

# INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung .....	1
1.1 Phosphete - Vier- $\pi$ -Elektronen-Phosphorheterocyclen .....	1
1.2 Das erste gemischtvalente Tetraphosphet.....	4
1.2.1 Synthese .....	4
1.2.2 Kristallstruktur und Quantenchemische Rechnungen .....	7
1.2.3 Reaktionsverhalten .....	9
1.3 Vom Röntgenbeugungsexperiment zur Topologie der Elektronendichte .....	11
1.3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung und das <i>Independent Atom Model</i> .....	11
1.3.2 Das Multipolmodell .....	14
1.3.3 Experimentelle Bedingungen .....	17
1.3.4 Interpretation der Elektronendichte.....	19
2. Problemstellung.....	35
3. Eigene Ergebnisse Teil I: Synthesen .....	37
3.1 <i>N,N'</i> -alkylierte und -arylierte Diazaphosphasiletidine als Vorstufen für die Tetraphosphet-Synthese .....	37
3.1.1 Synthese und Charakterisierung von 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>2</b> ).....	39
3.1.2 Synthese und Charakterisierung von 2-Chlor-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>3</b> ).....	43
3.1.3 Synthese und Charakterisierung von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>4</b> ).....	52
3.1.4 Synthese und Charakterisierung von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>5</b> ).....	55
3.1.5 Synthese und Charakterisierung von 2-Chlor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-3- <i>tert</i> -pentyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>6</b> ).....	58
3.2 Synthese neuartiger gemischtvalenter $\lambda^3, \lambda^5$ -Tetraphosphete .....	63
3.2.1 Synthesekonzept Substituentenvariation an <i>N,N'</i> -alkylierten und -arylierten Diazaphosphasiletidinen .....	63
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetra- <i>tert</i> -pentyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5, 5, 6\lambda^5, 10$ -tetraphospha-2,8-disiladispiro-[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien ( <b>7</b> ) .....	73

3.2.3	Synthese und Charakterisierung von 1,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,9-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>8</b> ).....	83
3.2.4	Synthese und Charakterisierung von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetra-phenyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien ( <b>9</b> ) .....	91
3.2.5	Synthese und Charakterisierung von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-2,2,8,8-tetra-phenyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro-[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>10</b> ) .....	99
4.	Eigene Ergebnisse Teil II: Experimentelle Elektronendichtebestimmung .....	113
4.1	Oxalsäure-Dihydrat als Benchmark .....	113
4.1.1	Details zur Datensammlung und Verfeinerung.....	113
4.1.2	Literaturvergleich .....	119
4.2	Tetraphosphet [Me <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ).....	124
4.2.1	Details zur Datensammlung und sphärischen Verfeinerung .....	124
4.2.2	Multipolverfeinerung .....	136
4.2.3	Differenzdichten - Restelektronendichte und Deformationsdichte .....	144
4.2.4	Topologische Analyse .....	148
4.2.5	Laplacian.....	157
4.2.6	Molekulare Eigenschaften.....	167
5.	Experimenteller Teil .....	169
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	169
5.2	Analyseverfahren.....	170
5.2.1	Elementaranalyse .....	170
5.2.2	NMR-Spektroskopie .....	170
5.2.3	Massenspektrometrie .....	171
5.2.4	Schwingungsspektroskopie .....	171
5.2.5	Kristallstrukturanalysen .....	172
5.2.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	173
5.2.7	Ab initio- und DFT-Rechnungen .....	173
5.3	Verwendete Edukte und Lösemittel.....	174
5.4	Synthesevorschriften Diazaphosphasiletidine .....	176

5.4.1	Synthese von 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>2</b> ).....	176
5.4.2	Synthese von 2-Chlor-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>3</b> ).....	178
5.4.3	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>4</b> ).....	180
5.4.4	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>5</b> ).....	182
5.4.5	Synthese von 2-Chlor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-3- <i>tert</i> -pentyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>6</b> ).....	184
5.5	Synthesevorschriften Tetraphosphete.....	186
5.5.1	Modellversuch zur Synthese neuartiger Tetraphosphete.....	186
5.5.2	Synthese von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetra- <i>tert</i> -pentyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>7</b> ).....	187
5.5.3	Synthese von 1,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,9-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>8</b> ).....	189
5.5.4	Synthese von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetraphenyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>9</b> ).....	192
5.5.5	Synthese von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-2,2,8,8-tetraphenyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>10</b> ).....	194
6.	Zusammenfassung.....	197
7.	Summary.....	199
8.	Literaturverzeichnis.....	201
9.	Abkürzungsverzeichnis.....	215
10.	Abbildungsverzeichnis.....	217
11.	Tabellenverzeichnis.....	223
12.	Anhang.....	227
12.1	Anhang für 2-Chlor-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>3</b> ).....	227
12.2	Anhang für 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>7</b> ).....	230
12.3	Anhang für 1,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,9-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>8</b> ).....	234

12.4	Anhang	für	1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetraphenyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>9</b> ).....	238
12.5	Anhang	für	1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-2,2,8,8-tetraphenyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>10</b> ).....	241
12.6	Anhang für Oxalsäure-Dihydrat ( <b>11</b> ) .....			248
12.7	Anhang	für	1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 $\lambda^5$ ,5,6 $\lambda^5$ ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien ( <b>1</b> ).....	256