetriegenerierte (-x+1, -y, -z) Atome sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A versehen. Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 4. 2. 2. zu finden. Das zentrale Strukturfragment des zentrosymmetrischen Moleküls ist ein planarer Ga_2P_2 Vierring mit trans-Anordnung der Silylsubstituenten. Die Phosphor- und Galliumatome sind vierfach koordiniert.

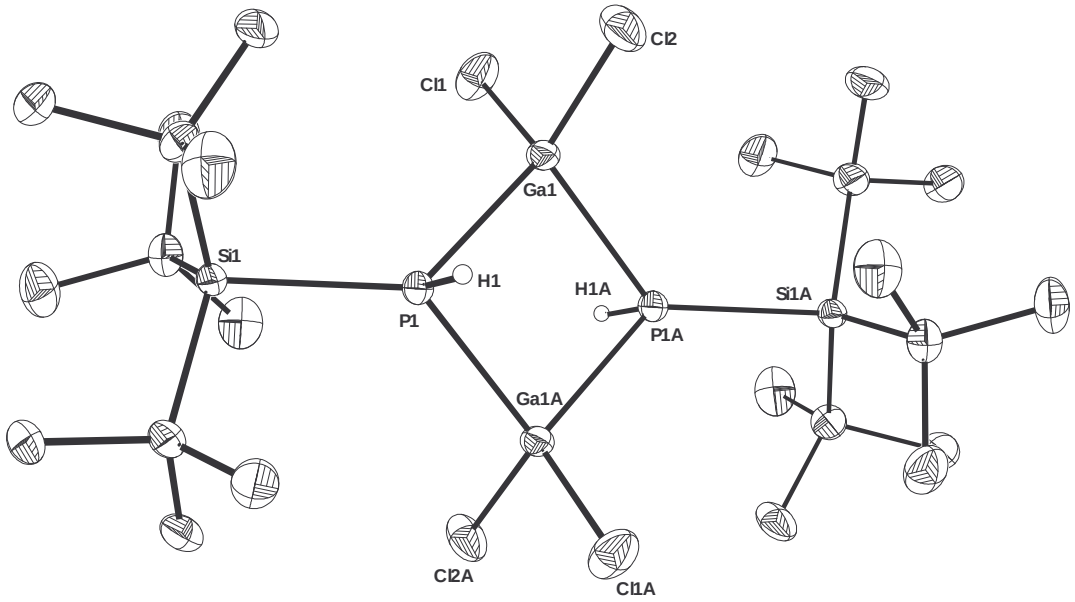


Abbildung II. 4. 2. 3. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Das Ga_2PSi-Fragment ist stark abgeflacht und zeigt mit einer Winkelsumme am Phosphoratom von 329.76° eine stärker planare Koordinationssphäre als das Arylgalliumtriphenylsilylphosphandiid $[RGaPSiPh_3]_2$ mit einem dreifach koordinierten Phosphoratom (Winkelsumme am Phosphoratom: 325.5°).[34]

Die Ga-P-Bindungslängen betragen durchschnittlich 239 pm und sind zwar so groß wie im strukturanalogen $[Cl_2GaP(SiMe_3)_2]_2$,[29] aber bedingt durch die höhere Elektronegativität des Chlorsubstituenten um etwa 6 pm kürzer als in $[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$.[23]

Die Gallium-Chlor-Bindungen sind im Vergleich zu Bis[dichloro-bis(trimethylsilyl)-phosphinogallan] (Ga-Cl= 217.5 Mittelwert) leicht verkürzt, während die P-Si-Bindung ($[Cl_2GaP(SiMe_3)_2]_2$, P-Si= 228.7 Mittelwert) leicht gedehnt sind.[29] Der Grund dafür ist im sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten am Phosphoratom zu finden.

Tabelle II. 4. 2. 2. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von $[Cl_2GaP(H)Si^tBu_3]_2$ **16**, $[Et_2GaP(H)Si^tBu_3]_2$ **17,** $[Et_2AlP(H)Si^tBu_3]_2$ **18** und $[ClMeAlP(H)Si^tBu_3]_2$ **19**. Bindungslängen sind in [pm] und Bindungswinkel in [°] angegeben.

Verbindung	**16**	**17**	**18**	**19**
M-Cl	216.0(1)-216.5(1)	-		199.5(6)-201.6(5)
M-C		172.0(1)-206.0(2)	193.2(8)-202.5(7)	205.0(5)-208.8(5)
M-P	238.3(1)-239.4(1)	234.5(8)-247.9(6)	242.7(2)-246.5(2)	242.8(3)-243.8(3)
P-Si	231.4(2)	237.4(5)	228.6(2)-228.7(2)	229.4(3)-229.5(3)
P-H	137.0(2)	-	150(7)-159(5)	-
X-M-X	111.07(6)	107.0(2)	115.4(3)-117.3(3)	114.3(3)-115.8(2)
P-M-PA	90.05(4)	81.2(2)-87.8(2)	82.91(7)-83.31(7)	83.98(9)-83.94(9)
M-P-MA	89.95(4)	90.7(2)-97.0(2)	91.04(7)-91.57(7)	89.6(1)-89.7(1)
M-P-Si	130.14(5)-130.40(5)	126.5(3)-129.1(3)	129.89(8)-130.55(8)	128.6(1)-130.6(1)
X-M-P	109.47(5)-117.55(5)	96.0(1)-133.6(6)	107.1(2)-118.8(2)	**Cl-Al-P** 112.2(2)-117.8(2)
				C-Al-P 110.0(2)-114.5(2)

Der Cl-Ga-Cl-Bindungswinkel ist mit 111.1° im Vergleich zu $[Cl_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ stark aufgeweitet, obwohl beide Verbindungen die gleiche Struktur ausbilden, was vermutlich an

der Abflachung der Ga_2PSi-Einheit liegt. Dies hat auch Einfluß auf die endocyclischen Bindungswinkel des Vierringes. Sowohl der P-Ga-P-Winkel als auch der Ga-P-Ga-Bindungswinkel betragen annähernd 90° und sind im Vergleich zu strukturanalogen $[R_2GaP(SiMe_3)_2]_2$-Vierringen gestaucht bzw aufgeweitet.

Die sterische und elektrostatische transannulare Abstoßung der Phosphoratome sowie die raumerfüllenden Tri(alkyl)silylsubstituenten haben eine starke Aufweitung der Ga-P-Si-Winkel zur Folge, deren Werte 130.14° bis 130.40° betragen. Die Cl-Ga-P-Bindungswinkel nehmen Beträge von 109.47 bis 117.55° an und weichen damit vom idealen Tetraederwinkel ab.

Molekülstruktur von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 17

Verbindung **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Molekülstruktur und Nummerierungschema sind in Abbildung II. 4. 2. 4. zusammengefasst. Atome, die durch die Symmetrie (-x+1, -y, -z+2) erzeugt wurden, sind durch den nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 4. 2. 2. aufgeführt.
Das zentrale Strukturfragment ist ein planarer Ga_2P_2 Vierring. Auch hier ist das Ga_2PSi-Fragment mit 354.01° nahezu planar. Die Phosphor- und Galliumatome sind vierfach koordiniert. Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes konnte die Position der Phosphorprotonen nicht exakt bestimmt werden.

Die Ga-P-Bindungslängen betragen durchschnittlich 241 pm und liegen im Bereich alkylsubstituierter Gallium-Phosphor-Vierringe wie zum Beispiel bei dem strukturanalogen $[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ (Ga-P= 245.6 pm).[23] Der Gallium-Kohlenstoff-Abstand ist der analogen Bindungslänge in Bis[diethyl-bis(trimethylsilyl)phosphinogallan] (Ga-Et= 200.7 pm, Mittelwert) ähnlich, während die P-Si-Bindung ($[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$, P-Si= 226.2 pm, Mittelwert) durch die elektrostatische Abstoßung der Phosphoratome stark gedehnt ist. Durch die größeren Alkylsubstituenten ist der C-Ga-C-Winkel im Vergleich zum Cl-Ga-Cl-Bindungswinkel der Verbindung **16** mit einem Wert von etwa 107° deutlich gestaucht.

Das strukturanaloge $[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ weist mit 114.7° ebenfalls einen größeren C-Ga-C-Bindungswinkel auf. Die Stauchung ist auf die sterisch wesentlich anspruchsvolleren Tri(tert-

butyl)silylsubstituenten zurückzuführen. Das hat auch eine Verkleinerung der P-Ga-P-Bindungswinkel zu Folge. Während sie in Verbindung **17** Werte von 81° bis 87° aufweisen, nehmen die analogen Winkel in $[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ einen Wert von 88.6° an. Im Gegensatz dazu haben die P-Ga-P-Bindungswinkel in **16** einen Betrag von etwa 90°. Die Aufweitung der P-Ga-P-Bindungswinkel zieht eine Stauchung der Ga-P-Ga-Bindungswinkel nach sich. So sind diese mit Werten von 90° bis 97° größer als die in Bis[diethyl-bis(trimethylsilyl)phosphinogallan] und in Verbindung **16**.

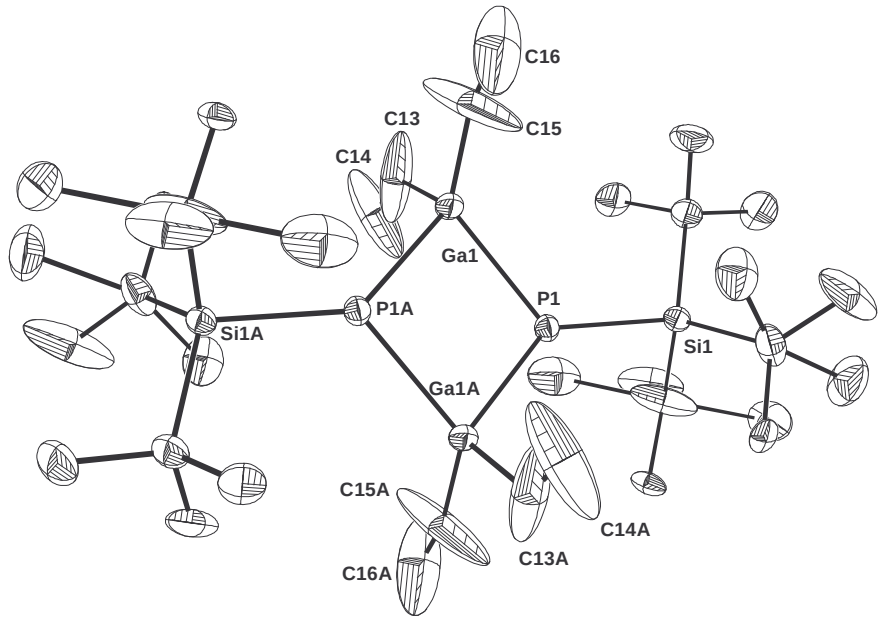


Abbildung II. 4. 2. 4. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Die sterische und elektrostatische transannulare Abstoßung der Phosphoratome, unterstützt durch die großen Trialkylsilylsubstituenten, hat eine starke Aufweitung der Ga-P-Si-Winkel zur Folge, deren Werte für Verbindung **17** 126° bis 129° betragen, während das strukturanaloge $[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ Ga-P-Si-Bindungswinkel von durchschnittlich 114.3° aufweist. Die Cl-Ga-P-Bindungswinkel weisen mit Winkeln von 95° bis 133° eine starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel auf.

Molekülstruktur von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] 18

Verbindung **18** kristallisiert isotyp zu Verbindung **17** in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung II. 4. 2. 5. zusammengefasst. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 4. 2. 2. aufgelistet.

Das zentrale Strukturfragment ist ein Al_2P_2-Ring, der durch die cis-ständigen Silylsubstituenten eine Faltung von 143.2° aufweist. Sowohl die Phosphor- als auch die Aluminiumatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die Al-P-Atomabstände reichen von 242.7 bis 243.5 pm und sind somit etwas länger als die im Galliumderivat **17** und um 3 pm kürzer als in $[Et_2AlP(SiMe_3)_2]_2$.[8a]

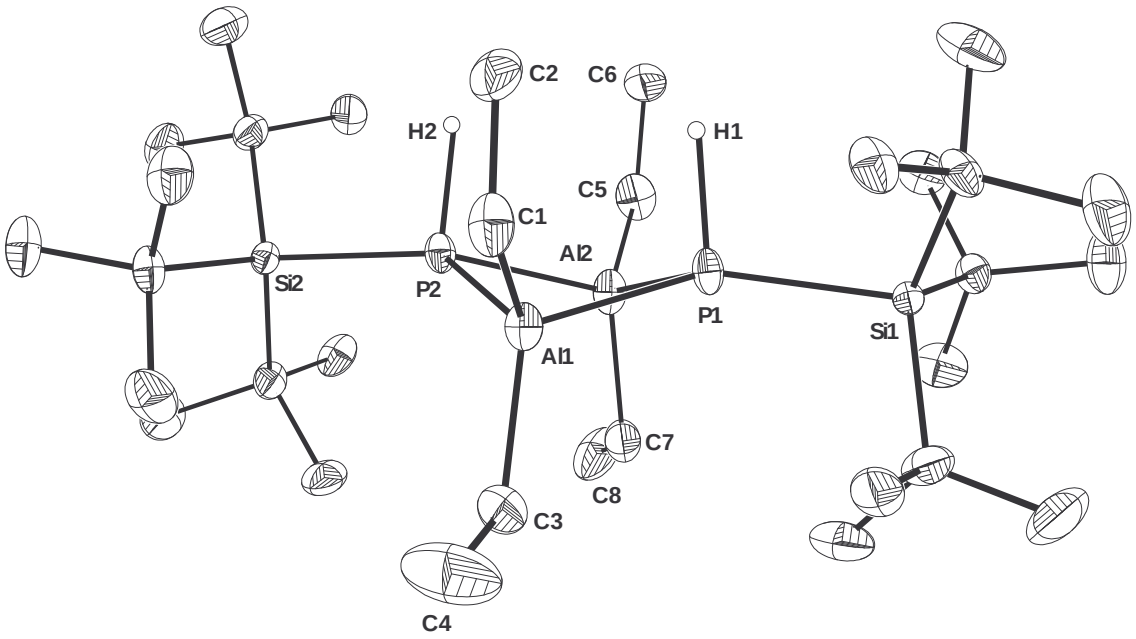


Abbildung II. 4. 2. 5. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der kohlenstoffgebundenen H-Atome verzichtet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Die Metall-Kohlenstoff-Abstände betragen hier durchschnittlich 197.9 pm und sind um 8 pm länger als in Verbindung **17** und liegen im charakteristischen Bereich. Die P-Si-Bindung ist aufgrund des sterisch anspruchsvollen Tri(tert-butyl)silylsubstituenten mit durchschnittlich 228.7 pm um 3 pm länger als die analoge Bindungslänge in $[Et_2AlP(SiMe_3)_2]_2$.

Die C-Al-C-Winkel in Verbindung **18** mit durchschnittlich 116° sind im Gegensatz zum vergleichbaren Winkel in $[Et_2AlP(SiMe_3)_2]_2$ vergrößert. Die Faltung der Al_2P_2-Einheit bedingt eine Aufweitung dieses Winkels um 9° im Vergleich zur analogen Galliumverbindung **17**. Das ist auch der Grund für die Aufweitung der P-Al-P-Bindungswinkel bzw. eine Stauchung der Al-P-Al-Bindungswinkel im Unterschied zu $[Et_2AlP(SiMe_3)_2]_2$ mit einer planaren Al_2P_2-Einheit. Damit nimmt der P-Al-P-Winkel Werte von 82.91(7)° bis 83.31(7)° an, während der Al-P-Al-Winkel durchschnittlich 91.3° beträgt. Die Faltung des Vierringes nimmt damit nicht nur Einfluß auf die endocyclischen Bindungswinkel, sondern auch auf die Al-P-Si-Bindungswinkel. Diese nehmen Werte von durchschnittlich 130° an und sind damit stark aufgeweitet. Die C-Al-P-Winkel betragen im Mittel 113° und entsprechen denen in Bis[diethyl-bis(trimethylsilyl)phosphinoalan].[8a]

Molekülstruktur von Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] 19

Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung II. 4. 2. 6. zusammengefasst.

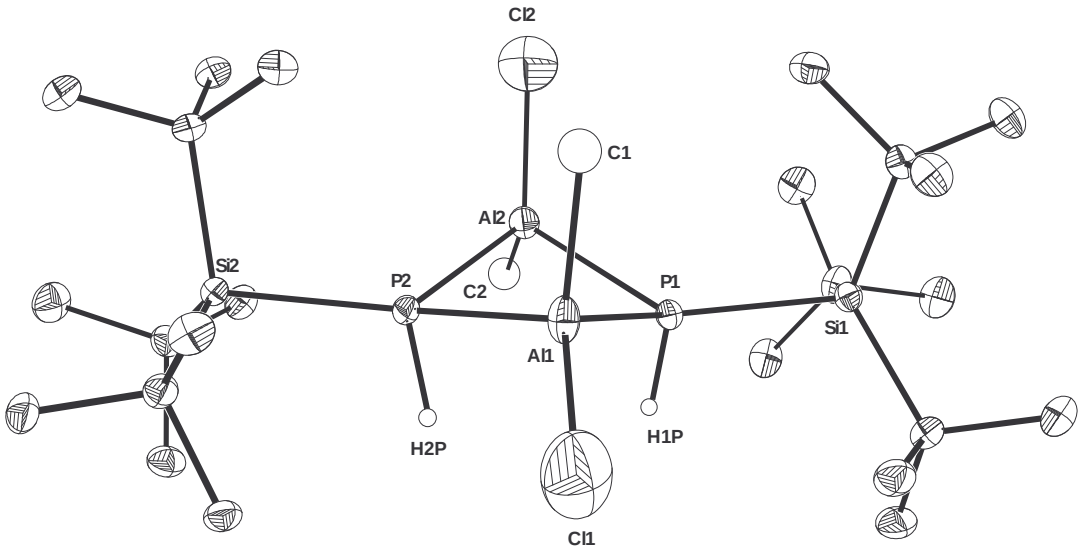


Abbildung II. 4. 2. 6. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[chloro-methyl-tri(tert-butyl)-silylphosphinoalan] **19**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe Kohlenstoff-H-Atome verzichtet. Die Kohlenstoffatome des Methylsubstituenten sind isotrop verfeinert worden. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 2. 2. aufgeführt. Durch die geringe Qualität des Datensatzes konnte lediglich die Konstitution der Verbindung geklärt werden.

Aufgrund von starken Fehlordnungen verzichten wir auf die Diskussion der Bindungslängen und -winkel. Die Qualität der Messung reichte aber aus, um das Vorliegen eines gewinkelten Al_2P_2-Ringes mit cis-ständigen Silylsubstituenten eindeutig zu bestätigen.

Synthese von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan 20

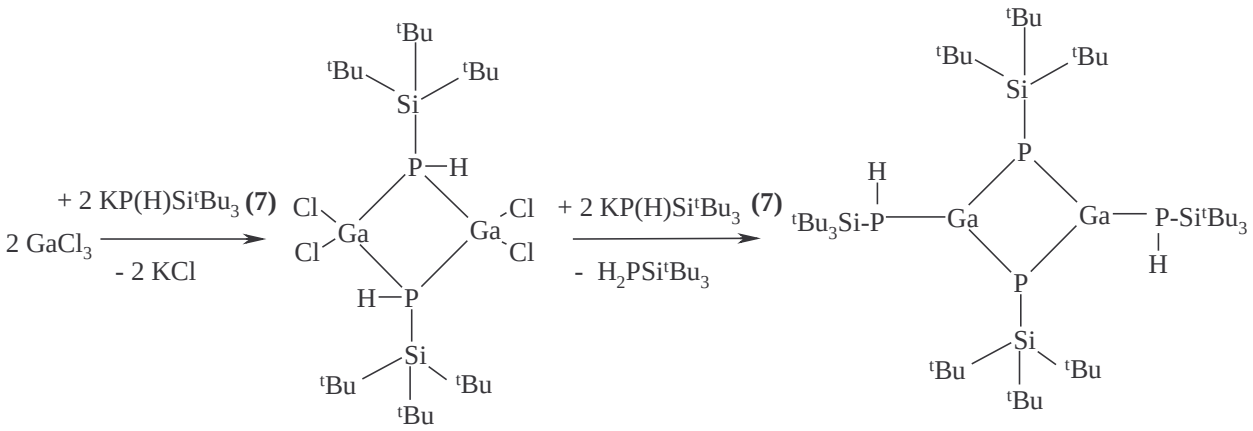
Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen erwecken schon seit vielen Jahren das Interesse zahlreicher Forschungsgruppen, da sie Ausnahmen der „Doppelbindungsregel“ darstellen.[35] Unter den Verbindungen mit einem Mehrfachbindungsanteil zwischen den Trielen und den Elementen der fünften Hauptgruppe sind vorwiegend die des Bors mit Phosphor[36] und Arsen[36d, 37] publiziert.

Von den schwereren Homologen der Gruppe 13 dagegen ist nur wenig bekannt. Eine Substanzklasse dieser Verbindungen stellen die neutralen Iminoalane sowie deren schweren Homologen dar. Geschützt durch anspruchsvolle Substituenten lassen sich Iminoalane und -gallane isolieren,[38] während diese Verbindungen mit kleineren Resten beispielsweise zu Verbindungen mit planaren Al_2N_2-Cyclen und planar koordinierten Stickstoffatomen dimerisieren.[39][40]

Es existieren bisher für die schweren Pnictogene nur vereinzelt Verbindungen mit Mehrfachbindungsanteilen. Bereits vor zehn Jahren publizierten *Petrie und Power*[41] ein Digallylphosphan mit einem nahezu planar koordinierten Phosphoratom und Ga-P-Abständen von 225.7 pm und einem Ga-P-Ga-Winkel von 136°. Erst kürzlich berichteten *von Hänisch und Hampe*[42] über eine Ga-As-Mehrfachbindung von 231.8 pm, wobei zur sterischen Abschirmung dieses reaktiven Strukturelements sowohl Triisopropylsilylgruppen als auch das $(THF)_3Li$-Fragment eingesetzt wurden. In cyclischen Verbindungen wie beispielsweise in $[RGaPR']_2$ traten die Phosphoratome bisher üblicherweise in pyramidaler Umgebung auf, so dass endocyclische Mehrfachbindungen nicht diskutiert werden konnten.

Die Metathesereaktion von $KP(H)Si^tBu_3$ **7** mit $GaCl_3$ im Verhältnis 3:1 führt unter Abspaltung von Tri(tert-butyl)silylphosphan quantitativ zum 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20** gemäß Gleichung II. 4. 2. 3.. Bei einem Unterschuß an **7** ist die Bildung von Verbindung **16** zu beobachten. Somit verläuft die Reaktion unter primärer Bildung von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphino-gallan] bei erneuter Zugabe von Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** unter Abspaltung von Tri(tert-butyl)silylphosphan zu Verbindung **20**.

Viergliedrige Ringsysteme, die Phosphoratome enthalten, weisen an den dreifach koordinierten Atomen oft ungewöhnliche Bindungsverhältnisse auf.[43] So konnten in P_2C_2-[44] als auch P_2B_2-Cyclen[45] mit dreifach koordinierten Kohlenstoff- bzw. Boratomen diradikalische Spezies nachgewiesen werden. Bei der hier synthetisierten Verbindung **20** tritt erstmals eine Bindungssituation auf, die am besten durch ein an ein GaPGa-Heteroallylsystem koordiniertes Phosphanidyl beschrieben wird, was sowohl durch Kristallstrukturbestimmung als auch durch spektroskopische Daten gestützt wird.



Gleichung II. 4. 2. 3.

Die Konstitution von Verbindung **20** konnte durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Das zentrale Strukturelement ist ein viergliedriger Ga_2P_2-Ring. Während die Phosphanideinheiten terminal gebunden sind, nehmen die Phosphandiid-Gruppen eine verbrückende Position ein. *Krofta*[46] konnte durch Metallierung von Tri(tert-butyl)silylphosphan mit Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] ein Indium-tri(tert-butyl)silylphosphanid erhalten, dessen Struktur analog zu Verbindung **20** ist. Durch die geringe Qualität des Datensatzes konnte zwar die Konstitution bestätigt werden, aber auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel musste verzichtet werden.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 4. 2. 3. zeigt charakteristische NMR-Parameter von **20** und ausgewählter Verbindungen im Vergleich. Analog zu $\{In[P(H)Si^tBu_3][P(H)Si^tBu_3]\}_2$ spalten die Phosphanidliganden im ^{31}P-NMR-Spektrum in ein Dublett von Tripletts auf.

Die Phosphanyl-Liganden (Phosphoratome P1 und P3) weisen chemische Verschiebungen im charakteristischen Bereich von δ= -223.7 auf und sind im Vergleich zu Zwischenstufe **16** stark zu hohem Feld verschoben, da es sich hierbei um einen terminalen Liganden handelt.

Die dem Dublett zuzuordnende $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante beträgt 190 Hz und ist aufgrund der unterschiedlichen Trielatome um 12 Hz kleiner als in $\{In[P(H)Si^{t}Bu_3][P(H)Si^{t}Bu_3]\}_2$. Die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante des Tripletts liegt bei 17 Hz. Beim Erwärmen der Probe auf +60 °C beobachtet man durch Inversion der Phosphoratome durch die Ringebene schärfere Signale und eine leichte Verschiebung der Resonanzen ins tiefe Feld. Bei niedrigeren Temperaturen werden die Phosphoratome P2 und P4 magnetisch verschieden, wobei sich die Form des Signales zu einem breiten Dublett verändert und dabei ein Signal wiederum eine Aufspaltung in ein Dublett zeigt. Dem einher geht eine Vergrößerung der $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante auf 195 Hz. Abbildung II. 4. 2. 7. zeigt das ^{31}P-NMR-Spektrum der Phosphanidliganden von Verbindung **20** bei +60 °C, RT und -60 °C.

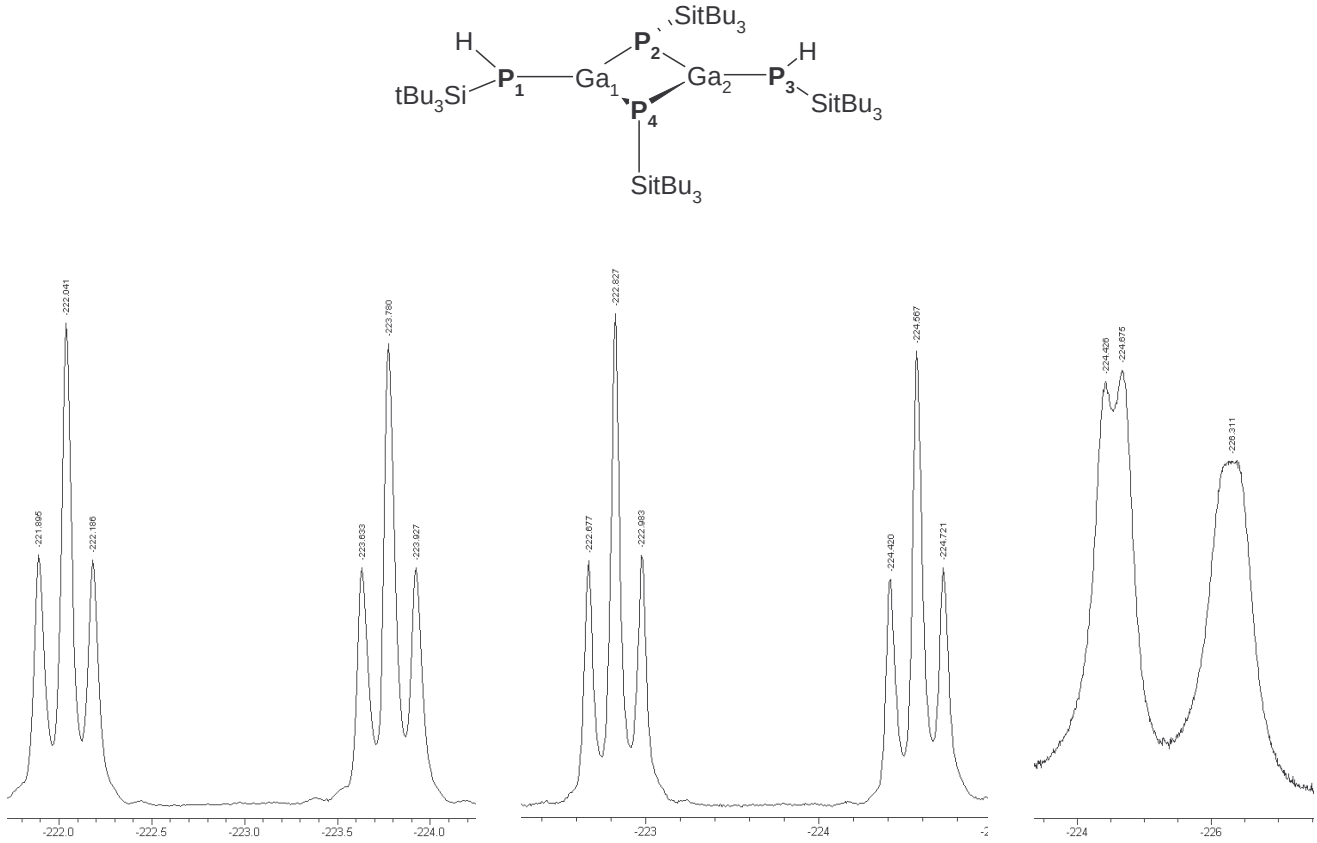


Abbildung II. 4. 2. 7. ^{31}P-NMR-Spektrum der terminalen Phosphanidliganden von Verbindung **20** bei +60°, RT und –60°.

Für die endocyclischen Phosphorkerne (Phosphoratome P2 und P4) beobachtet man bei +60 °C ein breites Signal mit einer Halbhöhenbreite von 320 Hz im Vergleich mit Edukt **16** zu tiefen Feld bei δ = -67 verschoben. Grund dafür ist die Erniedrigung der Koordinationszahl des Phosphoratoms von vier auf drei. Beim Kühlen der Probe wird dieses Signal immer breiter und bei Zimmertemperatur ist kein Signal erkennbar. Bei -60 °C schließlich lassen sich den endocyclischen Phosphorkernen nur zwei sehr breite Signale bei δ = -40 (Phosphoratom P2) und δ = -99 (Phosphoratom P4) zuordnen, bei denen keine $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten aufgelöst sind. Die Resonanzen des Silylsubstituenten sind im ^{29}Si{^{1}H}-NMR Spektrum für die Verbindungen 20 zu hohem Feld verschoben und liegen in der Region von δ= 35. Die $^{1}J_{P,Si}$-Kopplungskonstanten nehmen Werte von 61 Hz (PHSi) und 54 Hz (PSi) an.

Tabelle II. 4. 2. 3. Ausgewählte NMR-Parameter von Zwischenstufe **16**, 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20** und der analogen Indiumverbindung {In[P(H)Si^{t}Bu$_3$][P(H)Si^{t}Bu$_3$]}$_2$ im Vergleich. Die NMR-Proben wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen von **20** wurden in d$_8$-Toluol durchgeführt.

Verbindung	**{In[P(H)Si^{t}Bu$_3$][P(H)Si^{t}Bu$_3$]}$_2$** [46]	**16**	**20**
^{31}P-NMR:			
δ(PHSi^{t}Bu$_3$)	-241.5	-159.1	-223.7
δ(PSi^{t}Bu$_3$)	-81.3	bei RT nicht zu beobachten	-
^{1}J(P,H)	178	277	190
^{2}J(P,P)	13	237	17
^{29}Si{^{1}H}-NMR:			
δ(PHSi^{t}Bu$_3$)	n.b.	39.9	35.3
δ(PSi^{t}Bu$_3$)			35.8
^{1}J(P,Si)	n.b.		
δ(PHSi^{t}Bu$_3$)		$\lvert^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}\rvert$= 29.0	61
δ(PSi^{t}Bu$_3$)			54
^{13}C{^{1}H}-NMR:			
δ(PHSiC)	24.4	23.0	23.0
δ(PSiC)	25.2		24.4
δ(PHSiCMe$_3$)	31.6	30.9	31.6
δ(PSiCMe$_3$)	32.2		32.0
^{1}H-NMR:			
δ(PHSi^{t}Bu$_3$)	1.31	1.13	1.33
δ(PSi^{t}Bu$_3$)	1.43		1.35

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20** beobachtet man Signale im Bereich von δ= 23.0 bis δ= 32 für die Tri(tert-butyl)silylgruppen, welche im typischen Bereich liegen und im Vergleich zur Zwischenstufe **16** leicht zu tiefem Feld verschoben sind. Die $^{2}J_{P,C}$-Kopplungskonstanten betragen 6.1 Hz für den Phosphanidliganden und 6.5 Hz für die endocyclische $PSi^{t}Bu_3$-Einheit.

Die Resonanzen des tert-Butylsilylsubstituenten liegen im ^{1}H-NMR-Spektrum mit chemischen Verschiebungen von δ= 1.33 bis δ= 1.35 im charakteristischen Bereich. Das Proton der PH-Funktion dagegen ist für Verbindung **20** wegen der Signalverbreiterung nicht zu beobachten.

Molekülstruktur von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan 20

Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Durch die vorgegebene kristallographische Inversionssymmetrie liegt in der Elemetarzelle sowohl das R (P1), S (P3)- als auch das S (P1), R (P3)-Enantiomere vor. Die Bildung des S, S- bzw. R, R-Enantiomeren kann im Kristall nicht beobachtet werden.

Die Molekülstruktur des S (P1), R (P3)-Enantiomeren und Nummerierungschema sind in Abbildung II. 4. 2. 8. zusammengefasst. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 2. 4. aufgeführt.

Das zentrale Strukturfragment ist ein planarer Ga_2P_2-Ring. Die Galliumatome befinden sich in einer verzerrt trigonal planaren Koordinationssphäre. Die terminalen Phosphoratome weisen pyramidalen Koordinationssphären (Winkelsummen von P1: 299°, P3: 304°) auf. Besondere Aufmerksamkeit verdienen insbesondere die beiden verbrückenden Phosphandiylliganden. Während sich P2 in einer planaren Umgebung befindet, beobachtet man für das andere Ringphosphoratom P4 eine Winkelsumme von 298.4°.

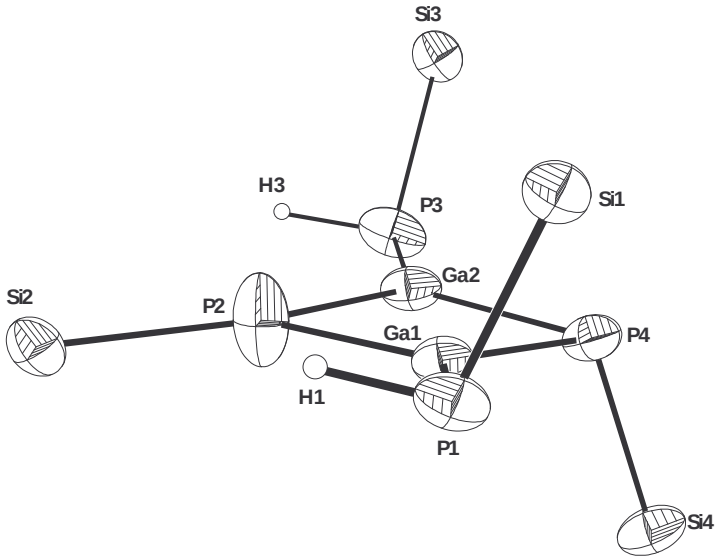


Abbildung II. 4. 2. 8. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20** Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der Kohlenstoff und Wasserstoffatome der Silylsubstituenten verzichtet.

Der viergliedrige Ga_2P_2-Ring enthält das Ga1-P2-Ga2-Fragment mit kleinen Ga1-P2- und Ga2-P2-Abständen von etwa 226 pm, während die anderen endocyclischen Ga-P-Bindungen Werte um 233 pm annehmen. Diese kurzen Bindungen entsprechen denjenigen im eingangs erwähnten Digallylphosphan.[41]

Tabelle II. 4. 2. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20**

n	1	2	3	4
Ga1-P(n)	230.9(1)	226.4(1)		233.8(2)
Ga2-P(n)		225.2(2)	230.5(2)	233.4(1)
P(n)-Si(n)	229.5(2)	224.6(2)	223.87(2)	229.9(2)
P(n)-H(n)	122(5)		134(5)	
P1-Ga(n)-P2	126.39(6)			
P1-Ga(n)-P3				
P1-Ga(n)-P4	136.23(5)			
P2-Ga(n)-P4	97.25(5)	97.72(5)		
P2-Ga(n)-P3		130.11(6)		
P3-Ga(n)-P4		132.12(6)		
Ga1-P(n)-Ga2		84.08(5)		80.68(5)
Ga1-P(n)-Si(n)	112.38(6)	136.25(8)		108.57(6)
Ga2-P(n)-Si(n)		138.65(8)	110.85(7)	109.15(7)

Außerdem sind in **20** die P2-Si2-Bindungen kurz im Vergleich zu den anderen P-Si-Bindungen in dieser Verbindung. Bei den terminalen Phosphanyl-Substituenten beobachtet man P-Si-Werte von 229 pm, die P4-Si4-Bindung ist mit 230 pm sogar nochmals gedehnt.
Die endocyclischen P-Ga-P-Winkel betragen durchschnittlich 97°, wobei die endocyclischen Winkel an den Phosphorzentren sich unterscheiden. So beträgt der Ga1-P2-Ga2-Bindungswinkel 84°, während der analoge Bindungswinkel am P4-Atom um 4° kleiner ist. Auch die Ga-P-Si-Winkel differieren je nach Phosphorzentrum. Die Winkel am P2-Zentrum reichen von 136.25° bis 138.65°. Im Unterschied dazu kommen die Winkel am P4 Zentrum mit Werten von 108.57° bis 109.15° dem Tetraederwinkel schon sehr nahe. Bei den terminalen Phosphanyl-Substituenten beobachtet man Ga-P-Si-Bindungswinkel von 110.85° bis 112.38°.

Diese Fakten legen eine Interpretation im Sinne eines Phosphanidyl-Anions, das an ein RGa=P(R')-GaR-Heteroallylkation koordiniert, nahe. Zur Verifizierung wurde eine ab initio-Kalkulation durchgeführt.

Ergebnisse der ab initio-Kalkulation

Die ab initio Rechnungen wurden von *Dr. A. Schulz* durchgeführt. Die strukturellen Besonderheiten von **20** lassen sich mit einfachen, qualitativen VB-Betrachtungen erklären. Es können die in Abbildung II. 4. 2. 9 gezeigten Lewis-Strukturen **A** bis **E** für Verbindung **20** aufgestellt werden.[47] Die berechneten NAO-Partialladungen (Q_{P1}= -0.94, Q_{P2}= -0.80, Q_{Ga1}= +0.86 und Q_{Ga2}= +0.86*e*) von **20** unterstützen die Schlußfolgerung, daß der Resonanzstruktur **A** das größte Gewicht zukommen sollte. Sie deuten auf sehr polare Ga-P-Bindungen hin. Jedoch besitzen beide Ga-Atome in der Struktur **A** sowohl ein Elektronensextett als auch ein leeres p-AO senkrecht zur GaR_3-Ebene,[48] womit die elektronische Situation der in den Bortrihalogeniden ähnelt.[49] Diese aber stabilisieren sich durch intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, was zu partiellen B-X-Doppelbindungen führt [p-$AO_{besetzt}$(Halogen) → p-$AO_{unbesetzt}$(B)].

Um herauszufinden, ob **20** ebenfalls durch partielle Ga-P-Doppelbindungen stabilisiert wird, wurde von **20** eine NBO-Analyse durchgeführt.[50][51] Dabei konnte man als energetisch günstigste Lewis-Formel die Struktur **B** mit einer lokalisierten π-Bindung zwischen P2 und

Ga2 finden. Die Untersuchung der intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen ergab, daß diese π-Bindung weiter entlang der Ga1-P2-Bindung, aber nicht entlang der Ga1-P4-Ga2 Einheit delokalisiert ist. Dies entspricht einer Resonanz zwischen **B** ↔ **C**. Obwohl in beiden Strukturen (**B** und **C**) die Formalladung an P2 positiv und an einem Ga-Atom negativ ist, führt die starke Polarisation des Ga-P-σ-Bindungs- als auch π-Bindungssystems zu einer negativen Partialladung am P- und einer positiven Partialladung am Ga-Atom. (*z.B.* 90% der π-Bindungselektronendichte und 75 % der σ-Bindungselektronendichte ist an P2 lokalisiert).

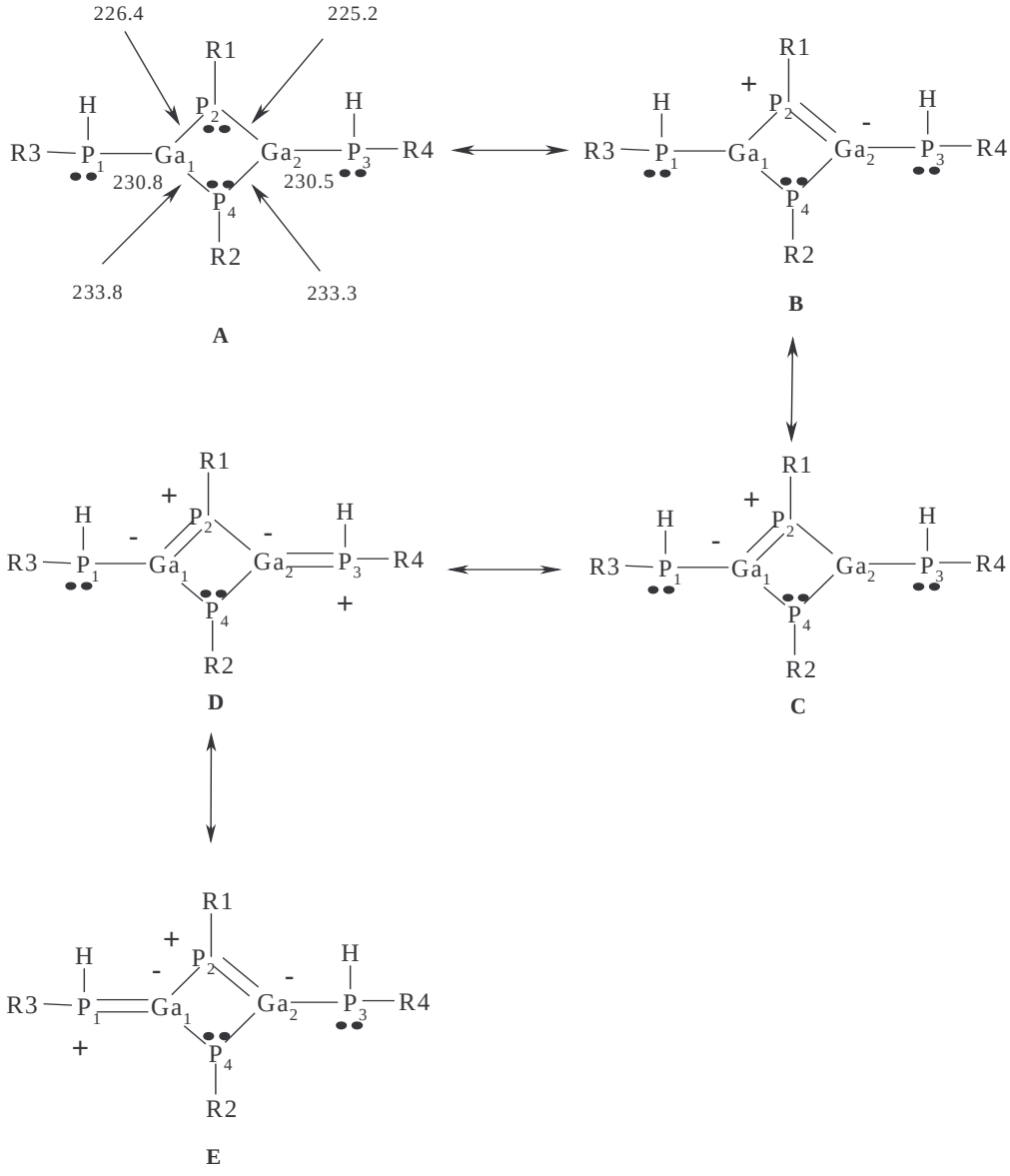
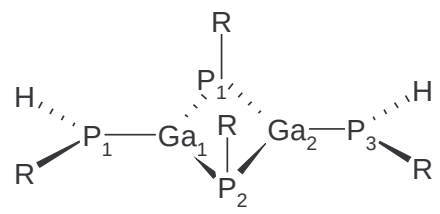


Abbildung II. 4. 2. 9. VB Darstellung von Verbindung **20**. Die eingetragenen Zahlenwerte entsprechen der Bindungslänge in pm.

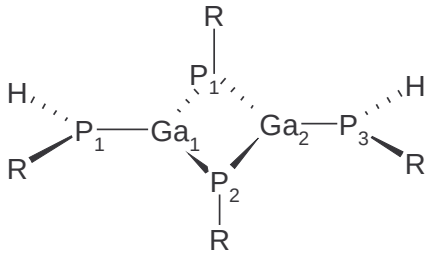
Zusätzlich findet man in der NBO-Analyse eine kleine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an beiden terminalen P-Atomen mit den leeren p-AOs an den jeweiligen Ga-Zentren[52] Dies entspricht einer Resonanz zwischen den Strukturen **B** ↔ **E** bzw. **C** ↔ **D**. Da dieser Effekt relativ klein ist, repräsentieren die Strukturen **B** und **C** die primären Lewis-Formeln entsprechend der NBO-Analyse, was im Einklang mit den gefundenen Strukturdaten steht: Die kürzeste Bindung mit dem stärksten Doppelbindungscharakter für P2-Ga1 bzw. P2-Ga2 (P2-Ga = 225.2 bzw. 226.4 pm), die längste Bindung für P4-Ga1 bzw. P4-Ga2 ohne nennenswerten π-Bindungsanteil und mittleren Längen von P3/4-Ga1/2 = 230.5/230.5 pm.

Um die unterschiedlichen P-Ga-Abstände besser verstehen zu können, wurden vier verschiedene Isomere von **20** näher untersucht, wobei der Rest R variiert wurde (R= H, SiH_3 und $SiMe_3$). Drei wesentliche Ergebnisse lieferte diese Untersuchung:

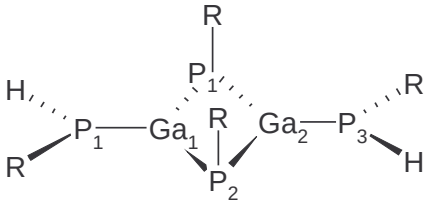
(i) Die Anordnung der chiralen Phosphanylgruppen (siehe Abbildung II. 4. 2. 10.) führt zu nur geringfügigen Energieunterschieden (ΔE < 3 kcal/mol),



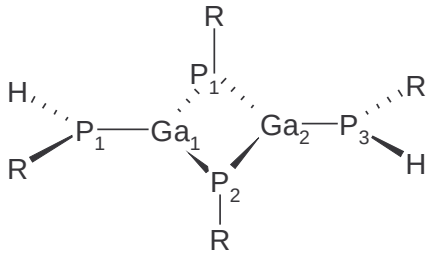
cis1



cis2



trans1



trans2

Abbildung II. 4. 2. 10. Verschiedene Isomere von $(HRPGaPR)_2$, die Bezeichnung cis und trans bezieht sich auf die Stellung der Wasserstoffatome an den Phosphanidylgruppen.

(ii) je größer R, desto mehr nehmen die Unterschiede in den Ga-P_{ring}-Bindungen zu (z.B. für R = SiH_3: Δd_{ring} = 0.017 Å, für R = $SiMe_3$: Δd_{ring} = 0.032 Å) und

(iii) je größer R, desto kleiner werden die Ga-P_{ring}-Abstände, während die Ga-P_{term}-Abstände sich kaum verändern (siehe Tabelle II. 4. 2. 6.).

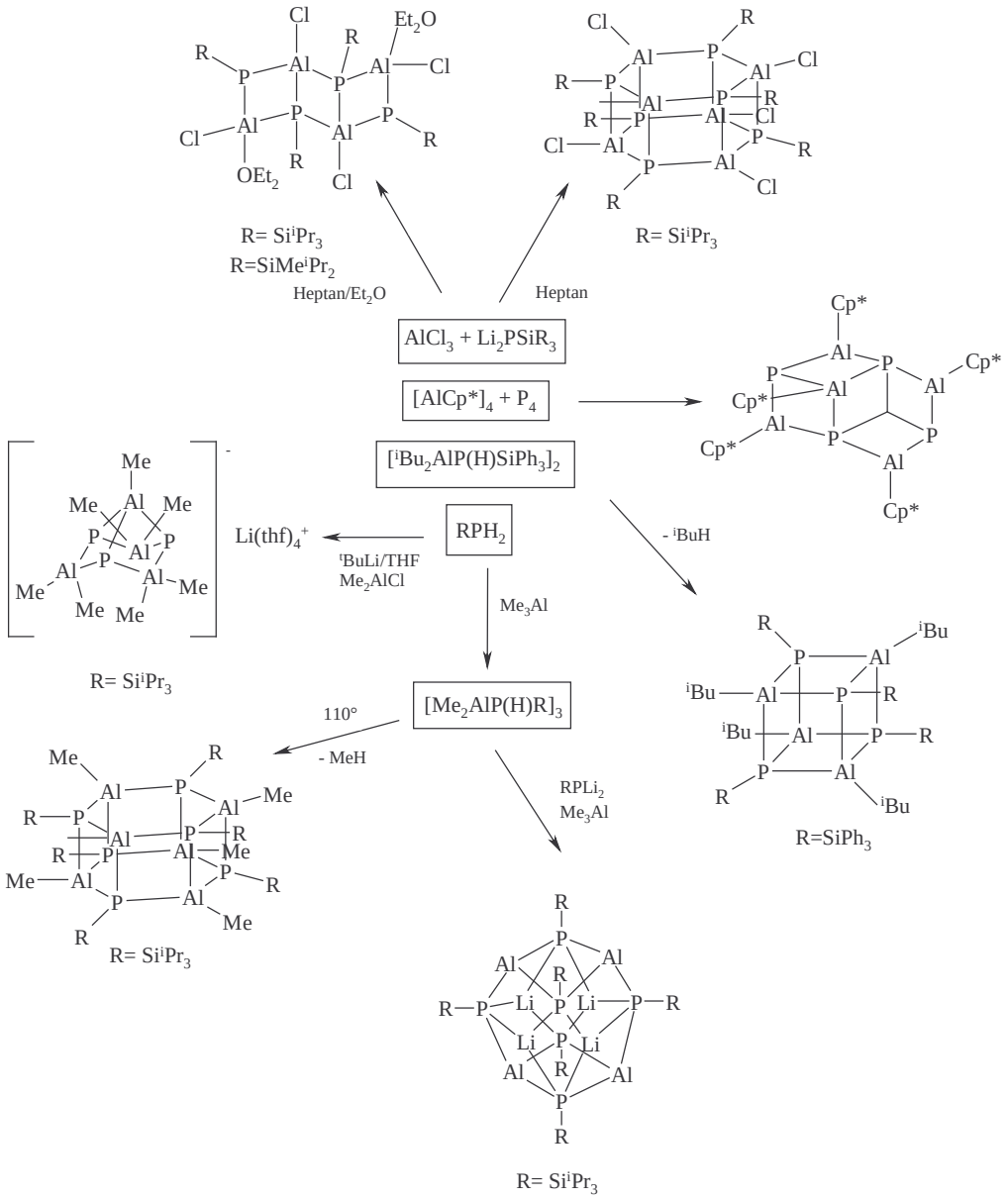
Tabelle II. 4. 2. 6. Strukturelle und energetische Daten der verschiedenen Isomere von $(HRPGaPR)_2$

R= SiH_3	**cis1**	**cis2**	**trans1**	**trans2**
d(Ga-P_{ring})/pm	238.0	237.2	237.9	237.5
	238.0	238.9	238.1	238.4
	238.0	238.9	237.9	238.7
	238.0	237.2	239.1	237.4
d(Ga-P_{term})/pm	2.360	2.361	236.0	236.1
	236.0	236.1	236.0	236.1
<($GaP_{ring}GaP_{ring}$)/°	25	6	25	3
<($P_{term}GaP_{ring}P_{ring}$)/°	175	171	175	174
E_{tot}/a.u.	-2536.08187	-2536.07949	-2536.08187	-2536.07969
ΔE_{rel}/kcal/mol	0	1.5	0	1.4
R= $SiMe_3$	**cis1**	**cis2**	**trans1**	**trans2**
d(Ga-P_{ring})/pm	236.8	235.8	237.1	236.9
	237.8	239.0	237.5	237.2
	237.8	239.0	237.1	238.1
	236.8	235.8	237.5	236.9
d(Ga-P_{term})/pm	235.9	236.0	235.9	235.8
	235.9	236.0	235.9	235.7
<($GaP_{ring}GaP_{ring}$)/°	23	11	23	3
<($P_{term}GaP_{ring}P_{ring}$)/°	178	164	178	173
E_{tot}/a.u.	-3008.04898	-3008.044338	-3008.04904	-3008.04610
ΔE_{rel}/kcal/mol	0	2.9	0	1.8

Aus diesen Untersuchungen folgern wir, dass erst die sterisch äußerst anspruchsvolle $^tBu_3Si$-Gruppe die zuvor diskutierten Strukturdaten bzw. Bindungsverhältnisse bewirkt.

II. 4. 3. Tri(alkyl)silylphosphandiide des Aluminiums

Die Phosphandiide der Triele haben in letzter Zeit an Interesse gewonnen, da sie einerseits wertvolle Vorstufen zur Synthese von III/V Halbleitermaterialen darstellen und andererseits ungewöhnliche Strukturen ausbilden. Die ersten Berichte über ein Aluminium-Phosphandiid lieferte *Cowley*, der über die Umsetzung von $^{i}Bu_2AlH$ und Triphenylsilylphosphan mit anschließender Abspaltung von Isobutan das erste Aluminaphosphacuban vom Strukturtyp **F** isolieren konnte.[10a]



Schema II. 4. 3. 1. Überblick über bisher bekannte Aluminiumphosphandiide

Eine weitere Möglichkeit der Synthese bietet die Reaktion von Aluminiumtrichlorid mit dilithiierten Phosphandiiden. Auf diesem Weg wurde je nach Solvenz sowohl ein Phosphandiid mit hexagonal-prismatischer Al_6P_6 Struktur **G** als auch eine Verbindung mit einem leiterartigen Al_4P_4-Grundgerüst **E** isoliert, bei dem eine besonders kurze Al-P-Bindung von 228 pm beobachtet werden konnte.[13] *Driess und Mitarbeiter* veröffentlichten ein Al_6P_6-Hexagon, das durch Alkaneliminierung aus trimerem $[Me_2AlP(H)Si^iPr_3]_3$ synthetisiert werden konnte.[11] Während die Ausbildung von hexagonal-prismatischen Strukturen bereits bekannt ist, war der leiterartige Gerüsttyp **E** bis dahin noch völlig unbekannt. Ein struktureller Zusammenhang findet sich lediglich zu dem von *Schnöckel* beschriebenen $[P_4(AlCp^*)_6]$, dessen Al_6P_4-Gerüst man als fünf kantenverknüpfte Al_2P_2-Ringe beschreiben kann.[53]

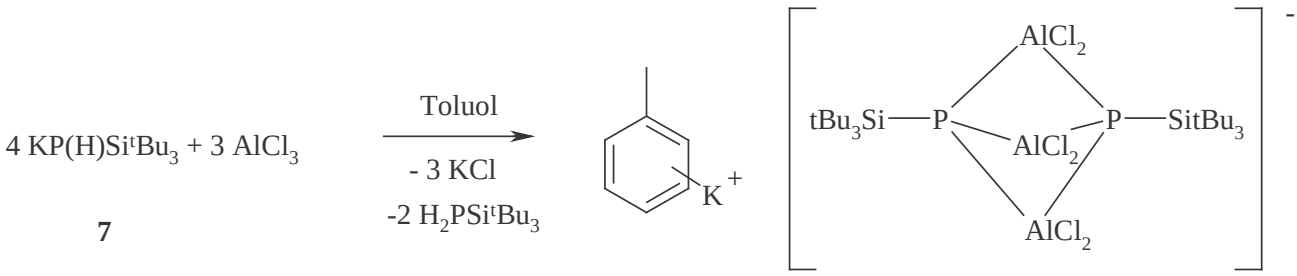
Ungewöhnliche Strukturtypen erhielten auch *Driess und Mitarbeiter* bei der Reaktion von $[Me_2AlP(H)Si^iPr_3]_3$ mit BuLi/Me_2AlCl oder $^iPrPLi_2$/Me_3Al. In ersterem Fall wurde das Lithiumsalz eines überkappten Al_3P_3-Sessels, der Strukturtyp **H** entspricht, isoliert, während man im zweiten Fall einen neutralen rhombododecaedrischen $Al_4Li_4P_4$-Cluster erhalten konnte.[10b] Alle bereits bekannten Aluminiumphosphandiide wurden durch Alkaneliminierung oder durch Metathesereaktionen mit doppelt metallierten Phosphanen dargestellt.

Durch die Umsetzung von Kalium-tri(alkyl)silylphosphaniden mit $AlCl_3$ und anschließender Eliminierung des entsprechenden Tri(alkyl)silylphosphans wurde ein neuer Syntheseweg erschlossen.

Synthese von (η^6-Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)bis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] 21 und Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris(triisopropylsilylphosphandiid) 22

Wie in Kapitel II. 4. 2. bereits besprochen resultiert aus der Umsetzung von $GaCl_3$ mit Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** bei einer Stöchiometrie 1:1 das Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16.**

Bei der analogen Reaktion von $AlCl_3$ mit Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** im äquimolaren Verhältnis dagegen kann (η^6-Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)bis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] **21** als Hauptprodukt isoliert werden. Bei Einsatz der richtigen Stöchiometrie wird **21** als einziges Produkt nachgewiesen. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur in Toluol unter Abspaltung von 2 Äquivalenten Tri(tert-butyl)silylphosphan gemäß Gleichung II. 4. 3. 1.. Die Struktur des Aluminium-Phosphandiides **21** konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.



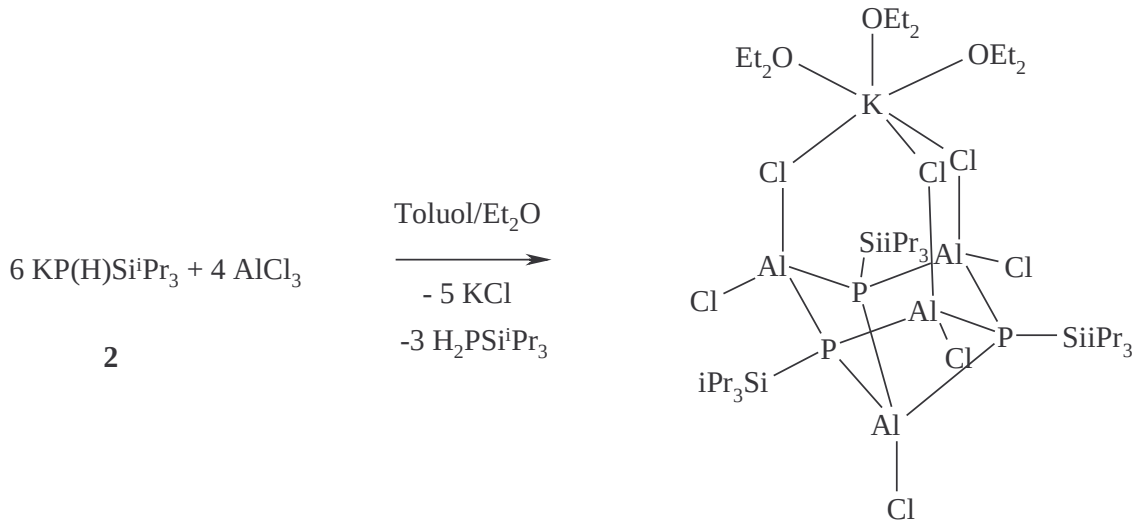
Gleichung II. 4. 3. 1..

Man erhält ein getrenntes Ionenpaar, bei dem das Aluminium-Phosphandiid den anionischen Teil ausbildet und Strukturmotiv **D** erfüllt. Es setzt sich aus zwei Phosphandiideinheiten, welche über drei $AlCl_2$-Einheiten verbrückt sind, zusammen. Eine ähnliche Struktur beobachteten *Petrie und Power* für das eingangs erwähnte Gallium-Phosphandiid, welches durch Umsetzung von Li_2P^tBu mit $^tBu_2GaCl$ erhalten werden konnte.[12]

Das positive Gegenion wird durch das an ein Toluolmolekül koordiniertes Kaliumatom repräsentiert. Um den sterischen Einfluß des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten auf die Struktur

gebildeter Alumninium-Phosphandiide zu untersuchen, wurde die analoge Reaktion unter Einsatz des Triisopropylsilyl-Substituenten durchgeführt.

Bei der Reaktion von Kalium-triisopropylsilylphosphanid **2** mit Aluminiumtrichlorid im Verhältnis 1:1 unter Zugabe von Diethylether erhält man Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris(triisopropylsilylphosphandiid) **22** nach Gleichung II. 4. 3. 2. als Hauptprodukt.
Durch Anfertigen einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Molekülstruktur von **22** bestätigt werden. Sie besteht aus einem Al_3P_3-Sechsring in der Sesselkonformation, der auf der einen Seite von einer Al-Cl-Einheit überdacht ist und dessen drei axiale Chlorsubstituenten der Ringaluminiumatome über ein Kaliumatom miteinander verbunden sind. Es koordinieren drei Diethylethermoleküle an das Kaliumatom. Damit entspricht das $(Cl_2Al)(AlCl)(PSi^iPr_3)_3$-Fragment Strukturtyp **H**.



Gleichung II. 4. 3. 2.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 4. 3. 1 zeigt ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **21** und **22** und deren Edukte, der Kalium-tri(alkyl)silylphosphanide **2** und **7**, im Vergleich.

Das Fehlen einer PH-Streckschwingung im IR-Spektrum spricht für die Synthese von Phosphandiiden. Diese Annahme wird von den ^{31}P-NMR-Spekteren unterstützt. Beide Verbindungen zeigen sowohl im protonengekoppelten als auch im protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein Singulett. Für beide Aluminium-Phosphandiide **21** und **22** beobachtet man im ^{31}P-NMR-Spektrum durch die doppelt negative Ladung am Phosphoratom eine starke Verschiebung zu tiefem Feld. Während die Tri(tert-butyl)silylverbindung **21** um 103 ppm verschoben ist, befindet sich die Resonanz des Triisopropylsilylderivats **22** zu 121 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Signale beider Aluminiumphosphandiide befinden sich im charakteristischen Bereich. Für das hexagonal prismatische $[AlPSi^iPr_3]_6$[11] wie auch für das Aluminaphosphacuban $[AlPSiPh_3]_4$[10a] findet man chemische Verschiebungen in der Region um δ= -213. Im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum erhält man Dubletts bei δ= 38 (**21**) und δ= 21 (**22**) mit charakteristischen $^1J_{P,Si}$-Kopplungskonstanten von 47.3 (**21**) bzw. 29.0 Hz (**22**). Die Ausbildung des Phosphandiides hat eine Verkleinerung der $^1J_{P,Si}$-Kopplungskonstanten um 36 Hz für Verbindung **21** im Vergleich zum eingesetzten Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** zur Folge, während sich die entsprechende Kopplungskonstante von Verbindung **22** nur um 31 Hz verringert.

Tabelle II. 4. 3. 1. Ausgwählte NMR-Parameter von Verbindung **21** und **22** und deren Edukte, den entsprechenden Kalium-tri(alkyl)silylphosphaniden **2** und **7** im Vergleich. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen wurden in d_6-Benzol durchgeführt.

Verbindung	**7**	**21**	**22**	**2**
^{31}P-NMR:				
$\delta(^{31}P)$	-314.5	-211.37	-213.36	-334.5
^{29}Si{^{1}H}-NMR:				
$\delta(^{29}Si)$	36.5	37.95	21.43	34.2
$^1J(P,Si)$	84.0	47.3	29.0	60.3
^{1}H-NMR	1.31	1.15	2.04[a]	1.23**(CH)**
				1.35**(CH_3)**
^{13}C{^{1}H}-NMR:				
δ(SiC)	24.14	22.98	14.50	15.36
$^2J(P,C)$	5.43	5.63	9.5	-
$\delta(CH_3)$	32.40	30.61	19.36	20.24
^{27}Al{^{1}H}-NMR:	-	130.5	128.0 ($PAlCl_2$)	-
			95.39 (P_3AlCl)	

[a] Das Multiplett der CH-Gruppe liegt unter dem Signal der Methylgruppe und ist daher nicht zu beobachten.

Das Signal der Tri(tert-butyl)silylgruppen erscheint im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ= 1.15 und liegt damit im charakteristischen Bereich, während das Dublett der Methylgruppen der Triisopropylgruppe bei δ= 2.04 mit einer starken Verschiebung zu tiefem Feld zu finden ist. Das Multiplett der Methinprotonen liegt unter dem Signal der Methylgruppe und ist daher nicht zu beobachten.

Für die Methylgruppen der Verbindung **21** erhält man im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ= 30.6 und ein Dublett für das quartäre Kohlenstoffatom bei δ= 23 mit einer $^{1}J_{P,C}$-Kopplungskonstanten von 5.63 Hz. Die Methylgruppen der Verbindung **22** treten im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ= 19.36 auf, während die Methingruppe bei δ= 14.50 mit einer $^{1}J_{P,C}$-Kopplungskonstanten von 9.5 Hz zu beobachten ist.

Das ^{27}Al{^{1}H}-NMR-Spektrum zeigt für **21** ein breites Singulett bei δ= 130, während für **22** zwei Singuletts, die den beiden unterschiedlichen Aluminiumatomen zugeordnet werden können, zu finden sind. Das Signal des von drei Phosphoratomen und einem Chloratom koordinierten Aluminiumzentrums ist bei δ= 128 zu beobachten, während sich die Resonanz des von nur einem Phosphoratom und zwei Chlor umgebenen Aluminiumatoms sich bei δ= 95 zeigt. Die chemischen Verschiebungen liegen im charakteristischen Bereich für Aluminiumphosphandiide. So konnte für leiterförmiges $(OEt_2)_2[AlClP(Si^iPr_3)]_4$[13] eine chemische Verschiebung von δ= 134 beobachtet werden. Eine Kopplung mit dem ^{31}P-Kern ließ sich aufgrund des Quadrupolmomentes von Al (I= 5/2) für keine der Verbindungen erkennen.

Molekülstruktur von (η^6-Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)bis[tri(tert-butyl)silylphos-phandiid] 21

Verbindung **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbn2_1$. Molekülstruktur und Nummerierungsschema der anionischen Einheit sind in Abbildung II. 4. 3. 1. zusammengefasst. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 3. 2. aufgeführt.

Das zentrale Strukturfragment des Anions ist eine trigonale Al_3P_2-Bipyramide mit den Aluminiumatomen in äquatorialer und den Phosphoratomen in axialer Position. Sowohl die Aluminium- als auch die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Ein ähnliches Strukturmotiv ist für $(^tBuGa)_3(P^tBu_3)_2$ bekannt.[12]

Der Al-Cl-Atomabstand in **21** ist aufgrund der intramolekularen Abstoßung der Chlorsubstituenten länger als in $[ClMeAlP(H)PSi^tBu_3]_2$ **19**. Er ist allerdings kürzer als die analogen Bindungsabstände, die für $[ClAlPSi^iPr_3]_6$ (213 pm) und $(OEt_2)_2[AlClP(Si^iPr_3)]_4$ (214.7 pm) gefunden werden können.[13] Möglicherweise liegt der Grund in der elektrostatischen Anziehung der zweifach negativ geladenen Phosphoratome und den drei einfach positiv geladenen $AlCl_2$-Einheiten. Dies wirkt sich auch auf die Al-P-Bindungslängen aus, die im Vergleich zu den bisher bekannten Al-P-Einfachbindungen, die im Bereich von 235 bis 243 pm liegen, stark verkürzt sind.

Tabelle II. 4. 3. 2. Ausgewählte Strukturparameter von Verbindung **21** und **22**. Die Bindungslängen sind in [pm], die Bindungswinkel in [°] angegeben. Bei den aufgeführten Beträgen handelt es sich um Mittelwerte.

Verbindung	**21**	**22**
Al-Cl	206.9	212.4
Al-P	225.8	237.2
P-Si	212.0	226.8
Cl-Al-Cl	105.1	108.1
Cl-Al-P	117.3	114.7
Al-P-Al	84	91.7
Al-P-Si	129.4	121.1

Im leiterartigen $(OEt_2)_2[AlClP(Si^iPr_3)]_4$ konnten ebenfalls kurze Al-P-Bindungen gefunden werden, welche durch die planare Koordination des Phosphoratomes begründet wird.

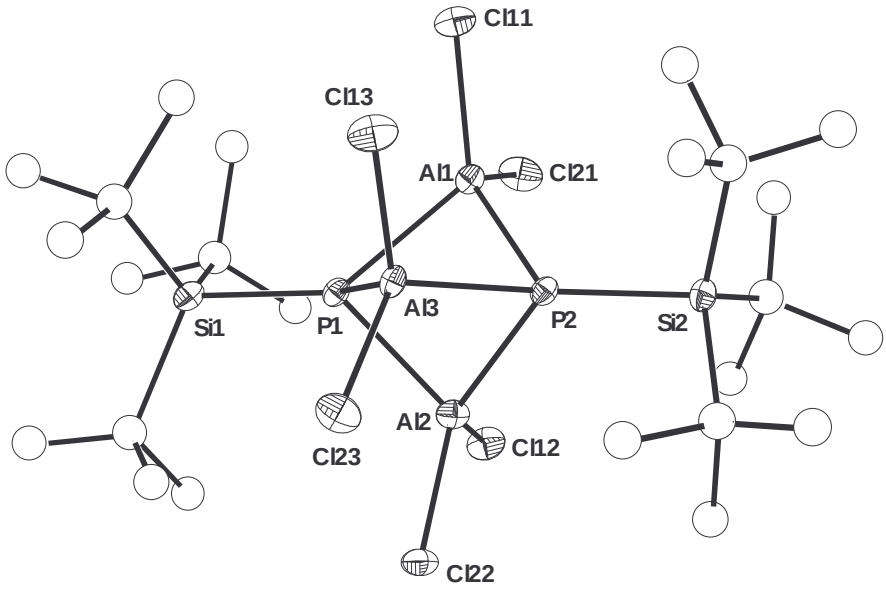


Abbildung II. 4. 3. 1. Molekülstruktur und Nummerierungsschema des anionischen Teils von **21**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Kohlenstoffatome des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten sind isotrop verfeinert. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Analog verhält es sich bei den P-Si-Atomabständen. Diese liegen für Aluminiumphosphandiide üblicherweise im Bereich von 225 bis 229 pm[10b, 13] und sind somit in Verbindung **21** aufgrund der elektrostatischen Anziehung stark verkürzt.

Der sterische intramolekulare Druck der Tri(tert-butyl)silylgruppe führt zu einer Stauchung der Cl-Al-Cl-Bindungswinkel und einer Verkleinerung der Al-P-Al-Bindungswinkel, die einen durchschnittlichen Wert von 84° annehmen. Ähnliche Bindungswinkel konnten für das strukturanaloge $(^{t}BuGa)_3(P^{t}Bu_3)_2$[12] sowie die Al_2P_2-Einheiten in $[ClAlPSi^{i}Pr_3]_6$ und $(OEt_2)_2[AlClP(Si^{i}Pr_3)]_4$ gefunden werden.[13]

Der Cl-Al-P-Bindungswinkel beträgt durchschnittlich 117° und liegt im für Aluminium-Phosphor-Verbindungen mit Chlorsubstituenten üblichen Bereich. Auch der Al-P-Si-Winkel weicht nicht signifikant von den bisher bekannten Werten ab.

Molekülstruktur von Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris-triisopropylsilylphosphandiid) 22

Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2_1/n. Molekülstruktur und Nummerierungschema sind in Abbildung II. 4. 3. 2. zusammengefasst. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 3. 2. aufgeführt. Die Struktur läßt sich mit einem Al_3P_3-Sechsringe in der Sesselkonformation beschreiben, dessen drei Phosphoratome über eine AlCl-Einheit verbrückt sind. Die axial-ständigen Chlorsubstituenten sind über ein Kaliumatom verbunden, das an 3 Diethylethermoleküle koordiniert ist. Sowohl die Phosphor- als auch die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Das Kaliumatom ist an drei Chloratome und drei Diethylethermoleküle gebunden, so dass eine verzerrt oktaedrische Umgebung resultiert.

Auch hier ist die Al-Cl-Bindung relativ kurz gegenüber bisher veröffentlichten Al-P-Abständen, allerdings nicht so extrem wie in Verbindung **21**. Die Al-P-Bindungslängen liegen mit einem Durchschnittswert von 237.2 im üblichen Bereich, sind aber kürzer als die im strukturanalogen Al_4P_3-Anion.[10b] Möglicherweise liegt der Grund in der starken Polarisierung durch den Clorsubstituenten am Aluminiumatom. Die P-Si-Atomabstände liegen im Rahmen der für triisopropylsilylsubstituierte Aluminiumphosphanide charakteristischen Werte.

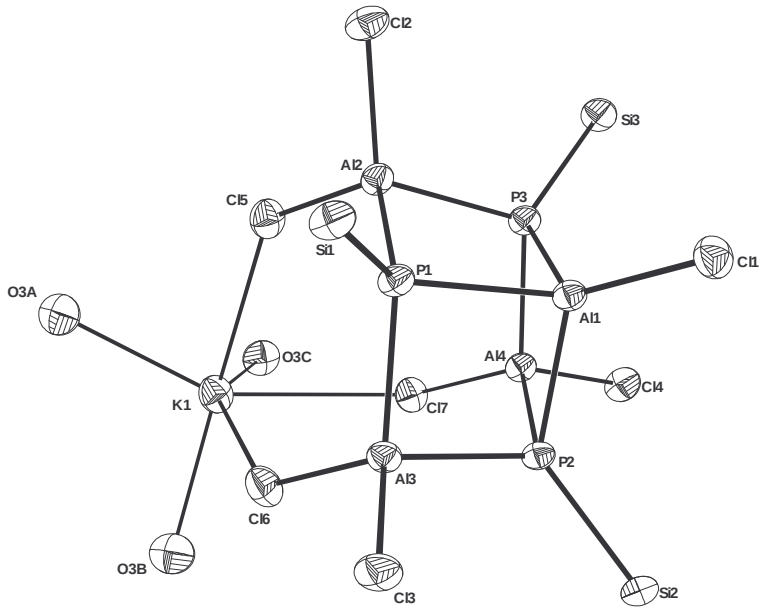


Abbildung II. 4. 3. 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **22**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Auf die Wiedergabe aller Wasserstoff- und Kohlenstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

So kann für $[MeAlPSi^iPr_3]_6$ eine P-Si-Bindungslänge von 226.2 pm beobachtet werden. Auch kürzere P-Si-Abstände sind bekannt, so treten im $[(Me_2Al)_3(MeAl)(PSi^iPr_3)_3]$-Anion P-Si-Bindungslängen von 226.2 pm auf.[10b]

Abbildung II. 4. 3. 3. veranschaulicht das Al_4P_3-Grundgerüst von **22**. Die C-Al-Cl-Winkel betragen durchschnittlich 108° und entsprechen somit nahezu dem Tetraederwinkel, während die Cl-Al-P-Winkel mit einem Mittelwert von 114.7° deutlich abweichen.

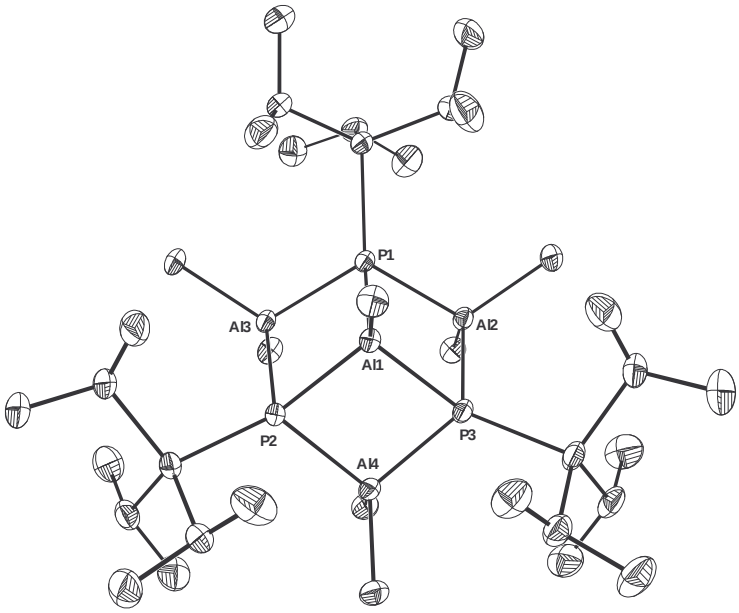


Abbildung II. 4. 3. 3. Al_4P_3-Grundgerüst von Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachlorotris-triisopropylsilyl)phosphandiid **22.** Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Auf die Wiedergabe aller Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

Die Al-P-Al-Winkel der Al_3P_3-Einheit schließen durchschnittlich 112.32° ein und liegen damit im Bereich der analogen Winkel, welche für das strukturanaloge $[Me_7Al_4(PSi^iPr_3)_3]$-Anion beobachtet werden konnten. Anders verhält es sich für die Winkel der Al_2P_2-Einheiten. Diese weichen mit durchschnittlich 86.56° stark von den analogen Bindungswinkeln in $(thf)_4Li[Me_7Al_4(PSi^iPr_3)_3]$ ab.[10b] Die Stauchung dieser Winkel ist auf die sperrigen Chlorsubstituenten zurückzuführen.

II. 4. 4. Tri(alkyl)silylphosphandiide des Galliums

Der größte Teil der Untersuchungen der molekularen III/V-Hauptgruppenchemie belaufen sich auf Berichte über dimere Verbindungen des Typs $[R_2MPR´_2]_2$,[54] während von höheren Aggregaten nur vereinzelt aussagefähige Daten vorliegen. So existieren zum Beispiel nur wenige strukturell charakterisierte Phosphandiide des Galliums.

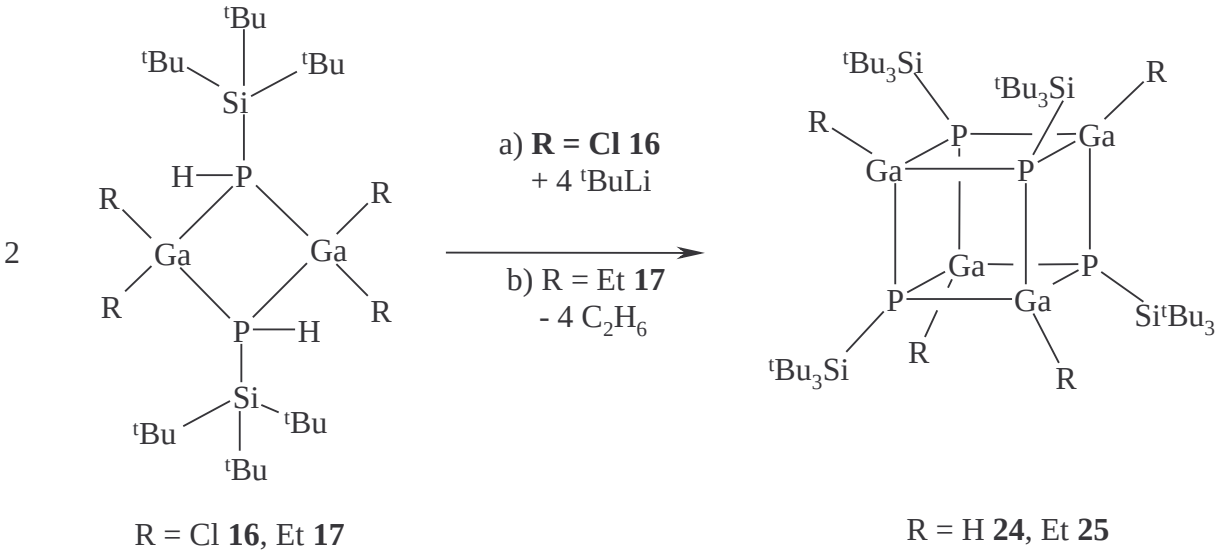
Unter diesen sind die Heterocubane wie $[^tBuGa(PSiPh_3)]_4$, die Käfigverbindungen $(^tBu)_6Ga_2P_4(^tBuGaCl_2)$ und $(^tBu)_2GaP_4(^tBu)_2$ bereits bekannt.[55, 56] *Power* konnte eine völlige neue Spezies eines Gallium-Phosphandiides, welches man durch Umsetzung von Li_2P^tBu mit $^tBu_2GaCl$ erhält, isolieren. Das zentrale Strukturfragment des $(^tBuGa)_3(P^tBu_3)_2$ ist eine trigonale Ga_3P_2-Bipyramide, mit den Galliumatomen in äquatorialer und den Phosphoratomen in axialer Position.[12] Durch Metallierung des Tri(tert-butyl)silylphosphan mit Triethylgallium sollte nun ein Tri(tert-butyl)silylgalliumphosphandiid synthetisiert werden.

Im Vergleich zu den zahlreichen Borhydriden gibt es unter den höheren Homologen der Triele nur wenig Hydridverbindungen. Die neutralen Metallhydride $[AlH_3]_n$[57] und $[GaH_3]_n$[58] weisen hohe Assoziationsgrade auf. Substituierte Derivate wie sie zum Beispiel durch die Gasphasenstruktur des $[Mes_2GaH]_2$[59] oder $[H_2Ga(NMe_2)]_2$[60] oder die Festkörperstruktur von $[^tBu_2AlH]_3$[61] oder $[(TMP)_2AlH]_2$[62] repräsentiert werden, zeigen, dass durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste die Oligomerisierung unterdrückt werden kann. *Power* konnte sogar durch Verwendung des sterisch anspruchsvollen 2, 4, 6,-$^tBu_3C_6H_2$ (= Mes*)-Liganden ein monomeres Galliumhydrid Mes^*GaH_2 durch Umsetzung von Mes^*GaCl_2 mit ^tBuLi mit einem Gallium-Wasserstoffabstand von 157 pm isolieren.[63] Bisher war die Synthese von Galliumhydriden aus Galliumchloriden lediglich durch Einsatz von $LiGaH_4$ möglich.[64] Der Einsatz von ^tBuLi und die anschließende β-Hydrideliminierung am tert-Butylrest birgt den Vorteil, dass ausschließlich gasförmige und flüssige Nebenprodukte entstehen, die leicht abgetrennt werden können.

Ziel war es nun die eingangs erwähnte Synthesemethode auf sterisch anspruchsvolle Galliumphosphandiide zu übertragen.

Synthese von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] 24 und Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylethylgallan] 25

Durch Reaktion von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** mit 6 Äquivalenten ^{t}BuLi kann durch Abspaltung von tert-Butan, Lithiumchlorid und Isobuten Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl-gallan] **24** nach Gleichung II. 4. 4. 1. synthetisiert werden.



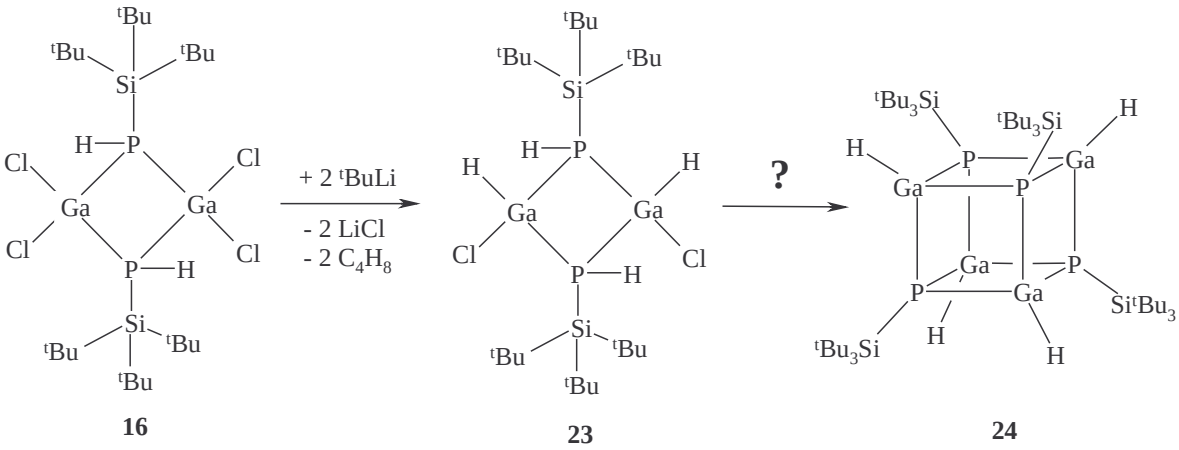
R = Cl **16**, Et **17**

R = H **24**, Et **25**

Gleichung II. 4. 4. 1.

In einem ersten Schritt erfolgt durch Metathese und anschließender Abspaltung von Isobuten die Ausbildung einer Ga_2P_2-Vierringspezies **23**, gemäß Gleichung II. 4. 4. 2., die NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Die Isobutenabspaltung erfolgt durch β-Hydrideliminierung am tert-Butylrest, der sich in einer Zwischenstufe am Galliumatom befindet. Die Synthese der Trielhydride durch ß-Hydrideliminierung ist bereits bekannt. *Power und Mitarbeiter*[63] konnten durch Umsetzung von Arylgalliumchloriden mit ^{t}BuLi Gallane isolieren, die einen besonders sperrigen Rest tragen. Bisher erfolgte die Synthese der Alane und Gallane aus den Trielhalogeniden mittels der ensprechenden Lithiumtrielhydride.

Der weitere Reaktionsschritt ist bisher ungeklärt. Allerdings konnte NMR-spektroskopisch das Vorliegen von Verbindungen, bestehend aus drei und vier Ga-P-Fragmenten, nachgewiesen werden.



16 **23** **24**

Gleichung II. 4. 4. 2.

Erwärmt man Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** über mehrere Tage hinweg auf 80 °C, so erfolgt Ethanabspaltung und es kann Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl-ethylgallan] **25** gemäß Gleichung II. 4. 4. 1. isoliert werden. Auf dem gleichen Weg gelang *von Hänisch*[20] die Darstellung von Tetrakis[μ_3-triisopropylsilylphosphandiyl-ethylindan]. Allerdings verlief hier die Ethanabspaltung bei Raumtemperatur ausgehend von Bis[diethyl-triisopropylsilylphosphinoindan].

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 4. 4. 1. zeigt die NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **16** und **23** im Vergleich. Die NMR-spektroskopischen Parameter von Verbindung **25** und dessen Edukt, Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** sind in Tabelle II. 4. 4. 2. zusammengefasst. Von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl-gallan] **24** liegen keine NMR-Spektroskopischen Daten vor, da diese Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es konnten lediglich ein ^{31}P-NMR-Spekrum aus der Reaktionslösung entnommen werden aus dem die Konstitution von Verbindung **23** ermittelt werden konnte.

Die Abwesenheit einer PH-Streckschwingung im IR-Spektrum spricht für die Synthese von Gallium-Phosphandiiden. Für Verbindung **24** ist eine Ga-H-Streckschwingung bei 1864 cm^{-1} zu beobachten, welche im charakteristischen Bereich für terminale Ga-H-Streckschwingungen liegt.[65]

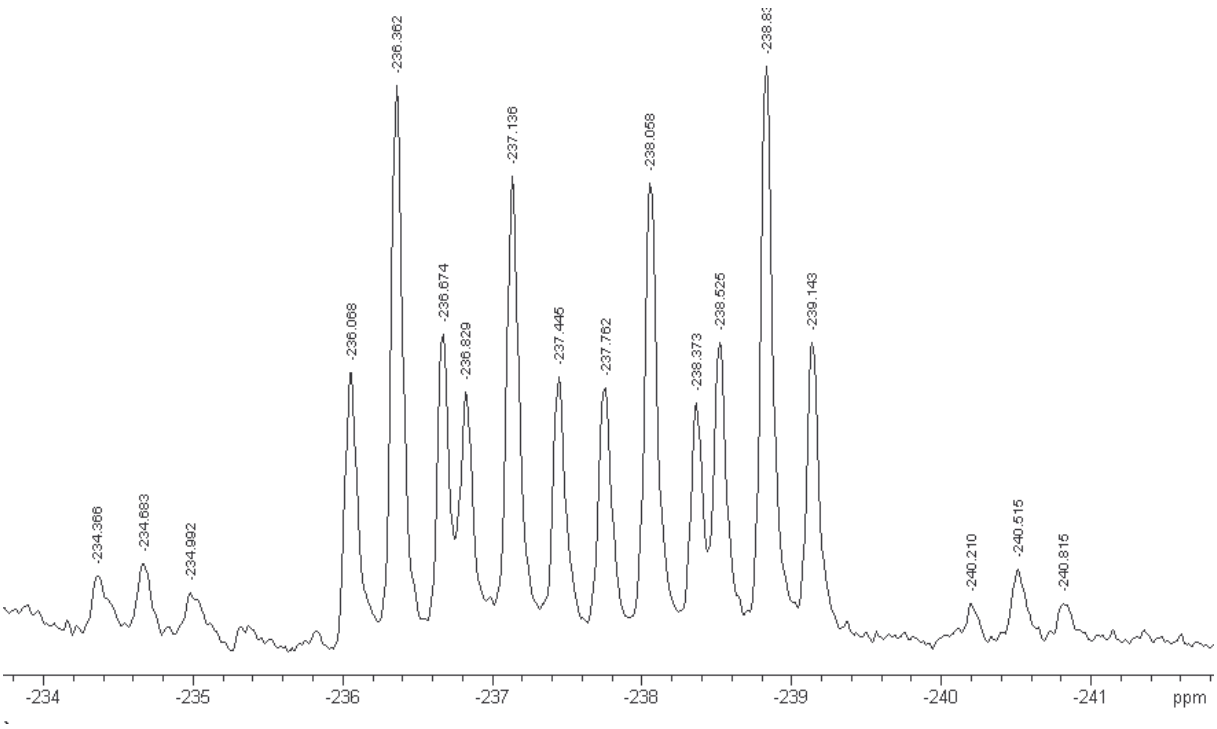


Abbildung II. 4. 4. 1. ^{31}P-NMR-Spektrum von Verbindung **23**.

Abbildung II. 4. 4. 1. zeigt das ^{31}P-NMR-Spektrum von Verbindung **23**. Abgebildet ist der AA´-Teil eines AA´XX´-Spinsystems bei einer chemischen Verschiebung von δ= -237.6, wobei von den ursprünglich 10 Signalen nur 6 zu sehen sind. Jedes Signal wiederum zeigt eine Aufspaltung in ein Triplett. Im Vergleich zum eingesetzten Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** befindet sich die Resonanz von **23** zu stark hohem Feld verschoben. Die $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante verringert sich auf 270.7 Hz, während sich die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante auf 256.2 Hz vergrößert, beide Werte sin dennoch außergewöhnlich hoch. Diese hohen $^{1}J_{P,H}$- und $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten konnten schon in Kapitel II. 4. 2 für M_2P_2-Trielvierringe beobachtet werden. Die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante nimmt somit den höchsten Wert im Vergleich zu den beschriebenen M_2P_2-Vierringen an. Die $^{2}J_{P,H}$-Kopplungskonstante beträgt 32.2 Hz, während die $^{3}J_{P,H}$-Kopplungskonstante einen änlichen Betrag wie die in **16** aufweist.

Für Verbindung **24** wird im ^{31}P-NMR-Spektrum das $[A]_4$-Teilspektrum eines $[AX]_4$-Spinsystemes erwartet, leider konnte kein Signal des ^{31}P-NMR-Spektrums der Reaktionslösung Verbindung **24** zugeordnet werden.

Tabelle II. 4. 4. 1. Ausgewählte NMR-Parameter von Verbindung **23** und Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen wurden in d_6-Benzol durchgeführt.

Verbindung	**16**	**23**
^{31}P-NMR:		
$\delta(^{31}P)^a$	-159.1 *(-139.1)*	-237.6
$^1J(P,H)^a$	276.6 *(274.5)*	256.2
$^2J(P,P)^a$	236.9 *(267.9)*	270.7
$^3J(P,H)^a$	-12.0 *(-3.1)*	-13.9
$^2J(P,H)$	-	32.2
$^4J(H,H)^a$	0 *(0)*	0

[a] Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen berechnet über: N= a-b, L= $[(c-f)(d-e)]^{1/2}$ = $[(g-j)(h-i)]^{1/2}$, K= g-h = i-j, M= c-d = e-f. Daraus ergeben sich die Kopplungskonstanten sowie die Verschiebung mit: ν_a= ½ (a+b), J´= ½ (N-L), J_a= ½ (K+M), J= ½ (N+L), J_x= ½ (K-M)[33]

Die Resonanz des Gallaphosphacubans **25** befindet sich im ^{31}P-NMR-Spektrum im Vergleich zum eingesetzten Edukt zu tiefem Feld verschoben. Es tritt sowohl im protonenentkoppelten als auch im protonengekoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ= 135.2 auf.

Die Resonanzen des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten sind im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum für Verbindung **25** im Vergleich zu dem eingesetzten Edukt zu leicht höherem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung befindet sich bei δ= 31.7 für **25**, mit einer $^1J_{P,Si}$-Kopplungskonstante von 59.7 Hz.

Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum liegen die Signale der tert-Butylgruppe im Bereich von δ= 24.3 bis δ= 32.1 und sind durch die Ausbildung eines Phosphandiides nur leicht zu tieferem Feld verschoben. Die Resonanzen des Ethylsubstituenten von Verbindung **25** liegen mit chemischen Verschiebungen von δ= 10.4 bis δ= 11.4 im ähnlichen Bereich wie die des Eduktes **17**.

Tabelle II. 4. 4. 2. Ausgewählte NMR-Parameter von Verbindung **25** und dessen Edukt Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Messungen wurden in d_6-Benzol durchgeführt.

Verbindung	**17**	**25**
^{31}P-NMR:		
$\delta(^{31}P)$	-245.1	-135.2
^{29}Si{^{1}H}-NMR:		
$\delta(^{29}Si)$	30.6	31.7
$^{1}J(P,Si)$	2.4	59.7
^{13}C{^{1}H}-NMR:		
$\delta(SiC)$	23.6	24.3
$^{2}J(P,C)$	4.1	-
$\delta(CH_3)$	30.8	32.1
$\delta(CH_2, Et)$	11.4	11.2
$^{2}J(P,C)$	3.1	-
$\delta(CH_3, Et)$	10.6	10.4

Die Methylgruppe des Silylsubstituenten ist für **25** im ^{1}H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ= 1.36 als Singulett zu finden. Die Signale des Ethylsubstituenten von **25** liegen in einem Bereich von δ= 0.80 bis δ= 1.48 und zeigen das charakteristische Aufspaltungsmuster einer Ethylgruppe.

Molekülstruktur von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] 24

Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2_1/n. Molekülstruktur und Nummerierungschema sind in Abbildung II. 4. 3. 2. zusammengefasst. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 3. 3. aufgeführt. Die Gallium- und Phosphor-Atome bilden einen verzerrten Ga_4P_4-Kubus. Sowohl die Phosphor- als auch die Galliumatome sind vierfach koordiniert. Die Galliumatome binden an drei Phosphoratome und zusätzlich an ein Hydridanion.

Die Gallium-Phosphorabstände betragen 241.5 bis 242.2 pm und sind um 2 pm länger als die im eingesetzten Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16**. Möglicherweise liegt der Grund in der elektrostatischen Abstoßung der zweifach negativ geladenen Phosphoratome.

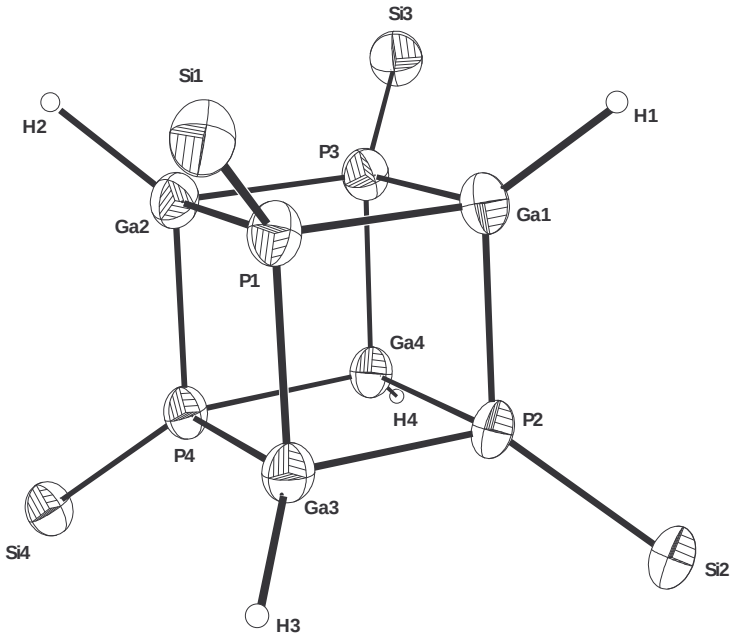


Abbildung II. 4. 4. 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] **24**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe am Silicium gebundenen Alkylreste verzichtet.

Allerdings sind auch größere Werte für Ga-P-Bindungslängen bekannt. Im dimeren $[ClGa(P^tBu_2Me)P(SiMe_3)]$[66] wurden Ga-P-Atomabstände bis zu 247 pm beobachtet, während die analogen Bindungslängen in $[\{CpFe(CO)_2\}GaP(SiMe_3)]_4$,[67] welches ebenfalls eine Cubanstruktur ausbildet, analog zu **24** ist.

Durch die Ausbildung der kubischen Struktur wird die sterische Abstoßung der Silylsubstituenten erniedrigt und die P-Si-Bindungslängen (226.4 bis 227.4 pm) sind somit deutlich kürzer als in Verbindung **16**. Durch den sperrigen Tri(tert-butyl)silylsubstituenten sind sie allerdings im Vergleich zu bisher bekannten Galliumphosphandiiden um etwa 2 pm länger. [54, 66, 67]

Tabelle II. 4. 4. 3. Ausgewählte Strukturparameter von Verbindung **24** (X=H) und **25** (X=C). Die Bindungslängen sind in [pm], die Bindungswinkel in [°] angegeben.

Verbindung	24	25
Ga-X	162.8-174.1	196.6(6)-201.0(1)
Ga-P	241.5(1)-242.2(1)	243.2(2)-244.8(2)
P-Si	226.4(2)-227.4(2)	229.8(3)-230.7(3)
X-Ga-P	119.12-125.63	116.3(2)-129.1(2)
P-Ga-P	91.43(4)-92.22(4)	91.85(6)-92.52(7)
Ga-P-Si	124.41(7)-127.83(6)	125.89(9)-128.7(1)

Die Gallium-Wasserstoff-Bindungslängen nehmen einen Durchschnittswert von 168.5 pm an und liegen damit im Bereich bisher bekannter Gallium-Phosphorverbindungen mit GaH-Funktion. In dem basenfreien monomeren Mes^*_2GaH konnten Ga-H-Bindungslängen von 157.2 pm beobachtet werden, während im dimeren $(Trip_2GaH)_2$ (Trip= 2, 4, 6-$^{i}Pr_3C_6H_2$) Ga-H-Abstände bis zu 179.2 pm gefunden werden können.[63] Das trimere $[H_2GaP(SiMe_3)_2]_3$ weist eine Ga-H-Bindung mit einem Betrag von 150 pm auf.[14]

Die geringe Abweichung von der idealen kubischen Geometrie ist an den interatomaren Winkeln des Ga_4P_4-Würfels zu erkennen. Die Ga-P-Ga-Winkel weisen Werte von 91.43 bis 92.22° auf. Somit weicht der Ga_4P_4-Käfig nur wenig von der perfekten Würfelgestalt ab. Eine analoge Geometrie mit ähnlichen Ga-P-Ga-Winkeln ist für $[\{CpFe(CO)_2\}GaP(SiMe_3)]_4$ zu beobachten.[67]
Durch die ausgebildete Würfelstruktur sind die Ga-P-Si-Winkel im Vergleich zu **16** mit Werten von 124.4 bis 127.8 um 3 bis 6° verkleinert, was auch eine Abweichung der H-Ga-P-Winkel von der idealen Tetraedergeometrie mit Beträgen von 119.1 bis 125.6° zur Folge hat.

Molekülstruktur von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiylethylgallan] 25

Verbindung **25** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe P $\bar{3}$c1. Abbildung II. 4. 3. 3. zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 3. 3. aufgeführt.

Symmetriegenerierte Atome (A: -y+1, x-y+1, z; B: -x+y, -x+1, z) sind mit nachgestellten Großbuchstaben gekennzeichnet. Verbindung **25** bildet den gleichen Strukturtyp wie Verbindung **24** aus. Grundgerüst ist ein Ga_4P_4-Heterokubus, dessen Phosphoratome mit Tri(tert-butyl)silylgruppen substituiert ist, während die Galliumatome je einen Ethylliganden tragen. Sowohl die Phosphor als auch die Galliumatome weisen eine vierfache Koordination auf.

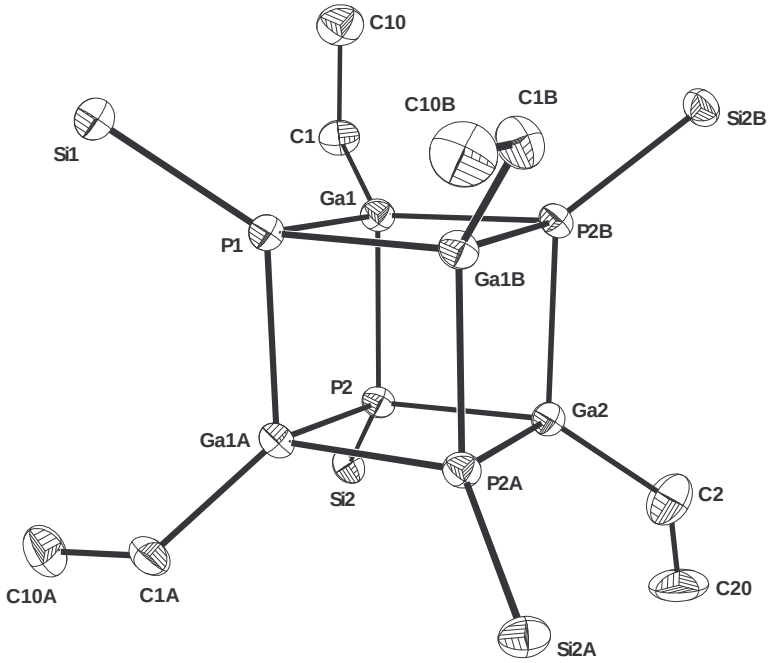


Abbildung II. 4. 4. 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl-ethylgallan] **25**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe am Silicium gebundenen Alkylreste verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestellten Großbuchstaben gekennzeichnet.

Durch Substitution des Galliumatoms mit einer Ethylgruppe wird der sterische Druck erhöht, somit sind die Ga-P-Bindungslängen mit Beträgen von 243.2 bis 244.8 pm um etwa 2 pm länger als in Verbindung **24**. Trotzdem liegen die Gallium-Phosphor-Abstände im Bereich bisher bekannter Ga-P-Bindungslängen[54] und sind analog zu denen des eingesetzten Eduktes und zu Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17**.

Der räumliche Anspruch der Ethylsubstituenten hat nicht nur eine Aufweitung der Ga-P-Bindungen zur Folge, sondern zieht auch eine Verlängerung der P-Si-Bindungen nach sich.

So sind die P-Si-Bindungslängen mit 229.8 bis 230.7 pm um etwa 4 pm länger als in **24**. Allerdings wird durch die Ausbildung der Würfelgeometrie die sterische Abstoßung der Ethylliganden und der Tri(tert-butyl)silylsubstituenten verringert, was eine Bindungsverkürzung um 7 pm im Vergleich zu **17** zu Folge hat.

Die Ga-C-Abstände nehmen ähnliche Werte wie in Edukt **17** an. Mit Beträgen von 196.6 bis 200.8 pm sind sie in **25** genauso lang wie der analoge Gallium-Kohlenstoff-Atomabstand in Bis[diethyl-bis(trimethylsilyl)phosphinogallan][23] (Ga-Et= 200.7 pm, Mittelwert).

Das Ga_4P_4-Grundgerüst weist die gleichen Geometrien wie in Verbindung **24** auf. So nimmt **25** eine nahezu perfekte Würfelgestalt an. Alle P-Ga-P-Winkel liegen im Bereich von 91.8 bis 92.5° und nehmen die selben Werte an wie in **25**. Die Ga-P-Si-Winkel liegen ebenfalls im vergleichbaren Bereich und sind durch die Ausbildung der Cubanstruktur gegenüber Edukt **17**, mit Ga_2P_2-Ring als zentralem Strukturelement, leicht gestaucht.

Die C-Ga-P-Winkel sind analog zu denen in Verbindung **17** und reichen von 116.3 bis 129.1°. Damit weichen sie stark von der idealen Tetraedersymmetrie ab, wobei auch hier der Grund in der Würfelgeometrie zu suchen ist.

II. 4. 5. Tri(alkyl)silylphosphandiide des Indiums

In den letzten Jahren haben zahlreiche Forschungsgruppen die binären III/V-Verbindungen, aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Phosphandiide des Indiums dienen unter anderem als Vorstufen zur Synthese. Das zentrale Strukturelement der Indiumphosphandiide ist die Ausbildung eines In_4P_4-Heterocubangerüstes.[68] Als geeignete Darstellungsmethode erwies die Salzmetathese der Indiumhalogenide mit Lithiumphosphandiiden.

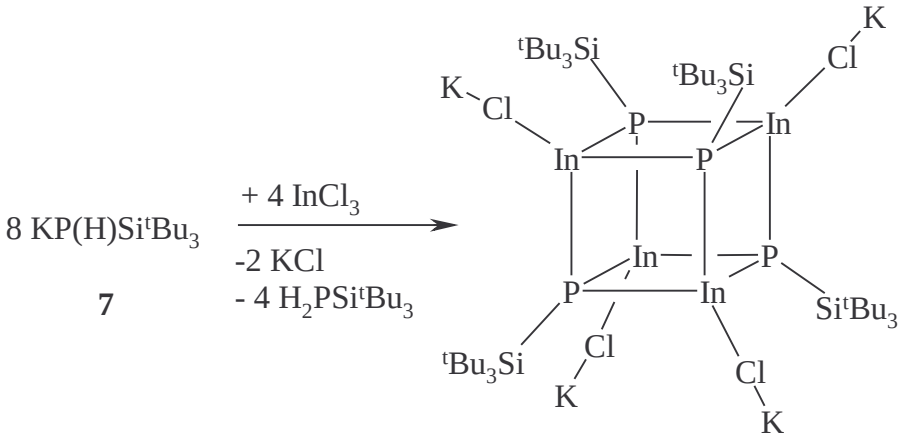
Der erste Indium-Phosphor-Würfel konnte 1993 von *Cowley* über die Reaktion von Li_2PSiPh_3 und $^{i}PrInI_2$ erhalten werden.[68a] Die analoge Reaktion von $MesInCl_2$ und Li_2PMes führt zu einem $[MesInPMes]_4$-Heterocuban mit einer In-P-Bindungslänge von 260 pm.[68c] *Merzweiler und Mitarbeiter*[68b] publizierten die Umsetzung von $[Cp(CO)_3Mo]InCl_2$ mit $P(SiMe_3)_3$, die durch Desilylierung zu einem Indium-Phosphor-Käfig des Typs $[Cp(CO)_3Mo]_4In_4(PSiMe_3)_4$ führt. *Von Hänisch* konnte durch Metallierung von Triisopropylsilylphosphan durch Triethylindan einen In_4P_4-Käfig mit nahezu perfekter kubischer Geometrie erhalten.[20] Erst kürzlich konnte eine Indium-Phosphor-Käfigverbindung isoliert werden, die von der typischen Würfelgestalt abweicht. *Fenske und Mitarbeiter* beschrieben ein ungewöhnliches 19-atomiges Polyedergerüst mit einem Durchmesser von annähernd 0.7 nm.[69]

Krofta[46] konnte durch Metallierung von Tri(tert-butyl)silylphosphan mit Indium-tris(trimethylsilyl)amid den ersten Vertreter eines Indium-Heterocubans darstellen, der zwei unterschiedliche Pentelatome enthält. In dieser Verbindung ist eine Ecke des Heterocubangerüstes mit einer Imidgruppe besetzt.

Daher wurde versucht einen Indium-Phosphor-Würfel zu synthetisieren, der die sterisch anspruchsvolle Tri(tert-butyl)silylgruppe am Phosphoratom trägt. Erfahrungsgemäß ist hierfür die Metathesereaktion geeignet. Durch Abspaltung von Tri(tert-butyl)silylphosphan kann so ein Indium-Phosphandiid erhalten werden.

Synthese von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] 26

Durch Umsetzung von 4 Äquivalenten Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** mit Indiumtrichlorid in Toluol kann bei Raumtemperatur Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26** nach Gleichung II. 4. 5. 1. erhalten werden. Durch Abspaltung von Tri(tert-butyl)silylphosphan, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, bildet sich ein Indium-Phosphandiid Heterocuban aus, an dessen Indiumatome noch Kaliumchloridmoleküle koordinieren. Durch Anfertigen einer Röntgenstrukturanalyse konnte die genaue Struktur von **26** ermittelt werden.



26

Gleichung II. 4. 5. 1.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 4. 5. 1 zeigt ausgewählte NMR-Parameter der Verbindung **26** und dem Edukt Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** im Vergleich.

Das Fehlen einer PH-Streckschwingung im IR-Spektrum spricht für die Synthese eines Indium-Phosphandiides. Diese Annahme wird durch die Tatsache, dass sowohl im protonengekoppelten als auch im protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein Singulett zu beobachten ist, unterstützt.

Man findet im ^{31}P-NMR-Spektrum durch die doppelt negative Ladung am Phosphoratom eine starke Verschiebung zu tiefem Feld. Während das Dublett des Eduktes **7** bei δ= -314 zu finden ist, erhält man für **26** ein Singulett bei δ= -200. Die ^{31}P-NMR-Resonanz für das Indium-Phosphandiid $[InPSi^iPr_3]_4$,[20] welches ebenfalls eine kubische Struktur ausbildet, ist im ähnlichen Bereich bei δ= -189 zu finden.

Im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum erhält man ein Dublett bei δ= 32 mit einer charakteristischen $^1J_{P,Si}$-Kopplungskonstanten von 49 Hz. Die Ausbildung des Phosphandiides hat gegenüber der eingesetzten Verbindung **7** eine Verschiebung zu höherem Feld bei gleichzeitiger Verkleinerung der $^1J_{P,Si}$-Kopplungskonstante zur Folge.

Tabelle II. 4. 5. 1. Ausgewählte NMR-Parameter von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **25** und dem eingesetzten Edukt Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** im Vergleich

Verbindung	**7**	**26**
^{31}P-NMR:		
$\delta(^{31}P)$	-314.5	-200.3
^{29}Si{^{1}H}-NMR:		
$\delta(^{29}Si)$	36.5	31.7
$^1J(P,Si)$	84.0	49.4
^{1}H-NMR	1.31	1.05
^{13}C{^{1}H}-NMR:		
$\delta(SiC)$	24.14	22.9
$^2J(P,C)$	5.43	6.4
$\delta(CH_3)$	32.40	28.7

Für die Methylgruppen der Verbindung **26** beobachtet man im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ= 29 und ein Dublett für das quartäre Kohlenstoffatom bei δ= 23 mit einer $^1J_{P,C}$-Kopplungskonstanten von 6.4 Hz. Die Resonanzen liegen im typischen Bereich für tri(tert-butyl)silylsubstituierte Phosphandiide.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man für die tert-Butylgruppe ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ= 1.05, welche damit in der charakteristischen Region liegt.

Molekülstruktur von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] 26

Verbindung **26** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe F23. Molekülstruktur und Nummerierungschema sind in Abbildung II. 4. 5. 2. zusammengefasst. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle II. 4. 5. 2. aufgeführt. Symmetriegenerierte Atome (A: -x+1/2, -y+1/2, z; B: x, -y+1/2, -z+1/2; C: -z+1/2, x, -y+1/2;.D: y, -z+1/2, -x+1/2;.E: -x+1, -y, z;.F: -x+1, y, -z;.G : x, -y, -z) sind mit nachgestellten Großbuchstaben gekennzeichnet.

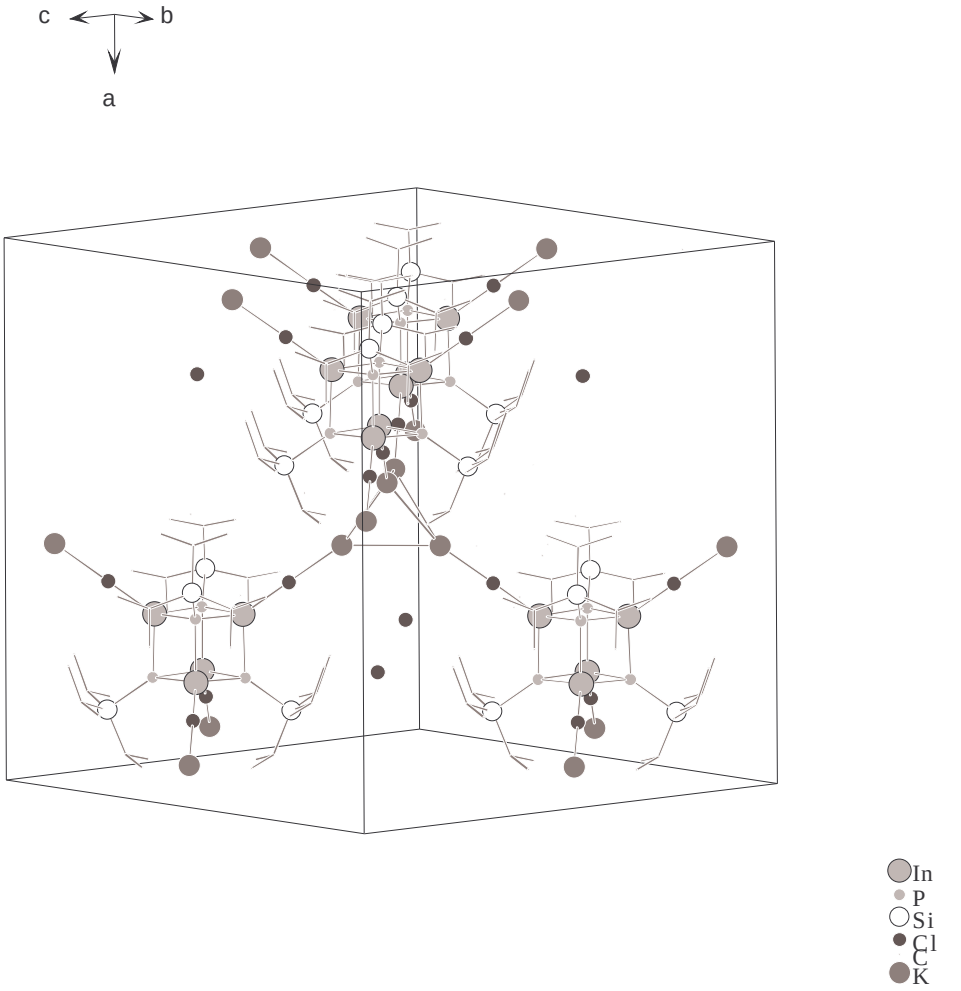


Abbildung II. 4. 5. 1. Molekülanordnung von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26** in der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die a-Achse. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Abbildung II. 4. 5. 1. zeigt die Molekülanordnung von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26** in der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die a-Achse. Der Heterocubus bildet eine kubisch dichteste Packung aus. Die Hälfte der Tetraederlücken ist mit Chloratomen gefüllt, während die Oktaederlücken wegen der räumlich anspruchsvollen Tri(tert-butyl)silylsubstituenten leer sind. Zentrales Strukturmotiv der kleinsten asymmetrischen Einheit ist ein In_4P_4-Würfel, dessen Phosphoratome an je einen Tri(tert-butyl)silylrest gebunden sind, während jedes der Indiumatome noch einen Chlorsubstituenten trägt, an den wiederum ein Kaliumatom gebunden ist. Die Kaliumatome sind auf vier Lagen fehlgeordnet.

Die In-P-Bindungslängen liegen mit 256.8 pm im charakteristischen Bereich. Für Indium-Phosphandiide des Typs $[EtInPSi^iPr_3]_4$ und $[EtInPSiMe_2Thex]_6$ konnten Bindungslängen von annähernd 257 pm gemessen werden.[20] Der In_4P_4-Kubus $[MesInPMes]_4$ dagegen weist einen In-P-Abstand von durchschnittlich 260 pm auf.[68c] Indium-Phosphanide weisen etwas längere Atomabstände von beispielsweise 265 pm für das dimere $[Et_2InP(SiMe_3)_2]_2$ auf.

Tabelle II. 4. 5. 2. Ausgewählte Strukturparameter von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26**. Die Bindungslängen sind in [pm], die Bindungswinkel in [°] angegeben. Bei den aufgeführten Beträgen handelt es sich um Mittelwerte.

Bindungslängen und -winkel	$[KClIn(PSi^tBu_3)]_4$ **26**
In-P	256.8
P-Si	226.2
In-Cl	226.9
K-Cl	261
P-In-P	92.45
In-P-In	87.5
Cl-In-P	123.5
Si-P-In	127
In-Cl-K	180

Die P-Si-Bindungslänge weist im Vergleich zu bisher bekannten Indium-Phosphandiiden einen um 2 pm längeren P-Si-Abstand auf. Der Grund ist der sterisch anspruchsvolle Tri(tert-butyl)silylligand, der im allgemeinen eine P-Si-Bindungsverlängerung verursacht.

Der K-Cl-Bindungsabstand beträgt im Mittel 261 pm, während die In-Cl-Bindungslänge durchschnittlich 227 pm annimmt. In viergliedrigen In_2P_2-Cyclen findet man ähnliche Werte für In-Cl-Bindungsabstände. So beträgt der In-Cl-Abstand in $[Cl(Me_3SiCH_2)InP(SiMe_3)_2]_2$ 226 pm.[70] In $[(tBu_2P)_2InCl]_2$ wurden sogar In-Cl-Bindungslängen von 244 pm gemessen.[71] Die Abweichung von der idealen kubischen Geometrie ist an den endocyclischen Winkeln des In_4P_4-Würfels zu erkennen. Die In-P-In-Winkel weisen Werte von durchschnittlich 87.5° auf, die P-In-P Winkel haben einen Mittelwert von 92.5°. Die Struktur des Indium-tri(tert-butyl)silylphosphandiid-Kubus ist demnach stärker verzerrt als die der strukturanalogen Gallium-Phosphandiide **24** und **25**.

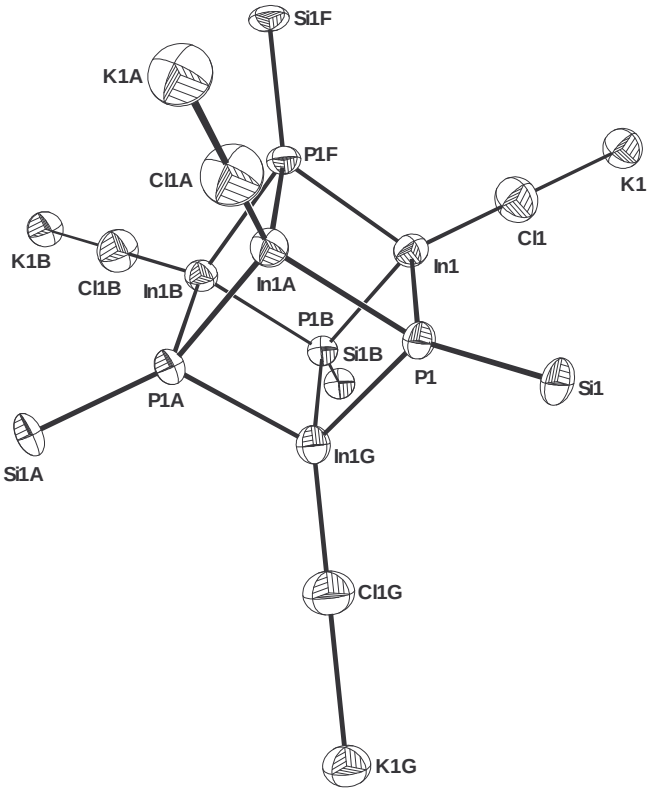


Abbildung II. 4. 5. 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] **26**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe am Silicium gebundenen Alkylreste verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestellten Großbuchstaben gekennzeichnet.

Durch die verzerrte Würfelstruktur sollten die In-P-Si-Winkel im Vergleich zu den anderen tri(tert-butyl)silylsubstituierten Heterocubanen **24** und **25** stark aufgeweitet beziehungsweise stark gestaucht vorliegen. Dies ist aber nicht der Fall, da sie mit 127° in ähnlichen Bereichen wie die analogen Bindungswinkel in den Gallaphosphacubanen **24** und **25** liegen.

Der Cl-In-P-Winkel weicht mit 123.5° stark von der Tetraedergeometrie ab, was auf die Würfelgeometrie von **26** zurückzuführen ist. Das K-Cl-In-Fragment ist mit einem Mittelwert von 180° linear.

II. 5. Heterobimetallische Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallane]

II. 5. 1. Einleitung

Heterometallische Pentel-Verbindungen haben in letzter Zeit an Interesse gewonnen, da sie neuartige Strukturen ausbilden und außergewöhnliche Reaktivität an den Tag legen. Ein Beispiel ist die in Kapitel II. 2. besprochene heterobimetallische Phosphandiid-Verbindung [KLiPSi^{i}Pr$_3$] **11**, welche bei Zugabe von Erdalkalimetalliodiden und dem schwachen Donor Hexamethyldisiloxan unter Spaltung der O-Si-Bindung ungewöhnliche Clusterstrukturen ausbildet.

Heterobimetallische Phosphorverbindungen zwischen schwereren Elementen der Hauptgruppen konnten außerdem für Zinn und den höheren Erdalkalimetallen als Phosphanide und -diide synthetisiert werden,[1, 2, 3] während von den analogen Arsenverbindungen und den höheren Pentelen keine entsprechenden Verbindungen publiziert sind.

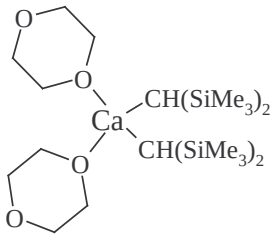
Unter den gemischtmetallischen Phosphaniden und -diiden der ersten und dritten Hauptgruppe wurden zahlreiche Komplexe isoliert, in denen das Phosphoratom verbrückend zwischen Lithium- und Trielatom auftritt. Die Reaktion von Li$_2$P^{t}Bu mit 2 Äquivalenten (^{t}Bu)$_2$GaCl in Ether führt zu dem heterometallischen Komplex [{(OEt$_2$)$_2$Li}(^{t}BuGa)(μ$_3$-P^{t}Bu)$_2$(Ga^{t}Bu$_2$)].[4] Die Verbindung enthält ein Ga$_2$P$_2$Li-Fragment, welches aus einem nicht planaren Ga$_2$P$_2$-Ring, dessen Phosphoratome über ein Lithiumatom verbrückt sind, zusammengesetzt ist. *Wright et al*[5] berichteten über zwei Fälle, in denen LiPHCy als Precusor für heterometallische Phosphandiid-Komplexe fungieren kann. Die Umsetzung dieses primären Phosphans beispielsweise mit [AlMe{NMes}]$_4$ führt zu {Li(THF)}$_4$[(AlMe)(μ-PCy)}$_2$)(μ-PCy)]$_2$ · Toluol. Von den gemischtmetallischen Pentel-Verbindungen der höheren Homologen ist noch nichts bekannt.

Heterobimetallische Amide zeigen ungewöhnliche Eigenschaften bezüglich ihrer Reaktivität. Die Amide der Alkali- und Erdalkalimetalle bilden Macrocyclen, die als Superbasen fungieren können und die Fähigkeit besitzen Aryle wie Benzol und Toluol zweifach zu deprotonieren.[6] Die Metallierung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (tmpH) mit einer

Mischung aus Butylkalium und Dibutylmagnesium führt zu heterobimetallischen Amiden, welche als kationische Partner für deprotonierte Arylanionen auftreten können.[7] Sogar doppelt deprotonierte Aryle können durch das heterobimetallische Kation $[Mg_2Na_4(tmp)_6]^{2+}$ mit einem $Mg_2Na_4N_6$-Macrozyklus synthetisiert und stabilisiert werden.[8] Ein Hydrideinschluß in einem $Mg_2Na_4N_6$-Macrozyklus wurde ebenfalls, bei Verwendung des Diisopropylamidsubstituenten, beobachtet.[9] Weiterhin können Oxid- und Peroxid-Anionen sowohl von inversen $Li_2Mg_2N_4$ als auch von $Na_2Mg_2N_4$-Kronen, bei Anwesenheit von tmp und $(Me_3Si)_2N$-Anionen[10] koordiniert werden.

Unter den heterobimetallischen Amidverbindungen der schweren Elemente der Hauptgruppen sind Verbindungen zwischen Erdalkalimetallen und Trielen fast gänzlich unbekannt. *Her und Mitarbeiter*[11] konnten bei der Reaktion von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Trimethylalan eine heteroleptische, heterobimetallische Verbindung isolieren, bei der eine Magnesium-Kohlenstoff-Bindung nachgewiesen werden konnte.

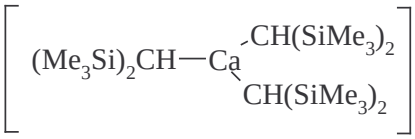
Im Gegensatz zu den gut untersuchten Alkylmagnesium-Verbindungen (Grignard-Reagenzien) sind nur wenig Verbindungen mit σ-Bindung zwischen Kohlenstoff und einem schwereren Erdalkalimetall bekannt. Schema II. 5. 1. zeigt bisher veröffentlichte Verbindungen die eine kristallographisch nachgewiesene Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Bindung enthalten. *Lappert und Mitarbeiter*[13] berichteten über einen Bis(1,4-dioxan)-Komplex von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]calcium **B** mit Bindungslängen von 248 pm. Donorfreies Bis[triss(trimethylsilyl)methyl]calcium[14] **C** kristallisiert mit einem C-Ca-C-Bindungswinkel von 150° und Ca-C-Abständen von 246 pm. Verbindung **B** wurde durch Kokondensation von Bis(trimethylsilyl)methylbromid und elementarem Calcium synthetisiert. Die Metathesereaktion von $KC(SiMe_3)_3$ und Calciumdiiodid führt zu Verbindung **C**. Durch die Umsetzung von Erdalkalimetallarylsulfonaten mit Bis(trimethylsilyl)methyllithium oder -kalium erhält man Alkalimetall-[tri(alkyl)silylerdalkalimetallate] **D**.[15]



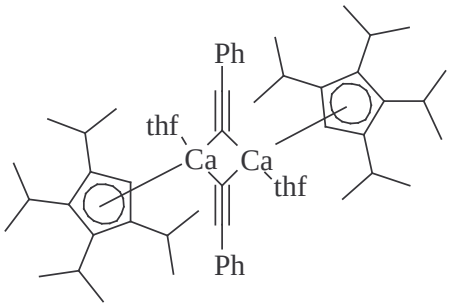
B

Ca-[C(SiMe$_3$)$_3$]$_2$

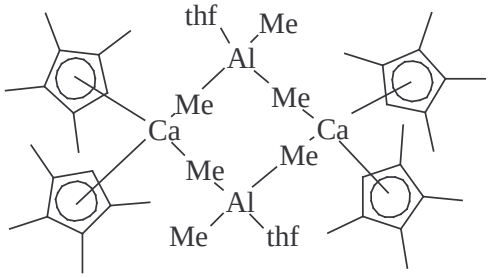
C



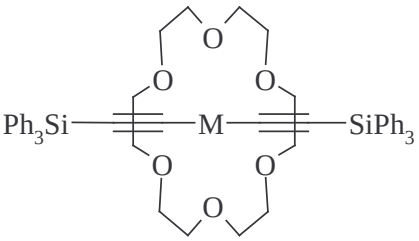
D



E

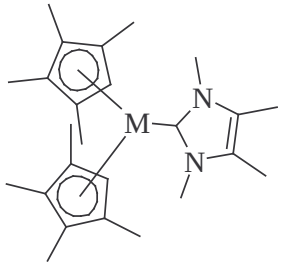


F



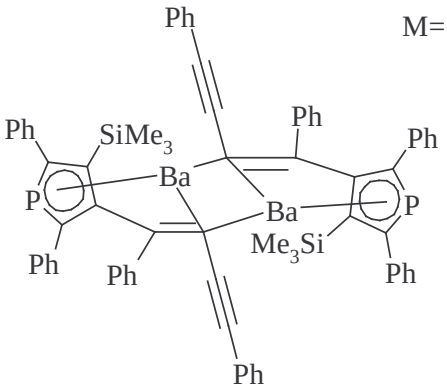
G

M= Sr, Ba



H

M= Mg, Ca, Sr, Ba



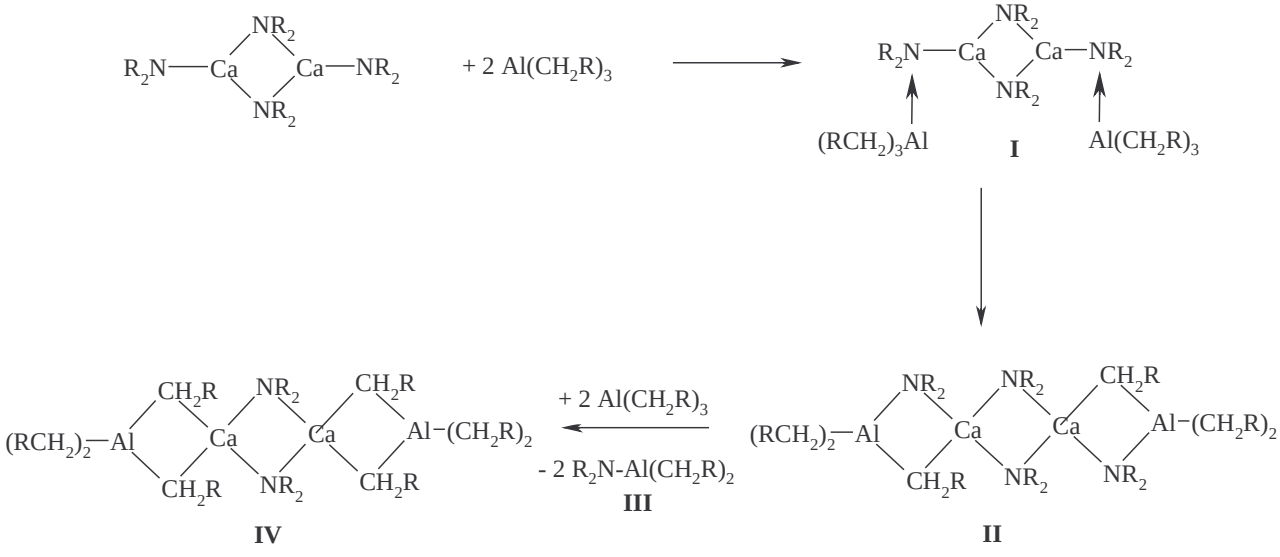
I

Schema II. 5. 1.

Burkey und Hanusa[16] konnten $[\eta^5\text{-}(^i Pr_4C_5H)CaC_2\text{-}Ph]_2$ **E** mittels Metallierung von CH-aciden Verbindungen wie hier Phenylacetylen, darstellen. Die Kronenetherkomplexe der schwereren Erdalkalimetall-bis(triphenylsilylacetylide) **G** zeigen, daß die Erdalkalimetalle an die Acetylid-Einheiten gebunden ist.[16] Der Tetrahydrofurankomplex von Trimethylaluminium, welcher als verbrückender Ligand zwischen den Metallzentren des Decamethylcalcocen **F** fungieren kann, besitzt sehr lange Ca-C-Bindungslängen von 295 bis 300 pm.[18]

Der Carbenkomplex **H** wurde 1998 von *Arduengo und Mitarbeitern*[19] veröffentlicht. Die dimere Bariumverbindung **I** enthält einen unsymmetrischen Ba_2C_2-Ring als zentrales Strukturfragment, wobei Ba-C-Bindungslängen von 288 und 307 pm auftreten.[20] Im Gegensatz zu diesen wenigen Beispielen von Verbindungen mit M-C-σ-Bindung wurde eine Vielzahl von Erdalkalimetallocenen veröffentlicht.

Bisher existiert noch keine allgemein gültige Synthesemethode für Erdalkalimetall-Tetrel-σ-Bindungen. In Anlehnung an eingangs erwähnte Forschungsarbeiten konnte im Arbeitskreis *Westerhausen* eine heterometallische Aluminium-Erdalkalimetall-Verbindung synthetisiert werden, deren Darstellung über den in Schema II. 5. 2. postulierten Mechanismus verläuft.



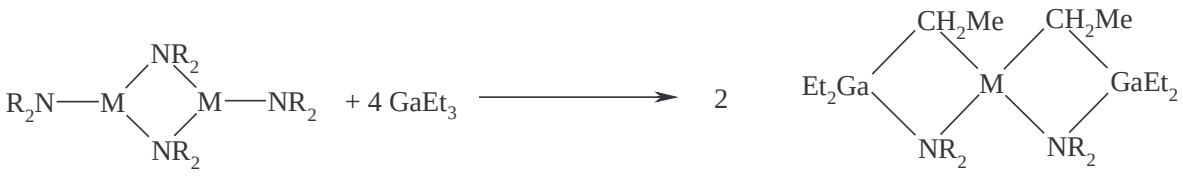
Schema II. 5. 2.

Im ersten Reaktionsschritt erfolgte die Addition des lewissauren $Al(CH_2R)_3$ an das freie Elektronenpaar der terminalen Stickstoffatome und bildet den Lewis-Säure-Base-Komplex **I** aus. Unter Ausbildung einer Zweielektronen-Dreizentrenbindung reagiert Zwischenstufe **I** zu Intermediat **II**. Durch anschließende Abspaltung von Bis(trimethylsilylmethyl)aluminium-bis(trimethylsilyl)amid **III** kommt es zur Bildung von Verbindung **IV** mit Ca-C-Bindungslängen zwischen 267.8 und 263.8 pm, welche röntgenstrukturell und NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Diese Umsetzung sollte auf die schwereren Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] von Calcium und Strontium angewendet werden. Dabei ersetzten wir die Lewis-Säure $Al(CH_2R)_3$ durch $GaEt_3$. Uns interessierte der Einfluß kleinerer Substituenten am Trielatom auf diese Reaktion sowie die Übertragbarkeit auf ein anderes Trielzentrum.

Synthese von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 27 und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 28

Die Zugabe von Triethylgallan zu den dimeren Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] von Calcium und Strontium im Verhältnis 4:1 führt in einer Additionsreaktion nach Schema II. 5. 1. zu Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28**.



M= Ca (**27**), Sr (**28**)

Gleichung II. 5. 1.

Die Reaktion verläuft im ersten Schritt vermutlich analog zu Schema II. 5. 1. über die Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Komplexes, in welchem das Triethylgallan an die

terminalen Stickstoffatome koordiniert. Durch Aufbrechen des dimeren Verbandes bilden sich monomere Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallane] aus.

Die Konstitution von **27** und **28** konnte durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Das Triethylgallan koordiniert in beiden Verbindungen an das Stickstoffatom und führt zu Monomeren mit vierfach koordiniertem Stickstoffatom. Im Falle von Verbindung **28** zeigt das Strontiumatom eine ungewöhnlich kleine Koordinationszahl von vier. Beide Erdalkalimetalle binden zu zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen.

Weder eine Erhöhung der Reaktionstemperatur noch die Verwendung von $GaEt_3$ im Überschuß führten zu einer Weiterreaktion der Verbindungen **27** und **28** zu einer Erdalkalimetalldiethylverbindung, noch konnte die Abspaltung einer Diethylgallium-bis(trimethylsilyl)amid-Spezies analog zu III aus Schema II. 5. 2. beobachtet werden. Vermutlich wird ein weiterer Angriff eines Triethylgalliummoleküls am Stickstoffatom durch die sterische Abschirmung der Trimethylsilylliganden verhindert.

Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle II. 5. 1. enthält ausgewählte NMR-Parameter von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28**.

Tabelle II. 5. 1. Ausgewählte NMR-Parameter von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die NMR-Messungen wurden in d_8-Toluol durchgeführt.

Verbindung	**27**	**28**
$\delta(^{29}Si\{^1H\})$		
($NSiMe_3$)	-3.96	-2.21
$\delta(^1H)$		
(CH_2)	0.48	0.36
(CH_3)	1.30	1.35
($NSiMe_3$)	0.25	0.21
$\delta(^{13}C\{^1H\})$		
(CH_3)	10.84	11.86
(CH_2)	10.52	11.43
($NSiMe_3$)	5.77	5.79

Die Ethylgruppen sind magnetisch äquivalent und im ^{1}H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ= 0.48 bis δ= 1.30 für Verbindung **27** und in einem Bereich von δ= 0.36 bis δ= 1.35 für Verbindung **28** zu beobachten. Durch die schnelle Austauschreaktion zwischen den terminalen und verbrückenden Liganden sind lediglich breite Signale zu finden, was für eine stark ionische Bindungssituation spricht.

Ähnlich verhält es sich in den ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren der Verbindungen **27** und **28**. Die Resonanzen für die Ethylgruppen treten in Form breiter Signale in einem Bereich von δ= 10.84 bis δ= 10.52 (**27**) und von δ= 11.86 bis δ= 11.43 (**28**) auf. Die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe beobachtet man bei einer chemischen Verschiebung von etwa δ= 5.8 für beide Verbindungen.

Im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum findet man die Resonanzen, des Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden bei δ= -3.9 (**27**) und δ= -2.2 (**28**). Sie liegen damit im charakteristischen Bereich für verbrückende Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten. Während terminal an Calcium gebundene Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen in der Region von δ= -15 zu beobachten sind, findet man die Resonanzen im Falle einer Verbrückung bei δ= -6.[22]

Im Gegensatz zu den eingesetzten Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden][23] gibt es hier keine Hinweise auf ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht. Auch wurde keine Temperaturabhängigkeit der ^{29}Si-NMR-Spektren beobachtet.

Molekülstruktur von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 27

Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Molekül- und Nummerierungsschema von Verbindung **27** sind in Abbildung II. 5. 1. zusammengestellt. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 5. 2. aufgeführt.

Das Calciumatom ist je vierfach von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Durch zusätzliche agostische Wechselwirkungen mit einem Kohlenstoffatom des Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden wird die für Calcium übliche Koordinationszahl und eine verzerrt oktaedrische Umgebung erreicht.

Die Ca-C-Abstände zu den Ethylliganden liegen zwischen 265.6 und 269.7 pm und zu den Silylkohlenstoffatomen zwischen 316.5 und 322.7 pm. Im Vergleich dazu variieren bisher bekannte Ca-C-Bindungslängen von 247 pm[13, 14] bis ca. 265 pm.[12, 24]

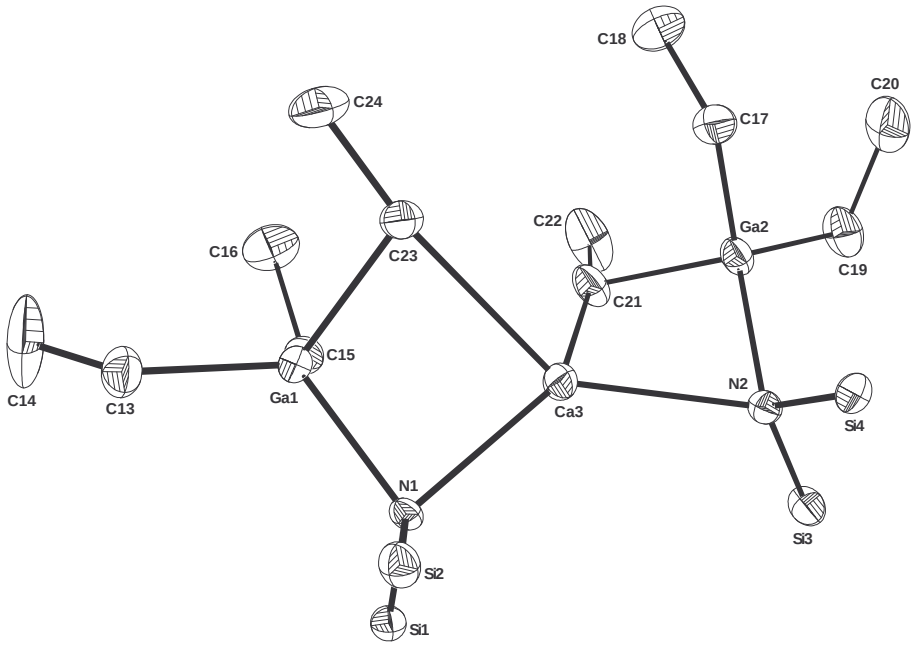


Abbildung II. 5. 1. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der kohlenstoffgebundenen H-Atome sowie die am Siliciumatom gebundenen Alkylreste verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Die Calcium-Stickstoffbindungen nehmen Beträge von durchschnittlich 242 pm an. Bei Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid][22b] liegt die entsprechende Bindungslänge bei 230 pm, während für das donorfreie, dimere Bis{calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]}[23] die verbrückenden Amidliganden mit Bindungslängen von 247 pm beobachtet werden können.

Im Vergleich mit dem Trimethylgallan-Addukt von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid[25] können in **27** längere Ga-N-Bindungsabstände gefunden werden. Während sie in **27** 211 pm betragen, nimmt die entsprechende Bindungslänge im Lithiumderivat einen Durchschnittswert von 204 pm an. Aufgrund dessen sollte das GaR_3-Fragment stärker an das Lithiumamid koordiniert sein. Dies erklärt die Aufweitung der Ga-C-Bindungslängen um

etwa 4 pm. Die Si-N-Bindungslängen weisen mit 175 pm charakteristische Werte für verbrückende Silylamidliganden auf.[23]

Tabelle II. 5. 2. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von $\{M[N(SiMe_3)_2(GaEt_3)\}_2$ für M= Ca **27** und M= Sr **28**. Bindungslängen sind in [pm] and Bindungswinkel in [°] angegeben.

Verbindung	**27**	**28**
M-C	265.6(5)-322.7(5)	280.3(4)-339.8(3)
M-N	241.8(3)243.2(3)	257.8(2)-259.3(2)
Ga-N	210.6(3)-210.8(3)	208.9(2)-209.3(3)
Ga-C	198.3(4)-205.1(4)	198.2(4)-206.4(3)
Si-N	173.8(3)-175.7(3)	174.0(3)-174.5(2)
N-M-C	77.4(1)-140.0(1)	74.01(9)-142.68(9)
Ga-N-M	82.06(9)-83.3(1)	81.35(8)-82.71(8)
N-M-N	131.7(1)	131.35(8)
C-M-C	C(21)-Ca(3)-C(23)	C(3)-Sr(1)-C(15)
	98.4(4)	104.81

Die Bindungswinkel C-Ca-N variieren zwischen ca. 77°, wenn die Kohlenstoff- und Srickstoffatome an das selbe Galliumatom gebunden sind und 138°, wenn sie an verschiedene Galliumatome koordiniert sind. Die Atome N1-Ca3-N2 schließen einen Winkel von 131.70° ein. Die zusätzliche Koordination eines Kohlenstoffatoms des Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden verursacht eine Verzerrung des Ga-N-Ca-Winkels, der damit Werte von 82.06 bis 83.26° annimmt. Durch die Bindung der Kohlenstoffatome des Ethylliganden an das Calciumzentrum beträgt der C(21)-Ca(3)-C(21)-Winkel 98.36°.

Molekülstruktur von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 28

Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 28 kristallisiert isotyp zu **27** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Molekül- und Nummerierungsschema von Verbindung **28** sind in Abbildung II. 5. 2. zusammengestellt. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle II. 5. 2. aufgeführt. Das Strontiumatom weist eine ungewöhnlich kleine Koordinationszahl von vier, mit Bindungen zu je zwei Stickstoff- und zwei

Kohlenstoffatomen, auf. Durch agostische Wechselwirkungen mit je einem Kohlenstoffatom der Bis(trimethylsilyl)aminosubstituenten wird die Koordinationslücke geschlossen.

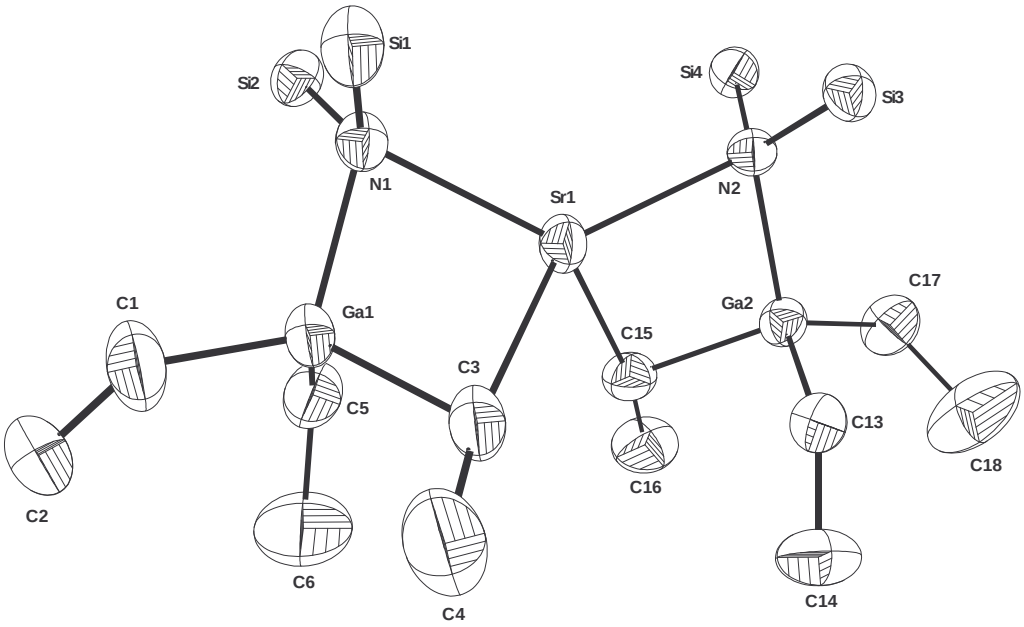


Abbildung II. 5. 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe Kohlenstoff-H-Atome, sowie die am Siliciumatom gebundenen Alkylreste verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Die kurzen Sr1-C3 und Sr1-C15-Atomabstände weisen einen Durchschnittswert von 282 pm auf und können als Sr-C-Ga-Zweielektronen-Dreizentren-Bindung verstanden werden. Im Vergleich dazu liegen Sr-C-Abstände in Metallocenen[19] bei 285 pm, während das Kronenether-Addukt von Strontium-triphenylsilylacetylid eine deutlich kürzere Bindungslänge von 272 pm aufweist.[17] Trotz der niedrigen Koordinationszahl des Strontiumatoms können zwei weitere schwache Sr-C-Kontakte mit Werten von 338 pm beobachtet werden. Diese schwache Wechselwirkung führt zur Verlängerung der Ga-C-Bindungen, die Beträge von durchschnittlich 202 pm annehmen, und zieht eine Verkürzung der Strontium-Stickstoff-Bindung nach sich.

Während im donorfreien, dimeren Bis{strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]}[26] die Sr-N-Abstände der vierfach koordinierten Sickstoffatome durchschnittlich 263 pm betragen, liegen die Werte für die entsprechenden Bindungslängen in **27** bei 259 pm. Die Gallium-Sickstoff-Abstände liegen zwischen 208.9 und 209.3 pm und sind wesentlich länger als im

Trimethylgallan-Addukt von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid,[25] aber aufgrund der stärkeren Koordination des $GaEt_3$-Fragmentes an das Stickstoffatom kürzer als in Verbindung **27**.

Durch das größere Erdalkalimetallatom vergrößert sich der C-M-C-Bindungswinkel, welcher von den koordinierten Ethylgruppen und dem Strontiumatom eingeschlossen wird, im Vergleich zu Verbindung **27** auf 104.81°. Das größere Strontiumatom verursacht auch eine Aufweitung bzw. Stauchung der C-Sr-N-Bindungswinkel. Sie betragen durchschnittlich 74°, wenn die Kohlenstoff- und Stickstoffatome an das selbe Galliumatom gebunden sind, und 142°, wenn sie an verschiedene Galliumatome koordiniert sind.

Für alle anderen Winkel kann keine Aufweitung bzw. Stauchung beobachtet werden. Die Atome N1-Sr1-N2 schließen einen Winkel von etwa 131° ein, der dem analogen Bindungswinkel in **27** entspricht. Auch hier hat die zusätzliche Koordination eines Kohlenstoffatoms des Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden eine Verzerrung des Ga-N-Ca-Winkels zur Folge, der Beträge von 81.35 bis 82.71° annimmt.

III. Experimenteller Teil

II. 1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen unter Ausschluß von Sauerstoff unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8) durchgeführt. Alle verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert und mit Argon befüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert (THF, Toluol, Diethylether: Kalium und Benzophenon; Pentan: Lithiumaluminiumhydrid). Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Anwendung über Molekularsieb getrocknet, entgast und mit Argon gesättigt. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Kernresonanzspektroskopische Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

-Jeol GSX-270 (^{1}H: 270.17 MHz, ^{13}C: 67.94 MHz, ^{29}Si: 53.67 MHz, ^{31}P: 109.37 MHz, ^{27}Al: 70.39 Hz, ^{7}Li: 105.00 MHz)
-Jeol GSX-400 (^{1}H: 399.78 MHz, ^{13}C: 100.41 MHz, ^{29}Si: 79.31 MHz, ^{31}P: 161.84 MHz, ^{27}Al: 104.17 Hz, ^{7}Li: 155.37 MHz)
-Jeol 400e: gleiche Daten wie bei Jeol GSX-400

Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung bedeutet Tieffeldverschiebung, analog zeigt ein negatives Vorzeichen eine Verschiebung ins hohe Feld an. In ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die Signale der Lösungmittel [D_6]Benzol und [D_8]THF bezogen auf TMS mit δ= 0.0 (^{1}H-NMR: [D_5]Benzol δ= 7.15; [D_7]THF δ= 1.73¸^{13}C-NMR [D_6]Benzol: δ= 128.00, [D_8]THF: δ= 25.30).
Für alle anderen gemessenen Kerne wurden die üblichen Referenzverbindungen als externer Standard eingesetzt (^{29}Si{^{1}H}-NMR: ext. TMS in [D_6]Benzol; ^{31}P{^{1}H}-NMR: ext. H_3PO_4; ^{7}Li{^{1}H}-NMR: ext. LiCl in Aceton; ^{27}Al{^{1}H}-NMR: ext. $Al(NO_3)_3$ in D_2O).

Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben, die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Intensitäten wurden vom Spektrometer durch automatische Integration berechnet.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die zu bestimmenden Einkristalle unter Stickstoff in Perfluorpolyetheröl auf einem Glasfaden aufgenommen und montiert. Die Messung des Datensatzes und der Zellkonstanten erfolgte auf den Diffraktometern P4 mit einem Siemens SMART-CCD Flächenzähler, STOE IPDS, NONIUS CAD4 und NONIUS KAPPA mit FR591-Drehanode, welche mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung betrieben werden. Die Datenreduktion wird durch das Programm SAINT durchgeführt. Zur Strukturlösung und zur Verfeinerung bediente man sich der Programme des SHELXTL- und SHELXL-97-Programmpaketes.

Aufzeichnungen von IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Scheiben, Feststoffe als Nujol- oder Hostaflonverreibungen vermessen. Zur Abschätzung der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: *vw* sehr schwach, *w* schwach, *m* mittel, *s* stark, *vs* sehr stark.

Für die Elementaranalysen stand der Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Da bei den Elementaranalysen meist V_2O_5 als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust meist zu kleine Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte auf.

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe von unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Apparatur der Firma Büchi (Melting Point B 540).

Die Edukte werden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt:

(Dimethoxyethan-*O,O´*)lithiumphosphanid[1], Triisopropylsilylphosphan[2], Tri(tert-butyl)silan[3] Tri(tert-butyl)silyltriflat,[4] Tri(tert-butyl)silylphosphan[4], Tri(tert-butyl)silylnatrium[5], Rubidium-bis(trimethylsilyl)amid[6], Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid[6], Triethylgallium[7], Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid][8, 9], Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)-amid][8, 9].

Folgende Präparate wurden aus dem Handel bezogen:

^{n}BuLi (2.5 M in Pentan), ^{t}BuLi (1.6 M in Pentan), Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, CaI_2 (wasserfrei), SrI_2 (wasserfrei), Hexamethyldisiloxan, $SbCl_3$ (wasserfrei), $GaCl_3$ (wasserfrei), $AlCl_3$ (wasserfrei), $InCl_3$ (wasserfrei), Et_3Al (1 M in Hexan), $MeAlCl_2$ (1 M in Hexan)

II. 2. Versuche zu Kapitel II. 1.:

Natrium-triisopropylsilylphosphanid 1

1.81 g (7.10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 15 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man zügig bei Raumtemperatur 1.60 ml (7.10 mmol) Triisopropylsilylphosphan hinzu. Nach kurzer Zeit zeigt sich ein farbloser Niederschlag, der im Vakuum von allen flüchtigen Anteilen befreit wird. Das so erhaltene farblose Pulver zeigt an Luft eine starke Neigung zur Selbstentzündung.

Ausbeute: 98 %, 1.48 g (6.98 mmol).

Schmelzbereich: 274-282°C (Zersetzung).

^{31}P-NMR (109.365MHz, C_6D_6/THF): δ= -349.8 (d, PH, $^{1}J_{P,H}$= 144.7).

^{1}H-NMR (399.78 MHz, C_6D_6/THF): δ= 1.34 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$= 7.2 Hz), 1.32 (m, CH, $^{3}J_{H,H}$= 7.2 Hz), -2.17 (d, PH, $^{1}J_{P,H}$=144.7 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.53 MHz, C_6D_6/THF): δ= 35.98 (s, CH_3), 25.48 (s, CH).

IR-Daten (Nujol)[cm^{-1}]: ν= 2233 m, 2188 vw, 1605 vw, 1462 vs, 1364 m, 1293 vw, 1241 vw, 1130 vw, 1071 m, 1014 m, 990 m, 882 vs, 839 vw, 637 vs, 568 s, 513 vs, 426 w, 406 vw, 371 vw, 307 vw.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Kalium-triisopropylsilylphosphanid 2

4.00 g (21.00 mmol) Kalium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 70 ml Toluol vorgelegt und 4.70 ml (21.00 mmol) Triisopropylsilylphosphan zugetropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag der von allen flüchtigen Anteilen im Vakuum befreit wird. Man erhält ein weißes, stark pyrophores Pulver.

Ausbeute: 95 %, 4.53 g (19.87 mmol).

Schmelzbereich: 249-264 °C.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6/THF): δ= -334.5 (d, PH, $^{1}J_{P,H}$= 157.1).

^{1}H-NMR (399.78 MHz, C_6D_6/THF): δ= 1.35 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$= 7.19 Hz), 1.23 (m, CH, $^{3}J_{H,H}$= 7.2 Hz), -1.90 (d, PH, $^{1}J_{P,H}$=157.1 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.53 MHz, C_6D_6/THF): δ= 20.24 (s, CH_3), 15.36 (s, CH).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (79.42 MHz, C_6D_6/THF): δ= 34.20 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 60.3 Hz).

IR-Daten (Nujol)[cm^{-1}]: ν= 2230 s, 2172 vw, 1668 vw, 1601 vw, 1561 vw, 1530 vw, 1471 m, 1362 w, 1236 w, 1124 vw, 1073 m, 988 vs, 964 m, 917 w, 881 vs, 815 vw, 768 vw, 732 vw, 638 vs, 588 m, 567 vs, 513 vs, 470 vw, 428 w, 409 vw, 371 vw, 339 vw, 307 vw.

Elementaranalyse (Berechnet für $KPSiC_{36}H_{64}$ 228.24 g mol^{-1}):

Gefunden: 41.86 % C, 8.27 % H
Theorie: 41.36 % C, 8.48 % H

Rubidium-triisopropylsilylphosphanid 3

3.71 g (15.09 mmol) Rubidium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 20 ml Toluol gelöst und 3.37 ml (15.09 mmol) Triisopropylsilylphosphan zugetropft. Die Lösung erwärmt sich und es entsteht ein weißer Niederschlag. Nach 30 Minuten Rühren werden das Lösungsmittel und das entstandene Bis(trimethylsilyl)amin im Vakuum entfernt und man erhält ein farbloses, pyrophores Pulver.

Ausbeute: 94 %, 3.89 g (14.18 mmol).

Schmelzpunkt: 142 °C (Verkohlung).

^{31} **P-NMR** (161.790 MHz, C_6D_6/THF): δ= -331.05 (d, $^{1}J_{P,H}$= 141.2 Hz).

^{1} **H-NMR** (270.166 MHz, C_6D_6/THF): δ= 1.08 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$= 6.7 Hz), 1.08 (m, CH, $^{3}J_{H,H}$= 6.7 Hz), -2.41 (d, PH, $^{1}J_{H,P}$= 141.2 Hz).

^{13} **C-NMR** (67.933 MHz, C_6D_6/THF): δ= 20.0 (d, CH_3, $^{3}J_{C,P}$= 2.5 Hz), 15.3 (d, CH, $^{2}J_{C,P}$= 7.3 Hz).

^{29} **Si-NMR** (53.674 MHz, C_6D_6/THF): δ= 27.9 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 67.4 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2219 vs, 1466 s, 1420 vw, 1401 vw, 1388 w, 1366 vw, 1292 vw, 1249 w, 1199 vs, 1170 s, 1115 vs, 1083 vs, 1058 vs, 1008 vs, 995 vs, 968 vs, 922 s, 882 vs, 860 m, 842 m, 810 s, 792 m, 770 m, 751 m, 710 s, 679 vs, 660 s, 582 s, 557 s, 509 m, 477 m, 464 s, 421 w, 374 vw.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Cäsium-triisopropylsilylphosphanid 4

4.96 g (16.91 mmol) Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 20 ml Toluol gelöst und 3.79 ml (16.91 mmol) Triisopropylsilylphosphan zugetropft. Unter Erwärmung bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden das entstandene Amin und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 98 %, 5.31 g (16.51 mmol).

Schmelzpunkt: 145 °C (Verkohlung).

^{31} **P-NMR** (109.338 MHz, C_6D_6/THF): δ= -306.0 (d, $^{1}J_{P,H}$= 139.3 Hz).

^{1} **H-NMR** (270.168 MHz, C_6D_6/THF): δ= 1.08 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$= 7.0 Hz), 1.08 (m, CH, $^{3}J_{H,H}$= 7.0 Hz), -2.32 (d, PH, $^{1}J_{P,H}$= 142.4 Hz).

^{13} **C-NMR** (67.933 MHz, C_6D_6/THF): δ= 19.2 (d, CH_3, $^{3}J_{C,P}$= 2.24 Hz), 14.6 (d, CH, $^{2}J_{C,P}$= 7.54 Hz).

^{29} **Si-NMR** (53.674 MHz, C_6D_6/THF): δ = 27.6 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 68.86 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν = 2235 m, 1462 vs, 1384 m, 1372 w, 1362 w, 1353 w, 1292 vw, 1242 w, 1234 w, 1161 vw, 1072 s, 1058 m, 1005 vs, 994 vs, 963 m, 954 m, 918 w, 881 vs, 839 vw, 805 w, 766 w, 704 w, 673 m, 636 vs, 580 w, 563 s, 512 s, 468 w, 427 vw, 397 vw, 385 vw, 369 vw, 329 vw.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O`*)lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 5

0.58 g (2.50 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan werden in 5 ml DME gelöst und 1 ml einer 2.5 M Lösung an ^{n}BuLi in Hexan zugegeben. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung gelb. Die Lösung wird auf 2/3 ihres Ursprungsvolumens eingeengt und bei 4 °C gelagert. Es scheiden sich farblose Prismen von Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O`*)lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **5** ab. Die Substanz verliert im Vakuum das koordinierte Lösungsmittel.

Ausbeute: 95 %, 0.54 g (2.3 mmol).

Schmelzbereich: 348-352 °C.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -322.17 (d, $^{1}J_{P,H}$= 165.9 Hz).
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.10 (CH_3, s), -2.11 (d, $^{1}J_{P,H}$= 165.9 Hz).
^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 31.52 (d, $^{3}J_{P,C}$= 2.78 Hz), 23.55 (d, $^{2}J_{P,C}$= 5.50 Hz).
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 33.63 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 52.01 Hz).
IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2261 vs, 1467 vs, 1468 vs, 1448 s, 1408 vw, 1379 s, 1353 m, 1346 w, 1273 w, 1260 w, 1241 w, 1194 m, 1159 w, 1123 s, 1087 vs, 1023 m, 1012 s, 932 w, 869 s, 839 w, 813 vs, 722 vw, 696 vw, 668 vw, 651 vw, 612 w, 592 s, 573 s, 516 s, 453 m, 424 m, 395 w, 316 vw, 289 w.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Bis[(1,2-dimethoxyethan-*O,O`*)natrium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 6

0.33 g (1.80 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 3 ml Toluol gelöst und 5 ml DME zugegeben. Man fügt 0.42g (1.80 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan hinzu und erwärmt den Reaktionsansatz etwa 2 h auf 50 °C. Die rote Lösung wird auf 1 ml eingeengt und mit 1 ml Toluol versetzt. Nach 2 Tagen scheiden sich farblose Kristalle aus der Reaktionslösung ab. Die Substanz verliert im Vakuum das koordinierte Lösungsmittel.

Ausbeute: 95 %, 0.43 g (1.71 mmol).

Schmelzbereich: 272-277 °C.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -331.45 (d, $^{1}J_{P,H}$= 163.50 Hz).
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.22 (CH_3, s), -1.75 (d, $^{1}J_{P,H}$= 163.5 Hz).
^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 31.94 (d, $^{3}J_{P,C}$= 1.90 Hz) 23.86 (d, $^{2}J_{P;C}$= 4.61 Hz).
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 33.38 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 51.36 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2183 w, 2081 vw, 1479 vs, 1143 m, 1389 s, 1366 s, 1252 s, 1204 s, 1158 m, 1125 s, 1113 s, 1087 vs, 1064 s, 1040 vs, 1004 vs, 935 s, 884 w, 841 s, 802 s, 777 m, 740 w, 667 vw, 643 m, 626 s, 593 w, 561 m, 509 w, 500 w, 467 m, 377 w, 347 w, 329 w.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

([18]Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 7

0.43 g (1.65 mmol) [18]-Krone-6 werden in 5 ml THF vorgelegt und 0.33 g (1.65 mmol) Kalium-bis(trimethylsilyl)amid zugegeben. Zu dieser Lösung fügt man 0.38 g (1.65 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan hinzu. Man erwärmt einige Minuten auf 50 °C bis sich eine klare gelbe Lösung bildet, wobei sich beim Abkühlen farblose Prismen von ([18]Krone-6)kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **8** abscheiden.

Ausbeute: 93 %, 0.78 g (1.53 mmol).

Schmelzbereich: 108-110 °C.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -314.47 (d, $^{1}J_{P,H}$= 139.98 Hz).
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.31 (CH_3, s), -2.33 (d, $^{1}J_{P,H}$= 139.98 Hz).
^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 32.40 (d, $^{3}J_{P,C}$= 3.2 Hz), 24.14 (d, $^{2}J_{P,C}$= 5.43 Hz).
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 36.45 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 83.99 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2234 vs, 1975 w, 1944 vw, 1925 w, 1832 vw, 1786 vw, 1616 vw, 1478 s, 1435 s, 1388 m, 1375 s, 1351 vs, 1321 w, 1285 s, 1239 vs, 1204 m, 1105 vs, 1082 vs, 1061 s, 1013 s, 963 vs, 933 s, 870 m, 838 s, 815 vs, 762 m, 723 w, 689 vw, 659 w, 626 w, 588 s, 573 s, 520 s, 452 m, 382 w, 358 vw.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N,N´*]rubidium-tri(tert-butyl)silylphos-phanid 8

0.56 g (2.27 mmol) Rubidium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 5 ml TMEDA vorgelegt und 0.52 g (2.27 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan hinzugefügt. Die Lösung wird eine Stunde lang auf 50 °C erhitzt bis sich eine tiefrote Lösung bildet. Die Lösung wird auf 2/3 ihres Ursprungsvolumens eingeengt und nach einem Tag bilden sich bei Raumtemperatur farblose Prismen von Sesqui[1,2-bis[dimethylamino]ethan-*N,N´*]-rubidium-tri(tert-butyl)silyl-phosphanid **9**. Die Substanz verliert im Vakuum das koordinierte Lösungsmittel.

Ausbeute: 95 %, 0.68 g (2.15 mmol).

Schmelzbereich: 156-160 °C.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -303.71 (d, $^{1}J_{P,H}$= 141.73 Hz).
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6)δ= 1.19 (CH_3, s), -2.34 (d, $^{1}J_{P,H}$= 141.73 Hz).
^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 32.08 (d, $^{3}J_{P,C}$= 2.92Hz), 23.98 (d, $^{2}J_{P,C}$= 5.16 Hz).
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 35.51 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 68.38 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2218 vw, 2165 vw, 2082 vw, 1667 w, 1642 vw, 1581 vw, 1469 vs, 1389 s, 1379 m, 1366 s, 1295 m, 1258 vs, 1207 m, 1174 m, 1149 m, 1136 s, 1063 vs, 1032 vs, 1013 vs, 933 s, 907 m, 840 s, 816 vs, 799 vs, 763 vs, 696 w, 682 w, 653 m, 627 m, 593 m, 571 m, 538 w, 511 m, 451 m, 387 s, 360 m, 297 vw.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Hexacäsium-bis[bis(trimethysilyl)amid]-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanid] 9

2.16 g (7.36 mmol) Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 1.71 g (7.36 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan versetzt. Die grüne Lösung wird eingeengt und nach Lagerung bei 4 °C scheiden sich farblose Prismen ab.

Ausbeute: 60 %, 4.28 g (4.41 mmol).

Schmelzbereich: 172-176 °C.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -267.03 (d, $^{1}J_{P,H}$= 142.04 Hz).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.39 (s, ^{t}Bu-CH_3), 0.15 (s, NSi-CH_3), -2.13 (d, $^{1}J_{P,H}$= 142.04 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 32.13 (d, $^{3}J_{P,C}$= 2.58 Hz), 24.25 (d, $^{2}J_{P,C}$= 5.36 Hz), 21.21 (s, $NSiMe_3$).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 36.11 (d, $^{1}J_{Si,\,P}$= 68.64 Hz), -18.59 (s, NSi).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν=3494 vw , 2221vs, 1477 vs, 1467 vs, 1379 vs, 1355 m, 1302 vw, 1249 vs, 1230 s, 1202 m, 1179 vs, 1107 vs, 1028 m, 1010 vs, 884 vs, 840 vs, 815 vs, 772 m, 751 s, 739 s, 684 w, 650 m, 626 w, 619 w, 591 s, 569 s, 513 s, 455 m, 408 vw, 382 vw, 358 m, 343 w, 332 w.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

(η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 10 · $H_2PSi^tBu_3$

15.04 g (7.36 mmol) Hexacäsium-bis[bis(trimethysilyl)amid]-tetrakis[tri(tert-butyl)silyl-phosphanid] **9** werden mit 1.6 g (6.89 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan versetzt uns 4 h auf 70 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird eingeengt und bei 4 °C gelagert. Es scheiden sich farblose Prismen von (η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **10** · $H_2PSi^tBu_3$ ab.

Ausbeute: 60 %, 16.77 g (8.17 mmol).

Schmelzbereich: 355-360 °C.

^{31}P-NMR (161.835 MHz, C_6D_6): δ= -261,69 (d, $^1J_{P,H}$= 141.26 Hz).
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.29 (s, CH_3), -2.25 (d, $^1J_{P,H}$= 141.26 Hz).
^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 32.13 (d, $^3J_{P,C}$= 2.58 Hz), 24.25 (d, $^2J_{P,C}$= 5.43 Hz).
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 35.87 (d, $^1J_{Si,P}$= 67.68 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν=2384 vw, 2348 vw, 2218 vs, 2083 vw, 2052 vw, 1478 vs, 1470 vs, 1444 m, 1389 s, 1379 s, 1365 m, 1350 vw, 1246 m, 1201 w, 1163 vw, 1131 w, 1080 m, 1063 s, 1024 vs, 1013 vs, 979 vs, 899 w, 841 m, 815 vs, 799 s, 768 m, 765 m, 729 vw, 694 vw, 669 vw, 656 w, 626 w, 592 s, 570 vs, 512 vs, 452 s, 413 w, 371 m, 354 w, 339 vw, 324 vw.

Wegen der leichten Selbstentzündlichkeit der Verbindung an Luft konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

II. 3. Versuche zu Kapitel II. 2.:

Umsetzung von Kalium-triisopropylsilylphosphanid 2 mit ^{t}BuLi zu KLiPSi^{i}Pr$_3$ 11

4.19 g (17.64 mmol) donorfreies KP(H)Si^{i}Pr$_3$ **2** werden in 20 ml Toluol vorgelegt und 11.02 ml (17.64 mmol) einer 1.6 molaren Lösung an ^{t}BuLi in Hexan zugegeben. Die Suspension färbt sich, unter starker Gasentwicklung, rot.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -381.41 (s, breit)

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.41 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 4.95 Hz), das Multiplett der CH-Gruppe liegt unter dem der Methylgruppe und ist daher nicht zu beobachten.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 20.81 (d, CH_3, $^{3}J_{P,C}$= 3.06 Hz),
16.70 (d, CH, $^{2}J_{P,C}$= 10.32 Hz),

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 22.12 (d, Si^{i}Pr$_3$, $^{1}J_{P,Si}$ = 57.2 Hz),

^{7}Li{^{1}H}-NMR (155.37 MHz, C_6D_6): δ= 7.82 (s, breit)

Da die Verbindung nicht isoliert werden konnte, liegen keine weiteren analytischen Daten vor.

Hexalithium–hexakalium-strontium-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid) bis(trimethylsiloxid) 12

1.54 g (6.74 mmol) KP(H)Si^{i}Pr$_3$ **2** werden in 20 ml Toluol vorgelegt und 4.21 ml (6.74 mmol) einer 1.6 molaren Lösung an ^{t}BuLi in Hexan zugegeben. Die Suspension färbt sich, unter starker Gasentwicklung, rot. Man versetzt den Ansatz mit 1.43 ml (6.74 mmol) Hexamethydisiloxan und läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend fügt man 2.30 g (5.03 mmol) wasserfreies SrI_2 hinzu und läßt einen weiteren Tag rühren. Man erhält eine rote Lösung mit farblosem Niederschlag, welcher vom Überstand abgetrennt wird. Die rote Reaktionslösung wird auf 2/3 ihres Volumens eingeengt. Nach wenigen Tagen erhält man nach Lagern bei Raumtemperatur wenige farblose Kristalle.

Ausbeute: wenige farblose Kristalle.

Schmelzbereich: 286 °C Verkohlung

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -315.68 (s, breit)

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.21 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 4.95 Hz), das Multiplett der CH-Gruppe liegt unter dem der Methylgruppe und ist daher nicht zu beobachten, -0.07 (s, OSi<u>Me</u>$_3$)

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 20.74 (d, CH_3, $^{3}J_{P,C}$= 2.8 Hz), 16.55 (d, CH, $^{2}J_{P,C}$= 9.7 Hz), -2.26 (s, OSi<u>Me</u>$_3$)

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 21.96 (d, Si^{i}Pr$_3$, $^{1}J_{P,Si}$ = 57.8 Hz), -5.3 (s, $OSiMe_3$)

^{7}Li{^{1}H}-NMR (155.37 MHz, C_6D_6): δ= 6.88 (s, breit)

Elementaranalyse ($SrK_6Li_6P_6O_2Si_8C_{60}H_{144}$= 1856.43 g/mol):

Ber.: 43.09 % C, 8.68 % H
Gef.: 41.18 % C, 8.87 % H

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 3508 vw, 2298 vw, 2229 vw, 1469 s, 1462 vs, 1377 m, 1363 m, 1355 w, 1290 vw, 1242 m, 1437 m, 1208 s, 1129 s, 1089 vs, 1070 s, 1060 s, 1004 vs, 973 vs, 963 vs, 919 m, 881 vs, 821 m, 738 vw, 660 m, 646 s, 639 s, 622 s, 566 s, 555 s, 521 m, 512 s, 472 m, 443 m, 429 w, 408 w, 385 w, 972 w.

Hexalithium–hexakalium-barium-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid) bis(trimethylsiloxid) <u>13</u>

1.15 g (5.03 mmol) KP(H)Si^{i}Pr$_3$ **2** werden in 10 ml Toluol aufgeschlämmt und 3.14 ml (5.03 mmol) einer 1.6 molaren Lösung an ^{t}BuLi in Hexan zugetropft. Die Suspension färbt sich, unter starker Gasentwicklung, rot. Man versetzt den Ansatz mit 1.06 ml (5.03 mmol) Hexamethydisiloxan und läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend fügt man 1.96 g (5.03 mmol) wasserfreies BaI_2 hinzu und läßt einen weiteren Tag rühren. Man

erhält eine rote Lösung mit farblosem Niederschlag, welcher vom Überstand abgetrennt wird. Die rote Reaktionslösung wird auf 2/3 ihres Volumens eingeengt. Nach wenigen Tagen erhält man nach Lagern bei 4 °C farblose Kristalle.

Ausbeute: 41 %, 0.67 g (0.35 mmol)

Schmelzbereich: 295 °C Zersetzung

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -313.48 (s, breit)

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.26 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 5.13 Hz), das Multiplett der CH-Gruppe liegt unter dem der Methylgruppe und ist daher nicht zu beobachten, -0.07 (s, OSi$\underline{Me}_3$),

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 21.07 (d, CH_3, $^{3}J_{P,C}$= 2.7 Hz), 16.60 (d, CH, $^{2}J_{P,C}$= 8.8 Hz), -2.68 (s, OSi$\underline{Me}_3$)

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 22.05 (d, Si^iPr_3, $^{1}J_{P,Si}$ = 54.75 Hz), -3.14 (s, $OSiMe_3$)

^{7}Li{^{1}H}-NMR (155.37 MHz, C_6D_6): δ= 7.55 (s, breit)

Elementaranalyse ($BaK_6Li_6P_6O_2Si_8C_{74}H_{160}$= 1906.3 g/mol):

Ber.: 45.95 % C, 8.56 % H
Gef.: 45.56 % C, 7.94 % H

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 3509 vw, 2299 vw, 2230 vw, 1604 vw, 1494 m, 1469 s, 1453 s, 1380 m, 1363 m, 1350 m, 1290 vw, 1253 s, 1240 vs, 1207 m, 1127 m, 1128 m, 1082 s, 1069 vs, 1029 m, 1004 vs, 958 vs, 920 m, 880 vs, 825 vs, 741 vs, 729 m, 698 m, 666 m, 637 vs, 620 vs, 587 vs, 558 vs, 512 vs, 468 vs, 441 vs, 366 s, 307 vw.

II. 4. Versuche zu Kapitel II. 3.

2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) 14

0.5 g (2.60 mmol) $SbCl_3$ werden in 15 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Reaktionsmischung tropft man langsam eine Lösung von 5.20 mmol Tri(tert-butyl)silylnatrium in 7.28 ml THF. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur aufwärmen und trennt die braun-rote Lösung vom Niederschlag ab. Man engt die Lösung auf 1/3 des Gesamtvolumens ein und erhält beim Lagern bei Raumtemperatur grün-braune Kristalle.

Ausbeute: 44 %, 0.32 g (0.14 mmol)

Schmelzpunkt: 298 °C

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.36 (s, breit, Si^tBu_3)
^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 32.07 (s, breit, CH_3), 26.01 (s, breit, CCH_3)
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 40.61 (s, 4 Si^tBu_3), 34.08 (s, 2 Si^tBu_3)

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1476 vs, 1441 m, 1388 vs, 1363 s, 1261m, 1176 m, 1098 s, 1011 vs, 978 vw, 931 s, 895 vw, 816 vs, 804 vs, 753 vw, 726 vw, 694 vw, 661 vw, 622 s, 602 vs, 581 m, 553 m, 525 w, 471 vs, 455 s, 435 w, 411 w, 385 w, 367 w.

Elementaranalyse ($Sb_8Si_6C_{72}H_{162}$= 2170.61 g/mol):

Ber.: 39.84 % C, 7.52 % H
Gef.: 39.86 % C, 7.41 % H

II. 5. Versuche zu Kapitel II. 4.

Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat 15

Zu einer Suspension von 1.01 g (4.42 mmol) Kaliumtriisopropylsilylphosphanid **2** in 20 ml Toluol gibt man 0.33 g (1.47 mmol) Indiumtrichlorid. Es bildet sich eine gelbe Lösung die nach einer Stunde leicht trübe wird. Man läßt noch drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Dabei scheidet sich aus der nun roten Lösung ein grauer Niederschlag ab. Die rote Lösung wird abpipettiert und auf ein Drittel des Volumens eingeengt. Nach einem Tag scheiden sich aus der auf 80°C warmen Lösung beim Abkühlen farblose Kristalle ab.

Ausbeute: 14 %, 0.72 g (0.79 mmol)

Zersetzung bei 232 °C ohne zu Schmelzen.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ = -268.85 (d, PH, $^{1}J_{P,H}$= 186.53 Hz).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ = 1.32 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$ = 6.39 Hz), 1.32 (m, CH, liegt unterhalb des Dubletts der Isopropylsilylgruppe); das Dublett der PH-Gruppe ist nicht zu beobachten.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ = 20.00 (s, CH_3), 18.33 (s, CH).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ = 26.2 (d, SiP, $^{1}J_{Si,P}$ = 15.80 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν = 2289 w, 2216 vw, 2172 vw, 1579 w, 1563 w, 1460 s, 1427 w, 1415 w, 1383 m, 1363 m, 1327 vw, 1288 w, 1239 w, 1157 vw, 1069 m, 1014 s, 922 vs, 366 w, 917 m, 881 vs, 841 w, 812 vw, 781 w, 727 vw, 694 vw, 642 vs, 613 w, 592 m, 581 s, 571 s, 538 w, 517 s, 475 s, 444 w, 427 w, 405 w, 371 vw, 364 vw, 322 vw, 309 vw, 274 w.

Von Verbindung **15** konnte wegen der Luft- und Protolyseempfindlichkeit der Probe keine verläßliche Elementaranlyse erhalten werden, obwohl einkristallines Material verwendet wurde.

Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 16

1.65 g (4.65 mmol) donorfreies Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** werden in 20 ml Toluol aufgeschlämmt und bei -78°C mit einer Lösung von 0.82 g (4.65 mmol) $GaCl_3$ in 1,88 ml Toluol versetzt. Die Suspension verfärbt sich schlagartig gelb. Nach Auftauen und eintägigem Rühren bei Raumtemperatur bildet sich eine gelbe Lösung mit farblosem Niederschlag. Die Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt und auf wenige Milliliter eingeengt. Nach einem Tag erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 25 %, 0.86 g (1.16 mmol).

Schmelzpunkt: 251 °C Zersetzung.

NMR-Daten für **trans**-Verbindung:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -159.14 (m, breit $\Delta_{1/2}$ =73,5 Hz, $^{1}J_{P,H}$= 276.6(1) Hz, $^{2}J_{P,P}$= 236.9(1) Hz Beträge aus simulierten Spektrum entnommen, Berechnet: $^{2}J_{P,P}$ = 237.5 Hz, $^{1}J_{P,H}$= 277.7 Hz, $^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = -12.02 Hz.).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ = 1.11 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ = 30.87 (s, CH_3), 22.95 (d, C $^{2}J_{P,C}$= 5.3 Hz),

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 39.88 ($|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 29.0).

NMR-Daten für **cis**-Verbindung:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -139.07 (m, breit $\Delta_{1/2}$ = 74 Hz, $^{1}J_{P,H}$= 274.5 Hz, $^{2}J_{P,P}$= 267.94 Hz, $^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, $^{3}J_{P,H}$= -3.06 Hz (aus Spektrum berechnet).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6) δ= 1.13 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 31.21 (s, CH_3), 24.37 (d, C $^{2}J_{P,C}$= 4.75 Hz).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 39.48 ($|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 27.3).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2302 w, 1478 s, 1472 s, 1442 w, 1416 vw, 1391 m, 1367.2 m, 1261.6 vs, 1186.6 m, 1175.6 m, 1098 vs, 1065 vs, 1032.0 s, 1013.4 s, 932.9 w, 843.7 w, 815.3 vs, 156.44 vw, 728.5 w, 695.3 vw, 662.7 vw, 650.3 vw, 613.91 w, 595.0 w, 570.3 w, 558.4 w, 510.5 w, 483.0 s, 464.2 m, 453.0 m, 391.1 s, 371.5 m.

Elementaranalyse ($Ga_2Cl_4P_2Si_2C_{24}H_{56}$= 744.048 g/mol):

Ber.: 43.71 % C, 7.81 % H
Gef.: 43.62 % C, 7.61 % H

Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 17

1.05 g (6.57 mmol) Triethylgallan werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 1.52 g (6.57 mmol) Tri(tert-butyl)silylphosphan versetzt. Die Lösung wird 10 h unter Rückfluß bis zum Sieden erhitzt. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung. Läßt man die leicht gelbe Lösung langsam auf Raumtemperatur abkühlen so scheiden sich farblose Prismen von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** ab.

Ausbeute: 80 %, 3.77 g (5.25 mmol).

Schmelzpunkt: 210 °C.

NMR-Daten für **trans**-Verbindung:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -245.13 (m, Berechnet: $^{2}J_{P,P}$= 236.77 Hz, $^{1}J_{P,H}$= 248.42 Hz $^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, $^{3}J_{P,H}$= -3.12 Hz).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.19 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen, 1.50 (t, CH_3-Ethyl), 0.96 (q, CH_2-Ethyl).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 30.84 (s, CH_3), 23.55 (d, C, $^2J_{P,C}$= 4.07 Hz), 11.44 (t, CH_2-Ethyl, $^2J_{P,C}$= 3.05 Hz), 10.58 (s, CH_3-Ethyl).

$^{29}Si\{^1H\}$-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 30.61 ($|^1J_{P,Si} + {}^3J_{P,Si}|$= 5.8 Hz).

NMR-Daten für **cis**-Verbindung:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -229.67 (m, Berechnet: $^2J_{P,P}$= 273.74 Hz, $^1J_{P,H}$= 243.22 Hz $^4J_{H,H}$= 0 Hz, $^3J_{P,H}$= -1.96 Hz).

^1H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.19 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^1H-NMR nicht zu sehen, 1.47 (t, CH_3-Ethyl), 0.94 (q, CH_2-Ethyl).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 30.84 (s, CH_3), 23.78 (d, C, $^2J_{P,C}$= 4.28 Hz), 11.48 (t, CH_2-Ethyl, $^2J_{P,C}$= 3.19 Hz), 10.58 (s, CH_3-Ethyl).

$^{29}Si\{^1H\}$-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 29.8 ($|^1J_{P,Si} + {}^3J_{P,Si}|$= 5.3 Hz).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2311 s, 2176 vw, 2137 vw, 1469 vs, 1445 m, 1416 m, 1389 vs, 1363 s, 1262 vw, 1231 w, 1185 m, 1096 vw, 1010 vs, 959 vw, 932 s, 815 vs, 746 vw, 731 vw, 705 vw, 653 vs, 562 s, 537 s, 496 vs, 412 w, 384 m, 296 w, 286 w, 260 vw.

Elementaranalyse ($Ga_2P_2Si_2C_{32}H_{76}$ = 718.488 g/mol):

Ber.: 53.49 % C, 10.66 % H
Gef.: 52.77 % C, 10.68 % H

Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] 18

6.57 ml (6.57 mmol) einer 1 molaren Lösung von Triethylalan in Hexan werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 1.52 g (6.57 mmol) Tri(tert-butyl)lsilylphosphan versetzt. Die Lösung wird 10 h unter Rückfluß bis zum Sieden erhitzt. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung. Läßt man die leicht gelbe Lösung langsam auf Raumtemperatur abkühlen so scheiden sich farblose Prismen von Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] **18** ab.

Ausbeute: 80 %, 3.32 g (5.25 mmol).

Schmelzpunkt: 205 °C.

NMR-Daten für **trans**-Verbindung:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6) δ= -257.94 (m, Berechnet: $^{2}J_{P,P}$= 206.82, $^{1}J_{P,H}$= 243.69 Hz $^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = -3.53 Hz).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): 1.87 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen, 1.25 (t, CH_3-Ethyl), 0.90 (q, CH_2-Ethyl).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 30.33 (s, CH_3), 22.80 (d, C, $^{2}J_{P,C}$= 3.81 Hz), 9.78 (t, CH_2-Ethyl, $^{2}J_{P,C}$= 2.61 Hz), 9.15 (s, CH_3-Ethyl).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 32.35 ($|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 6.6 Hz).

^{27}Al{^{1}H}-NMR (104.17 MHz, C_6D_6): δ= 189.82 (s, breit).

NMR-Daten für **cis**-Verbindung:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -249.60 (m, Berechnet: $^{2}J_{P,P}$= 241.05 Hz, $^{1}J_{P,H}$= 239.72 Hz $^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = -2.96 Hz).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.87 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen, 1.25 (t, CH_3-Ethyl), 0.89 (q, CH_2-Ethyl).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 30.72 (s, CH_3), 22.90 (d, C, $^{2}J_{P,C}$= 3.93 Hz), 9.81 (t, CH_2-Ethyl, $^{2}J_{P,C}$= 2.21 Hz), 9.17 (s, CH_3-Ethyl).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 32.35 ($|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 6.6 Hz)
^{27}Al{^{1}H}-NMR (104.17 MHz, C_6D_6): δ= 189.82 (s, breit).

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2309 s, 1476 vs, 1401 w, 1406 w, 1390 vs, 1365 m, 1261 w, 1227 w, 1188 w, 1178 w, 1101 w, 1063 w, 1027 w, 1011 s, 996 m, 984 w, 953 vw, 933 m, 919 w, 871 vw, 816 vs, 697 vw, 621 vs, 564 vs, 533 m, 496 vs, 455 m, 410 w, 389 w, 359 w.

Elementaranalyse ($Al_2P_2Si_2C_{32}H_{76}$ = 633.04 g/mol):

Ber.: 60.71 % C, 12.10 % H
Gef.: 58.33 % C, 11.70 % H

Bis[methyl-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphinoalan] 19

7.80 g (28.8 mmol) an Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** werden in 20 ml Toluol aufgeschlämmt und bei -78 °C mit 28.8 ml (28.8 mmol) einer 1 molaren Lösung an Methylaluminiumdichlorid in Hexan versetzt. Die Lösung färbt sich nach dem Auftauen orange und ein schleimiger Niederschlag kann beobachtet werden. Der Überstand wird abgetrennt und auf wenige Milliliter eingeengt. Nach wenigen Tagen erhält man durch Lagern bei 0 °C farblose Prismen.

Ausbeute: 65 %, 11.6 g (18.72 mmol).

Schmelzpunkt: > 400 °C

NMR-Daten für Hauptisomer:

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -222.67 (m, ${}^{1}J_{P,H}$= 260.07 Hz, ${}^{2}J_{P,P}$= 214.30, ${}^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, ${}^{3}J_{P,H}$ = -7.87 Hz (aus Spektrum berechnet).
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.18 (s, CH_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen, -0.09 (s, breit, AlMe).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 31.24 (s, CH_3), 23.76 (d, $\underline{C}Me_3$, $^{2}J_{P,C}$= 2.99 Hz), -3.27 (s, breit, AlMe),

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 33.4 ($|^{1}J_{P,Si} + {}^{3}J_{P,Si}|$= 17.7 Hz),

^{27}Al{^{1}H}-NMR (104.17 MHz, C_6D_6): δ= 175.59 (s, breit).

Elementaranalyse ($Al_2Cl_2P_2Si_2C_{26}H_{64}$= 619.79 g/mol):

Ber.: 50.39 % C, 19.41 % H
Gef.: 50.17 % C, 19.64 % H

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2302 m, 1494 w, 1470 vs, 1390 s, 1366 s, 1260 w, 1187 m, 1098 w, 1083w, 1063 w, 1028 w, 1013 s, 932 m, 907 w, 883 w, 847 m, 816 vs, 741 m, 727 m, 699 s, 666 vs, 645 vs, 611 vs, 597 m, 562 s, 509 vs, 494 vs, 462 vs, 422 m, 395 m, 360 w, 343 w.

Bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl-μ-tri(tert-butyl)silylphosphandiylgallan] <u>20</u>

Man gibt 5.02 g (18.57 mmol) KP(H)Si^{t}Bu$_3$ **7** zu einer Lösung von 1.09 g (6.19 mmol) Galliumtrichorid in 20 ml Toluol. Die Lösung wird sofort orange und es bildet sich ein Niederschlag. Die Lösung wird von den festen Bestandteilen abdekantiert und auf wenige Milliliter eingeengt. Bei Zimmertemperatur scheiden sich orangefarbene Kristalle ab.

Ausbeute: 65 %, 2.14 g (4.02 mmol)

Schmelzpunkt: 315 °C (Zersetzung).

^{31}P-NMR (109.365 MHz, +60 °C, C_7D_8): δ= -222.9 (dt, PHSi, $^{1}J_{P,H}$= 190.1 Hz, $^{2}J_{P,P}$= 16.0 Hz), -67.3 (br., PSi).

^{31}P-NMR (109.365 MHz, RT, C_7D_8): δ= -223.71 (PHSi, $^{1}J_{P,H}$= 190.2 Hz, $^{2}J_{P,P}$= 17.1 Hz), PSi-Signal nicht sichtbar.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, -60°C, C_7D_8): δ= -224.6 (PHSi, $^{1}J_{P,H}$= 195.2 Hz), -40 (br., PSi), -99 (br., PSi).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, RT, C_7D_8): δ= 35.3 (d, PHSi, $^{1}J_{P,Si}$= 54.96 Hz), 33.7 (d, breit, PSi, $^{1}J_{P,Si}$= 75.56 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, RT, C_7D_8): δ = 32.0, 31.6 (s, CH_3 von PSi^tBu_3) (s, CH_3 von $P(H)Si^tBu_3$), 24.4 (d, C von PSi^tBu_3, $^{2}J_{P,C}$= 6.5 Hz), 23.0 (d, C von $P(H)Si^tBu_3$, $^{2}J_{P,C}$= 6.1 Hz).

^{1}H-NMR (270.168 MHz, RT, C_7D_8): δ= 1.33 (s, CH_3 von $P(H)Si^tBu_3$), 1.35 (s, CH_3 von PSi^tBu_3), PH-Funktion ist im ^{1}H-NMR nicht zu sehen.

Elementaranalyse ($C_{24}H_{55}GaP_2Si_2$= 531.515 g/mol):

Ber.: 54.23 % C, 10.43 % H;
Gef.: 53.78 % C, 10.55 % H.

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 2362 w, 2302 vs, 1478 vs, 1443 vs, 1388 vs, 1365 vs, 1261 m, 1178 m, 1075 m, 1064 m, 1012 vs, 932 s, 815 vs, 744 vw, 695 vw, 667 vw, 650 vw, 607 vs, 663 vs, 520 s, 492 vs, 457 vs, 395 s, 346 vw, 315 w, 299 vw.

(η^{6}Toluol)kalium-tris(aluminiumdichlorid)bis[tri(tert-butyl)silylphosphandiid] 21

2.42 g (9.00 mmol) Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** werden in 10 ml Toluol aufgeschlämmt und mit 0.9 g (6.75 mmol) Aluminiumtrichlorid versetzt. Es bildet sich sofort eine gelbe Lösung mit farblosem Niederschlag. Man trennt die Lösung vom Niederschlag ab und engt diese auf 2/3 des Ursprungsvolumens ein. Nach wenigen Tagen bilden sich farblose Kristalle.

Ausbeute: 24 %, 1.91 g (2.16 mmol).

Schmelzpunkt: 365 °C Zersetzung

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -211.37 (s, breit)

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.15 (s, CH_3)

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 30.61 (s, CH_3), 22.98 (d, $\underline{C}Me_3$, $^{2}J_{P,C}$= 5.63 Hz),

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 37.95 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 47.3 Hz),

^{27}Al{^{1}H}-NMR (104.17 MHz, C_6D_6): δ= 130.47 (s, breit).

Elementaranalyse ($KCl_6Al_3P_2Si_2C_{31}H_{62}$= 885.66 g/mol):

Ber.:43.97 % C, 7.38 % H,
Gef.:43.28 % C, 7.65 % H.

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1644 vw, 1633 vw, 1613 vw, 1604 vw, 1565 vw, 1478 m, 1466 s, 1414 w, 1389 w, 1377 w 1366 w, , 1305 vw, 1261 vs, 1182 m, 1092 vs, 1060 vs, 1015 vs, 933 m, 843 s, 818 vs, 805 vs, 685 vs, 659 s, 623 vs, 582 s, 526 m, 503 m, 470 m, 403 w, 396 w.

Tris(diethylether)kalium-tetraaluminium-heptachloro-tris[triisopropylsilyl-phosphandiid] 22

1.09 g (4.77 mmol) Kalium-triisopropylsilylphosphanid **2** werden in 10 ml Toluol aufgeschlämmt und mit 0.42 (3.18 mmol) Aluminiumtrichlorid versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine orangefarbene Lösung mit einem farblosen, seidigem Niederschlag. Die Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt und auf 2/3 ihres Volumen eingeengt. Lagert man die Lösung bei -20 °C so bilden sich nach einem Tag farblose Kristalle, die bei Raumtemperatur schnell trüb werden.

Ausbeute: 14 %, 0.11 g (0.12 mmol)

Schmelzpunkt: 395 °C Zersetzung

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -213.36 (s, breit)

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 2.04 (d, CH_3, $^{3}J_{H,H}$= 6.0 Hz), das Multiplett der CH-Gruppe liegt unter dem der Methylgruppe und ist daher nicht zu beobachten.

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 19.36 (CH_3, d, $^{3}J_{P,C}$= 1,9 Hz), 14.50 (CH, d, $^{2}J_{P,C}$= 9.5 Hz),

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 21.43 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 29.0 Hz),

^{27}Al{^{1}H}-NMR (104.17 MHz, C_6D_6): δ= 128.02 ($PAlCl_2$, s breit), 95.39 (P_3AlCl, s breit).

Elementaranalyse ($KCl_7Al_4P_3Si_3C_{27}H_{63}$= 960.12 g/mol):

Ber.: 35.20 % C, 6.89 % H,
Gef.: 33.56 % C, 6.97 % H.

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1463 vs, 1385 w, 1368 w, 1292 vw, 1260 m, 1231 vw, 1158 vw, 1084 m, 1069 s, 1022 s, 992 m, 972 w, 919 m, 883 vs, 851 s, 808 s, 769 w. 726 m, 677 vs, 639 vs, 596 m, 580 m, 560 s, 543 m, 523 s, 507 vs, 487 vs, 470 vs.

Bis[hydrido-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] 23

0.4 g (1.08 mmol) Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** werden in 10 ml Toluol aufgeschlämmt und mit 2.68 ml (4.3 mmol) einer 1.6 molaren Lösung an ^{t}BuLi in Pentan versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort gelb. Man erwärmt 72 h auf 80 °C und erhält eine rote Lösung mit grauem Niederschlag. Die Lösung wird vom Niederschlag befreit und auf wenige Milliliter eingeengt. In der Lösung kann NMR-spektroskopisch die Bildung von Bis[hydrido-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **23** nachgewiesen werden.

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -237.6 (m, $^{1}J_{P,H}$= 256.2 Hz, $^{2}J_{P,P}$= 270.7, $^{2}J_{P,H}$ = 32.2, $^{3}J_{P,H}$ = -13.9, $^{4}J_{H,H}$= 0 Hz, (aus Spektrum berechnet).

Da Verbindung **23** nicht isoliert werden konnte liegen keine weiteren analytischen Daten vor.

Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl-gallan] 24

0.4 g (1.08 mmol) Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **16** werden in 10 ml Toluol aufgeschlämmt und mit 2.68 ml (4.3 mmol) einer 1.6 molaren Lösung an ^{t}BuLi in Pentan versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort gelb. Man erwärmt 72 h auf 80 °C und erhält eine rote Lösung mit grauem Niederschlag. Die Lösung wird vom Niederschlag befreit und auf wenige Milliliter eingeengt. Nach mehreren Tagen erhält man nach Lagern bei Raumtemperatur farblose Kristalle.

Ausbeute: 25 %, 0.32 g (0.27 mmol)

Schmelzpunkt: > 400 °C

Da Verbindung **24** in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

Elementaranalyse ($Ga_4P_4Si_4C_{48}H_{112}$= 1212.6 g/mol):

Ber.: 47.54 % C, 9.97 % H,
Gef.: 45.24 % C, 9.75 % H.

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1864 s, 1496 vw, 1477 m, 1469 m, 1443 w, 1414 vw, 1387 m, 1363 w, 1261 vs, 1176 w, 1094 vs, 1013 vs, 932 w, 864 m, 813 vs, 801 vs, 754 w, 728 m, 694 m, 661 w, 608 m, 576 s, 558 s, 504 vs, 456 w, 392 m.

Tetrakis[μ_3-tri(tert-butyl)silylphosphandiyl-ethylgallan] 25

2.15 g (3.00 mmol) Bis[diethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] **17** werden in 10 ml Toluol gelöst und 3 Tage auf 80 °C unter Rückfluß bis zum Sieden erhitzt. Nach lagern bei 4 °C scheiden sich aus der Lösung farblose Kristalle ab.

Ausbeute: 40 %, 0.79 g (0.6 mmol)

Schmelzpunkt: > 400 °C

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -135.16 (s)
^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6): δ= 1.36 (s, CH_3), 1.48 (t, CH_3-Ethyl), 0.80 (q, CH_2-Ethyl).
^{13}C{^{1}H}-NMR (100.536 MHz, C_6D_6): δ= 32.08 (s, CH_3), 24.27 (s, $\underline{C}Me_3$), 11.25 (t, CH_2-Ethyl), 10.4 (s, CH_3-Ethyl).
^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 31.73 (s, SiP).

Elementaranalyse ($Ga_4P_4Si_4C_{56}H_{136}$= 1324.84 g/mol):

Ber.: 50.77 % C, 10.35 % H,
Gef.: 50.63 % C, 10.40 % H.

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1478 s, 1443 w, 1420 vw, 1398 vw, 1363 w, 1358 w, 1260 w, 1234 vw, 1182 m, 1098 m, 1011 s, 933 m, 890 vw, 857 vw, 714 vw, 648 m, 608 s, 559 s, 486 vs, 462 m, 416 w, 392 m, 350 vw, 316 m, 279 vw.

Tetrakis[kalium-chloro-tri(tert-butyl)silylphosphandiylindan] 26

2.49 g (9.20 mmol) Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **7** werden in 20 ml Toluol aufgeschlämmt und mit 0.81 g (3.68 mmol) $InCl_3$ versetzt. Man rührt 3 Stunden bei 80 °C und erhält eine gelbe Lösung mit grauem Niederschlag. Die Lösung wird vom Niederschlag befreit und auf wenige Milliliter eingeengt. Nach mehreren Tagen erhält man wenige gelbe Kristalle.

Ausbeute: wenige gelbe Kristalle.

Schmelzpunkt: 332 °C Zersetzung

^{31}P-NMR (109.365 MHz, C_6D_6): δ= -200.33 (s)

^{1}H-NMR (270.168 MHz, C_6D_6)δ= 1.05 (s, CH_3),

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.53 MHz, C_6D_6): δ= 28.73 (s, CH_3), 22.97 (d, $\underline{C}Me_3$, $^{2}J_{P,C}$= 6.38 Hz),

^{29}Si{^{1}H}-NMR (53.674 MHz, C_6D_6): δ= 31.72 (d, $^{1}J_{Si,P}$= 49.43 Hz),

Elementaranalyse ($Cl_4In_4P_4Si_4C_{48}H_{108}$ 1522.58 g/mol):

Ber.: 37.86 % C, 7.14 % H
Gef.: 37.50 % C, 6.89 % H

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1601 w, 1536 vw, 1471 vs, 1443 m, 1389 vs, 1366 s, 1253 s, 1211 s, 1184 m, 1156 s, 1135 vs, 1036 vs, 1029 vs, 1012 vs, 982 vs, 934 vs, 864 s, 839 s, 816 vs, 790 vs, 767 vs, 699 vw, 664 w, 645 m, 625 vs, 581 s, 569 s, 510 s, 469 s, 458 s, 451 s, 414 m, 378 s, 331 w, 291 vw.

II. 6. Versuche zu Kapitel II. 5.

Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 27

0.68 g (0.88 mmol) dimeres Bis{bis[bis(trimethylsilyl)amido]calcium} werden in 20 ml Toluol gelöst und 0.56 ml (3.52 mmol) Triethylgallium zugegeben. Man läßt einen Tag bei Raumtemperatur rühren, wobei die gelbliche Lösung leicht trüb wird. Man engt die Lösung auf wenige Milliliter ein und erhält nach Lagern bei 4 °C farblose Kristalle.

Ausbeute: 84 % 0.49 g (0.73 mmol)

Schmelzpunkt: 95 °C

^{1}H-NMR (399.785 MHz, C_7D_8) δ= 0.25 (s, $NSiMe_3$), 0.48 (q, breit, CH_2-Et),
1.30 (t, breit, CH_3-Et),

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.94 MHz, C_7D_8): δ= 10.84 (s, CH_3-Et), 10.52 (s, breit, CH_2-Et), 5.77 (s, $NSiMe_3$)

$^{29}Si\{^1H\}$-NMR (79.425 MHz, C_7D_8): δ= -3.96 (s, $NSiMe_3$)

Elementaranalyse ($CaGa_2Si_4N_2C_{24}H_{68}$= 676.68 g/mol):

Ber.: 42.72 % C, 9.80 % H
Gef.: 40.92 % C, 9.56 % H

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 1436 w, 1456 w, 1420 vw, 1404 vw, 1387 vw, 1370 vw, 1251 vs, 1180 vw, 1158 vw, 1131 vw, 1100 w, 1058 w, 992 s, 962 m, 932 m, 894 vs, 868 vs, 835 vs, 771 m, 760 m, 735 vw, 672 m, 606 w, 527 w, 500 vw, 453 m, 434 m, 367 vw, 296 w.

Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] 28

1.47 g (1.80 mmol) dimeres Bis{bis[bis(trimethylsilyl)amido]strontium} werden in 10 ml Toluol gelöst und 0.57 ml (3.60 mmol) Triethylgallium zugegeben. Man läßt einen Tag bei Raumtemperatur rühren, wobei die gelbliche Lösung leicht trüb wird. Man engt die Lösung auf wenige Milliliter ein und erhält nach Lagern bei 4 °C farblose Kristalle.

Ausbeute: 85 %, 1.11 g (1.53 mmol)

Schmelzpunkt: 95 °C

^1H-NMR (399.785 MHz, C_6D_6) δ= 0.21 (s, $NSiMe_3$), 0.36 (q, breit, CH_2-Et), 1.35 (t, breit, CH_3-Et),

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.94 MHz, C_6D_6): δ= 11.86 (s, CH_3-Et), 11.43 (s, breit, CH_2-Et), 5.79 (s, $NSiMe_3$)

$^{29}Si\{^1H\}$-NMR (79.425 MHz, C_6D_6): δ= -2.21 (s, $NSiMe_3$).

Elementaranalyse ($SrGa_2Si_4N_2C_{24}H_{68}$= 724.23 g/mol):

Ber.: 39.91 % C, 9.21 % H
Gef.: 40.16 % C, 8.95 % H

IR-Daten (in Nujol) [cm^{-1}]: ν= 3384 m, 2095 vw, 1927 vw, 1861 vw, 1603 vw, 1588 vw, 1491 vw, 1463 w, 1420 m, 1261 vs, 1250 vs, 1181 s, 1099 s, 1059 s, 994 s, 931 vs, 912 vs, 868 vs, 838 vs, 770 s, 760 s, 764 m, 707 m, 670 s, 608 m, 526 s, 493 w, 450 m, 427 s, 391 m, 364 m, 296 vw.

III. 7. Kristallographischer Anhang

Zu Kapitel II. 1.:

Tabelle III. 1. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu Strukturbestimmung der Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide **5-7**.

Verbindung	**5**	**6**	**7**
Summenformel	$C_{18}H_{38}LiO_2PSi$	$C_{18}H_{38}NaO_2PSi$	$C_{24}H_{52}KO_6PSi$
Molmasse [g mol^{-1}]	328.46	344.51	534.82
Meßtemperatur [K]	193	193	193
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe [10]	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$Fdd2$ (Nr. 43)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [pm]	860.39	2243.6	928.30
b [pm]	2234.9	4451.0	1569.9
c [pm]	1164.59	890.1	2142.4
α [°]	90	90	90
ß [°]	106.792	90	99.014
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [nm^3]	2.1438	8.888	3.0836
Z	4	16	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.018	1.030	1.152
μ [mm^{-1}]	0.186	0.200	0.295
F(000)	728	3040	1168
Meßbereich [°]	$4.1 < 2\theta < 58.3$	$3.7 < 2\theta < 59.1$	$3.2 < 2\theta < 58.8$
Gemessene Reflexe	12354	12767	17998
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	4017 (0.0384)	4300 (0.0338)	5029 (0.0615)
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS
T_{min}/T_{max}	0.747/1.000	0.711/1.000	0.830/1.000
Restraints	0	1	0
Zahl der Parameter N_p	342	331	506
N_o/N_p	11.7	13.0	9.9
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1007	0.1052	0.0925
Beobachtete Reflexe[11] [$I > 2\sigma(I)$]	2714	3549	3044
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0928	0.1006	0.0777
R_1[$I > 2\sigma(I)$]	0.0389	0.0392	0.0392
Gütefaktor[11] σ an F^2	0.925	1.050	0.947
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	246/-214	202/-179	250/-193
CCDC-Nummer[12]	CCDC-195997	CCDC-195998	CCDC-195999

Tabelle III. 2. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu Strukturbestimmung der Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide **8-10**.

Verbindung	**8**	**9**	**10·$H_2PSi^tBu_3$**
Summenformel	$C_{21}H_{52}N_3PRbSi$	$C_{30}H_{74}Cs_3NP_2Si_4$	$C_{88}H_{168}Cs_4P_5Si_5$
Molmasse [g mol^{-1}]	491.18	1021.93	2053.16
Meßtemperatur [K]	193	200	193
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe [10]	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a [pm]	1332.2	1243.59	2261.6
b [pm]	2479.4	1266.02	1567.1
c [pm]	1826.4	1581.59	3196.8
α [°]	90	70.8189	90
ß [°]	96.398	82.9286	90.049
γ[°]	90	89.5593	90
Zellvolumen [nm^3]	5.995	2.33252	11.330
Z	8	2	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.088	1.455	1.204
μ [mm^{-1}]	1.755	2.522	1.435
F(000)	2120	1024	4244
Meßbereich [°]	$2.8 < 2\theta < 55.3$	$6.8 < 2\theta < 52.8$	$3.1 < 2\theta < 44.9$
Gemessene Reflexe	27342	46100	45770
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	9588 (0.0805)	9532 (0.0498)	14563 (0.0595)
Absorptionskorrektur	SADABS	numerisch	SADABS
T_{min}/T_{max}	0.781/1.000	0.512/0.929	0.719/0.928
Restraints	0	2	14
Zahl der Parameter N_p	523	393	906
N_o/N_p	18.3	24.3	16.1
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1206	0.1117	0.2050
Beobachtete Reflexe[11] [$I > 2\sigma(I)$]	4802	7462	7734
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0973	0.1042	0.1733
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0490	0.0478	0.0648
Gütefaktor[11] σ an F^2	0.940	1.178	0.991
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	396/-311	1398/-1722	1876/-889
CCDC-Nummer[12]	CCDC-196000	CCDC-196001	CCDC-196002

Zu Kapitel II. 2.:

Tabelle III. 3. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu Strukturbestimmung der heterotrimetallischen Alkalimetallphosphandiide **12** und **13**.

Verbindung	**12** · 2 Toluol	**13** · 2 Toluol
Summenformel	$C_{74}H_{160}K_6Li_6O_2P_6Si_8Sr$	$C_{74}H_{160}BaK_6Li_6O_2P_6Si_8$
Molmasse [g mol^{-1}]	1856.44	1906.14
Meßtemperatur [K]	200	200
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe[10]	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [pm]	1781.24	1867.9
b [pm]	1601.22	1606.93
c [pm]	1859.26	1774.4
α [°]	90	90
β [°]	90.570	90.904
γ [°]	90	90
Zellvolumen [nm^3]	5.3026	5.3254
Z	2	2
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	1.163	1.189
μ [mm^{-1}]	0.961	0.823
F(000)	1984	1984
Meßbereich [°]	-21≤h≤21 -17≤k≤19 -21≤l≤22	-21≤h≤21 -17≤k≤19 -21≤l≤22
Gemessene Reflexe	6688	7667
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	9608 (0.099)	10302 (0.0993)
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6688	7667
Restraints	0	0
Zahl der Parameter N_p	488	488
Gütefaktor σ[11] an F^2	1.032	0.903
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.978/0.920	0.914/0.842
wR_2[11] (alle Reflexe, an F^2)	0.1045	0.0657
R_1[11] [$I > 2\sigma(I)$]	0.0472	0.0307
Restelektronendichte [e/nm^3]	440/-380	531/-783
CCDC-Nummer[12]	CCDC-195421	CCDC-195422

Zu Kapitel II. 3.:

Tabelle III. 4. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14**

Verbindung	**14**
Summenformel	$C_{72}H_{162}Sb_8Si_6$
Molmasse [g mol^{-1}]	2170.65
Meßtemperatur [K]	200
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe[10]	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1360.3
b [pm]	1428.4
c [pm]	1428.1
α [°]	66.45
ß [°]	75.98
γ [°]	68.44
Zellvolumen *V* [nm^3]	2.3507
Z	1
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.533
μ [mm^{-1}]	2.372
F(000)	1086
Meßbereich [°]	$3.2 < 2\theta < 47.8$
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5506
Gemessene Reflexe	14142
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	6845 (0.031)
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.5781/0.8631
Restraints	0
Zahl der Parameter N_p	388
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0953
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0453
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)[11]	0.0922
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)[11]	0.0340
Gütefaktor[11] σ an F^2	1.07
Restelektronendichte[e nm^{-3}]	2030/-1090
CCDC-Nummer[12]	CCDC-202864

Zu Kapitel II. 4.:

Tabelle III. 5. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat **15**

Verbindung	**15**
Summenformel	$C_{36}H_{88}InKP_4Si_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	911.22
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe[10]	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [pm]	863.240
b [pm]	2858.33
c [pm]	20.92.98
α [°]	90
ß [°]	91.8557
γ [°]	90
Zellvolumen *V* [nm^3]	5.16156
Z	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.173
μ [mm^{-1}]	0.777
F(000)	1952
Meßbereich	-11≤h≤11 -37≤k≤37 -27≤l≤27
2 θ [°]	54.94
Meßtemperatur [K]	200
Gemessene Reflexe	59110
Sym.-unabh. Reflexe N_o ($R_{int.}$)	11784 (0.0922)
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7746
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.9684/0.7776
Zahl der Parameter N_p	411
Restraints	2
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1740
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0994
Gütefaktor σ[11] an F^2	1.076
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)[11]	0.0546
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)[11]	0.1425
Restelektronendichte [e/nm3]	823/-1018
CCDC-Nummer[12]	CCDC-160531

Tabelle III. 6. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **16**, **17**, **18** und **19**.

Verbindung	**16 · Toluol**	**17**	**18**	**19**
Summenformel	$C_{31}H_{64}Cl_4Ga_2P_2Si_2$	$C_{32}H_{76}Ga_2P_2Si_2$	$C_{32}H_{76}Al_2P_2Si_2$	$C_{26}H_{62}Al_2Cl_2P_2Si_2$
Molmasse[g mol^{-1}]	836.18	718.49	633.03	617.74
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe[10]	C 2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pbca
a [pm]	1597.21	873.28	877.86	1165.10
b [pm]	1483.45	1105.07	1105.08	15.70.59
c [pm]	1809.10	1131.91	2220.20	4025.1
α [°]	90	88.054	86.4379	90
ß [°]	96.7464	76.391	81.1205	90
γ [°]	90	75.513	76.6858	90
Zellvolumen *V* [nm^3]	4256.77	1027.5	2070.03	7365.6
Z	4	1	2	8
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.305	1.161	1.016	1.114
μ [mm^{-1}]	1.668	1.465	0.224	0.390
F(000)	1752	388	704	2688
Meßbereich	-17≤h≤17 -16≤k≤16 -19≤l≤19	-10≤h≤10 -13≤k≤13 -9≤l≤15	-9≤h≤9 -11≤k≤11 -23≤l≤23	-13≤h≤14 -20≤k≤20 -52≤l≤52
2θ [°]	46.00	58.24	45.00	58.94
Meßtemperatur [K]	200(2)	193(2)	200	193(2)
Gemessene Reflexe	27881	6052	27179	41029
Sym.-unabh. Reflexe N_o ($R_{int.}$)	2958 (0.0721)	3174 (0.0207)	5410 (0.097)	7857 (0.0454)
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2487	2341	4073	5778
Absorptionskorrektur	numerisch	SADABS	/	SADABS
T_{min}/T_{max}	0.8976/0.7199	1.0000/0.8393	/	1.0000/0.865191
Zahl der Parameter N_p	188	221	351	342
Restraints	1	1	0	0
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1474	0.2275		0.4003
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0581	0.0883	0.1079	0.1579
Gütefaktor σ[11] an F^2	0.0446	1.073	1.01	2.906
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)[11]	0.1273	0.0735	0.0842	0.1306
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)[11]	1.306	0.2156	0.2394	0.3871
Restelektronen-dichte [e/nm^3]	1306/-1020	772/-1108	1940/-630	5041/-1891

Tabelle III. 7. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **16** . U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	4910.8(3)	1129.4(3)	-93.4(3)	33.8(2)
Cl(2)	5617.5(9)	2093.5(9)	630.5(8)	64.3(4)
Cl(1)	4074.3(9)	1803.5(10)	-942.9(7)	65.0(4)
P(1)	4311.4(7)	21.7(7)	640.9(6)	32.0(3)
Si(1)	3000.2(7)	-27.9(7)	1063.9(7)	28.8(3)
C(1)	2211(3)	95(3)	187(3)	43.8(12)
C(11)	2102(3)	1067(4)	-90(3)	61.3(15)
C(21)	1337(3)	-261(4)	338(3)	65.1(16)
C(31)	2512(3)	-447(4)	-468(3)	62.2(15)
C(2)	3024(3)	967(3)	1749(3)	44.9(12)
C(12)	3342(4)	1836(3)	1408(3)	62.8(16)
C(22)	2107(3)	1151(3)	1930(4)	59.6(15)
C(32)	3565(4)	811(5)	2479(3)	69.6(17)
C(3)	2988(3)	-1190(3)	1532(3)	43.1(12)
C(13)	3828(3)	-1380(4)	2024(3)	60.6(15)
C(23)	2871(3)	-1965(3)	964(3)	58.6(15)
C(33)	2268(3)	-1242(4)	2032(3)	60.1(16)
C(2A)	-197(4)	-72(4)	1849(4)	65.4(16)
C(4A)	0	1354(8)	2500	93(3)
C(7A)	0	-1549(7)	2500	83(3)
C(1A)	0	-524(8)	2500	42(3)
C(3A)	-208(7)	900(7)	1843(6)	70(3)
C(1B)	0	319(18)	2500	78(7)
C(3B)	160(15)	-1084(15)	3115(13)	108(8)

Tabelle III. 8. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **17** . U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	1174.4(4)	7076.7(4)	3259.5(2)	34.0(1)
Ga(2)	-560.7(5)	2198.6(4)	1810.5(2)	41.3(1)
Ca(3)	1348.7(8)	4832.6(7)	2479.1(5)	38.8(2)
Si(1)	4297.9(12)	7055.6(9)	4051.5(6)	37.8(3)
Si(2)	3896.2(12)	7797.6(10)	2450.0(6)	40.2(3)
Si(3)	2819.4(13)	2592.3(10)	2400.6(7)	46.3(3)
Si(4)	1840.6(12)	3244.2(9)	823.0(6)	36.7(3)
N(1)	3084(3)	6916(2)	3094.0(15)	28.1(7)
N(2)	1675(3)	3126(2)	1827.6(16)	31.8(7)
C(1)	2498(7)	7878(5)	1581(3)	54.0(13)
C(2)	5164(7)	9373(5)	3047(4)	66.0(16)
C(3)	4986(7)	7182(6)	1919(4)	62.0(14)
C(4)	4514(8)	8261(6)	4943(3)	57.6(15)
C(5)	6205(6)	7347(6)	4005(4)	57.5(14)
C(6)	3641(6)	5611(5)	4357(3)	51.2(13)
C(7)	608(6)	1837(4)	-20(3)	49.6(12)
C(8)	3762(6)	3697(5)	720(4)	57.0(13)
C(9)	1393(6)	4480(4)	561(3)	46.9(12)
C(10)	4805(6)	3756(5)	2828(4)	64.8(16)
C(11)	2240(8)	2150(5)	3330(3)	66.9(16)
C(12)	2843(8)	1255(6)	1751(4)	64.0(16)

	x	y	z	U(eq)
C(13)	1445(6)	8751(4)	3469(3)	53.6(13)
C(14)	869(13)	9132(7)	4162(7)	120(3)
C(15)	599(5)	6260(4)	4161(3)	44.6(11)
C(16)	-1003(7)	5956(7)	4140(4)	74.2(16)
C(17)	-1829(6)	2639(6)	967(3)	59.5(15)
C(18)	-3339(5)	2362(5)	1107(3)	100.3(19)
C(19)	-1222(7)	451(4)	1620(4)	67.0(15)
C(20)	-2690(7)	-313(6)	944(5)	93(2)
C(21)	-491(6)	3076(5)	2975(3)	55.7(13)
C(22)	-1579(11)	2213(7)	3341(5)	103(3)
C(23)	-394(5)	5951(4)	2140(3)	43.1(11)
C(24)	-1576(6)	6386(6)	1898(3)	65.1(15)

Tabelle III. 9. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **18**. U(eq) ist definiert alis ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P1	0.70820(19)	0.60521(13)	0.20113(6)	0.0375(5)
P2	0.76238(17)	0.39220(12)	0.30833(6)	0.0345(5)
Si1	0.68728(16)	0.75142(12)	0.12346(6)	0.0266(4)
Si2	0.82465(16)	0.23840(13)	0.38005(6)	0.0286(4)
Al1	0.8291(2)	0.59629(15)	0.29479(7)	0.0400(6)
Al2	0.7665(2)	0.37997(15)	0.19760(8)	0.0445(6)
C1	0.7117(8)	0.7227(6)	0.3532(3)	0.057(2)
C2	0.5342(8)	0.7307(7)	0.3720(3)	0.071(3)
C3	1.0624(8)	0.5771(7)	0.2770(3)	0.060(3)
C4	1.1344(12)	0.6488(12)	0.3117(6)	0.140(6)
C5	0.6098(8)	0.3006(7)	0.1751(3)	0.065(3)
C6	0.4341(8)	0.3531(8)	0.2011(4)	0.083(3)
C7	0.9871(8)	0.3257(7)	0.1511(3)	0.062(3)
C8	1.0356(11)	0.1964(8)	0.1314(4)	0.097(3)
C9	0.5236(7)	0.8891(5)	0.1560(3)	0.0464(19)
C10	0.3605(8)	0.8701(8)	0.1589(4)	0.083(3)
C11	0.5453(8)	0.9273(6)	0.2181(3)	0.054(2)
C12	0.5357(10)	1.0100(6)	0.1129(4)	0.079(3)
C13	0.8922(7)	0.7901(7)	0.1049(3)	0.056(3)
C14	0.9272(8)	0.8619(6)	0.1562(3)	0.060(3)
C15	0.9194(12)	0.8558(11)	0.0450(4)	0.112(5)
C16	1.0224(8)	0.6639(8)	0.1025(4)	0.080(3)
C17	0.6298(7)	0.6765(5)	0.0562(2)	0.0385(17)
C18	0.4969(8)	0.6087(6)	0.0785(3)	0.055(2)
C19	0.7678(8)	0.5768(7)	0.0265(3)	0.065(3)
C20	0.5754(10)	0.7730(7)	0.0066(3)	0.075(3)
C21	0.8672(7)	0.3170(5)	0.4493(2)	0.0418(19)
C22	1.0243(9)	0.3599(7)	0.4340(3)	0.068(3)
C23	0.7368(9)	0.4342(6)	0.4673(3)	0.060(2)
C24	0.8742(10)	0.2284(7)	0.5062(3)	0.066(3)
C25	0.6468(7)	0.1603(6)	0.4004(3)	0.047(2)
C26	0.5086(8)	0.2407(7)	0.4417(3)	0.068(3)
C27	0.6938(9)	0.0334(6)	0.4350(3)	0.065(3)
C28	0.5797(8)	0.1365(6)	0.3435(3)	0.053(2)
C29	1.0114(7)	0.1256(5)	0.3411(3)	0.0455(17)
C30	1.1269(7)	0.2018(6)	0.3045(3)	0.061(2)

	x	y	z	U(eq)
C31	0.9674(8)	0.0479(6)	0.2940(3)	0.058(3)
C32	1.1045(9)	0.0384(7)	0.3861(3)	0.074(3)

Tabelle III. 10. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **19** . U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	3472(5)	4945(4)	8348.4(13)	147(2)
Cl(2)	-555(5)	7278(3)	8883.1(14)	132.8(17)
P(1)	297.2(16)	5171.8(11)	8537.0(4)	25.7(5)
P(2)	2031.4(16)	6009.1(11)	9079.9(4)	24.7(5)
Si(1)	-980.1(17)	4738.0(12)	8137.8(5)	25.3(5)
Si(2)	3235.4(16)	6706.9(12)	9439.6(4)	23.7(5)
Al(1)	2226(2)	5741.4(17)	8486.0(5)	36.9(6)
Al(2)	-37(2)	6098.0(15)	9012.1(5)	32.3(6)
C(1)	2205(4)	6870(3)	8230.1(10)	0.0(9)
C(2)	-979(4)	5513(3)	9389.9(11)	6.1(10)
C(11)	-2389(7)	4511(5)	8373.2(19)	38.0(18)
C(12)	-2181(8)	3992(6)	8694(2)	46(2)
C(13)	-3239(7)	4018(6)	8147(2)	48(2)
C(14)	-2967(7)	5344(6)	8480(2)	45(2)
C(15)	-1069(6)	5689(5)	7839.8(17)	30.6(16)
C(16)	-2114(7)	5642(6)	7615(2)	43(2)
C(17)	-28(7)	5747(6)	7611(2)	41.2(19)
C(18)	-1083(7)	6556(5)	8029(2)	39.1(19)
C(19)	-331(7)	3722(5)	7933.2(19)	36.6(18)
C(20)	-498(8)	2930(5)	8159(2)	47(2)
C(22)	-936(8)	3530(6)	7599(2)	48(2)
C(23)	951(7)	3819(5)	7873(2)	43(2)
C(24)	2916(7)	7891(4)	9365.3(19)	32.8(17)
C(25)	1785(7)	8158(5)	9524(2)	39.7(19)
C(26)	2775(8)	8090(5)	8986(2)	43(2)
C(27)	3852(8)	8479(5)	9500(2)	42(2)
C(28)	4762(6)	6375(5)	9312.0(18)	31.4(16)
C(29)	5134(7)	6804(5)	8986(2)	39.2(18)
C(30)	5649(7)	6612(5)	9569(2)	41.6(19)
C(31)	4845(7)	5414(4)	9253.4(19)	32.7(16)
C(32)	2823(7)	6336(5)	9882.9(17)	31.6(16)
C(33)	3320(8)	6955(6)	10148(2)	48(2)
C(34)	3293(8)	5451(5)	9958(2)	40.6(19)
C(35)	1511(7)	6277(5)	9923.5(19)	37.4(18)

Tabelle III. 11. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung 1,3-Bis[tri(tert-butyl)silyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silylphosphanyl]-1,3-diphospha-2,4-digalletan **20**

Verbindung	**20**
Summenformel	$C_{48}H_{110}Ga_2P_4Si_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	1063.07
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe [10]	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1419.93
b [pm]	2006.4
c [pm]	2249.0
α [°]	99.357
ß [°]	93.082
γ [°]	99.60
Zellvolumen *V* [nm^3]	6.2121
Z	4
$\rho_{ber.}$ [g/cm^3]	1.137
μ [mm^{-1}]	1.075
F(000)	2304
Meßbereich [°]	$3.0 < 2\theta < 48.0°$
Meßtemperatur [K]	200
Gemessene Reflexe	36003
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	18375 (0.0930)
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	12336
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/ T_{max}	0.6883/0.8078
Zahl der Parameter N_p	1130
Restraints	0
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1385
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0765
Gütefaktor σ[11] an F^2	0.894
wR_2 ([$I > 2\sigma(I)$] [11]	0.1308
R_1 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.0524
Restelektronen-dichte [e/nm3]	938/-1189
CCDC-Nummer[12]	CCDC-199291

Tabelle III. 12. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Aluminiumphosphandiide **21** und **22**.

Verbindung	**2 · 21**	**22**
Summenformel	$C_{62}H_{124}Al_6Cl_{12}K_2P_4Si_4$	$C_{39}H_{93}Al_4Cl_7KO_3P_3Si_3$
Molmasse [g mol^{-1}]	1771.403	1182.48
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe[10]	P b n 21	P 21/n
a [pm]	18.263	1741.680
b [pm]	18.911	1875.270
c [pm]	23.57	2026.24
α [°]	90	90
ß [°]	90	91.8412
γ [°]	90	90
Zellvolumen *V* [nm^3]	8141	6614.53
Z	4	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.445	1.187
μ [mm^{-1}]	0.751	0.573
F(000)	3728	2512
Meßbereich	-12≤h≤22 -25≤k≤15 -17≤l≤13	-17≤h≤17 -18≤k≤18 -19≤l≤20
2θ [°]	57.62	42.00
Meßtemperatur [K]	200	200
Gemessene Reflexe	4411	72004
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	0.289 (0.0516)	7099 (0.0599)
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2662	5988
Restraints	14	2
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
T_{min}/T_{max}	/	0.9662/0.8801
Zahl der Parameter N_p	464	561
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.2551	0.1537
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1134,	0.0578
Gütefaktor σ[11] an F^2	1.076	1.159
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [11]	0.2088	0.1263
R_1 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.0765	0.0417
Restelektronen-dichte [e/nm3]	208.8/-629	843/-698

Tabelle III. 13. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 x 10^3) für **21.** U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
K(1)	539(6)	4652(7)	1690(03)	48(8)
K(2)	5636(6)	3248(7)	2780(03)	45(8)
P(1)	1991(6)	4940(7)	7730(03)	25(8)
Si(1)	1445(8)	5418(8)	8430(03)	30(9)
C(11)	1570(03)	6390(03)	8320(05)	39(14)

	x	y	z	U(eq)
C(111)	1070(03)	6790(04)	8720(06)	56(19)
C(211)	2360(03)	6570(03)	8480(05)	42(15)
C(311)	1400(03)	6630(03)	7770(05)	40(15)
C(21)	1930(03)	5070(03)	9000(06)	43(16)
C(121)	1790(04)	5500(04)	9500(07)	60(02)
C(221)	2790(03)	5030(04)	8920(06)	50(18)
C(321)	1710(03)	4310(04)	9180(06)	53(18)
C(31)	410(03)	5130(04)	8420(06)	46(17)
C(131)	10(03)	5300(04)	8890(05)	60(02)
C(231)	30(03)	5550(03)	7960(06)	50(17)
C(331)	330(03)	4420(03)	8240(06)	46(16)
P(2)	2704(7)	4317(7)	6760(03)	25(7)
Si(2)	3200(8)	3855(8)	6040(03)	30(9)
C(12)	3250(03)	4600(04)	5580(06)	46(17)
C(112)	2520(04)	5050(04)	5470(06)	70(02)
C(212)	3860(03)	5090(04)	5690(05)	50(18)
C(312)	3310(04)	4330(05)	5020(07)	80(03)
C(22)	4140(03)	3530(04)	6260(06)	48(17)
C(122)	4560(03)	4020(04)	6640(05)	53(18)
C(222)	4660(06)	3460(06)	5830(06)	110(04)
C(322)	4130(04)	2950(05)	6570(06)	70(02)
C(32)	2560(03)	3140(03)	5800(06)	46(17)
C(132)	1850(03)	3450(04)	5540(06)	56(19)
C(232)	2870(04)	2640(04)	5420(07)	70(02)
C(332)	2270(04)	2720(04)	6280(06)	60(02)
P(3)	-2611(6)	2755(7)	7560(03)	30(8)
Si(3)	-3117(8)	3195(9)	8300(03)	34(9)
C(13)	-2430(04)	3850(04)	8480(06)	60(02)
C(113)	-2760(04)	4260(05)	9020(07)	90(03)
C(213)	-2170(05)	4300(05)	8170(07)	90(03)
C(313)	-1770(04)	3470(05)	8830(07)	70(02)
C(23)	-4030(04)	3590(04)	8070(06)	60(02)
C(123)	-4510(04)	3790(04)	8500(06)	70(02)
C(223)	-3890(04)	4260(04)	7760(06)	70(02)
C(323)	-4440(04)	3170(05)	7690(07)	70(03)
C(33)	-3210(03)	2440(04)	8750(06)	47(17)
C(133)	-3420(05)	2680(06)	9310(08)	110(04)
C(233)	-2560(04)	2000(05)	8770(08)	90(03)
C(333)	-3880(05)	1990(06)	8610(08)	110(04)
P(4)	-1904(6)	2157(7)	6580(03)	30(8)
Si(4)	-1350(8)	1705(8)	5870(03)	38(9)
C(14)	-320(03)	1950(03)	5910(06)	39(15)
C(114)	-270(03)	2760(04)	6010(06)	54(19)
C(214)	70(04)	1910(04)	5350(06)	60(02)
C(314)	110(03)	1630(04)	6320(06)	60(02)
C(24)	-1880(03)	2090(04)	5270(06)	48(17)
C(124)	-1620(04)	2850(05)	5330(07)	90(03)
C(224)	-1690(05)	1740(06)	4740(08)	110(04)
C(324)	-2680(04)	2050(04)	5360(07)	70(02)
C(34)	-1460(03)	730(04)	5920(06)	42(16)
C(134)	-1280(03)	510(03)	6520(05)	47(17)
C(234)	-930(03)	330(04)	5640(06)	60(02)
C(334)	-2220(04)	480(04)	5900(06)	70(02)
Al(1)	3075(8)	5236(8)	7280(03)	27(9)

	x	y	z	U(eq)
Cl(11)	4068(7)	5186(7)	7720(03)	41(8)
Cl(21)	3119(8)	6213(7)	6930(03)	49(10)
Al(2)	1531(8)	4810(8)	6870(03)	31(9)
Cl(12)	1210(7)	5739(7)	6510(03)	42(9)
Cl(22)	605(6)	4157(7)	6780(03)	37(8)
Al(3)	2438(8)	3832(7)	7580(04)	24(8)
Cl(13)	3359(8)	3527(8)	8030(03)	48(9)
Cl(23)	1633(7)	3045(7)	7640(03)	47(9)
Al(4)	-2363(8)	3260(7)	6730(03)	27(8)
Cl(14)	-1581(8)	4061(8)	6700(03)	48(10)
Cl(24)	-3292(8)	3565(8)	6300(03)	39(8)
Al(5)	-2985(8)	1837(8)	7020(03)	22(7)
Cl(15)	-3989(7)	1901(7)	6600(03)	42(9)
Cl(25)	-3021(7)	855(7)	7370(03)	41(9)
Al(6)	-1439(8)	2268(8)	7410(03)	30(10)
Cl(16)	-1139(7)	1327(7)	7780(03)	44(9)
Cl(26)	-523(6)	2913(7)	7540(03)	34(8)
C(1A)	4(7)	3920(05)	254(8)	220(03)
C(2A)	533(19)	4330(06)	524(16)	220(03)
C(3A)	460(05)	5060(05)	550(17)	220(03)
C(4A)	-150(06)	5380(05)	306(12)	220(03)
C(5A)	-680(04)	4980(05)	36(12)	220(03)
C(6A)	-603(15)	4250(05)	10(8)	220(03)
C(7A)	-1132(17)	3840(05)	-262(16)	220(03)
C(1B)	4611(18)	3560(05)	3820(05)	220(03)
C(2B)	4720(04)	2840(05)	3770(05)	220(03)
C(3B)	5310(05)	2520(05)	4040(05)	220(03)
C(4B)	5800(05)	2920(05)	4350(06)	220(03)
C(5B)	5690(04)	3650(05)	4400(05)	220(03)
C(6B)	5100(03)	3970(04)	4140(05)	220(03)
C(7B)	4990(06)	4700(05)	4180(05)	220(03)

Tabelle III. 14. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **22** U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
K	1873.4(7)	482.0(6)	6323.3(6)	66.7(3)
Cl(5)	3565.5(7)	629.4(6)	5777.4(6)	60.8(4)
Cl(6)	1514.3(7)	1191.5(7)	4936.0(6)	59.8(4)
Cl(7)	2300.2(7)	2125.1(7)	6592.8(6)	57.0(3)
P(1)	3403.6(6)	1757.1(6)	4209.5(5)	38.2(3)
Si(1)	3737.0(7)	1299.4(7)	3221.7(6)	46.8(3)
C(11)	3247(3)	1822(3)	2536(2)	53.8(12)
C(111)	3520(3)	1550(4)	1863(2)	82.7(18)
C(211)	3300(3)	2629(3)	2579(3)	72.4(15)
C(21)	3377(3)	353(3)	3206(2)	62.5(14)
C(121)	3709(4)	-83(3)	3781(3)	83.8(18)
C(221)	2502(3)	281(3)	3167(3)	74.6(15)
C(31)	4818(3)	1313(3)	3226(2)	62.0(14)
C(131)	5171(3)	2046(3)	3171(4)	92(2)
C(231)	5159(3)	784(4)	2733(3)	96(2)
P(2)	2319.1(6)	3077.4(6)	4944.3(5)	35.9(3)

	x	y	z	U(eq)
Si(2)	1524.7(7)	4015.7(7)	4755.5(6)	43.1(3)
C(12)	1312(3)	4057(3)	3843(2)	51.7(12)
C(112)	2010(3)	4219(3)	3424(3)	78.5(17)
C(212)	654(3)	4572(3)	3662(3)	65.4(14)
C(22)	609(2)	3812(3)	5183(2)	57.3(13)
C(122)	184(3)	3171(3)	4888(3)	82.2(17)
C(222)	717(3)	3742(4)	5926(3)	82.3(18)
C(32)	1996(3)	4823(2)	5140(2)	52.8(12)
C(132)	2794(3)	5000(3)	4915(3)	88.7(19)
C(232)	1481(4)	5487(3)	5091(3)	86.7(19)
P(3)	4094.3(6)	2584.1(6)	5648.2(5)	38.8(3)
Si(3)	5168.0(7)	2986.2(7)	6193.4(6)	50.2(4)
C(13)	5226(3)	2503(3)	7004(2)	65.6(15)
C(113)	5369(4)	1701(3)	6941(3)	99(2)
C(213)	4541(4)	2637(3)	7432(3)	86.0(18)
C(23)	6010(3)	2736(3)	5676(3)	72.1(16)
C(123)	6773(4)	2908(5)	6017(4)	139(3)
C(223)	5988(3)	3007(4)	4968(3)	87.9(19)
C(33)	5048(3)	3968(3)	6350(2)	58.5(13)
C(133)	5709(4)	4288(3)	6775(3)	90.8(19)
C(233)	4920(4)	4425(3)	5733(3)	78.8(17)
Al(1)	3605.0(7)	2944.4(6)	4589.3(6)	36.5(3)
Cl(1)	4139.3(6)	3724.1(6)	4012.3(6)	52.9(3)
Al(2)	4096.9(7)	1420.9(7)	5188.7(6)	40.0(3)
Cl(2)	5222.6(6)	1080.8(7)	4986.8(6)	56.7(3)
Al(3)	2095.5(7)	1985.6(7)	4385.2(6)	38.5(3)
Cl(3)	1464.5(6)	2130.8(7)	3480.4(5)	54.5(3)
Al(4)	2867.6(7)	2905.8(7)	6017.6(6)	39.4(3)
Cl(4)	2910.9(7)	3871.6(6)	6563.5(6)	58.4(3)
C(1A)	2096(8)	-918(9)	4847(5)	242(8)
C(2A)	2542(5)	-1095(6)	5364(6)	148(4)
O(3A)	2276(2)	-880(2)	5966(2)	89.1(12)
C(4A)	2618(6)	-1239(5)	6556(6)	162(4)
C(5A)	2372(7)	-1928(6)	6656(5)	181(5)
C(1B)	315(5)	-791(5)	6256(6)	170(5)
C(2B)	-139(5)	-203(6)	6234(6)	175(5)
O(3B)	280(3)	443(3)	6309(3)	109.1(15)
C(4B)	-256(4)	980(5)	6309(9)	261(9)
C(5B)	86(5)	1655(5)	6299(5)	198(5)
C(1C)	1091(6)	1279(4)	8113(4)	213(6)
C(2C)	1338(9)	585(5)	7978(5)	221(7)
O(3C)	2109(3)	603(2)	7636(2)	87.5(12)
C(4C)	2715(7)	777(6)	8025(4)	153(4)
C(5C)	3387(5)	581(6)	7729(4)	161(5)

Tabelle III. 15. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Galliumphosphandiide **24** und **25**.

Verbindung	**24**· **Toluol**	**25**
Summenformel	$C_{55}H_{120}Ga_4P_4Si_4$	$C_{56}H_{128}Ga_4P_4Si_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	1296.63	1316.70
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe[10]	$P2_1/c$	$P\bar{3}c1$
a [pm]	15.378	14.082
b [pm]	20.983	14.082
c [pm]	22.145	42.891
α [°]	90	90
ß [°]	91.091	90
γ [°]	90	120
Zellvolumen *V* [nm^3]	7145	7366
Z	4	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.205	1.187
µ [mm^{-1}]	1.679	1.629
F(000)	2760	2816
Meßbereich [°]	-19≤h≤19 -26≤k≤26 -27≤l≤29	-18≤h≤18 -17≤k≤17 -54≤l≤47
2θ [°]	58.54	59.08
Meßtemperatur [K]	193	193
Gemessene Reflexe	40007	41588
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	13886 (0.1892)	5433 (0.1410)
Restraints	0	0
Absorptionskorrektur	SADABS	/
T_{min}/T_{max}	0.3164/1.00000	/
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8248	2397
Zahl der Parameter N_p	683	211
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1681	0.1273
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1024	0.1071
Gütefaktor σ[11] an F^2	1.018	0.847
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.1425	0.1205
R_1 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.0575	0.0437
Restelektronen-dichte [e/nm3]	750/-1100	968/-446

Tabelle III. 16. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **24.** U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	3595.5(3)	3738.5(3)	699.3(2)	35.8(1)
Ga(2)	1400.3(3)	3710.8(3)	678.6(2)	34.8(1)
Ga(3)	2534.2(3)	2585.9(3)	1442.8(2)	32.6(1)
Ga(4)	2519.3(3)	2588.2(3)	-70.9(2)	33.6(1)
P(1)	2506.7(7)	3734.5(6)	1471.5(5)	33.0(3)
P(2)	3657.9(7)	2587.5(6)	695.7(5)	31.8(3)
P(3)	2489.4(7)	3739.7(6)	-92.4(5)	34.9(3)
P(4)	1392.5(7)	2557.3(6)	676.4(5)	31.0(3)
Si(1)	2516.4(8)	4320.5(7)	2330.2(6)	37.1(3)
Si(2)	4890.0(8)	1987.9(7)	722.5(6)	35.9(3)
Si(3)	2462.3(9)	4355.1(8)	-935.9(7)	48.5(4)
Si(4)	201.5(8)	1916.9(7)	681.2(6)	35.1(3)
C(1)	2466(3)	5201(2)	2080(2)	42.1(12)
C(2)	2198(4)	5651(3)	2601(3)	62.3(17)
C(3)	1814(3)	5308(3)	1543(3)	60.1(16)
C(4)	3369(3)	5439(3)	1853(3)	68.6(19)
C(5)	3594(3)	4098(3)	2763(2)	46.1(13)
C(6)	3545(4)	3436(3)	3042(3)	66.7(17)
C(7)	4376(3)	4087(3)	2324(3)	61.8(17)
C(8)	3820(4)	4584(3)	3278(3)	74(2)
C(9)	1481(3)	4066(2)	2769(2)	43.0(13)
C(10)	1366(3)	3339(3)	2766(3)	59.0(16)
C(11)	1532(4)	4290(3)	3443(2)	66.6(18)
C(12)	652(3)	4349(3)	2471(3)	58.2(16)
C(13)	5510(3)	2210(3)	1463(2)	43.7(13)
C(14)	4891(3)	2270(3)	2006(2)	51.1(14)
C(15)	5971(3)	2861(3)	1412(3)	55.9(15)
C(16)	6216(3)	1711(3)	1631(3)	58.4(16)
C(17)	4512(3)	1106(2)	711(2)	45.8(13)
C(18)	5273(4)	647(3)	564(3)	67.0(17)
C(19)	3760(3)	991(3)	246(3)	65.7(17)
C(20)	4161(4)	905(3)	1333(3)	60.9(16)
C(21)	5524(3)	2224(3)	-1(2)	53.3(15)
C(22)	5545(3)	2950(3)	-92(3)	65.5(18)
C(23)	5071(3)	1936(3)	-567(2)	67.0(19)
C(24)	6487(3)	1985(3)	27(3)	72(2)
C(25)	3549(4)	4157(3)	-1346(2)	63.1(18)
C(26)	3730(4)	3443(3)	-1368(3)	73(2)
C(27)	4324(4)	4485(4)	-1021(3)	86(2)
C(28)	3517(5)	4421(4)	-2010(3)	95(3)
C(29)	2396(4)	5230(3)	-655(3)	63.6(17)
C(30)	1473(4)	5388(3)	-433(3)	88(2)
C(31)	2600(5)	5719(3)	-1171(3)	97(3)
C(32)	3025(4)	5357(3)	-116(3)	81(2)
C(33)	1432(4)	4088(3)	-1388(2)	59.4(16)
C(34)	1562(4)	3433(3)	-1679(3)	73.8(19)
C(35)	633(3)	4010(3)	-985(3)	73.3(19)
C(36)	1174(4)	4568(4)	-1899(3)	89(2)
C(37)	647(3)	1051(3)	731(2)	47.5(13)
C(38)	1016(4)	836(3)	124(3)	63.8(17)
C(39)	1417(3)	997(3)	1193(3)	60.3(16)
C(40)	-59(4)	560(3)	922(3)	69.3(18)
C(41)	-448(3)	2160(3)	1393(2)	46.5(14)

x	y	z	U(eq)
C(42)	-1404(3)	1902(3)	1362(2)	61.9(18)
C(43)	-7(3)	1901(3)	1978(2)	56.3(16)
C(44)	-488(3)	2890(3)	1462(2)	53.6(15)
C(45)	-444(3)	2079(3)	-64(2)	45.4(13)
C(46)	-1127(3)	1544(3)	-203(3)	62.7(17)
C(47)	-934(3)	2724(3)	-40(2)	57.9(16)
C(48)	168(3)	2127(3)	-609(2)	54.3(15)
C(49)	-2300(8)	2577(4)	-1828(3)	188(7)
C(50)	-2384(8)	1879(6)	-1845(3)	125(4)
C(51)	-1661(5)	1492(5)	-1905(3)	86(2)
C(52)	-1764(5)	843(5)	-1884(4)	98(3)
C(53)	-2593(6)	582(5)	-1828(4)	115(3)
C(54)	-3276(6)	928(7)	-1790(5)	131(4)
C(55)	-3197(6)	1658(7)	-1788(4)	108(4)

Tabelle III. 17. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$ x 10^3) für **25** U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2671.5(3)	5779.8(5)	1391.6(1)	36.0(2)
Ga(2)	3273.4(3)	3618.2(5)	1391.6(1)	36.1(2)
Ga(3)	3333.4(3)	4999.8(6)	749.7(1)	35.2(2)
Ga(4)	4054.5(3)	5602.2(5)	1391.5(1)	36.1(2)
P(1)	2586.9(6)	4368.8(13)	1062.1(5)	34.4(5)
P(2)	3389.4(6)	6433.9(12)	1062.2(5)	33.9(4)
P(3)	4022.8(6)	4197.5(13)	1062.5(5)	35.2(5)
P(4)	3332.9(7)	5003.0(14)	1732.2(4)	34.6(4)
Si(1)	3333.9(8)	5002.2(16)	2270.2(5)	42.9(5)
Si(2)	1804.4(8)	3658.2(15)	875.1(6)	45.0(6)
Si(3)	3426.4(8)	7963.1(14)	874.6(6)	45.5(6)
Si(4)	4768.6(7)	3378.5(15)	874.8(5)	45.8(6)
C(1)	5251(3)	4314(7)	692(2)	71(3)
C(2)	5544(5)	4886(10)	955(3)	143(6)
C(3)	4946(4)	4990(9)	488(3)	114(4)
C(4)	5720(4)	3841(9)	499(3)	125(5)
C(5)	5102(3)	2727(7)	1222(2)	73(3)
C(6)	5097(5)	3336(10)	1511(3)	133(5)
C(7)	4788(5)	1825(10)	1291(3)	131(5)
C(8)	5689(4)	2379(8)	1159(3)	105(4)
C(9)	4524(3)	2495(6)	556(2)	61(2)
C(10)	4397(5)	3018(8)	254(3)	110(4)
C(11)	4957(4)	1750(7)	473(2)	84(3)
C(12)	4001(4)	1985(8)	661(3)	106(4)
C(13)	2028(4)	2464(6)	692(3)	75(3)
C(14)	2525(4)	2566(8)	491(3)	108(4)
C(15)	1569(4)	1984(8)	507(3)	115(4)
C(16)	2170(6)	1749(8)	953(3)	140(6)
C(17)	1311(3)	3484(7)	1221(2)	75(3)
C(18)	842(4)	2786(9)	1154(3)	114(4)
C(19)	1614(4)	3203(11)	1512(3)	129(6)
C(20)	1025(4)	4425(10)	1292(3)	125(5)
C(21)	3816(3)	4000(6)	2405(2)	59(2)

x	y	z		U(eq)
C(22)	3981(4)	4070(7)	2745(2)	75(3)
C(23)	3535(4)	3020(6)	2358(2)	74(3)
C(24)	4343(3)	3996(7)	2201(2)	72(3)
C(25)	2585(3)	4776(6)	2404.1(19)	56(2)
C(26)	2240(3)	5677(7)	2358(2)	78(3)
C(27)	2553(4)	4499(7)	2747.8(19)	71(3)
C(28)	2323(3)	3993(7)	2206(2)	71(3)
C(29)	3598(3)	6229(6)	2405(2)	55(2)
C(30)	3336(4)	7022(6)	2205(2)	72(3)
C(31)	4223(3)	6304(7)	2361(2)	78(3)
C(32)	3471(4)	6434(7)	2745.8(19)	69(3)
C(33)	2714(3)	8222(7)	693(3)	71(3)
C(34)	2282(4)	8366(11)	952(4)	157(7)
C(35)	2523(4)	7431(9)	491(3)	114(5)
C(36)	2710(4)	9150(7)	499(3)	109(4)
C(37)	3589(4)	8788(6)	1224(2)	72(3)
C(38)	3473(5)	9846(7)	1155(3)	110(4)
C(39)	4203(5)	8757(8)	1291(3)	124(5)
C(40)	3288(6)	8475(8)	1510(3)	124(5)
C(41)	3997(3)	8038(6)	561(2)	62(3)
C(42)	4152(4)	9063(6)	476(2)	83(3)
C(43)	3801(5)	7570(9)	259(3)	115(4)
C(44)	4509(4)	7508(8)	661(3)	108(4)
C(45)	1960(3)	7279(6)	1723(2)	70(3)
C(46)	2881(3)	1806(6)	1718(2)	68(3)
C(47)	892(3)	4209(7)	477(2)	84(3)
C(48)	1486(3)	4474(7)	563(2)	63(3)
C(49)	1482(4)	5508(7)	672(3)	101(4)
C(50)	3121(15)	5120(05)	81(7)	850(05)
C(53)	5163(3)	5920(7)	1719(2)	66(3)
C(54)	1803(4)	4422(10)	256(3)	116(5)
C(60)	1982(3)	6370(5)	1530.2(19)	49(2)
C(61)	4694(3)	6344(5)	1528.6(19)	49(2)
C(63)	3322(3)	2287(5)	1530.9(19)	49(2)
C(64)	3338(4)	5020(9)	282(2)	88(3)

Tabelle III. 18. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung des Indiumphosphandiides **26**

Verbindung	**26**
Summenformel	$C_{48}H_{108}Cl_{4.71}In_4K_{0.71}P_4Si_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	1575.78
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe[10]	F23
a [pm]	219.055
b [pm]	219.056
c [pm]	219.056
α [°]	90
ß [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen *V* [nm^3]	10511.5
Z	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	0.996
µ [mm^{-1}]	1.140
F(000)	3207
Meßbereich [°]	-24≤h≤25 -23≤k≤25 -21≤l≤24
2θ [°]	48.14
Meßtemperatur [K]	200
Gemessene Reflexe	8069
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	1403 (0.0919)
Restraints	0
Absorptionskorrektur	/
T_{min}/T_{max}	/
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1053
Zahl der Parameter N_p	39
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.2140
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.1007
Gütefaktor σ[11] an F^2	1.131
R_1 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.0716
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.1909
Restelektronen-dichte [e/nm3]	590/739

Tabelle III. 19. Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 x 10^3) für **26** U(eq) ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In	3073.2(4)	1926.8(4)	1926.8(4)	61.8(5)
P	3099.0(11)	3099.0(11)	1901.0(11)	52.7(11)
Si	3694.8(14)	3694.8(14)	1305.2(14)	65.5(17)

	x	y	z	U(eq)
Cl(2)	2500	2500	-2500	78(7)
Cl(1)	3670(2)	1330(2)	1330(2)	117(3)
C(1)	3460(10)	3455(10)	484(7)	115(7)
C(2)	2786(14)	3617(15)	320(15)	186(12)
C(3)	3609(16)	2783(15)	318(16)	202(13)
C(4)	3807(19)	3812(19)	-130(02)	243(19)
K	4358(7)	642(7)	642(7)	68(9)

Zu Kapitel II. 5.:

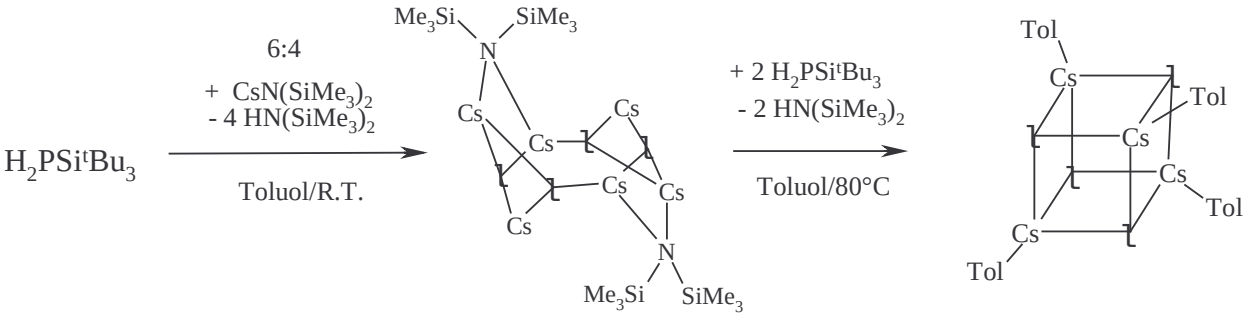
Tabelle III. 20. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung des Heterobimetallische Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)-amidotriethygallane] **27** und **28**.

Verbindung	**27**	**28**
Summenformel	$C_{24}H_{66}CaGa_2N_2Si_4$	$C_{24}H_{66}SrGa_2N_2Si_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	674.67	722.21
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe[10]	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1021.2	1022.61
b [pm]	1261.2	1280.47
c [pm]	1664.1	1650.22
α [°]	98.860	98.5790
ß [°]	102.017	101.3332
γ [°]	113.136	112.994
Zellvolumen *V* [nm^3]	18.603	18.8826
Z	2	2
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.204	1.27023
µ [mm^{-1}]	1.729	2.965
F(000)	724	760
Meßbereich [°]	-13≤h≤13 -16≤k≤15 -21≤l≤21	-12≤h≤12 -16≤k≤16 -21≤l≤21
2 θ [°]	58.52	54.92
Meßtemperatur [K]	193	200
Gemessene Reflexe	11063	32173
Sym.-unabh. Reflexe N_o (R_{int})	5833 (0.0345)	8531 (0.0494)
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3926	6373
Restraints	0	0
Absorptionskorrektur	SADABS	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.6933/1.0000	0.6103/0.8904
Zahl der Parameter N_p	551	298
wR_2 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0737	0.0946
R_1 (alle Reflexe, an F^2)[11]	0.0633 ,	0.0651
Gütefaktor σ[11] an F^2	0.878	1.028
R_1 [$I > 2\sigma(I)$][11]	0.0348	0.0401
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [11]	0.0678	0.0853
Restelektronen-dichte [e/nm^3]	329/-371	680/-662

IV. Zusammenfassung

Anfang der neunziger Jahre beschäftigten sich *Westerhausen* und Mitarbeiter mit der Synthese tri(alkyl)silylsubstituierter Erdalkalimetallpentelide. Der Vorteil des Silylsubstituenten liegt in der Erhöhung der Löslichkeit, sowie der Einführung einer zusätzlichen NMR-Sonde. Die Darstellung der Bis(trimethylsilyl)amide erfolgt über die Transmetallierung von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen, während man die korrespondierenden Bis[bis(trialkylsilyl)phosphanide] und –arsanide] mittels Metallierung der Phosphane bzw. Arsane durch die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] erhält. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und dem sterischen Anspruch des Trialkylsilylsubstituenten bilden diese Verbindungen ungewöhnliche Festkörperstrukturen aus.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollte die eingangs erwähnte Synthesemethode auf die Darstellung von tri(alkyl)silylsubstituierte Phosphanide angewendet werden, so dass die Alkalimetall-Derivate primärer Phosphane hergestellt und der sterische Einfluß des Triisopropylsilyl- und des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten auf die Strukturen gebildeter Alkalimetallphosphanide untersucht werden können. Es gelang die strukturelle Aufklärung neuartiger Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide von Lithium bis Cäsium in Abhängigkeit von ausgewählten Donorsolvenzien. In Abwesenheit einer mehrzähnigen Base wird die Ausbildung zweier völlig neuer Strukturmotive für Cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid beobachtet.



9 **10**

Gleichung V. 1.

Die Metallierung von $H_2PSi^tBu_3$ mit Cäsium-bis(trimethylsilyl)amid führt nach Gleichung V. 1. zu Zwischenstufe **9**, welche bei Temperaturerhöhung auf 80 °C zwei Äquivalente Bis(trimethylsilyl)amin eliminiert und so (η^6-Toluol)cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid 10 bildet.

Hexacäsium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]tetrakis-[tri(tert-butyl)silylphosphanid] **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\overline{1}$ und besteht aus einem achtgliedrigen Cs_4P_4 Cyclus, an den auf beiden Seiten je ein weiteres $CsN(SiMe_3)_2$-Molekül koordiniert. Die Phosphoratome sind fünffach koordiniert und die Cäsiumatome durch Phosphorsubstituenten zweifach, während Cs2 und Cs3 zusätzlich durch den Amidliganden dreifach koordiniert sind. Die Cs-P-Abstände betragen 361.5(2) bis 409.9(2) pm und liegen somit im Bereich charakteristischer Cäsium-Phosphor-Bindungslängen bisher bekannter Verbindungen.

Cäsium-tri(tert-butyl)silylphosphanid **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Cs- und P-Atome bilden einen verzerrten Cs_4P_4-Kubus. Die Phosphoratome sind fünffach koordiniert. Die Cäsiumatome binden an drei Phosphoratome und weisen eine zusätzliche Koordination zu je einem η^6-gebundenem Toluolmolekül auf. Die Cäsium-Phosphor-Bindungslängen betragen 351.3(3) bis 360.9(3) pm.

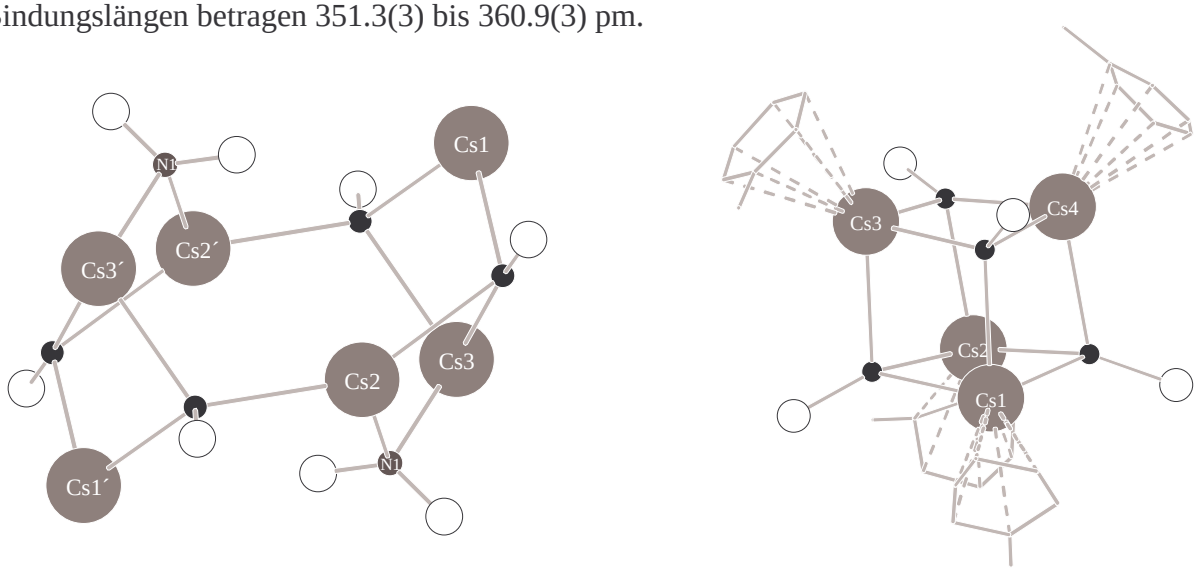


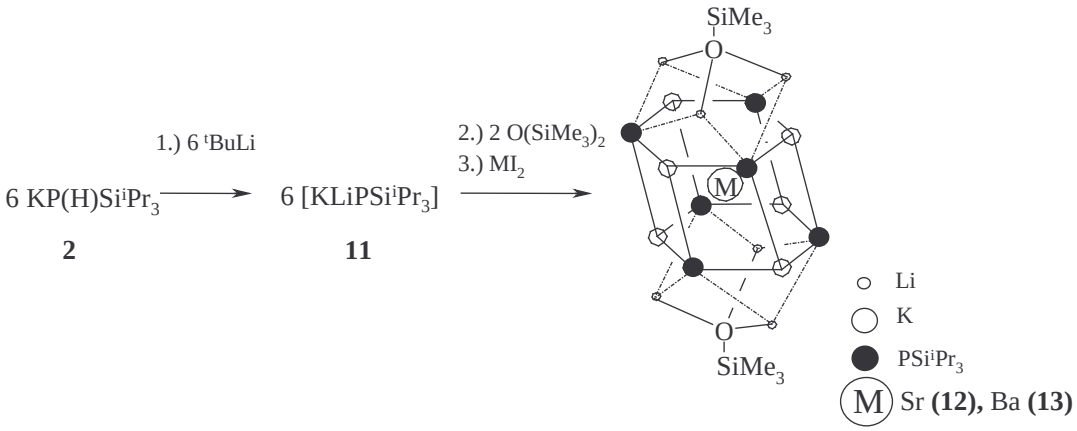
Abbildung V. I. Kugelstabmodell von Verbindung **9** und **10**

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen der Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide sind aufgrund der Metallierung deutlich zu höherem Feld verschoben und weisen für alle Verbindungen im protonengekoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein Dublett mit chemischen Verschiebungen von δ= -261 bis δ= -331 auf. Dabei beobachtet man eine mit der Größe der Alkalimetallatoms

zunehmende Tieffeldverschiebung. Die starke Hochfeldverschiebung des Natrium-Derivates im Bereich von δ= -331.5 spricht für einen stark ionischen Charakter der Verbindung.

Da die starken Metallierungsmittel Dialkylcalcium, -strontium und -barium bisher noch unbekannt sind, existieren bisher noch keine homometallischen Phosphandiide der schwereren Erdalkalimetalle. Daher wurden bisher völlig unbekannte gemischtmetallische Phosphandiide durch die Metathesereaktion von Alkalimetall-tri(alkyl)silylphosphandiiden mit Strontium- und Bariumiodid dargestellt.

Im Zuge der Untersuchungen gelang unter anderem die Synthese der Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide von Natrium bis Cäsium. Durch Einsatz von ^{t}BuLi kann Kalium-triisopropylsilylphosphanid **2** deprotoniert werden und ein Phosphandiid der Zusammensetzung [KLiPSi^{i}Pr$_3$] **11** erhalten werden. Durch Umsetzung dieser Spezies mit Erdalkalimetalliodiden unter Anwesenheit von Hexamethyldisiloxan konnten wir heterotrimetallische Triisopropylsilylphosphandiide mit zentralem Erdalkalimetallatom nach Gleichung V. 2. isolieren.



Gleichung V. 2.

Die Metallierung des Kalium-triisopropylsilylphosphanids **2** führt durch die zweifach negative Ladung am Phosphoratom im ^{31}P-NMR-Spektrum zu einer Verschiebung ins höhere Feld für Verbindung **11** (δ= -381). Da beide Hexalithium-hexakalium-erdalkalimetall-hexakis(triisopropylsilylphosphandiid)bis(trimethylsiloxide) **12** und **13** den gleichen Strukturtyp aufweisen, zeigen auch die NMR-Daten große Ähnlichkeiten. Beide Verbindungen zeigen sowohl im protonengekoppelten als auch protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum ein breites Singulett mit nahezu identischen Verschiebungen von δ= -315.7 (12) und δ= -313.5 (13). Während die Silanolateinheit in die Clusterstrukturen **12** und **13**

eingebaut wird, ist der Verbleib der abgespalteten Trimethylsilyleinheit bisher ungeklärt. Es konnten im ^{31}P-NMR-Spektrum breite Signale einer unbekannten Verbindung zwischen δ= -360 und δ= -390 detektiert werden, aber die Bildung der Silylphosphanide $LiP(SiMe_3)(Si^iPr_3)$, $KP(SiMe_3)(Si^iPr_3)$ oder $P(SiMe_3)_2(Si^iPr_3)$ konnte nicht bestätigt werden. Auch die Eliminierung von Trimethyliodsilan konnte nicht nachgewiesen werden. Eine analoge Reaktion mit CaI_2 führte zu keiner isolierbaren Verbindung.

Verbindung **12** und **13** kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe P 2_1/n. Das Erdalkalimetallatom ist oktaedrisch von den Triisopropylsilylphosphandiid-Einheiten umgeben. Sechs P_3-Flächen des Oktaeders sind von Kalium-Atomen überkappt mit Ausnahme von zwei sich gegenüberliegenden. Die P-P-Kanten dieser sich gegenüberliegenden P_3-Flächen sind über Lithium-Atome verbrückt, während die drei Lithium-Atome miteinander über den Me_3SiO-Liganden verknüpft sind. So ergibt sich eine Koordinationszahl von drei für die Alkalimetalle. Die Phosphoratome sind ungewöhnlicherweise siebenfach koordiniert, während sich die Sauerstoffatome in einer tetraedrischen Umgebung befinden.

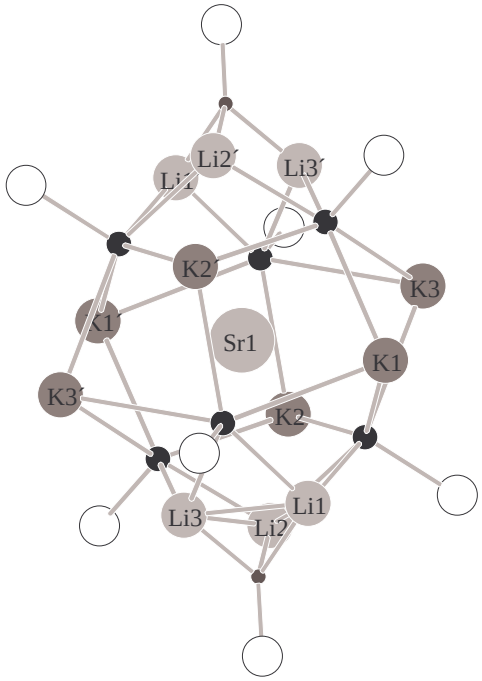
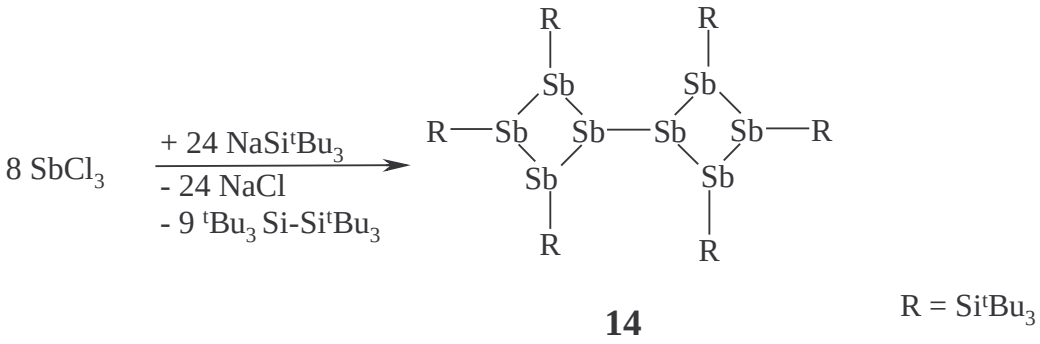


Abbildung V. 2. Kugelstabmodell von **12**

Der Wert des Ba-P-Bindungsabstands liegt mit durchschnittlich 317.4 pm im Bereich bereits bekannter Barium-Phosphor-Bindungen, während aufgrund der elektrostatische Abstoßung der zweifach negativ geladenen Phosphor-Liganden, die zudem noch den sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten tragen, der Strontium-Phosphor-

Bindungsabstand durchschnittlich 310.4 pm lang ist damit um etwa 10 pm länger als in bekannten Strontiumphosphaniden.

Während man Tri(tert-butyl)silylphosphan und –arsan mit Hilfe der Metathesereaktion von $(DME)LiEH_2$ (E = P, As) mit Tri(tert-butyl)silyltriflat darstellen kann, sind das Alkalimetallstibanid und -bismutanid bisher unbekannt. Deswegen wurden bereits Reaktionen von $NaSi^tBu_3$ mit Bismuttribromid untersucht. Im Zuge dieser Arbeit konnten die Ergebnisse der Reaktion mit Antimontrichlorid dokumentiert werden. Die Reaktion von Antimontrichlorid mit Tri(tert-butyl)silylnatrium liefert bei einer Stöchiometrie von 1:3 nach Gleichung V.3. 2,2',3,3',4,4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrastiban) **14**.



Gleichung V. 3.

Im $^{29}Si\{^1H\}$-NMR-Spektrum erkennt man zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ= 40.61 und 34.08. Beide Resonanzen treten in Form von Singuletts im Verhältnis 2:1 auf.

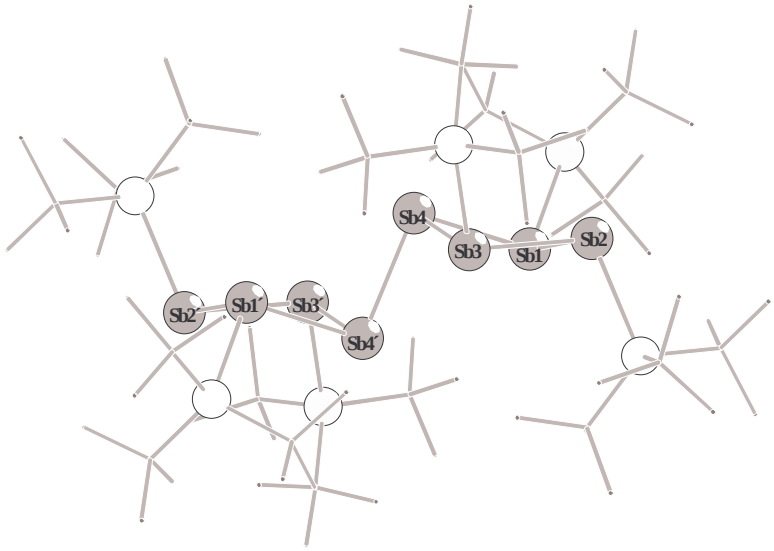
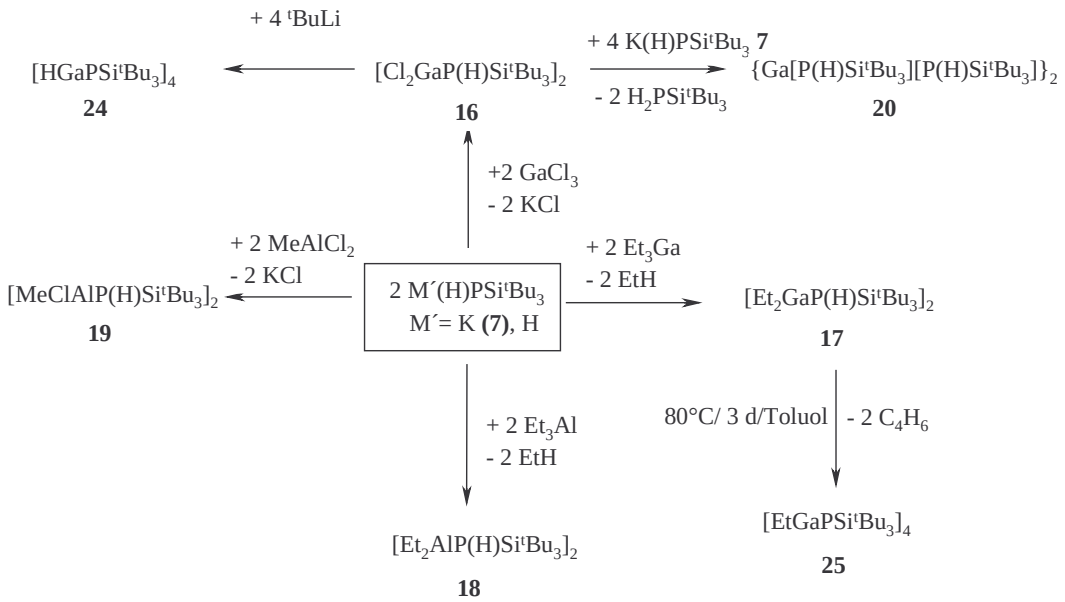


Abbildung V. 3. Kugelstabmodell von **14**

Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ und bildet zwei gefaltete Sb_4-Vierringe, die über eine σ-Sb-Sb-Bindung verknüpft sind, aus. Jedes Antimonatom ist somit dreifach koordiniert. Durch den großen Raumanspruch der Tri(tert-butyl)silyl-Gruppen wird eine Faltung des viergliedrigen Sb_4-Cyclus erzwungen, so daß das all-trans-Isomere ausgebildet wird, wobei der Winkel zwischen den zwei Sb_3-Flächen 151.7° beträgt. Die Sb-Sb-Bindungslängen betragen durchschnittlich 285.4 pm und liegen damit im Bereich bisher bekannter Verbindungen. Die sterische intramolekulare Spannung führt nicht nur zur Faltung des viergliedrigen Ringes, sondern auch zu einer Aufweitung der Sb-Sb-Sb-Bindungswinkel. Somit sind die Winkel mit Werten von 86.97 bis 89.89° größer als in analogen Verbindungen mit weniger sperrigen Substituenten. Die Sb-Sb-Si-Winkel reichen von 101.64 bis 110.65° und sind durch den sterischen Anspruch der Tri(tert-butyl)silylgruppen stark aufgeweitet.

Da Alkalimetallphosphanide als Precusor für die Übertragung von Phosphanidgruppen wichtige Syntheseedukte darstellen und gerade bei sterisch anspruchsvollen Gruppen am Phosphoratom sich die Metathesereaktion bestens bewährt hat, wurde diese Methode zur Synthese von Verbindungen der Gruppe 13/15, die raumerfüllende Reste am Phosphoratom tragen, angewendet.



Schema V. 1. Ergebnisse der Darstellung von Aluminium- und Gallium-tri(tert-butyl)silylphosphaniden und Gallium-tri(tert-butyl)silylphosphandiiden.

Dabei konzentrierte sich das Interesse auf Tri(alkyl)silylphosphorverbindungen der Triele und auf die Ausbildung neuer Molekülstrukturen in Abhängigkeit des Triisopropylsilyl- und des Tri(tert-butyl)silylsubstituenten. Wir erhielten erstmals Zugang zu dimeren Aluminium- und Gallium-tri(tert-butyl)silylphosphaniden mit außergewöhnlich großen $^{1}J_{P,H}$- und $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten. Die ^{31}P-NMR-Spektren der Verbindungen **16** bis **19** zeigen das Kopplungsmuster eines AA´XX´-Spinsystemes. Für Verbindung **16** bis **18** kann die Bildung des cis/trans-Isomerengemisches nachgewiesen werden, während bei **19** mehrere mögliche Isomere zu beobachten sind. Die Resonanzen von Verbindung **16** treten bei einer chemischen Verschiebung von δ= -159 bis δ= -139 auf, während die entsprechenden Signale von **17** bis **19** im Bereich von δ= -223 bis δ= -258 zu beobachten sind. Die $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten nehmen außergewöhnlich große Werte von 243 bis 276 Hz an. Normalerweise liegen die Werte für $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstanten im Bereich von 200 Hz, können aber auch bei elektropositiven Gegenionen kleiner sein. Die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante nimmt besonders große Werte von 206 Hz bis 236 Hz an, welche in der Region von $^{1}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten liegt. Um die ungewöhnlich hohen Beträge der Kopplungskonstanten zu untersuchen, wurden Kristallstukturanalysen angefertigt.

Bei Verbindung **20** gelang uns die Synthese einer Gallium-Phosphanidspezies mit einem viergliedrigen Ga_2P_2-Ring und neuartigen Bindungsverhältnissen, welche im Sinne eines Phophanidyls, das an ein RGa=P(R')-GaR-Heteroallylsystem koordiniert, interpretiert werden kann. Die Galliumatome befinden sich in einer verzerrt trigonal planaren Koordinationssphäre. Die terminalen Phosphoratome befinden sich pyramidalen Koordinationssphären (Winkelsummen von P1: 299°, P3: 304°). Besondere Aufmerksamkeit verdienen die beiden endocyclischen Phosphandiylliganden. Während sich P2 in einer planaren Umgebung befindet, beobachtet man für das andere Ringphosphoratom P4 eine Winkelsumme von 298.4°. Der viergliedrige Ga_2P_2-Ring enthält das Ga1-P2-Ga2-Fragment mit kleinen Ga-P-Abständen von etwa 226 pm, während die anderen endocyclischen Ga-P-Bindungen Werte um 233 pm annehmen.

Die Phosphanidliganden spalten im ^{31}P-NMR-Spektrum in ein Dublett von Tripletts auf. Die Phosphanyl-Liganden weisen chemische Verschiebungen im Bereich von δ= -223.7 auf und sind stark zu hohem Feld verschoben. Die dem Dublett zuzuordnende $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante beträgt 190 Hz, während die $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstante des Tripletts bei

17 Hz liegt. Erwärmt man die Probe auf +60 °C, treten schärfere Signale und eine leichte Verschiebung der Resonanzen zu tiefem Feld auf, bei niedrigeren Temperaturen beobachtet man hingegen eine Veränderung der Signalform in ein breites Dublett, von denen ein Signal wiederum eine Aufspaltung in ein weiteres Dublett zeigt.

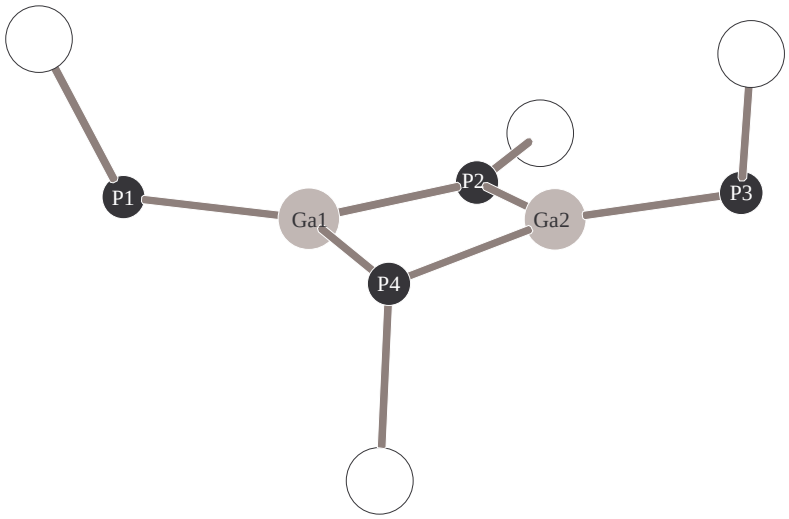
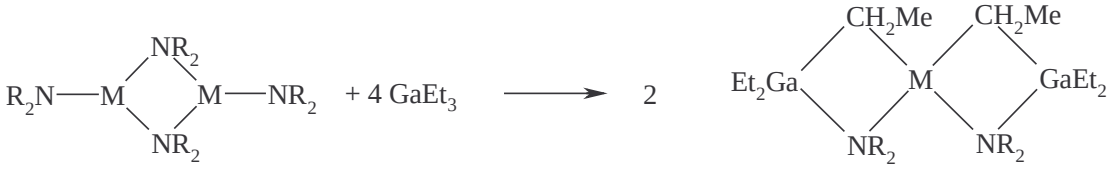


Abbildung V. 4. Kugelstabmodell von **20**

Dem einher geht eine Vergrößerung der $^{1}J_{P,H}$-Kopplungskonstante auf 195 Hz. Für die endocyclischen Phosphorkerne beobachtet man bei +60 °C ein breites Signal mit einer Halbhöhenbreite von 320 Hz im tiefen Feld bei δ = -67. Beim Kühlen der Probe wird dieses Signal immer breiter und bei Zimmertemperatur ist kein Signal erkennbar. Bei -60 °C schließlich lassen sich den endocyclischen Phosphorkernen nur zwei sehr breite Signale bei δ= -40 und δ= -99 zuordnen, bei denen keine $^{2}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten aufgelöst sind. Diese Fakten sowie die Ergebnisse der ab initio Kalkulation berechtigen zur Aufstellung der Lewis-Formeln für Verbindung **20**, wie sie in Schema V. 2. wiedergegeben sind.

Schema V. 2.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit beschäftigten wir uns mit Lewis-Säure-Base-Reaktionen der solvensfreien Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide]. Die Umsetzung des donorfreien dimeren Calcium- und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amids] mit Triethylgallium im molaren Verhältnis 1:2 führte gemäß Gleichung V. 3. zu Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28**.



M= Ca (**27**), Sr (**28**)

Gleichung V. 3.

Das zentrale Strukturfragment sind zwei $GaNCH_2M$-Vierringe mit gemeinsamem Erdalkalimetallatom M. Die Bindung zwischen Gallium, Kohlenstoff und Erdalkalimetallatom kann als Zweielektronen-Dreizentren-Bindung verstanden werden. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Calciumatom ist je vierfach von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Durch zusätzliche agostische Wechselwirkungen mit einem Kohlenstoffatom des Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden wird die für Calcium übliche Koordinationszahl und eine verzerrt oktaedrische Umgebung erreicht. Die Calcium-C-Abstände liegen zwischen 265.6 und 269.7 pm zu den Ethylliganden und 316.5 und 322.7 pm zu den Silylkohlenstoffatomen. Im Vergleich dazu variieren bisher bekannte Ca-C-Bindungslängen von 247 pm bis ca. 265 pm.

Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amino-triethylgallan] **28** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Strontiumatom weist eine ungewöhnlich kleine Koordinationszahl von vier, mit Bindungen zu je zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen, auf. Die relativ kurzen Sr-C-Bindungsabstände weisen einen Durchschnittswert von 282 pm auf. Im Vergleich dazu liegen Sr-C-Bindungsabstände in Metallocenen bei 285 pm, während das Kronenether-Addukt von Strontium-triphenylsilylacetylid eine relativ kurzen Bindungswert von 272 pm aufweist.

Im Gegensatz zu den eingesetzten Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] gibt es hier keine Hinweise auf ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht. Auch wurde keine Temperaturabhängigkeit der ^{29}Si-NMR-Spektren beobachtet. Die Ethylgruppen sind magnetisch äquivalent und im ^{1}H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ= 0.48 bis δ= 1.30 für Verbindung **27** und in einem Bereich von δ= 0.36 bis δ= 1.35 für Verbindung **28** zu beobachten.

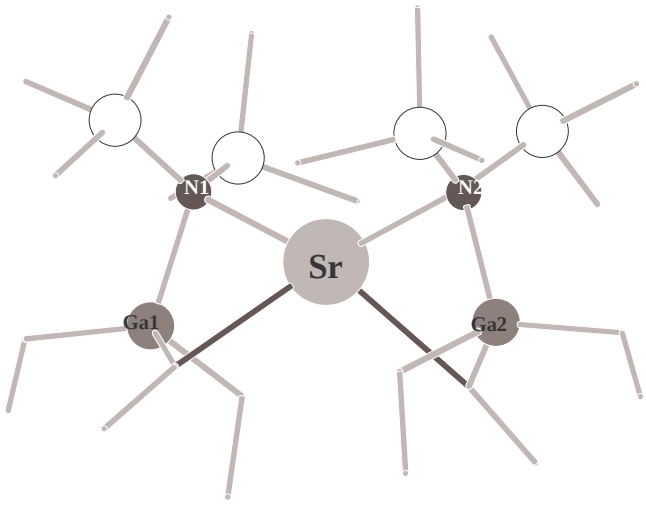


Abbildung V. 5. Kugelstabmodell von **28**

Durch die schnelle Austauschreaktion zwischen den terminalen und verbrückenden Liganden sind lediglich breite Signale zu finden, was für eine stark ionische Bindungssituation spricht. Ähnlich verhält es sich in den ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren der Verbindungen **27** und **28**. Die Resonanzen für die Ethylgruppen treten in Form breiter Signale in einem Bereich von δ= 10.84 bis δ= 10.52 (27) und von δ= 11.86 bis δ= 11.43 (28) auf. Die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe beobachtet man bei einer chemischen Verschiebung von etwa δ= 6 für beide Verbindungen. Im ^{29}Si{^{1}H}-NMR-Spektrum findet man die Resonanzen der Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden bei δ= -3.96 (**27**) und δ= -2.21 (**28**) im charakteristischen Bereich für verbrückende Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten.

V. Literaturverzeichnis

V.1. Literatur zu Kapitel I.

[1] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, , *Z. Naturforsch*, **1988**, *43b*, 1075.

[2] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch*, **1989**, *44b*, 786.

[3] P. J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev*. **1976**, *76*, 219.

[4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.

[5] L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Withmore *J. Am. Chem. Soc*. **1947**, *69*, 981.

[6] L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Withmore *J. Am. Chem*. Soc. **1948**, *70*, 2876.

[7] M. Weidenbruch, W. Peter, *Angew. Chem*. **1975**, *87*, 670, *Angew. Chem. Ed. Engl*. **1975**, *14*, 642.

[8] a.) N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber*. **1991**, *124*, 93.

b.) N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 833.

[9] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev*. **1997**, *163*, 217.

[10] H. Bürger, U. Götze, *J. Organomet. Chem*. **1968**, *12*, 451.

[11] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *513*, 213.

[12] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, T. Seifert, J. Knizek *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999** 2209.

[13] N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Nöth, J. Knizeck, K.Polborn, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 1908.

[14] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341.

[15] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1996**, 305.

[16] Westerhausen, M.; Schwarz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 903.

[17] M. Krofta, M. Westerhausen, unveröffentlichte Ergebnisse.

[18] a.) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 877.

b.) M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.

[19] D. R Armstrong, A. R Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 131.

[20] D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R.Kennedy, C. T. O'Hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 376.

[21] a.) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3180.
b.) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts; R. B. Rowlings; C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, 353.

[22] T.-Y. Her, Ch.-Ch. Chang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Y. Wang *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 99.

[23] M. Westerhausen, M. Krofta, Publikation in Vorbereitung; M. Krofta, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

[24] G. Linti, W. Köstler, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2643.

[25] M. Westerhausen, S. Weinrich, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629 (7-8)*, 1153.

[26] M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Ossberger, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629(4)*, 575.

[27] M. Westerhausen, S. Weinrich, B, Schmid, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629(4)*, 575.

[28] M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Ossberger, N. Mitzel, *Inorg. Chem. Comm.*, **2003**, *6(1)*, 23.

[29] M. Westerhausen, S. Weinrich, G. Kramer, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41(26)*, 7072.

[30] S. Schneiderbauer, S. Weinrich, M. Westerhausen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2002**, *177(8-9)*, 2251.

[31] M. Westerhausen, S. Weinrich, H. Piotrowski, *Z. Naturforsch.*, **2001**, *56(7)*, 576.

V.2. Literatur zu Kapitel II. 1.

[1] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341.

[2] R.E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167.

[3] a.) K. Niedeck, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 885
b.) A.R. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power, G.A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1941.

c.) R.E.Mulvey, K. Wade, D.R. Armstrong, G. T. Walker, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed Polyhedron **1987**, *6*, 987.

d.) G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberner, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 469.

e.) G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 29.

[4] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem*. **1987**, *26*, 3610.

[5] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1989**, *577*, 9.

[6] a.) E. Hey, F. J. Weller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 782.

b.) G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1994** *620*, 29

[7] a.) G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 9.

b.) E. Hey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 1.

c.) F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Hermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 105.

d.) F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C9.

[8] M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1524.

[9] a.) E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 1.

b.) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 775.

[10] a.) G. Fritz, W. Hölderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104.

b.) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power, S. J. Smith *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1669.

c.) F. Uhlig, R. Kummeltenberg J. Organomet. Chem. 1993, 452, C9

d.) E. Hey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 1.

[11] K. Izod, *Adv. Inorg. Chem*. **2000**, *50*, 33.

[12] U. Englich, K. Hassler, K. Ruhland-Senge, F. Uhlig, *Inorg. Chem*., **1998**, *37*, 3532.

[13] N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **2000**, *39*, 1838.

[14] a.) G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 266.

b.) M. Wieneke, M. Westerhausen in N. Auner, J. Weis (Hrsg.): *Organosilicon Chemistry IV — From Molecules to Materials*. Wiley-VCH, Weinheim **2000**, S. 281.

[15] G. W. Rabe, S, Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1404.

[16] G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, K. Merz, N. Niemeyer, N. Seidler, M. Westerhausen, Z. Zheng, (N. Auner, J. Weis, Hrsg)): *Organosilicon Chemistry II- From Molecules to Materials*, VCH Weinheim **1996**.

[17] M. Driess, H. Pritzkow, M. Skipinski, U. Winkler, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5108.

[18] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *513*, 213.

[19] N. Makropoulos, Dissertation, München, **2001**.

[20] E. Fluck, K. Issleib, *Z. Naturforsch*, **1965**, *20b*, 1123.

[21] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber*. **1991**, *124*, 93.

[22] C. Birg, *Dissertation*, München, **2000**.

[23] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev*. **1997**, *163*, 217.

[24] G, Rabe, H. Heise, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4235.

[25] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429.

[26] C Earborn, P. B. Hitchcock, K. Itzod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 687.

V.3. Literatur zu Kapitel II. 2.

[1] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber*. **1959**, *92*, 1118.

[2] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1996**, 305.

[3] M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem*. **1996**, *108*, 1064.

[4] M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkov, *Angew. Chem*. **1999**, *111*, 2906.

[5] N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1908, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1838.

[6] M. Driess, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 1017.

[7] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff , *Z. Naturforsch.* **2000**, *57b*, 1027.

[8] K. B. Renkema, R. J. Matthews, T. L. Bush, S. K. Hendges, R. N. Redding, F. W. Vance, M. E. Silver, S. A. Snow, J. C. Huffman, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *244*, 185.

[9] K. Itzod, S. T. Liddle, P. O´Shaughnessy, J. M. Sheffield, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2090.

[10] a.) W. Clegg, S. T. Liddle, A. M. Drummond, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569-1570.

b.) D. R. Armstrong, W. Clegg, A. M. Drummond; S. T. Liddle, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11117.

[11] a.) A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, A. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4112.

(b) A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3245.

[12] A. Kalisch, *Dissertation*, München, vorraussichtlich **2005**.

[13] A. Wörner, *Dissertation*, München, **1998**.

[14] M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 141.

[15] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1404.

[16] a.) E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 1.

b.) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 775.

[17] a.) G. Fritz, W. Hölderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104.

b.) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. P. Power, S. J. Smith *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1669.

c.) F. Uhlig, R. Kummeltenberg *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C9

d.) E. Hey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 1.

[18] C. Birg, *Dissertation*, München, **2000**.

V.4. Literatur zu Kapitel II. 3.

[1] F. Pauer, P. P. Power, Structure of Lithium Salts of Heteroatom Compounds. In *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*; A.-M. Sapse, P. v. R Schleyer, Wiley: New York, **1995**, 361.

[2] H. G. von Schnering, W. Höhnle Bridging Chasms with Polyphosphides, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.

[3] A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1995**.

[4] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341 und dort zitierte Literatur.

[5] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273.

[6] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K. F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 415.

[7] a.) M. Baudler, M. Schnalke, C. Wiaterek, S. Opiela, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *578*, 7.

b.) M. Baudler, H. Tschäbunin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 31.

[8] a.) G. Fritz, W. Hölderlich, *Naturwissenschaften*, **1975**, *62*, 573.

b.) W. Höhnle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978, 440, 171.

[9] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhnle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 679.

[10] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 954.

[11] C. von Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1040.

[12] a.) H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 33.

b.) C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277.

c.) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 403.

[13] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2333-2334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2237.

[14] a.) S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds*; Wiley, Chichester, **1994**.

b.) N. C. Norman: *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*; Blackie Academic and Professional, London, **1998**.

[15] G. Linti, W. Köstler, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2643.

[16] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.

[17] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 37.

[18] M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller, M. Dräger, *Organometallics* **1992**, *11*, 145.

[19] O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70.

V.5. Literatur zu Kapitel II. 4.

[1] a.) Y.-W. Cao, U. Banin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3692.

b.) A. A. Guzelin, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Harmand, E. Jurban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212.

c.) O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4966.

d.) O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohns, N. Payghambrian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754.

[2] a.) T. J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M. Viano, M. Y. Chiang, A. M. Beatty, P. C. Gibbons, W. E. Buhor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2172.

b.) T. Douglas, K. H. Theopold, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 596.

[3] a.) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1208 und dort zitierte Literatur.

b.) R. L. Wells, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 273 und dort zitierte Literatur.

[4] a.) A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. L. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1543.

b.) S. R. Aubuchon, A. T. McPhail, R. L. Wells, J. A. Giambra, J. R. Bows, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 82.

[5] a.) A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, C1.

b.) S. M. Stuczynski, R. L. Opila, P. Marsh, J. G. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 379.

c.) R. L. Wells, M. F. Self, A. T. McPhail, S. R. Aubuchon, R. C. Woudenberg, J. P. Jasinski, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2832.

d.) D. Wiedmann, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *921*, 1351.

Und die jeweils dort zitierte Literatur.

[6] N. W. Alcock, I. A. Degnan, M. G. H. Wallbridge, H. R. Powell, M. McPartlin, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C33.

[7] S. C. Goel, M. A. Matchett, D. Cha, M. Y. Chiang, W. E. Bhuro, *Phorphorus, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 549.

[8] a.) R. L. Wells, A. T. McPhail, M. F. Self, J. A. Laske, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3333.

b.) R. L. Wells, E. E. Foos, A. L. Rheingold, G. A. P. Yap, L.-M. Liable-Sands, P. S. White, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2869.

[9] a.) J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine. *Organometallics*, **1989**, *8*, 506.

b.) L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, C. H. Lake, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3980.

[10] a.) A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1504 *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1409.

b.) M. Driess, S. Kuntz, C. Monse, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur J.*, **2000**, *6*, 4343.

c.) M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur J.*, **1998**, *4*, 1628.

[11] a.) C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225 *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 119.

c.) C. Üffing, C. von Hänisch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2000**, *626*, 1557.

[12] M. A. Petrie, P. P. Power, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1592.

[13] C. von Hänisch, F. Weigend,. *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2002**, *628*, 389.

[14] J. F. Janik, R. L. Wells, V. G. Young, A. L. Rheingold, I. A. Gutzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 532.

[15] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, C. M. Nunn, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1635.

[16] G. H. Robinson, J. A. Burns, W. T. Pennington, *Main Group Chem.*, **1995**, *1*, 153.

[17] C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2001**, *627*, 68.

[18] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, C1.

[19] C. J. Carrano, A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2709.

[20] C. von Hänisch, B. Rolli, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2002**, *628*, 2255.

[21] U. Englich, K. Hassler, K. Ruhland-Senge, F. Uhlig, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3532.

[22] D. Wiedmann, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1351.

[23] R. J. Jouet, R. L. Wells, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 191.

[24] R. L. Wells, R. A. Baldwin, P. S. White, W. T. Pennington, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 91.

[25] R. L. Wells, E. E. Foos, R. A. Baldwin, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 147.

[26] G. Hoffmann, R. Fischer, U. Schubert, B. Hirle, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 7.

[27] M. A. Malik, S. W. Haggata, M. Motevalli, P. O´Brien, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 95.

[28] S. R. Aubuchon A. T. McPhail, R. L. Wells, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 82.

[29] J. F. Janik, R. A. Baldwin, R. L. Wells, W. T. Pennington, G. L. Schimek, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1996**, *15*, 5385.

[30] M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, in press.

[31] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski: *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Vol. 3 (^{31}P-NMR-Spektroskopie), Georg Thieme, Stuttgart; **1993**.

[32] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.

[33] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stutgart **1998**.

[34] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1150.

[35] M. Driess, *Chemie unserer Zeit*, **1993** Jahrg. *27*, 141.

[36] a.) P. P. Power, D. C. Pestana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8426.

b.) P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 527.

c.) G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, R. T. Paine, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 715.

d.) H. G. von Schnering et al. M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 63.

[37] P. P. Power et al., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1061.

[38] N. J. Hardmann, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2230-2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172-2174.

[39] S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1052-1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 969-971.

[40] S. Schulz, A. Voigt, H. W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5252-5253.

[41] M. A. Petrie, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1309-1312.

[42] C. von Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2198-2200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2095-2097.

[43] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178-4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006-4011.

[44] a.) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640-642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555-557.

b.) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028-3031.

c.) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3216-3219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3031-3034.

[45] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880-1881.

[46] M. Krofta, *Dissertation*, München, **2001**.

[47] a.) Die NBO-analyse wurde auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt, wobei die Röngtenstrukturanalyse ermittelte Struktur zugrunde gelegt wurde . Es wurden keine VB-Formeln aufgenommen, in denen die P-Atome die Valenzschale um d-AO erweitern müssten, da die Populationen der d-AOs an den P-Atomen entsprechend der NBO-Analyse sehr klein sind (< 0.02). Daher kann angenommen werden, dass erweiterte Valenzschalen-Lewis-Strukturen nur sehr gering zum Resonanzschema des Grundzustands beitragen.

b.) R. D. Harcourt, A. Schulz, *J. Chem. Phys. A* **2000**, *104* (27), 6510–6516.

[48] Es wurden verschiedene Ga-P-Cluster des Typs $(RPGaPHR)_2$ (R = H, SiH_3, $SiMe_3$) untersucht. Alle Strukturen wurden auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau voll optimiert und mittels Frequenzanalyse als Minimumsstruktur charakterisiert. Es wurde das Gaussian-98-Programm verwendet (Gaussian-98-Programm M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, K. D. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 1998).

[49] a.) G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 6648-6655.

b.) Ch. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz *J. Mol. Structure (Theochem)*, **2001**, *543*, 285-297.

[50] a.) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.
b.) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
c.) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073.
d.) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
e.) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
f.) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362–7373.
g.) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, New York, **1988**, p. 227.

[51] NBO Analyse: Die Störungsenergie 2. Ordnung wurde entsprechend folgender Gleichung berechnet: $\Delta_{\varphi\varphi^*} E^{(2)} = -2\frac{(\langle \varphi | \underline{h}^F \varphi^* \rangle)^2}{\varepsilon_{\varphi^*} - \varepsilon_{\varphi}}$, mit h^F als Fock Operator

[52] Diese Wechselwirkungen [p-LP(P) →p-AO(Ga)] liegen im Bereich von 8 kcal/mol.

[53] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chemie*, **1994**, *2*, 225

[54] Einen Überblick über Ga-P-Verbindungen bietet: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.

[55] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1141.

[56] M. P. Power, A. R. Barron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1353.

[57] J. W. Turley, H. W. Rinn, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3343.

[58] C. R. Pulham, A. J. Jones, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149.

[59] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1990**, 2873.

[60] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1985**, 807.

[61] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 37.

[62] C. Klein, H. Nöth, M. Tacke, M. Thoman *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 886.

[63] R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6300.

[64] a) A. H. Cowley, F. Gabbai, H. S. Isom, C. J. Cerrano, M. R. Bond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1253.

b) M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1068.

c) S. Schulz, E. Pusch, S. Pohl, R. Dielkuis, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3343.

[65] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme Verlag Stuttgart, **1981**.

[66] C. v. Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 68.

[67] E. Leiner, M. Scheer, *Organometallics* **2002**, *21*, 4448.

[68] a) D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Organomet. Chem. Chem.* **1993**, *449*, C1.

b) U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1731.

c) B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5258.

[69] C. v. Hänisch, D. Fenske, M. Kattannek, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2900*; Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2736.

[70] R. L. Wells, A. T. McPhail, J. J. Leonidas, M. F. Self, *J. Organomet. Chem. Chem.* **1995**, *449*, 85.

[71] K. Merzweiler, J. Spohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 318.

V.6. Literatur zu Kapitel II. 5.

[1] Westerhausen, M.; Schwarz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 903.

[2] M. Krofta, M. Westerhausen, unveröffentlichte Ergebnisse.

[3] a.) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 877.

b.) M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.

[4] M. A. Petrie, P. P. Power, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1592.

[5] R. E. Allan, M. A, Beswick, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4153.

[6] R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049-1056.

[7] P. C. Andrews, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. L. Raston, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1960-1962.

[8] D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 131-133.

[9] D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy; C. T. O'Hara, R. E. Mulvey , R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 376-377.

[10] a.) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3180-3183.

b.) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings; C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, 353-354.

[11] T.-Y. Her, Ch.-Ch. Chang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Y. Wang *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 99.

[12] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, T. Seifert, J. Knizek *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 2209.

[13] F. G. N. Clocke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724.

[14] C. Earborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith *Chem. Commun.* **1997**, 1961.

[15] A. D. Frankland, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4151.

[16] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971.

[17] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 354.

[18] P. S. Tanner, R. A. Williams, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2234.

[19] A. J. Arduego, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm *Organometallics* **1998**, *17*, 3375.

[20] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6722.

[21] a.) P. Jutzi, Adv. *Organomet. Chem*. **1986**, *26*, 217.

b.) P. Jutzi, *J. Organomet, Chem.* **1990**, *400*, 1.

c.) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969 und dort zitierte Literatur.

[22] a.) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem*. **1997**, *2*, 89.

b.) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157.

[23] M. Westerhausen, *Habilitationsschrift*, **1994**, Stuttgart.

[24] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 217.

[25] M. Niemeyer, P. P. Power, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5488.

[26] C. Birg, *Dissertation*, **2000**, München.

V.7. Literatur zu Kapitel III

[1] a.) K. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222.
b.) M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 228.

[2] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213.

[3] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.

[4] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber*. **1991**, *124*, 93.

[5] H.-W. Lerner, *Dissertation*, **1994**, München.

[6] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429.

[7] Schenkung von N. Mitzel, Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelmsuniversität.

[8] M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 187.

[9] a.) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.***1997**, *2*, 89.
b.) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157.

[10] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry*, 2nd Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1984.

[11] Definition der *R* indices: $R_1 = (\Sigma \,||F_o| - |F_c||)/\Sigma|F_o|$
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$.
$\sigma = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/(N_o-N_p)\}^{1/2}$.

[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K. [Fax: (internat.) + 44(0)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]) unter den angegeben Hinterlegungsnummern angefordert werden.

[13] $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Sabine Weinrich
Geburtsdatum:	18. Februar 1974
Geburtsort:	Wolfratshausen
Familienstand:	ledig
Nationalität:	deutsch

Ausbildung

Sept. 2000 - Juli 2003	Promotion an der LMU München unter Anleitung von Prof. Dr. Westerhausen mit dem Thema:“ Tri(alkyl)silylsubstituierte Pentelide und Penteldiide der ersten und dritten Hauptgruppe“ Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. P. Power, University of California at Davis auf dem Gebiet der Hauptgruppenmehrfachbindungen
Nov.1993 - Juli 2000	Studium der Chemie (Diplom) an der Ludwig-Maximilians-Universität München • Wahlpflichtfach: Pharmazeutische Biologie und Toxikologie •Diplomarbeit mit dem Thema: „Sterisch überladene Tri(alkyl)silylphosphanide und –phosphandiide von Natrium und Kalium“ •Abschluß: Diplomchemikerin
Sept.1984 - Juli 1993	Gymnasium Penzberg Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Sept. 1980	Einschulung an der Grundschule Penzberg

Qualifikationen und Tätigkeiten

Seit Sept. 2000	Wissenschaftliche Angestellte nach BAT IIA/2am Department Chemie der LMU München
Dez. 1999 - Juli 1999	studentische Hilfskraft an der LMU München, Department Chemie