

DOI: 10.1002/ange.200502475

Ein Triazadiphosphol**

Sebastian Herler, Peter Mayer,
Jörn Schmedt auf der Günne, Axel Schulz,*
Alexander Villinger und Jan J. Weigand

Im Gedenken an Erhard Kurras

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphor(III)-Atomen sind eine gut untersuchte Substanzklasse.^[1–3] Jedoch sind kovalente Azid-Analoga wie R-PNN oder R-NNP noch unbekannt (R = organische Gruppe). Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese von (TMS)PNN und (TMS)NNP haben wir die Eliminierung von Trimethylsilylchlorid (TMSCl) durch Thermolyse von *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)hydrazino]dichlorphosphan (**1**) eingehend betrachtet.^[4] Diese experimentelle und theoretische Studie offenbarte relativ große Aktivierungsbarrieren (38–45 kcal mol^{−1}) für die sukzessive Abspaltung von TMSCl in **1** und deutete darauf hin, dass Lewis-Säuren verwendet werden sollten, um TMSCl bei Raumtemperatur zu eliminieren. Daher haben wir nun die Reaktion von **1** mit der Lewis-Säure Galliumtrichlorid untersucht.^[5]

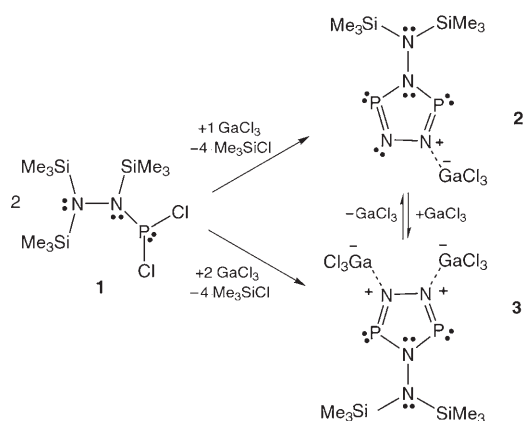
Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass **1** in Dichlormethan-Lösung mehrere Tage stabil ist ($\delta(^{31}\text{P}) = 166.6$ ppm).^[4] Dagegen beobachtet man in den ³¹P-NMR-Spektren einer Mischung von **1** (2 Äquiv.) mit GaCl₃ (1 Äquiv.) in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h die quantitative Bildung einer neuen Phosphorspezies **2** (Schema 1)^[6] mit Signalen im Bereich von zweifach koordinierten Phosphor(III)-Verbindungen (Dubletts bei $\delta(^{31}\text{P}) = 317.2$ (P1) und 292.1 ppm (P2),^[7a] $^2J_{\text{PP}} = 22.1$ Hz; vgl. ein 1,2,3,5-Diazadiphosphol (RN₂P₂C, R = Me):^[8] 265.1 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 22.7$ Hz). Nach Entfernen des Dichlormethans verblieb ein gelbes polykristallines Pulver, das ³¹P-MAS-NMR-Experimenten zufolge aus der zuvor in Lösung ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachteten Substanz bestand. Allerdings findet man im ³¹P-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 1) aufgrund des Vorliegens zweier unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle vier Resonanzen bei $\delta(^{31}\text{P}) = 318/312$ (P1 oder P3) und 296/285 ppm (P2 oder P4, Abbildung 2). Interessan-

[*] S. Herler, Dr. P. Mayer, Dr. J. Schmedt auf der Günne, Dr. A. Schulz, A. Villinger, Dr. J. J. Weigand
Department Chemie und Pharmazie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77492
E-mail: axel.schulz@cup.uni-muenchen.de

[**] A.S. dankt Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) für seine großzügige Unterstützung sowie Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. K. Karaghiosoff und Dr. B. Krumm für deren Interesse, Hilfe und Rat.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Synthese der GaCl₃-Addukte **2** und **3** von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol.

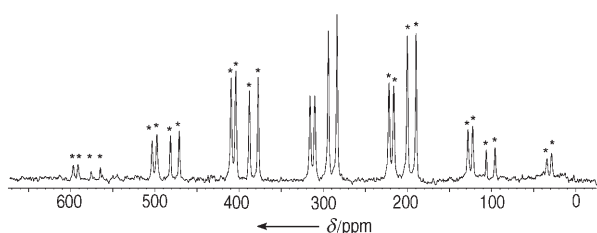


Abbildung 1. ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von **3**. Die vier beobachteten Resonanzen entstehen durch zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle (Rotationsseitenbanden sind durch Sterne gekennzeichnet).

terweise konnten beide Signalgruppen auf der Basis einer sehr guten Übereinstimmung des ³¹P-Verschiebungstensors zwischen Theorie und Experiment zugeordnet werden (δ_{iso} , δ_{anisot} siehe Hintergrundinformation).^[7a–b,9]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** erhielt man aus einer gelben Hexan/CH₂Cl₂-Lösung durch schrittweises Entfernen des Lösungsmittels bei -10°C . Die Strukturanalyse identifizierte **2** als das GaCl₃-Addukt von bis dato unbekanntem 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (Abbildung 2).^[7b]

Die GaCl₃-induzierte Eliminierung von TMSCl aus **1** bei Raumtemperatur führt schnell und in hohen Ausbeuten zu **2** (> 95 %, 2 h Reaktionszeit; Schema 1). ³¹P-NMR-Experimente zeigten, dass eine Lösung von **2** in CH₂Cl₂ mindestens vier Wochen stabil ist. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents an GaCl₃ zu einer solchen Lösung von **2** entsteht sofort eine neue Spezies, das GaCl₃-Diaddukt **3** von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (Schema 1; ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): 304.6 ppm, ³¹P-MAS-NMR: 298 ppm). Die Umsetzung von **1** mit GaCl₃ im Verhältnis 1:1 führt zum gleichen Produkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt wiederum ein gelbes polykristallines Pulver (**3**, Ausbeute > 95 %). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung erhalten (Abbildung 3).^[7b]

Die Verbindungen **2** und **3** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre und in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, CH₂Cl₂ oder Ether

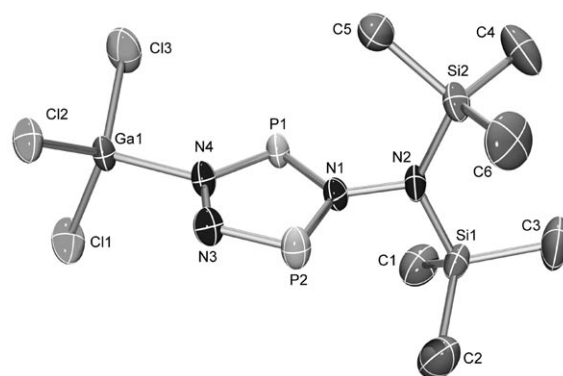


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur eines unabhängigen Moleküls von **2** im Kristall mit Atomnummerierung.^[9] Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 200 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1–N4 1.978(3), P1–N1 1.670(4), P1–N4 1.633(4), P2–N1 1.694(4), P2–N3 1.603(4), N1–N2 1.451(5), N3–N4 1.380(5); N1–P1–N4 93.2(2), N1–P2–N3 96.1(2), P1–N1–P2 116.4(2), P1–N4–N3 119.6(3), P2–N3–N4 114.8(3), P1–N1–N2 120.5(3), P2–N1–N2 122.9(3).^[7b]

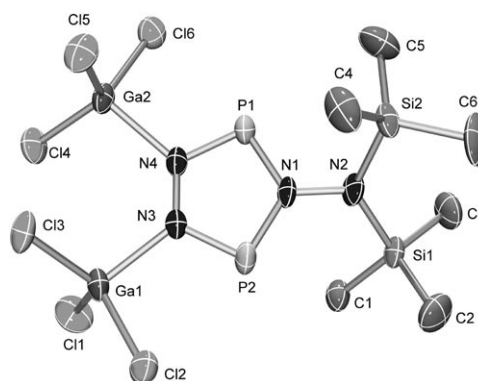


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 200 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1–N3 2.036(4), Ga2–N4 2.035(4), P1–N1 1.682(3), P1–N4 1.630(4), P2–N1 1.675(3), P2–N3 1.637(4), N1–N2 1.414(5), N3–N4 1.379(5); N1–P1–N4 94.4(2), N1–P2–N3 94.4(2), P1–N1–P2 117.1(2), P1–N4–N3 117.1(3), P2–N3–N4 116.9(3), P1–N1–N2 121.5(3), P2–N1–N2 121.4(3).^[7b]

längere Zeit stabil. Die gelbe Farbe der beiden Addukte verschwindet, sobald Spuren von H₂O zugegen sind. **2** und **3** lassen sich leicht in großen Mengen synthetisieren, und in einer abgeschmolzenen Glasampulle sind sie unter Lichtausschluss bei 4°C unbegrenzt lagerfähig.^[7a–d] Zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht dies die beiden Verbindungen zu guten Ausgangssubstanzen für neue Syntheseeziele. **2** ist thermisch stabil bis 130°C , während **3** nur bis 96°C erhitzt werden kann; bei diesen Temperaturen beginnt die Zersetzung unter TMSCl-Eliminierung (MS-Experimente).

2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, was im Einklang mit den ³¹P-MAS-NMR-Daten ist (Abbildung 1).^[7b,9] Übereinstimmend mit unseren DFT-Rechnun-

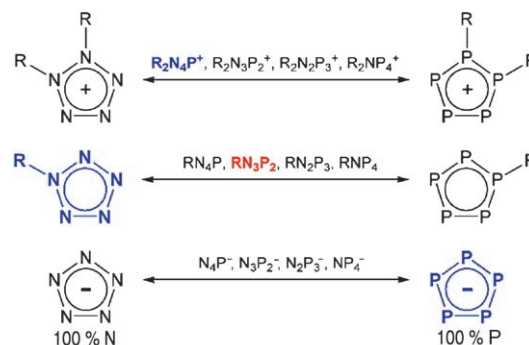
gen liegt **2** in einer gestaffelten Anordnung vor, wobei der planare P_2N_3 -Fünfring nahezu senkrecht zur Si1-N2-Si2-Ebene steht (P1-N1-N2-Si2 92.3(3), P2-N1-N2-Si1 84.7(3)°). Durch die Bildung des $GaCl_3$ -Addukts wird die lokale C_{2v} -Symmetrie des P_2N_3 -Rings, der zwei kleinere (P1-N4 1.633(4), P2-N3 1.603(4) Å) und zwei größere P-N-Abstände (P1-N1 1.670(4), P2-N1 1.694(4) Å) enthält, leicht gestört. Diese P-N-Abstände zwischen 1.63 und 1.70 Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov} : N-P 1.8, N=P 1.6 Å),^[10,11] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hinweist. Eine ähnliche Situation findet man für die N3-N4-Bindung (1.380(5) Å) des P_2N_3 -Rings, die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegt (d_{kov} : N-N 1.4, N=N 1.2 Å); mit 1.451(5) Å ist die N1-N2-Bindung eine typische Einfachbindung. Die Ga1-N4-Bindung (1.978(3) Å) ist etwas kürzer als vergleichbare Bindungen in Addukten wie $Cl_3Ga-NMe_2SiMe_2NMe_2$ (2.003(5) Å)^[12] und $MeCl_2Ga-H_2N-NHtBu$ (2.023(7) Å)^[13] oder dem dimeren Galliumamid $[Me_2Ga-N(Ph)SiMe_3]_2$ (2.071(2) Å).^[14] Die P-N-N-Winkel (114–123°) sind deutlich größer als die N-P-N-Winkel (93–96°), und die Cl-Ga-Cl-Winkel werden bei der Adduktbildung kleiner (110–115°).

Ähnliche Strukturmerkmale werden auch für **3** beobachtet (Abbildung 3).^[7b] Die P-N-, N-N- und Si-N-Bindungslängen und alle Winkel innerhalb des $\{P_2N_3-N(TMS)_2\}$ -Fragments ändern sich nur geringfügig, wenn das zweite $GaCl_3$ -Molekül addiert wird. Jedoch vergrößern sich in **3** die beiden Ga-N-Abstände erwartungsgemäß aufgrund von sterischer Abstoßung und einer schwächeren Donor-Acceptor-Bindung (kleinere Ladungsübertragung, **3**: Ga1-N3 2.036(3) und Ga2-N4 2.034(4) Å; vgl. **2**: Ga1-N4 1.978(3), Ga2-N8 1.968(3) Å).^[7b,9] Interessanterweise findet man sowohl für **2** als auch für **3** $H_{TMS} \cdots Cl_{GaCl_3}$ -Kontakte (**2**: 2.855(1); **3**: 2.840(1) Å) mit kleineren Abständen als die Summe der Van-der-Waals-Radien (d_{vdW} : $H \cdots Cl$ 2.95 Å).^[7b,15] Diese intermolekularen Wechselwirkungen verknüpfen die einzelnen Moleküle im Festkörper zu einer Kettenstruktur.

Addukte wie **2** und **3** sind Charge-Transfer-Komplexe, und die Bindung zwischen dem $GaCl_3$ - und dem $\{RP_2N_3\}$ -Fragment kann als eine typische Donor-Acceptor-Bindung klassifiziert werden.^[16] Die berechnete molare freie Enthalpie^[7c] der Monoadduktbildung $P_2N_3-N(TMS)_2 + GaCl_3 \rightarrow 2$ in der Gasphase ($\Delta G_{298} = -7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist im Einklang mit ^{31}P -NMR-spektroskopischen Experimenten, in denen kein Gleichgewicht zwischen **2** und den dissoziierten Fragmenten beobachtet wurde. Die Bildung des Diaddukts gemäß **2** + $GaCl_3 \rightarrow 3$ stellt dagegen entsprechend der Rechnung auf B3LYP-Niveau^[7c] eine typische Gleichgewichtsreaktion dar ($\Delta G_{298} = 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, Schema 1); ^{31}P -NMR-spektroskopisch konnte dies jedoch nicht verifiziert werden, da ausschließlich **3** detektiert wurde.^[16] Entsprechend der NBO-Analyse^[17] (NBO = natural bond orbital) beträgt die Ladungsübertragung ca. 0.16e in **2** und 0.11e pro $GaCl_3$ -Fragment in **3**.^[7e] Die P-N- σ - und π -Bindungen sind stark polarisiert, während die benachbarten N1-N2- und N3-N4-Bindungen in **2** und **3** nahezu ideal kovalent sind (Abbildungen 2 und 3).^[7e] Die Stickstoffatome N1 und N2 befinden sich in einer fast planaren Umgebung (z. B. **2**: Si2-N2-N1-Si3 174.9, Si1-N1-P1-N2 174.7°; alle N-N-X-Winkel (X = P, Si) liegen

zwischen 113 und 123°). Daher ist das freie Elektronenpaar an diesen beiden Stickstoffatomen in **2** und **3** entsprechend der NBO-Analyse in einem reinen p-Atomorbital (p-AO) lokalisiert. Zudem sind beide freien Elektronenpaare (p-AOs) orthogonal zueinander, was zur Konsequenz hat, dass das p-AO am N2-Atom in der Ringebene liegt und somit nicht zum π -Elektronensystem des P_2N_3 -Rings beitragen kann. Das freie Elektronenpaar im p-AO am N1-Atom ist dagegen Teil des 6π -Elektronensystems des P_2N_3 -Rings, wie die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte zeigte.^[17] Außerdem wurden keine signifikanten intramolekularen Wechselwirkungen zwischen der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe und dem P_2N_3 -Ring festgestellt. Folglich stabilisieren weder das freie Elektronenpaar der Aminogruppe noch die TMS-Gruppen den P_2N_3 -Ring.

In den vergangenen 50 Jahren sind nur sehr wenige Verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert worden, die ausschließlich aus Phosphor in der Oxidationsstufe +III und/oder Stickstoff aufgebaute planare Fünfringe enthalten (Schema 2). Nur drei Verbindungsklassen sind bekannt: die



Schema 2. Binäre fünfgliedrige P-N-Ringe mit Phosphor(III)-Atomen. Blau markierte Spezies sind bekannt und vollständig charakterisiert, das Triazadiphosphol ist rot gekennzeichnet (R = organische oder anorganische Gruppe).

neutralen Pentazole, RN_5 ,^[18] das Pentaphosphacyclopentadienid-Anion, P_5^- ,^[19] und die 1-Alkyl-4-aryltetraazaphospholium-Kationen, $R_2N_4P^+$ (als Tetrachloroaluminate).^[20] Darüber hinaus ist kürzlich das Pentazol-Anion, $cyclo-N_5^-$, detektiert worden.^[21] Diese drei Klassen planarer Ringsysteme, und auch das neue Triazadiphosphol, haben elektronische Strukturen, die formal der Hückel-Regel entsprechen ($(4n + 2)\pi$ -Elektronen), und sind daher mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verwandt.^[22]

Formal kann die Bildung des P_2N_3 -Rings in **2** bzw. **3** als eine [3+2]-Cycloaddition von NNP^- - und $(TMS)_2NNP^+$ -Ionen angesehen werden oder als Dimerisierung eines Azid-Analogons, $(TMS)NNP$, das durch eine Cycloaddition, gefolgt von einer 1,4-Wanderung der TMS-Gruppe, stabilisiert wird. Wir nehmen an, dass im ersten Schritt eine $GaCl_3$ -unterstützte 1,2-Eliminierung von $TMSCl$ aus **1** stattfindet. Insgesamt werden aus **1** aber zwei Moleküle $TMSCl$ eliminiert, und es bedarf noch zweier Kondensationsschritte, gefolgt von einer Adduktbildung, um **2** oder **3** aufzubauen.

Die ausschließliche Bildung von **2** und **3** verdeutlicht, dass der fünfgliedrige Ring gegenüber den sechsgliedrigen Alternativen thermodynamisch bevorzugt ist. Dieses Strukturmotiv findet sich auch in den bekannten fünfgliedrigen PN-Ringkationen sowie in Polyphosphor-Anionen.^[19,20]

Wir haben ein einfaches Syntheseverfahren für das erste Triazadiphosphol vorgestellt, das in Form stabilisierter Mono- oder Diaddukte in hohen Ausbeuten (> 95 %) erhalten wird. Die Produkte wurden erstmals vollständig charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen).^[7a-e] Sowohl **2** als auch **3** stellen seltene Beispiele von strukturell charakterisierten Lewis-Säure-Base-Addukten dar, bei denen ein Atom des PN-Rings involviert ist.^[23] Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **2** und **3** in Lösung und im Festkörper könnten beide Verbindungen ein großes Synthesepotenzial haben, z. B. als Quelle für binäre PN- oder ternäre PNGa-Spezies.

Eingegangen am 15. Juli 2005,

veränderte Fassung am 17. August 2005

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2005

Stichwörter: Bindungstheorie · Lewis-Säure-Base-Addukte · P,N-Heterocyklen · Strukturaufklärung · Triazadiphosphol

- [1] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 586–587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 585–586; b) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 128–129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 134–135; c) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2123–2125; d) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, C3–C6; e) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 899–900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 811–812; f) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 355–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 363–364; g) R. Appel, M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 768; h) E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 758–759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 692–693; i) S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 723–724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 687–688; j) A. Schmidpeter, J. Lubert, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 546–547; k) R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3696–3699; l) N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8829–8830; m) N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylischen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5460–5467; n) A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1999**, 10, 529–537; o) N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, M. Lumsden, U. Werner-Zwanziger, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3921–3927.
- [2] a) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 217–237; b) A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **1986**, 28, 71–89, zit. Lit.
- [3] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, zit. Lit.
- [4] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1740–1751.
- [5] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8245–8251.
- [6] Falls weniger als 1 Äquiv. an GaCl₃ eingesetzt wird, beobachtet man eine unvollständige Reaktion, d. h., neben **2** liegt auch **1** vor.
- [7] Siehe Hintergrundinformationen: a) chemische Verschiebungen (¹H-, ¹³C-, ²⁹Si{¹H}-, ³¹P-, ³¹P-MAS-NMR), Kopplungskonstan-
- ten; die Zuordnung erfolgte aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ($\delta(^{31}\text{P})$); b) Kristalldaten; c) Details zu den Rechnungen, berechnete Struktur- und Schwingungsdaten aller beschriebenen Spezies (B3LYP), Zuordnung und Trends; d) Synthesevorschriften und experimentelle Daten; e) Zusammenfassung der NBO-Analysen für **2** und **3**: 1) Partialladungen, 2) Hybridisierungseffekte, 3) Polarisierung und 4) Wiberg-Bindungsindizes.
- [8] a) A. Schmidpeter, C. Leyh, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 127–128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 124–125; b) J. C. Tebb, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC, Boston, **1991**.
- [9] Die Strukturparameter des zweiten unabhängigen Moleküls sind nahezu identisch mit den Werten des ersten; daher verzichten wir auf eine weitere Diskussion.
- [10] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, Anhang V.
- [11] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 945–946.
- [12] W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfusco, L. A. Silks III, A. R. Garber, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4136–4140.
- [13] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602–612.
- [14] S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 987–990.
- [15] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451; b) siehe Abbildung S1 und S4 in den Hintergrundinformationen.
- [16] Es ist bekannt, dass gerade bei Addukten die Strukturdaten und die Donor-Acceptor-Energien in der Gasphase und im Festkörper große Unterschiede aufweisen können. Leopold et al. haben gezeigt, dass die Donor-Acceptor-Bindung in Addukten aufgrund des erheblichen Dipolmoments im Festkörper deutlich kürzer ist als in der Gasphase. D. L. Fiocco, Y. Mo, S. W. Hunt, M. E. Ott, A. Roberts, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 484–493, zit. Lit.
- [17] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.
- [18] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2914–2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2324–2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 531–537; J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910.
- [19] a) M. Baudler, D. Düster, D. Z. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87–94; b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59; c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, *Naturforsch. B* **1989**, 44, 381–382; d) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419–441.
- [20] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Goenna, W. W. Schöller, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1513–1517.
- [21] a) A. Hahma, E. Holmberg, N. Hore, R. Tryman, S. Wallin, H. Östmark, *33rd International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, **2002**, 62/1; b) A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3177–3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3051–3054; c) H. Östmark, S. Wallin, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claidge, E. Hedlund, L. Yudina, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 539–546; d) C. John, L. A. Burke, *Chem. Commun.* **2003**, 8, 1016–1017; e) L. Belau, Y. Haas, S. Zilberg, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11715–11720; f) P. Carlqvist, H. Östmark, T. Brinck, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3222–3225.
- [22] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 258–286; b) J. D. Woolins, *Non-Metal Rings, Cages, and Clusters*, Wiley, Chichester, **1988**.
- [23] E. Rivard, A. Lough, T. Chivers, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 802–811.