

Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Li/X- Phosphinidenoidkomplexen

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.) der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Aysel Özbolat-Schön
aus
Köln

Bonn, September 2011

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erstgutachter: Prof. Dr. Rainer Streubel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Edgar Niecke

Tag der Promotion: 27.04.2012

Erscheinungsjahr: 2013

„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturvorgängen wie ein Kind vor einer Märchenwelt.“

Marie Curie

Meiner kleinen Tochter Yeliz

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn vorab veröffentlicht:

- 1) A. Özbolat, G. von Frantzius, E. Ionescu, S. Schneider, M. Nieger, P. G. Jones, R. Streubel: „Attempted Synthesis of 1-Aza-3 λ^3 -phospha-1-allenide Complexes: Structure and Reactions of an Unusual Phosphanide Complex“, *Organometallics* **2007**, *26*, 4021-4024.
- 2) A. Özbolat, A. A. Khan, G. von Frantzius, M. Nieger, R. Streubel: „Dehydroiodierung von Iod- und Diiodmethan durch einen transienten Phosphinidenkomplex“, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2150-2154; „Dehydroiodination of Iodo- and Diiodomethane by a Transient Phosphinidene Complex“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2104-2107.
- 3) A. Özbolat, G. von Frantzius, J. Marinas Pérez, M. Nieger, R. Streubel: „Chemischer Nachweis eines transienten Phosphinidenoid- Komplexes“ *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488-9491; „Strong Evidence for a Transient Phosphinidenoid Complex“ *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327-9330.
- 4) A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel: „Isolation of the first Li/halogen phosphinidenoid transition-metal complex“, *Dalton Trans.* **2008**, 2674-2676.
- 5) R. Streubel, A. Özbolat-Schön, M. Bode, J. Daniels, G. Schnakenburg, A. Vaca, A. Pepiol, P. Farras, C. Vinas, F. Teixidor: „Investigations on the Reactivity of Li/Cl Phosphinidenoid Tungsten Complexes toward Various Iodine Compounds“, *Organometallics* **2009**, *28*, 6031-6035.
- 6) A. Özbolat-Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel: „Einblicke in die Chemie kurzlebiger P-Chlorphosphanyl-Komplexe“, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7047-7051; „Insights into the Chemistry of Transient P-Chlorphosphanyl Complexes“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6894-6898.
- 7) V. Nesterov, A. Özbolat-Schön, G. Schnakenburg, L. Shi, A. Cangönül, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel: „An Unusal Case of Facile Non-Degenerate P-C Bond Making and Breaking“, *Chem. Asian. J.* **2012**, *7*, 1708-1712.

Tagungsbeiträge:

- 1) A. Özbolat, S. Schneider, M. Nieger, R. Streubel, GDCh-Jahrestagung 2005, Düsseldorf/Deutschland, September **2005**: „*Synthesis and Reactivity of 1-Aza-3 λ^3 -phospha-1-allenide Complexes*“, (Poster, AC_040).
- 2) A. Özbolat, R. Streubel, 1st Ph.D. Meeting on Main Group Element Chemistry, Graz/Österreich, 18. April **2006**: „*Erzeugung und Reaktionen phosphinidenoider Komplexe*“ (Vortrag).
- 3) A. Özbolat, M. Nieger, R. Streubel, 11th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-11), Oulu/Finland, Juli/August **2006**: „*Synthesis of Three-Membered Phosphorus-Containing Inorganic Rings using Transient Phosphinidenoid Complexes*“ (Poster 111).
- 4) A. Özbolat, E. Ionescu, S. Schneider, G. von Frantzius, M. Nieger, P. G. Jones, R. Streubel, Tokyo Summer School on Frontier Chemistry 2006, Shonan/Japan, August **2006**: „*The quest for monomeric phosphinidenoid complexes*“ (Poster P-17).
- 5) A. Özbolat, E. Ionescu, S. Schneider, G. von Frantzius, M. Nieger, P. G. Jones, R. Streubel, International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, Tokyo/Japan, August **2006**: „*The quest for monomeric phosphinidenoid complexes*“ (Poster P-21).
- 6) A. Özbolat, R. Streubel, 2. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop Hauptgruppenelementchemie, Bad Münster am Stein/Germany, 27. October **2007**: „*NMR characterisation of Li/X phosphinidenoid complexes*“ (Vortrag).
- 7) A. Özbolat-Schön, R. Streubel, 6th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Florence/Italy, 26. März **2009**: „*Phosphinidenoid complexes*“ (Vortrag).
- 8) A. Özbolat-Schön, R. Streubel, 3. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiter-Workshop, Tecklenburg/Germany, 5. April **2009**: „*Phosphinidenoid complexes*“ (Vortrag).
- 9) A. Özbolat-Schön, Bonn PhoSciNet Workshop 2011, Bonn/Germany, 29. August **2011**: „*Li/X phosphinidenoid complex chemistry*“ (Vortrag).

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2004 bis September 2011 im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Streubel am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bonn, den 29.09.2011

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel danke ich für die sehr interessante Themenstellung und die hervorragende Zusammenarbeit während der gesamten Zeit, welche die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglichte. Außerdem danke ich ihm für die vielen Ratschläge, Anregungen und für seine ständige Diskussionsbereitschaft, sowie für das Ermöglichen zweier Auslandsaufenthalte und der aktiven Teilnahme an mehreren Tagungen.

Herrn Prof. Dr. Edgar Niecke danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats, für das Interesse am Thema dieser Arbeit und die anregenden Diskussionen und Anregungen dazu im Rahmen der gemeinsamen Arbeitskreiseminare. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Kai-Thomas Brinkmann und Herrn Prof. Dr. Arne Lützen für die Bereitschaft, Teil meiner Prüfungskommission zu werden.

Herrn Prof. Dr. François Mathey danke ich für die freundliche Aufnahme am Department of Chemistry an der University of California in Riverside (UCR), die interessante Themenstellung für das dortige Projekt und für die hervorragende Betreuung. In diesem Zusammenhang gilt mein besonderer Dank an die Mitarbeiter Frau Dr. Hoa Tran Huy, Herrn Matthew P. Duffy, Frau Aholibama Escobar, und Frau Ana Ciric für die herzliche und freundschaftliche Aufnahme im Arbeitskreis, die wissenschaftliche und organisatorische Unterstützung und für die Aktivitäten auch außerhalb des Labors.

Herrn Prof. Dr. Francesc Teixidor und Frau Dr. Clara Viñas gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe am Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), die ausgezeichnete Betreuung und die unzähligen anregenden Diskussionen. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern, insbesondere bei Frau Ariadna Pepiol, Herrn Alberto Vaca und Herrn Pau Farras, für die herzliche Aufnahme und die hervorragende Kooperation bedanken.

Für die Anfertigung von Einkristallröntgenstrukturanalysen danke ich vielmals den Herren Dr. Gregor Schnakenburg, Dr. Martin Nieger, Dr. Jörg Daniels und Prof. Dr. Peter G. Jones. Bei Dr. Gregor Schnakenburg möchte ich mich für sein besonderes Engagement bei

der Lösung von problematischen Strukturen bedanken, aber auch dafür, dass er mich bei nicht-wissenschaftlichen Problemen freundlich unterstützt hat.

Herrn Dr. Wilfried Hoffbauer danke ich für sein Interesse und die Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen **2**, **4a**, **65a** und **66a**.

Bei Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat bedanke ich mich für die intensive Untersuchung der Li/F-Phosphinidenoidkomplexe mithilfe der DOSY-NMR-Methode und die Bereitstellung von Laborplatz zur Probenvorbereitung. In diesem Zusammenhang danke ich Frau Anke Niethammer für den freundlichen Empfang am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart und die organisatorische Hilfe.

Herrn Dr. Maurice van Gastel danke ich für das rasche Einrichten des EPR-Spektroskopen in Bonn und die EPR-spektroskopischen Untersuchungen sowohl am MPI in Mülheim a. d. Ruhr als auch am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Bonn.

Den Mitarbeitern der Zentralanalytik der Chemischen Institute gilt mein großer Dank. Ich danke Frau Karin Prochnicki, Frau Hannelore Spitz, Herrn Claus Schmidt und Frau Ulrike Weynand für die NMR-Messungen. Insbesondere danke ich Frau Karin Prochnicki für zahlreichen Tieftemperatur-NMR-Messungen. Herrn Claus Schmidt und Frau Ulrike Weynand danke ich, dass sie zusätzliche Zeit zur Durchführung weiterer Tieftemperatur-Sondermessungen organisieren konnten. Beim Herrn Claus Schmidt möchte ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank für die anregenden und hilfreichen Diskussionen aussprechen. Frau Dr. Marianne Engeser und ihren Mitarbeiterinnen Frau Sondag und Frau Peters-Pflaumenbaum danke ich für Aufnahme von MS-Spektren; Frau Anna Martens, Frau Hannelore Spitz und Frau Dr. Sabine Rings für die Durchführung der Elementaranalysen. Außerdem möchte ich mich herzlich bedanken bei unserem Glasbläser Herrn Peter Koll und seinen Mitarbeitern Karl-Heinz Langen und Herrn Tobias Schönberg, bei den Mitarbeitern des Chemikalienlagers, und der Mechanik- und Elektronikwerkstatt, bei unserem Hausmeister Herrn Wolfgang Klein, bei Frau Diwo und Frau Dr. Sabine Rings für die freundliche Unterstützung bei kleinen und größeren Problemen und dringlichen Anliegen.

Meinen besonderen Dank möchte ich aussprechen für die ehemaligen und aktuellen Mitglieder der Arbeitsgruppe Streubel für den offenen Umgang und das gegenseitige Vertrauen. Ich danke Dr. Emanuel Ionescu, Dr. Maren Bode, Dr. Holger Helten, Dr. Ovidiu Feier und Gerd von Frantzius für die äußerst familiäre Aufnahme im Arbeitskreis. Besonders danke ich Dr. Emanuel Ionescu für die tolle Einarbeitung und die ständige Hilfsbereitschaft im Labor 1.002 und im EFP. Bei meinen Laborkolleginnen Frau Dr. Susanne Sauerbrey und Frau Dr. Lili Duan bedanke ich mich für die sehr angenehme Zeit und den offenen Umgang miteinander. Auch danke ich Frau Dr. Jananina Marinas Péres für die Unterstützung bei der Durchführung von IR-Messungen und Frau Dr. Maren Bode für die anfänglichen NMR-Späteingaben und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Herrn Dr. Holger Helten danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme von UV/Vis-Spektren und Herrn Gerd von Frantzius für die theoretischen Ergänzungen dieses Themas. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Stefan Fankel, Herrn Dr. Vitaly Nesterov, Herrn Dr. Christian Schulten, Frau Carolin Albrecht, Frau Cristina Murcia, Herrn Paresh Kumar Majhi, Herrn José Manuel Villalba Franco und Frau Melina Klein für jede Form von Unterstützung.

Bei allen ACF- und Forschungspraktikant(inn)en und bei allen Gästen, insbesondere bei Holly Lee aus Toronto, bedanke ich mich für die wertvolle Unterstützung und die in wissenschaftlicher, sprachlicher und freundschaftlicher Hinsicht bereichernde gemeinsame Zeit.

Der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), der Gesellschaft deutscher Chemiker (GdCh), der Maria-von-Linden-Stiftung sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie bedingungslos an meiner Seite standen und jederzeit bereit waren, die Betreuung meiner Tochter Yeliz zu übernehmen. Meinen Brüdern und deren Familien danke ich für das entgegengebrachte Verständnis und die Bereitschaft, mich in jeder Hinsicht zu unterstützen. Meinem Ehemann Andree danke ich, dass er immer für mich da war und ist.

INHALTSVERZEICHNIS

I	Einleitung	5
I.1	<i>Phosphinidene und Phosphinidenkomplexe</i>	6
I.2	<i>Phosphanide und Phosphanidkomplexe</i>	16
I.3	<i>1,1-Bifunktionelle Alkaliphosphanide (Phosphinidenoide) und ihre Komplexe</i>	20
I.4	<i>Aufgabenstellung</i>	24
II	Erste Versuche zur Herstellung eines Li/CN-Phosphinidenoidwolframkomplexes	25
II.1	<i>Einführung</i>	25
II.2	<i>Synthese und Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl-cyanophosphanidkomplexen 4a-c</i>	26
III	Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe: Generierung und gezielte Umsetzung	39
III.1	<i>Einleitung: Organochlorophosphanpentacarbonylmetallkomplexe</i>	39
III.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Organochlorophosphankomplexe 16a-c</i>	40
III.3	<i>Lithierungsversuche der Organochlorophosphankomplexe 16a-c</i>	45
III.4	<i>Reaktivitäten der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe 22a,c in Abwesenheit von Abfangreagenzien</i>	49
III.4.1	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes 22a	49
III.4.2	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidchromkomplexes 22c	54
III.5	<i>Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Nitrilen</i>	55
III.5.1	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Dimethylcyanamid	56
III.5.2	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Benzonitril	60
III.6	<i>Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Benzaldehyd</i>	62
III.7	<i>Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber cis-Stilben und Phenylacetylen</i>	63
III.8	<i>Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Iodverbindungen</i>	64
III.8.1	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber elementarem Iod	64
III.8.2	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Iodmethan	67
III.8.3	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Iodphenylacetylen	68
III.8.4	Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Carbaboranen	73
IV	Li/Br- und Li/I-Phosphinidenoidkomplexe	75
IV.1.1	Darstellung von [Bis(trimethylsilyl)methyl-bromo- und iodophosphan-κP]pentacarbonylmetall(0)-	

	komplexen 57 und 58	75
IV.1.2	Darstellung und Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten der Li/Br- und Li/I-Phosphinidenoidwolframkomplexe 61 und 62	78
V	Li/F-Phosphinidenoidkomplexe	81
V.1	<i>Einleitung: Organofluorophosphane und ihre Pentacarbonylmetallkomplexe</i>	81
V.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Organofluorophosphankomplexe 65a-c</i>	83
V.3	<i>Studien zur Lithiierung der Organofluorophosphankomplexe 65a-c</i>	87
VI	Erste Studien zur Reaktivität von 22a und 66a gegenüber SET-Oxidationsmitteln	100
VI.1	<i>Einführung</i>	100
VI.2	<i>Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes 22a gegenüber Trityliumtetrafluoroborat</i>	101
VI.3	<i>Reaktivität des Li/F-Phosphinidenoidkomplexes 66a gegenüber Trityliumtetrafluoroborat</i>	106
VI.4	<i>ESR-Spektroskopie</i>	110
VI.4.1	Kurze Einleitung: Theoretischer Hintergrund	110
VI.4.2	Diskussion der Ergebnisse	111
VII	Zusammenfassung	115
VIII	Experimenteller Teil	125
VIII.1	<i>Allgemeine Arbeitstechniken</i>	125
VIII.2	<i>Messmethoden und Geräte</i>	125
VIII.2.1	Schmelzpunktbestimmung	125
VIII.2.2	Elementaranalyse	126
VIII.2.3	Massenspektrometrie	126
VIII.2.4	IR-Spektroskopie	126
VIII.2.5	Röntgenstrukturanalyse	126
VIII.2.6	Festkörper-NMR-Spektroskopie	126
VIII.2.7	UV/Vis-Spektroskopie	127
VIII.2.8	NMR-Spektroskopie	127
VIII.2.9	ESR-Spektroskopie	127
VIII.3	<i>Chemikalien</i>	127
VIII.4	<i>Entsorgung</i>	129
VIII.5	<i>Beschreibung der Experimente und Analyse der Produkte</i>	130
VIII.5.1	Synthese von <i>N</i> -Alkalimetall-Kronenetherkomplexen von	

[Bis(trimethylsilyl)methyl]cyanophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (4a-c)	130
VIII.5.2 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-cyano-methylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (12)	133
VIII.5.3 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylmetall(0) (16a-c)	134
VIII.5.4 Allgemeine Synthesevorschrift für die Li/X-Phosphinidenoidkomplexe 22a-c , 61 , 62 , 66a-c	138
VIII.5.5 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram (0) (22a)	139
VIII.5.6 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphanid- κP]pentacarbonylmolybdän (0) (22b)	139
VIII.5.7 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphanid- κP]pentacarbonylchrom (0) (22c)	140
VIII.5.8 Synthese von [(Z)-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]diphosphen- κP] pentacarbonylwolfram(0) (23a)	141
VIII.5.9 Gemeinsame Synthese für [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-2 <i>H</i> -azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0) (31) und [[C(Z)]-N'-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino- κP]-N,N-dimethyl-N',N'-bis(1-methylethyl)guanidiny]pentacarbonylwolfram(0) (32)	142
VIII.5.10 Synthese von [N'-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino- κP]-N,N-bis(1-methylethyl)benzencarboximidamid]pentacarbonylwolfram(0) (36)	145
VIII.5.11 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (42)	146
VIII.5.12 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-methylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (44)	148
VIII.5.13 Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes 22a mit Iodophenylacetylen. Darstellung von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro(2-iodo-2-phenyl)vinylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (49) und [Bis(phenylacetyleno)-bis(trimethylsilyl)(iodo)methylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (50)	149
VIII.5.14 Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes 22a mit Carboranen	154
VIII.5.15 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-bromophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (57)	154
VIII.5.16 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (58)	156
VIII.5.17 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl(trimethyl)phosphonium][tetracarbonyl(triiodo)wolfram(IV)] 60	157
VIII.5.18 [Li(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-bromophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (61)	159
VIII.5.19 [Li(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-iodophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (62)	159
VIII.5.20 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphan- κP]pentacarbonylmetall(0) (65a-c)	160
VIII.5.21 [Li(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (66a)	164
VIII.5.22 [Li(12-Krone-4)] [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid- κP]pentacarbonylmolybdän(0) (66b)	164
VIII.5.23 [Li(12-Krone-4)] [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid- κP]pentacarbonylchrom(0) (66c)	165
VIII.5.24 Isolierung des [Li(12-Krone-4)(Et ₂ O)][Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (66a)	166
VIII.5.25 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl(4-(diphenylmethylen)-2,5-cyclohexa-2,5-dien-1-	

	yliden)phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) 67	168
VIII.5.26	Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-4-(diphenylmethylen)-cyclohexa-2,5-dienyl]phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (73) und [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-fluorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (75)	170
VIII.5.27	Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluoro-(para-diphenylmethyl)phenylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (76)	173
IX	Literaturverzeichnis	175
X	Anhang	182
X.1	Abkürzungsverzeichnis	182
X.2	Daten der Röntgenstrukturanalyse	184
X.2.1	[Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-cyanophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (4a)	184
X.2.2	[Bis(trimethylsilyl)methyl-methyl-cyanophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (12)	190
X.2.3	[Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (16a)	193
X.2.4	[Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylchrom(0) (16c)	198
X.2.5	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-2 <i>H</i> -azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0) (31)	204
X.2.6	[[C(Z)]-N'-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino- κP]- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N',N'</i> -bis(1-methylethyl)guanidinyll]pentacarbonylwolfram(0) (32)	208
X.2.7	[Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (42)	213
X.2.8	[Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-(2-iodo-2-phenyl)vinylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (49)	218
X.2.9	[Bis(phenylacetyleno)(bis(trimethylsilyl)iodomethyl)phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (50)	225
X.2.10	[Bis(trimethylsilyl)methyl)iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (58)	232
X.2.11	[Bis(trimethylsilyl)methyl)iodo(methyl)phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (59)	237
X.2.12	[Bis(trimethylsilyl)methyl(trimethyl)phosphonium][tetracarbonyl(triiodo)wolfram(IV)] (60)	243
X.2.13	[Bis(trimethylsilyl)methyl)fluorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (65a)	248
X.2.14	[Bis(trimethylsilyl)methyl)fluorophosphan- κP]pentacarbonylchrom(0) (65c)	254
X.2.15	[Lithium(12-Krone-4)(Et ₂ O)][Bis(trimethylsilyl)methyl)fluorophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (66a)	260
X.2.16	[Bis(trimethylsilyl)methyl(4-(diphenylmethylen)-2,5-cyclohexadien-1-yliden)phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (67)	270
X.2.17	[Bis(trimethylsilyl)methyl-fluoro-(para-diphenylmethyl)phenylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (76)	278

I Einleitung

Phosphor spielt als Bestandteil von Nährstoffen für Pflanzen, Menschen und Tiere eine wichtige Rolle und ist in Form von Verbindungen eines der meist verbreiteten Elemente. Es kommt z. B. als $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ im Urin, als Kalziumphosphat in Knochen und Zähnen von Menschen und Tieren vor. Weiterhin finden Phosphorverbindungen Anwendung als Düngemittel, Insektizide und als Bestandteile von Nahrungsmitteln, Wasch- und Reinigungsmitteln. Negative Auswirkungen der starken Nutzung dieses Elements und seiner Verbindungen zeigen sich z. B. in der umweltbelastenden Überdüngung von Oberflächenwasser sowie in militärischen Anwendung wie z. B. als Füllmaterial für Brandbomben.^[1, 2]

Das Interesse der Chemiker richtete sich zunächst auf die Synthese und Eigenschaften von drei-, vier- und fünffach-koordinierten Verbindungen der drei-, vier-, oder fünfwertigen Phosphors der Strukturtypen **I-IV** (siehe Abbildung 1). Zur genaueren Beschreibung der Koordination und der Wertigkeit wurde hierzu ein Präfixsystem eingeführt. Dabei gibt σ^x die Koordinationszahl bzw. die Anzahl der von Phosphor ausgehenden σ -Bindungen an, während sich λ^x auf die Wertigkeit bzw. die Gesamtzahl der von Phosphor ausgehenden Bindungen (incl. π -Bindungen) bezieht.^[1]

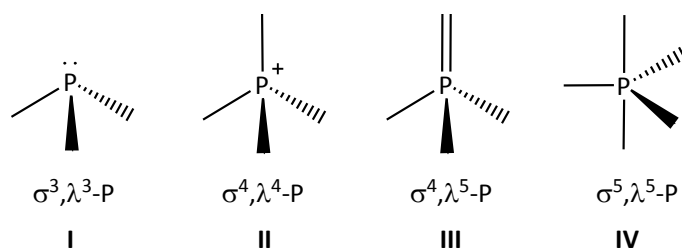


Abbildung 1: Drei- (**I**), vier- (**II**, **III**) und fünffach (**IV**)-koordinierten Verbindungen der drei- (**I**), vier- (**II**), oder fünfwertigen (**III**, **IV**) Phosphors.^[2]

Zu den Highlights der Phosphorsynthesechemie zählt die Entdeckung der Wittig-Reaktion 1953^[3]. Wittig wurde aufgrund der Originalität der Reaktion und des weiten Anwendungsbereiches in der organischen Synthese 1979 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Erst mit der Entdeckung der bei Raumtemperatur instabilen Moleküle **V** (Phosphaacetylen) von Gier^[4] 1961 und **VI** (einem formalen Addukt von CF₃ an Me₃P) von Burg und Mahler^[5] im selben Jahr wurde das Interesse der Chemiker für den Bereich der Verbindungen mit einem niederkoordinierten Phosphorzentrum geweckt.



Abbildung 2: Moleküle **V**^[4] und **VI**^[5].

Einfachkoordinierte monovalente Phosphorverbindungen ($\sigma^1, \lambda^1\text{-P}$) – sogenannte Phosphinidene^[6] (R-P) – sind als wichtige transiente Spezies bekannt und sind im Gegensatz zu den bekannten Elektronenmangelverbindungen wie den Carbenen (R₂C),^[7, 8] den Silylenen (R₂Si)^[8, 9] und den Nitrenen (R-N)^[10] sehr wenig erforscht.

I.1 Phosphinidene und Phosphinidenkomplexe

Phosphinidene^[11-13] sind neutrale Sechs-Elektronen-Spezies und können sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand existieren. Während der Singulett-Zustand zwei (Valenz-)Elektronenpaare und ein leeres p-Orbital aufweist, gibt es bei dem Triplett-Zustand ein Elektronenpaar und zwei einfach besetzte p-Orbitale am Phosphor (gängiges MO-Bindungsmodell) (Abbildung 3). Die Singulett-Triplett-Energiedifferenz (ΔE_{ST}), d.h. die energetische Differenz dieser elektronischen Zustände, und damit Stabilität und auch Reaktivität eines Phosphinidens wird durch den Substituenten bestimmt. Das Phosphiniden P-H liegt im Triplett-Grundzustand vor und mit Hilfe von Laser-Photoelektronenspektroskopie wurde eine Singulett-Triplett-Aufspaltung von 21.9 kcal/mol bestimmt.^[14] Bekannt sind Addukte von *N*-heterocyclischen Carbenen an Phosphiniden^[15] und Phenylphosphiniden^[16] sowie Addukte von Aminosubstituierten Carbenen am freien Phosphiniden HP, die in beiden Fällen eher den Phosphaalkenen (Alkylidenphosphane) zuzurechnen sind.^[17] Theoretische Studien zeigten, dass PH₂- oder NH₂-Substituenten zu einer tendenziellen Stabilisierung des Singulett-Zustandes führen, d.h. weiterer Ersatz der H-Atome durch Alkylgruppen bewirken eine weitere energetische Absenkung des Singulett-Zustandes.^[13, 18]

Effektivere Absenkung versprechen jedoch bessere π -Donoren, wie z.B. Iminoylphosphorane,^[19] oder die Ausbildung zwitterionischer Strukturen mit P-N-Mehrfachbindungsanteilen.^[20]

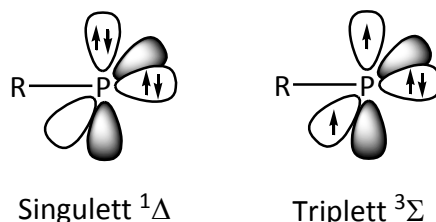
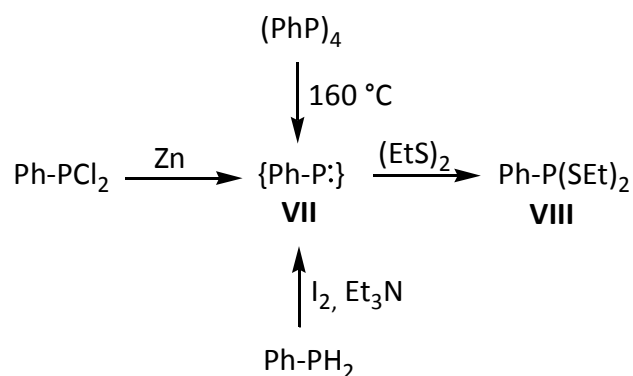


Abbildung 3: Einfache MO-Modelldarstellung von Singulett- und Triplet-Zuständen von Phosphinidenen.^[13]

1965 wurde erstmalig von Schmidt und Mitarbeitern^[21] die Bildung des Phenylphosphinidens **VII** (Ph-P) durch die Thermolyse von Tetraphenyltetracyclophosphan und aus der Reaktion von Dichlorphosphan mit Zink sowie aus der Reaktion von Phenylphosphan mit Iod postuliert. Der Vorschlag für eine intermediäre Bildung des Phenylphosphinidens beruhte auf der Abfangreaktion mit Diethyldisulfan und des daraus gebildeten Insertionsproduktes Dithioester **VIII** (Schema 1). Weitere Versuche zur Phosphiniden-Erzeugung folgten, darunter die thermische Abbaureaktion von Cyclopolyphosphanen oder die Reduktion von Dihalophosphanen mit verschiedenen Metallen.^[11] Später wurde über die Photolyse eines Diphosphens berichtet, welche durch eine intramolekulare C-H-Insertion des intermediär gebildeten Phosphinidens zu einem Phosphaindan-Derivat führte.^[22] Auch die Verbindungsklasse Phosphanyliden- σ^4 -Phosphoran (Phospha-Wittig-Reagenz) zeigte ihre Eignung zur Erzeugung von Phosphinidenen bei Raumtemperatur^[23] und unter photolytischen Bedingungen.^[24] Weitere Phosphiniden-Transferreaktionen wurden z.B. durch Eliminierung von thermodynamisch stabilen Molekülen wie Olefinen^[25], Stickstoff^[26], Kohlenmonoxid^[26] oder Trimethylsilylchlorid^[27] erreicht.



Schema 1: Vorgeschlagnene Bildung und Reaktion des Phenylphosphinidens **VII**.^[21]

Diese und andere spätere Vorschläge, dass in diesen (und anderen) Reaktionen freie Phosphinidene als Intermediate vorkommen, sollten jedoch mit Vorsicht genossen werden, da die Produktbildungen auch über alternative Mechanismen, d.h. ohne Beteiligung eines Phosphinidens, erklärbar sind. Um die Existenz bzw. intermediäre Bildung von Phosphinidenen zu belegen, sind direkte Nachweise durch sorgfältige physikalische Untersuchungen unerlässlich,^[28] wie z.B. im Falle des massenspektrometrischen Nachweises von PhP durch H.-F. Grützmaier in 1969.^[29] Der direkte Nachweis des Mesitylphosphinidens (Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl) gelang schließlich Gaspar und Mitarbeitern 1994 durch EPR-Messungen bei 4 K.^[30] Einige Jahre später zeigten Lammertsma und Sander, dass in diesem Fall der, auch theoretisch vorhergesagte, Triplett-Grundzustand vorliegt.^[31]

Aufgrund der Schrägbeziehung der Elemente und insofern der Ähnlichkeit zu Kohlenstoff wurde Phosphor auch als „The Carbon Copy“ bezeichnet.^[32] Im Unterschied zu Carbenen^[33] jedoch weisen Singulett-Phosphinidene ein zusätzliches Elektronenpaar auf, welches eine weitere Wechselwirkung z. B. mit Übergangsmetallen und damit eine erhöhte Stabilisierung der Phosphinidene ermöglicht, ohne dabei das carbenähnliche Verhalten zu verlieren. Phosphinidene können in verschiedenen Koordinationsarten an Übergangsmetalle gebunden sein (Abbildung 4).^[34] Terminale, d.h. η^1 -komplexierte Phosphinidene, sind für synthetische Zwecke besonders interessant, da die niedrige Koordination eine hohe Reaktivität erlaubt. Daher werden im Folgenden hauptsächlich die terminalen η^1 -komplexierten Phosphinidene behandelt.

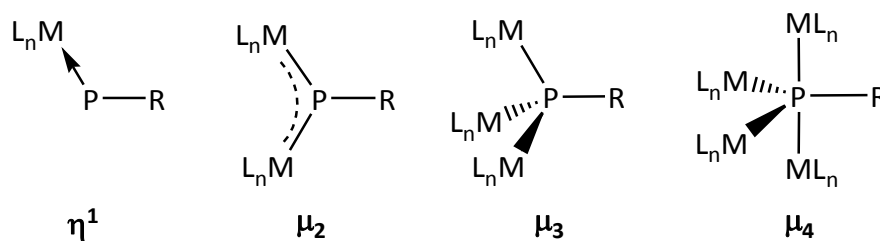


Abbildung 4: Koordinationsmöglichkeiten von Phosphinidenen an Übergangsmetalle.

Nach einem MO-Bindungsmodell von Mathey können terminale Phosphinidenkomplexe analog zu Carbenmetallkomplexen hinsichtlich ihrer Bindungssituation in zwei Typen unterschieden werden: Die nukleophilen Phosphinidenkomplexe („Schrock-Typ“), die einen Phosphinidenbaustein im Triplett-Grundzustand aufweisen, und die elektrophilen Phosphinidenkomplexe („Fischer-Typ“) mit einem Phosphinidenbaustein im Singulett-Grundzustand (Abbildung 5).^[35]

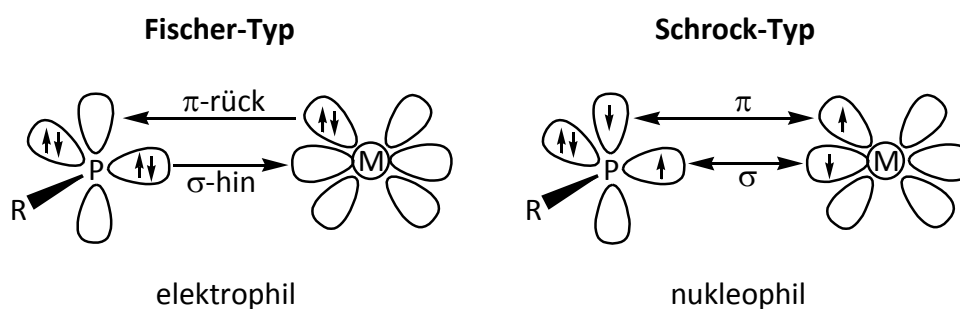
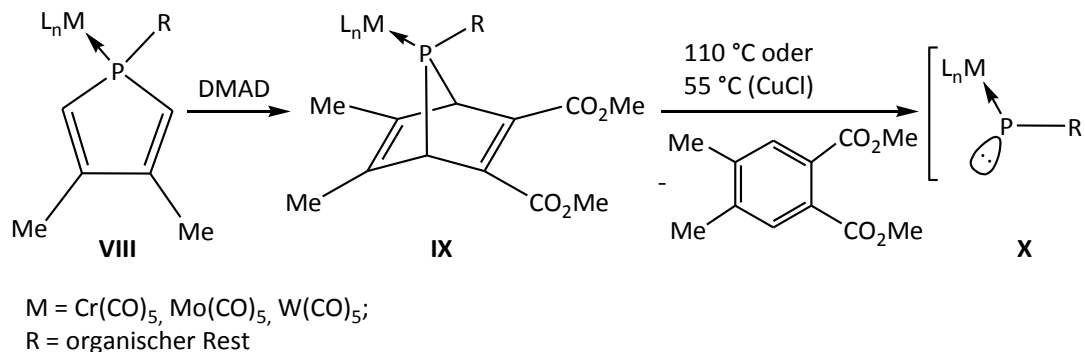


Abbildung 5: MO-Bindungsmodell terminaler Phosphinidenkomplexe nach Mathey et al.^[35]

Die Komplexbildung eines Phosphinids an ein Übergangsmetall bewirkt eine Begünstigung des Singulett-Zustandes aufgrund der π -Rückbindung vom Metall zum Liganden, die zu einer partiellen Besetzung des leeren p_{π^*} -Akzeptororbitals des Liganden (Phosphiniden) führt.^[36] Der Singulett-Zustand des an $W(CO)_5$ koordinierten Phosphinids P-H ist nach Rechnungen um 9.3 kcal/mol stabiler^[34] als der Triplett-Zustand. Die Übergangsmetallkomplexbildung eines Phosphinids bietet auch die Möglichkeit, dass durch Wahl der Liganden am Metall die Eigenschaft des Phosphinids zwischen elektrophil und nukleophil eingestellt werden kann. Elektronenziehende Liganden mit π -Akzeptorfähigkeiten reduzieren die Elektronendichte am Phosphor und erhöhen somit die Elektrophilie des Phosphinidenkomplexes. Liganden mit σ -Donoreigenschaften hingegen bewirken eine Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor und damit der Nukleophilie.^[37]

Die Forschung über die Generierung und Reaktionen terminaler Phosphinidenkomplexe entwickelte sich rasant, nachdem eine gezielte thermische Erzeugung terminaler Phosphinidenkomplexe **X** von Marinetti und Mathey 1982 entdeckt wurde, und der Nachweis einer Singulett-Carben-artigen Reaktivität gelang.^[38, 39] Im Folgenden werden die verschiedenen Methoden zur Erzeugung terminaler Phosphinidenkomplexe mit Metallen in der formalen Oxidationsstufe Null und CO-Liganden vorgestellt. Weiterhin werden jeweils die Vor- und Nachteile der dazu verwendeten Precursoren diskutiert. Es werden zunächst die Methoden der Generierung bei höheren Temperaturen und anschließend die unter milden Bedingungen vorgestellt.

Bei der von Mathey vorgestellten Methode handelte es sich um die thermische Zersetzung von 7-Phosphabicyclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dienkomplexen (7-Phosphanorborna-dienkomplexe) **IX**, die in guten Ausbeuten aus 1*H*-Phospholkomplexen **VIII** und Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) synthetisiert werden konnten (Schema 2). Es konnte gezeigt werden, dass die Zersetzungstemperatur von 110 °C durch Zugabe von Kupfer(I)chlorid auf 55 °C herabgesetzt wird.^[38, 39]



Schema 2: Synthese von 7-Phosphanorborna-dienkomplexen **IX** und deren thermische Zersetzung zu transienten Phosphinidenkomplexen **X**.^[38, 39]

Weitere theoretische Untersuchungen führten zu der Annahme, dass es sich bei dem reaktiven Intermediat um ein Kupferchlorid-Phosphinidenkomplex-Addukt handelt analog zu dem gerechneten Addukt **XI**.^[40]

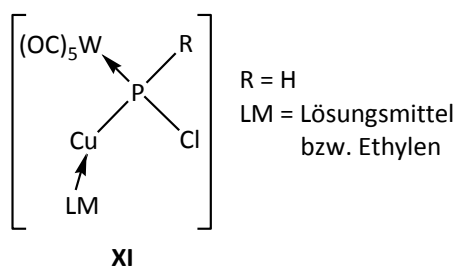
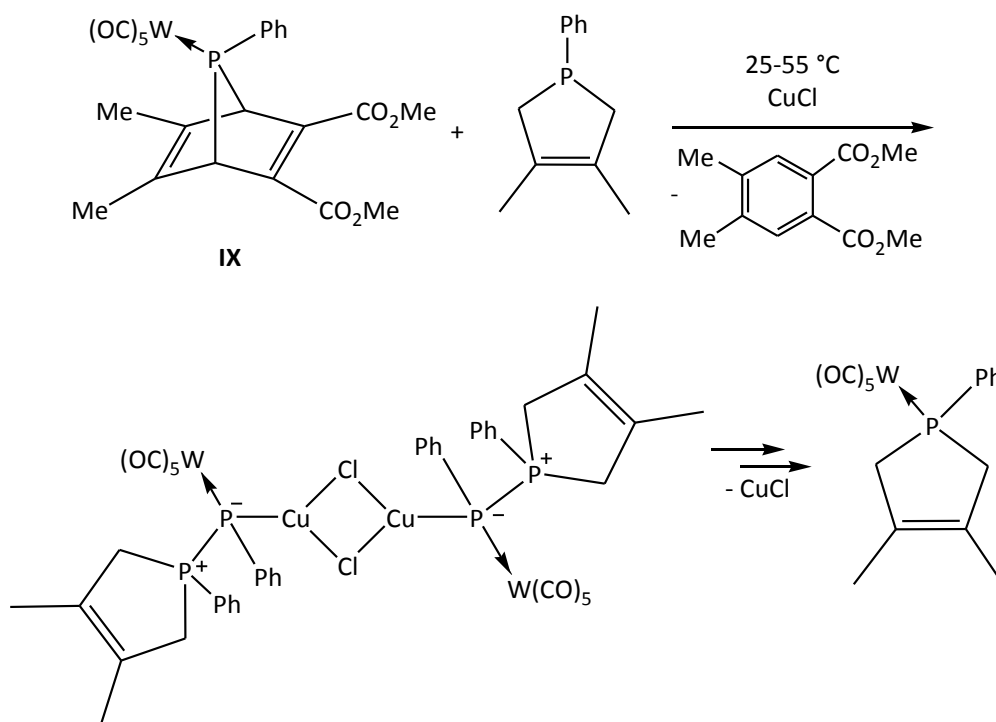


Abbildung 6: gerechnete Struktur des Intermediats **XI**.^[40]

Die Bildung eines intermediären Kupferchlorid-Addukts konnte durch das Ergebnis der experimentell durchgeführten Reaktion von 7-Phosphanornbadienkomplex **IX** mit einem Phospholen in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid gestützt werden.^[41] Dabei wurde nämlich eine Dimerform des Kupfer-Phosphinidenkomplex-Addukts isoliert, und diese röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Schema 3).

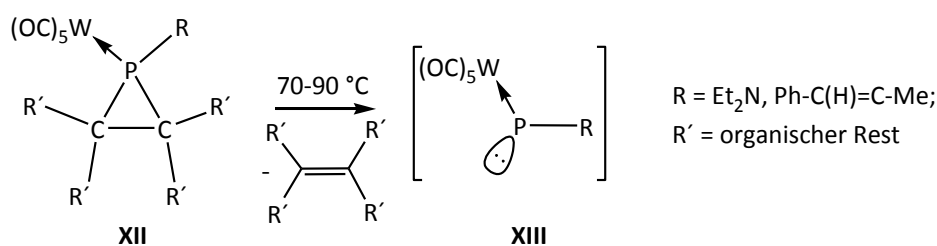


Schema 3: Reaktion des Phosphanornbadienkomplexes **IX** mit einem Phospholen.^[41]

Obwohl zahlreiche Aryl-, Alkyl- und andere funktionelle Substituenten erfolgreich eingesetzt werden konnten, und kürzlich sogar P-Halogenderivate zugänglich wurden,^[42] funktionierte diese Methode nicht für Amino-substituierte Phosphinidenkomplexe. Sterisch

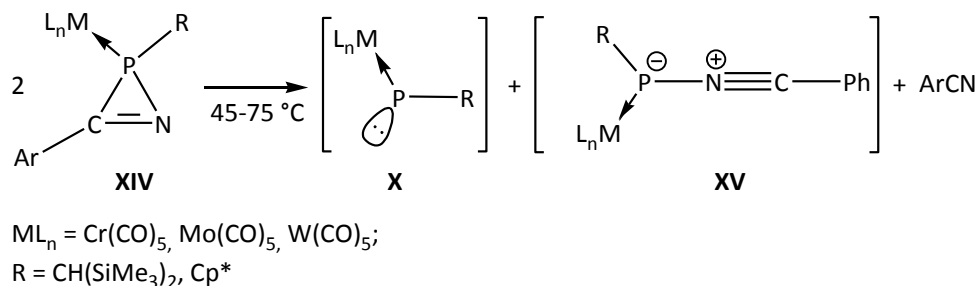
anspruchsvolle Gruppen am Phosphor verhinderten ebenfalls die Synthese des Phosphanorbornadienkomplexes **IX** und bei der Anwendung auf andere Metalle als die der 6. Nebengruppe (Cr, Mo, W) wurde lediglich für Eisen eine Eintopfreaktion mit Diphenylacetylen vorgestellt, bei der die Ausbeute des gebildeten Produktes jedoch nur 9 % betrug.^[43]

Die Bildung von Amino- bzw. Allyl-substituierten transienten elektrophilen Phosphinidenkomplexen gelang ebenfalls der Forschungsgruppe von Mathey Ende der achtziger Jahre durch die thermische Zersetzung von Phosphirankomplexen **XII** (Schema 4).^[44]



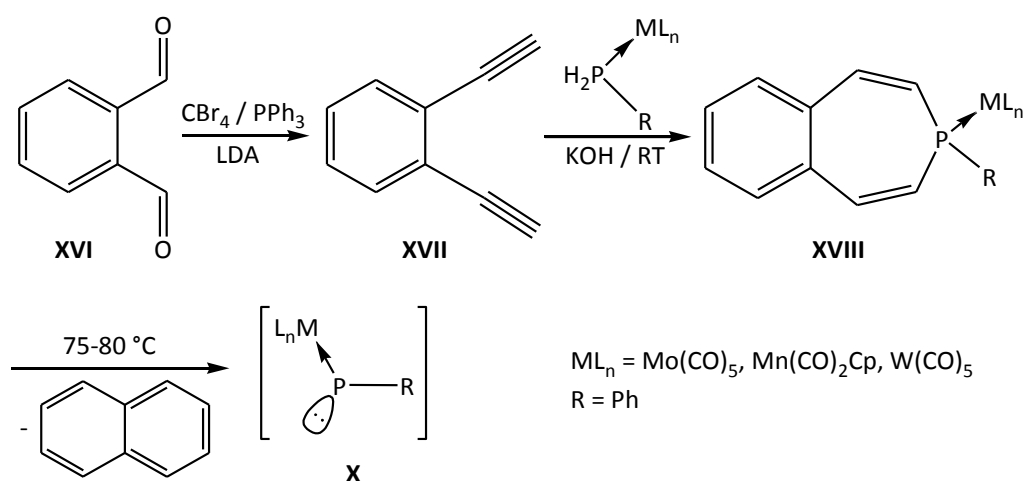
Schema 4: Generierung von transienten Phosphinidenkomplexen **XIII** aus Phosphirankomplexen.^[44]

In 1994 stellten Streubel und Mitarbeiter eine dritte Möglichkeit zur Erzeugung elektrophiler Phosphinidenkomplexe, die auf der Thermolyse von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **XIV** unter Eliminierung von Arylnitrilen beruhte und nur relativ niedrige Temperaturen erforderte (Schema 5).^[45] Diese Methode erlaubt den Zugang zu Derivaten mit sperrigen Substituenten, ist jedoch im Wesentlichen auf zwei P-Derivate beschränkt, d.h. der *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl- und *P*-Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp*-) Gruppe. Ein Nachteil stellt die gleichzeitige Bildung des Nitriliumphosphanylidkomplexes **XV** dar, was in manchen Fällen zu Nebenreaktionen führt, jedoch häufig durch geschickte Reaktionsführung vermieden werden kann.^[46]



Schema 5: Thermische Zersetzung von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **XIV** zu Phosphinidenkomplexen **X** und Nitriliumphosphanylidkomplexen **XV**.^[45, 46]

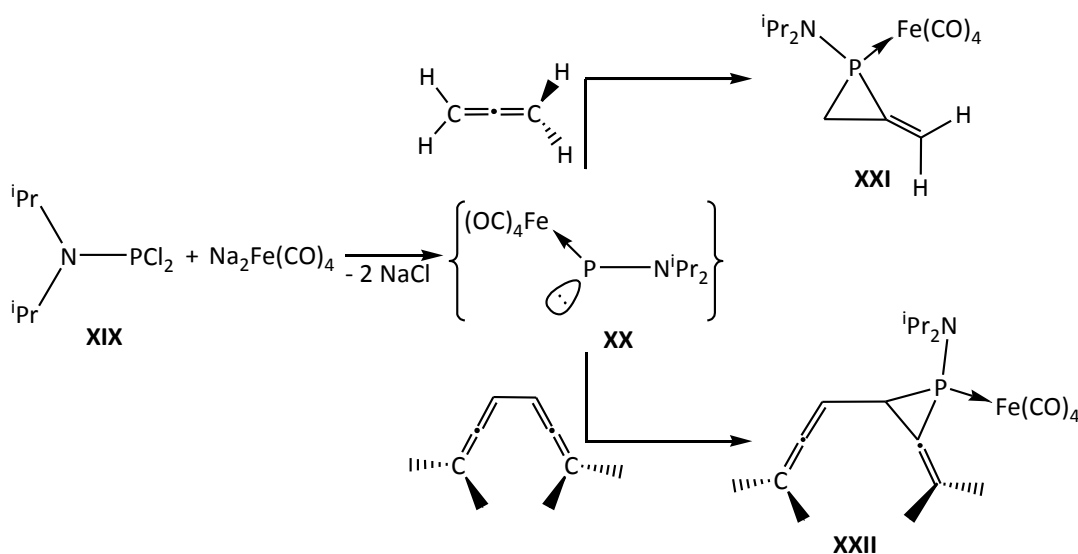
Im Jahre 2005 wurde von Lammertsma und Mitarbeitern ein neuartiger Phosphinidenkomplex-Precursor vorgestellt: 3*H*-3-Benzophosphepinkomplexe **XVIII** reagieren unter Abspaltung von Naphtalen zu terminalen Phosphinidenkomplexen **X** (Schema 6).^[47] Der Vorteil dieser Methode zeigt sich in der einfachen Aufarbeitung, welche nur die Entfernung des Lösungsmittels und die des Naphtalens durch Sublimation erfordert. Weiterhin bietet die Methode mehr Flexibilität bei der Wahl des Übergangsmetalls – hiermit wurde erstmals der Zugang zu einem terminalen Phosphinidenmangankomplex möglich.



Schema 6: Synthese von Benzophosphepinkomplexen **XVIII** und deren thermische Zersetzung zu transienten Phosphinidenkomplexen **X**.^[47]

Eine 1987 von King et al. vorgeschlagene Methode, Phosphinidenkomplexe bei tiefen Temperaturen zu generieren, ist die Reaktion von Diisopropylaminodichlorphosphan **XIX** mit dem Collman's Reagenz $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, die zur Bildung von Phosphor-Eisen-Clustern führte. Als Erklärung für das Entstehen der Cluster wurde die Dimerisierung des hypothetischen Amino-

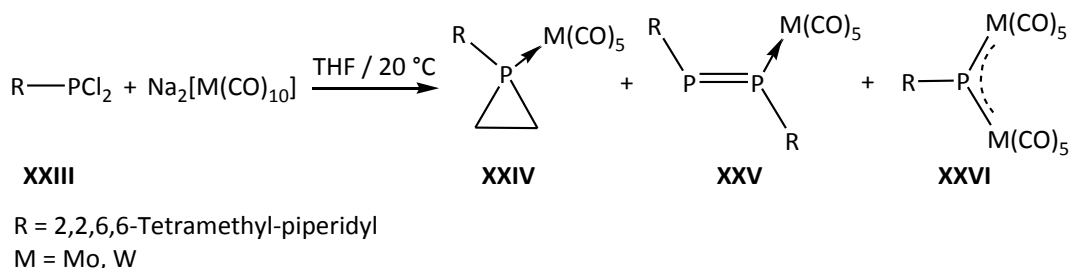
substituierten Phosphiniden-Eisenkomplexes **XX** vorgeschlagen.^[48] Lammertsma und Mitarbeiter überprüften die Hypothese, indem sie das Intermediat in Gegenwart von Abfangreagenzien wie Olefinen erzeugten. Obwohl [2+1]-Cycloadditionen eines terminalen Phosphinidenkomplexes mit Styrol, Stilben, 2,3-dimethyl-1,3-Butadien oder mit den elektronenreichen Olefinen 1-Methoxy-1-propen und 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien zu erwarten gewesen wären, zeigte der Phosphiniden-Eisenkomplex **XX** keinerlei Reaktionen mit den genannten Olefinen. Es konnte nur die Reaktionen des Phosphiniden-Eisenkomplexes **XX** mit 1,2-Propadien, der Stammverbindung der Allene, und die mit Tetramethyldiallen unter Bildung der Cycloadditionsprodukte, der Methylenphosphirane **XXI** bzw. **XXII**, festgestellt werden (Schema 7).^[49] In einem späteren Beitrag wurden dann Untersuchungen zu Abfangreaktionen des Phosphiniden-Eisenkomplexes **XX** mit verschiedenen Alkinen veröffentlicht, die zu den entsprechenden 1*H*-Phosphirenkomplexen als den Cycloadditionsprodukten führten.^[50]



Schema 7: Erzeugung des Aminophosphinidenkomplexes **XX** aus dem Dichlorphosphan **XIX** und $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ bei tiefer Temperatur^[48] und dessen Weiterreaktion mit Allenen.^[49]

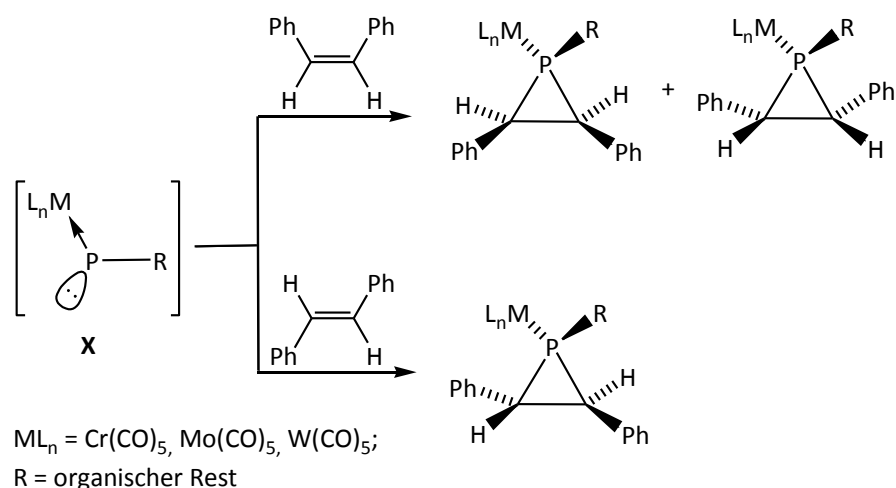
Die gleiche Methode, allerdings mit dem Piperidiny-substituierten Dichlorphosphan **XXIII** und $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) anstelle des Collman's Reagenzes, wurde auch schon von Huttner et al. 1986 publiziert. Auch in diesem Fall wurden Hinweise auf die intermediäre Bildung von terminalen Phosphinidenkomplexen erhalten: Neben den

zweikernigen Phosphinidenkomplexen **XXVI** und den Diphosphenkomplexen **XXV** entstehen überraschenderweise auch Phosphirankomplexe **XXIV**, deren Bildung mit einer [2+1]-Cycloaddition des terminalen Phosphinidenkomplexes und Ethylens erklärt wurde (Schema 8); die Autoren spekulierten, dass Ethylen vermutlich aus THF durch α -Metallierung und anschließende Zersetzung unter Bildung der zu Acetaldehyd konjugierenden Base und Ethylen entsteht.^[51]



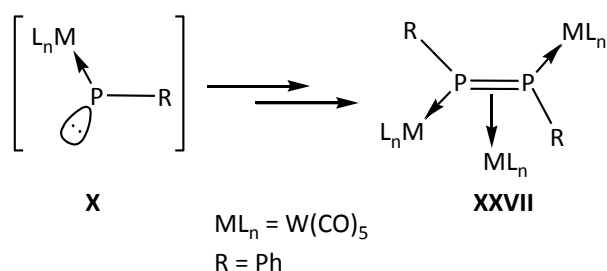
Schema 8: Reaktionen des Dichlorosphans **XXIII** mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$.^[51]

Die Reaktivität der terminalen Phosphinidenkomplexe **X** ist vielseitig und entspricht in vielen Fällen der von Singulett-Carbenen: In Reaktionen mit Wasser, Ammoniak, Alkoholen und mit sekundären und primären Aminen beobachtete man die Insertion in die O-H- bzw. N-H-Bindungen,^[39] und auch die Insertion in die C-H-Bindung des elektronenreichen, Ferrocens wurde beobachtet.^[52] Die [2+1]-Cycloaddition von Phosphinidenkomplexen an ungesättigte Bindungssysteme spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, da sie einen meist selektiven Zugang zu neuen heterocyclischen Verbindungsklassen ermöglicht. So führten die Reaktionen des terminalen Phosphinidenkomplexes mit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung von Alkinen zu den auf diese Weise erstmalig charakterisierten 1*H*-Phosphirenkomplexen.^[38] Entsprechend der Synthese von Cyclopropanen, Siliranen und Aziridinen aus Olefinen und Carbenen, Silylenen oder Nitrenen, reagierten terminale Phosphinidenkomplexe auch bereitwillig mit Olefinen unter Bildung von Phosphirankomplexen. Aufschlussreich waren die Experimente mit *cis*- und *trans*-Stilben, bei denen sich die Phosphinidenkomplexe unter Retention der Konfiguration an die Doppelbindung anlagerten, was charakteristisch für eine konzertierte [2+1]-Cycloaddition eines Intermediates im Singulett-Zustand an eine C=C-Bindung ist, d.h. im vorliegenden Fall des terminalen Phosphinidenkomplexes **X** (Schema 9).^[12]



Schema 9: Reaktionen der Phosphinidenkomplexe **X** mit *cis*- und *trans*-Stilben.^[12]

Werden elektrophile terminale Phosphinidenkomplexe **X** ohne Zugabe von Abfangreagentien unter milden Bedingungen generiert, finden in der Regel Reaktionen unter Pseudo-Dimerbildung, wie z.B. zu **XXVII**, statt (Schema 10).^[53, 54]



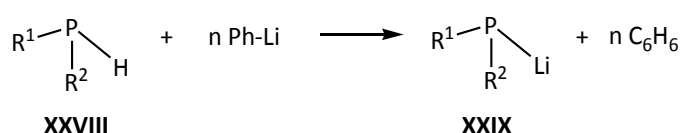
Schema 10: Pseudo-Dimerisierung des terminalen Phosphinidenkomplexes **X**.

I.2 Phosphanide und Phosphanidkomplexe

Alkalimetallphosphanide sind wichtige Startmaterialien in der Synthese von Organophosphorverbindungen im Allgemeinen, aber auch von Übergangsmetallphosphaniden im Besonderen – und ziehen, trotz der präparativen Schwierigkeiten, wie z. B. der sehr hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, das Forschungsinteresse auf sich. Alkalimetallphosphanide sind auch aufgrund der reichen und vielfältigen Strukturvariationen von Interesse,^[55] d.h. sie können als Monomere und Oligomere kristallisieren und verschiedene Strukturen (Leiter, zweidimensionale Bahnen,

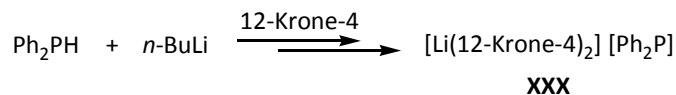
dreidimensionale Netzwerke) ausbilden, wobei die Bildung der Strukturen und der Aggregation stark von der Wahl der Substituenten am Phosphor, von der Größe und Polarisierbarkeit des Metalls und der Wahl der Kolidanden (Donorsolventien) abhängt. Potentielle Precursoren für Phosphanide stellen z.B. die entsprechenden primären oder sekundären Phosphane dar, die meist durch Deprotonierung in die korrespondierenden Metallphosphanide überführt werden können.^[55]

Schon 1959 stellte Issleib et al. die Synthese von primären und sekundären Alkyl- und Aryl-substituierten Lithiumphosphaniden **XXIX** vor (Schema 11), wobei die entsprechenden Phosphane **XXVIII** mit Phenyllithium unter Bildung von Benzol zur Reaktion gebracht wurden. Der Versuch, das „freie“ (unsubstituierte) Phosphan PH_3 selektiv zu lithieren, konnte aufgrund der hohen Reaktivität des zuerst gebildeten LiPH_2 mit weiterem Phenyllithium nicht realisiert werden.^[56]



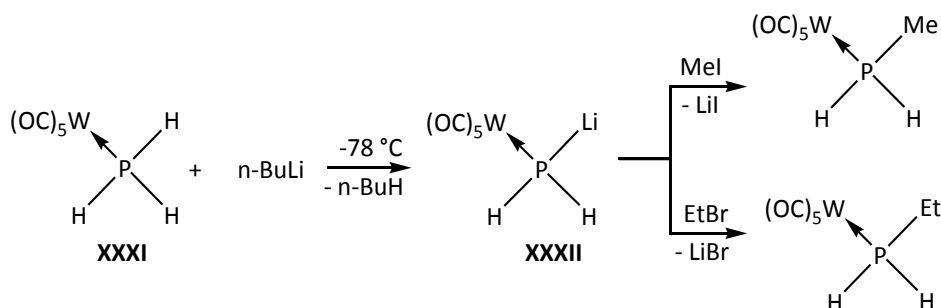
Schema 11: Darstellung von primären ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, Cyclohexyl; $\text{R}^2 = \text{H}$; $n = 2$) und sekundären ($\text{R}^{1,2} = \text{Ph}$, Cyclohexyl; $n = 1$) Aryl- und Alkylphosphaniden **XXIX**.^[56]

Erst 1982 wurde durch Messung von ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 des Phenyl-(para-)Kohlenstoffatoms sowie durch Viskositätsmessungen in THF eine tetramere^[57] und anhand der Triplettaufspaltung des ^7Li -NMR-Signals mit einer P,Li-Kopplungskonstante von 45 Hz in Diethylether eine dimere^[58] Struktur des Lithiumphosphanids **XXIX** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$) vorgeschlagen. Zwei Jahre später gelang Power und Mitarbeitern eine strukturelle Charakterisierung des Lithiumphosphanids, dessen Synthese von Diphenylphosphan und *n*-Buthyllithium in Gegenwart des vierzähligen Kolidanden 12-Krone-4 gelang und das Ionenpaar $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{PPh}_2]$ als Produkt lieferte (Schema 12). Erwartungsgemäß wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett-Signal beobachtet. Damit konnte gezeigt werden, dass der Kronenether zur Ionen-Separierung eingesetzt werden kann – im Festkörper sowie in Lösung.^[59, 60]



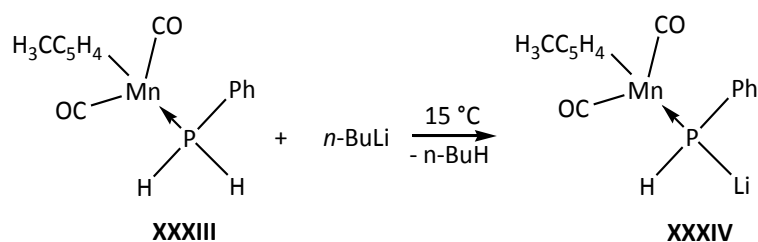
Schema 12: Synthese des Lithiumphosphanid-Ionenpaars **XXX**.^[59]

Lithiierung des Phosphan-Wolframpentacarbonylkomplexes **XXXI** mit *n*-Buthyllithium zum Phosphanidkomplex **XXXII** (Schema 13) wurde 1987 von Mathey und Mitarbeitern^[61] vorgestellt und wichtige ³¹P-NMR-spektroskopische Informationen über diese Verbindung erhalten ($\delta(^{31}\text{P}) = -273$ ppm, $^1J_{\text{P,H}} = 156$ Hz, $^1J_{\text{W,P}} = 68$ Hz). Komplex **XXXII** wurde ohne weitere Reinigung zur Synthese primärer und sekundärer Phosphankomplexe eingesetzt (Schema 13).



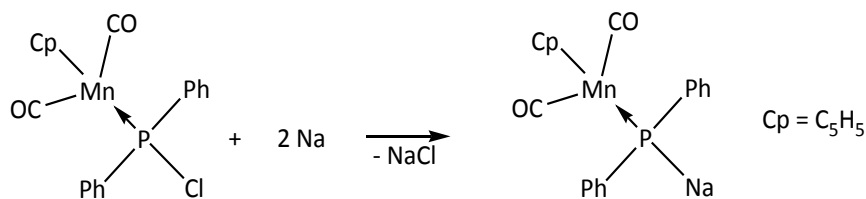
Schema 13: Lithiierung des freien (unsubstituierten) Wolframpentacarbonylphosphans **XXXI** mit *n*-BuLi und die Folgereaktion zu primären Phosphankomplexen.^[61]

Die Lithiierung des primären Phosphan-Mangankomplexes **XXXIII** wurde 1975 von Huttner et al. vorgestellt (Schema 14).^[62]



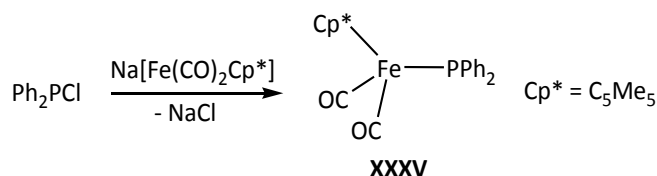
Schema 14: Lithiierung des primären Phosphan-Mangankomplexes **XXXIII**.^[62]

Die Na-Metallierung eines sekundären Phosphan-Mangankomplexes gelang z.B. durch die Reduktion eines Chlordiphenylphosphan-Mangankomplexes (Schema 15).^[63]



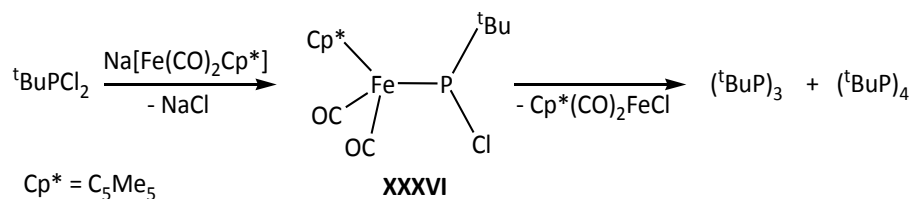
Schema 15: Reaktion eines sekundären Chlorphosphankomplexes mit Natrium.^[63]

Anfang und Mitte der 80er Jahre wurden Synthesen übergangsmetallsubstituierter Phosphane (auch Metallophosphankomplexe genannt) von der Arbeitsgruppe Malisch vorgestellt,^[64, 65] die durch nukleophile Metallierung von Diphenylchlorphosphan mit den entsprechenden Natriummetallaten zugänglich waren (Schema 16).



Schema 16: Synthese von Metallophosphankomplex **XXXV**.^[65]

Unmittelbar nach der Veröffentlichung des Komplexes **XXXV** wurde über das Derivat **XXXVI** berichtet, welches einen Chlor- und einen *tert*-Butylsubstituent am Phosphor trägt.^[66] Interessanterweise fand unter photolytischen und thermolytischen Bedingungen ein Chlor-Transfer von Phosphor- zum Eisen-Atom unter formaler Bildung eines *tert*-Butylphosphinidens statt, was aus der Oligomerbildung ((*t*BuP)₃ und (*t*BuP)₄) gefolgert wurde (Schema 17); ein Phosphiniden-Transferreagenz wurde jedoch hieraus nicht entwickelt.



Schema 17: Synthese von Metallophosphankomplex **XXXVI** und Zerfall zu Oligomeren mit *t*-Butylphosphiniden als formaler Zwischenstufe.^[66]

I.3 1,1-Bifunktionelle Alkaliphosphanide (Phosphinidenoide) und ihre Komplexe

Zu den ersten sehr gut untersuchten „Inidenoiden“ gehören zweifelsfrei Carbenoide. Closs legte mit seiner Entdeckung der Reaktion von Dichlormethan mit *n*-Buthyllithium 1959^[67] den Grundstein für die Entwicklung und Bedeutung dieser Verbindungsklasse. Als kurze Zeit später vom selben Autor berichtet wurde, dass diese Reaktion in Gegenwart von Olefinen zur Bildung von Cyclopropanen führte,^[68] wuchs dessen präparative Bedeutung im Hinblick auf die Reaktivität divalenter Carbene gegenüber ungesättigten Systemen. Obwohl die Bildung von Cyclopropanen als formale [2+1]-Cycloaddition eines freien Carbens mit einer Doppelbindung dargestellt wurde, läuft die Reaktion eines Li/Cl-Carbenoids mit einer Doppelbindung nicht notwendigerweise über die Stufe eines freien Carbens. Das bekannteste Beispiel einer Cyclopropansynthese, in der die Bildung eines freien Carbens nicht stattfand, stellt die Simmons-Smith-Reaktion dar.^[69] Daher sollte die Entstehung eines formalen [2+1]-Cycloaddukts bei der Reaktion einer Li/Cl-substituierten Kohlenstoffverbindung mit einem Olefin kein handfester Beleg für die Bildung eines freien Carbens sein, wohl aber eine carbenartige Reaktivität anzeigen. Deswegen wurde von Closs 1964 erstmalig der Begriff „Carbenoid“^[70] als Bezeichnung für das Intermediat mit einer carbenähnlichen Reaktivität eingeführt.^[71]

Die umfangreiche Chemie, die seit den 60er Jahren entwickelt wurde, ist in mehreren Übersichtsartikeln präsentiert.^[72, 73] Carbenoide zeichnen sich durch Thermolabilität und ambiphiles Verhalten aus, d. h. sie weisen neben der nukleophilen Eigenschaft auch elektrophile Eigenschaften auf. Die besondere Bedeutung dieser Verbindungen ist, dass sie zwei Substituenten mit unterschiedlichen Elektronegativitäten am selben Kohlenstoffatom besitzen und jeweils eine entgegengesetzte Polarisierung der Kohlenstoff-Substituent-Bindung ermöglichen. Dieses führt zu einem „Chamäleon-ähnlichen“ chemischen Charakter dieses Kohlenstoffatoms. So können sie je nach Reaktionspartner zum einen nukleophil durch Eliminierung des elektropositiven Elements zum anderen elektrophil durch Substitution des elektronegativen Elements reagieren. Zusätzlich können sie auch – wie oben beschrieben – carbenartige Reaktivität aufweisen, d. h. die Substituenten können sich unter Bildung eines Carbens durch α -Eliminierung vom Kohlenstoffatom abspalten.

Spektroskopische Untersuchungen und Kristallstrukturanalysen^[73, 74] haben hierbei zum Verständnis dieser Ambiphilie entscheidend beigetragen.

Obwohl Phosphanaloga der Carbenoide, die Phosphinidoide und ihre Übergangsmetallkomplexe, in vielen Reaktionen (im Folgenden kurz vorgestellt) eine Rolle gespielt haben, gibt es keinen Bericht über spektroskopische bzw. strukturelle Befunde für Phosphinidoide oder ihre Komplexe.

Im Gegensatz zu dem Metallophosphankomplex **XXXVI**, in dem das Chloratom und das Übergangsmetallfragment die formale Abgangsgruppe bilden, stellen in Li/X-Phosphiniden **XXXVII** oder ihren Übergangsmetallkomplexen **XXXVIII** das Lithiumatom und der Substituent X (meist Halogenatom) die Abgangsgruppe dar. So können Lithiierungsprodukte der Phosphane mit funktionellen Substituenten X (Phosphinidoide) – wie oben für Carbenoide beschrieben – neben der von nicht funktionalisierten Phosphaniden bekannten nukleophilen Eigenschaft auch elektrophile Eigenschaften aufweisen.

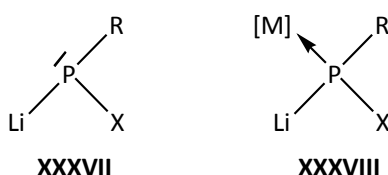
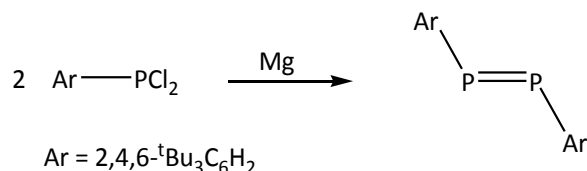


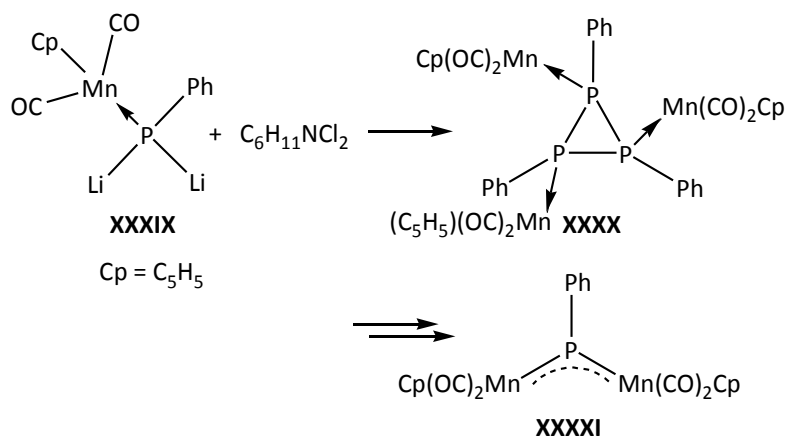
Abbildung 7: Li/X-Phosphinidoide **XXXVII** und ihre Komplexe **XXXVIII** (R = organischer Rest; X = Halogen; [M] = Übergangsmetallfragment).

Es existieren Beispiele phosphinidenartiger Reaktionen, die sich ev. auf kurzlebige Phosphinidoide zurückführen lassen. So führte z.B. die von Yoshifuji und Mitarbeitern^[75] vorgestellte Reaktionen eines unkomplexierten, sperrigen Aryl-substituierten Dichlorphosphans mit Magnesium zur Bildung eines Diphosphens (Schema 18). Obwohl man hier die Bildung eines freien Mg/Cl-Phosphinidenoids als ersten Reaktionsschritt erwarten könnte, gab es keine spektroskopischen Hinweise darauf. Für die Beschreibung dieses Reaktivitätsmusters wurde von den Autoren erstmals der Begriff „Phosphinidenoid“ verwendet.^[22, 76]



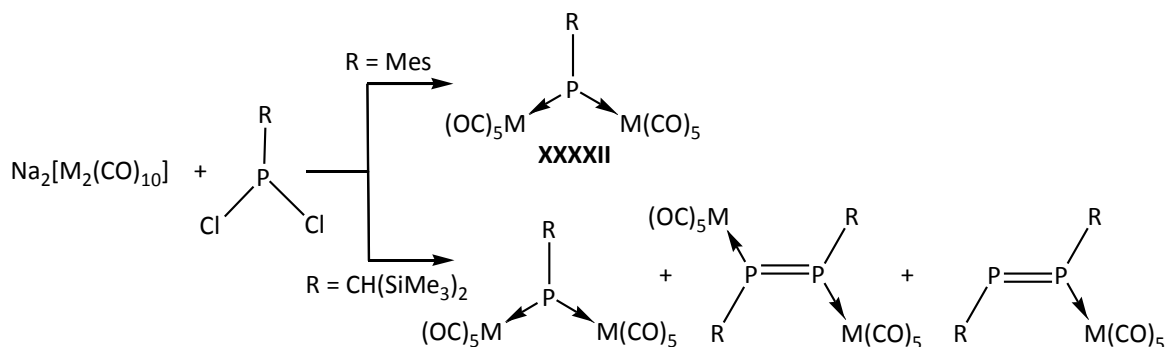
Schema 18: Synthese eines Diphosphens durch eine phosphinidenartige (phosphinidenoide) Reaktion.^[75]

Funktionelle Phosphankomplexe, die phosphinidenartige Reaktionen aufweisen, wurden von Huttner im Rahmen seiner systematischen Studien zur Darstellung von Phosphinidenkomplexen erforscht. Das erste, 1975 vorgestellte, Beispiel ist die Reaktion des Phenyl-substituierten Dilithiophosphankomplexes **XXXIX** mit Cyclohexyldichloramin, da diese zur Bildung eines dreikernigen Triphenylcyclotriphosphankomplexes **XXXX** und durch nachfolgende thermische Folgereaktion zu dem zweikernigen μ_2 -Phosphinidenkomplex **XXXXI** führte (Schema 19).^[77]



Schema 19: Reaktion des Dilithiophosphankomplexes **XXXIX** zum Triphenylcyclotriphosphankomplex **XXXX** und anschließende thermische Zersetzung zum zweikernigen Phosphinidenkomplex **XXXXI**.^[77]

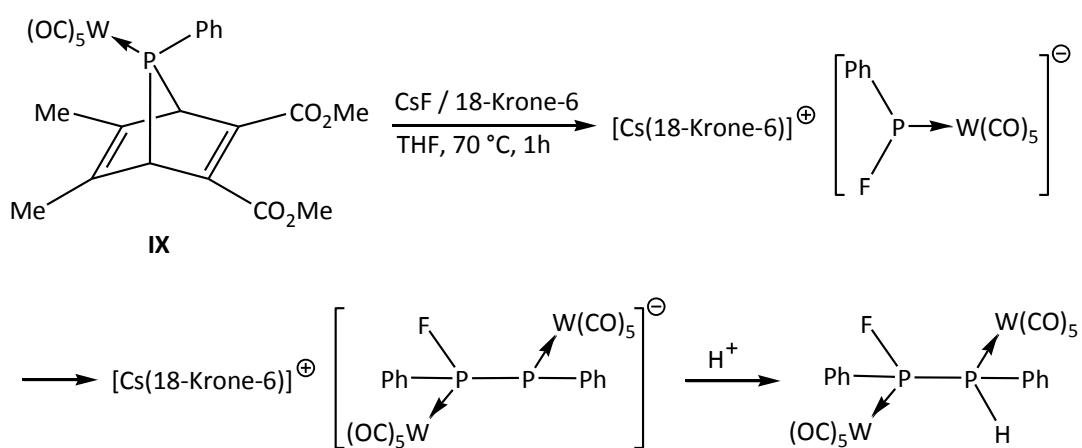
Eine andere Synthesemethode zur Darstellung von zweikernigen Phosphinidenkomplexen wurde von derselben Arbeitsgruppe 1985 vorgestellt. Hierbei wurden die Natriumsalze von Decacarbonyldimetallaten $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit RPCl_2 zur Reaktion gebracht und im Fall von $\text{R} = \text{Mesityl}$ konnten die zweikernigen Phosphinidenkomplexe **XXXXII** des Chroms und des Wolframs isoliert werden. Für $\text{R} = \text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl}$ wurden auch Nebenprodukte, nämlich zweikernige und einkernige Diphosphenkomplexe, erhalten (Schema 20).^[78]



Schema 20: Reaktion von Decacarbonyldimetalaten mit Organyldichlorphosphanen (M = Cr, W).^[78]

Zweikernige Phosphinidenkomplexe waren auch durch Cl/Li-Austauschreaktion am Dichlorphosphankomplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{R})\text{Cl}_2$ (R = 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) mit *t*-Buli/TMEDA zugänglich.^[79] Huttner schlug hierbei die Bildung des transienten Komplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{R})(\text{Cl})(\text{Li})$ und eine nachfolgende α -Eliminierung (von LiCl) vor.

Vor kurzem gelang es Mathey und Mitarbeitern,^[80] den kurzlebigen *P*-F-funktionellen Phosphanid-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PhP}(\text{F})\}]^-$ zu generieren, der als starkes anionisches Nukleophil eingeschätzt wurde. Erstaunlicherweise wurde die Natur und Rolle des Gegenions nicht diskutiert, vermutlich war/ist es $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]^+$ (Schema 21).



Schema 21: Synthese eines Diphosphans durch eine Phosphanidkomplex-artige Reaktion.^[80]

I.4 Aufgabenstellung

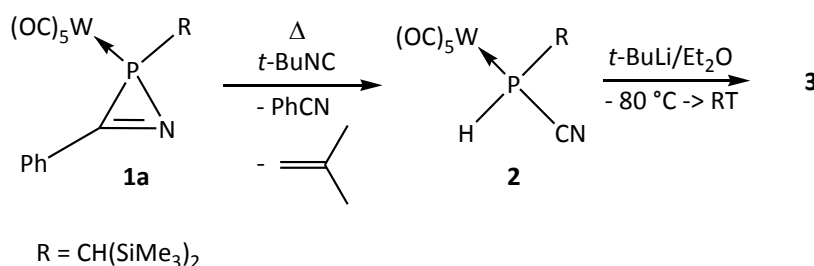
Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Zugang zu Li/X-Phosphinidenoidkomplexen entwickelt, diese in Lösung und Festkörper charakterisiert und erste Reaktivitätsstudien durchgeführt werden.

II Erste Versuche zur Herstellung eines Li/CN-Phosphinidenoidwolframkomplexes

II.1 Einführung

Über sekundäre Phosphankomplexe mit funktionellen Substituenten X (X = OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, Cl, Br, I; R = organischer Rest) wurde erstmalig von Mathey und Mitarbeitern berichtet.^[39] Es sind jedoch keine Folgestudien zu Metallierungen bekannt geworden. Solche Phosphankomplexe sollten geeignete Startverbindungen für Deprotonierungs-/Metallierungsreaktionen darstellen, die so zu Phosphinidenoidkomplexen führen könnten.

Im Jahr 2005 gelang Ionescu^[81] die selektive Synthese des Cyanophosphanwolframkomplexes **2** durch thermische Zersetzung des 2*H*-Azaphosphirenwolframkomplexes **1a** und Reaktion des so intermediär gebildeten elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexes mit *t*-Butylnitril (Schema 22). Die Folgestudie der Deprotonierung/Metallierung mit einer geeigneten Lithium-Base des Komplexes **2** sollte einen Li/CN-Phosphinidenoid-Komplex liefern, dessen Reaktivität für weitere Untersuchungen von großer Bedeutung sein könnte. Die Lithiierung von **2** mit *t*-Butyllithium bei tiefer Temperatur führte, nach langsamem Auftauen der Reaktionslösung, zur Bildung des Produktes **3** mit einer ³¹P-Resonanz bei -149.7 ppm (in Diethylether) und einem W,P-Kopplungskonstantenbetrag von ¹J_{W,P} = 106.8 Hz.



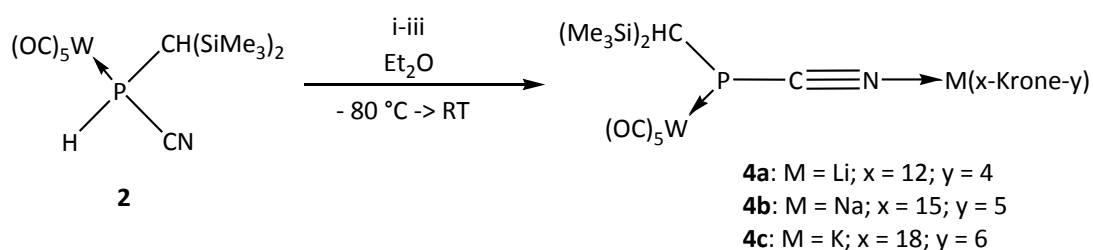
Schema 22: Synthese des Cyanophosphankomplexes **2**^[81] und Folgereaktion mit *t*-BuLi bei -80 °C (Ethanol/N₂).

Die Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals und der kleine W,P-Kopplungskonstantenbetrag sowie das Fehlen der ¹J_{P,H}-Kopplung belegen die erfolgreiche

Deprotonierungs-/Lithierungsreaktion des Komplexes **2**. Da Komplex **3** nicht isoliert und charakterisiert werden konnte, blieb jedoch die Konstitution des erzeugten Komplexes unklar.

II.2 Synthese und Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)methyl- cyanophosphanidkomplexen **4a-c**

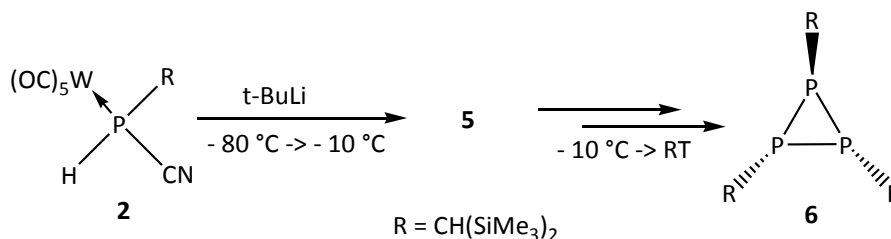
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Reaktion (Komplex **2** mit *t*-BuLi) als Ausgangspunkt für Folgestudien genommen, wobei der Effekt von Kronenethern auf Struktur und Reaktivität studiert werden sollte. Führt man die Deprotonierungsreaktion des Komplexes **2** mit verschiedenen Alkalimetall-haltigen Basen und unter Zugabe von 12-Krone-4, 15-Krone-5 oder 18-Krone-6 durch, so konnten die Verbindungen **4a-c** erhalten und als zitronengelbe Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 23). Die in fast quantitativen Ausbeuten isolierten Komplexe **4a-c** sind bei Raumtemperatur stabil und können sogar mehrere Minuten an Luft gehandhabt werden. Interessanterweise wiesen die ³¹P-NMR-Resonanz und der W,P-Kopplungskonstantenbetrag von **4a** eine starke Ähnlichkeit mit denen auf, die bei der Reaktion ohne 12-Krone-4 durch Ionescu bestimmt worden war. Insofern liegt es nahe, auch in diesem Fall dem Produkt eine verwandte Konstitution zuzuschreiben.



Schema 23: Synthese der Komplexe **4a-c** (i) *t*-BuLi, 12-Krone-4; ii) NaN(SiMe₃)₂, 15-Krone-5; iii) KO^tBu, 18-Krone-6).

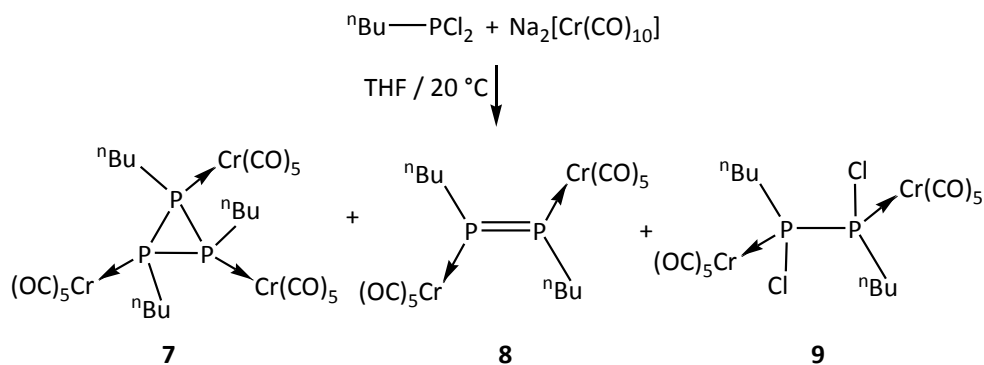
Eine interessante Beobachtung wurde bei der Änderung der Reaktionsführung gemacht, und zwar lieferte die Reaktion von Komplex **2** mit *t*-BuLi ohne 12-Krone-4 beim raschen Auftauen zwischen -10 °C und Raumtemperatur ein zusätzliches Nebenprodukt **5** mit einer ³¹P-NMR-Resonanz bei -128.5 ppm und einer kleinen W,P-Kopplungskonstante von 122.1 Hz

(Schema 24). Dieses Produkt zeigte eine geringe Stabilität und verschwand während ein A₂B-Spinsystem im ³¹P-NMR-Spektrum auftrat, welches anhand des Datenvergleichs als das Cyclotriphosphan **6**^[82] identifiziert wurde ($\delta = -129.4/-155.8$ ppm, $^1J_{P,P} = 204.3$ Hz).^[83]



Schema 24: Reaktion des Komplexes **2**^[81] mit *t*-BuLi in Abwesenheit von 12-Krone-4 und bei schnellem Auftauen auf Raumtemperatur (RT).

Das Cyclotriphosphan **6** könnte aus einem formalen Trimerisierungsprodukt eines Phosphinidenkomplexes entstanden sein, welches jedoch die W(CO)₅-Fragmente, vermutlich auf der Dreiringstufe, aufgrund des hohen sterischen Anspruches der CH(SiMe₃)₂-Gruppen und des W(CO)₅-Fragmentes, verloren hat. Eine ähnliche Dekomplexierung eines Diphosphirankomplexes, jedoch unter thermolytischen Bedingungen, wurde vorher beschrieben.^[84] Im Gegensatz zu dem Cyclotriphosphan **6**, fand bei der Entstehung des Cyclotriphosphankomplexes **7**, der neben dem Diphosphen **8** und dem Diphosphankomplex **9** als Begleitprodukt bei der Reaktion von *n*-BuPCl₂ mit Na₂Cr₂(CO)₁₀ gebildet wurde, kein Cr(CO)₅-Verlust statt (Schema 25).^[51] Es ist auch denkbar, dass das Cyclotriphosphan **6** und auch das spekulative Zwischenprodukt, der Phosphinidenkomplex (CO)₅WP(CH(SiMe₃)₂), aus einem Phosphinidenoidkomplex der Form (CO)₅W(R)P(CN)(Li) (R = CH(SiMe₃)₂) stammt. Diese Annahme lehnt sich an die Vermutungen Huttners an, der vorschlug, dass Verbindungen des Typs L_nM(R)P(Cl)(Li) (L_nM = Übergangsmetallfragment; R = organischer Rest) zur α -Eliminierung unter Bildung von Phosphiniden- und Diphosphenkomplexen neigen und demzufolge die Bildung von Cyclotriphosphanen als Folgereaktion einer [2+1]-Cycloaddition von L_nMPR an einen dinuklearen Diphosphenkomplex des Typs [L_nM]RP=PR[L_nM] verstanden werden kann.^[85]



Schema 25: Bildung des Cyclotriphosphankomplexes **7**, dem Diphosphen- **8** und dem Diphosphankomplex **9**.^[51]

In Tabelle 1 sind die ^{31}P -NMR- und ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **2** und **4a-c** aufgelistet. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Komplexe **4a-c** weisen jeweils eine Hochfeldverschiebung zwischen -150 und -153 ppm und einen sehr kleinen W,P-Kopplungskonstantenbetrag von ca. 100 Hz auf. Da ähnliche Daten auch im Fall von Lithiumphosphanidkomplexen, wie z.B. in $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2\text{Li}$ (**XXXII**) ($\delta(^{31}\text{P}) = -276.3$ ppm; $^1J_{\text{W,P}} = 73.0$ Hz; $^1J_{\text{P,H}} = 164.3$ Hz) beobachtet wurden,^[61, 86] kann die Ursache mit der Zunahme der Elektronendichte am Phosphorzentrum – Ausbildung eines „freien“ Elektronenpaars – korreliert werden. Die Korrelation der Zunahme der W,P-Kopplungskonstante mit der Summe der Elektronegativitäten der direkt an Phosphor gebundenen Atome wurde schon von Mathey und Nixon beobachtet bzw. beschrieben.^[87] Danach nimmt mit der Zunahme der Elektronegativität der Nachbaratome der s-Charakter des Orbitals, in dem sich das freie Elektronenpaar aufhält, zu und die W,P-Kopplung erhöht sich. Im Fall von **4a** wurde keine Phosphor-Lithium-Kopplung beobachtet.

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter NMR-Daten des Komplexes **2**^[81] mit den Komplexen **4a-c**

	2 ^[81]	4a	4b	4c
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$ [Hz])	-69.9 (242.9)	-152.9 (100.4)	-150.5 (99.2)	-149.9 (99.2)
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] ($^1J_{\text{P,C}}$ [Hz]) PCH	12.2 (7.3)	7.0 (49.8)	5.9 (50.1)	5.9 (50.1)
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] ($^1J_{\text{P,C}}$) PCN	116.8 (1.9)	141.0 (116.4)	135.9 (113.8)	134.8 (111.5)
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] <i>cis</i> -CO	193.8 (5.8)	202.2 (4.5)	201.0 (4.5)	201.1 (4.5)
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] <i>trans</i> -CO	195.9 (27.2)	204.8 (13.9)	203.9 (13.9)	204.0 (13.9)

Interessant sind die ¹³C-NMR-Verschiebungen der PCN-Einheit, die zwischen 134 und 141 ppm liegen und sich deutlich von der ¹³C-NMR-Verschiebung des Cyanophosphanwolframkomplexes **2** (116.8 ppm) unterscheiden. Weiterhin beobachtete man auch eine beträchtliche Erhöhung der P,C-Kopplungskonstantenbeiträge von 1.9 Hz (**2**) auf 116 Hz (**4a**), 113.8 (**4b**) bzw. 111.5 (**4c**). Einen ähnlichen Effekt auf die P,C-Kopplung findet man auch bei den ¹³C-NMR-Signalen der PCH-Einheit. Die P,C-Kopplung erhöht sich von 7 Hz auf ca. 50 Hz. Im Gegensatz zu der ¹³C-NMR-Verschiebung der PCN-Einheit verschiebt sich jedoch die ¹³C-Resonanz leicht zu hohem Feld, und zwar von 12.3 ppm (**2**) zu 7.0 (**4a**) bzw. 5.9 ppm (**4b-c**) (Tabelle 1).

Verbindung **4a** wurde ³¹P-Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht und wies eine isotrope Verschiebung bei -158.1 ppm auf (Abbildung 9); die Verschiebung in Lösung betrug -152.9 ppm in THF-d₈. Die Vorstufe von **4a**, also der Cyanophosphankomplex **2** wurde ebenfalls untersucht, und es wurde eine isotrope ³¹P-Festkörper-NMR-Verschiebung bei -69.3 ppm ($\delta(^{31}\text{P})_{\text{Lösung}} = -69.9$ ppm) beobachtet (Abbildung 8). Um Aussagen über die Spektren (und später Vergleiche) vornehmen zu können, wird zunächst kurz der theoretische Hintergrund der Festkörper-MAS-Spektroskopie abgehandelt.

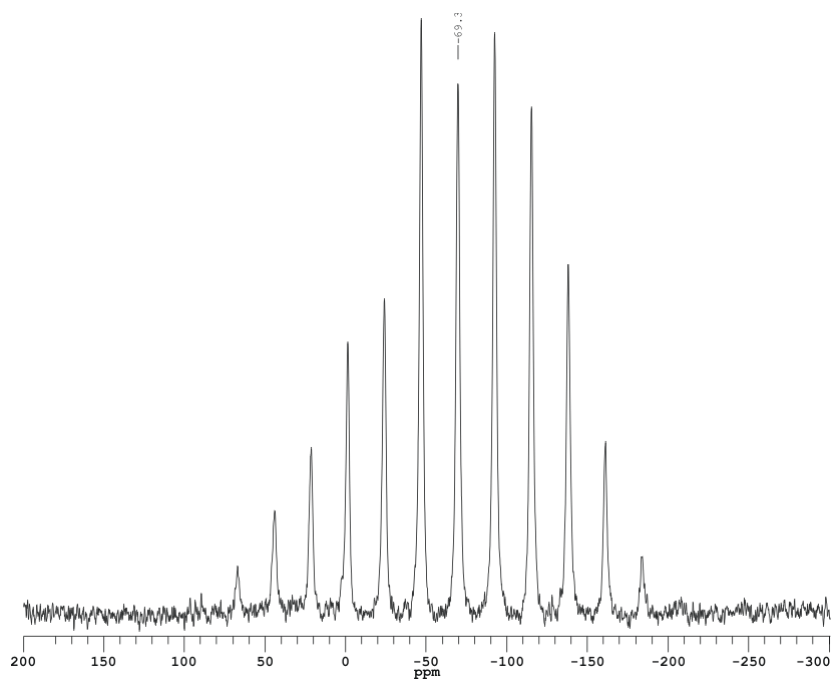


Abbildung 8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-Spektrum der Verbindung **2**; ν_{rot} : 3.700 KHz

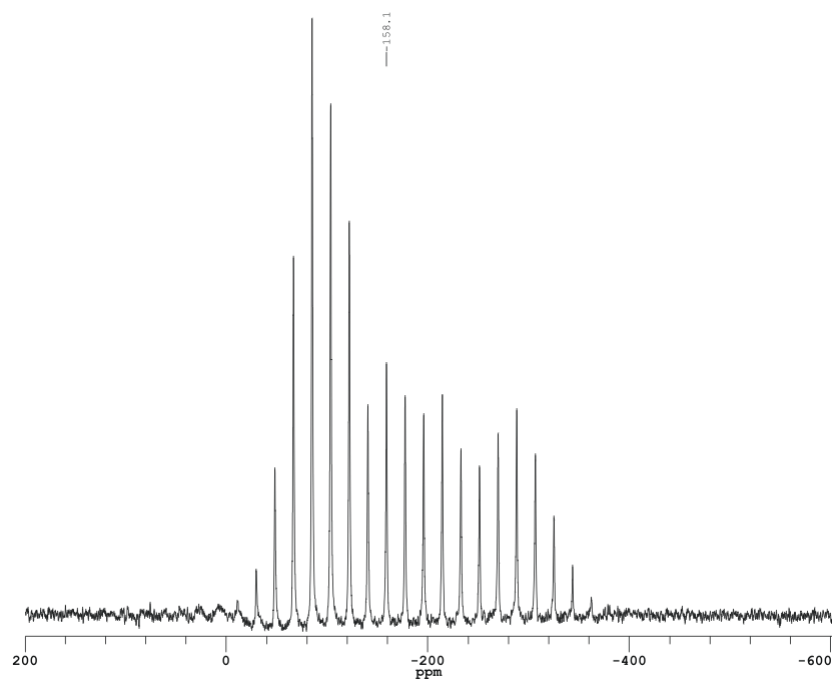


Abbildung 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-Spektrum der Verbindung **4a**; ν_{rot} : 3.000 KHz

Charakteristisch für alle NMR-Untersuchungen an Festkörpern ist die Anisotropie, d. h. die Beeinflussung der Spektren durch die Richtungsabhängigkeit der NMR-Parameter. In Flüssigkeiten dagegen ist diese Anisotropie der NMR-Parameter durch rasche Umorientierung der Moleküle oder Ionen in Bezug auf das äußere Magnetfeld B_0 ausgemittelt und daher nicht mehr zu beobachten.

Die chemische Verschiebung eines Kerns hängt also von der Orientierung des Moleküls relativ zum angelegten Magnetfeld ab. Diese Orientierung relativ zur Magnetfeldachse wird durch den Tensor, also den drei Hauptachsen δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} und den drei Winkeln $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ beschrieben.^[89] Da bei der Messung pulverförmiger Proben die Orientierung der chemischen Verschiebung bezüglich der z-Achse statistisch verteilt ist, geht die Orientierungsabhängigkeit in Form der Winkel $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ verloren und es lassen sich nur die drei Hauptwerte δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} bestimmen. Für Strukturkorrelationen hat sich die Darstellung der drei Hauptwerte in eine andere Form als günstig erwiesen. Man transformiert von $\{\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}\}$ nach $\{\delta_{iso}, \delta_{aniso}, \eta\}$, so dass beide Darstellungen nach wie vor den gleichen Gehalt besitzen. Die Darstellung mit isotroper chemischer Verschiebung δ_{iso} , Anisotropie δ_{aniso} und Asymmetrieparameter η lässt sich jedoch leichter in einen chemischen Zusammenhang bringen als die der Tensorhauptwerte.

Die chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta = \frac{(v - v_{ref})}{v_{ref}}$$

v_{ref} : Resonanzfrequenz des chemischen Verschiebungsstandards

(Gleichung 1)

Man sortiert die Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung nach Frequenzen:

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$$

Die isotrope chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta_{iso} = \frac{\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}}{3}$$

(Gleichung 2)

Man sortiert bezüglich der Differenz zum isotropen Wert gemäß der „Haerberlen notation“^[90]:

$$|\delta_{cc} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{aa} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{bb} - \delta_{iso}|$$

(Gleichung 3)

Somit lassen sich Anisotropie und Asymmetrie berechnen:

$$\delta_{aniso} = \delta_{cc} - \delta_{iso}$$

(Gleichung 4)

$$\eta = \frac{\delta_{bb} - \delta_{aa}}{\delta_{aniso}}, \quad \text{es gilt: } 0 \leq \eta \leq 1$$

(Gleichung 5)

Aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung im Festkörper können sich die Resonanzen mehrerer chemisch verschiedener Kernlagen im Spektrum einer Pulverprobe überlagern. Des Weiteren ist die spektrale Auflösung einer statisch gemessenen Pulverprobe sehr niedrig, wodurch die Auswertung erschwert und das Signal/Rausch-Verhältnis massiv herabgesetzt werden kann. In NMR-Messungen an Flüssigkeiten mittelt eine schnelle Reorientierung der Moleküle die Anisotropie der Wechselwirkungen heraus und führt so zu einer höheren Auflösung. Im Festkörper lässt sich ein ähnlicher Zustand durch eine künstlich herbeigeführte Reorientierung der Probe im Magnetfeld erreichen. Dabei handelt es sich um eine Probenrotation um den magischen Winkel von 54.7° („magic angle spinning“ oder kurz MAS), wodurch eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden kann. Die Rotation, bei der die Resonanz auf den Wert der isotropen chemischen Verschiebung zusammen fällt, muss größer sein als die Breite des Tensors, also $(\delta_{33} - \delta_{11}) \cdot \nu_{ref}$. Bei langsamerer Rotation beobachtet man im NMR-Spektrum Rotationsseitenbanden um die Resonanz der isotropen chemischen Verschiebung im Abstand von ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz. Das Seitenbandenmuster, welches durch die langsamere Probenrotation entstanden ist, enthält nach wie vor die Information über die anisotropen chemischen Verschiebungen, obwohl neben der Auflösung auch das Signal/Rausch-Verhältnis gestiegen ist.

Auswertung der Spektren der Verbindungen **2** (Abbildung 8) und **4a** (Abbildung 9):

Um die Werte für die anisotrope chemische Verschiebung und die Asymmetrie zu berechnen, werden zunächst die die drei Hauptachsenwerte δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} aus dem Spektrum abgeschätzt:

$$\delta_{11} = 90 \text{ ppm}, \delta_{22} = -50 \text{ ppm}, \delta_{33} = -190 \text{ ppm} \text{ (Komplex **2**)}$$

$$\delta_{11} = 0 \text{ ppm}, \delta_{22} = -90 \text{ ppm}, \delta_{33} = -380 \text{ ppm} \text{ (Komplex **4a**)}$$

Diese Werte werden dann den Werten δ_{aa} , δ_{bb} und δ_{cc} so zugeordnet, dass *Gleichung 3* erfüllt werden muß. Es gilt dann:

$$|(90) - (-69)| \text{ ppm} \geq |(-190) - (-69)| \text{ ppm} \geq |(-50) - (-69)| \text{ ppm}$$

$$159 \text{ ppm} \geq 121 \text{ ppm} \geq 19 \text{ ppm} \text{ (Komplex **2**)}$$

$$|(-380) - (-158)| \text{ ppm} \geq |0 - (-158)| \text{ ppm} \geq |(-90) - (-158)| \text{ ppm}$$

$$222 \text{ ppm} \geq 158 \text{ ppm} \geq 60 \text{ ppm} \text{ (Komplex **4a**)}$$

Somit lassen sich Anisotropie und Asymmetrie nach *Gleichung 5* und *Gleichung 6* berechnen:

$$\delta_{aniso} = 90 \text{ ppm} - (-69 \text{ ppm}) = 159 \text{ ppm} \text{ (Komplex **2**)}$$

$$\delta_{aniso} = -380 \text{ ppm} - (-158 \text{ ppm}) = -222 \text{ ppm} \text{ (Komplex **4a**)}$$

$$\eta = \frac{-50 \text{ ppm} - (-190) \text{ ppm}}{159 \text{ ppm}} = \frac{140 \text{ ppm}}{159 \text{ ppm}} = 0.8805 \text{ (Komplex **2**)}$$

$$\eta = \frac{-90 \text{ ppm} - 0 \text{ ppm}}{-222 \text{ ppm}} = \frac{-90 \text{ ppm}}{-222 \text{ ppm}} = 0.4054 \text{ (Komplex **4a**)}$$

$$\text{es gilt: } 0 \leq \eta \leq 1$$

Zusätzlich wurden die Werte der isotropen chemischen Verschiebung δ_{iso} , der Anisotropie δ_{aniso} und der Asymmetrie η durch Simulation für beide Verbindungen **2** ($\delta_{iso} = -69.3 \text{ ppm}$, $\delta_{aniso} = 110.1 \text{ ppm}$, $\eta = 0.88$) und **4a** ($\delta_{iso} = -158.1 \text{ ppm}$, $\delta_{aniso} = -185.4 \text{ ppm}$, $\eta =$

0.26) bestimmt.

Es konnten Einkristalle von **4a** durch langsames Auftauen der Reaktionslösung bei 10-15 °C über Nacht an der Gefäßwand und Phasengrenzfläche (flüssig/gasförmig) erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse klärte dann die Konstitution des Komplexes **4a**; Abbildung 10 zeigt die Molekülstruktur, während Abbildung 11 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen zwischen P- und H- sowie zwischen C- und H-Atomen im Kristallgitter darstellt.

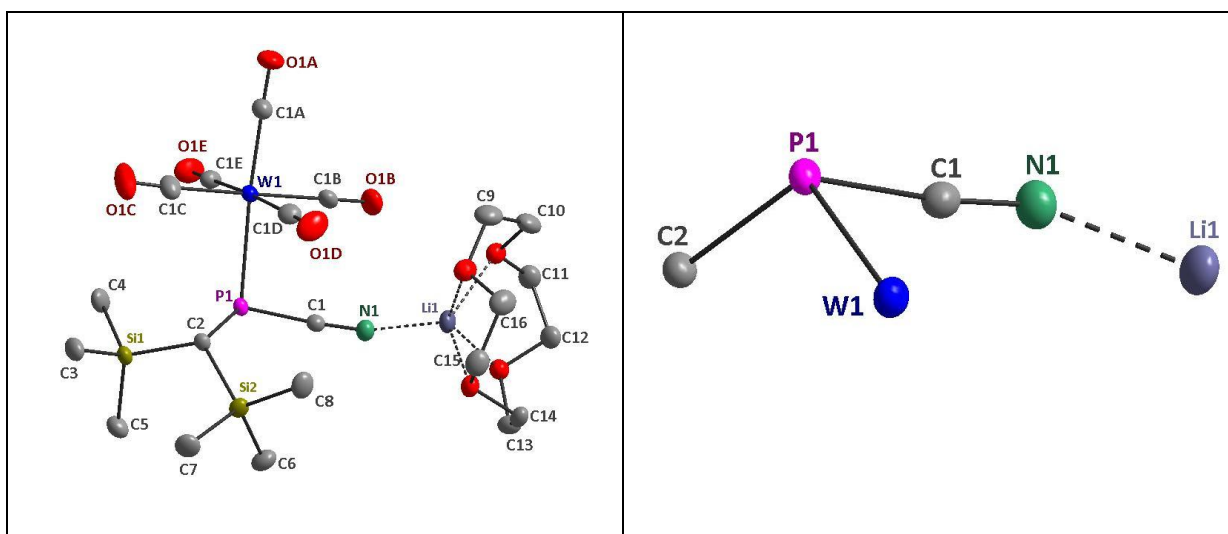


Abbildung 10: Molekülstruktur von **4a** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; links: einzelnes Molekül (H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, koordinative Bindungen zu Li1 sind gestrichelt dargestellt); rechts: reduzierte Struktur; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **str005_m** auf S.184.

Komplex **4a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/n mit vier Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Es existieren Wasserstoffbrückenbindungen^[91] zwischen einem H-Atom der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe in einem Molekül und einem O-Atom der Carbonylliganden in einem anderen Molekül (Tabelle 2; #2). Weiterhin wechselwirken das P-Atom und ein O-Atome einer Carbonylgruppe in einem Molekül jeweils mit einem H-Atom des Kronenethers in benachbarten Molekülen im Kristallgitter (Tabelle 2; #1 und #3).

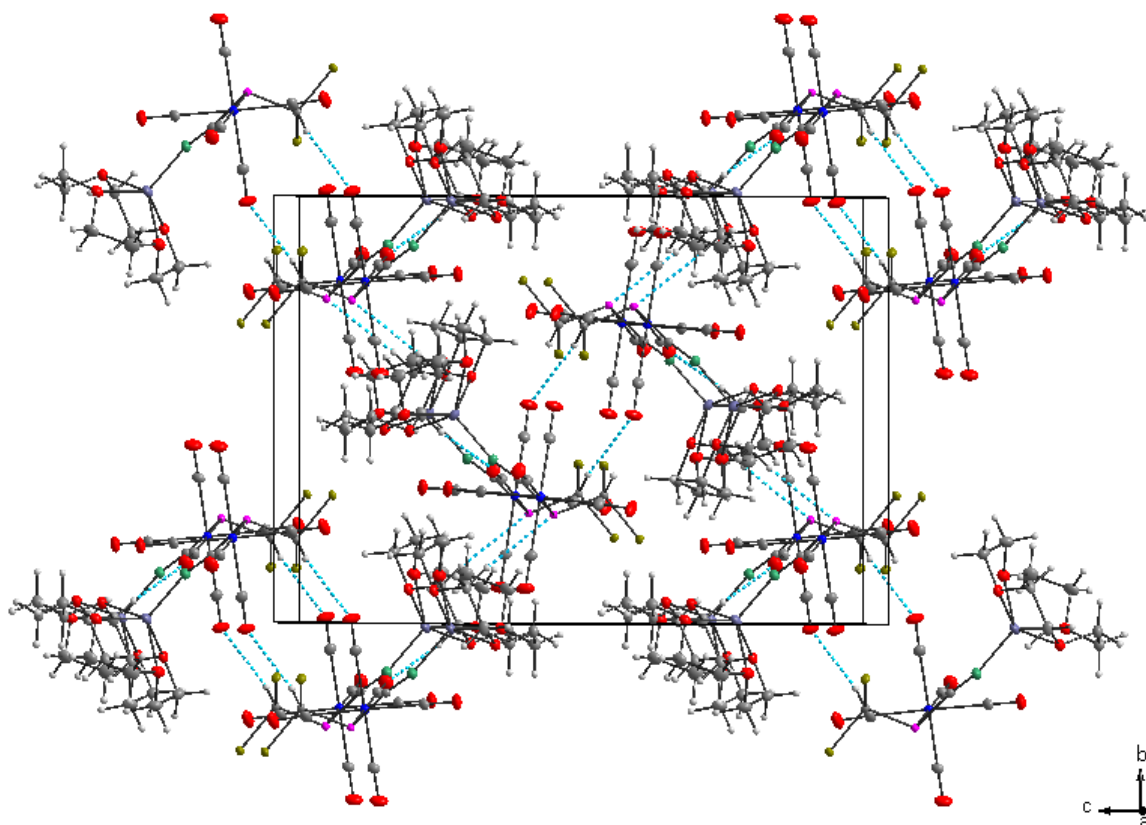


Abbildung 11: Molekülstruktur von **4a** im Kristallgitter mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen; Ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; (CH₃-Gruppen an Siliziumatomen zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; H-Brückenbindungen sind in türkisblau gestrichelt dargestellt).

Tabelle 2: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **4a**.

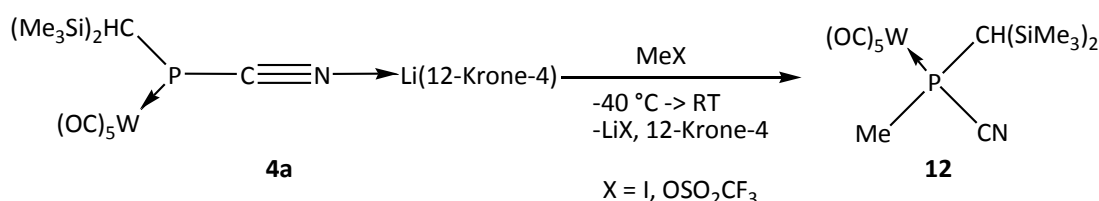
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(13)-H(13B)...O(1A) ^{#1}	0.99	2.51	3.491(2)	172.4
C(2)-H(2)...O(1D) ^{#2}	1.00	2.63	3.551(2)	152.4
C(14)-H(14B)...P(1) ^{#3}	0.99	2.86	3.7788(18)	155.2

Das Lithiumatom in der monomeren Struktureinheit ist am Stickstoffatom der P1-C1-N1-Einheit und den Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert. Die Molekülstruktur weist eine pyramidale Anordnung am Phosphoratom (Winkelsumme an P1: 311.5°) und eine fast lineare Geometrie der C1-N1-Li1-Einheit (160.4(2)°) mit einer P1-C1-Bindungslänge von 1.788(2) Å auf. Vergleicht man dies mit dem P-C-Bindungsabstand z.B. in dem 1-

Phosphaallenkomplex **10**^[92] (1.631(2) Å), so legt dies hier eher eine P-C-Einfachbindung mit Doppelbindungsanteilen nahe. Der Vergleich der pyramidalen Anordnung am P1-Atom mit der trigonal planaren Umgebung des Phosphoratoms im 1-Phosphaallenkomplex **10**^[92] (Winkelsumme am P-Atom: 359.7°) stützt die Schlussfolgerung, dass es sich um eine P-C-Einfachbindung handelt, die mit einem einsamen Elektronenpaar am Phosphorzentrum einhergeht. Vergleicht man die C1-N1 Bindung mit der C-N Doppelbindung im 1-Aza-3-Phosphaallen **11**^[93] (1.210(4) Å), so stellt man fest, dass die C1-N1 Bindung mit einer Länge von 1.153(2) Å eine leicht verlängerte C-N-Dreifachbindung darstellt (vgl. auch die C-N-Dreifachbindungslänge in Komplex **2**^[81]: 1.127(3) Å). Weiterhin weist der N1-Li1 Abstand (1.977(3) Å) auf einen koordinativen Bindungscharakter hin und ist im Bereich der koordinativen N-Li-Bindungslängen, die in Dimerstrukturen gefunden wurden.^[94]

4a		2 ^[81]		10 ^[92]		11 ^[93]	
Bindungslängen [Å]							
P1-W1	2.6259(4)	P-W	2.4753(5)	P-W	2.511	---	---
P1-C1	1.7882(17)	P-C1	1.816(2)	P-C1	1.698	P-C1	1.700
N1-C1	1.153(2)	N1-C1	1.127(3)	---	---	N1-C1	1.300
P1-C2	1.8739(16)	P1-C2	1.8129(18)				
N1-Li1	1.977(3)	---	---				
Bindungswinkel [°]							
N1-P1-C3	89.7(3)	N2-P2-C30	90.6(3)	N1-P-C8	94.1	N2-P-C1	93.2
P1-C3-C2	105.6(5)	P2-C30-C29	104.8(5)	P-C8-C7	105.1	P-C1-N1	100.1
C3-C2-C1	114.3(6)	C30-C29-C28	115.3(6)	C8-C7-C6	105.6	C1-N1-C2	114.0
C2-C1-N1	113.6(7)	C29-C28-N2	114.1(7)	C7-C6-N1	117.8	N1-C2-N2	119.9
C1-N1-P1	116.3(5)	C28-N2-P2	115.0(5)	C6-N1-P	113.7	C2-N2-P	110.1

In der Schmelze reagierte Komplex **4a** unter Bildung des Cyclotriphosphans **6** als phosphorhaltigem Hauptprodukt. Dieses Ergebnis zeigte, dass **4a** in der Schmelze eine phosphinidenoid-artige Reaktivität aufwies (vgl. Schema 24 und Lit.^[85]) Die gezielte Umsetzung von **4a** mit Methyljodid bzw. Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) in Lösung lieferte ausschließlich den *P*-Methyl-substituierten Phosphankomplex **12** (Schema 26); ein *N*-methyliertes Produkt konnte nicht erhalten werden.



Schema 26: Reaktionen des Komplexes **4a** mit Methyljodid und -triflat.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Resonanz des Komplexes **12** bei -21.4 ppm zeigt erwartungsgemäß den (gegenüber **2** vergleichsweise) entschirmenden Effekt der Methylgruppe. Die größere $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 247.9 Hz, verglichen mit denen der Komplexe **4a-c**, weist auf die Abnahme der Elektronendichte, am Phosphor hin.^[87]

Die Konstitution des Komplexes **12** wurde auch röntgenstrukturanalytisch bestätigt (Abbildung 12). Komplex **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit acht Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Stellt man einen Vergleich der Bindungsdaten des Komplexes **4a** mit denen des Komplexes **12** an, so zeigt letzterer einen verlängerten P-C7-Bindungsabstand (1.8121(18) Å) mit gleichzeitig leicht verkürzter C7-N-Bindungslänge (1.144(2) Å). Die PCN-Einheit in **12** ist annähernd linear (171.35(17)°).

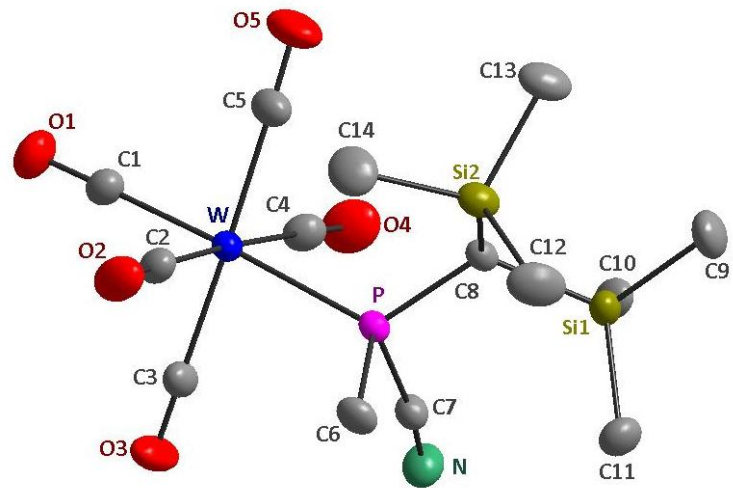
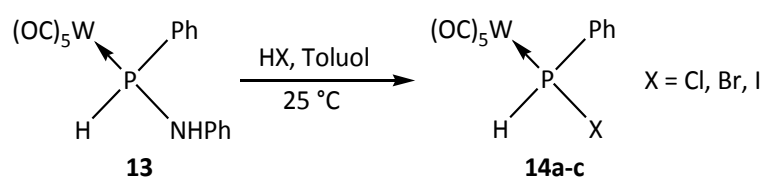


Abbildung 12: Molekülstruktur von **12** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; ein Bild mit vollständiger Atomnummerierung und weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **halm** auf S. 190.

III Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe: Generierung und gezielte Umsetzung

III.1 Einleitung: Organochlorophosphanpentacarbonylmetallkomplexe

Sekundäre Phosphane der Struktur R-P(H)X mit X = Halogen sind aufgrund der Tendenz HX zu eliminieren instabil und reagieren zu entsprechenden Cyclopolyphosphanen der Formel (RP)_n, wenn nicht sterisch anspruchsvolle Gruppen R dies kinetisch erschweren.^[95] In einigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Komplexierung des Phosphans an ein Übergangsmetall stabilisierend wirkt. So berichteten z.B. Marinetti und Mathey^[39] über die Darstellung der Chloro-, Bromo- und Iodophosphankomplexe **14a-c** des Wolframs (Schema 27), wobei sie von dem Aminophosphankomplex **13** ausgehend die Umsetzung mit gasförmigen, wasserfreien Halogenwasserstoffen beschrieben, und die Produkte durch Umkristallisation in guten Ausbeuten (74-89 %) isoliert und charakterisiert wurden.



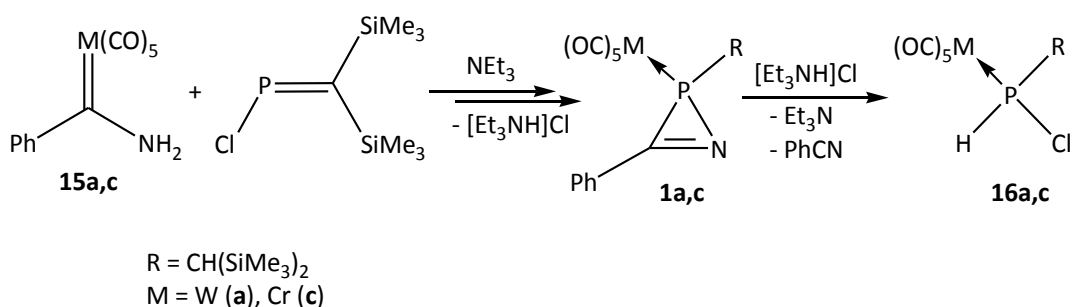
Schema 27: Reaktionen des Komplexes **13** mit Halogenwasserstoffen zu Halogenophosphankomplexen **14a-c**.^[39]

Stabilitätsuntersuchungen in der Gruppe von Mathey am festen Chlorophosphankomplex **14a** zeigten, dass dieser bei 55 °C schmolz und sich in toluolischer Lösung auch nach vierstündigem Erhitzen bei 100 °C nicht zersetzte. An Luft konnte er als Feststoff für kurze Zeit ohne Probleme gehandhabt werden. **14a** zeigte keine Reaktion mit Sauerstoff, reagierte aber mit Wasser langsam zum korrespondierenden Hydroxo(phenyl)phosphankomplex.^[39]

III.2 Synthese und Charakterisierung der Organochlorophosphankomplexe

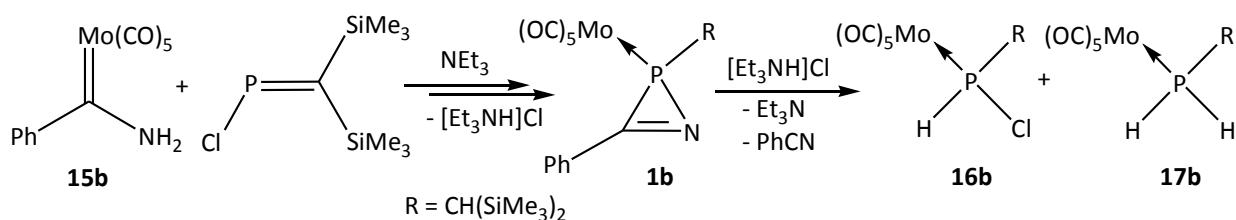
16a-c

Auch Streubel et. al berichteten über die Bildung von Komplexen des Typs $[\text{CO}]_5\text{W}\{\text{RP}(\text{H})\text{Cl}\}$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[96] und C_5Me_5 ^[97]), die als Nebenprodukte einer unerwünschten Reaktion erhalten worden waren. Aufbauend auf diesen Vorbefunden, gelang hier die optimierte Synthese der [Bis(trimethylsilyl)methyl]chlorophosphan-Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe **16a-c** durch Erhitzen der jeweiligen nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischungen der entsprechenden 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **1a-c**, d. h. mit (!) Triethylammoniumchlorid bei 75 °C in Toluol (Schema 28). Nach einer kurzen Reaktionszeit von ca. 2-3 Stunden wurden die Komplexe nahezu quantitativ erhalten und mittels Säulenchromatographie bei tiefer Temperatur gereinigt.



Schema 28: Synthese der Edukte vom Typ $(\text{OC})_5\text{MP}(\text{R})\text{HCl}$ **16a**^[96, 98] und **16c** durch Erwärmen von **1a,c** (ohne Aufreinigung) und $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$.

Im Fall von Molybdän haben jedoch mehrmalige Versuche, **1b** quantitativ zu **16b** umzusetzen, gezeigt, dass bei einer dreistündigen Thermolyse nur eine Mischung aus **16b** und dem Phosphankomplex **17b**^[99] entstand (Schema 29), die sich mittels Säulenchromatographie aufgrund zu ähnlicher Laufeigenschaften nicht voneinander trennen ließen. Da sich im allgemeinen 2*H*-Azaphosphirenkomplexe von Halogenphosphankomplexen wesentlich besser mit dieser Methode trennen lassen, wurde die Aufreinigung nach einer kürzeren Thermolysezeit an einer Reaktionsmischung der Komplexe **1b** und **16b** vorgenommen. Daher wurde **16b**, im Gegensatz zu **16a** (76 %) und **16c** (45 %), in nur ca. zehnpromentiger Ausbeute erhalten.



Schema 29: Unselektive Reaktion des Komplexes **1b** mit [Et₃NH]Cl.

Alle Verbindungen wurden in ihrer Zusammensetzung elementaranalytisch und massenspektrometrisch abgesichert sowie IR- und NMR-spektroskopisch und ggf. durch Röntgendiffraktometrie konstitutionell bestätigt.

Die ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **16a-c** sind in Tabelle 3 zum Vergleich mit denen der Verbindungen **18a-c** (R = Ph)^[39, 100], **19a-c** (R = Cp*)^[101] und **20a-c** (R = ^tBu)^[100] gezeigt; ausgewählte ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten von **16a-c** sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: ³¹P-NMR-spektroskopische Daten (CDCl₃, δ ³¹P [ppm] (¹J_{P,H} [Hz])) der Chloro(organyl)phosphankomplexe **18a-c**^[39, 100], **16a**^[98], **16b-c**, **19a-c**^[101] und **20a-c**^[100]

		18 ^[100]	16	19 ^[101]	20 ^[100]
M \ R		Ph	CH(SiMe ₃) ₂	Cp*	^t Bu
a	W	50.9 (364), [¹ J _{W,P} = 282 Hz]	53.7 (349.65) [¹ J _{P,W} = 269.6 Hz]	76.0 (337.0), ^[97] [¹ J _{W,P} = 275.3 Hz]	91.3 (336), [¹ J _{W,P} = 260 Hz]
b	Mo	83.8 (348)	88.9 (331.9)	106.5 (319.2)	120.5 (318)
c	Cr	118.50 (355)	123.5 (342.1)	137.5 (326.8)	153.5 (330)

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstantenbeträge der Chloro(organyl)-phosphankomplexe **18a-c**, **16a-c**, **19a-c** und **20a-c** zeigen neben der typischen Abhängigkeit vom Metall^[102] auch eine für acyclische Organophosphorverbindungen charakteristische starke Abhängigkeit vom organischen Substituenten. Während die abschirmende Wirkung des Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten der des Phenyl-Substituenten ähnlich ist, befinden sich die kleineren Beträge der W,P-Kopplungskonstanten der Bis(trimethylsilyl)methyl- und des (eher entschirmend wirkenden) ^tButyl-substituierten Phosphankomplexe in derselben Größenordnung (**16a**: 269.6 Hz; **20a**: 260 Hz). Diese Beobachtung kann als ein den beiden sperrig substituierten Derivaten gemeinsamer Effekt

auf die P,W-Bindung gedeutet werden. Innerhalb der Triade stellt man gleiche Tendenzen fest, wobei jedoch auffällt, dass die $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstantenbeträge der Molybdänkomplexe **16b**, **18b**, **19b** und **20b** jeweils den kleinsten Wert besitzen.

Tabelle 4: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3 , δ ^{13}C [ppm] ($^1J_{P,C}$ [Hz])) der Chloro(organyl)phosphankomplexe **16a**^[98], **16b-c** und **19a-c**.^[101]

	R \ M		a	b	c
			W	Mo	Cr
16	$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	<i>cis</i> -CO	195.9 (7.1)	204.3 (9.4)	214.9 (13.9)
		<i>trans</i> -CO	198.7 (31.4)	209.1 (33.3)	219.8 (5.5)
19 ^[101]	Cp^*	<i>cis</i> -CO	193.9 (7.1)	202.9 (9.4)	215.0 (13.6)
		<i>trans</i> -CO	196.8 (33.0)	207.6 (34.3)	220.1 (3.6)

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der CO-Gruppen, so findet man sowohl bei **16a-c** als auch bei **19a-c** beim Übergang von Wolfram zu Chrom eine regelmäßige Änderung der ^{13}C -Resonanz zu tiefem Feld (Tabelle 4). Die jeweiligen P,C-Kopplungskonstantenbeträge sind beim Molybdän und Wolfram für die Kohlenstoffkerne der *cis*-COs signifikant kleiner als die für die der *trans*-COs. Interessanterweise nimmt Chrom mit einem kleineren P,C-Kopplungskonstantenbetrag für das *trans*-CO hier eine Sonderstellung ein.

Die charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden der Komplexe **16a-c** befinden sich jeweils bei vergleichbaren Wellenzahlen wie die der Phenyl- (**18a-c**) bzw. *t*-Butyl-substituierten (**20a-c**) Chlorophosphankomplexe.^[39, 100] Weiterhin weisen die IR-Spektren der Komplexe **16a-c** sehr schwache Absorptionsbanden bei 2364 cm^{-1} für den Wolframkomplex und jeweils bei 2355 cm^{-1} für den Molybdän- und Chromkomplex auf. Die Zuordnung dieser Banden zu den PH-Valenzschwingungen in Komplexen **16a-c** erscheint plausibel, da vorher über die PH-Valenzschwingung für den Komplex **18a** im ähnlichen Bereich (2360 cm^{-1}) berichtet wurde.^[39] (Tabelle 5)

Tabelle 5: Vergleich ausgewählter IR-spektroskopischer Daten (KBr) der Chloro(organyl)phosphankomplexe **16a-c**, **18a-c**^[39, 100] und **20a-c**.^[100]

	M \ R	ν(CO)			ν(PH)	
		16	18	20	16	18
		CH(SiMe ₃) ₂	Ph	<i>t</i> -Bu	CH(SiMe ₃) ₂	Ph
a	W	2080	2080	2085	2364	2360
		1997	1995	1996		
		1947	1955	1966		
b	Mo	2080	2080	2075	2355	---
		2002	2000	1995		
		1954	1960	1960		
c	Cr	2073	2070	2075	2355	---
		1999	2005	1995		
		1957	1952	1950		

Die Massenspektren der Komplexe **16a-c** zeigen jeweils die sukzessive Abspaltung von (bis zu 5) CO-Gruppen aus den Radikalkationen. Im Gegensatz zu den Komplexen **18a-c**^[39] findet man hier jedoch nicht die weitere Abspaltung der Halogenatome, sondern die Abspaltung von je einer CH₄-Gruppe aus der Bis(trimethylsilyl)methyl-Einheit, dargestellt durch die Fragmente (M -5CO -CH₄)^{•+} (m/z 394 für **16a**, m/z 308 für **16b** und m/z 262 für **16c**). Während beim Wolfram- und beim Molybdänkomplex das Fragment (SiMe₃)^{•+} (m/z 73) den Basispeak darstellt, wird beim Chromkomplex als Basispeak das bereits erwähnte Fragment nach Abspaltung von 5 CO-Gruppen und einer CH₄-Einheit (m/z 262) detektiert.

Es gelang, den Chlorophosphanchromkomplex **16c** mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie strukturell zu charakterisieren, wodurch ein Vergleich mit den Daten des Wolframkomplexes möglich wurde. Komplex **16c** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle.

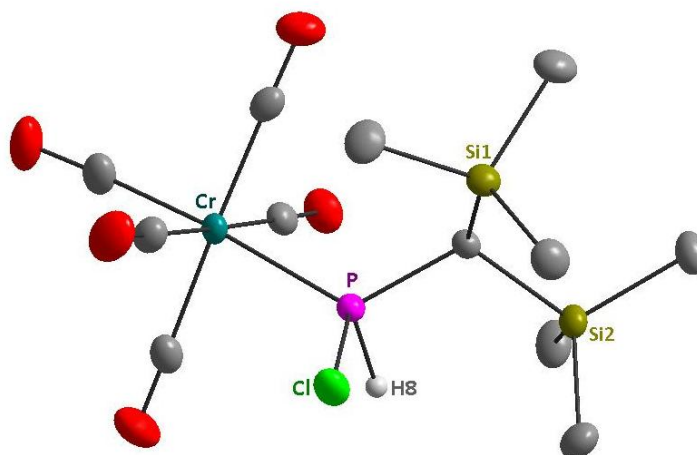


Abbildung 13: Molekülstruktur von **16c** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer H8) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; ein Bild mit vollständiger Atomnummerierung und weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **GSTR056** auf S. 198.

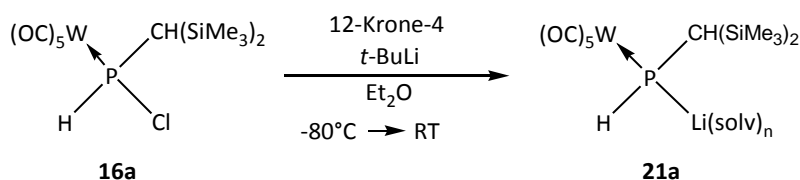
Tabelle 6: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **16a**^[103] und **16c**.

16a ^[103]		16c	
W-P	2.4558(14)	Cr-P	2.3137(4)
P-Cl	2.0771(19)	P-Cl	2.0790(5)
P-C1	1.821(5)	P-C1	1.8165(13)
Cl-P-C1	103.71(18)	Cl-P-C1	103.44(4)
Cl-P-W	116.53(7)	Cl-P-Cr	117.050(18)
W-P-C1	121.55(17)	Cr-P-C1	121.87(4)

Während die P-Cl- (2.0790(5) Å) sowie die P-C1-Bindungslänge in Komplex **16c** (1.8165(13) Å) denen entsprechen, die für den Wolframkomplex bestimmt wurden ($d(\text{P-Cl}) = 2.0771(19) \text{ \AA}$; $d(\text{P-C1}) = 1.821(5) \text{ \AA}$)^[103], wird in der Struktur von **16c** mit 103.44(4)° ein leicht verkleinerter Cl-P-C1-Bindungswinkel als in der Struktur von **16a** (103.71(18)°) beobachtet (Tabelle 6).

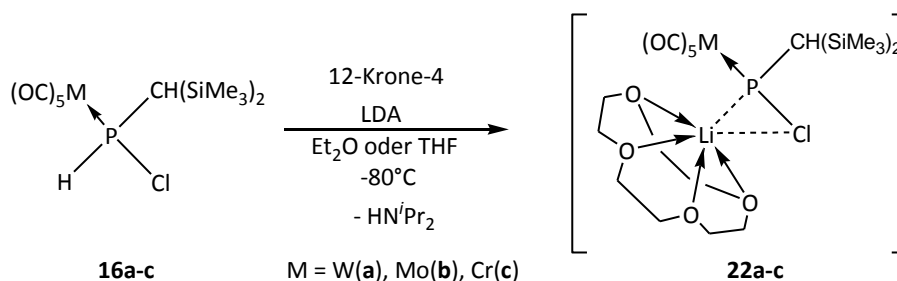
III.3 Lithierungsversuche der Organochlorophosphankomplexe **16a-c**

Der erste Versuch, Organochlorophosphankomplexe zu deprotonieren, beispielhaft und analog zur Reaktion von Cyanophosphankomplex **2** mit *t*-Buthyllithium in Anwesenheit von 12-Krone-4 an dem Chlorophosphanwolframkomplex **16a** durchgeführt, erschien als gescheitert, da die Reaktion eine Phosphorverbindung mit einer ^{31}P -Resonanz bei -175.9 ppm mit einem W,P-Kopplungskonstantenbetrag von $^1J_{\text{W,P}} = 80.1$ Hz sowie einem P,H-Kopplungskonstantenbetrag von $^1J_{\text{P,H}} = 164.0$ Hz lieferte. Nach Vergleich mit den NMR-Daten der in der Literatur beschriebenen Verbindung **XXXII** ($\delta(^{31}\text{P}) = -273$ ppm, $^1J_{\text{P,H}} = 156$ Hz, $^1J_{\text{W,P}} = 68$ Hz)^[61, 86] (Schema 13) war die Zuordnung zum Komplex **21a** naheliegend.



Schema 30: Reaktion des Chlorophosphankomplexes **16a** mit *t*-Buthyllithium in Gegenwart von 12-Krone-4.

Die Erzeugung und Charakterisierung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **22a-c** gelang dann jedoch jeweils durch Reaktion von Diethylether- oder THF-Lösungen der Bis(trimethylsilyl)methyl(halogeno)phosphankomplexe **16a-c** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei tiefer Temperatur in Gegenwart von 12-Krone-4. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte aufgrund der hohen Thermolabilität bei -70 °C aus den Reaktionslösungen.



Schema 31: Erzeugung der *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **22a-c**.

Man beobachtet beim Übergang vom Phosphan- zum Phosphinidenoidkomplex eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz um ca. 160 ppm und im Fall des Wolframkomplexes **22a** wird eine extreme Absenkung des W,P-Kopplungskonstantenbetrages von 269.6 Hz (**16a**) auf 67.4 Hz (**22a**) bestimmt. Der (wahrscheinlich) wichtigste Vorteil der Phosphinidenoidwolframkomplexe liegt in erster Linie an der zusätzlichen NMR-spektroskopischen Sonde, d.h. der Detektierbarkeit des Wolfram-183-Kernes (Spinquantenzahl $\frac{1}{2}$) und vor allem des $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstantenbetrages, der zusätzliche Information über die Bindungssituation zwischen Wolfram und Phosphor, aber auch über die zwischen Phosphor und den Nachbaratomen liefert.

Die Tieffeldverschiebung des am Phosphor direkt gebundenen Kohlenstoffkerns ist nur geringfügig, es vergrößert sich aber die P,C-Kopplungskonstante $^1J_{\text{P,C}}$ um fast das zehnfache beim Chrom- und Molybdän- (**16c**: 8.7, **22c**: 97.2 Hz; **16b**: 9.7, **22b**: 89.2 Hz) und um fast das 20fache beim Wolframderivat (**16a**: 4.9, **22a**: 87.4 Hz). Genauso wie der direkt gebundene Kohlenstoffkern ist auch das ihm direkt benachbarte, zum Phosphor β -ständige Proton entschirmt. Im Gegensatz dazu sind die Protonen der SiMe_3 -Gruppen abgeschirmt, während ihre Kohlenstoffkerne jeweils eine, bezogen auf die der Phosphankomplexe **16a-c**, entschirmte ^{13}C -Resonanz aufweisen.

Tabelle 7: Vergleich NMR-spektroskopischer Daten von Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexen **22a-c** (-70 °C, THF-d8, „in-situ“) mit Phosphankomplexen **16a-c** (25 °C, CDCl₃).

	W		Mo		Cr	
	16a	22a	16b	22b	16c	22c
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$ [Hz])	53.7 (269.6)	212.9 (67.4)	88.9	245.2	123.5	274.7
(^1H) [ppm]($J_{\text{P,H}}$ [Hz])						
$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	1.12 ($^2J_{\text{P,H}}=6.70$ $^3J_{\text{H,H}}=1.0$)	2.28	0.92 ($^2J_{\text{P,H}}=8.88$ $^3J_{\text{H,H}}=1.0$)	2.18	0.93 ($^2J_{\text{P,H}}=7.6$)	1.97
$\text{Si}(\text{CH}_3)$	0.27 ($^3J_{\text{P,H}}=0.6$)	0.07	0.27	0.09	0.28	0.09
$\text{Si}(\text{CH}_3)$	0.35 ($^3J_{\text{P,H}}=0.4$)	0.16	0.35	0.19	0.36	0.19
12-Krone-4	---	3.74	---	3.80	---	3.72
P-H	7.88 (349.65; $^3J_{\text{H,H}}=1.1$)	---	7.55 (331.90; $^3J_{\text{H,H}}=1.0$)	---	7.58 (341.40)	---
$(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])						
$\text{Si}(\text{CH}_3)$	0.1 (2.9)	0.1 (12.4)	0.8 (2.9)	0.9 (12.3)	0.0 (2.6)	1.0 (11.6)
$\text{Si}(\text{CH}_3)$	2.1 (4.2)	3.3	2.1 (4.2)	4.1	2.1 (3.9)	4.3
$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	24.5 (4.9)	26.0 (87.4)	24.4 (9.7)	26.1 (89.2)	24.8 (8.7)	26.1 (97.2)
12-Krone-4	---	66.8	---	66.9	---	66.8
<i>cis</i> -CO	195.9 (7.1)	204.9 (4.5)	204.3 (9.4)	212.6	214.9 (13.9)	223.9 (2.9)
<i>trans</i> -CO	198.7 (31.4)	208.9 (13.9)	209.1 (33.3)	218.8 (14.5)	219.8 (5.5)	229.6

Sehr bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Resonanz des Komplexes **22a**, die sich von 212.4 ppm bei -70 °C zu 221.0 ppm bei 10 °C zu tieferem Feld verschiebt. Weiterhin fällt auf, dass das ^{31}P -NMR-Signal eine Schulter (Verhältnis ca. 3:1) aufweist, was den ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomeren zugeordnet wird. Die natürliche Häufigkeit von ^{35}Cl liegt bei

75.77 % und die von ^{37}Cl bei 24.23 %. Demzufolge wurde das Hauptsignal dem ^{35}Cl -Isotop und die Schulter dem ^{37}Cl -Isotop zugeordnet (Abbildung 14).

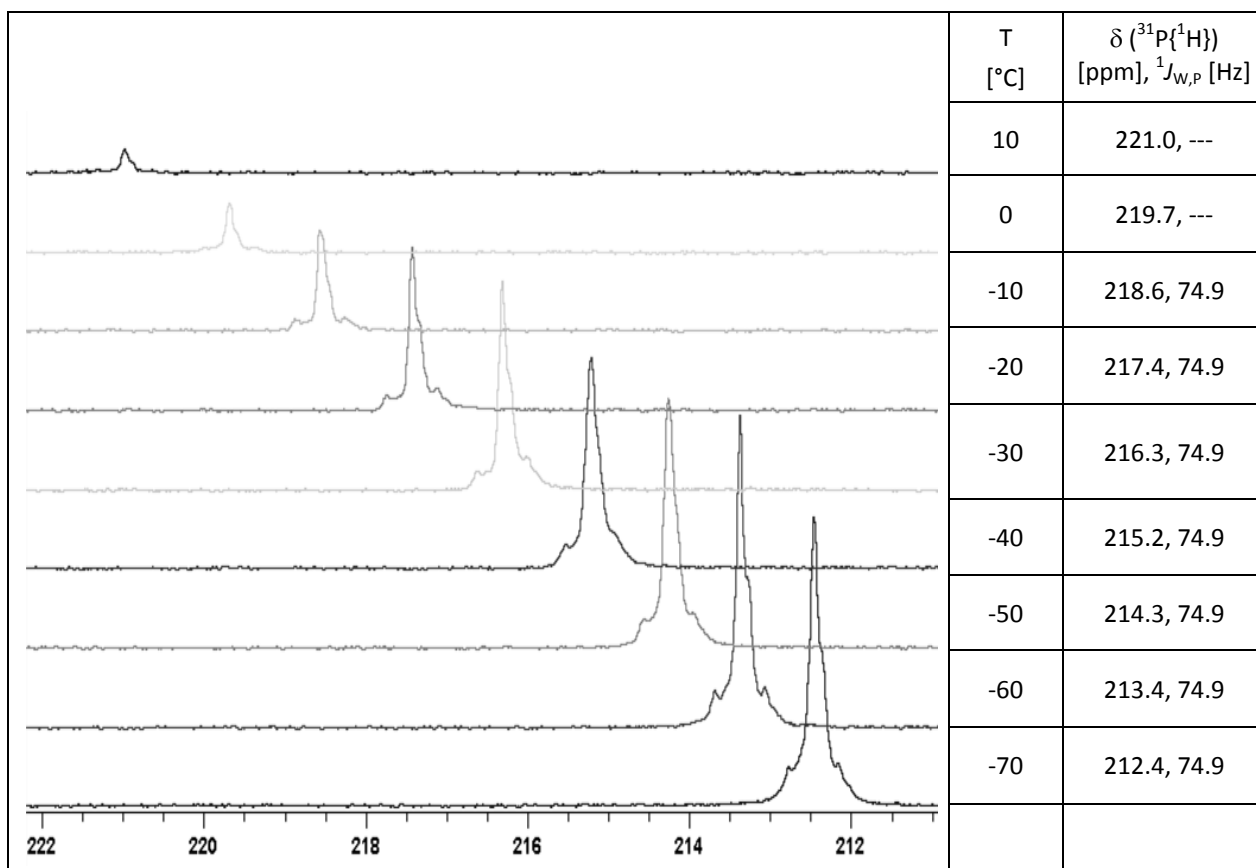


Abbildung 14: ^{31}P -NMR-Signalverschiebung des Komplexes **22a** in Abhängigkeit von der Temperatur

Die ^{31}P -NMR-Daten des Komplexes **22a** zeigen, bei jeweils gleicher Konzentration, auch eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel, was in Tabelle 8 gezeigt ist. Im Fall von reinem Diethylether wurden die Daten vom Phosphinidenoidkomplex **22a** nicht detektiert (siehe Diskussion im Kapitel III.4.1)

Tabelle 8: Übersicht der ^{31}P -NMR-Daten vom Phosphinidenoidkomplex **22a** (-70 °C) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

	THF, 12-Krone-4	THF	Et ₂ O, 12-Krone-4	Et ₂ O
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	212.9	217.9	212.5	---
$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	67.4	65.6	75.0	---

III.4 Reaktivitäten der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe **22a,c** in Abwesenheit von Abfangreagenzien

III.4.1 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a**

Die in Schema 31 dargestellte Reaktion wurde in Diethylether bei -80 °C gestartet und unter langsamem Auftauen gerührt. Dabei wurde zwischen -50 °C und -30 °C die Bildung eines zitronengelben Feststoffes beobachtet, der sich aber oberhalb -30 °C zunächst in eine intensiv kirschrote, dann in eine orange-gelbe Lösung mit weißem Feststoff umwandelte. Sehr wahrscheinlich handelte es sich bei dem gelben Feststoff, in Analogie zum Fluorderivat (siehe S. 96), um eine Verbindung, dessen Konstitution vermutlich so, wie in Abbildung 15 gezeigt, beschrieben werden kann.

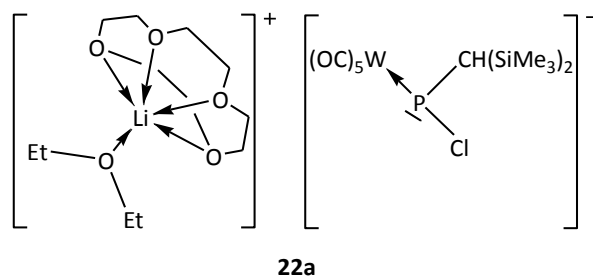
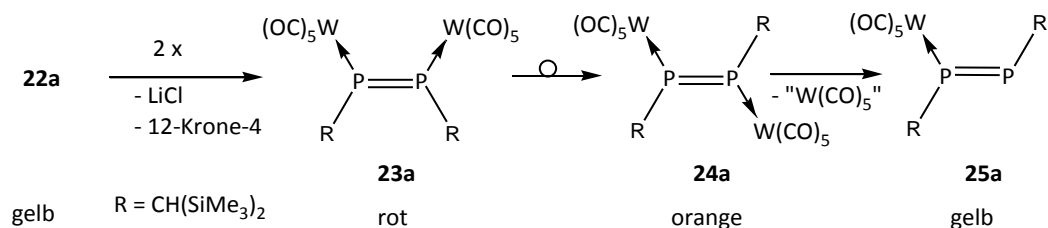


Abbildung 15: Vorgeschlagene Zusammensetzung und Ionenpaar-Konstitution des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a**.

Die Verbindung, die aus **22a** beim Aufwärmen entstand und dessen Bildung anhand der kirschroten Farbe der Lösung zu erkennen war, konnte als der zweikernige Z-Diphosphenkomplex **23a**^[104] identifiziert werden. Dieser zeigte thermische Labilität und wandelte sich in den zweikernigen *E*-Diphosphenkomplex **24a** um, der eine „W(CO)₅“-Gruppe verlor und den einkernigen *E*-Diphosphenkomplex **25a** bildete (Schema 32). Über den Verlust einer W(CO)₅-Gruppe des Komplexes **24a** unter thermolytischen Bedingungen sowohl präparativ (60 °C, 1h, Toluol) als auch massenspektrometrisch (EI) wurde zuvor in den Arbeiten von Huttner berichtet. Huttner berichtete, dass die Folgereaktion des Komplexes **24a** zu **25a** auch in der Reaktionslösung bei 25 °C stattfand, allerdings nicht quantitativ – und auch nicht nach 6 h Reaktionsdauer.^[78] Interessanterweise erfolgte im vorliegenden Fall die vollständige Umwandlung schon beim Erwärmen der Reaktionslösung

(Et₂O) von 10 auf 30 °C innerhalb von 7 Minuten. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass in dem Bericht von Huttner die zweikernigen *E*-Diphosphenkomplexe des Chroms und des Wolframs als intensiv tiefrot gefärbte Verbindungen beschrieben wurden, die nach Verlust einer M(CO)₅-Gruppe zu den gelb gefärbten einkernigen *E*-Diphosphenkomplexen reagierten.

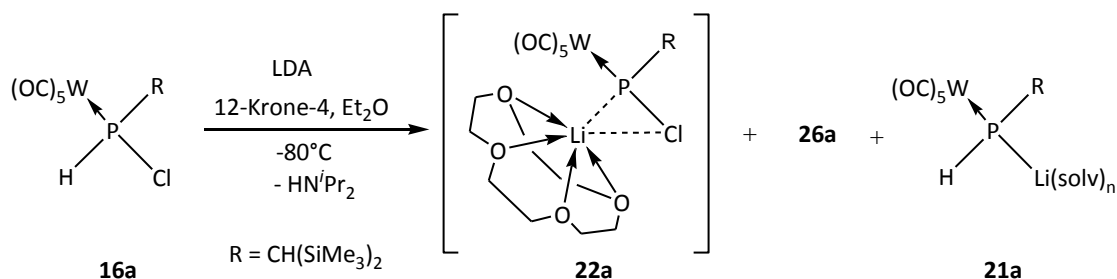


Schema 32: Folgereaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** beim Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb 3 Stunden.

Im Weiteren wurden mehrere Experimente im NMR-Rohr und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur in Hinblick auf die Bildung der Neben- und Folgeprodukte in Abhängigkeit des Lösungsmittels durchgeführt, worüber im Folgenden berichtet wird.

Reaktion in Diethylether mit 12-Krone-4:

Erwartungsgemäß lieferte die Reaktion des Phosphankomplexes **16a** mit LDA in Gegenwart von 12-Krone-4 in einer Et₂O-Lösung bei -80 °C den Phosphinidenoidkomplex **22a** ($\delta(^{31}\text{P}) = 212.3 \text{ ppm}$) als Hauptprodukt. Es wurde allerdings ein neuer Komplex **26a** als Nebenprodukt mit einer ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebung bei -44.7 ppm und einer W,P-Kopplungskonstante von 223.8 Hz beobachtet, dessen Intensität sich bis zum Erreichen der Raumtemperatur unverändert blieb. Außerdem bildete sich zum geringen Teil der Komplex **21a** mit einer auffälligen Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals ($\delta = -176.7 \text{ ppm}$). Alle drei Produkte lagen bei -80 °C im Verhältnis **22a** (17) : **26a** (1.6) : **21a** (1) vor (Schema 33).



Schema 33: Produktbildung in der Reaktion von **16a** mit LDA/12-Krone-4 in Diethylether bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur ($10\text{ }^\circ\text{C}$ -Schritte) beobachtete man, dass das Signal des Phosphinidenoidkomplexes **22a** seine Intensität verlor. Stattdessen bildete sich im Temperaturfenster zwischen -30 und $-20\text{ }^\circ\text{C}$ eine neue Verbindung, die sich als AB-Spinsystem zu erkennen gab, **27a** ($\delta(^{31}\text{P}) = -46.1$ und -68.3 ppm; $^1J_{P,P} = 422.8$ Hz) und der zweikernige *E*-Diphosphentungstamkomplex **24a**,^[78] der sich in den einkernigen *E*-Diphosphentungstamkomplex **25a**^[78] umwandelte.

Reaktion in Diethylether ohne 12-Krone-4:

Ein Vergleichsexperiment ohne 12-Krone-4, aber ansonsten wie oben beschrieben, hat gezeigt, dass der Kronenether unerlässlich für die Stabilisierung des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** ist. In Abwesenheit von 12-Krone-4 wurde diese Verbindung nicht beobachtet, sondern (bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$) zunächst die Signale der Verbindungen **16a** ($\delta(^{31}\text{P}) = 53.9$ ppm, $^1J_{W,P} = 269$ Hz), **17a** sowie die unbekannte Verbindung **26a** ($\delta(^{31}\text{P}) = -43.0$ ppm, $^1J_{W,P} = 223.8$ Hz), die ebenfalls als Nebenprodukt in der gleichen Reaktion mit 12-Krone-4 beobachtet wurde. Das ^{31}P -NMR-Signal der Verbindung **26a** wies zusätzlich eine große P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{P,H} = 316.6$ Hz auf. Ein Datenvergleich mit den literaturbeschriebenen, diastereomeren zweikernigen Diphosphanchromkomplexen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}(\text{Ph})]_2$ **28a,b** ($\delta(^{31}\text{P})$ 25.6 bzw. 26.4 ppm, $^1J_{P,H} = 332$ Hz)^[54] legt nahe, dass es sich bei Verbindung **26a** um den analogen $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ handeln könnte. Auffallend ist allerdings, dass anders als beim Chromkomplex **28**, hier nur ein ^{31}P -NMR-Signal gefunden wurde (**26a**), was auf eine selektive Bildung von nur einem Diastereomer hinwies.

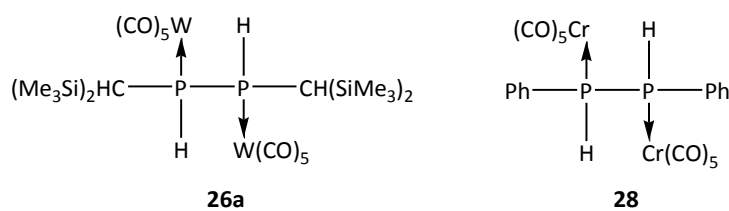


Abbildung 16: Vorgeschlagene Struktur der Verbindung **26a** und Diphosphankomplex **28**.^[54]

Verfolgte man den temperaturabhängigen Verlauf der Reaktion weiter (nach Schütteln und unter schrittweisem Erwärmen), so wurde festgestellt, dass zunächst die Phosphankomplexe **16a** und **17a** bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abreagierten und Komplex **26a** zwischen -70 und $-60\text{ }^\circ\text{C}$ als intensivstes Signal im Spektrum zu erkennen war. Ab $-50\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete man dann die Entstehung des AB-Spinsystems **27a** (-47 ppm und -67 ppm , $^1J_{\text{P,P}} = 422\text{ Hz}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, Et_2O), und einer neuen Verbindung **29a** mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung bei -85.9 ppm ($0\text{ }^\circ\text{C}$, Et_2O) und einem kleinen Betrag für die W,P-Kopplungskonstante (66.1 Hz , $0\text{ }^\circ\text{C}$, Et_2O). Die Entstehung und die Zunahme der Verbindungen **27a** und **29a** ging einher mit einer signifikanten Abnahme der Signalintensität des Komplexes **26a** bis er bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ fast nicht mehr zu beobachten war. Bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ verschwanden auch die ^{31}P -Resonanzen der Verbindungen **27a** und **29a**, während eine neue Verbindung mit einem AB-Spinsystem (-76.0 ppm , -193.4 ppm , $^1J_{\text{P,P}} = 359.9\text{ Hz}$) und eine neue Verbindung bei 70.4 ppm , deren Signal keine Wolframsatelliten aufwies, entstanden.

Reaktion in THF ohne 12-Krone-4:

Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Reaktion in Diethylether führte die Reaktion in THF ohne Zusatz von 12-Krone-4 zum Phosphinidenoidkomplex **22a** (ohne Kronenether) mit einer ^{31}P -Resonanz bei 217.9 ppm und einer W,P-Kopplungskonstante von 65.6 Hz ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) (Abbildung 17). Daneben konnten noch nicht reagiertes **16a**, dessen Signal nach Schütteln komplett verschwand, und die Signale der Verbindungen **21a** und **29a** im Verhältnis 3:2 detektiert wurden. Die weitere Verfolgung zeigte, dass im Laufe der Reaktion der Phosphinidenoidkomplex **22a** (ohne Kronenether) abreagierte, und die bei der Reaktion in Diethylether beobachteten Verbindungen **27a** (AB-Spinsystem, -45.4 ppm , -68.5 ppm , $^1J_{\text{P,P}} = 417.9\text{ Hz}$, $10\text{ }^\circ\text{C}$, THF), **29a** (-83.1 ppm , $^1J_{\text{W,P}} = 74.3\text{ Hz}$, $10\text{ }^\circ\text{C}$, THF) und eine unbekannte Verbindung mit einer ^{31}P -Resonanz bei -73.6 ppm ($10\text{ }^\circ\text{C}$, THF) entstanden, während

Komplex **21a** langsamer abreagierte als der Phosphinidenoidkomplex **22a** (ohne Kronenether). Auffällig bei dieser Reaktionsverfolgung war, dass keiner der Diphosphenkomplexe beobachtet wurde. Dies könnte an der Bildung des Komplexes **21a** und dessen Folgereaktion mit dem Phosphinidenoidkomplex **22a** liegen (Abbildung 17).

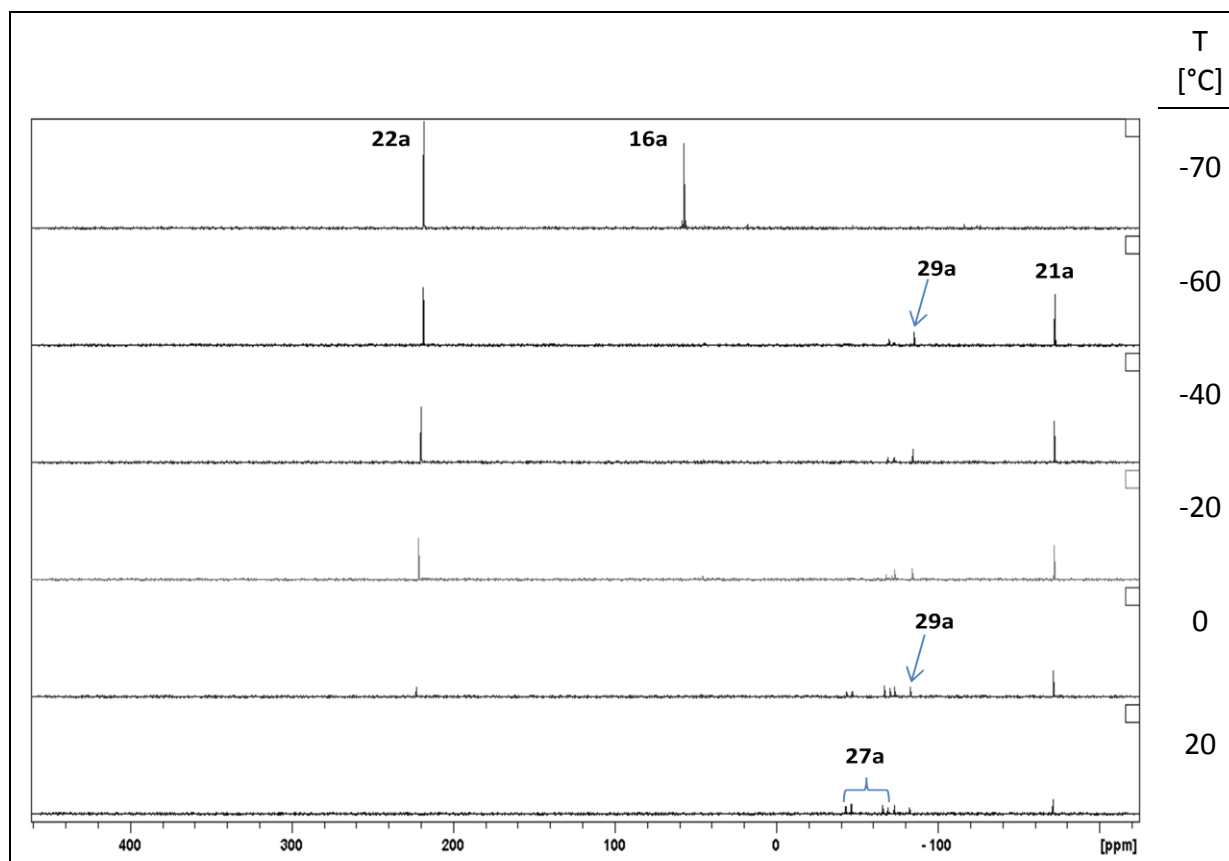
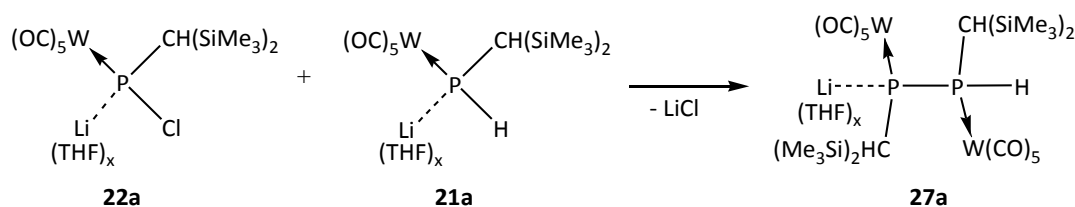


Abbildung 17: ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Reaktion von **16a** mit Lithiumdiisopropylamid in THF **ohne!** Zusatz von 12-Krone-4 (-70 °C → 20 °C)

Eine Zuordnung des Komplexes **21a** zum lithiierten Bis(trimethylsilyl)methylphosphan Wolframpentacarbonyl scheint plausibel zu sein. Seine Entstehung ist wahrscheinlich auf eine partielle Hydrolyse zurückzuführen, da beim Schütteln der Reaktionslösung (nach der ersten Messung bei -70 °C) das Eindringen von Feuchtigkeitsspuren durch die nicht ganz dichte Kappe des NMR-Röhrchens nicht auszuschliessen ist. Einen alternativen Bildungsweg für Komplex **21a** stellt der Cl/Li-Austausch ausgehend vom Chlorphosphankomplex **16a** dar. Die Bildung des AB-Spinsystems **27a** könnte aus einer Reaktion von Phosphinidenoidkomplex **22a** mit Komplex **21a** herrühren.

Die genauen Daten für das AB-Spinsystem **27a** konnten bei Raumtemperatur bestimmt

werden. Es wurden zwei Dubletts bei -46.0 ppm ($^1J_{P,P} = 423.4$ Hz, $^1J_{P,W} = 213.6$ Hz, $^1J_{P,H} = 281.0$ Hz, $^{2+3}J_{P,H} = 30.5 + 15.3$ Hz) und bei -67.2 ppm ($^1J_{P,P} = 423.4$ Hz, $^1J_{P,W} = 100.4$ Hz, $^2J_{P,H} = 6.4$ Hz) beobachtet. Anhand der Daten sowie der Reaktionabfolge erscheint der in Schema 34 dargestellte Strukturvorschlag für Komplex **27a** als plausibel.



Schema 34: Vorgeschlagene Salzeliminierungsreaktion der Komplexe **22a** und **21a** unter Bildung des Diphosphankomplexes **27a**.

III.4.2 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidchromkomplexes **22c**

Weitere NMR-Untersuchungen wurden an dem Chromkomplex **22c** durchgeführt. Im Gegensatz dazu konnten aufgrund der geringen Ausbeute bei der Synthese des Phosphanmolybdänkomplexes **16b** intensivere NMR-Studien an **22b** nicht erfolgen. Die Reaktion von Chlorphosphanchromkomplex **16c** mit LDA in Diethylether und in Gegenwart von 12-Krone-4 wurde bei -80 °C gestartet und ^{31}P -NMR-spektroskopisch bei schrittweiser Erwärmung verfolgt. Die erste Messung bei -80 °C zeigte eine nicht quantitative Umsetzung des Chlorphosphankomplexes **16c** und, dass das breite ^{31}P -NMR-Signal bei 275.5 ppm eine breite Schulter bei 274.5 ppm aufwies, die wie im Fall des Wolframkomplexes **22a** auf ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomere zurückzuführen war. Nach dem Schütteln der NMR-Probe wurden zusätzlich zu den beiden Signalen der Verbindung **22c** zwei AB-Spinsysteme beobachtet (A: -6.7 ppm, B: -23.4 ppm, ($^1J_{P,P} = 431$ Hz); A: -14.7 ppm, B: -33.9 ppm, ($^1J_{P,P} = 512$ Hz), die bei -60 °C verschwanden. Auffällig war, dass dann beide ^{31}P -NMR-Signale des Komplexes **22c** schärfer wurden und das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums trotz der relativ hohen Konzentration der Reaktionslösung sich verschlechterte bis die Signale bei 10 °C ganz verschwanden. Hier war – sehr wahrscheinlich aufgrund der hohen Konzentration – der Komplex **22c** als Feststoff ausgefallen und so nicht mehr NMR-spektroskopisch in Lösung detektierbar. Dies wurde nachher an der Bildung des zitronengelben Feststoffs im NMR-

Röhrchen „bestätigt“, konnte aber für weitere Charakterisierung aufgrund der Thermolabilität nicht isoliert werden. Vier Stunden später zeigte eine Messung derselben NMR-Probe bei 25 °C die Bildung mehrerer AB-Spinsysteme, die die Folgeprodukte des Komplexes **22c** und dessen Fähigkeit, verschiedene Folgereaktion einzugehen, darstellen. Eines der AB-Spinsysteme konnte eindeutig als der einkernige *E*-Diphosphenchromkomplex **25c** identifiziert werden^[78] ($\delta(^{31}\text{P}) = 448.3 \text{ ppm}, 477.8 \text{ ppm}; ^1J_{\text{P,P}} = 511.3 \text{ Hz}; \text{Et}_2\text{O}$). Unklar bleiben jedoch die Zuordnungen der AB-Spinsysteme **30** (A: $\delta(^{31}\text{P}) = -7.4 \text{ ppm}, ^1J_{\text{P,H}} = 463.3 \text{ Hz}$ (Dublett), $^3J_{\text{P,H}} = 272.3 \text{ Hz}$, (Dublett), $^4J_{\text{P,H}} = 16.2 \text{ Hz}$, (Dublett), $^4J_{\text{P,H}} = 10.3 \text{ Hz}$, (Dublett); B: $\delta(^{31}\text{P}) = -22.0 \text{ ppm}; ^1J_{\text{P,P}} = 458.3 \text{ Hz}; \text{Et}_2\text{O}$) und (A: $\delta(^{31}\text{P}) = -33.1 \text{ ppm}$, dd, $^1J_{\text{P,H}} = 350.0 \text{ Hz}, ^3J_{\text{P,H}} = 19.0 \text{ Hz}, ^1J_{\text{P,P}} = 426.1 \text{ Hz}$; B: $\delta(^{31}\text{P}) = -121.6 \text{ ppm}, ^1J_{\text{P,P}} = 425.8 \text{ Hz}; \text{Et}_2\text{O}$).

Eine Wiederholung der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verfolgung der gleichen Reaktion, allerdings in einer halb so hohen Konzentration wie die erste, zeigte die Bildung des Komplexes **22c** und einer neuen Verbindung ($\delta(^{31}\text{P}) = 133.4 \text{ ppm}; ^1J_{\text{P,H}} = 155.5 \text{ Hz}$), dessen Zuordnung nach Datenvergleich mit den Komplexen **21a** und **XXXII** ($(\text{OC})_5\text{WPH}_2\text{Li}$ ($\delta(^{31}\text{P}) = -273 \text{ ppm}, ^1J_{\text{P,H}} = 156 \text{ Hz}, ^1J_{\text{W,P}} = 68 \text{ Hz}$)^[61, 86] zum Komplex **21c** plausibel erscheint. Daneben bildeten sich zu geringen Anteilen zwei AB-Spinsysteme, die auch bei der konzentrierten Reaktionslösung beobachtet wurden und dessen ^{31}P -NMR-Signale auch hier zwischen -60 und -50 °C verschwanden. Zwischen -50 °C und -30 °C wurden im Spektrum fast ausschließlich die Signale der beiden Produkte **22c** und **21c** detektiert. Die Messungen bei höheren Temperaturen zeigten interessanterweise, dass die Intensitäten der beiden Signale abnahmen, während langsam die Signale des einkernigen Diphosphenchromkomplexes **25c**^[78] ($\delta(^{31}\text{P}) = 448.3 \text{ ppm}, 477.8 \text{ ppm}; ^1J_{\text{P,P}} = 511.3 \text{ Hz}; 10 \text{ }^\circ\text{C}; \text{Et}_2\text{O}$) und die der Verbindung **30** ($\delta(^{31}\text{P}) = -7.4 \text{ ppm}, -22.0 \text{ ppm}; ^1J_{\text{P,P}} = 458.3 \text{ Hz}; 10 \text{ }^\circ\text{C}$) erschienen.

III.5 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Nitrilen

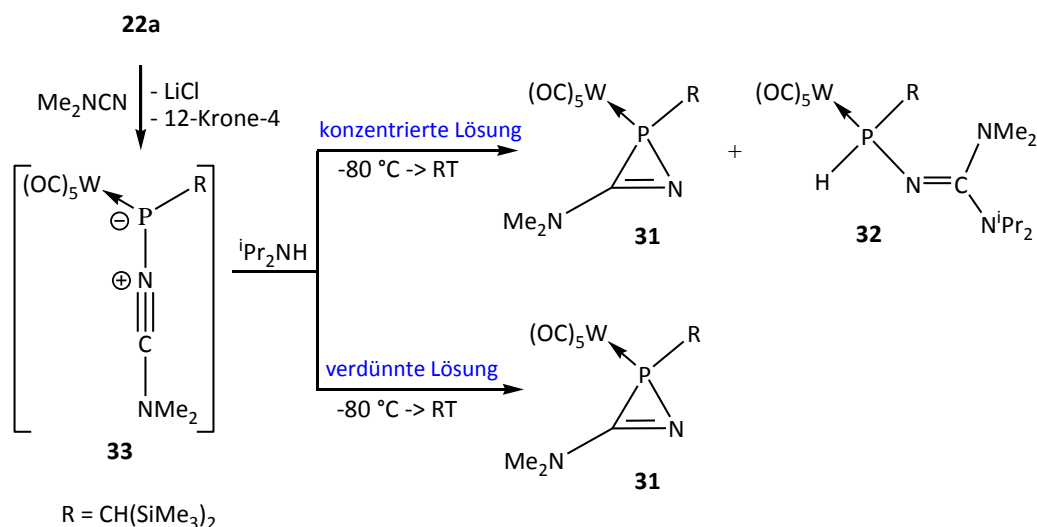
Die Reaktivität der neuen Substanzklasse **22a-c** sollte hinsichtlich ihrer Eignung als Phosphinidenkomplex-Synthesebaustein geprüft werden. Da intensive Reaktivitätsuntersuchungen an dem thermisch generierten terminalen Phosphinidenkomplex $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}]\text{W}(\text{CO})_5\}$ im Arbeitskreis Streubel unternommen und veröffentlicht wurden,

sollte hier versucht werden, vorwiegend den Phosphinidenoidwolframkomplex zu generieren und mit Abfangreagenzien zur Reaktion zu bringen. So sollte eine einfachere und schnellere Aussage über den Verlauf der Reaktionen anhand von Vergleichen der ^{31}P -NMR-Daten (Verschiebung in Kombination mit der W,P-Kopplungskonstante) gemacht werden.

III.5.1 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Dimethylcyanamid

Die Reaktion von **22a** mit Dimethylcyanamid in Diethylether bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte in verdünnter Reaktionslösung selektiv den *2H*-Azaphosphirenkomplex **31**^[105]. Bei höherer Konzentration wurde ein Produktgemisch aus dem *2H*-Azaphosphirenkomplex **31** und dem *P*-Iminophosphankomplex **32** im Verhältnis 1:1 erhalten. Um zu prüfen, ob es sich bei dem Komplex **32** um ein Folgeprodukt des *2H*-Azaphosphirenkomplexes **31** handelte, wurde eine Reaktion des isolierten Komplexes **31** mit Diisopropylamin bei Raumtemperatur durchgeführt. Da der *2H*-Azaphosphirenkomplex **31** keine Reaktion einging, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Komplex **32** nicht um ein Folgeprodukt des *2H*-Azaphosphirenkomplexes **31** mit Diisopropylamin handelte, sondern um eine 1,3-dipolare Addition am intermediär gebildetem Nitriliumphosphanylidkomplex **33** (Schema 35). Auch die Bildung des *2H*-Azaphosphirenkomplexes **31** ist vermutlich auf eine intramolekulare Ringschlußreaktion dieses Intermediates zurückzuführen.

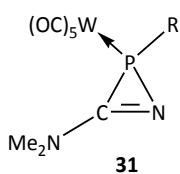
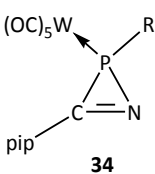
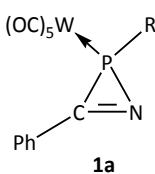
Die Trennung der beiden Produkte gelang mittels Tieftemperatur-säulenchromatographie an Al_2O_3 , wobei der *P*-Imino-substituierte Phosphankomplex **32** eine geringere Retentionszeit aufwies und das Eluieren des *2H*-Azaphosphirenkomplexes **31** eine höhere Polarität des Laufmittels erforderte. Neben der vollständigen Charakterisierung mittels NMR, MS, IR, EA konnten auch die Strukturdaten beider Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden.



Schema 35: Reaktion des Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Dimethylcyanamid

Während sich die NMR-Daten des Dimethylamin-substituierten *2H*-Azaphosphirenkomplexes **31** denen des *N*-Piperidin-substituierten **34**^[105] sehr stark ähneln, unterscheidet sich insbesondere die ³¹P-NMR-Verschiebung, die ¹³C-NMR-Verschiebung des Ring-Kohlenstoffatoms sowie dessen ⁽¹⁺²⁾J_{P,C}-Kopplungskonstante des Phenyl-substituierten *2H*-Azaphosphirenkomplexes **1a**^[106] von denen des Komplexes **31** (siehe Tabelle 9). Beide ³¹P-NMR-Resonanzen der Komplexe **31** und **34** erscheinen ca. 40 ppm tieffeldverschoben zu denen des Phenyl-substituierten *2H*-Azaphosphirenkomplexes **1a**, aber die ¹³C-NMR-Signale der Ring-Kohlenstoffatome sind hingegen um ca. 20 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu dem des **1a**. Bemerkenswert ist der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstantenbetrag, der im Fall der beiden *2H*-Azaphosphirenkomplexe **31** und **34** signifikant größer ist als im Fall des Phenyl-substituierten. Interessanterweise zeigen die beiden Kohlenstoffatome des Dimethylamin-substituenten in Komplex **31** unterschiedliche ¹³C-Resonanzen, die – ähnlich wie die ¹³C-Resonanzen der dem Stickstoffatom direkt benachbarten Kohlenstoffatome des Komplexes **34** – einen Hinweis auf eine starke π-Elektronen-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und den π-Elektronen der C=N-Doppelbindung des Dreirings liefern.

Tabelle 9: Vergleich ausgewählter NMR-Daten der 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **31**, **34**^[105] und **1a**^[106] (in CDCl₃, wenn nicht anders vermerkt)

	 31	 34	 1a
$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{P,W}}$)	-65.7 ppm (293.7 Hz)	-70.3 ppm (292.9 Hz)	-108.8 ppm (294.7 Hz)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{ring}}$ ($^{(1+2)}J_{\text{P,C}}$)	176.1 ppm (12.3 Hz)	175.4 (12.5 Hz) ^a	192.3 ppm (1.3 Hz)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{N-C}}$ (NMe ₂ /pip)	35.8 ppm 39.9 ppm	46.8 ppm ^a 50.8 ppm ^a	---

^a in C₆D₆

El-Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten neben dem Molekülionenpeak (m/z 584) und dem Peak nach Abspaltung eines CO-Moleküls (m/z 556), auch die Abspaltung der Dimethylaminonitril-Einheit mit anschließender sukzessiver CO-Abspaltung (M -Me₂NCN -3CO)^{•+} (m/z 402). Wie im Fall des Piperidin-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **34** wurde auch hier ein Peak nach Verlust der Nitril-Einheit und eines CO-Moleküls als Basispeak (m/z 486) beobachtet. Auch in anderen Fällen wurde diese PCN-Ringspaltung an 2*H*-Azaphosphirenkomplexen festgestellt.^[106, 107]

Die Röntgenstrukturanalyse lieferte die Molekülstruktur des Komplexes **31** (Abbildung 18), die einen Dreiring mit einer - verglichen mit den Bindungsdaten in Komplex **1a** – leicht verlängerten CN-Bindung [1.297(5)] und einem leicht vergrößerten endocyclischen Winkel am Phosphor [43.2(2)] zeigt (Tabelle 10).

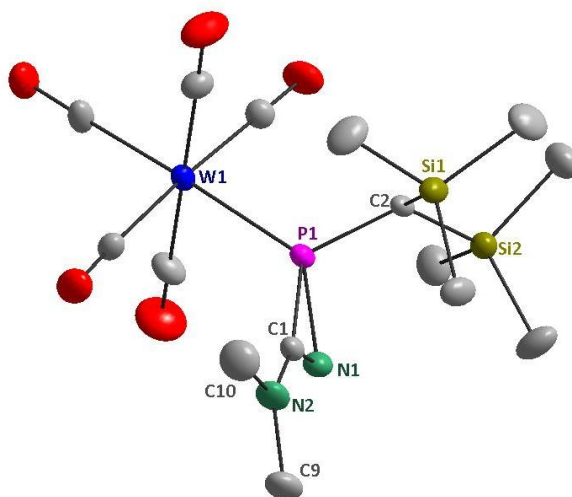


Abbildung 18: Molekülstruktur von **31** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; ein Bild mit vollständiger Atomnummerierung und weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **str012_m** auf S. 204.

Bemerkenswert an der Struktur des Komplexes **31** ist die koplanare Anordnung der beiden Ebenen C10-N2-C9 und C1-N1-P1 (Torsionswinkel ca. 4°) und eine sehr kurze C1-N2-Einfachbindung (1.326(5) Å) bzw. eine verlängerte C1-N1-Doppelbindung (1.297(5) Å). Diese Struktureigenschaften weisen auf eine ausgeprägte elektronische Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an N2 (Winkelsumme 360.1°) mit dem C=N π -System hin.

Tabelle 10: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **1a**^[106] und **31**.

1a ^[106]		31	
W1-P1	2.470(2)	P1-W1	2.476(1)
P1-C1	1.759(5)	P1-C1	1.750(4)
P1-N1	1.795(4)	P1-N1	1.777(3)
C1-N1	1.272(7)	C1-N1	1.297(5)
P1-C2	1.808(5)	P1-C2	1.809(4)
C1-P1-N1	41.9(2)	C1-P1-N1	43.2(2)
P1-C1-N1	70.6(3)	P1-C1-N1	69.5(2)
P1-N1-C1	67.5(3)	P1-N1-C1	67.3(2)

Die Röntgenstruktur von Komplex **32** (Abbildung 19) zeigt eine verdrehte Z-artige Konfiguration der Phosphoreinheit und der Dimethylamino-Gruppe an der C1-N1-Doppelbindung mit einem Torsionswinkel von ca. $29.6(2)^\circ$ (Winkel zwischen der P1- N1-C1- und der N1-C1-N2-N3-Ebene), die wahrscheinlich durch die sterisch anspruchsvollen Gruppen am Phosphor zustande kommt. Beide Stickstoffatome N2 und N3 sind trigonal planar umgeben und zeigen Winkelsummen von 359.9° an N2 (Dimethylamino-Gruppe) und 354.1° an N3.

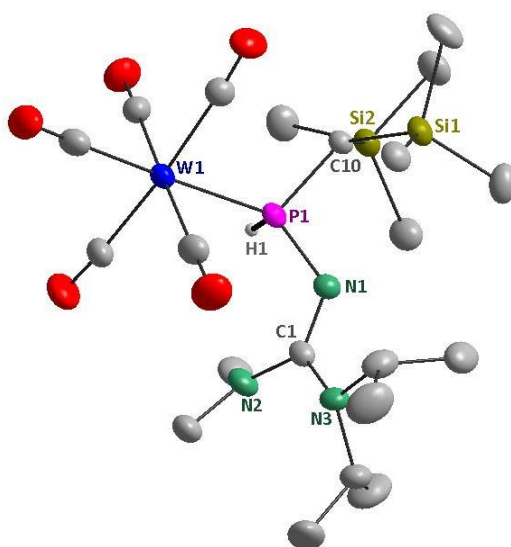
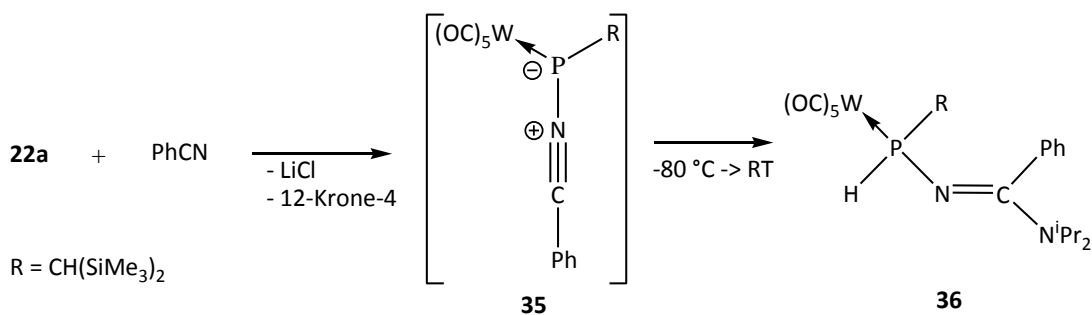


Abbildung 19: Molekülstruktur von **32** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; ein Bild mit vollständiger Atomnummerierung und weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **str012_m** auf S. 208.

III.5.2 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Benzotrifil

Die Reaktion von **22a** mit Benzotrifil lieferte, unter den gleichen Bedingungen wie die Reaktion von **22a** mit Dimethylcyanamid, ausschließlich den *P*-Iminophosphankomplex **36**. Auch hier handelte es sich vermutlich um eine 1,3-dipolare Addition am intermediär gebildeten Nitriliumphosphanylidkomplex **35** (Schema 36). Verbindung **36** konnte säulenchromatographisch isoliert und charakterisiert werden.

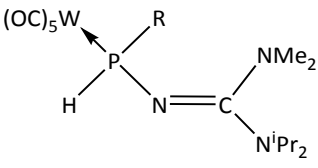
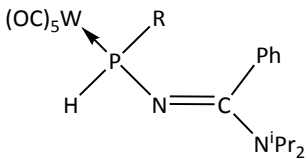


Schema 36: Reaktion des Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Benzonitril und Diisopropylamin

Sowohl die ^{31}P -NMR-Verschiebungen als auch die W,P-Kopplungskonstantenbeträge der beiden Verbindungen **32** und **36** haben vergleichbare Werte, wobei die ^{31}P -Resonanz des Komplexes **36** um ca. 12 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Auch auf die ^{13}C -Resonanz des Kohlenstoffatoms der N=C-Doppelbindung zeigen die direkt gebundenen Substituenten keinen bemerkenswerten Einfluß. Sehr auffällig sind allerdings die Beträge der $^2J_{\text{P,H}}$ - und der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zwischen dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Proton und Phosphor bzw. dem PH-Proton. Im Fall des Dimethylamino-substituierten Komplexes beträgt die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante 4.34 Hz und die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante 2.55 Hz, welche ungefähr die Hälfte der Beträge für den Phenyl-substituierten Komplex ist (siehe Tabelle 11).

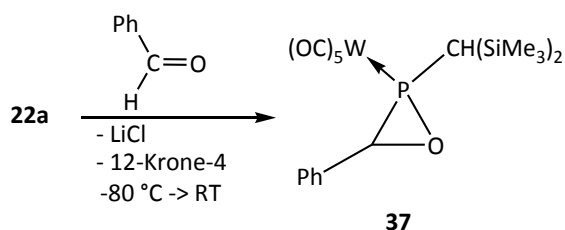
Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **32** zeigt je zwei Signale mit Dublettaufspaltung für die Isopropylgruppen [1.26 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6.89$ Hz) und 1.29 ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6.99$ Hz)]. Im Fall von Verbindung **36** sind die Methyl-Protonen einer Isopropylgruppe nicht magnetisch equivalent, so dass man zwei unterschiedliche Signale für je eine Methylgruppe beobachtet [1.07 ppm (6H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.70$ Hz); 1.43 ppm (3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.80$ Hz); 1.52 ppm (3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.70$ Hz)].

Tabelle 11: Vergleich ausgewählter NMR-Daten (CDCl_3 , $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) der Komplexe **32** und **36**

δ	 32	 36
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ($^1J_{\text{P,W}}$)	-3.4 (246.7 Hz)	8.9 (256.9 Hz)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{N=C}}$ [ppm] ($^2J_{\text{P,C}}$)	160.1 (8.7 Hz)	160.5 (9.1 Hz)
$\delta^1\text{H}_{\text{PCH}}$ [ppm] ($^2J_{\text{P,H}}/{}^3J_{\text{H,H}}$)	0.80 (4.34 Hz/2.55 Hz)	0.97 (8.12 Hz/5.00 Hz)
$\delta^1\text{H}_{\text{PH}}$ [ppm] ($^1J_{\text{P,H}}/{}^3J_{\text{H,H}}$)	7.60 (306.7 Hz/2.55 Hz)	6.33 (315.3 Hz/5.00 Hz)

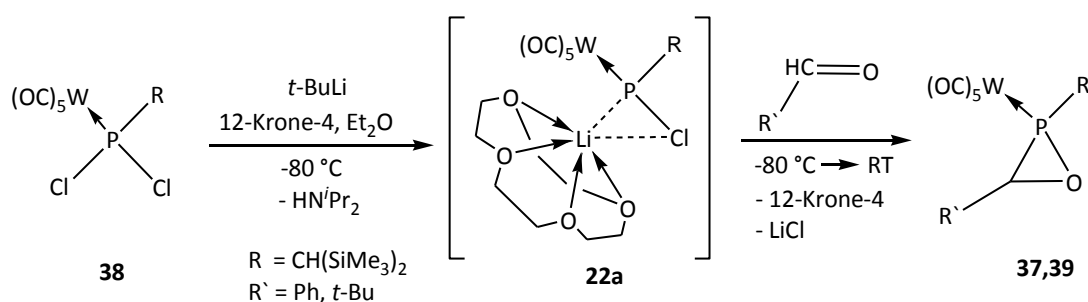
III.6 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Benzaldehyd

Die Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **22a**, der entsprechend Schema 31 aus dem Chlorphosphankomplex **16a** und LDA hergestellt wurde, führte in einer nachfolgend durchgeführten Reaktion mit Benzaldehyd selektiv zu dem Oxaphosphirankomplex **37**,^[108] welcher erstmalig im Jahre 1997 im Arbeitskreis Streubel durch thermische Generierung des Phosphinidenkomplexes $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}\}\text{W}(\text{CO})_5]$ und dessen Reaktion mit Benzaldehyd dargestellt, isoliert und vollständig charakterisiert wurde.



Schema 37: Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit Benzaldehyd.

Die in Schema 30 (S. 45) dargestellte Cl/Li-Austauschreaktion führte zu der Überlegung, dass man den Cl/Li-Phosphinidenoidkomplex **22a** auch ausgehend von dem Dichlorphosphankomplex **38** und *tert*-Butyllithium erzeugen könnte. In der Tat lieferte diese Reaktion in Gegenwart von 12-Krone-4 und Benzaldehyd ebenfalls die selektive Bildung des Oxaphosphirankomplexes **37**. Die Abfangreaktion mit *tert*-Butylaldehyd führte zu einem Hauptprodukt, das eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 20.1 ppm und einen W,P-Kopplungskonstantenbetrag von 300.1 Hz aufwies und im für Oxaphosphirankomplexe typischen Bereich liegt.



Schema 38: Erzeugung des Phosphinidenoidkomplexes **22a** aus **38** und *t*-BuLi und Reaktion mit Aldehyden

Beide Methoden zur Erzeugung von Komplex **22a** fanden in der Folge im Arbeitskreis Streubel erfolgreichen Einsatz z.B. in der Synthese weiterer Oxaphosphirankomplexe und ermöglichten so eine intensive Untersuchung dieser Substanzklasse.^[101, 109]

III.7 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber *cis*-Stilben und Phenylacetylen

Die Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit *cis*-Stilben lieferte nicht den Phosphirankomplex **40**. Dieser konnte als das [2+1]-Cycloadditionsprodukt eines terminalen Phosphinidenkomplexes mit der C=C-Doppelbindung früher durch thermische Reaktion des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **1a** und *cis*-Stilben erhalten werden.^[110] Stattdessen wurden hier im ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale der Diphosphenkomplexe **23a**, **24a** und **25a** beobachtet.

Im Gegensatz dazu führte die Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit Phenylacetylen zum *1H*-Phosphirenkomplex **41**; dieser Komplex war vorher von Streubel und Mitarbeitern durch thermische Generierung (aus dem *2H*-Azaphosphirenkomplex **1a**) und Reaktion des terminalen Phosphinidenoidkomplexes dargestellt worden.^[111]

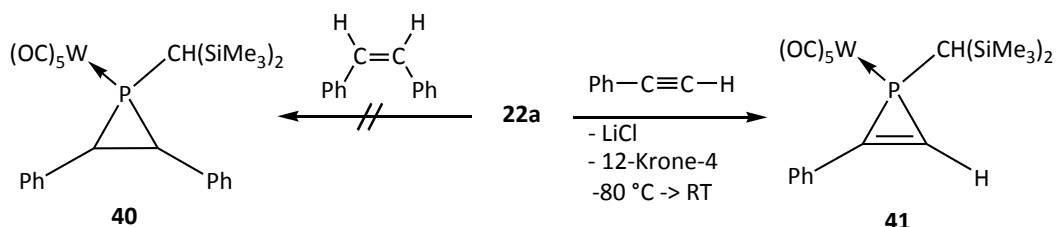


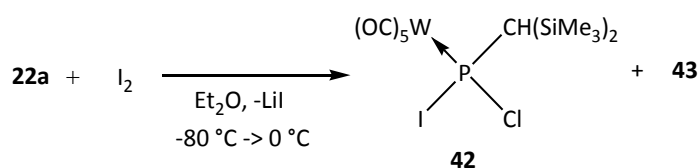
Abbildung 20: Reaktivität des Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber *cis*-Stilben und Phenylacetylen.

Interessanterweise reagierte der Phosphinidenoidkomplex **22a** mit Iodphenylacetylen nicht phosphinidenartig unter Bildung eines *C*-Iod-substituierten *1H*-Phosphirenkomplexes, sondern nukleophil unter Erhalt der P-Cl-Bindung (siehe Kapitel III.8.3).

III.8 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Iodverbindungen

III.8.1 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber elementarem Iod

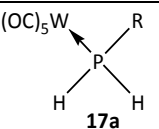
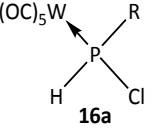
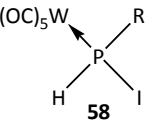
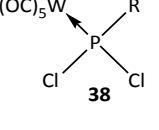
Die Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit elementarem Iod lieferte fast selektiv den Komplex **42**, der sich durch eine ³¹P-NMR-Resonanz von 77.4 ppm (Et₂O) und einer im Vergleich zu Chlorophosphankomplex **16a** großen W,P-Kopplungskonstante von 311.5 Hz und einer kleinen P,H-Kopplungskonstante von 3.8 Hz auszeichnete.

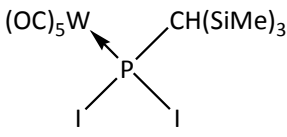


Schema 39: Reaktion des Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit elementarem Iod

Als Nebenprodukt entstand die Verbindung **43** mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von -21.4 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 296.3\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,H}} = 5.1\text{ Hz}$). Vergleicht man die Daten des Nebenproduktes **43** mit denen des Phosphankomplexes **17a** und Iodophosphankomplexes **58**, so stellt man fest, dass in Komplex **43** die Substitution eines H-Atoms durch ein I-Atom eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR Signals und zugleich eine Erhöhung des W,P-Kopplungskonstantenbetrages bewirkt. Diese relative Änderung der Daten lässt sich auch im Fall des Chlorderivats beobachten, wobei die einfache Substitution durch ein Cl-Atom eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P NMR Signals um ca. 160 ppm zur Folge hat, und die zweifache Substitution eine weitere Tieffeldverschiebung um 100 ppm , also ungefähr um $2/3$ weniger als zuvor.^[96, 112] Daher erscheint die Zuordnung der Daten des Nebenproduktes **43** zu dem Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Diiodophosphanwolframkomplex als plausibel (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der ^{31}P -NMR Daten der Chlor- (**16a**, **38**) und Iodophosphankomplexe (**58**) und Komplex **17a** ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]; $^2J_{\text{P,H}}$ [Hz])		
 <p>17a</p>	<p>-113 (212)</p>		
 <p>16a</p>	<p>$53.7^{[96]}$ (269)</p>	 <p>58</p>	<p>-49.4 (254.1)</p>
 <p>38</p>	<p>$150^{[112]}$ (330)</p>	<p>Neben- produkt 43</p>	<p>-21.4 (296.1; 5.1)</p>



vorgeschlagene Struktur
für das Nebenprodukt
43

Die Trennung der beiden Komplexe **42** und **43** voneinander erwies sich aufgrund der sehr ähnlichen Lösungs- und Laufeigenschaften als schwierig, so dass die NMR-spektroskopische Charakterisierung nur aus einer 9 : 1 Mischung aus Komplex **42** und Nebenprodukt **43** gelang. Die Röntgenstrukturanalyse von **42** konnte jedoch nach Kristallisation aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung an Einkristallen durchgeführt

werden.

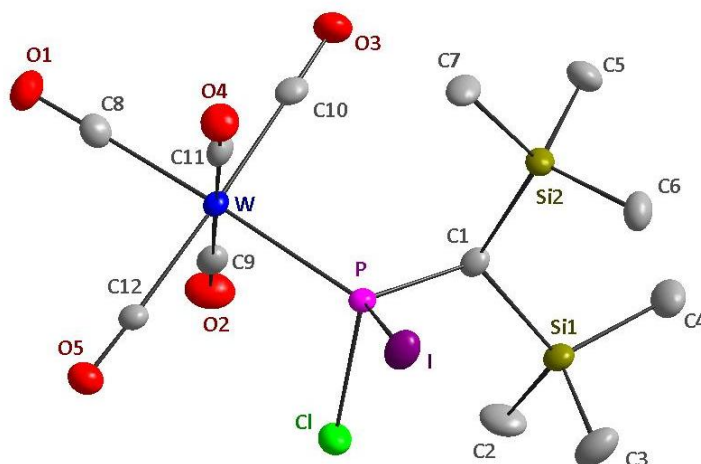


Abbildung 21: Molekülstruktur von **42** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **joerg103/GSTR042** auf S. 213.

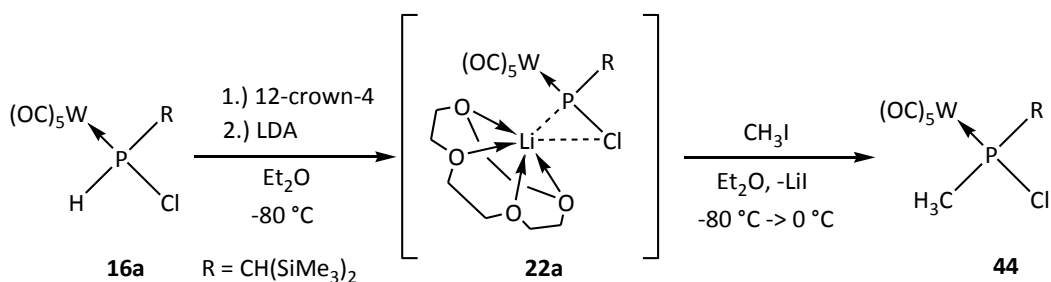
Komplex **42** weist eine typische pyramidale Anordnung am Phosphor mit einem kleinen C1-P-I-Winkel ($95.78(6)^\circ$) und einem großen W-P-C1-Winkel ($120.05(16)^\circ$) auf. Vergleicht man die P-W-, P-C1- und P-Cl-Bindungsabstände mit denen in Dichlorphosphanwolframkomplex **38**^[112], so stellt man fest, dass diese im Fall von Komplex **42** leicht verlängert sind, was möglicherweise durch den räumlichen Anspruch des großen Iodatoms verursacht wird. (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] in Komplexen **42** und **38**^[112] (R = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

	 42	 38
P-W	2.4742(12)	2.4589(7)
P-C1	1.819(5)	1.804(3)
P-Cl	2.0988(17)	2.0598(9)
W-P-C1	120.05(16)	119.57(9)
C1-P-Cl	106.89(17)	103.3(9)

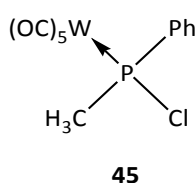
III.8.2 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Iodmethan

Das Erzeugen des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** in Gegenwart von Iodmethan lieferte selektiv den *P*-Methyl-substituierten Chlorphosphankomplex **44** (Schema 40), der isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.



Schema 40: Reaktion des Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Iodmethan.

Verbindung **44** weist eine ³¹P-NMR-Resonanz von 105.4 ppm mit ¹J_{W,P} = 273.4 Hz (CDCl₃) auf, welche vergleichbar ist mit dem Phenyl-substituierten Chlor(methyl)phosphankomplex **45** (103.6 ppm; ¹J_{W,P} = 290 Hz; CDCl₃)^[113]. Die ¹H-NMR-Verschiebung der Methyl-Wasserstoffatome von Komplex **44** ist mit 1.77 ppm leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu der von Komplex **45** (2.57 ppm) und weist mit knapp 9 Hz eine größere P,H-Kopplung auf (**45**: 5 Hz).^[113]



Der Vergleich von Komplex **44** mit dem Chlorphosphankomplex **16a** zeigt, dass das Ersetzen eines H-Atoms durch eine Methylgruppe eine Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Resonanz um ca. 50 ppm bewirkt, was auf eine elektronenziehende bzw. entschirmende Wirkung des Kohlenstoffatoms hinweist, und weiterhin findet man einen leicht vergrößerten Betrag der W,P-Kopplungskonstante (von 273.4 Hz im Vergleich zu 269.6 Hz (**16a**)).

Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man für das am Phosphor direkt gebundene C-Atom der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe und für das C-Atom der Methylgruppe jeweils ein Signal mit

Dublett-Aufspaltung bei ähnlichen Resonanzen (31.1 ppm; $^1J_{P,C} = 13.6$ Hz und 30.8 ppm; $^1J_{P,C} = 18.4$ Hz). Das ^{13}C -NMR-DEPT90-Experiment ermöglichte dann jedoch die eindeutige Zuordnung des ^{13}C -NMR-Signals bei 31.1 ppm zu dem C-Atom der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe.

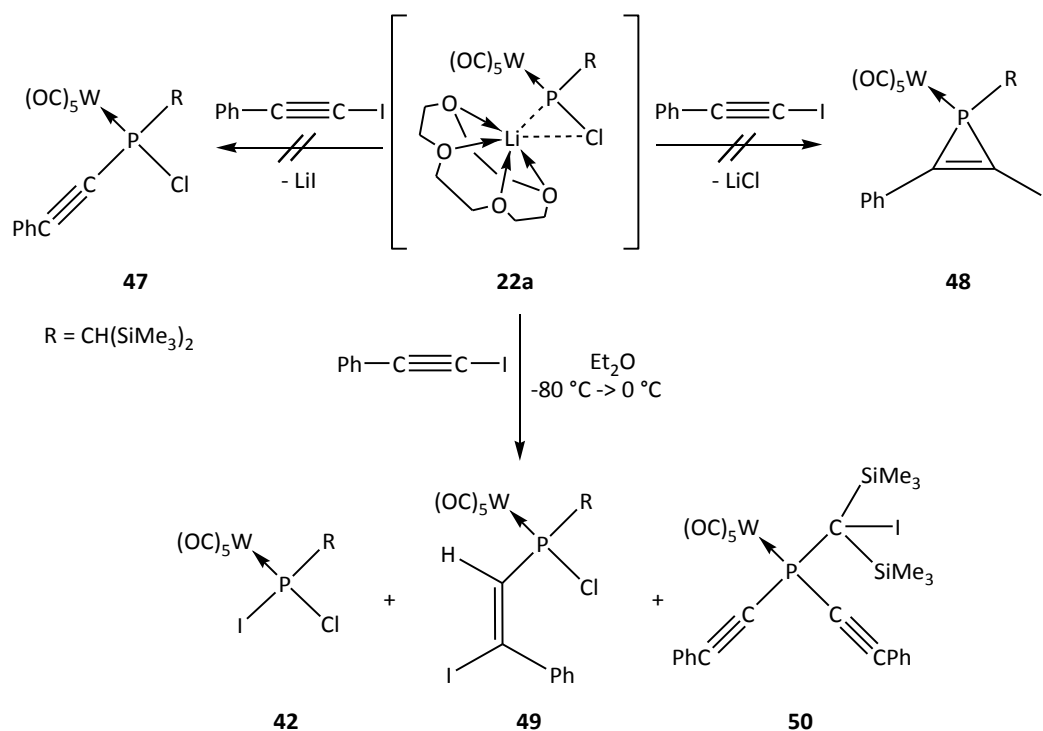
Das EI-Massenspektrum des Komplexes **44** zeigt die sukzessive Abspaltung von CO-Gruppen aus dem Radikalkation (m/z 564), wobei das Fragment m/z 424 nach Abspaltung aller 5 CO-Gruppen als Basispeak detektiert werden konnte.

Die in Schema 40 vorgestellte Reaktion wurde so modifiziert, dass die Zugabe von Iodmethan nach der Erzeugung des Phosphinidenoidkomplexes **22a** erfolgte. Dabei wurde Iodmethan nach 2 Minuten zu der Reaktionslösung von **22a** zugegeben. Es wurde keine Änderung der Produktbildung beobachtet. Interessanterweise brachte aber die Zugabe von Iodmethan zu der Reaktionslösung nach ca. 15 Minuten bei -80 °C oder nach dem Aufwärmen auf -60 °C ein Produktgemisch aus den Komplexen **46**, die eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 252.5 ppm ($^1J_{P,W} = 256.9$ Hz) aufweist, **44**, **26a** mit $\delta^{31}\text{P}$: -43.3 ppm ($^1J_{W,P} = 228.9$ Hz, $^1J_{P,H} = 320.4$ Hz) und einem Komplex mit einer ^{31}P -Resonanz bei -61.8 ppm ($^1J_{W,P} = 227.6$ Hz) (4 : 18 : 3 : 1).

III.8.3 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Iodphenylacetylen

Zunächst wurde die Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Iodphenylacetylen, welches in-situ durch Lithiierung von Phenylacetylen mit *n*-BuLi und anschließender Iodierung mit elementarem Iod hergestellt wurde, untersucht. Es ergaben sich nicht die erwarteten Produkte, d.h. der Phenylacetylen-substituierte Chlorphosphankomplex **47** oder das [2+1]-Cycloadditionsprodukt **48**, sondern der Iodochlorphosphankomplex **42** sowie die zwei neuen Verbindungen **49** und **50** (Schema 41) in unterschiedlichen Verhältnissen, die isoliert und charakterisiert werden konnten. Da mehrere Wiederholungen der Reaktion kein reproduzierbares Produktverhältnis lieferten, wurde die Reaktion mit isoliertem Iodphenylacetylen durchgeführt. Iodphenylacetylen

wurde nach der gleichen Reaktion wie in Lit. ^[114], allerdings mit modifizierter Aufarbeitung, in 51 %iger Ausbeute analysenrein hergestellt.

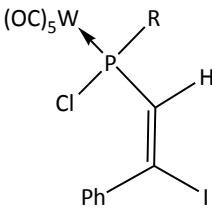
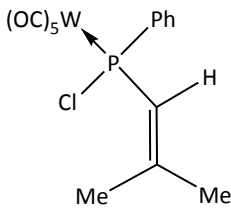
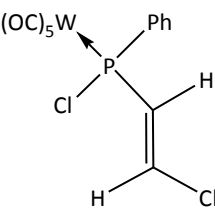
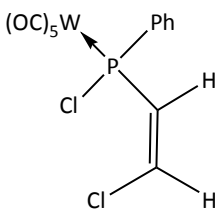


Schema 41: Reaktion des Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Iodphenylacetylen.

Bei der Reaktion von Komplex **22a** mit reinem Iodphenylacetylen im Verhältnis 1 : 4 wurde eine Produktmischung aus **42**, **49** und **50** im Verhältnis 6 : 1 : 12 erhalten. Dass die Bildung von Komplex **50** abhängig von der Konzentration des Iodphenylacetylens ist, zeigte die Reaktion von Komplex **22a** mit Iodphenylacetylen im Verhältnis 1 : 1, da auch hier eine Mischung der Komplexe **42**, **49** und **50** entstand, und zwar im Verhältnis 6 : 1 : 2.

Die ³¹P-NMR-Verschiebung des Vinylchlorophosphankomplexes **49** erscheint in der Region, in der auch die vergleichbaren Vinylchlorophosphankomplexe **51**^[115] und **52a,b**^[115] beobachtet wurden. Der P,W-Kopplungskonstantenbetrag ist ebenfalls in der Größenordnung, wie sie auch vergleichbare Vinylchlorophosphankomplexe zeigen (Tabelle 14), wobei der ¹J_{W,P}-Wert von **49** mehr Ähnlichkeiten mit denen der halogensubstituierten Komplexen **52a,b** aufweist als mit dem Alkylsubstituierten Komplex **51**.

Tabelle 14: Vergleich ausgewählter NMR-Daten der Komplexe **49**, **51**^[115] und **52a,b**^[115] (in CDCl₃; R = CH(SiMe₃)₂).

				
	49	51	52a	52b
$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{P,W}}$)	89.7 ppm (283.6 Hz)	80.2 ppm (273.6 Hz)	79.1 ppm (289.3 Hz)	79.8 ppm (286.4 Hz)
$\delta^1\text{H}_{\text{vinyl-H}}$ ($^2J_{\text{P,H}}$)	7.40 ppm (16.8 Hz)	6.24 ppm (32.7 Hz)	6.78 ppm (14 Hz)	6.83 ppm (10.8 Hz)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{vinyl-CH}}$ ($^1J_{\text{P,C}}$)	140.7 ppm (11.0 Hz)	124.71 ppm (30.8 Hz)	n.a.*	133.17 ppm (25.3 Hz) 135.39 ppm (18.3 Hz)

*n.a. = nicht angegeben.

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Resonanzen zu den beiden unterschiedlichen Vinyl-Kohlenstoffatomen konnte mittels ¹³C-Dept-Experimenten gestützt werden. Dabei wurde das Signal mit Dublettaufspaltung ($^1J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz) bei einer Verschiebung von 140.7 ppm beobachtet, während das Signal mit der ¹³C-NMR-Verschiebung von 139.8 ppm ($^2J_{\text{P,C}} = 4.4$ Hz) vollständig verschwand, und demnach dem Iod- und Phenyl-substituierten Vinyl-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann.

Im IR-Spektrum zeigt das Auftreten von schwachen Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 1598, 1568 und 1581 cm⁻¹ die Anwesenheit von C=C-Doppelbindungen.

Im EI-Massenspektrum werden neben dem Molekülionenpeak (M^{•+}:m/z 778) weitere Peaks nach Abspaltung von zunächst einem (m/z 750), dann von weiteren 3 CO-Molekülen (m/z 638) beobachtet. Zusätzlich zu diesem Zerfall, wird der Verlust eines Iod-Atoms (m/z 651) sowie der Vinylgruppe (m/z 551) mit anschließender Abspaltung der W(CO)₅-Gruppe (m/z 225) beobachtet. Parallel dazu erfolgt ausgehend vom Molekülion (m/z 778) die

Abspaltung von einem Cl-Atom und der W(CO)₅-Gruppe, was zu dem Basispeak (m/z 419) führt.

Aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung konnten blaßgelbe, fast farblose Kristalle des Vinylchlorophosphankomplexes **49** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle waren allerdings sehr trüb und waren von geringer Qualität, was sich auch in der Struktur widerspiegelte. Die Struktur weist eine nicht korrekte Besetzungszahl von „C8“ auf, d. h. C8 konnte nicht richtig bestimmt werden.

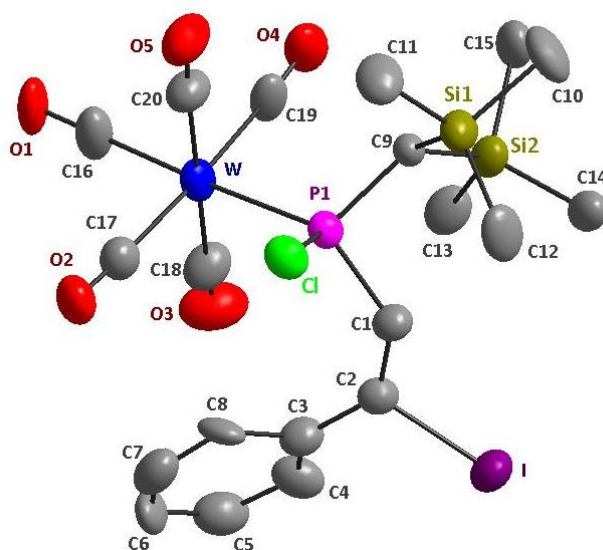
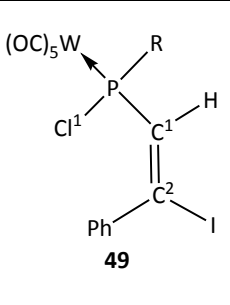
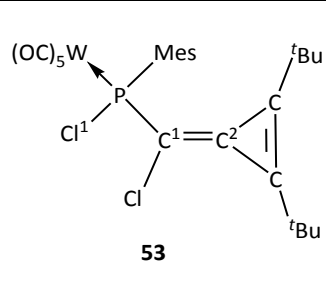


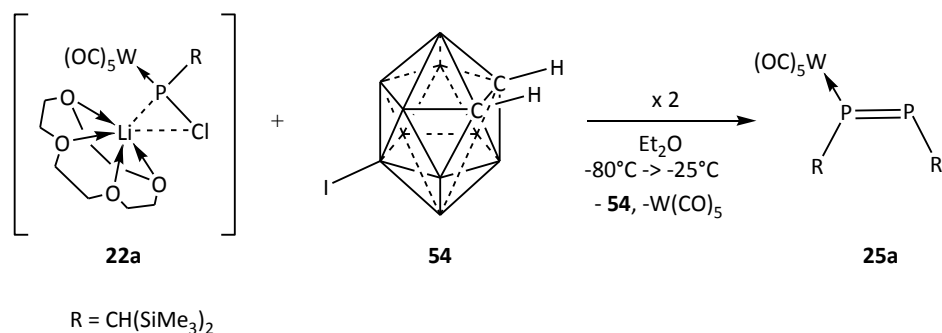
Abbildung 22: Molekülstruktur von **49** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **GSTR064/Greg552** auf S. 218.

Der Vergleich der Bindungsdaten von Komplex **49** mit denen vom literaturbekannten Vinylchlorophosphan **53**^[116] zeigt, dass der Komplex **49** keine bemerkenswerten Strukturdaten aufweist, da alle für den Verbindungstyp charakteristischen Bindungslängen vergleichbar mit denen in Verbindung **53** sind (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Vergleich der Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in Komplexen **49** (R = CH(SiMe₃)₂) und **53**^[116].

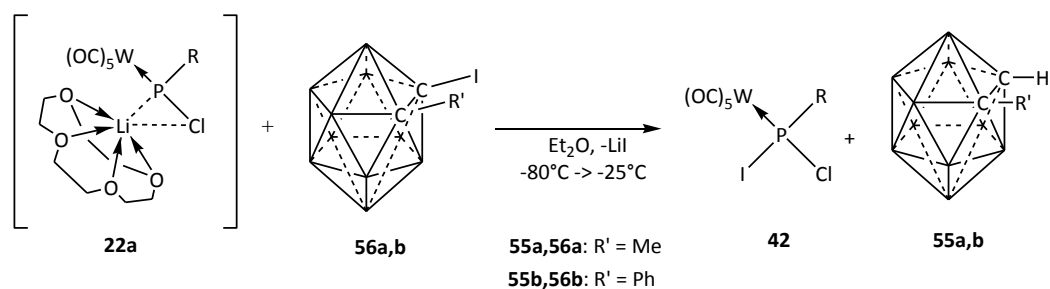
Bindungslängen/ Bindungswinkel		
P-W	2.496(3)	2.4987(7)
P-Cl ¹	2.099(4)	2.0920(10)
P-C ¹	1.831(10)	1.782(3)
C ¹ -C ²	1.323(13)	1.331(4)
Cl ¹ -P-C ¹	97.8(3)	
W-P-Cl ¹	106.93(14)	
P-C ¹ -C ²	132.1(9)	

Vergleicht man ausgewählte Bindungslängen in Komplex **50** mit den entsprechenden Bindungslängen in Komplex [Cr(CO)₅P(C≡CPh)₃]¹⁵ (C≡C 1.176, P-C 1.748 und 1.753 Å), so stellt man fest, dass die C≡C- und P-C-Bindungen in Komplex **50** (C8-C9 1.202(4), C16-C17 1.205(4), P-C8 1.762(3) und P-C16 1.762(3) Å) leicht verlängert sind. Die P-C≡C-Bindungswinkel in Komplex **50** betragen 167.5(3)° und 167.0(3)°, und sind leicht in Richtung der W(CO)₅-Gruppe gebogen.



Schema 42: Reaktion von Phosphinidenoidkomplex **22a** mit 9-Iodo-ortho-carboran **54**.

Da die C-H-Bindung in Carboranen ähnlich wie die C-H-Bindung in Acetylenen als Überlappung eines sp-Orbitals mit dem s-Orbital des H-Atoms angesehen werden kann und Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten erwarten ließ,^[117] wurden Reaktionen des Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit 1-Iodo-2-methyl- und 1-Iodo-2-phenyl-substituierten Carboranen **56a,b** durchgeführt. **56a,b** wurden aus den jeweiligen Vorläufern 1-Methyl- bzw. 1-phenyl-ortho-Carboranen **55a,b** durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit elementarem Iod bei 0 °C hergestellt. Eine nukleophile Substitution des Iod-Atoms und damit eine Knüpfung des Phosphanylphosphors an das Carboran wurde nicht realisiert. Stattdessen wurde eine intermolekulare Iod-Transferreaktion unter Bildung des *P*-Iodo-substituierten Chlorphosphankomplexes **42** beobachtet, der zusammen mit den Carboranen **55a,b** gebildet wurde (Schema 43).

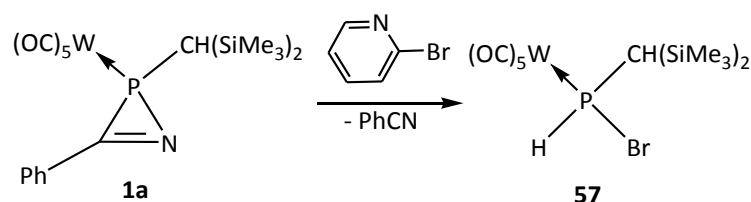


Schema 43: Reaktion von Phosphinidenoidkomplex **22a** mit C-Iodo-ortho-carboranen **56a,b**.

IV Li/Br- und Li/I-Phosphinidenoidkomplexe

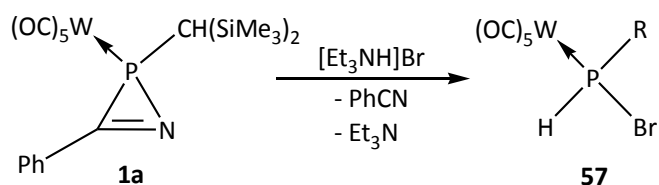
IV.1.1 Darstellung von [Bis(trimethylsilyl)methyl-bromo- und iodophosphan- κP]pentacarbonylmetall(0)-komplexen **57** und **58**

Die Synthese von Bromophosphankomplex **57** gelang A. A. Khan et al. durch Reaktion von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1a** mit 2-Bromopyridin.^[118]



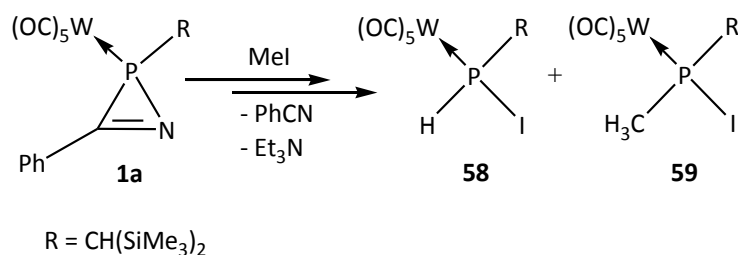
Schema 44: Darstellung von Bromophosphankomplex **57** ausgehend von Komplex **1a** und 2-Bromopyridin.^[118]

Der Versuch, diese Reaktion zu reproduzieren, zeigte, dass diese unselektiv verläuft und nur schlechte Ausbeuten an Komplex **57** lieferte. Daher war es notwendig, eine neue Route für die Darstellung von **57** zu entwickeln. Komplex **57** konnte ausgehend von isoliertem 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1a** mit Triethylammoniumbromid thermisch selektiv hergestellt und mittels Säulenchromatographie als hellgelber, kristalliner Feststoff in 35 %iger Ausbeute rein erhalten werden (Schema 45).



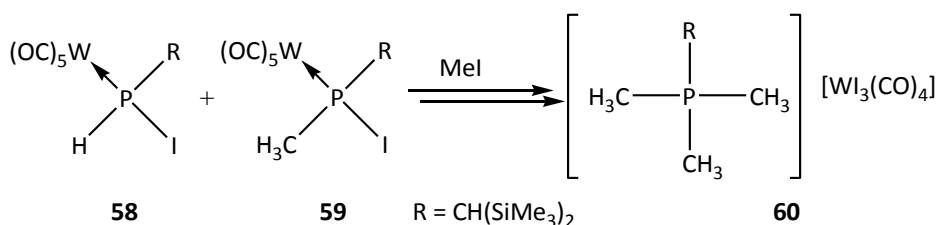
Schema 45: Selektive Synthese des Bromophosphankomplexes **57** durch Thermolyse von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1a** mit Triethylammoniumbromid.

Die Synthese des Iodophosphankomplexes **58** konnte, ausgehend von 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1a**, durch eine Reaktion mit Methyljodid realisiert werden (Schema 46).



Schema 46: Reaktion des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **1a** mit Methyljodid.

Allerdings zeigte sich bei einer längeren Reaktionszeit, dass das Insertionsprodukt **58** abnahm, und sich ein neues Produkt [[{Bis(trimethylsilyl)methyl}trimethylphosphonium]-triiodo(tetracarbonyl)wolframat] **60** bildete.



Schema 47: Folgereaktion des Komplexes **59** zu Phosphoniumwolframat **60**

Die Molekülstruktur von **60** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 24). Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Ionenpaare, von denen hier nur eines diskutiert wird. Das Anion besteht aus einem verzerrt-oktaedrisch koordinierten Wolframzentrum, wobei der Oktaeder durch einen Carbonylliganden (C1a, O1a) überdacht ist. Zwei Iodatome (I1a, I1c) und zwei Carbonylliganden (C1c, O1c und C1d, O1d) besetzen die äquatoriale Ebene, während ein Iodatome (I1b) und ein Carbonylligand (C1b, O1b) die beiden leichtverzerrten axialen Ecken füllen. Wie erwartet, wird eine – wahrscheinlich sterisch bedingte – Dehnung der äquatorialen Wolfram-Iod-Bindungen festgestellt. Der geringe Unterschied zwischen äquatorialer und axialer W-I-Bindung (1.5–1.7 pm) belegt die Abwesenheit weiterer Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Im Unterschied dazu wurden durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen verursachte Verlängerungen von Wolfram-Iod-Bindungen in [(*tert*-C₄H₉)₃PI][W(CO)₄I₃] beobachtet.^[119] Die Phosphoniumeinheit von **60** wurde bereits an anderer Stelle anhand ihrer NMR- und IR-Daten als Kation des Salzes [(CH₃)₃PCH(SiMe₃)₂][W(CO)₃-η⁵-C₅H₅] beschrieben,^[120] über eine Röntgenstrukturanalyse wurde jedoch nicht berichtet.

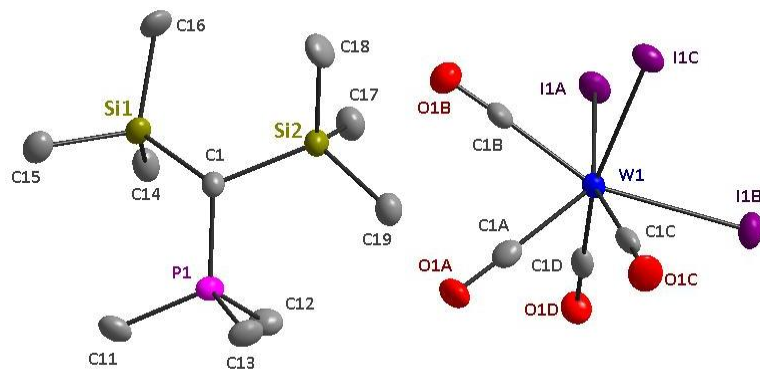


Abbildung 24: Molekülstruktur von **60** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **str022** auf S. 243.

Eine selektive sowie direkte Synthese von Komplex **58** gelang letztendlich jedoch nur durch den Einsatz von Bis(trimethylsilyl)methylen(iodo)phosphan in der Kondensationsreaktion mit dem Carbenkomplex **15a** und einer nachfolgenden, dem Chlorphosphankomplex **16a** analogen, thermischen Reaktion. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte Verbindung **58** als sonnenblumengelber, kristalliner Feststoff in mäßiger Ausbeute erhalten werden (36 %).

Von der literaturbekannten Verbindung **58** konnten auch Einkristalle gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **58** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pccn mit 8 Moleküleinheiten in der Elementarzelle.

Die Daten von **58** werden in Kapitel V.2 (S. 87) im Vergleich mit den anderen Halogenophosphanwolframkomplexen vorgestellt und diskutiert (Tabelle 20).

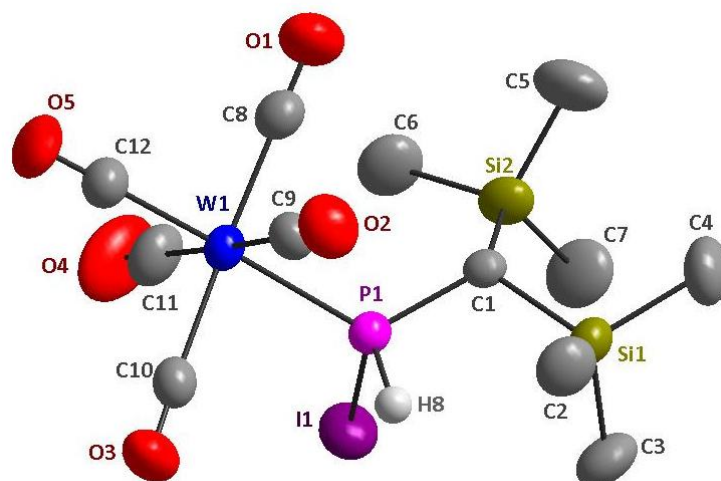


Abbildung 25: Molekülstruktur von **58** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; ein Bild mit vollständiger Atomnummerierung und weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **gstr028/joerg37** auf S.232.

IV.1.2 Darstellung und Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten der Li/Br- und Li/I-Phosphinidenoidwolframkomplexe **61** und **62**

Um die Reihe der Li/X-Wolframphosphinidenoidkomplexe zu erweitern, wurden erste Untersuchungen zur Darstellung der Brom- und Iodderivate unternommen. Die Erzeugung verlief durch Umsetzung der Phosphankomplexe **57** bzw. **58** mit LDA und 12-Krone-4, wie in Schema 31 gezeigt, unter ansonsten gleichen Bedingungen; auch die NMR-Charakterisierung wurde jeweils analog zu den Chlorderivaten durchgeführt. Die Reaktionen zeigten allerdings, dass sie nicht selektiv verliefen. Der Li/Br-Phosphinidenoidkomplex **61** bildete sich als Hauptprodukt neben dem Phosphankomplex **17a** (Verhältnis 17:1), während der Li/I-Phosphinidenoidkomplex **62** ebenfalls als Hauptprodukt neben dem lithiierten Phosphan **21a** im Verhältnis 4:1 entstand.

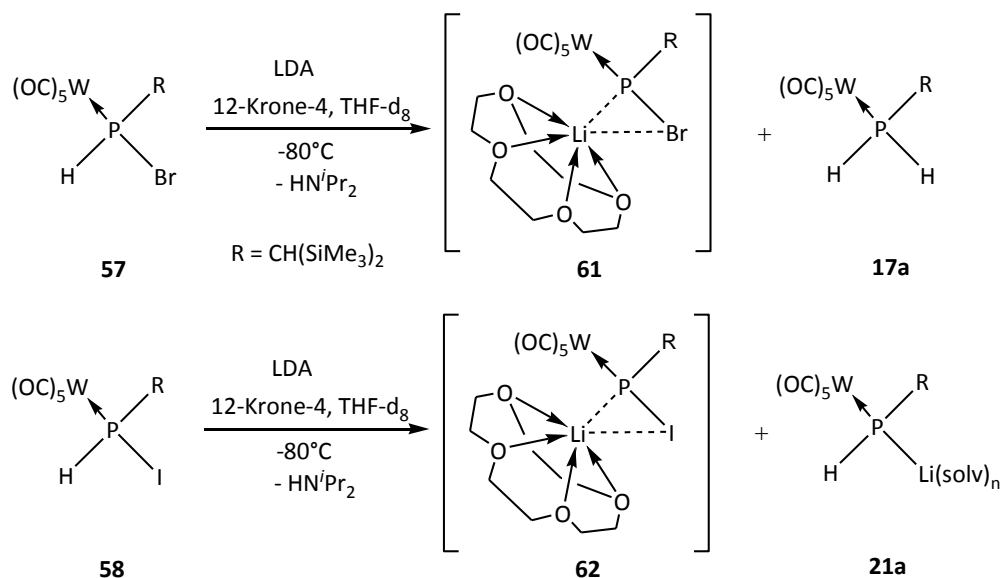


Abbildung 26: Reaktionen der Phosphankomplexe **57** und **58** mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von 12-Krone-4.

Auch hier werden die für Li/X-Phosphinidenoidkomplexe charakteristischen Tieffeldlagen der ³¹P-Resonanzen beobachtet (**61**: ³¹P-NMR: $\delta = 242.8$ ppm, $^1J_{W,P} = 61.0$ Hz und **62**: ³¹P-NMR: $\delta = 215.3$ ppm, $^1J_{W,P} = 54.5$ Hz vgl. **57**: ³¹P-NMR: $\delta = 23.1$, $^1J_{W,P} = 264.5$ Hz und **58**: ³¹P-NMR: $\delta = -49.4$, $^1J_{W,P} = 254.1$ Hz). Vergleicht man die Verschiebungsunterschiede $\Delta\delta$ zwischen den ³¹P-NMR-Signalen der Halogenophosphankomplexe und denen der entsprechenden Phosphinidenoidkomplexe, so stellte man fest, dass $\Delta\delta$ vom Chlorderivat zum Iodderivat zunimmt (Tabelle 16).

Vergleicht man allerdings die ³¹P-Resonanzen innerhalb der Phosphinidenoidkomplexe **22a**, **61**, **62** so fällt auf, dass im Gegensatz zu den Halogenophosphankomplexen **16a**, **57**, **58** der Phosphorkern nicht mit Zunahme der Ordnungszahl (Chlor \rightarrow Iod) abgeschirmt wird. Hier wird der Phosphorkern beim Übergang vom Chlor- zum Bromderivat entschirmt, bei weiterem Übergang zum Iodderivat wieder abgeschirmt. Dieses Phänomen beobachtete auch schon Seebach bei dreifach Halogen-substituierten Carbenoiden.^[121] Während die ¹³C-Kerne der Trihalogenomethane mit steigender Ordnungszahl (Chlor \rightarrow Iod) jeweils eine Abschirmung erfahren, findet man bei den lithiierten eine unregelmäßige Änderung der ¹³C-Resonanzen, und zwar beim Übergang vom Chlor- zum Bromderivat einen entschirmten ¹³C-Kern, und bei weiterem Übergang zum Iodderivat wieder einen abgeschirmten ¹³C-Kern

(siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Gegenüberstellung der ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm] und W,P-Kopplungskonstanten [Hz] von Phosphan- (**16a**, **57**, **58**) und Li/X-Phosphinidenoidkomplexen **22a**, **61**, **62** ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$); im Vergleich dazu die ^{13}C -Daten von Trihalogenmethanen und entsprechenden Li/X-Carbenoiden.^[121]

X	$\text{W}(\text{CO})_5\text{PRHX}$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{PRLiX}$	$\Delta\delta$
Cl	53.7 (269.6)	212.9 (67.4)	159.2
Br	23.1 (264.5)	242.8 (61.0)	219.7
I	-49.4 (254.1)	215.3 (54.5)	264.7
<hr/>			
X	CHX_3	CLiX_3	$\Delta\delta$
Cl	80.0	145.9	65.9
Br	9.7	152.2	142.5
I	-138.0	142.0	280.0

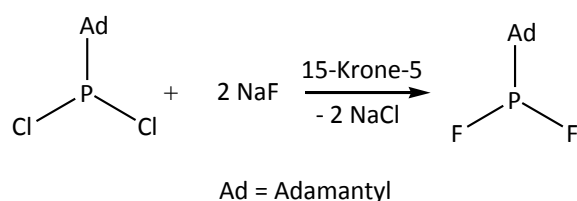
V Li/F-Phosphinidenoidkomplexe

V.1 Einleitung: Organofluorophosphate und ihre Pentacarbonylmetallkomplexe

In der Literatur sind verschiedene Syntheserouten für Fluorophosphanderivate beschrieben worden, d.h. zum Beispiel können Chloro- oder Bromphosphate mit diversen Fluorid-Ionenquellen (unter Halogenaustausch) zur Reaktion gebracht werden.

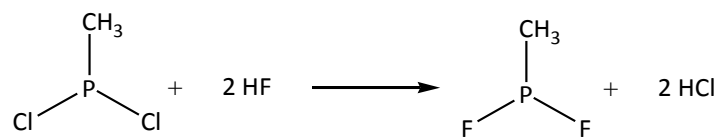
Mehrere Autoren berichteten verschiedentlich Probleme von Umsetzungen mit HF und $R_3N \cdot nHF$ als Fluorierungsmittel. So ergab z.B. die Umsetzung von Phenyldichlorphosphan mit dem sauren Reagenz $Et_3N \cdot 3HF$ nicht das erwartete Phenyldifluorphosphan, sondern das primär gebildete Phenyldifluorphosphan unterliegt einer stark beschleunigten Disproportionierung. Diese wird beim Arbeiten mit überschüssigem $Et_3N \cdot 3HF$ durch die Addition von Fluorwasserstoff an das Fluorphosphan unterbunden, wodurch es zur Bildung von Phenylhydridofluorphosphoran kommt.^[122]

Im Unterschied dazu wurde von Schmutzler^[123] zum Beispiel über die Synthese von 1-Adamantylidifluorphosphan ausgehend von 1-Adamantylidichlorphosphan und Natriumfluorid in Gegenwart von 15-Krone-5 in siedendem Acetonitril berichtet (Schema 48).



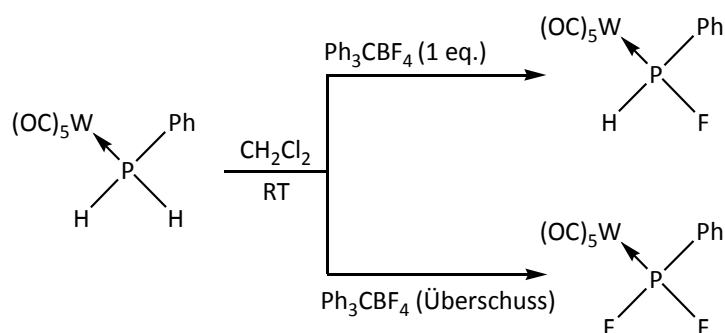
Schema 48: Synthese vom 1-Adamantylidifluorphosphan nach Schmutzler.^[123]

Die Reaktion von CH_3PCl_2 mit wasserfreiem HF bei tiefer Temperatur führte nahezu quantitativ zu CH_3PF_2 (Schema 49). Die Bildung des Phosphorans $\text{CH}_3\text{P}(\text{H})\text{F}_3$, welches aus CH_3PF_2 und überschüssigem HF erhältlich ist, wird bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie nicht beobachtet.^[124]



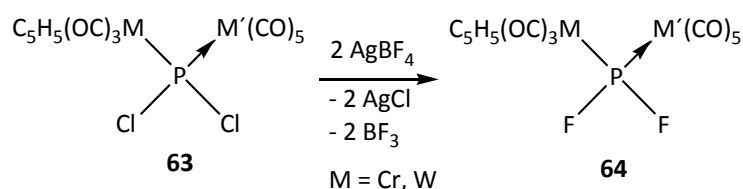
Schema 49: Synthese vom Methyl difluorophosphan ausgehend von Dichlorphosphan und wasserfreiem Fluorwasserstoff. ^[124]

Eine Methode zur Darstellung von komplexierten Fluorophosphanen, die auf einer ligandzentrierten Reaktion beruht, stellte die Arbeitsgruppe von Mathey vor. Bei dieser wurden Mono- und Difluoro(organo)phosphankomplexe durch eine oxidative Fluorierung eines primären Organophosphankomplexes mit stöchiometrischer Menge bzw. einem Überschuss an Trityliumtetrafluoroborat hergestellt (Schema 50). ^[125]



Schema 50: Darstellung von Mono- und Difluorophosphankomplexen durch oxidative Fluorierung eines Phenylphosphankomplexes. ^[125]

Ausgehend von Dichlorphosphanidokomplexen **63** und Silbertetrafluoroborat wurde von Malisch et al. die Synthese der Metallo(difluorophosphan)komplexe **64** vorgestellt (Schema 51). ^[126]

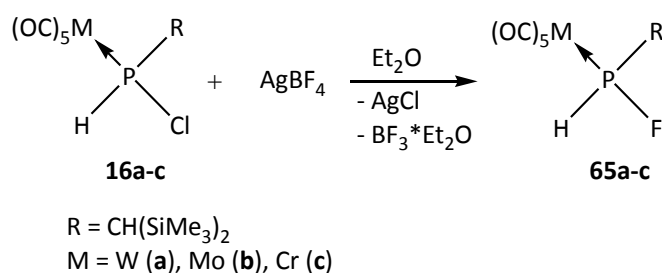


Schema 51: Darstellung von Metallo(difluorophosphan)komplexen **64** durch AgCl-Eliminierung. ^[126]

V.2 Synthese und Charakterisierung der Organofluorophosphankomplexe

65a-c

Nach der o. g. Methode von Malisch konnten aus den Chlorophosphankomplexen **16a-c** durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen an Silbertetrafluoroborat die Fluorophosphankomplexe **65a-c** selektiv dargestellt und nach Säulenchromatographie als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten werden (**65a**: 70 %; **65b**: 85 %; **65c**: 75 %).



Schema 52: Synthese der Komplexe **65a-c**.

Die Bis(trimethylsilyl)methyl(fluoro)phosphankomplexe **65a-c** zeichnen sich jeweils durch eine Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum (**65a**: 154.2, **65b**: 187.3, **65c**: 215.3 ppm) aus, die im Vergleich zu den jeweiligen Chlorophosphankomplexen **16a-c** (**16a**: 53.7, **16b**: 88.9, **16c**: 123.5 ppm) um ca. 100 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Die $^1\text{J}_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten sind um jeweils ca. 5 Hz größer, wobei sie wie im Fall der Chlorophosphankomplexe **16a-c** bei dem Molybdänkomplex den kleinsten Wert annehmen. Darüber hinaus werden für **65a-c** $^1\text{J}_{\text{P,F}}$ -Kopplungen beobachtet, deren Konstanten für die Wolfram- und Molybdänkomplexe nahezu identisch sind, d. h. 806 und 809 Hz betragen, aber 828 Hz für den Chromkomplex (Tabelle 17).

Tabelle 17: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3 , $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ($^1\text{J}_{\text{P,H}}$ [Hz])) der Bis(trimethylsilyl)methyl(fluoro)phosphankomplexe **65a-c**.

65a	65b	65c
W	Mo	Cr
154.2 (355.4)	187.3 (338.2)	215.3 (347.1)
$[^1\text{J}_{\text{P,F}} = 806.2 \text{ Hz}]$	$[^1\text{J}_{\text{P,F}} = 808.7 \text{ Hz}]$	$[^1\text{J}_{\text{P,F}} = 827.8 \text{ Hz}]$
$[^1\text{J}_{\text{W,P}} = 286.1 \text{ Hz}]$	$[^1\text{J}_{\text{Mo,P}} = 161.4 \text{ Hz}]$	

Erwartungsgemäß zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Molybdänkomplexes Satelliten, die auf die Kopplungen des Phosphorkerns mit den NMR-aktiven Isotopen des Molybdäns (^{95}Mo : Spinquantenzahl $S = 5/2$, 15.92 % und ^{96}Mo : Spinquantenzahl $S = -5/2$, 16.68 %) zurückzuführen sind. Gemäß der Formel $2S+1 = M$ ergibt sich für das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Signal die Multiplizität $M = 6$, welche im Spektrum in Form von einem Hextett zu erkennen ist (Abbildung 27).

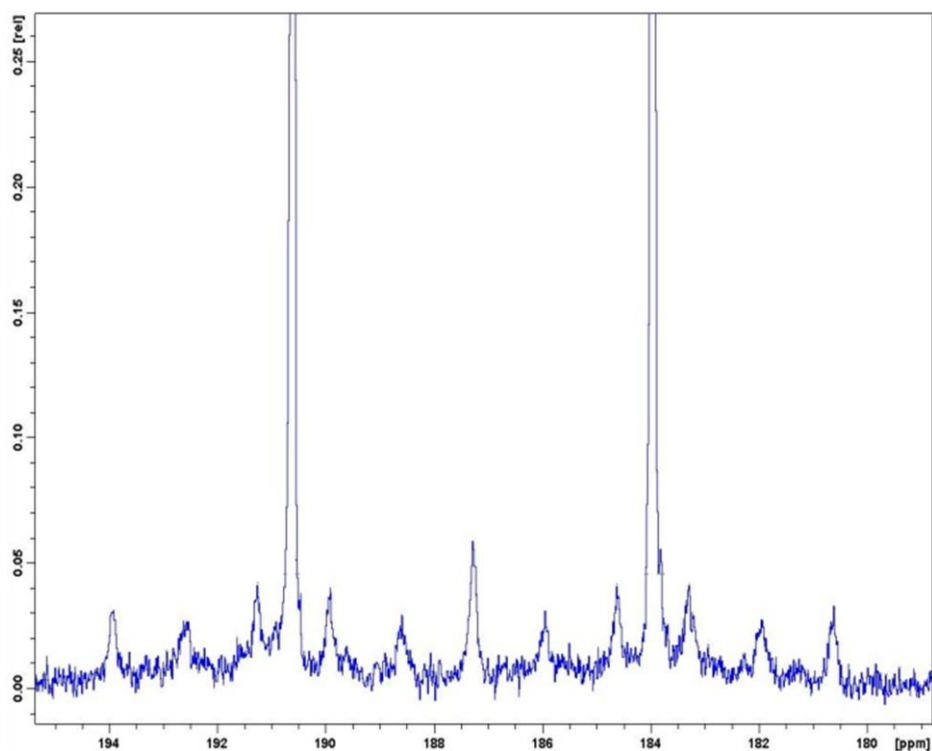


Abbildung 27: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von Fluorophosphanmolybdänkomplex **65b** mit Satelliten.

Auffallend war, dass die Verbindungen **65a** und **65c** eine größere Tendenz zur Kristallbildung aufwiesen, so dass für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden konnten. Die Struktur wies jeweils eine Fehlordnung der Fluor- und Wasserstoffatome auf, was in Abbildung 28 für die beiden Haupt- (mit 82.2 % und 84.8 %) und Nebenlagen (17.8 % und 15.2 %) von **65a** und **65c** gezeigt ist. Beide Komplexe kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P21/n$ mit je 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle, die sich enantiomer zueinander verhalten.

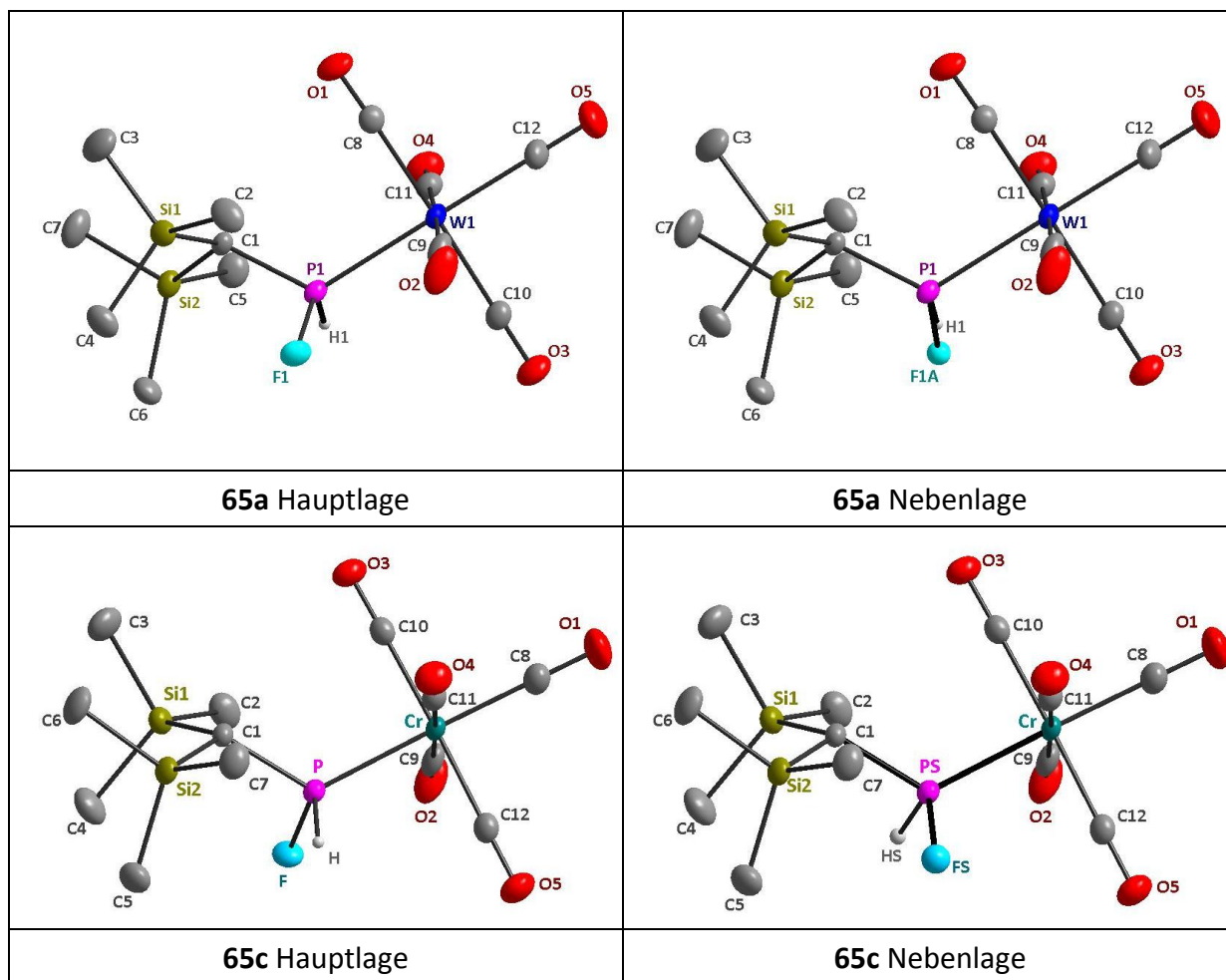


Abbildung 28: Molekülstrukturen von **65a** (Haupt- und Nebenlage der fehlgeordneten F1/F1A-Atome) und **65c** (Haupt- und Nebenlage der fehlgeordneten F/Fs- und H/Hs-Atome); Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer H1 bzw. H/Hs) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter den Strukturnamen **joerg43/GSTR029 (65a)** auf S. 248 und **GSTR086/Greg830 (65c)** auf S.254.

Ausgewählte Bindungsdaten der Strukturen der Komplexe **65a** und **65c** sind jeweils in Tabelle 18 und Tabelle 19 dargestellt. Die Bindungsdaten von Wolframkomplex **65a** wird im Folgenden vergleichend mit den anderen Halogenophosphanwolframkomplexen **16a**, **57** und **58** dargestellt (Tabelle 20) und diskutiert.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Haupt- und Nebenlagenkomponente der Molekülstruktur von Wolframkomplex **65a**.

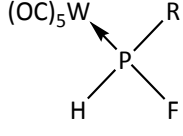
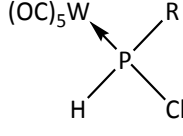
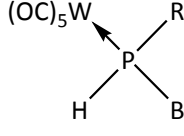
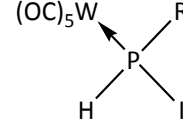
Bindungslängen		Bindungswinkel	
W1-P1	2.4463(9)	W1-P1-F1	115.60(10)
P1-C1	1.805(4)	W1-P1-F1A	110.1(4)
P1-F1	1.603(3)	C1-P1-F1	102.24(15)
P1-F1A	1.608(10)	C1-P1-F1A	106.7(4)
P1-H1	1.0000	C1-P1-W1	121.36(12)
		H1-P1-F1	105.4
		H1-P1-F1A	7.4

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Haupt- und Nebenlagenkomponente der Molekülstruktur von Chromkomplex **65c**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Cr-P	2.3004(10)	Cr-P-F	115.36(14)
P-C1	1.804(3)	C(1)-F-P	102.30(17)
P-F	1.604(2)	C(1)-P-Cr	121.97(11)
P-H	1.300(3)	F-P-Cr	115.36(14)
P-Hs	1.44(16)	C(1)-P-H	105(3)
		C(1)-P-HS	95(10)

Ein Trend der Bindungsverlängerung vom Fluor- zum Iodderivat wird bei den Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom und dem jeweiligen Nachbaratom (Wolfram, Kohlenstoff bzw. Halogen) beobachtet. Während sich die W-P-Bindungen und die P-C-Bindungen nur geringfügig ändern, wird bei der P-Halogenbindung vom Fluor- zu den anderen Halogenderivaten ein großer Sprung (P-F: 1.603(3) Å; P-Cl: 2.0771(19) Å) festgestellt. Eine regelmäßige Winkelvergrößerung der vom P- und zwei Nachbaratomen eingeschlossenen Winkel vom Fluoro- zu Iodophosphankomplex ist festzustellen - mit einer Ausnahme der W-P-C-Winkel. Er vergrößert sich leicht von Komplex **65a** (121.36(12) °) zu **57** (121.57(7) °), nimmt aber dann in Komplex **58** (120.636(1) °) wieder ab (Tabelle 20).

Tabelle 20: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **65a**, **16a**^[103], **57**^[127] und **58** (R = CH(SiMe₃)₂).

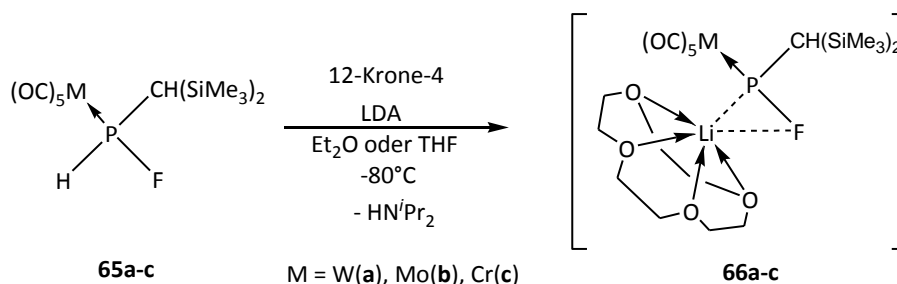
	 65a ^[103] (Hauptlagenkomponente)	 16a	 57 ^[127]	 58
W-P	2.4463(9)	2.4558(14)	2.4568(6)	2.4801(0)
P-C1	1.805(4)	1.821(5)	1.818(2)	1.8208(0)
P-X	1.603(3)	2.0771(19)	2.2394(6)	2.467()
X-P-W	115.60(10)	116.53(7)	116.48(2)	117.265(1)
W-P-C1	121.36(12)	121.55(17)	121.57(7)	120.636(1)
C1-P-X	102.24(15)	103.71(18)	104.54(7)	106.143(1)

V.3 Studien zur Lithiierung der Organofluorophosphankomplexe **65a-c**

Erste Tieftemperatur-NMR-Charakterisierungen von Li/X-Carbenoiden (X = Cl, Br, I) wurden Anfang der 80er Jahre in der Arbeitsgruppe von Seebach möglich.^[128] 1993 gelang Boche erstmalig die strukturelle Charakterisierung eines Li/Cl-Alkylidencarbenoids^[74] und drei Jahre später die eines Li/Cl-Carbenoids mit einem gesättigten, tetraedrischen Carbenoid-Kohlenstoffatom.^[129] Die NMR- und strukturelle Charakterisierung eines Li/F- σ^3, λ^5 -Phosphoranyliden-carbenoids wurde erst 1999 von der Arbeitsgruppe Niecke vorgestellt, sodass auch Einblicke in die Natur der Kohlenstoff-Halogen-Bindung möglich wurden.^[130]

Wie in Kap. III.3 gezeigt werden konnte, gelang die Erzeugung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe des Wolframs, Molybdäns und Chroms **22a-c** (siehe Schema 31) durch Reaktion einer Diethylether- oder THF-Lösung von Bis(trimethylsilyl)methyl(chloro)-phosphankomplex mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von 12-Krone-4 bei tiefer Temperatur. Da jedoch die Frage der genauen Bindungssituation in Lösung und Festkörper nicht endgültig geklärt werden konnte, was wesentlich in der schlechten Detektierbarkeit

einer Li-Cl-Wechselwirkung in Lösung und der geringen thermischen Stabilität bzw. Ermangelung einer Kristallstruktur gründet, wurde die Umsetzung der Komplexe **65a-c** mit Lithiumdiisopropylamid unter den gleichen Bedingungen, d.h. in Gegenwart von 12-Krone-4 und bei tiefer Temperatur, durchgeführt (Schema 53). Den Start der Reaktion bei -80 °C konnte man im Fall von Fluor anhand der Farbänderung von farblos nach gelb sehr gut beobachten.



Schema 53: Erzeugung der Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Li/F-Phosphinidenoidkomplexe **66a-c**.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -Resonanzen der Li/F-Phosphinidenoidkomplexe **66a-c**, wie sie analog auch für Carbenoide beobachtet wurden,^[130] weisen im Vergleich zu den Phosphankomplexen **65a-c** jeweils eine signifikante Tieffeldverschiebung bei 305.9 für den Wolfram-, 343.9 für den Molybdän- und 353.0 ppm für den Chromkomplex (vgl. ^{31}P -NMR (CDCl₃) von Phosphankomplexen: 154.2 für Wolfram, 187.3 für Molybdän und 215.3 ppm für Chrom) auf, während die Beträge der $^1J_{P,F}$ -Kopplungskonstanten von 806.2 (Wolfram), 808.7 (Molybdän) und 827.8 Hz (Chrom) in Phosphankomplexen **65a-c** auf jeweils 614.6, 605.3 und 665.0 Hz in **66a-c** absinken (Tabelle 21). Interessant dabei ist der Unterschied zwischen den $^1J_{P,F}$ -Kopplungskonstanten der Phosphankomplexe und der Phosphinidenoidkomplexe, wenn man sie untereinander und miteinander für die Fälle Wolfram, Molybdän und Chrom vergleicht. Der Effekt der Lithiierung auf die Verringerung der $^1J_{P,F}$ -Kopplungskonstanten in den Fällen Molybdän und Wolfram ist signifikant stärker als im Fall Chrom, wobei kein klarer Trend innerhalb der Triade zu erkennen ist und der Molybdänkomplex den größten Unterschied des $^1J_{P,F}$ -Kopplungskonstantenbetrages erfährt.

Tabelle 21: Vergleich NMR-spektroskopischer Daten von Phosphinidenoidkomplexen **66a-c** (25 °C, THF-d8, „in-situ“) mit Phosphankomplexen **65a-c** (25 °C, CDCl₃).

	W ^a		Mo		Cr	
	65a	66a	65b	66b	65c	66c
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	154.2	305.9	187.3	343.9	215.3	353.0
$^1J_{\text{P,F}}$ [Hz]	806.2	614.6	808.7	605.3	827.8	665.0
$^1J_{\text{W,P}}$ [Hz]	286.1	71.3				$^2J_{\text{P,Si}}=35.6$
$\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	-154.3	-227.6	-158.0	-231.3 ^b	-153.7	-220.6 ^c
$\delta(^1\text{H})$ [ppm]($J_{\text{P,H}}$ [Hz])						
CH(SiMe ₃) ₂	1.57 ($^2J_{\text{F,H}}=15.0$ $^3J_{\text{H,H}}=7.0$)	3.05	1.40 ($^2J_{\text{F,H}}=15.4$ $^3J_{\text{H,H}}=7.4$)	2.90 $^2J_{\text{P,H}}=3.11$	1.42 ($^2J_{\text{F,H}}=15.7$ $^3J_{\text{H,H}}=6.8$)	2.66 $^2J_{\text{Si,H}}=8.0$
Si(CH ₃)	0.26 0.94	0.01	0.23 (0.76)	0.03 (1.61)	0.24	-0.03 (1.42)
Si(CH ₃)	0.32 (1.32)	0.11	0.28 (1.23)	0.14 (1.41)	0.29 (1.24)	0.14 (1.51)
12-Krone-4	---	3.80	---	3.80	---	3.78
P-H	8.48 (355.4)	---	8.12 (338.2)	---	8.14 (347.5)	---
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])						
Si(CH ₃)	0.0 (3.9)	0.5 9.4	0.25 (3.6)	0.9 (11.6)	0.0 (3.3)	1.0 (11.0)
Si(CH ₃)	1.7 (pt;2.6)	3.2	2.1 (pt;2.6)	3.4 (3.2; 1.6)	2.0 (pt;2.4)	3.5 (3.2; 1.3)
CH(SiMe ₃) ₂	28.0 (18.8; 1.9)	30.1 (80.5; 15.5)	28.4 (18.1; 2.9)	30.4 (82.1; 14.5)	28.2 (18.1; 1.9)	30.2 (86.0; 14.2)
12-Krone-4	---	66.7	---	68.9	---	68.9
cis-CO	194.8 (7.8; 1.9)	206.2 (2.9)	204.4 (10.7; 2.3)	214.4 (4.8; 2.3)	214.9 (15.5;2.9)	225.7 (6.1; 2.3)
trans-CO	198.0 (28.4; 0.7)	211.0 (7.0)	209.0 (30.7; 1.62)	220.7 (12.9)	219.6 (5.8)	231.4
a: -70 °C; b: -60 °C; c: -80 °C						

Einen zweiten wesentlichen Hinweis auf die Änderung der elektronischen Eigenschaften von Phosphan- zu Phosphinidenoidkomplex liefert der große Unterschied zwischen den $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **65a** (286.1 Hz) und **66a** (71.3 Hz). Wie bereits im Kapitel II.2 (S.28) und im Kapitel III.3 (S.45) kurz erwähnt, wurde über eine solche extrem kleine $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante für das Beispiel $(OC)_5WPH_2Li$ (**XXXII**) ($^1J_{W,P} = 73$ Hz)^[61, 86] berichtet, die durch Zunahme der Elektronendichte am Phosphorzentrum erklärt wurde und auch in einen engen Zusammenhang mit dem Charakter der Phosphor-Lithium-Bindung gestellt wurde.^[87, 131]

Auch die folgenden NMR-Merkmale wurden im Fall von (anderen) Lithiumphosphanidkomplexen beobachtet und stellen insofern ein Charakteristikum für lithiierte Verbindungen dar, auch wenn nicht immer eine kovalente P-Li-Bindung vorliegt. Die Beträge der $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten zu den direkt gebundenen Kohlenstoffkernen erhöhen sich von ca. 18 Hz (in **65a-c**) auf ca. 81 Hz (in **66a-c**). Der Übergang vom Phosphan zum Phosphinidenoid ändert die Ligandeneigenschaften insofern, als dass eine Abnahme der $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstantenbeträge zum Kohlenstoffkern der *trans*-ständigen Carbonylgruppen für die Molybdän- und Wolframkomplexe von 30.7 bzw. 28.4 Hz auf 12.9 bzw. 7 Hz festgestellt wurde. Der ohnehin schon sehr kleine $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 5.8 Hz für den Chromkomplex **65c** verringert sich so, dass dessen Bestimmung nicht mehr möglich war.

Tabelle 22: Vergleich ausgewählter NMR-Daten von Phosphinidenoidkomplex **66a**, **22a**, **61**, **62** (-70 °C, THF).

	66a	22a	61	62
$\delta(^{31}P)$ [ppm]	305.9 $^1J_{P,F} = 614.6$ Hz	212.9	242.8	215.3
$^1J_{W,P}$ [Hz]	71.3	67.4	61.0	54.5
$\delta(^1H)$ [ppm]				
PCH	3.05	2.28	2.13	1.49
SiMe ₃	0.01	0.07	0.12	0.13
SiMe ₃	0.11	0.16	0.22	0.25
12-Krone-4	3.80	3.74	3.68	3.83

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung im Fall des Fluorderivates **66a**, welches die optimale Kombination NMR-aktiver Kerne aufweist, zeigte bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung einer Verbindung mit einer Resonanz bei 304 ppm. Die Bestimmung der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwies sich unter diesen Bedingungen als schwierig, so dass die Bestimmung erst bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ($^1J_{\text{W,P}} = 78\text{ Hz}$) gelang. Bei schrittweiser Erwärmung der Reaktionslösung zeigte sich bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ keine weitere Veränderung der Reaktion. Jedoch wurde eine Temperaturabhängigkeit der Resonanz beobachtet ($\Delta\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 1\text{ ppm}/10\text{ K}$), welche bei Temperaturerhöhung zu höherem Feld verschoben wurde, bis es bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ zuletzt bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 310.9\text{ ppm}$ beobachtet wurde.

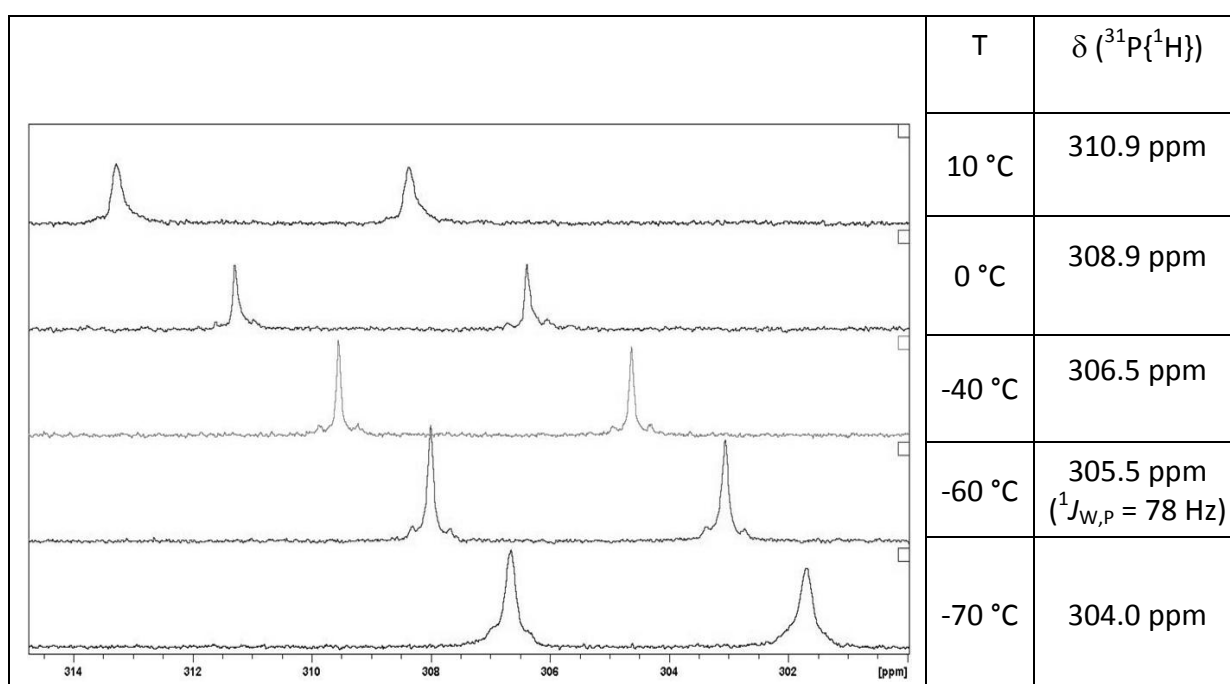


Abbildung 29: NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Reaktion von **66a** mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von 12-Krone-4 ($-70\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 0\text{ }^\circ\text{C}$; vergrößerter Spektrenausschnitt).

Da weder P,Li- noch F,Li-Kopplungen beobachtet werden konnten, blieb die Wechselwirkung von Lithium mit dem P-Atom bzw. F-Atom unklar. Da eine Untersuchung der Lösung mit der DOSY- (Diffusion ordered NMR Spectroscopy) Methode^[132] Informationen über Molekülgröße, Aggregate, Wechselwirkungen und Austausch in chemischen Systemen liefern kann, wurde beschlossen, diese Methode hier anzuwenden.

DOSY-Experimente

Moleküle sind in allen Aggregatzuständen in Bewegung, wobei jedoch nur in der Gas- und kondensierten Phase, d.h. im flüssigen oder gelösten Zustand, eine Translationsbewegung möglich ist, anders als die Rotationsbewegung, die auch als Brown'sche Molekularbewegung bekannt ist und/oder einfach Diffusion genannt wird. Sie ist von vielen physikalischen Parametern wie Molekülgröße und -form, Temperatur und Viskosität abhängig. Der Diffusionskoeffizient D eines kugelförmigen Moleküls wird beschrieben durch die Stokes-Einstein-Gleichung^[133]

$$D = k_B T / 6\pi\eta r_s$$

mit k : Boltzmannkonstante, T : Temperatur, η : Viskosität der Flüssigkeit, r_s : hydrodynamische Radius des Moleküls.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Es wurden DOSY-Messungen an *in-situ* hergestellten Phosphinidenoidkomplexen **66a-c** in THF-d8 und 12-Krone-4 und zum Vergleich jeweils an freiem Phosphanwolframkomplex **65a** und 12-Krone-4 durchgeführt.^[134] Tabelle 23 zeigt eine Übersicht der Diffusionskoeffizienten D , die mit drei Methoden ermittelt wurden (Methode 1: Fit von $\lg(I/I_0)$ vs. $-D q^2 (\Delta - \delta/3)$ (D = Diffusionskoeffizient; δ = Gradientenlänge, Δ = Diffusionszeit, q = Gradientenstärke); Methode 2: Dosey; Methode 3: Inversion der Laplace-Transformation (CONTIN-Algorithmus).

Die ^7Li -Spektren der Proben für **66a-c** zeigten mehrere Signale, von denen die beiden Hauptsignale nach $^1\text{H}, ^7\text{Li}$ -HOESY- (heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy-) Messungen Li-Kronenether-Komplexen und $[\text{Li}(\text{N}^i\text{Pr}_2)]_x$ zuzuordnen sind. Zwischen den einzelnen sichtbaren Signalen konnte durch 2D-EXSY- (Exchange Spectroscopy-) Messungen mit Austauschzeiten < 66 ms kein chemischer Austausch nachgewiesen werden. Trotzdem wurde eine starke Abhängigkeit der aus ^7Li -Spektren bestimmten Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit festgestellt. Das deutete darauf hin^[135], dass hier zwei (oder mehr) Spezies im chemischen Austausch miteinander vorliegen. Im Gegensatz dazu sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten für den Fluorphosphanwolframkomplex **65a** von den

Messparametern unabhängig.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Molybdänkomplexes **66b** zeigt neben der erwarteten Dublettaufspaltung durch $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung eine zweite unsymmetrische Aufspaltung (2 Linien im Verhältnis ca. 4:1); gleichzeitig tritt im ^1H -NMR-Spektrum ein entsprechender Begleiter ähnlicher Intensität für das Signal des Kronenetherkomplexes auf (rel. Int. ca. 1:4 – 1:5). Im Temperaturbereich zwischen -45 und -75 °C traten mit Ausnahme einer Änderung der chemischen Verschiebungen keine temperaturabhängigen Linienformänderungen auf, die auf einen dynamischen Austausch zwischen den beiden Spezies hinweisen könnten.

Tabelle 23: Resultate ($D \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$) bei -65°C; Messparameter: $\Delta = 50 \text{ ms}$, $\delta = 4 \text{ ms}$ (beim Phosphankomplex **65a** wurden auch andere Kombinationen verwandt)

	Kern	Methode 1 ^{a)}	Methode 2	Methode 3
Wolframkomplex 66a				
Anion	^1H	1.31(4)	1.29	1.32
	^{19}F	1.35(3)	1.40	
Kation	^1H	1.53	1.53	1.48
	^7Li	1.51	1.56	
Molybdänkomplex 66b				
Anion	^1H	1.5(1)	1.51	1.41
Kation	^1H	1.8	1.74	1.74
	^7Li	1.5	1.48(10)	
Chromkomplex 66c				
Anion	^1H	1.37(4)	1.38	1.38
Kation	^1H	1.55(2)	1.60	1.58
Wolframkomplex 65a				
	^1H	2.04(6)	2.01	1.93
12-Krone-4				
	^1H	3.37(10)	3.5(10)	3.1

Die Genauigkeit der erhaltenen Werte ist bestenfalls ca. $\pm 5\%$.

Die Übereinstimmung der gemessenen Diffusionskoeffizienten für die Kationen und Anionen der Wolframkomplexe jeweils mit denen der Chromkomplexe weist darauf hin, dass in beiden Lösungen dieselben Spezies vorlagen (der Einfluss unterschiedlicher Atomradien von Chrom und Wolfram ist offensichtlich vernachlässigbar). Gleichzeitig weichen die Diffusionskoeffizienten von Kation und Anion in derselben Lösung signifikant voneinander ab. Das lässt darauf schließen, dass beide Spezies unabhängig voneinander

diffundieren. Andererseits sind die Diffusionskoeffizienten des Anions signifikant kleiner (und der hydrodynamische Radius deshalb signifikant größer!) als im Fluorophosphanwolframkomplex **65a**. Die Befunde sind am besten so zu interpretieren, dass eine partielle Ionenpaarung vorliegt, d.h. ein Gleichgewicht aus Kontaktionenpaar und separierten Ionen. Diese Annahme würde auch die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit erklären.

Aus den ermittelten Diffusionskoeffizienten D können nach der Stokes-Einstein-Gleichung die hydrodynamischen Radien R berechnet werden, wobei R_{rel} das Verhältnis von R zu $R(65a)$ ist.

		$D \times 10^{10} [m^2/s]^*)$	$R [Å]$	$R_{rel} [Å]$
Wolframkomplex 66a	Anion	1.35	6.7	1.48
	Kation	1.53	5.9	1.31
Molybdänkomplex 66b	Anion	1.50	6.0	1.33
	Kation	1.75	5.2	1.14
Chromkomplex 66c	Anion	1.38	6.5	1.45
	Kation	1.55	5.8	1.27
Fluorophosphan- Wolframkomplex 65a		2.02	4.5	1.0
12-Krone-4		3.4	2.7	0.59

*) Mittelwerte

Die Isolierung des Li/F-Phosphinidenoidwolframkomplexes **66a** gelang durch Kristallisation aus Diethylether aufgrund seiner im Vergleich zu den anderen Li/X-Phosphinidenoidkomplexen ($X = Cl, Br, I$) höheren thermischen Stabilität (bis Raumtemperatur). Zwischen -40 °C und -20 °C fällt der Li/F-Phosphinidenoidkomplex **66a** als zitronengelbes Pulver aus und konnte so mit gekühltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Der Komplex ist in Diethylether nur wenig, in Tetrahydrofuran jedoch komplett löslich. Ein Versuch, den so isolierten Feststoff für eine NMR-Charakterisierung in deuteriertem Tetrahydrofuran zu lösen, ergab, dass dieser extrem hydrolyseempfindlich ist und absolut trockene Lösungsmittel erfordert. Der Fluorophosphinidenoidkomplex **66a** reagierte daher teilweise zum Fluorosphosphankomplex **65a**, was anhand der Signale im 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum belegt werden kann. Deshalb wurden alle Phosphinidenoidkomplexe (**66a-c**) *in-situ* hergestellt und NMR-spektroskopisch

untersucht. Als Feststoff und unter Inertgas(!) konnte die Verbindung **66a** bei -25 °C beliebig lange (mind. mehrere Wochen), bei Raumtemperatur einige Stunden aufbewahrt werden. Ebenfalls unter Inertgas konnte der Schmelzpunkt des pulverigen Feststoffs bestimmt werden, wobei sich die Farbe oberhalb 30 °C von zitronengelb nach orangegelb änderte und dann bei 84 °C schmolz und sich zersetzte.

Die isolierte Verbindung **66a** wurde massenspektrometrisch mit zwei Methoden untersucht. Das EI-Massenspektrum enthält neben dem Peak des erwarteten Molekülions bei m/z 716, der einer Masse für $(OC)_5WP(CH(SiMe_3)_2FLi$ und einem Molekül 12-Krone-4 entspricht, und den darauf folgenden Peaks, die die sukzessive Abspaltung von vier CO-Einheiten anzeigen (m/z 604), einen anderen Peak bei m/z 886, der der Masse von einer $(OC)_5WP(CH(SiMe_3)_2F$ -Einheit plus zwei 12-Krone-4-Einheiten entspricht. Weiterhin zeigte das Massenspektrum einen Peak bei m/z 772, der auf eine mögliche Abspaltung von einem LiH und vier CO's ausgehend von dem Molekülion $[Li(12-Krone-4)_2][(OC)_5WP(CH(SiMe_3)_2F]$ hinweist. Die sehr unwahrscheinliche Abspaltung von LiH wird durch die Anwesenheit eines relativ intensiven Peaks bei m/z 532 (60%) gestützt, der auf einen C-(Bis(trimethylsilyl)methylenfluorophosphan-Wolfram(pentacarbonyl) hinweist. Hiervon ausgehend fand nacheinander die Abspaltung von zunächst zwei CO-Einheiten (m/z 476), dann von C_2H_6 (m/z 446), gefolgt von weiteren zwei CO-Einheiten statt, was anhand der Peaks bei m/z 418 und 390 (Basispeak) belegt wird.

Schließlich konnte durch die MALDI-TOF-Methode im Negativ-Modus das Anion $(OC)_5WP(CH(SiMe_3)_2F$ mit dem Peak bei m/z 532.9 und dem Folgepeak bei m/z 518.0 nach Abspaltung eines CH_3 -Radikals nachgewiesen werden.

Aus der Reaktionslösung (Diethylether) konnten nach zwei Wochen bei -28 °C Einkristalle des Komplexes **66a** gewonnen werden, so dass (nach mehrmaligen Versuchen) eine erfolgreiche röntgenographische Untersuchung bei 123 Kelvin möglich wurde. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass Komplex **66a** monoklin in der Raumgruppe P 21/c mit 4 Molekülheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Das Gitter zeigt Kationen, d.h. Lithiumatome, die von je einem Kronenether und einem Diethylethermolekül koordiniert werden, und Anionen, d.h. Bis(trimethylsilyl)methyl(fluor)phosphanid-Komplexeinheiten, die über ein Inversionszentrum mit dem anderen Enantiomer zu Paaren verknüpft sind

(Abbildung 31). Die Umgebung des Phosphoratoms weist eine pyramidale Geometrie mit einer Winkelsumme von 306.7° am Phosphorzentrum auf, d.h. verweist auf ein stereochemisch aktives Elektronenpaar am Phosphor. Interessanterweise stellt man eine P-F-Bindungslänge von $1.744(9)$ Å fest, die im Vergleich zu der im Phosphankomplex **65a** (P-F $1.603(3)$ Å) um ca. 0.14 Å (9 %) verlängert ist (Tabelle 24). Diese Tendenz der Element-Halogen-Bindungsverlängerung ist prinzipiell auch bei Carbenoiden^[130] und Silylenoiden^[136] erkannt worden und stellt eine der typischen strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklassen dar. Auch die P-W-Bindung zeigt eine Dehnung um 0.14 Å von $2.4463(9)$ Å in **65a** zu $2.580(3)$ Å in **66a**. Desweiteren beobachtet man, dass in Komplex **66a** alle Winkel am Phosphor im Vergleich zu dem Phosphankomplex **65a** verkleinert sind (Tabelle 24), was nach dem VSEPR-Modell^[137] auf das freie Elektronenpaar am Phosphor und dessen (großen) Raumanspruch hinweist.

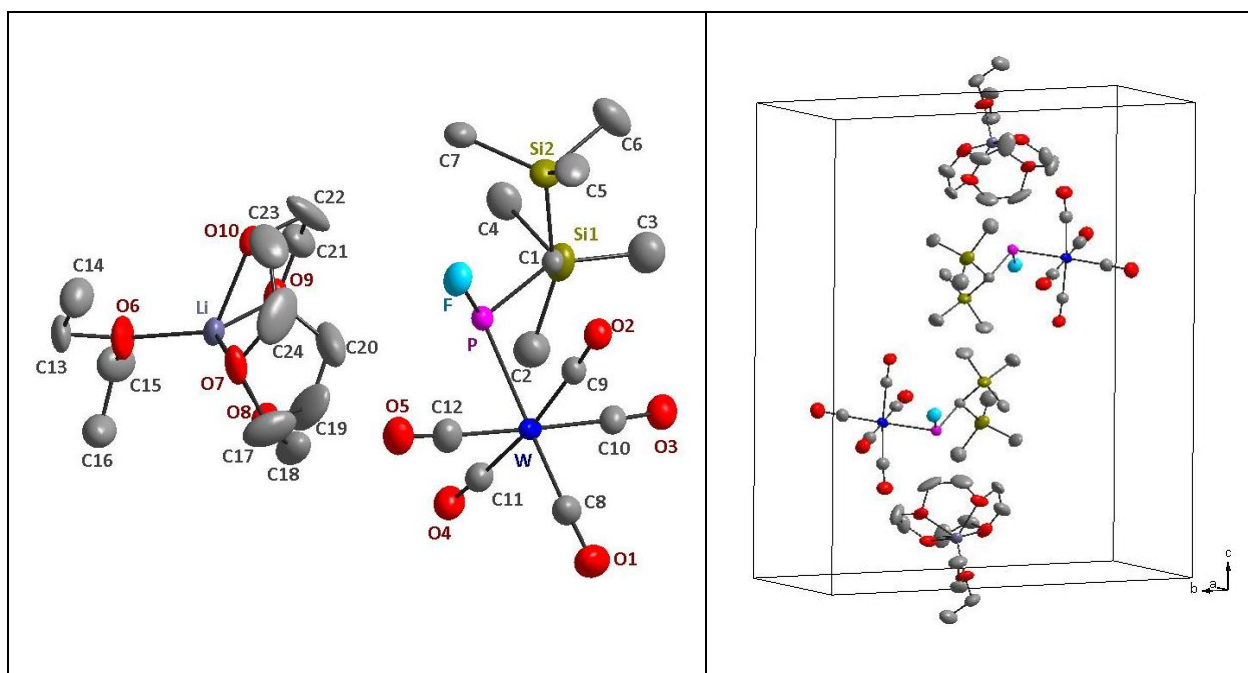


Abbildung 30: Molekülstruktur von **66a** im Einkristall; links: einzelnes Ionenpaar; rechts: Enantiomere Ionenpaare in der Elementarzelle; Ellipsoide repräsentieren 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **gstr081/greg769** auf S. 260.

Weiterhin existieren Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 31) zwischen zwei H-Atomen der SiMe₃-Gruppen und dem Fluoratom ($d(\text{H5A-F})$

= 2.5907(1) Å und $d(\text{H7B-F}) = 2.5694(1)$ Å) sowie zwischen einem H-Atom am Kronenether und demselben Fluoratom ($d(\text{H24B-F}) = 2.8287(1)$ Å).

Tabelle 24: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **65a** und **66a**.

65a (Hauptkomponente)		66a	
W-P	2.4463(9)	W-P	2.580(3)
P-F	1.603(3)	P-F	1.744(9)
P-C1	1.805(4)	P-C1	1.8402(1)
F-P-C1	102.24(15)	F-P-C1	98.470(3)
F-P-W	115.60(10)	F-P-W	98.892(2)
W-P-C1	121.36(12)	W-P-C1	109.297(3)

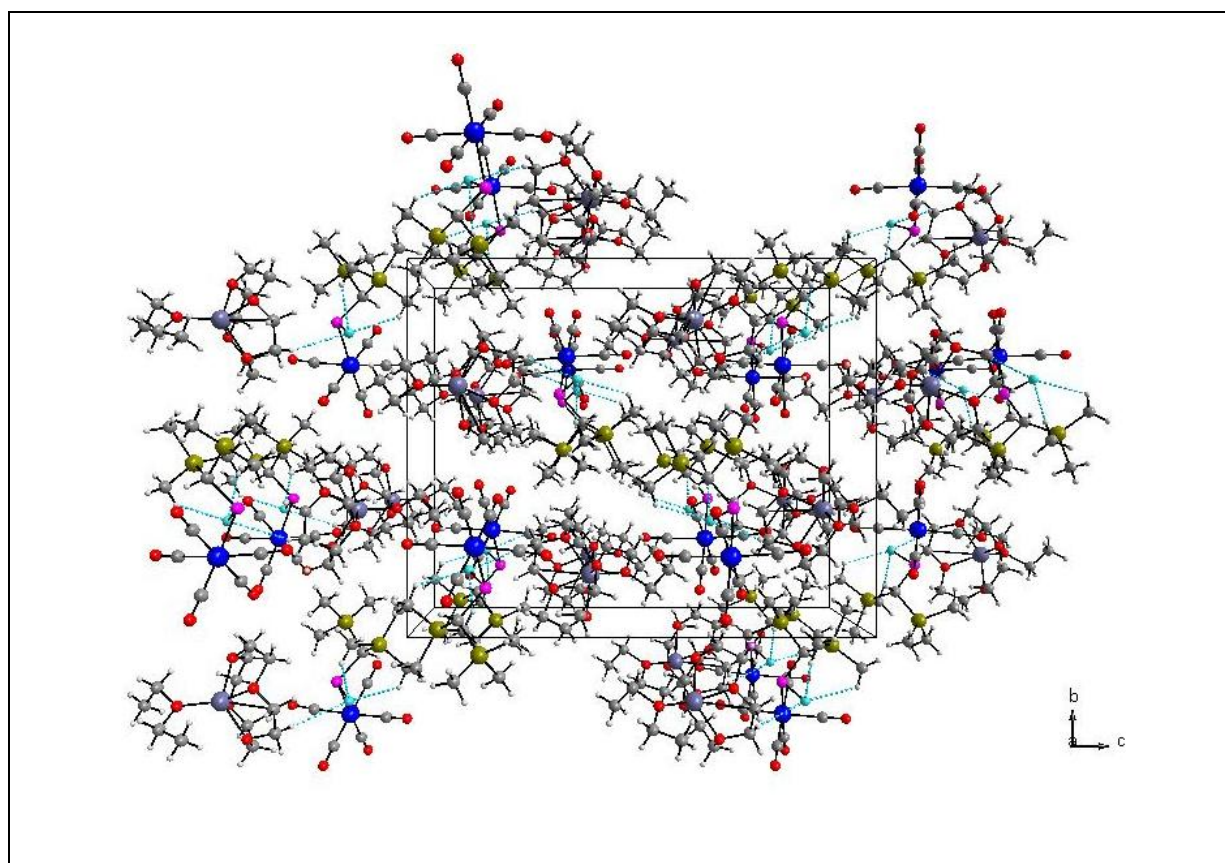


Abbildung 31: Molekülstruktur von **66a** im Kristallgitter; Wasserstoffbrückenbindungen in türkisblau dargestellt; weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **gstr081/greg769** auf S. 260.

Die ^{31}P -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **66a** ergab ein Signal mit einer interessanten Multiplizität. Die isotrope Signallage erscheint als Pseudo-Triplett mit einer Verschiebung bei ca. 310.7 ppm im Spektrum (Abbildung 32); somit kann sie als identisch mit der ^{31}P -NMR-Verschiebung in THF-Lösung bei 10 °C betrachtet werden ($\delta_{\text{THF}} = 310.9$ ppm). Die fast gleichen ^{31}P -Resonanzen zeigen, wie auch schon die DOSY-Experimente, dass sich die Strukturen der Verbindung **66a** in Lösung und im Festkörper sehr ähnlich sind. Die merkwürdige Aufspaltung könnte dadurch erklärt werden, dass zwei Verbindungen mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen und jeweils einer Dublett-Aufspaltung (P,F-Kopplung) überlagert sind. Wegen der daraus resultierenden Entfaltungsprobleme ist eine genaue Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung und genaue Auswertungen bezüglich Anisotropie und Asymmetrie nicht möglich. Auch das ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektrum zeigt eine isotrope Signallage ($\delta = 229.1$ ppm) mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung wie in Lösung bei -70 °C ($\delta_{\text{THF}} = 227.6$ ppm).

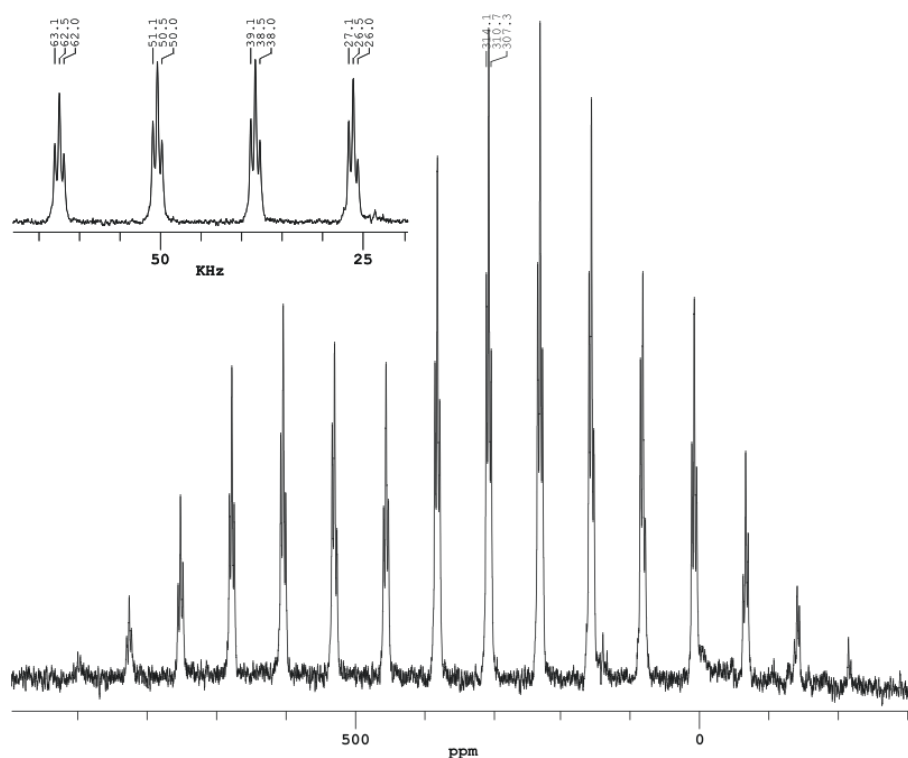


Abbildung 32: ^{31}P -MAS-Spektrum der Verbindung **66a**; ν_{rot} : 12.000 KHz; oben links: vergrößerter Ausschnitt, der die Multiplizität (pseudo triplett) illustriert.

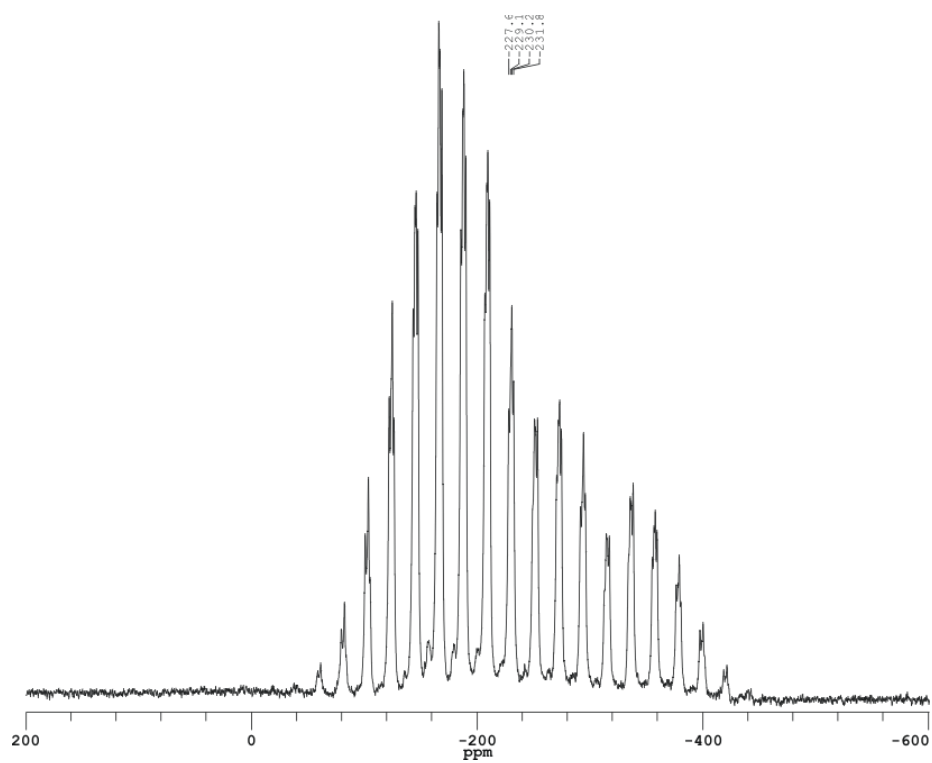


Abbildung 33: ^{19}F -MAS-Spektrum der Verbindung **66a**; ν_{rot} : 8.000 KHz.

VI Erste Studien zur Reaktivität von **22a** und **66a** gegenüber SET-Oxidationsmitteln

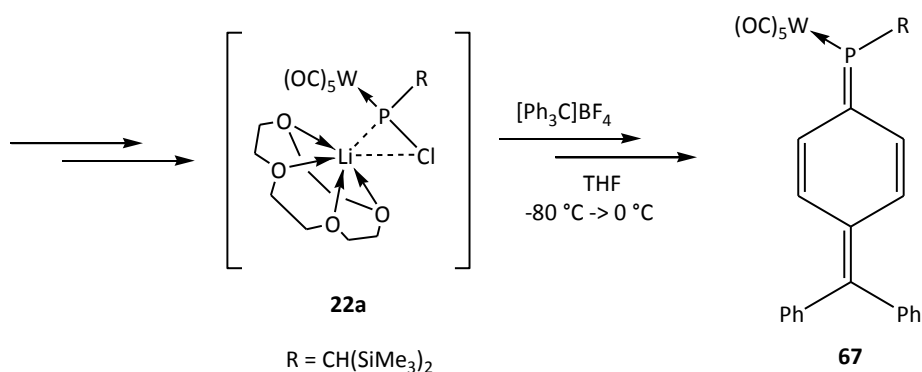
VI.1 Einführung

Die Chemie offenschaliger Übergangsmetallkomplexe mit metallzentrierter Reaktivität ist gut untersucht und etabliert.^[138] Im Gegensatz hierzu gibt es jedoch nur wenige Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit radikalischen phosphorhaltigen Liganden,^[139, 140] was wesentlich auf die relative geringe Stabilität von Radikalen des Typs R_2P zurückzuführen ist. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich die Chemie anderer Phosphorradikale betrachtet und dies mit der erhöhten Stabilität von phosphorhaltigen Radikalen mit $P=O$ -Gruppen vergleicht.^[141] Ein seltenes Beispiel eines stabilen phosphororganischen Radikals mit einem niederkoordinierten Phosphorzentrum stellt die Phosphanylverbindung $\{(Me_3Si)_2HC\}_2P^*$ ^[142] dar, welche bei der Kristallisation (reversibel) dimerisiert.^[143] Funktionelle Phosphanylradikale mit einem organischen Substituenten und einer funktionellen Gruppe X, wie z. B. Halogen, Alkoxy usw.^[144] von besonderem Interesse, aber leider nicht gut charakterisiert bzw. in der Synthesechemie einsetzbar.^[60] Bislang wurde lediglich über ein Beispiel eines offenschaligen Phosphanylmetallkomplexes berichtet, bei dem allerdings durch EPR-Spektroskopie gezeigt wurde, dass es sich hierbei um ein metallzentriertes Radikal handelt.^[139]

Da die bisherigen Befunde zu Li/X-Phosphinidenoidkomplexen zeigten, dass diese über eine hohe Ladungsdichte am Phosphor verfügen, wurden erste Untersuchungen zur Oxidierbarkeit der Chloro- und Fluorophosphinidenoidwolframkomplexe durch Einelektronen-Oxidationsmittel durchgeführt. Die Reaktionen der Komplexe **22a** und **66a** mit Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat (Trityliumtetrafluoroborat) bei tiefer Temperatur zeigten, dass diese Reaktionen vielversprechende Systeme für offenschalige Phosphanyl-Übergangsmetallkomplexe mit einer *P*-Halogen-Funktion und hoher Spindichte am Phosphor darstellen. Über die ersten Ergebnisse wird im Folgenden berichtet.

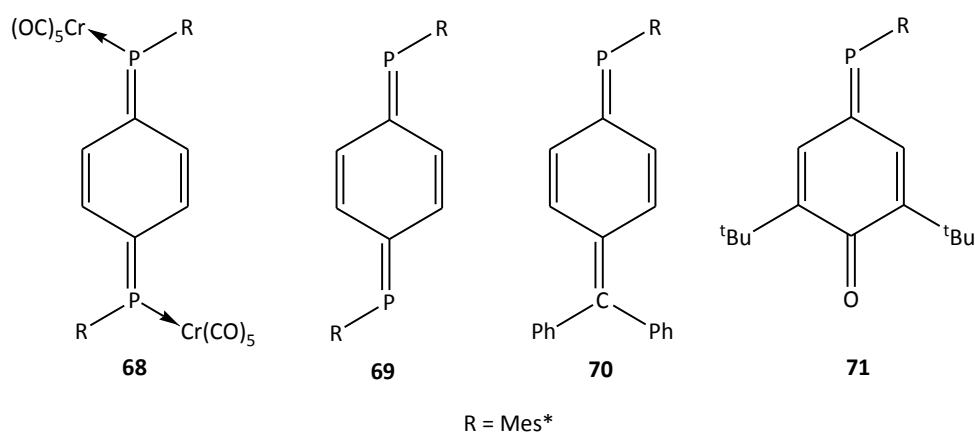
VI.2 Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** gegenüber Trityliumtetrafluoroborat

Die Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Trityliumtetrafluoroborat im Verhältnis (1 : 1.2) in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur führte zu einer intensiv rot-pink gefärbten Lösung, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum fast ausschließlich ein Produkt mit einer chemischen Verschiebung $\delta = 185.8$ ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 269.4$ Hz, $^2J_{\text{P,Si}} = 27.5$ Hz, THF) aufwies (Schema 54). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen violett-pinken Feststoff, welcher sich an Luft schlagartig entfärbte. Das Produkt (**67**) konnte säulenchromatographisch (Argon, Kieselgel, -20 °C) gereinigt und vollständig charakterisiert werden.



Schema 54: Reaktion des Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Trityliumtetrafluoroborat.

Die ^{31}P -NMR-Resonanz ($\delta = 189.6$ ppm, CD_2Cl_2) des isolierten Phosphachinomethan-komplexes **67** zeigt zum einen eine für P-C-Doppelbindungssysteme typische Tieffeldverschiebung,^[2, 145] und zum anderen, deutet sie, verglichen mit anderen komplexierten (**68**^[146]: ^{31}P -NMR $\delta = 246.5$) und nicht komplexierten (**69**^[146]: ^{31}P -NMR $\delta = 260.1$; **70**^[147]: ^{31}P -NMR $\delta = 244.4$) Phosphachinomethanderivaten, auf einen deutlich abgeschirmteren Phosphorkern hin.



Schema 55: Bekannte komplexierte (**68**)^[146] und unkomplexierte (**69**^[146], **70**^[147], **71**^[148]) Phosphachinomethanderivate.

Tabelle 25: Vergleich ausgewählter NMR-Daten der Komplexe **67**, **68**^[146] und Verbindung **70**^[147].

	67 ^a	68 ^{b[146]}	70 ^{c[147]}
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	189.6 ($^1J_{\text{W,P}} = 269.5$ Hz)	246.5	244.4
$\delta(^1\text{H})$ [ppm]			
vinyl- <i>H</i> cis zu R	6.80 ($^3J_{\text{P,H}} = 6.60$ Hz)	6.46; 7.11 ($^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz)	5.48 ($^3J_{\text{P,H}} = 9.6$ Hz)
vinyl- <i>H</i> trans zu R	7.02 ($^3J_{\text{P,H}} = 9.88$ Hz)		7.11 ($^3J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz)
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm]			
P=C	163.9 ($^1J_{\text{P,C}} = 48.5$ Hz)	166.7	170.4 ($^1J_{\text{P,C}} = 29.1$ Hz)
-C(Ph) ₂	134.2 ($^5J_{\text{P,C}} = 32.5$ Hz)	---	134.7 ($^5J_{\text{P,C}} = 28.5$ Hz)
^a : CD ₂ Cl ₂ ; ^b : CDCl ₃ ; ^c : CD ₂ Cl ₂			

Da für Komplex **68** keine genaue Zuordnung der zur Mes*-Gruppe *cis*- und *trans*-ständigen Vinyl-Protonen gemacht werden konnten, war ein Datenvergleich des neuen Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Komplexes **67** nur mit nicht komplexierten

Phosphachinomethanen möglich. Dazu wurde die empirische Regel herangezogen, nach der ^{31}P -Kerne in Phosphaalkenen mit Kernen in *cis*-Stellung zum freien Elektronenpaar stärker koppeln als mit solchen in *trans*-Stellung.^[149] Daher wird das tieffeldverschobene Signal mit der größeren P,H-Kopplungskonstante ($\delta = 7.02$ ppm; $^3J_{\text{P,H}} = 9.88$ Hz) der Kopplung mit dem zur Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe *trans*-ständigen Proton zugeordnet. Das ^{13}C -NMR-Signal des P=C-Kohlenstoffatoms in Komplex **67** erscheint bei einer Verschiebung von $\delta = 163.9$ ppm mit einer P,C-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,C}} = 48.5$ Hz und ist etwas abgeschirmter als ^{13}C -NMR-Signale freier Phosphaalkene ($\delta = 170 - 210$ ppm)^[150] – möglicherweise als eine Folge der Komplexierung (vgl. dazu ^{13}C -NMR des Chromkomplexes **68**: $\delta(\text{P=C}) = 166.7$ ppm).

Im Massenspektrum des Komplexes **67** beobachtete man neben dem Molekülradikalkation (m/z 756) mit dem dafür erwarteten Isotopenmuster, solche Molekülfragmente (m/z 700, 672, 646), die aus der sukzessiven Abspaltung von insgesamt 4 CO-Fragmenten resultieren, sowie die Abspaltung eines Trimethylsilylradikals (m/z 73). Bemerkenswert war die Beobachtung des Triphenylmethylradikals (m/z 243.1) mit entsprechendem Isotopenmuster und der daraus gebildeten Phenyl- und Diphenylradikalfragmente, wobei die entsprechende Phosphinidenkomplex-Einheit im Spektrum nicht beobachtet wurde.

Im Gegensatz zu den unkomplexierten Phosphachinomethanen **69-71** (gelb bis orange – $\lambda_{\text{max}} = 440-372$ nm) wies der Wolframkomplex **67** eine intensiv violette Farbe auf ($\lambda_{\text{max}} = 525$ nm); die Absorption bei dieser Wellenlänge von 525 nm verweist auf einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand, was auch zusätzlich für besser konjugiertes System spricht. Besonders interessant ist insofern, dass die Beispiele **70** (freier Ligand: $\lambda_{\text{max}} = 440$) und **67** (Komplex: $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm) zeigen, dass eine Komplexierung eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes bewirkt.

Durch Umkristallisation des Feststoffes aus einer *n*-Pentan/Diethylether-Lösung konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die die Konstitution der Verbindung **67** bestätigte.

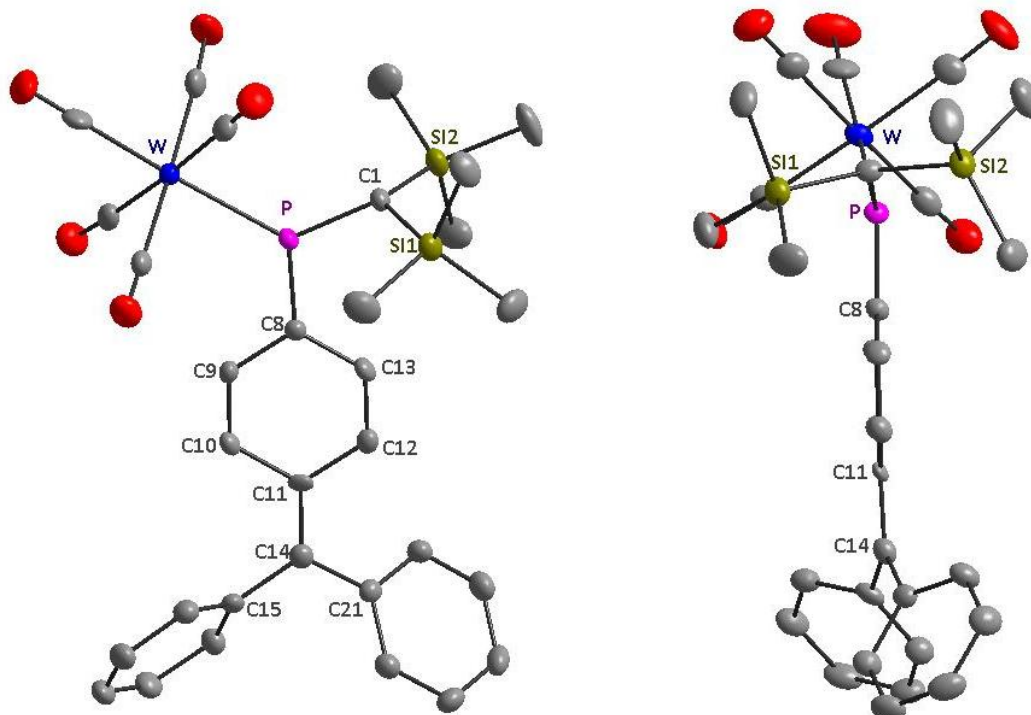
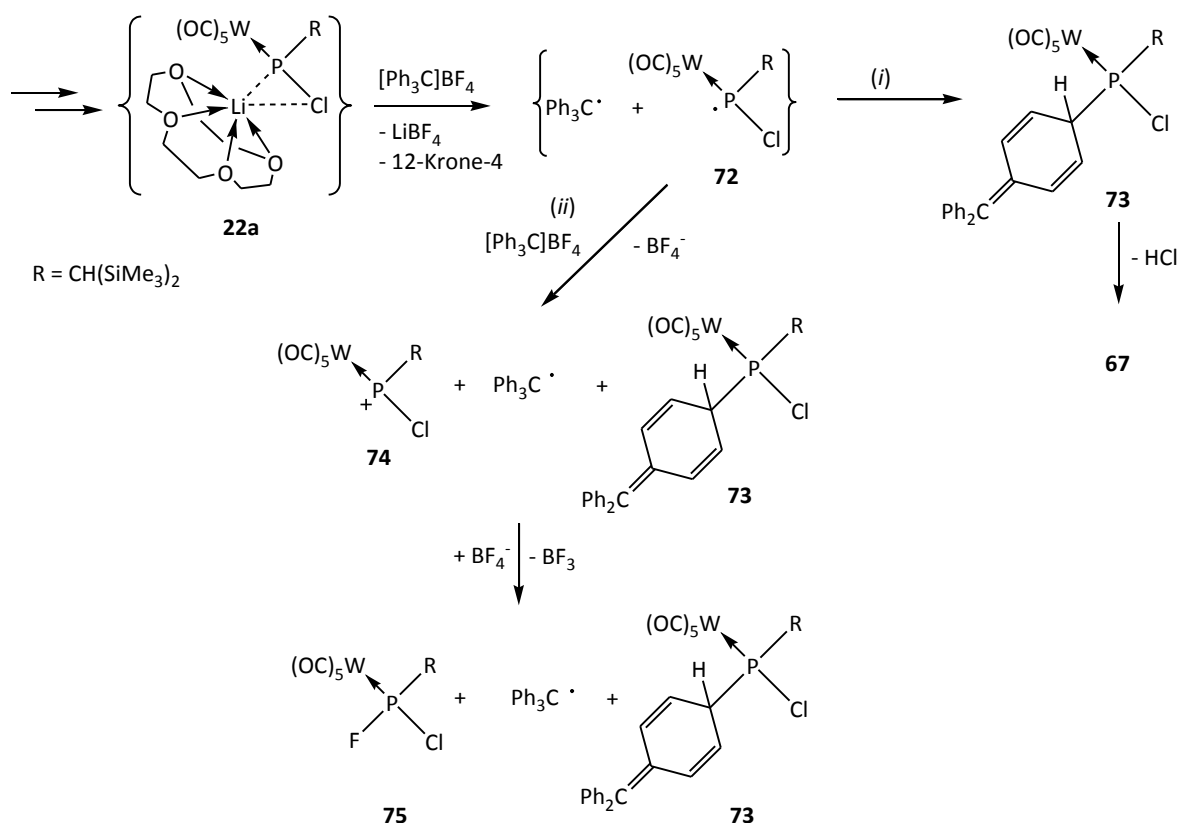


Abbildung 34: Molekülstruktur von **67** im Einkristall; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; ein Bild mit vollständiger Atomnummerierung und weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **GSTR075/greg678** auf S. 270.

Die Molekülstruktur zeigt ein dreifach koordiniertes Phosphorzentrum mit einer P=C-Bindungslänge von 1.716(4) Å, welche im oberen Wertebereich längerer P=C-Doppelbindungen (1.61-1.71 Å)^[76, 150, 151] liegt. Dennoch ist die P=C-Bindungslänge der Verbindung **67** vergleichbar mit denen verschiedener Phosphachinoid-Verbindungen (1.704(2),^[147] 1.705(2) (**71**),^[148] 1.712(2), 1.714(2)^[152] Å). Im Chinomethangerüst sind die Bindungen zwischen C8-C9, C8-C13, C12-C11 und C10-C11 mit Werten 1.430(5)-1.460(5) Å etwas länger als die zwischen C13-C12 und C9-C10 (1.358(5) und 1.350(5) Å) und in Einklang mit den erwarteten Bindungslängen für C-C-Einfach- und Doppelbindungen. Diese Werte bestätigen die Konstitution des Chinomethangerüsts, allerdings deutet der exocyclische C11-C14-Abstand mit einer Bindungslänge von 1.407(5) Å eher auf eine Einfachbindung mit Doppelbindungsanteilen hin. Interessant ist auch der Vergleich der C-P=C-Bindungswinkel in Komplex **67** (112.00(18)°) mit dem in der unkomplexierten Verbindung **71** (101.58(7)°)^[148], welcher durch die Anwesenheit eines ungepaarten Elektronenpaars deutlich kleiner ist. Die

Winkelsumme am Phosphoratom beträgt 358.81° , d. h. es liegt eine trigonal planare Anordnung am P-Atom vor, während die Geometrie um C14 mit einer Winkelsumme von 360° perfekt trigonal planar ist. Auffällig ist die Anordnung der Ebenen des Chinomethangerüsts und der Diphenylmethylen­gruppe zueinander, die keine gemeinsame Ebene bilden, sondern um die C11-C14-Bindung leicht verdreht sind, was anhand des Torsionswinkels C10-C11-C14-C21 $165.2(3)^\circ$ festgestellt wurde.

Desweiteren wurde für den Komplex **67** untersucht, ob die Reaktion von der Stöchiometrie abhängt, d.h. es wurde der Anteil des Trityliumsalzes von 1.2 auf 3.2 Äquivalente erhöht, wobei sich zwei neue Komplexe im Verhältnis 1:4 bildeten. Die Verbindung mit dem niedrigeren Anteil konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie aufgrund seiner chemischen Verschiebung (213.0 ppm) und der Wolfram-Phosphor- und Phosphor-Fluor-Kopplungen ($^1J_{\text{W,P}} = 347.0 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1015.8 \text{ Hz}$) leicht identifiziert werden; es handelt sich dabei um Komplex **75** (Schema 56). Die Struktur der anderen neuen Verbindung mit dem höheren Anteil wird aufgrund der ^{31}P -NMR-Daten ($\delta = 128 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{W,P}} = 270.8 \text{ Hz}$) dem Komplex **73** zugeordnet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von Verbindung **73** weist zusätzlich eine Schulter auf (Verhältnis ca. 3:1), was den ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomeren zugeordnet wird und insofern auf eine Phosphor-Chlor-Bindung hinweist. Bei dieser Reaktion wird angenommen, dass eine Oxidation von Komplex **72** stattfand, die zum transienten *P*-Cl-Phospheniumkomplex **74** und letztendlich zum Komplex **75** führte. Auch für die Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit einem Äquivalent Trityliumtetrafluoroborat, wie in Schema 54 gezeigt, wird die Bildung der Verbindung **73** als Zwischenstufe vorgeschlagen (Schema 56), da in einigen Fällen im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale der beiden Verbindungen (**73** und **67**) detektiert wurden.

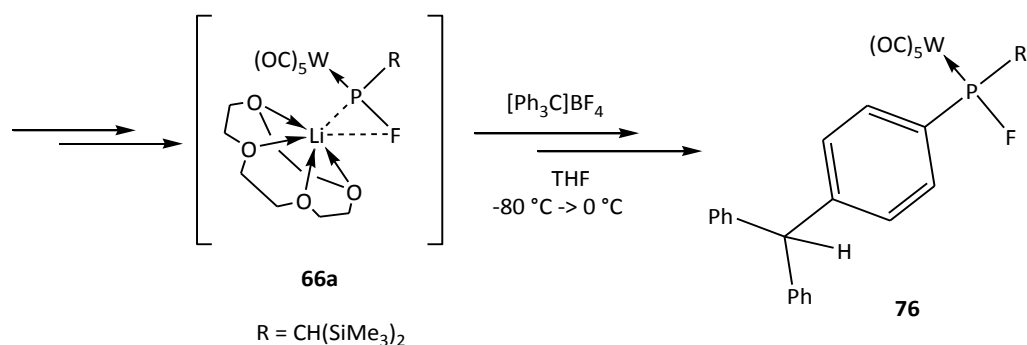


Schema 56: Vorgeschlagene Reaktionswege für die Oxidation des Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit Ph₃CBF₄ (ein Äquivalent (i) und Überschuss (ii) an Ph₃CBF₄).

VI.3 Reaktivität des Li/F-Phosphinidenoidkomplexes **66a** gegenüber Trityliumtetrafluoroborat

Die Reaktion des Li/F-Phosphinidenoidwolframkomplexes **66a** mit Trityliumtetrafluoroborat wurde ebenfalls bei -80 °C in Tetrahydrofuran durchgeführt und langsam unter Rühren bis auf Raumtemperatur erwärmt. In diesem Fall wurde nach Zugabe des Trityliumtetrafluoroborats (orange) ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach rot, und bei weiterem Reaktionsfortschritt die Bildung einer zunächst dunkelviolett, dann tiefblauen und zum Schluß (0 °C) einer lachsfarbenen Lösung beobachtet. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein Dublett mit Satelliten bei einer Verschiebung von 187.7 ppm (¹J_{W,P} = 291.0 Hz, ¹J_{P,F} = 811.3 Hz, THF) (Schema 57). Nach Tieftemperatursäulenchromatographie an Al₂O₃ wurde die Verbindung **76** als eierschalenfarbener Feststoff in analysenreiner Qualität

erhalten und vollständig charakterisiert.



Schema 57: Reaktion des Phosphinidenwolframkomplexes **66a** mit Trityliumtetrafluoroborat.

Die tieffeldverschobene ³¹P-Resonanz bei 187.3 ppm (¹J_{P,F} = 811.6 Hz, ¹J_{W,P} = 292.7 Hz) und die große P,F-Kopplungskonstante der Verbindung **76** sind in guter Übereinstimmung mit anderen Fluor-substituierten Phosphankomplexen, vgl. hierzu z.B. den Wolframkomplex **65a**: 154.2 ppm (¹J_{P,F} = 806.2 Hz, ¹J_{W,P} = 286.1 Hz). Die entschirmende Wirkung des Aryl-Substituenten auf den Phosphorkern, wurde auch für den Fluorkern bestätigt. Das ¹⁹F-Signal des Komplexes **76** erscheint bei einer Verschiebung von -108.9 ppm (¹⁹F-NMR-Verschiebung des Fluorophosphankomplexes **65a**: δ = -154.3) mit der erwarteten P,F-Kopplung und einer relativ kleinen W,F-Kopplung (²J_{W,F} = 11.5 Hz). Die im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete breite Resonanz bei 5.62 ppm lässt sich zweifelsfrei dem Proton der Triphenylmethylgruppe (Tritylgruppe) zuordnen. Alle anderen Signale der Trityl-Protonen sowie die der Trityl-Kohlenstoffkerne liegen im aromatischen Bereich des Spektrums.

Im Massenspektrum beobachtete man das Molekülradikalkation (m/z 776) und die sukzessive Abspaltung von zunächst einem CO (m/z 748), dann weiteren zwei (m/z 692) bzw. vier CO's (m/z 636), wobei die Abspaltung von 3 CO-Einheiten zu dem Basispeak (m/z 692) führte.

Aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Verbindung **76** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 mit zwei Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Es wurden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem F-Atom und einem H-Atom (H26A) der Trimethylsilylgruppe mit je einer Länge von 2.4572(1) Å festgestellt. Diese Bindung ist

verglichen mit den Bindungen, die in der Struktur von Komplex **66a** bestimmt wurden (2.5694(1)-2.8287(1) Å), kürzer. Vergleicht man die Bindungslängen zwischen dem Phosphor und den Nachbaratomen bzw. den F-P-C20-Bindungswinkel in Komplex **76** mit denen im Fluorophosphankomplex **65a**, so stellt man fest, dass die Bindungsdaten denen eines gewöhnlichen Fluoro(organo)phosphankomplexes entsprechen. Lediglich die F-P-W- und W-P-C20-Bindungswinkel in Komplex **76** sind mit 108.28(8)° bzw. 116.52(10)° kleiner als die in Komplex **65a** (115.60(10)° bzw. 121.36(12)°).

Tabelle 26: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **65a** und **76**.

65a (Hauptkomponente)		76	
W-P	2.4463(9)	W-P	2.4878(8)
P-F	1.603(3)	P-F	1.6127(19)
P-C1	1.805(4)	P-C20	1.808(3)
F-P-C1	102.24(15)	F-P-C20	102.67(12)
F-P-W	115.60(10)	F-P-W	108.28(8)
W-P-C1	121.36(12)	W-P-C20	116.52(10)

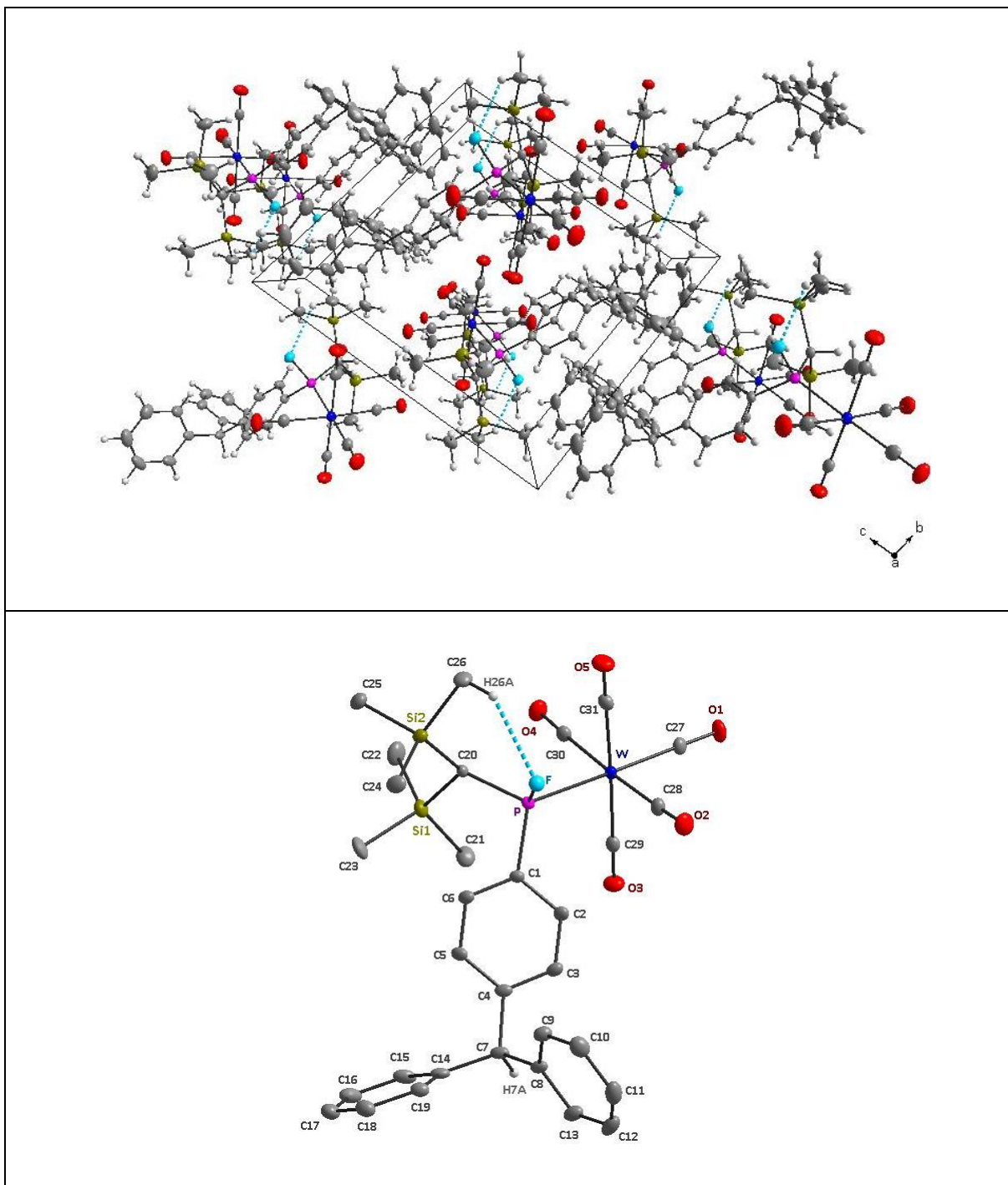


Abbildung 35: Molekülstruktur von **76**; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; intramolekulare H-Brückenbindung zwischen F und H26A in türkisblau gestrichelt dargestellt; oben: im Kristallgitter; unten: einzelnes Molekül (H-Atome außer H7A und H26A zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt); weitere Informationen befinden sich im Anhang unter dem Strukturnamen **GSTR119**, **Greg1082** auf S. 278.

VI.4 ESR-Spektroskopie

VI.4.1 Kurze Einleitung: Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel sollen zunächst kurz die Grundlagen abgehandelt werden.^[153] Ungepaarte Elektronen haben aufgrund ihres Eigendrehimpulses, der auch als „Spin“ bezeichnet wird, ein magnetisches Moment. Mit der magnetischen Spinquantenzahl

$$m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$$

gibt es prinzipiell zwei Einstellungsmöglichkeiten für den Elektronenspin. Ist ein äußeres Magnetfeld nicht vorhanden ($H = 0$), so sind die beiden Spinzustände entartet. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, wird die Entartung aufgehoben (Zeemann-Aufspaltung), und es entstehen für ungepaarte Elektronen mit einem magnetischen Spinmoment m_s zwei Möglichkeiten der Spinorientierung. Zum einen können sie sich entlang („parallel“), zum anderen entgegen („antiparallel“) der Richtung des Magnetfeldes richten. Der energetisch niedriger liegende Grundzustand entspricht der parallelen, und der höher liegende Energiezustand der antiparallelen Orientierung. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen nimmt linear mit steigender Magnetfeldstärke zu:

$$\Delta E = g_e \cdot \mu_B \cdot H_0$$

mit g_e = Landé-Faktor eines freien Elektrons (g-Wert) = 2.002319, μ_B = Bohr'sches Magneton = $0,92740154 \cdot 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$, H_0 = Feldstärke des äußeren Magnetfeldes [T = Tesla].

Durch Einstrahlen der Frequenz ν_0 werden Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus induziert. Die Energiedifferenz kann somit durch $\Delta E = h \cdot \nu_{\text{res}}$ (h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) ausgedrückt werden, wobei die Resonanzfrequenz ν_{res} der Frequenz entspricht, die für die Anregung des Elektrons in das höhere Energieniveau benötigt wird. Setzt man beide Gleichungen für ΔE zusammen, erhält man die allgemeine ESR-Gleichung:

$$h \cdot \nu_{\text{res}} = g_e \cdot \mu_B \cdot H_0$$

Bei der üblicherweise verwendeten Feldstärke zwischen 0.3 T und 0.4 T (3000 – 4000 G;

1 T = 10000 G) ergeben sich Frequenzen im Mikrowellenbereich von ca. 10 GHz, das entspricht einer Wellenlänge von 3 cm.

Es bestehen zwei Möglichkeiten die Resonanzfrequenz aufzufinden:

- a) Änderung des Feldes bei konstanter Mikrowellenfrequenz
- b) Änderung der Mikrowellenfrequenz bei konstantem Feld

Da es apparativ wesentlich einfacher ist, die Feldstärke zu variieren, läßt man in der Praxis während der Messung die Mikrowellenfrequenz konstant. Sie wird über Hohlrohre in einen Hohlraum-Resonator geleitet, in dem sich die Probe befindet. In einem Frequenzbereich von ca. 10 GHz und bei einem g-Wert von 2,002319 entspricht die Resonanzenergie ΔE einem Magnetfeld im Bereich 323,9-359,9 mT (1 mT = 10 Gauss). Man ändert die Magnetfeldstärke bis die Resonanzbedingung erfüllt ist, d.h. die Probe Energie absorbiert. Ist die Resonanzbedingung mit der bestimmten Magnetfeldstärke und der konstant eingestrahter Frequenz gefunden, läßt sich der g_e -Wert für ein völlig freies Elektron (2.002319) ändern zu einem g-Wert für ein zwar ungepaartes, aber in einer chemischen Spezies gebundenes Elektron. Es gilt

$$h \cdot \nu_{\text{res}} = g \cdot \mu_B \cdot H_0,$$

wobei der Wert g, der sogenannte g-Faktor, charakteristisch für eine gegebene Spezies ist (Stoffkonstante).

Die Hyperfeinstruktur eines ESR-Spektrums entsteht durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment von Atomkernen. Ein magnetisches Moment besitzen diejenigen Kerne, deren Kernspin ungleich Null ist. Der Kernspin ist durch die Spinquantenzahl I und die magnetische Quantenzahl m_I charakterisiert ($m_I = -I, -I+1, \dots, +I-1, +I$).

VI.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Das ESR-Spektrum der Lösung des Komplexes **72** belegte eindeutig das Auftreten

transienter Radikalspezies (Abbildung 36). Die folgenden ^{31}P -Hyperfeinkopplungen wurden für **72** ($a_{\text{iso}} = 137 \text{ MHz}$, $a_{\text{dip},\perp} = -314 \text{ MHz}$, $a_{\text{dip},\parallel} = 629 \text{ MHz}$, $g = 2.002(2)$) gemessen, wobei die ermittelten isotropen g Werte charakteristisch für quasi-organische Radikale in Lösung sind und auch gut mit Literaturwerten phosphorzentrierter Radikale übereinstimmen; diese haben typischerweise Werte im Bereich von 1.999 bis 2.01.^[144] Der genaue g -Wert sowie das Ligandenfeld wird von der Spin-Population am P-Zentrum bestimmt, wie es auch bei Übergangsmetallen der Fall ist.

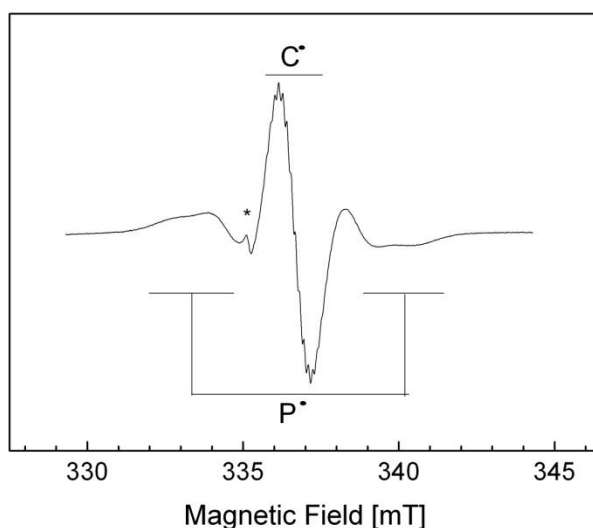


Abbildung 36: ESR Spektrum von **72** in einer THF-Lösung bei 150 K. Parameter: $\nu_{\text{mw}} = 9.456 \text{ GHz}$, $P_{\text{mw}} = 2 \text{ mW}$, Modulationsamplitude = 1 mT. Das kohlenstoffzentrierte Radikal entspricht einem Tritylium-Radikal. Das mit "*" gekennzeichnete Signal markiert eine paramagnetische Verunreinigung.

Weiterhin lässt sich bei $T = 165 \text{ K}$ eine Korrelation (R-Faktor = 87%) zwischen der Abnahme des P-zentrierten Radikals und der Zunahme des Trityliumradikals beobachten (Abbildung 37a). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Präsenz phosphorzentrierter Radikale, die einer neuen Folgereaktion unter Bildung von Tritylium-Radikalen unterliegen, welche in Schema 56 (Reaktionsweg *ii*) dargestellt ist. Abbildung 37b zeigt ein charakteristisches ESR-Spektrum des Tritylium-Radikales.

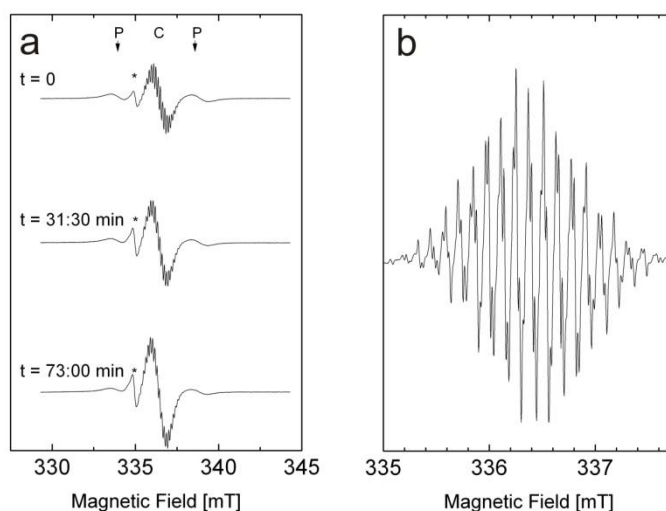


Abbildung 37: (a) ESR-Spektrum der Reaktionslösung von **72** aufgenommen nach der Zugabe von Trityliumtetrafluorborat und zunehmenden Zeitintervallen t . Während die Intensität des Trityl-Radikalsignales zunimmt, nimmt die des Phosphor-zentrierten Radikals ab. Parameter: $T = 165 \text{ K}$, $\nu_{\text{mw}} = 9.456 \text{ GHz}$, $P_{\text{mw}} = 2 \text{ mW}$, Modulations-Amplitude = 1 mT . (b) Das ESR-Signal des Trityl-Radikals bei 165 K und einer Modulationsamplitude von 0.1 mT .

Eine Analyse der beobachteten Hyperfeinkopplungen lässt sich gut mit Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen^[154] kombinieren; eine Spindichteverteilung^[155] für **72** aus DFT-Rechnungen ist in Abbildung 38 dargestellt. Die experimentell bestimmten ^{31}P -Hyperfeinkopplungen sind mit einer Spinpopulation von 86% (**72**) und einem planar umgebenen, sp^2 -hybridisierten Phosphoratom in Einklang, wobei sich das ungepaarte Elektron in einem reinen 3p -Orbital befindet. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen, die eine Spinpopulation von 82% am Phosphor ergaben.

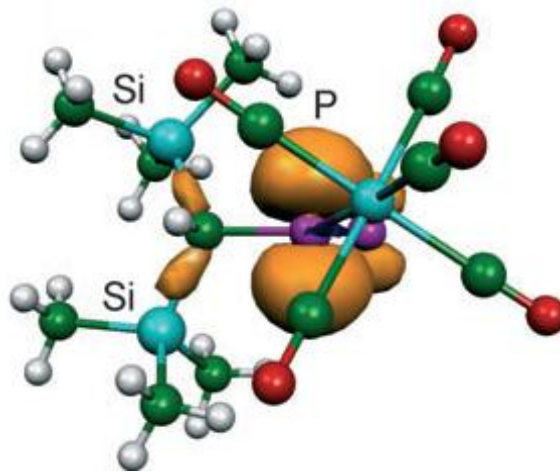
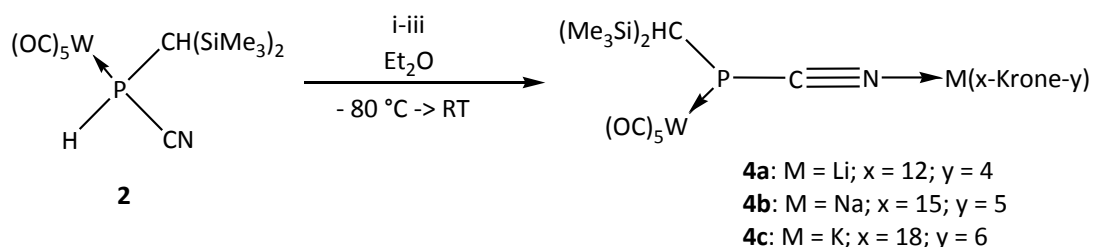


Abbildung 38: Berechnete Spindichteverteilung für Komplex **72**. Die DFT-berechneten Mulliken-Spindichte am ^{31}P -Zentrum beträgt 82% (Farbkodierung: C grün, H weiß, W und Si cyan, O rot, P und Cl magenta; Spindichte: orange).

VII Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Zugang zu Li/X-Phosphinidenoidkomplexen entwickelt, diese in Lösung und Festkörper charakterisiert und erste gezielte Umsetzungen durchgeführt.

Grundlegend für die Untersuchung von Li/X-Phosphinidenoidkomplexen waren Metallierungsreaktionen des Cyanophosphankomplexes **2**. Die selektive Darstellung der Metallierungsprodukte **4a-c** gelang jeweils durch Zugabe der verschiedenen Basen mit entsprechenden Kronenethern ($t\text{BuLi}/12\text{-Krone-4}$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2/15\text{-Krone-5}$ und $\text{KO}^t\text{Bu}/18\text{-Krone-6}$).



Schema 58: Synthese der Komplexe **4a-c** (i) $t\text{-BuLi}$, 12-Krone-4; ii) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, 15-Krone-5; iii) KO^tBu , 18-Krone-6).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Resonanzen der Komplexe **4a-c** erschienen in einem engen Bereich zwischen -150 und -153 ppm. Die extrem kleinen $^1J_{\text{W,P}}$ Kopplungskonstantenbeträge um ca. 100 Hz wiesen auf eine erhöhte Elektronendichte am Phosphoratom hin. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab eine monomere Struktur des Moleküls **4a** mit einer trigonal pyramidalen Geometrie am Phosphoratom und einer fast linearen C1-N1-Li1-Einheit ($160.4(2)^\circ$) (Abbildung 39).

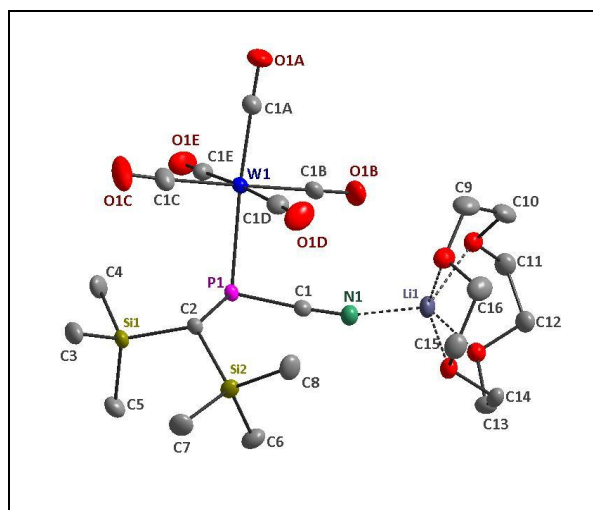
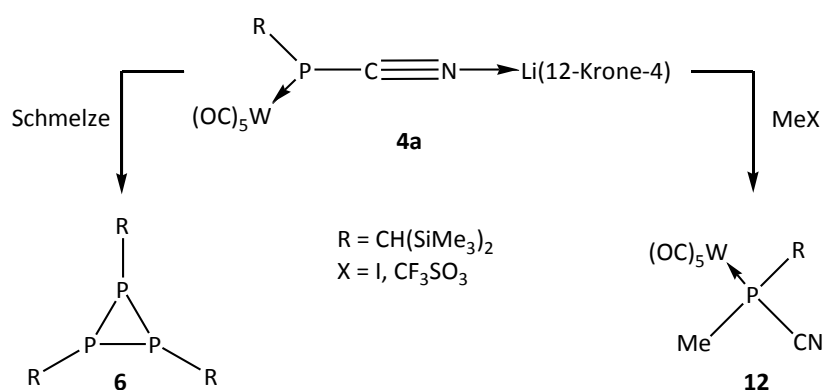


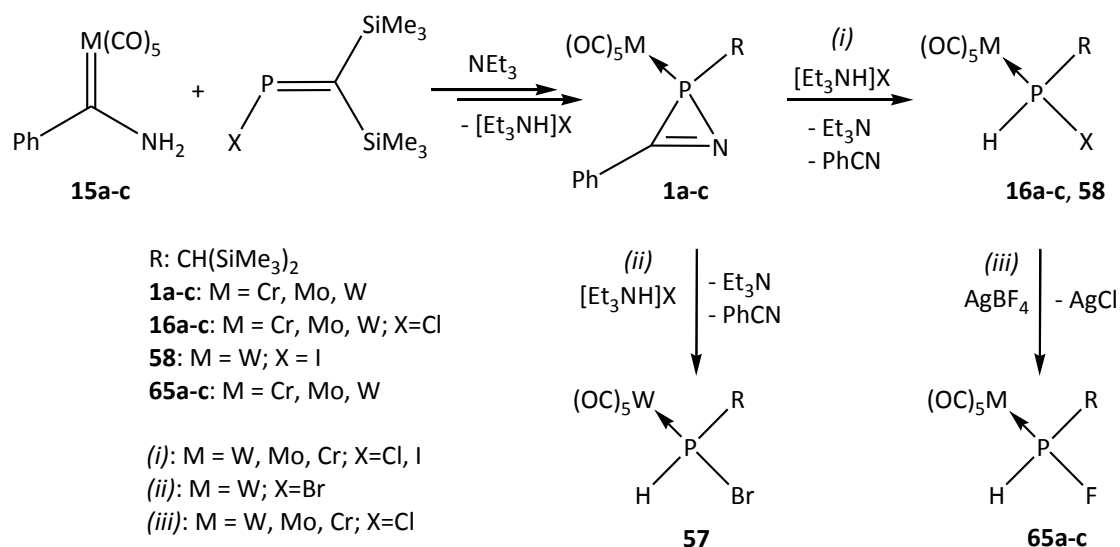
Abbildung 39: Molekülstruktur von **4a** im Einkristall; weitere Details und Diskussion befinden sich auf S.34.

Der Phosphanidkomplex **4a** reagierte in der Schmelze phosphinidenoidartig, in Lösung jedoch wies dieser eine phosphanidartige Reaktivität z.B. gegenüber Methyljodid auf (Schema 59).



Schema 59: Reaktivitäten des Komplexes **4a** in der Schmelze und gegenüber Methyljodid und -triflat.

Die Synthese der Vorstufen der angestrebten Li/X-Phosphinidenoidkomplexe (X = F, Cl, Br, I) ist zusammenfassend in Schema 60 gezeigt. Die [Bis(trimethylsilyl)methyl](chloro)-phosphan-Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe **16a-c** konnten durch Erhitzen der jeweiligen nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischungen aus **1a-c**, d.h. mit Triethylammoniumchlorid, bei 75 °C in Toluol dargestellt und durch Säulenchromatographie isoliert werden. Die selektive Synthese der Fluoranaloga **65a-c** gelang jeweils durch die Reaktion der Chlorokomplexe **16a-c** mit Silbertetrafluoroborat.



Schema 60: Synthese der Edukte vom Typ [(OC)₅M{P(R)HX}] **16a**^[96,98], **16b**, **16c**, **57**^[127], **58**^[156] und **65a-c**, durch (i): *in-situ* Umsetzung ohne Aufreinigung von **1a-c** und [Et₃NH]X oder durch (ii): Umsetzung von aufgereinigtem **1a** mit käuflichem [Et₃NH]Br.

Komplex **57** konnte mittels einer neuen, besseren Methode, ausgehend von dem 2H-Azaphosphirenkomplex **1a** mit Triethylammoniumbromid thermisch selektiv und in mittleren Ausbeuten dargestellt werden (Schema 60). Die Synthese von **58** gelang in einer der für den Chlorphosphankomplex **16a** analogen Reaktion durch Kondensationsreaktion von [Bis(trimethylsilyl)methylen](iodo)phosphan mit dem Carbenkomplex **15a**. Die Verbindungen konnten mit Ausnahme von **16b** (10 %) in guten (**16a**: 76 %, **65a-c**: 70-85 %) oder moderaten (**16c**: 45 %, **57**: 35 %, **58**: 36 %) Ausbeuten analysenrein isoliert werden. Geeignete Kristalle der Komplexe **16a**, **16c**, **65a**, **65c** und **58** konnten erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Strukturen der Fluorophosphankomplexe **65a** und **65c** weisen jeweils eine Fehlordnung der Fluor- und der am Phosphor gebundenen Wasserstoffatome auf.

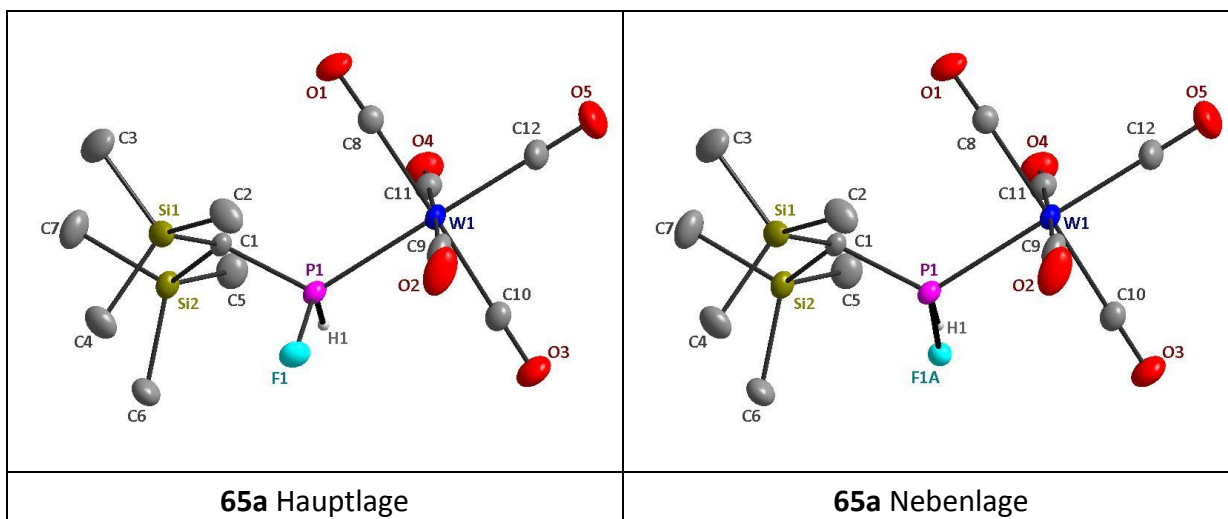
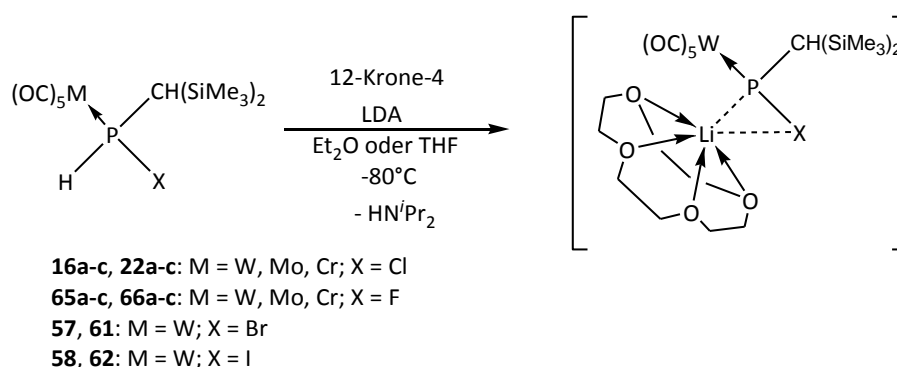


Abbildung 40: Molekülstruktur von **65a** (Haupt- und Nebenlage der fehlgeordneten F1/F1A-Atome); weitere Details und Diskussion befinden sich auf S.85.

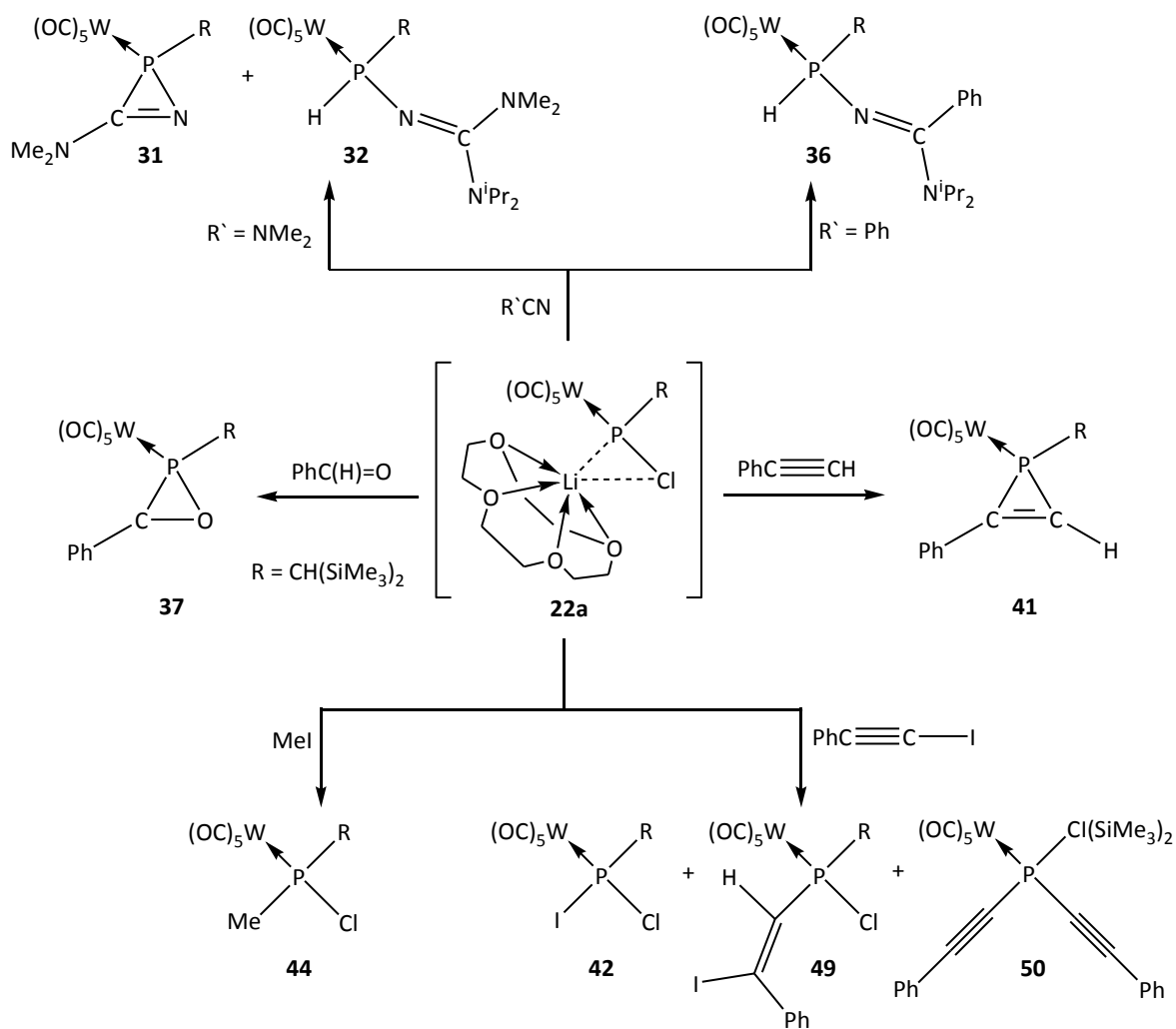
Ausgehend von den Halogenophosphankomplexen **16a-c**, **57**, **58** und **65a-c** gelang dann die gezielte Erzeugung und *in-situ* Charakterisierung der Li/X-Phosphinidenoidkomplexe **22a-c**, **61**, **62** und **66a-c** jeweils durch die Reaktion einer Diethylether- oder THF-Lösung des jeweiligen [Bis(trimethylsilyl)methyl](halogeno)phosphankomplexes mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von 12-Krone-4 bei tiefer Temperatur (Schema 61).



Schema 61: Erzeugung der *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Li/X-Phosphinidenoidkomplexe **22a-c**, **66a-c**, **61** und **62**.

Die Tieffeldlagen der ^{31}P -Resonanzen aller Li/X-Phosphinidenoidkomplexe und im Fall der Wolframkomplexe die extrem kleinen $^1J(\text{W},\text{P})$ -Kopplungskonstantenbeträge gaben einen ersten Hinweis auf charakteristische phosphinidenoiden Eigenschaften, die durch Reaktionen in Abwesenheit und in Gegenwart von Abfangreagenzien weiter bestätigt wurden. So zeigten zum Beispiel alle Li(12-Krone-4)/X-Phosphinidenoidkomplexe in Abwesenheit von

Abfangreagenzien einen Zerfall zu zweikernigen und einkernigen Diphosphenkomplexen, welche als formale Dimerisierungsprodukte von Phosphinidenkomplexen angesehen werden können. In Gegenwart von π -Bindungssystemen wie zum Beispiel Dimethylcyanamid, Benzaldehyd und Phenylacetylen wurden beispielhaft im Fall von Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplex **22a** formale [2+1]-Cycloadditionsprodukte **31**, **37** und **41** erhalten, wobei deren Strukturen durch Vergleich mit den literaturbekannten NMR-Daten, die Struktur von Komplex **31** sogar erstmalig durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden konnten. Die Reaktion von Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplex **22a** mit Benzaldehyd lieferte den Imidoylphosphankomplex **36**, für dessen Bildung eine [1+1]-Addition des Benzonitrils an den Phosphinidenkomplex und anschließende 1,3-Addition des Diisopropylamins vorgeschlagen werden konnte. In konzentrierter Reaktionslösung des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** und Dimethylcyanamid beobachtete man neben der Bildung des 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **31** interessanterweise auch die Bildung des zu dem Komplex **36** analogen Produktes **32**, welches röntgenstrukturanalytisch abgesichert werden konnte. Neben der vorgestellten phosphinidenartigen Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** wurde auch die nukleophile Reaktivität gegenüber Methyljodid und Iodphenylacetylen unter Bildung der Phosphankomplexe **44** und **42** gezeigt.



Schema 62: Reaktionen des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **22a** mit Aldehyden, Nitrilen, Phenylacetylen und Methylidid.

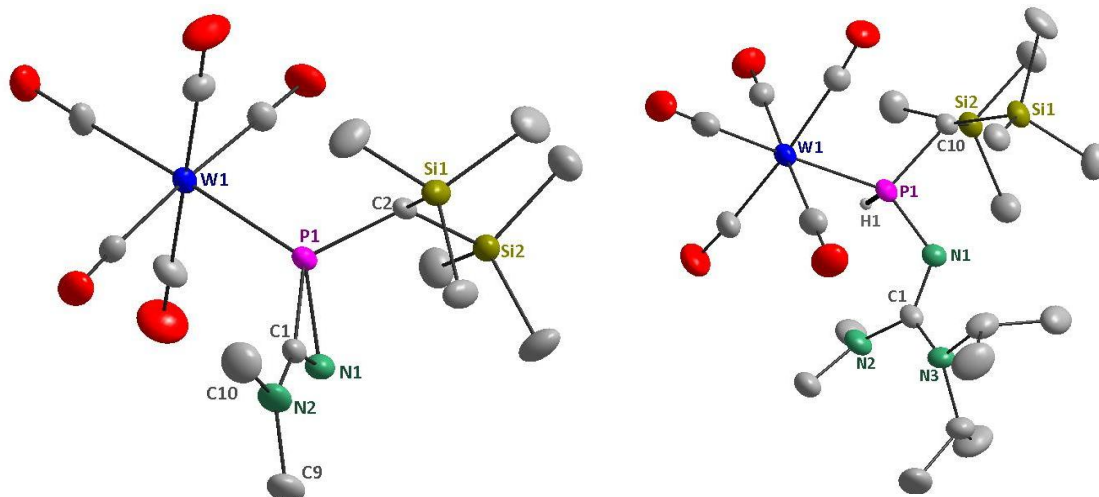


Abbildung 41: Molekülstrukturen von **31** (links) und **32** (rechts) im Einkristall; weitere Details und Diskussionen befinden sich auf S. 59 und S.60.

Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung gelang im Fall des Li/F-Phosphinidenoidwolframkomplexes **66a**, da dieser (gegenüber den anderen Halogenderivaten (Cl, Br, I)) eine vergleichsweise hohe Stabilität zwischen 0 °C und 20 °C aufwies. Es stellte sich heraus, dass der Li/F-Phosphinidenoidkomplex **66a** als ionische Verbindung kristallisiert. Im Kristallgitter befinden sich Enantiomerenpaare von $W(CO)_5P(CH(SiMe_3)_2)F^-$ -Anionen und Li^+ -Kationen, wobei letztere jeweils von einem Kronenether und einem Diethylethermolekül koordiniert sind (Abbildung 42).

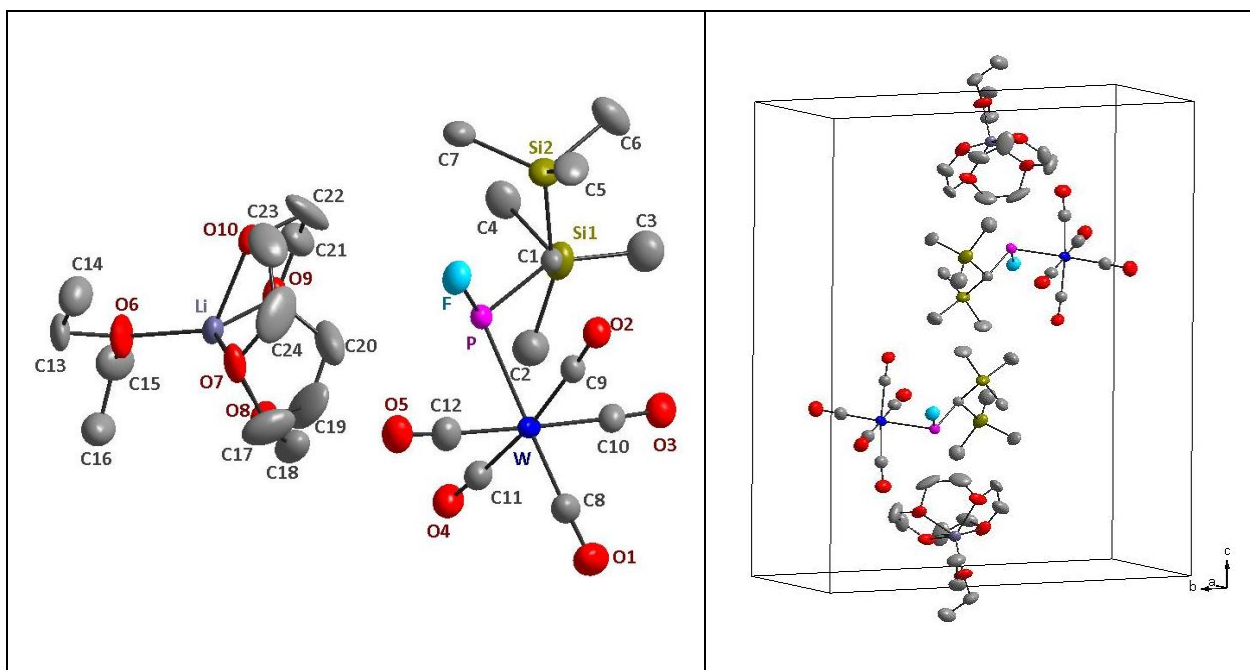
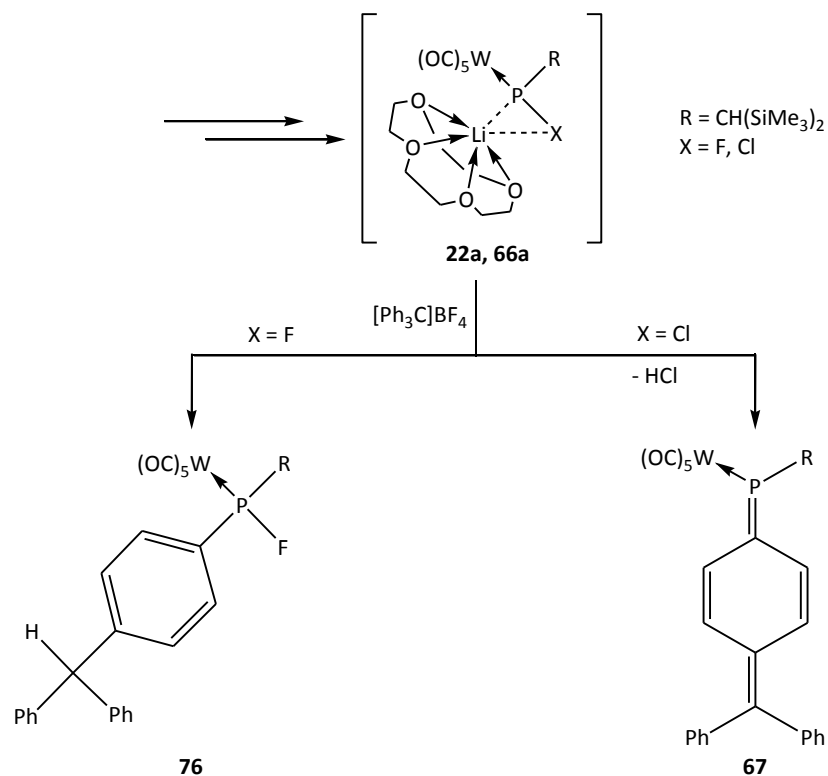


Abbildung 42: Molekülstruktur von **66a** im Einkristall; links: einzelnes Ionenpaar; rechts: Enantiomere Ionenpaare in der Elementarzelle; weitere Details und Diskussion befinden sich auf. S.96.

Erste Studien zur Reaktivität des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** und Li/F-Phosphinidenoidwolframkomplexes **66a** gegenüber SET-Oxidationsmitteln lieferten die Hauptprodukte **67** und **73** für den Fall von **22a** und ausschließlich Verbindung **76** für den Fall von **66a** (Schema 63).



Schema 63: Reaktionen der Phosphinidenoidwolframkomplexe **22a** und **66a** mit Trityliumtetrafluoroborat.

Komplexe **67** und **76** konnten vollständig charakterisiert und deren Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse zusätzlich abgesichert werden (Abbildung 43). Für die Bildung des Komplexes **73** wurde eine Kupplungsreaktion des Chlorphosphanylkomplexradikals **72** und des Tritylradikals vorgeschlagen (Schema 56, S. 106), wobei der Phosphachinomethan-komplex **67** durch nachfolgende Abspaltung von HCl aus Verbindung **73** gebildet wird. Dieser Vorschlag basiert auch auf den Ergebnissen der Tieftemperatur-EPR-spektroskopischen Untersuchungen, die belegten, dass die Bildung und der Abbau des P-zentrierten Radikals **72** zeitabhängig sind.

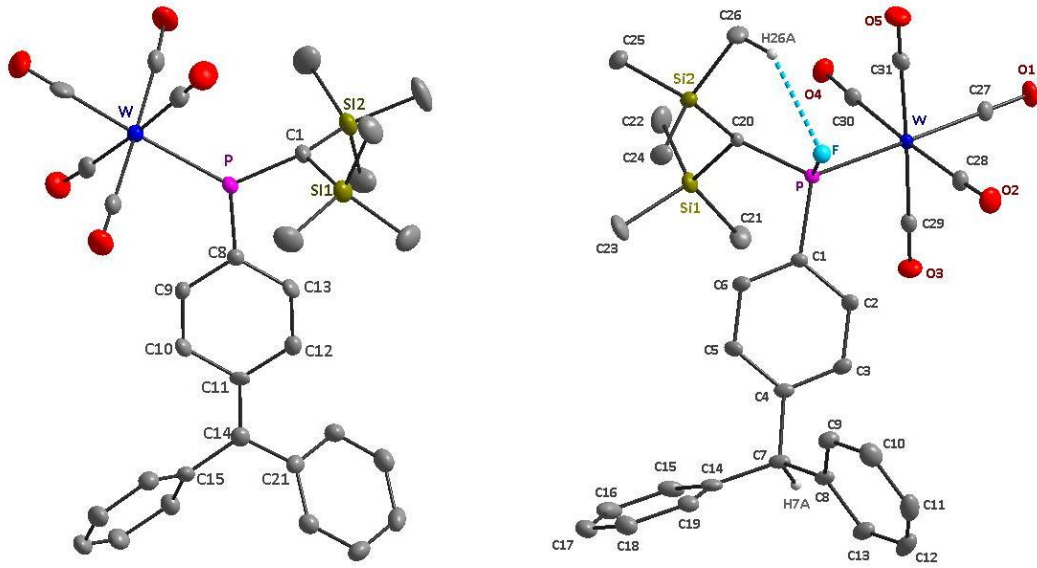


Abbildung 43: Molekülstrukturen von **67** und **76** im Einkristall; weitere Details und Diskussionen befinden sich auf S. 104 (**67**) und S. 109 (**76**).

VIII Experimenteller Teil

VIII.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (Schlenk-Technik) durchgeführt. Alle Glasapparaturen wurden vor der Verwendung evakuiert, ausgeheizt und mit Schutzgas befüllt. Als Schutzgas wurde nachgereinigtes Argon benutzt, wobei es zunächst in einer beheizten BTS-Katalysatorsäule (100-130 °C; BASF AG) von Sauerstoffspuren befreit und anschließend mit Phosphorpentoxid und Silicagel getrocknet wurde.

Die Reinigung von Rohprodukten bzw. die Produkttrennung durch Säulenchromatographie erfolgte unter Argon-Gegenstrom und unter Kühlung, welche in einem Kühlmantel der Glassäule mit technischem Ethanol hergestellt wurde. Die Temperatur zwischen -10 und -40 °C wurde durch Anschluss des Mantels an einen Kryostaten erreicht werden. Durch die Kühlung der stationären Phase (neutrales SiO₂ oder Al₂O₃) konnten Reaktionen der empfindlichen Produkte mit ausgefrorenen Wasserspuren vermieden werden. Zusätzliche Anbringung eines thermischen Isolators in Form eines Vakuummantels verhinderte die Eisbildung auf der Oberfläche des Kühlmantels durch Luftfeuchtigkeit und ermöglichte die visuelle Verfolgung der Chromatographie.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Natriumdraht oder Molsieb in Braunglasflaschen aufbewahrt. Für Tieftemperaturreaktionen (Phosphinidenoidkomplexchemie) wurden frisch destillierte, getrocknete Lösungsmittel verwendet.

VIII.2 Messmethoden und Geräte

VIII.2.1 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur vom Typ Büchi 530 bestimmt.

VIII.2.2 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden im Mikroanalyselabor des Institut für Organische Chemie mit einem Gerät der Firma Elementa (Typ Vario EL) und im Mikroanalyselabor Pascher (fluorhaltige Verbindungen **65a-c**, **66a** und **76**) durchgeführt.

VIII.2.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Kratos MS 50 aufgenommen. Als Ionisierungsmethoden wurden Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) bzw. *fast atom bombardement* (FAB) verwendet.

VIII.2.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Thermo Nicolet 380 Spektrometer (hauptsächlich KBr-Presslinge) gemessen. Für die Messung der Verbindung **67** wurde ein Nujol-Film zwischen zwei KBr-Platten in der Glove-Box vorbereitet.

VIII.2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem Nonius KappaCCD, X8-KappaApexII (**65c**) oder STOE IPDS 2T (**66a**) Diffraktometer mit einer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Datenauswertung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.^[157]

VIII.2.6 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden mit einem mit kommerziellem 4 mm MAS-NMR Triple Resonanz Kopf ausgestatteten Varian Infinity+ Spektrometer durchgeführt. Die Magnetfeldstärke betrug 9.4 T entsprechend der Resonanzfrequenzen 401.52 MHz für ^1H , 377.75 MHz für ^{19}F und 162.53 MHz für ^{31}P . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ MAS NMR-Spektren wurden bei verschiedenen Rotationsfrequenzen bis 16 kHz gemessen. Zusätzlich wurde eine $90^\circ - \tau - 180^\circ$ Echo-Technik zur Reduzierung der Spektrenverzerrung verwendet. ^{31}P und ^{19}F -NMR-Verschiebungen wurden jeweils relativ zu den Signalen der 85%igen H_3PO_4 und

Trichlorfluormethan (CF₃Cl) angegeben.

VIII.2.7 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Spektrometer des Typs UV-1650PC der Firma Shimadzu ($\lambda = 190 - 1100$ nm) unter Verwendung von Quarzglasküvetten der Firma Hellma aufgenommen.

VIII.2.8 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer des Typs Avance 300, DPX 300, DPX 500 oder DRX 500 der Firma Bruker bei 25 bzw. 30 °C (ausgenommen Tieftemperaturmessungen, welche vermerkt sind) aufgenommen. Die DOSY-NMR-Experimente wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Spektrometer des Typs Avance 400 der Firma Bruker durchgeführt. Als deuterierte Lösungsmittel wurden [D₁]Chloroform, [D₂]Dichlormethan, [D₆]Benzol und [D₈]THF verwendet. Die Restprotonensignale dienten als interne Standards. Chemische Verschiebungen (δ) wurden relativ zu Tetramethylsilan (¹H, ¹³C und ²⁹Si), Trichlorfluormethan (¹⁹F) oder 85% H₃PO₄ (³¹P) in parts per million [ppm] angegeben. Kopplungskonstanten (*J*) wurden ausschließlich als Beträge in Hertz [Hz] angegeben.

VIII.2.9 ESR-Spektroskopie

XBand (9 GHz)-Continuous-wave(cw)-ESR-Spektren wurden entweder in flüssiger oder gefrorener Lösung auf einem Bruker-ESP300E-Spektrometer mit einem rechteckigen 4102ST-Resonator und einem Oxford-ESR910-Flußkryostaten gemessen. Isotrope und dipolare ³¹P-Hyperfeinkopplungskonstanten und g-Werte (in flüssiger Lösung) wurden direkt aus den Spektren abgelesen.

VIII.3 Chemikalien

Folgende käufliche Chemikalien wurden verwendet:

- Aluminium oxide Merck 90 aktiv neutral (70-230 mesh ASTM, Merck)

- Ammoniak (Praxair)
- Benzaldehyd (KMF)
- Benzonitril (Acros)
- Bortrifluoridetherat (Acros)
- Brombenzol (Aldrich)
- *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, Aldrich, Acros)
- *t*-Butylisocyanid (Merck)
- *t*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, Aldrich, Acros)
- Chlortrimethylsilan (Aldrich)
- Chromhexacarbonyl (Aldrich)
- Diisopropylamin (Aldrich)
- Dimethylcyanamid (Acros)
- Iod (Aldrich)
- Iodtrimethylsilan (Aldrich)
- Kieselgel Merck 60 (0.063-0.2 mm, pH = 6.5-7.5, Merck)
- 12-Krone-4 (Merck, Aldrich)
- 15-Krone-5 (Aldrich)
- 18-Krone-6 (Aldrich)
- Methyliodid (Merck)
- Molybdänhexacarbonyl (Aldrich)
- Phenylacetylen (Aldrich)
- Silbertetrafluoroborat (Acros)
- *cis*-Stilben (Aldrich)
- Triethylamin (Grüssing)
- Triethylammoniumbromid
- Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat (Acros)
- Wolframhexacarbonyl (Aldrich)

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

- [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)^[158]

- [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylmolybdän(0)^[159]
- [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0)^[160]
- [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan^[161]
- [2-Bis(trimethylsilyl)-methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0)^[106]
- [2-Bis(trimethylsilyl)-methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylmolybdän(0)^[162]
- [2-Bis(trimethylsilyl)-methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylchrom(0)^[162]
- (Triethyloxonium)tetrafluoroborat^[163]
- [Bis(trimethylsilyl)methylen]iodophosphan^[164]

Die Carborane **54**, **55a,b** und **56a,b** wurden im Rahmen einer Kooperation von Herrn Alberto Vaca und von Frau Ariadna Pepiol (Arbeitsgruppe Prof. Dr. F. Teixidor) dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

VIII.4 Entsorgung

Die Entsorgung der Chemikalien wurde in einem Laborabzug und mit entsprechender Schutzkleidung durchgeführt (nach gültigen Rechtsvorschriften und gemäß der Gefahrstoffverordnung).

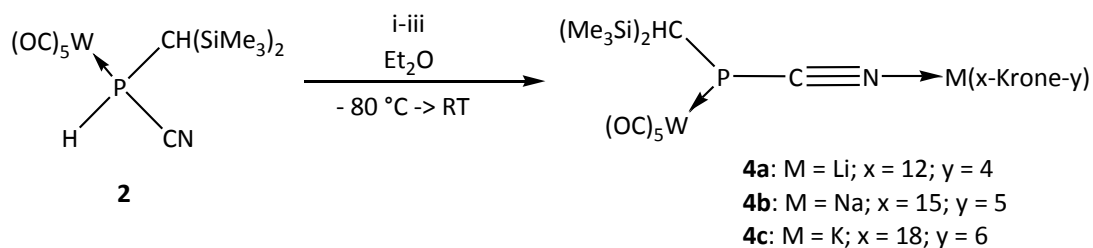
Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Schwermetalle wurden in die Oxide bzw. Sulfide überführt und nach Trocknung den Feststoffabfällen zur getrennten Entsorgung zugeführt. Den Schwermetallabfällen wurde auch das verbrauchte Kieselgel und Aluminiumoxid zugeführt. Rückstände von Alkalimetallen wurden mit Isopropanol in die Isopropanolate überführt, die Lösungen neutralisiert, eingeeengt, und die Feststoffe als organische Salze gesammelt und der Entsorgung übergeben.

VIII.5 Beschreibung der Experimente und Analyse der Produkte

VIII.5.1 Synthese von *N*-Alkalimetall-Kronenetherkomplexen von

[Bis(trimethylsilyl)methyl)cyanophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0)

(**4a-c**)



Synthesevorschrift für den Li(12-Krone-4)-Komplex von **4a** (i):

0.133 ml (0.2 mmol) einer 1.5 molaren *t*-BuLi Lösung in *n*-Hexan wird mittels einer 2ml-Spritze tropfenweise zu einer auf -80 °C gekühlte Suspension aus 108.0 mg (0.2 mmol) **2** in 4 ml Diethylether und 1 Äquivalent 12-Krone-4 gegeben.

Synthesevorschrift für die Na(15-Krone-5)- und K(18-Krone-6)-Komplexe **4b-c** (ii/iii):

Eine auf -80 °C gekühlte Suspension aus 36.7 mg (0.2 mmol) Natrium Bis(trimethylsilyl)amid in 2 ml THF (ii) bzw. eine auf -80 °C gekühlte Suspension aus 22.4 mg (0.2 mmol) Kalium *tert*-Butoxid in 2 ml THF (iii) wird langsam zu einer auf -80 °C gekühlten Suspension aus 108.0 mg (0.2 mmol) **2** in 3 ml THF und jeweils 1 Äquivalent 15-Krone-5 (ii) bzw. 18-Krone-6 gegeben.

Allgemeine Vorschrift für die Aufarbeitung der Verbindungen **4a-c**:

Die Reaktionslösungen werden jeweils unter Rühren langsam aufgetaut. Nach ca. 3 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ mbar), die gelben Rückstände zweimal mit je 1 ml Diethylether und zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ mbar) werden blaßgelbe Feststoffe erhalten.

Komplex **4a**:

Summenformel: C₂₁H₃₅LiNO₉PSi₂W

molare Masse: 723.42 g/mol

Ausbeute: 142 mg (98.3 %)

Schmelzpunkt: 115-120 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO (Date: 20041207)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.20 (18H, SiMe₃), 0.34 (d, $^2J_{\text{P,H}}$ = 1.89 Hz, 1H, PCH), 3.66 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 1.5 (s, SiMe₃), 1.6 (s, SiMe₃), 7.0 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 49.8 Hz, PCH), 70.6 (s, 12-Krone-4), 141.0 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 116.4 Hz, PCN), 202.2 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,C}}$ = 4.5 Hz, CO_{cis}), 204.8 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 13.9 Hz, CO_{trans}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = -152.9 (s_{sat}, $^1J_{\text{P,W}}$ = 100.4 Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.8 ppm (s, SiMe₃), 0.9 (s, SiMe₃).

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2121 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2050 (w, $\nu(\text{CO})$), 1958 (m, $\nu(\text{CO})$), 1900, 1882, 1873 (s, $\nu(\text{CO})$), 600 ($\nu(\text{P-C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

ber.:	C	34.87 %	H	4.88 %	N	1.94 %
gef.:	C	34.48 %	H	4.99 %	N	1.81 %

Röntgenstruktur: str005_m (Kristallograph: Martin Nieger); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 184; die Struktur wurde vorab publiziert in *Organometallics* **2007**, 26, 4021-4024).

Komplex **4b**:

Summenformel: C₂₃H₃₉NNaO₁₀PSi₂W

molare Masse: 783.53 g/mol

Ausbeute: 157 mg (100 %)

Schmelzpunkt: 131 °C (Zers.)

NMR-Code: AYOss07fs (Date: 20050420)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.22 (18H, SiMe₃), 0.38 (d, $^2J_{\text{P,H}}$ = 1.50 Hz, 1H, PCH),

3.72 (s, 20H, 15-Krone-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.0 (s, SiMe₃), 0.1 (s, SiMe₃), 5.9 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 50.1 Hz, PCH), 68.0 (s, 15-Krone-5), 135.9 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 113.8 Hz, PCN), 201.0 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,C}}$ = 4.5 Hz, CO_{cis}), 203.9 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 13.9 Hz, CO_{trans}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = -150.5 (s_{sat}, $^1J_{\text{P,W}}$ = 99.2 Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.67 ppm (s, SiMe₃), 0.84 (s, SiMe₃).

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2105 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2051 (w, $\nu(\text{CO})$), 1926, 1897, 1864 (s, $\nu(\text{CO})$), 598 ($\nu(\text{P-C})$) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

ber.:	C	35.26 %	H	5.02 %	N	1.79 %
gef.:	C	35.32 %	H	5.11 %	N	1.73 %

Komplex 4c:

Summenformel: C₂₅H₄₃KNO₁₁PSi₂W

molare Masse: 843.69 g/mol

Ausbeute: 167 mg (100 %)

Schmelzpunkt: 125-130 °C (Zers.)

NMR-Code: AYOss09RS (Date: 20050422)

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.22 (18H, SiMe₃), 0.38 (d, $^2J_{\text{P,H}}$ = 1.10 Hz, 1H, PCH), 3.66 (s, 24H, 18-Krone-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = -0.1 (s, SiMe₃), 0.0 (s, SiMe₃), 5.9 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 50.1 Hz, PCH), 69.4 (s, 18-Krone-6), 134.8 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 111.5 Hz, PCN), 201.1 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 4.5 Hz, CO_{cis}), 204.0 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 13.9 Hz, CO_{trans}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = -149.9 (s_{sat}, $^1J_{\text{P,W}}$ = 99.2 Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, THF-d8): δ = 0.52 ppm (s, SiMe₃), 0.68 (s, SiMe₃).

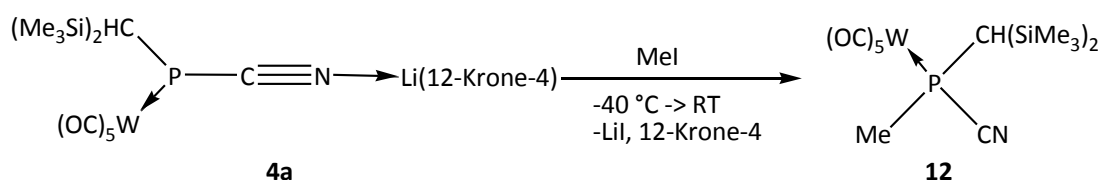
IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2098 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2049 (w, $\nu(\text{CO})$), 1924, 1896, 1859 (s, $\nu(\text{CO})$), 597 ($\nu(\text{P-C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

ber.: C 35.59 % H 5.14 % N 1.66 %

gef.: C 35.18 % H 5.17 % N 1.55 %

VIII.5.2 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-cyano-methylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**12**)



In einem Schlenkrohr werden zu einer gekühlten ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung aus 144.0 mg (0.199 mmol) **5a** in 3 ml THF 56.5 mg (0.398 mmol; 25 μl) Methyljodid zugegeben. Anschließend wird ca. 2.5 h unter Rühren langsam auftaut. Danach werden das Lösungsmittel und überschüssiges Methyljodid im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Lösungsmittelgemisch (Petrolether/Diethylether; 50:50) und 20 ml reinem Petrolether aufgenommen und auf eine chromatographische Säule (SiO_2 (neutral); $\varnothing = 1\text{ cm}$, $h = 12\text{ cm}$; $-20\text{ }^\circ\text{C}$) aufgetragen und eluiert. Weitere 30ml-Fractionen werden mit reinem Petrolether gesammelt. Entfernen des Lösungsmittels in Fractionen 1 und 2 liefert Komplex **8** als farblosen Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{PSi}_2\text{W}$

molare Masse: 555.31 g/mol

Ausbeute: 71 mg (64%).

Schmelzpunkt: $82\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

NMR-Code: AYO26ff1 (Date: 20050224)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $30\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 0.01\text{ ppm}$ (s, 9H, SiMe_3), 0.13 (s, 9H, SiMe_3), 0.86 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 3.50\text{ Hz}$, PCH), 1.56 (d, 3H, $^2J_{\text{P,H}} = 5.80\text{ Hz}$, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = -0.5$ ppm (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, SiMe_3), 1.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz, SiMe_3), 17.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, PCH), 19.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 32.3$ Hz, CH_3), , 120.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 8.4$ Hz, PCN) 195.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, CO_{cis}), 196.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 25.2$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 3.20$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 7.26$ Hz, SiMe_3), 0.65 (s, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = -21.4$ (s_{sat} , $^1J_{\text{P,W}} = 247.9$ Hz).

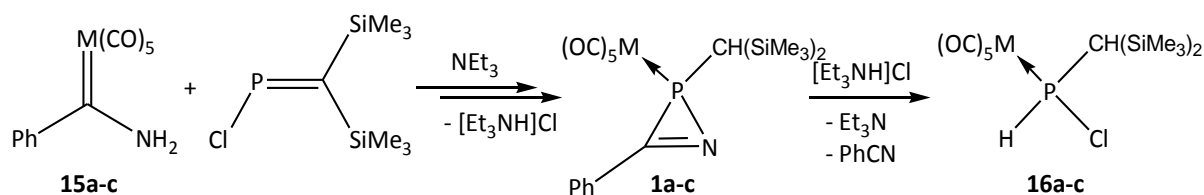
MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 555$ [M^{*+} , 42], 527 [($\text{M} - \text{CO}$) $^{*+}$, 4], 499 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{*+}$, 25], 471 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 18], 443 [($\text{M} - 4\text{CO}$) $^{*+}$, 75], 415 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 100], 484 [($\text{M} - 2\text{CO} - \text{Me}$) $^{*+}$, 8], , 456 [($\text{M} - 3\text{CO} - \text{Me}$) $^{*+}$, 18], 216 [($\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{Me}$) $^{*+}$, 3], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 49].

HR-MS: ber.: 553.0257, gef.: 553.0255.

Röntgenstruktur: halm (Kristallograph: Peter G. Jones). Der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 190; die Struktur wurde vorab publiziert in *Organometallics* **2007**, *26*, 4021-4024.

VIII.5.3 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylmetall(0) (**16a-c**)

VIII.5.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Monochlorophosphankomplexe **16a-c**



Eine Lösung aus Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]metall(0) (**15a**: 9.8 mmol (4.2 g); **15b**: 10.0 mmol (3.4 g); **15c**: 9.1 mmol (2.7 g)) und Bis(trimethylsilyl)methylen(chlor)phosphan in 100 ml Diethylether wird mit 40 ml Triethylamin (Überschuß) versetzt. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Nach 24 h werden das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 100 ml Toluol versetzt und 3 h (**16a,c**) bzw. 2 h (**16b**) bei 75 °C

thermolysiert.

Das Lösungsmittel wird entfernt, und der schwarzbraune Rückstand an Kieselgel adsorbiert. Dazu wird der Rückstand in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und mit ca. 5 Löffel Kieselgel gemischt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand auf eine chromatographische Säule gegeben. Mit reinem Petrolether wird eine gelbe Lösung eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird ein kristalliner gelber Rückstand erhalten. Die Reinheit wird mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie geprüft. Als Feststoffe weisen sie relativ hohe Stabilitäten hinsichtlich einer kurzen Handhabung an Luft auf, langfristig ist es jedoch notwendig, sie unter Inertgas und bei unter $12\text{ }^\circ\text{C}$ aufzubewahren.

VIII.5.3.2 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**16a**)

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClO}_5\text{PSi}_2\text{W}$ molare Masse: 550.72 g/mol

Chromatographische Säule: $-20\text{ }^\circ\text{C}$; $\varnothing = 5\text{ cm}$, $h = 5\text{ cm}$ SiO_2 (neutral); eluiert mit reinem Petrolether; gelbe Fraktion.

Ausbeute: 4.1 g (76 %) [zitronengelber Feststoff] Schmelzpunkt: $59\text{-}64\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

NMR-Code: AYO-WPRHCl_25m3b047.09

^1H -NMR (300.1 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): $\delta = 0.27$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 0.66\text{ Hz}$, 9H, SiMe_3), 0.35 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 0.47\text{ Hz}$, 9H, SiMe_3), 1.12 (dd, $^2J_{\text{P,H}} = 6.70\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 1.04\text{ Hz}$, 1H, PCH), 7.88 (dd, $^1J_{\text{P,H}} = 349.65\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 1.13\text{ Hz}$, 1H, PHCl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): $\delta = 0.1$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9\text{ Hz}$, SiMe_3), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.2\text{ Hz}$, SiMe_3), 24.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 4.9\text{ Hz}$, PCH), 195.9 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}} = 126.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,C}} = 7.1\text{ Hz}$, CO_{cis}), 198.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 31.4\text{ Hz}$, CO_{trans});

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 2.94\text{ ppm}$ (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.27\text{ Hz}$, SiMe_3), 4.11 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 9.45\text{ Hz}$, SiMe_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): $\delta = 53.7$ (s_{sat} , $^1J_{\text{P,W}} = 269.6\text{ Hz}$)

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 552$ [M^{*+} , 45], 496 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{*+}$, 28], 466 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 20], 410 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 13], 394 [($\text{M} - 5\text{CO} - \text{CH}_4$) $^{*+}$, 12], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 100].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2364$ (vw, $\nu(\text{PH})$), 2080 (m, $\nu(\text{CO})$), 1997 (s, $\nu(\text{CO})$), 1947 (s, $\nu(\text{CO})$), 1923 (s, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

ber.:	C	26.17 %	H	3.66 %	N	--- %
gef.:	C	26.33 %	H	3.73 %	N	--- %

Röntgenstruktur: GSTR109, Greg1006 [A4] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S.193.

VIII.5.3.3 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylmolybdän(0) (**16b**)

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClMoO}_5\text{PSi}_2$ molare Masse: 462.82 g/mol

Chromatographische Säule: $-20\text{ }^\circ\text{C}$; $\varnothing = 5\text{ cm}$, $h = 7\text{ cm}$ SiO_2 (neutral); eluiert mit reinem Petrolether; öliger Rückstand wurde mit *n*-Pentan in der Kälte gewaschen bis Verunreinigungen weitgehend entfernt wurden.

Ausbeute: 253.3 mg (10.1 %) [sonnenblumengelber Feststoff]

Schmelzpunkt: 54-55 $^\circ\text{C}$

NMR-Code: AYO-293.3d full_07m3a015.09

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 25 $^\circ\text{C}$, CDCl_3): $\delta = 0.27$ (s, 9H, SiMe_3), 0.35 (s, 9H, SiMe_3), 0.92 (dd, $^2J_{\text{P,H}} = 8.88\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 1.04\text{ Hz}$, 1H, PCH), 7.55 (dd, $^1J_{\text{P,H}} = 331.90\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 1.04\text{ Hz}$, 1H, PHCl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200.1 MHz, 25 $^\circ\text{C}$, CDCl_3): $\delta = 0.8$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9\text{ Hz}$, SiMe_3), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.2\text{ Hz}$, SiMe_3), 24.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 9.7\text{ Hz}$, PCH), 204.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.4\text{ Hz}$, CO_{cis}), 209.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 33.3\text{ Hz}$, CO_{trans}).

^{29}Si -NMR (200.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 2.89$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 4.72$ Hz, SiMe_3), 3.57 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 9.45$ Hz, SiMe_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 88.9$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 88.9$ (dd, $^1J_{\text{P,H}} = 331.9$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 7.6$ Hz).

MS (Auswahl, ^{98}Mo): $m/z = 464$ [M^{*+} , 12], 408 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{*+}$, 12], 380 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 47], 324 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 39], 308 [($\text{M} - 5\text{CO} - \text{CH}_4$) $^{*+}$, 22], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 100].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2355$ (vw, $\nu(\text{PH})$), 2080 (w, $\nu(\text{CO})$), 2002 (m, $\nu(\text{CO})$), 1954 (s, $\nu(\text{CO})$), 1933 (s, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

VIII.5.3.4 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylchrom(0) (**16c**)

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClCrO}_5\text{PSi}_2$ molare Masse: 418.88 g/mol

Chromatographische Säule: -20 °C; $\varnothing = 5$ cm, $h = 10$ cm SiO_2 (neutral); eluiert mit reinem Petrolether; Gelbe Fraktion; Rückstand mit n-Pentan in der Kälte gewaschen.

Ausbeute: 1.67 g (45 %) [sonnenblumengelber Feststoff]

Schmelzpunkt: 59-61 °C

NMR-Code: AYO-CrPRHCl_08m3a025.09

^1H -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.28$ (s, 9H, SiMe_3), 0.36 (s, 9H, SiMe_3), 0.93 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 7.65$ Hz, 1H, PCH), 7.58 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 341.40$ Hz, 1H, PHCl).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (200.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.28$ (s, 9H, SiMe_3), 0.36 (s, 9H, SiMe_3), 0.93 (s, 1H, PCH), 7.58 (s, 1H, PHCl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.0$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, SiMe_3), 2.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, SiMe_3), 24.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, PCH), 214.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz, CO_{cis}), 219.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 2.88$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.27$ Hz, SiMe_3), 3.23 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 10.17$ Hz, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 123.5$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 123.5$ (dd, $^1J_{\text{P,H}} = 342.1$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 7.6$ Hz).

MS (Auswahl, ^{52}Cr): $m/z = 418$ [M^{*+} , 18], 334 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 9], 306 [($\text{M} - 4\text{CO}$) $^{*+}$, 33], 278 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 76], 262 [($\text{M} - 5\text{CO} - \text{CH}_4$) $^{*+}$, 100], 246 [($\text{M} - 5\text{CO} - 2\text{CH}_4$) $^{*+}$, 5], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 49], 52 [(Cr) $^{*+}$, 25].

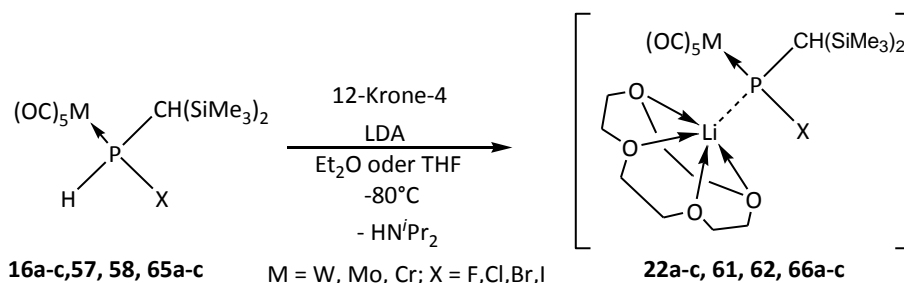
IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2355$ (vw, $\nu(\text{PH})$), 2073 (m, $\nu(\text{CO})$), 1999 (s, $\nu(\text{CO})$), 1957 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1927 (vs, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

ber.:	C	34.41 %	H	4.81 %	N	--- %
gef.:	C	34.42 %	H	4.92 %	N	--- %

Röntgenstruktur: GSTR056 [A1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 198.

VIII.5.4 Allgemeine Synthesevorschrift für die Li/X-Phosphinidenoidkomplexe **22a-c**, **61**, **62**, **66a-c**



Für NMR-Charakterisierungen:

0.11 mmol einer in einem fingerförmigen Schlenkrohr ($V = 10$ mL) frisch hergestellten

LDA-Lösung in 0.3 ml THF-d8 wird bei Raumtemperatur mittels einer Doppelkanüle in ein NMR-Rohr überführt und auf -80 °C gekühlt. Dazu wird langsam eine auf ca. 0 °C gekühlte Lösung aus 0.1 mmol der Halogenophosphankomplexe **16a-c**, **57**, **58** oder **65a-c** und 0.1 mmol 12-Krone-4 in 0.3 ml THF-d8 mit einer separaten Doppelkanüle gegeben. Das NMR-Rohr wird in einem Dewargefäß unter Kühlung (zwischen -80 und -100 °C) zum vorgekühlten NMR-Spektrometer transportiert und kurz vor der Messung kräftig geschüttelt.

VIII.5.5 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram (0) (**22a**)

NMR-Code: 16m3mTT1.07

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.07$ (s, 9H, SiMe₃), 0.16 (s, 9H, SiMe₃), 2.28 (br s, 1H, PCH), 3.74 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.1$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.4$ Hz, SiMe₃), 3.3 (s, SiMe₃), 26.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 87.4$ Hz, PCH), 66.8 (br s, 12-Krone-4), 204.9 (d_{sat}, $^1J_{\text{W,C}} = 128.4$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, CO_{cis}), 208.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = -0.37$ ppm (s, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 212.9$ (br s_{sat}, $^1J(\text{W,P}) = 67.4$ Hz).

VIII.5.6 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphanid- κP]pentacarbonylmolybdän (0) (**22b**)

NMR-Code: 07m3mTT2.09

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.09$ (s, 9H, SiMe₃), 0.19 (s, 9H, SiMe₃), 2.18 (br s, 1H, PCH), 3.80 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.9$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.3$ Hz, SiMe₃), 4.1 (s, SiMe₃),

26.1 (d, $^1J_{P,C} = 89.2$ Hz, PCH), 66.9 (s, 12-Krone-4), 212.6 (br s, CO_{cis}), 218.8 (d, $^2J_{P,C} = 14.5$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = -0.73$ ppm (s, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 245.2$ (br s).

VIII.5.7 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphanid- κP]pentacarbonylchrom (0) (**22c**)

NMR-Code: 49m3mTT2.09

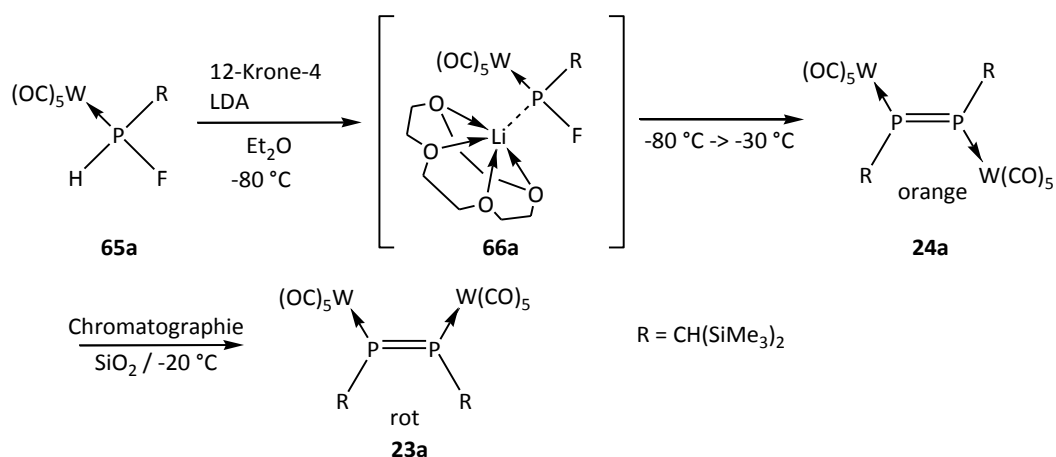
^1H -NMR (300.1 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.09$ (s, 9H, SiMe₃), 0.19 (s, 9H, SiMe₃), 1.97 (br s, 1H, PCH), 3.72 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 1.0$ (d, $^3J_{P,C} = 11.6$ Hz, SiMe₃), 4.3 (s, SiMe₃), 26.1 (d, $^1J_{P,C} = 97.2$ Hz, PCH), 66.8 (br s, 12-Krone-4), 223.9 (d, $^2J_{P,C} = 2.9$ Hz, CO_{cis}), 229.6 (s, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = -0.53$ ppm (s, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 274.7$ (s).

VIII.5.8 Synthese von [(Z)-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]diphosphen-κP]pentacarbonylwolfram(0) (**23a**)



In einem Schlenkrohr werden 0.22 mmol frisch hergestelltes Lithiumdiisopropylamid in 4 ml Et₂O gelöst und auf -80 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wird eine auf 0 °C gekühlte Lösung aus 107 mg (0.2 mmol) **65a** und 36 µl (0.2 mmol) 12-Krone-4 in 4 ml Et₂O gegeben. Dabei wird ein Farbumschlag von farblos nach zitronengelb beobachtet. Die Reaktionsmischung wird ca. eine Minute gerührt und anschließend vier Wochen bei -28 °C aufbewahrt. Die Bildung des E-Diphosphenkomplexes wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand säulenchromatographisch (10 x 2 cm; SiO₂; -20 °C) gereinigt. Fraktion 1 (gelbe Bande + einige Tropfen der orangefarbenen Bande) und Fraktion 2 (orangefarbene Bande) werden mit reinem Petrolether 40/60, Fraktion 3 (etwas orangefarbene + pinkrote Bande) mit Petrolether/Diethylether 50:50 eluiert. Alle drei Fraktionen nehmen im Kolben pinkrote Farben an! Fraktion 1 enthält Diphosphenkomplexe **25a**, **24a** und **23a** im Verhältnis 4:1:6. Fraktion 2 enthält die Diphosphenkomplexe **24a**, **23a** und den Phosphankomplex **17a** im Verhältnis 5:100:2.5. Fraktion 3 ist sehr verdünnt und enthält **23a** und **17a** im Verhältnis 100:10. Fraktionen 2 und 3 werden vereint und NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Charakterisierung von {Pentacarbonyl[(Z)-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]diphosphen-κP]wolfram(0)} (Code: AYO-276.5F2+3_50m3b24.08):

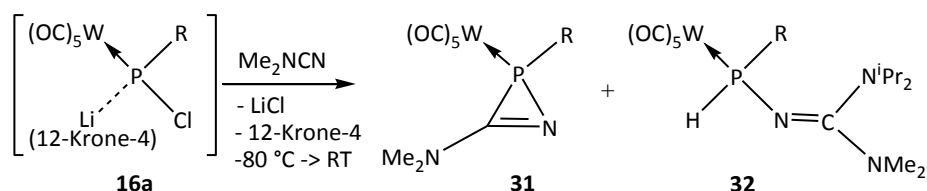
¹H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl₂): δ = 0.43 (s, 18H, SiMe₃), 3.49 (pt, ²J_{P,H} = 2.73 Hz, 1H, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl_2): $\delta = 1.5$ (pt, $^3J_{\text{P,C}} = 1.8$ Hz, SiMe_3), 37.8 (pt, $^1J_{\text{P,C}} = 32.4$ Hz, PCH), 197.1 (pt, $^1J_{\text{W,C}} = 126.0$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, CO_{cis}), 199.2 (pt, $^2J_{\text{P,C}} = 16.7$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, CDCl_2): $\delta = 2.86$ ppm (pt, $^2J_{\text{P,Si}} = 2.48$ Hz, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_2): $\delta = 325.1$ ppm (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 116.1$ Hz und 146.6 Hz).

VIII.5.9 Gemeinsame Synthese für [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-2H-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**31**) und [[C(Z)]-N''-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino- κP]-N,N-dimethyl-N',N'-bis(1-methylethyl)guanidiny]pentacarbonylwolfram(0) (**32**)



Eine auf -30 °C gekühlte Lösung von 550 mg (1 mmol) **16a**, 180 μL (1.1 mmol) 12-Krone-4 und 407 μL (5 mmol) Dimethylcyanamid in 3 mL Et_2O wird tropfenweise zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 118 mg (1.1 mmol) frisch hergestelltem LDA in 7 mL Et_2O gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Rühren langsam auftaut. Die orangefarbene Lösung wird mittels Filtration von entstandenem LiCl getrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (ca. 0.01 mbar) wird der Rückstand mit zweimal 2 mL Et_2O auf eine Chromatographiesäule aufgetragen (neutrales Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether). **32** wird als erste Fraktion mit 80 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether 95:5) eluiert. Danach wird **31** mit 40 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether 95:5) und mit 50 mL Laufmittel (Petrolether/Diethylether 50:50) eluiert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhält man **31** als cremefarbenen und **32** als farblosen Feststoff.

VIII.5.9.1 [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-2*H*-azaphosphiren- κ P]pentacarbonylwolfram(0) (**31**)

Summenformel: C₁₅H₂₅N₂O₅PSi₂W

molare Masse: 584.35 g/mol

Ausbeute: 169 mg (29%)

Schmelzpunkt: 78 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO-HL0132A_27m3a032.06

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.20 ppm (s, 9H, SiMe₃), 0.32 (s, 9H, SiMe₃), 0.73 (d, 1H, ²J_{P,H} = 2.90 Hz, PCH), 3.15 (br s, 3H, NCH₃), 3.31 (br s, 3H, NCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.1 ppm (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, SiMe₃), 1.1 (d, ³J_{P,C} = 3.6 Hz, SiMe₃), 29.6 (d, ¹J_{P,C} = 26.5 Hz, CH(SiMe₃)₂), 35.8 (s, NCH₃), 39.9 (s, NCH₃), 176.1 (d, (¹⁺²)J_{P,C} = 12.3 Hz; PNC), 195.4 (d, ²J_{P,C} = 9.1 Hz, CO_{cis}), 197.6 (d, ²J_{P,C} = 34.3 Hz, CO_{trans}).

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = -0.07 ppm (d, ²J_{P,Si} = 9.81 Hz, SiMe₃), 1.87 (d, ²J_{P,Si} = 7.45 Hz, SiMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = -65.7 (s_{sat}, ¹J_{P,W} = 293.7 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 584 [M^{•+}, 14], 556 [(M - CO)^{•+}, 5], 514 [(M - Me₂NCN)^{•+}, 27], 486 [(M - Me₂NCN - CO)^{•+}, 100], 458 [(M - Me₂NCN - 2CO)^{•+}, 16], 402 [(M - Me₂NCN - 3CO)^{•+}, 27], 73 [(SiMe₃)^{•+}, 69].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2071 (s, ν(CO)), 1982 (s, ν(CO)), 1915 (vs, ν(CO)), 1657 (m, ν(C≡N)), 1251 (m), 844 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

ber.:	C	30.83 %	H	4.31 %	N	4.79 %
gef.:	C	30.66 %	H	4.37 %	N	4.74 %

Röntgenstruktur: str012_m (Kristallograph: Martin Nieger); Daten im Anhang auf S.204; die Struktur wurde vorab publiziert in *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488-9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327-9330.

VIII.5.9.2 [[C(Z)]-N'-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino-κP]-N,N-dimethyl-N',N'-bis(1-methylethyl)guanidiny]pentacarbonylwolfram(0) (**32**)

Summenformel: C₂₁H₄₀N₃O₅PSi₂W

molare Masse: 685.54 g/mol

Ausbeute: 180 mg (26%)

Schmelzpunkt: 83 °C (Zers.)

NMR-Codes: AYO-112F1a_39m3b002.06 bzw. AYO-140F1-3_10m3b054.07

bzw. AYO-140FF1+2_07m3a015.07

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.21 ppm (d, 9H, *J*_{H,H} = 0.47 Hz, SiMe₃), 0.30 (s, 9H, SiMe₃), 0.80 (dd, 1H, ²*J*_{P,H} = 4.34 Hz, ³*J*_{H,H} = 2.55 Hz, PCH), 1.26 (d, 6H, ³*J*_{H,H} = 6.89 Hz, N(C(H)(CH₃)₂)), 1.29 (d, 6H, ³*J*_{H,H} = 6.99 Hz, N(C(H)(CH₃)₂)), 2.88 (d, 6H, *J*_{H,H} = 0.47 Hz, CN(CH₃)₂), 3.88 (m_C, 2H, N(C(H)Me₂)₂), 7.60 (dd, 1H, ¹*J*_{P,H} = 306.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 2.55 Hz, PH).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.0 ppm (d, ³*J*_{P,C} = 2.6 Hz, SiMe₃), 1.7 (d, ³*J*_{P,C} = 2.6 Hz, SiMe₃), 20.1 (d, ¹*J*_{P,C} = 23.0 Hz, CH(SiMe₃)₂), 20.9 (s, ⁱPr-CH₃), 22.6 (s, ⁱPr-CH₃), 40.0 (d, ²*J*_{P,C} = 1.9 Hz; N(CH₃)₂), 48.7 (s, N(CHMe₂)₂), 160.1 (d, ²*J*_{P,C} = 8.7 Hz; PNC), 197.5 (d, ²*J*_{P,C} = 7.4 Hz, ¹*J*_{W,C} = 126.4 Hz, CO_{cis}), 199.7 (d, ²*J*_{P,C} = 20.7 Hz, CO_{trans}).

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.21 ppm (d, ²*J*_{P,Si} = 6.36 Hz, SiMe₃), 2.31 (d, ²*J*_{P,Si} = 7.99 Hz, SiMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = -3.4 (s_{sat}, ¹*J*_{P,W} = 246.7 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 685 [M⁺, 7], 670 [(M - CH₃)⁺, 7], 657 [(M - CO)⁺, 5], 629 [(M - 2CO)⁺, 16], 640 [(M - CO - CH₄ - H)⁺, 100], 599 [(M - 2ⁱPr₂)⁺, 15], 543 [(M - 2ⁱPr₂ - 2CO)⁺, 55], 514 [(M - HN=C(NMe₂)NⁱPr₂)⁺, 20], 486 [(M - CO - HN=C(NMe₂)NⁱPr₂)⁺, 93], 73 [(SiMe₃)⁺, 18].

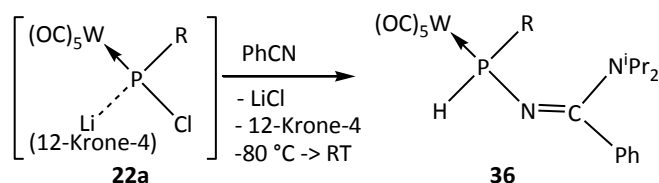
IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2281 (vw, ν(PH)), 2062 (m, ν(CO)), 1975 (m, ν(CO)), 1950 (m, ν(CO)), 1904 (s, ν(CO)), 1546 (m, ν(C≡N)), 853 (m), 837 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

ber.: C 36.79 % H 5.88 % N 6.13 %
 gef.: C 36.42 % H 5.96 % N 5.89 %

Röntgenstruktur: str015_m (Kristallograph: Martin Nieger); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 208; die Struktur wurde vorab publiziert in *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488-9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327-9330.

VIII.5.10 Synthese von [N'-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino-κP]-N,N-bis(1-methylethyl)benzencarboximidamid]pentacarbonylwolfram(0) (**36**)



Summenformel: C₂₅H₃₉N₂O₅PSi₂W

molare Masse: 718.57 g/mol

Ausbeute: 532 mg (74%) sonnenblumengelber Feststoff Schmelzpunkt: 89 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO-TL09-1End_20m3a049.07

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.05 ppm (s, 9H, SiMe₃), 0.28 (s, 9H, SiMe₃), 0.97 (dd, 1H, ²J_{P,H} = 8.12 Hz, ³J_{H,H} = 5.00 Hz, PCH), 1.07 (d, 6H, ³J_{H,H} = 6.70 Hz, N(C(H)(CH₃)₂)), 1.43 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.80 Hz, N(C(H)(CH₃)₂)), 1.52 (d, 3H, ³J_{H,H} = 6.70 Hz, N(C(H)(CH₃)₂)), 3.69 (m_c, 1H, N(C(H)Me₂)₂), 4.45 (br s, 1H, N(C(H)Me₂)₂), 6.33 (dd, 1H, ¹J_{P,H} = 315.3 Hz, ³J_{H,H} = 5.00 Hz, PH), 7.11 (m, 1H, Ph), 7.28 (m, 1H, Ph), 7.46 (m, 3H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.0 ppm (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, SiMe₃), 1.9 (d, ³J_{P,C} = 1.9 Hz, SiMe₃), 20.0 (s, ⁱPr-CH₃), 20.2 (s, ⁱPr-CH₃), 20.3 (d, ¹J_{P,C} = 12.9 Hz, CH(SiMe₃)₂), 21.4 (br d, ⁱPr-CH₃), 125.5 (d, J_{P,C} = 25.9 Hz; Ph-C), 127.7 (s, Ph-C), 128.0 (s, Ph-C), 128.2 (s, Ph-C), 134.1 (d, ³J_{P,C} = 12.9 Hz; ipso-Ph-C), 160.5 (d, ²J_{P,C} = 9.1 Hz; PNC), 197.6 (d, ²J_{P,C} = 7.8 Hz, CO_{cis}), 200.3 (d, ²J_{P,C} = 13.6 Hz, CO_{trans}).

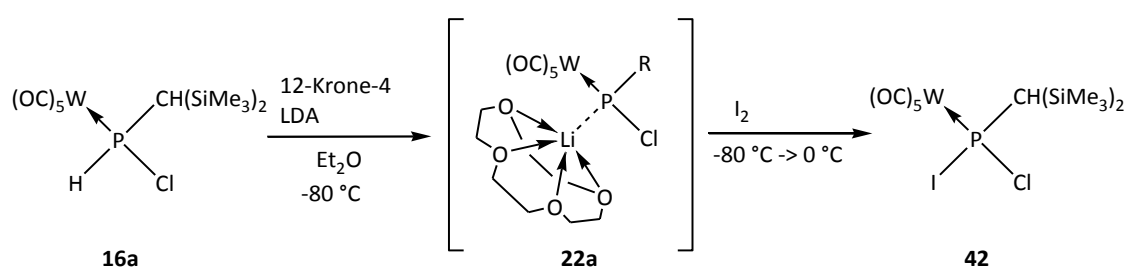
³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 8.9 (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 256.9 Hz, ¹J_{P,H} = 315.3 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 8.9$ (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 256.9$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 718$ [M^{++} , 24], 690 [$(\text{M} - \text{CO})^{++}$, 5], 634 [$(\text{M} - 3\text{CO})^{++}$, 100], 606 [$(\text{M} - 4\text{CO})^{++}$, 5], 576 [$(\text{M} - 2\text{CO} - 2^i\text{Pr})^{++}$, 24], 73 [$(\text{SiMe}_3)^{++}$, 9].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2359$ (vw, $\nu(\text{PH})$), 2064 (w, $\nu(\text{CO})$), 1969 (m, $\nu(\text{CO})$), 1910 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1538 (m, $\nu(\text{CN})$) cm^{-1} .

VIII.5.11 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**42**)



In einem Schlenkrohr werden 0.44 mmol Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt aus 0.28 mL (0.44 mmol) *n*-Butyllithium und 0.07 mL (0.44 mmol) Diisopropylamin) in 10 mL Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt. Dazu wird langsam eine auf ca. 0°C gekühlte Lösung aus 221 mg (0.4 mmol) **1a** and 72 μL (0.22 mmol) 12-Krone-4 in 5 mL Diethylether mittels einer Doppelkanüle gegeben und ca. 2 Minuten gerührt. Anschließend wird zu der gelben Lösung eine Lösung aus 112 mg (0.44 mmol) Iod in 5 mL Diethylether zugetropft und die Reaktionslösung 3.5 h unter langsamem Auftauen auf $+10^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt fünfmal mit je 3 mL *n*-Pentan extrahiert. Die Extrakte werden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in ca. 2 mL *n*-Pentan aufgenommen und auf -80°C gekühlt. Die ausfallenden Kristalle werden danach mittels einer Spritze von der restlichen Lösung entfernt und unter Vakuum getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClIO}_5\text{PSi}_2\text{W}$

molare Masse: 676.62 g/mol

Ausbeute: 195 mg (72 %)

Schmelzpunkt: 108°C (Zers.)

NMR-Code: AYO-255Gall_503a038.07

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 0.21$ ppm (s, 9H, SiMe_3), 0.27 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 0.57$ Hz, 9H, SiMe_3), 2.55 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 5.19$ Hz, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 0.0$ ppm (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, SiMe_3), 1.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, SiMe_3), 39.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 31.7$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 195.8 (d_{sat}, $^1J_{\text{W,C}} = 128.0$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, CO_{cis}), 196.8 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,C}} = 44.3$ Hz, CO_{trans}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 78.2$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,W}} = 311.5$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 3.8$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 78.2$ (s_{sat}, $^1J_{\text{P,W}} = 311.5$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 4.09$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 6.71$ Hz SiMe_3), 4.11 (s br, SiMe_3).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 676$ [M^{*+} , 3], 641 [($\text{M} - \text{Cl}$) $^{*+}$, 4], 551 [($\text{M} - \text{I}$) $^{*+}$, 13], 465 [($\text{M} - \text{I} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 13], 437 [($\text{M} - \text{I} - 4\text{CO}$) $^{*+}$, 5], 409 [($\text{M} - \text{I} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 2], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 100].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 1951$ (s, $\nu(\text{CO})$), 1997, 2079 (m, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 377.50 (0.037), 301.00 (0.140), 237.50 (0.805), 200.50 (0.219) nm (d-d-Übergänge).

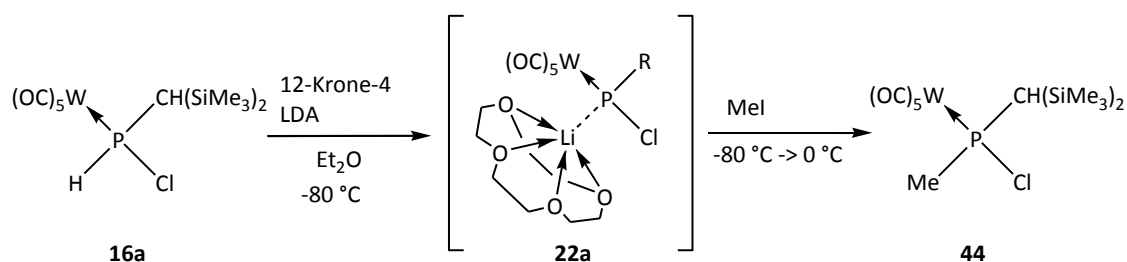
Elementaranalyse:

ber.: C 21.30 % H 2.83 %

gef.: C 21.50 % H 3.04%

Röntgenstruktur: geeignete blaßgelbe Einkristalle wurden aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung erhalten. **GSTR042/joerg103** [A1] (Kristallograph: Jörg Daniels); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S.213; die Struktur wurde vorab publiziert in *Organometallics* **2009**, 28, 6031-6035.

VIII.5.12 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-methylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**44**)



Eine auf -35 °C gekühlte Lösung von 300 mg (0.545 mmol) **1**, 89 μL (0.545 mmol) 12-Krone-4 und 34 μL (0.55 mmol) Methyljodid in 11 mL Et_2O wird tropfenweise zu einer auf -80 °C gekühlten Suspension aus 58.9 mg (0.55 mmol) frisch hergestelltem LDA in 5.5 mL Et_2O gegeben. Die Reaktionslösung wird 20 h gerührt. Das entstandene Lithiumiodid wird mittels einer P4-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel des klaren, blaßgelben Filtrats im Vakuum entfernt (ca. 0.01 mbar). Der Rückstand wird mit 2 mL Lösungsmittel (Petrolether/Diethylether 1:1) auf eine Chromatographiesäule (neutrales SiO_2 , -20 °C , Petrolether) aufgetragen und mit Petrolether eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **44** als farbloser Feststoff aus Fraktion 4 erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClO}_5\text{PSi}_2\text{W}$

molare Masse: 564.75 g/mol

Ausbeute: 24 mg (78%)

Schmelzpunkt: 80 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO-082.1F4a_39m3a024.06

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C , CDCl_3): $\delta = 0.38\text{ ppm}$ (s, 18H, SiMe_3), 1.77 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 8.97\text{ Hz}$, PCH), 2.47 (d, 3H, $^2J_{\text{P,H}} = 3.78\text{ Hz}$, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C , CDCl_3): $\delta = 2.0\text{ ppm}$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.6\text{ Hz}$, SiMe_3), 2.5 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9\text{ Hz}$, SiMe_3), 30.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 18.4\text{ Hz}$, CH_3), 31.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.6\text{ Hz}$, PCH), 196.2 (d_{sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 7.4\text{ Hz}$, $^1J_{\text{W,C}} = 126.7\text{ Hz}$, CO_{cis}), 198.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 30.1\text{ Hz}$, CO_{trans}).

^{13}C -dept90-NMR (75.5 MHz, 30 °C , CDCl_3): $\delta = 32.4\text{ ppm}$ (d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.6\text{ Hz}$, PCH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C , CDCl_3): $\delta = 105.4$ (s_{sat} , $^1J_{\text{P,W}} = 273.4\text{ Hz}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 0.24$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 1.09$ Hz, SiMe_3), 2.92 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.08$ Hz, SiMe_3).

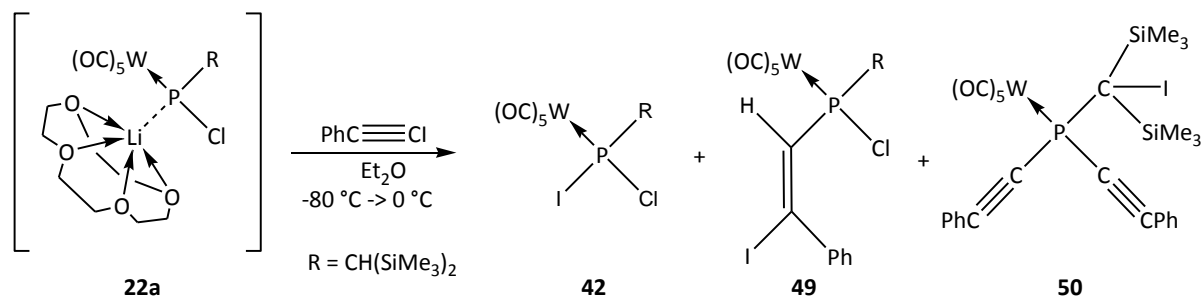
MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 564$ [M^{++} , 48], 508 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{++}$, 23], 482 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{++}$, 76], 452 [($\text{M} - 4\text{CO}$) $^{++}$, 7], 426 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{++}$, 100], 205 [($\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{Cl}$) $^{++}$, 61], 117 [($\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{Cl} - \text{SiMe}_3$) $^{++}$, 8], 73 [(SiMe_3) $^{++}$, 17].

Elementaranalyse:

ber.:	C	27.65 %	H	3.93 %
gef.:	C	28.22 %	H	4.44 %

VIII.5.13 Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit

Iodphenylacetylen. Darstellung von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro(2-iodo-2-phenyl)vinylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**49**) und [Bis(phenylacetyleno)-bis(trimethylsilyl)(iodo)methylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**50**)



Gemeinsame Synthesebeschreibung für **49** und **50**:

Variante 1 (mit *in-situ* hergestelltem Iodphenylacetylen):

In einem Schlenkrohr werden 1.1 mmol Lithiumdiisopropylamid (LDA, Frisch hergestellt aus 0.69 mL (1.0 mmol) *n*-Butyllithium und 0.2 mL (2.8 mmol) Diisopropylamin) in 10 mL Diethylether gelöst und auf -95 °C gekühlt. Dazu wird langsam eine auf 0 °C gekühlte Lösung

aus 550 mg (1 mmol) **16a** und 180 μL (1.1 mmol) 12-Krone-4 in 10 mL Diethylether mittels einer Doppelkanüle gegeben. In den nächsten 5 Minuten wird eine Iodphenylacetylen-Lösung hergestellt. Dazu wird eine Lösung aus 140 μL (1.25 mmol, 128 mg) Phenylacetylen in 5 mL Diethylether mit 0.78 mL (1.25 mmol) *n*-Buthyllithium bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ deprotoniert und nach zwei Minuten Rührzeit mit 320 mg (1.25 mmol) festem Iod versetzt. Die Reaktionslösung wird so lange gerührt, bis die violette Farbe des Iods verschwunden und eine farblose milchige Flüssigkeit entstanden ist. Diese farblose Iodphenylacetylen-Lösung wird dann mittels einer Doppelkanüle bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu der gelben Phosphinidenoidkomplex-Lösung geleitet. Dabei findet erst eine Orange-, danach wieder eine Gelbfärbung statt. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rühren langsam bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand in 10 mL Diethylether suspendiert. Die Rohprodukte werden an Al_2O_3 adsorbiert und säulenchromatographisch ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\varnothing = 2\text{ cm}$; $h = 6\text{ cm Al}_2\text{O}_3$, $h = 0.5\text{ cm Seesand}$, $h = 2\text{ cm Adsorbat}$, $h = 0.5\text{ cm Seesand}$; Petrolether, -20°C ; Laufmittel: Lösemittelgemische aus Petrolether/Diethylether) gereinigt. Es werden insgesamt 5 Fraktionen à 40 mL gesammelt. Die Polarität des Laufmittels wird stufenweise erhöht (Fraktion 1: Petrolether; Fraktion 2: Petrolether/Diethylether 19:1; Fraktion 3: Petrolether/Diethylether 18:2; Fraktion 4: Petrolether/Diethylether 15:5; Fraktion 5: Petrolether/Diethylether 10:10). Produkt **49** wird aus Fraktion 2 nach Entfernen des Lösungsmittels als blaßgelber Feststoff erhalten, welches anschließend mit 2 mL *n*-Pentan gewaschen wird. Produkt **50** wird aus Fraktionen 3 und 4 als sonnenblumengelbes Pulver erhalten, welches nach anschließendem Waschen (dreimal mit je 2 mL *n*-Pentan) analysenreines Produkt als blaßgelben Feststoff liefert.

VIII.5.13.1[Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro(2-iodo-2-phenyl)vinylphosphan-
 κP]pentacarbonylwolfram(0) (**49**)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClIO}_5\text{PSi}_2\text{W}$

molare Masse: 778.75 g/mol

Ausbeute: 74 mg (10%)

Schmelzpunkt: $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

NMR-Code: AYO-256G.4F2full_19m3a055.08

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 0.30 ppm (s, 18H, SiMe_3), 1.69 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 4.96$ Hz, PCH), 7.40 (d, 1H, $^2J_{\text{(P,H)}} = 16.8$ Hz, PCH), 7.45 (m, 2H, Ph), 7.28 (m, 3H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 1.6 ppm (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.1$ Hz, SiMe_3), 2.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.7$ Hz, SiMe_3), 33.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 9.1$ Hz, PCH), 112.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.3$ Hz, i-Ph), 127.6 (s, o-Ph), 127.7 (s, m-Ph), 128.8 (s, p-Ph), 139.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.4$ Hz, PCHCIPh), 140.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz, PCHCIPh), 195.7 (d_{sat}, $^2J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 127.6$ Hz, CO_{cis}), 197.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 33.0$ Hz, CO_{trans}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 89.7 (s_{sat}, $^1J_{\text{P,W}} = 283.6$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 16.5$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 3.8$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 89.7 (s_{sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 283.6$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = -0.62 ppm (s, SiMe_3), 2.60 (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 5.09$ Hz, SiMe_3).

MS (Auswahl, ^{184}W): m/z = 778 [M^{++} , 15], 750 [$(\text{M} - \text{CO})^{++}$, 15], 638 [$(\text{M} - 4\text{CO})^{++}$, 60], 651 [$(\text{M} - \text{I})^{++}$, 9], 551 [$(\text{M} - \text{CHCIPh})^{++}$, 16], 225 [$(\text{M} - \text{CHCIPh} - \text{W}(\text{CO})_5)^{++}$, 11], 419 [$(\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{Cl})^{++}$, 100], 73 [$(\text{SiMe}_3)^{++}$, 78].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2074 (m), 1984 (m), 1923 (s), 1967, 1598, 1581, 1568 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 235.50 (0.530), 208.50 (0.168) nm (d-d-Übergänge).

Elementaranalyse:

ber.:	C	30.85 %	H	3.24 %
gef.:	C	30.53 %	H	3.32 %

Röntgenstruktur: blaßgelbe, fast farblose Kristalle wurden aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung erhalten. **GSTR064/greg552** [DE-1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); wegen nicht korrekter Besetzungszahl von „C8“ nicht publizierbar; der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 218.

VIII.5.13.2[Bis(phenylacetyleno)-bis(trimethylsilyl)(iodo)methylphosphan-
 κP]pentacarbonylwolfram(0) (**50**)

Summenformel: C₂₈H₂₈I O₅PSi₂W

molare Masse: 842.41 g/mol

Ausbeute: 159 mg (2 %)

Schmelzpunkt: 116 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO-256G.5F3RS_23x3a011.08

¹H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0.50 ppm (s, 18H, SiMe₃), 7.4 (m, 10H, CCPh 2x).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.5 (s, (SiMe₃)₂), 85.5 (d, ¹J_{P,C} = 73.9 Hz, P-CC-Ph), 109.1 (d, ²J_{P,C} = 13.7 Hz, P-CC-Ph), 120.7 (s, ipso-Ph-C), 128.3 (s, ortho-Ph-CH), 129.9 (s, para-Ph-CH), 131.7 (s, meta-Ph-CH), 198.0 (d, ²J_{P,C} = 6.6 Hz, CO_{cis}), 200.1 (d, ²J_{P,C} = 28.6 Hz, CO_{trans}).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 19.2 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 265.8 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 715 (1564 [M^{•+} -I, 0.4], 702 [(M -5CO)^{•+}, 0.4], 200 [(ISiMe₃), 47], 185 [(ISiMe₂), 65], 73 [(SiMe₃)^{•+}, 100].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2163 (m, ν (C \equiv C)), 2070 (m, ν (CO)), 1981 (m, ν (CO)), 1924 (s, ν (CO)) cm⁻¹.

UV/Vis (n-Pentan): λ_{\max} (abs.) = 240.00 (0.512) nm (d-d-Übergänge).

Elementaranalyse:

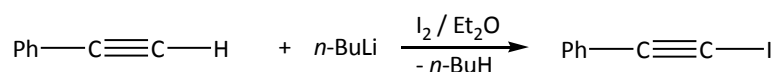
ber.: C 39.92 % H 3.35 %

gef.: C 39.77 % H 3.42 %

Röntgenstruktur: gelbe Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch Petrolether/Diethylether erhalten. **GSTR060/ joerg185** [B1] (Kristallograph: Jörg Daniels); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 225; die Struktur wurde vorab publiziert in *Organometallics* **2009**, 28, 6031-6035.

Variante 2 (mit isoliertem Iodphenylacetylen):

Die nachfolgende Beschreibung zur Darstellung von Iodphenylacetylen wurde der Literatur [111] entnommen und modifiziert.



In einem 500 mL-Dreihalskolben werden 50 mmol (5.1 g, 5.5 mL) Phenylacetylen und 12 mL Diethylether vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. Dazu werden 55 mmol (34,4 mL) einer 1.6molaren *n*-Buthyllithium-Lösung aus einem Tropftrichter so zugetropft, dass -20 °C durch weitere Kühlung beibehalten wird. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von farblos nach gelb. Nach weiteren fünf Minuten wird eine Lösung aus 14 g Iod und 100 mL Diethylether schnell (ca. 3-4 Tropfen/Sekunde) zugetropft. Der Tropftrichter mit der Iodlösung wird anschließend mit je zweimal 20 mL Diethylether nachgespült. Es wird eine weitere halbe Stunde im selben Kühlbad gerührt, ohne die Temperatur zu halten. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von blaßgelb nach creme. Danach wird das Lösungsmittel bis zur Hälfte des Gesamtvolumens am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird anschließend über eine Vigreux-Kolonne und unter Lichtausschluss (Aluminium-Folie) destilliert. Zunächst wird der restliche Diethylether (ca. 50 mL) bei 40 °C (Badtemperatur) destilliert. Danach wird eine Fraktion im Vakuum (ca. 0.01 mbar) bei Raumtemperatur destilliert, und schließlich wird das Produkt im Vakuum (ca. 0.01 mbar) und bei 120 °C Badtemperatur (Siedetemperatur: 59-60 °C) als gelbes Öl mithilfe einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) erhalten.

Summenformel: C₈H₅I

molare Masse: 228.03 g/mol

Ausbeute: 5.83 g (25.56 mmol, 51 %)

NMR-Code: AYO-282Fr3_23x3a011.08

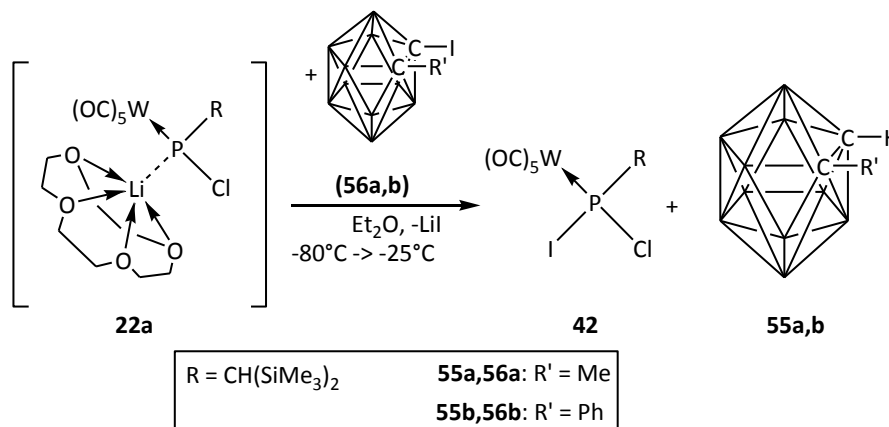
¹H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7.16-7.26 ppm (m, 3H, Ph), 7.30-7.35 ppm (m, 2H, Ph).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 227.9 [(M^{•+}), 100].

Elementaranalyse:

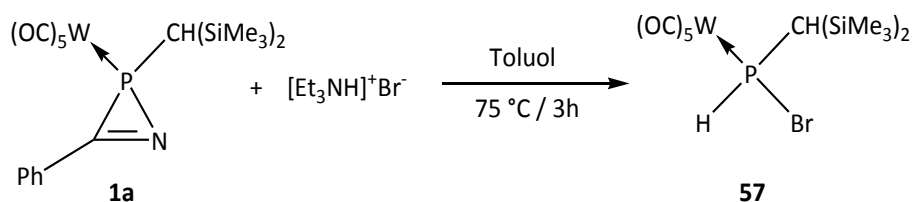
ber.: C 42.14 % H 2.21 %
 gef.: C 41.75 % H 2.33 %

VIII.5.14 Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoidwolframkomplexes **22a** mit Carboranen



In einem Fingerschlenkrohr werden 0.11 mmol Lithiumdiisopropylamid (frisch hergestellt aus 0.07 mL (0.11 mmol) *n*-Butyllithium und 16 μL (0.11 mmol) Diisopropylamin) in 0.5 mL Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt. Dazu wird langsam eine auf ca. 0°C gekühlte Lösung aus 55.1 mg (0.1 mmol) **16a** und 17 μL (0.11 mmol) 12-Krone-4 in 0.5 mL Diethylether gegeben. Anschließend wird eine Lösung aus 0.2 mmol **56a** (57 mg) bzw. **56b** (69 mg) in 0.5 mL Diethylether dazugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2.5 h unter langsamem Auftauen auf 0°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in C_6D_6 NMR-spektroskopisch analysiert.

VIII.5.15 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-bromophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**57**)



In einem Schlenkrohr werden 618 mg (1.0 mmol) {Pentacarbonyl[3-(phenyl)-2-

(bis(trimethylsilyl)methyl)-2*H*-azaphosphiren-κP]wolfram(0)} **1a** und 206 mg (1.0 mmol) Triethylammoniumbromid in 10 mL Toluol gelöst. Es wird 3 h bei 75 °C thermolysiert.

Das Lösungsmittel wird entfernt, und der Rückstand wird einmal mit 2 ml und zweimal mit je 1 mL Petrolether auf eine chromatographische Säule (-20 °C; Ø = 2 cm; h = 4 cm SiO₂) gegeben. Mit reinem Petrolether wird eine gelbe Lösung eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Produkt als kristalliner gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₂H₂₀BrO₅PSi₂W molare Masse: 595.17 g/mol

Ausbeute: 209 mg (35 %) [hellgelbes Pulver] Schmelzpunkt: 71 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.30 (d, ⁴J_{P,H} = 0.66 Hz, 9H, SiMe₃), 0.38 (d, ⁴J_{P,H} = 0.66 Hz, 9H, SiMe₃), 1.32 (dd, ³J_{H,H} = 0,85 Hz, ²J_{P,H} = 6.89 Hz, 1H, PCH), 7.31 (dd_{sat}, ¹J_{P,H} = 344.46 Hz, ²J_{W,H} = 5.10 Hz, ³J_{H,H} = 0.85 Hz, 1H, PHBr).

¹³C{¹H}-NMR (200.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.0 (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, SiMe₃), 1.8 (d, ³J_{P,C} = 4.2 Hz, SiMe₃), 22.8 (d, ¹J_{P,C} = 9.1 Hz, PCH), 196.1 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 126.7 Hz, ²J_{P,C} = 6.8 Hz, CO_{cis}), 198.4 (d, ²J_{P,C} = 32.0 Hz, CO_{trans}).

³¹P{¹H}-NMR (200.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 23.1 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 264.5 Hz).

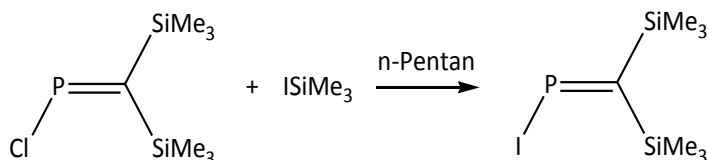
MS: (Auswahl; ¹⁸⁴W): m/z = 596 [M^{•+}, 18], 540 [(M -2CO)^{•+}, 11], 310 [(M -3CO)^{•+}, 24], 354 [(M -5CO)^{•+}, 16], 191 [(M -W(CO)₅ -Br)^{•+}, 100], 73 [(SiMe₃)^{•+}, 42].

Elementaranalyse: ber.: C 24.22 % H 3.39 %

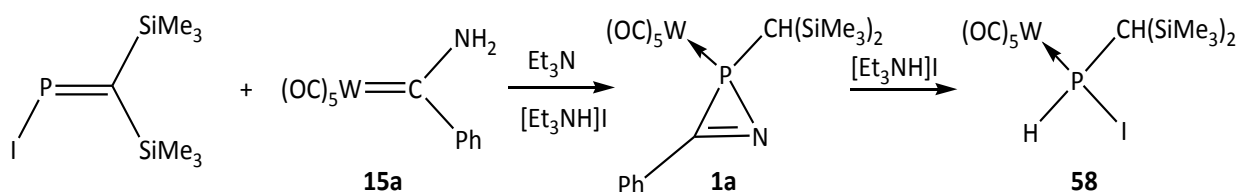
gef.: C 24.52 % H 3.67 %

VIII.5.16 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**58**)

1. Schritt:



2. Schritt:



1. Schritt: 10 mmol (2,25 g) Methylenechlorphosphan werden in 100 mL *n*-Pentan gelöst und im Eisbad gekühlt. Dazu werden ca. 3,0 g (ausgerechnet: 10,1 mmol = 2,02 g = 1,44 ml) Iodtrimethylsilan mit einer Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h im Eisbad gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ein orangefarbenes Öl bleibt zurück.

2. Schritt: Eine Lösung aus ca. 9,8 mmol (4,2 g) Aminocarbenkomplex in 100 ml Diethylether wird zum orangefarbenen Öl aus dem 1. Schritt gegeben. Diese Lösung wird dann mit 40 ml Triethylamin versetzt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach 19 h werden Diethylether und Triethylamin im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 100 ml Toluol versetzt und 3 h bei 75 °C thermolysiert.

Das Lösungsmittel wird entfernt, und der Rückstand mit dreimal 5 ml Petrolether auf eine chromatographische Säule (-20 °C; $\varnothing = 5$ cm; h = 4 cm SiO₂) gegeben. Mit reinem Petrolether wird eine gelbe Lösung eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der gelbe ölige Rückstand mit wenig *n*-Pentan in der Kälte gewaschen. Es wird so lange im Hochvakuum getrocknet, bis ein gelb-orangener Feststoff entsteht, der unter Inertgas bei unter 12 °C und unter Lichtausschluss aufbewahrt wird.

Summenformel: C₁₂H₂₀IO₅PSi₂W

molare Masse: 642.17 g/mol

Ausbeute: 233 mg (36 %)

Schmelzpunkt: 62-64 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 0.29$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 0.5$ Hz, 9H, SiMe_3), 0.37 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 0.5$ Hz, 9H, SiMe_3), 1.42 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 5.0$ Hz, 1H, PCH), 6.34 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 337.1$ Hz, 1H, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 0.1$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, SiMe_3), 1.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, SiMe_3), 18.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 12.0$ Hz, PCH), 197.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}} = 126.4$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, CO_{cis}), 198.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 32.0$ Hz, CO_{trans}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -49.4$ (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 254.1$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 642$ [M^{++} , 15], 586 [$(\text{M} - 2\text{CO})^{++}$, 9], 558 [$(\text{M} - 3\text{CO})^{++}$, 13], 543 [$(\text{M} - 3\text{CO} - \text{CH}_3)^{++}$, 5], 530 [$(\text{M} - 4\text{CO})^{++}$, 5], 502 [$(\text{M} - 5\text{CO})^{++}$, 16], 191 [$(\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{I})^{++}$, 98], 73 [$(\text{SiMe}_3)^{++}$, 100]

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2376$ (vw, $\nu(\text{PH})$), 2075 (s, $\nu(\text{CO})$), 2002 (s, $\nu(\text{CO})$), 1916 (vs, Schulter, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

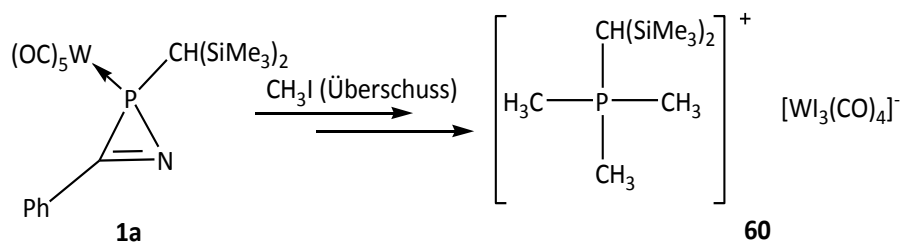
Röntgenstruktur: **GSTR028/joerg37** [A1] (Kristallograph: Jörg Daniels); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S.237.

Elementaranalyse: ber.: C 22.44 % H 3.14 %

gef.: C 22.86 % H 3.29 %

VIII.5.17 Synthese von

[Bis(trimethylsilyl)methyl(trimethyl)phosphonium][tetracarbonyl(triiodo)wolframat(IV)] **60**



0.05 mmol (0.031 g) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1a** werden in einem NMR-Rohr in 0.2 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 4.0 mmol Methyljodid (0.58 g, 0.25 mL) zugegeben und 10 h bei 75 °C erhitzt. Die entstandenen Kristalle werden von der Lösung mithilfe einer Spritze getrennt, mit wenig Diethylether gewaschen und für die Röntgenstrukturanalyse aus Chloroform umkristallisiert.

Summenformel: C₁₄H₂₈I₃O₄PSi₂W

molare Masse: 912.07 g/mol

Ausbeute: 21.0 mg (46%)

Schmelzpunkt: 121 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO-532cRS2_01m3a023.06

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.40 (s, 18H, SiMe₃), 1.58 (d, ²J_{P,H} = 23.04 Hz, 1H, PCH), 2.11 ppm (d, ²J_{P,H} = 12.70 Hz, 9H, PCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 2.1 (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, SiMe₃), 9.8 (d, ¹J_{P,C} = 26.5 Hz, PCH), 14.2 (d, ¹J_{P,C} = 55.3 Hz, PCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 26.0 (m_C, ²J_{P,H} = 12.7 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 26.0 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 254.1 Hz).

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2065 (s), 2001 (s), 1990 (s), 1930 (s, Schulter) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 18.44 % H 3.09 %

gef.: C 18.39 % H 3.19 %

Röntgenstruktur: **str022_m** (Kristallograph: Martin Nieger); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 243; die Struktur wurde vorab publiziert in *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2150-2154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2104-2107.

VIII.5.18 [Li(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-bromophosphanid-
 κP]pentacarbonylwolfram(0) (**61**)

NMR-Code: 30m3mTT1.07

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.12$ (s, 9H, SiMe₃), 0.22 (s, 9H, SiMe₃), 2.13 (br s, 1H, PCH), 3.68 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.8$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.5$ Hz, SiMe₃), 3.7 (s, SiMe₃), 68.0 (s, 12-Krone-4), 204.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.4$ Hz, CO_{cis}), 208.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 15.5$ Hz, CO_{trans}). ^{13}C -Signal des PCH konnte nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 242.8$ (br s_{sat}, $^1J(\text{W,P}) = 61.0$ Hz).

VIII.5.19 [Li(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-iodophosphanid-
 κP]pentacarbonylwolfram(0) (**62**)

NMR-Code: 34m3mTT1.07

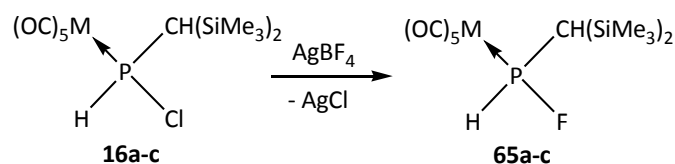
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 0.13$ (s, 9H, SiMe₃), 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 1.49 (br s, 1H, PCH), 3.83 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, -70 °C, THF-d8): 204.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.9$ Hz, CO_{cis}), 207.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.6$ Hz, CO_{trans}). Weitere ^{13}C -Signale konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, -70 °C, THF-d8): $\delta = 215.3$ (br s_{sat}, $^1J(\text{W,P}) = 54.5$ Hz)

VIII.5.20 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphan- κP]pentacarbonylmetall(0) (**65a-c**)

Allgemeine Synthesevorschrift für die Monofluorophosphankomplexe **65a-c**:



Eine Lösung aus {Pentacarbonyl[chlor(bis(trimethylsilyl)methyl)phosphan]-metall(0)} (**16a**: 1.1 g (2.0 mmol); **16b**: 185 mg (0.4 mmol); **16c**: 837 mg (2.0 mmol)) in 15 mL Diethylether werden zu einer auf -40 °C gekühlten (Ethanol/N₂) Suspension aus 390 mg (2.0 mmol) (für **65a,c**) bzw. 80 mg (0.41 mmol) (für **65b**) AgBF₄ in 15 mL Et₂O gegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und unter Lichtausschluß 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird entfernt, und der violett-graue Rückstand wird in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der klare Überstand wird vom Rückstand mit Hilfe einer Spritze abgetrennt. Es wird noch zweimal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinten Extrakte werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der fast farblose kristalline Rückstand wird zweimal mit 1 mL *n*-Pentan in der Kälte gewaschen. Das Produkt erhält man als farblosen kristallinen Feststoff.

VIII.5.20.1[Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**65a**)

Summenformel: C₁₂H₂₀FO₅PSi₂W molare Masse: 534.27 g/mol

Ausbeute: 751 mg (70 %) [farbloses Pulver] Schmelzpunkt: 59 °C

NMR-Code: AYO-220b_38m3b048.07 und AYO-PHF-Komplex_40x3a016.07 (¹⁹F-NMR)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.26 (d, ⁴J_{P,H} = 0.94 Hz, 9H, SiMe₃), 0.32 (d, ⁴J_{H,H} = 1.32 Hz, 9H, SiMe₃), 1.57 (ddd, ³J_{F,H} = 15.01 Hz, ³J_{H,H} = 6,99 Hz, ²J_{P,H} = 1.42 Hz, 1H, PCH), 8.48 (ddd, 1H, ¹J_{P,H} = 355.41 Hz, ²J_{F,H} = 56.00 Hz, ²J_{W,H} = 9.16 Hz, ³J_{H,H} = 6.99 Hz, PHF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 0.0$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, SiMe_3), 1.7 (pseudo t, $^3J_{\text{P,C}} + ^4J_{\text{F,C}} = 2.9$ and 2.3 Hz, SiMe_3), 28.0 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 18.8$ Hz, $^2J_{\text{F,C}} = 1.9$ Hz, PCH), 194.8 (dd_{sat}, $^1J_{\text{W,C}} = 125.4$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{F,C}} = 1.9$ Hz, CO_{cis}), 198.0 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 28.4$ Hz, $^3J_{\text{F,C}} = 0.7$ Hz, CO_{trans}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -154.3$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,F}} = 806.2$ Hz, $^1J_{\text{W,F}} = 10.1$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 0.87$ ppm (dd, $^2J_{\text{P,Si}} = 4.36$ Hz, $^3J_{\text{F,Si}} = 1.45$ Hz, SiMe_3), 2.52 (dd, $^2J_{\text{P,Si}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{F,Si}} = 6.18$ Hz, SiMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 154.2$ (d_{sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 286.1$ Hz, $^1J_{\text{F,P}} = 806.2$ Hz).

MS: (Auswahl; ^{184}W): $m/z = 534$ [M^{*+} , 98], 506 [($\text{M} - \text{CO}$) $^{*+}$, 56], 478 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{*+}$, 100], 463 [($\text{M} - 2\text{CO} - \text{CH}_3$) $^{*+}$, 11], 448 [($\text{M} - 2\text{CO} - 2\text{CH}_3$) $^{*+}$, 49], 435 [($\text{M} - 3\text{CO} - \text{CH}_3$) $^{*+}$, 16], 420 [($\text{M} - 3\text{CO} - 2\text{CH}_3$) $^{*+}$, 31], 392 [($\text{M} - 4\text{CO} - 2\text{CH}_3$) $^{*+}$, 49], 378 [($\text{M} - 4\text{CO} - 2\text{CH}_3 - \text{CH}_2$) $^{*+}$, 67], 362 [($\text{M} - 5\text{CO} - 2\text{CH}_4$) $^{*+}$, 58], 73 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 93].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2334$ (vw, $\nu(\text{PH})$), 2077 (m, $\nu(\text{CO})$), 1989 (m, $\nu(\text{CO})$), 1933 (vs $\nu(\text{CO})$), 1527 (m), 848 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 26.98 % H 3.77 %

gef.: C 27.17 % H 3.76 %

Röntgenstruktur: **GSTR029/joerg43** [A1] [Lagefehlordnung von H und F] (Kristallograph: Jörg Daniels); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 248.

VIII.5.20.2[Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphan- κP]pentacarbonylmolybdän(0)} (**65b**)

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{FMO}_5\text{PSi}_2$ molare Masse: 446.37 g/mol

Ausbeute: 153.0 mg (85 %) [farbloses Pulver] Schmelzpunkt: 50-52 °C

^1H -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.23$ (d, $^4J_{\text{P,H}} = 0.76$ Hz, 9H, SiMe_3), 0.28 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.23$ Hz, 9H, SiMe_3), 1.40 (dd, $^3J_{\text{F,H}} = 15.39$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.36$ Hz, 1H, PCH), 8.12 (ddd, $^1J_{\text{P,H}} = 338.22$

Hz, ${}^2J_{F,H} = 54.01$ Hz, ${}^3J_{H,H} = 7.36$ Hz, PHF).

${}^1H\{{}^{31}P\}$ -NMR (300.1 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0.23$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.28 (d, ${}^4J_{H,H} = 1.42$ Hz, 9H, $SiMe_3$), 1.40 (dd, ${}^3J_{F,H} = 15.49$ Hz, ${}^3J_{H,H} = 7.37$ Hz, 1H, PCH), 8.12 (dd, ${}^2J_{F,H} = 54.10$ Hz, ${}^3J_{H,H} = 7.36$ Hz, PHF).

${}^{13}C\{{}^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0.3$ (d, ${}^3J_{P,C} = 3.6$ Hz, $SiMe_3$), 2.1 (pseudo t, ${}^3J_{P,C} + {}^4J_{F,C} = 2.6$ Hz, $SiMe_3$), 28.4 (dd, ${}^1J_{P,C} = 18.1$ Hz, ${}^2J_{F,C} = 2.9$ Hz, PCH), 204.4 (dd, ${}^2J_{P,C} = 10.7$ Hz, ${}^3J_{F,C} = 2.3$ Hz, CO_{cis}), 209.0 (dd, ${}^2J_{P,C} = 30.7$ Hz, ${}^3J_{F,C} = 1.6$ Hz CO_{trans}).

${}^{19}F\{{}^1H\}$ -NMR (282.4 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = -158.0$ (d_{sat} , ${}^1J_{P,F} = 807.8$ Hz).

${}^{19}F$ -NMR (282.4 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = -158.0$ (d_{sat} , ${}^1J_{P,F} = 807.8$ Hz).

${}^{29}Si\{{}^1H\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 0.08$ ppm (dd, ${}^2J_{P,Si} = 4.36$ Hz, ${}^3J_{F,Si} = 1.63$ Hz, $SiMe_3$), 1.85 (dd, ${}^2J_{P,Si} = 11.8$ Hz, ${}^3J_{F,Si} = 2.18$ Hz, $SiMe_3$).

${}^{31}P\{{}^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 187.3$ (d_{sat} , ${}^1J_{P,F} = 808.7$ Hz, ${}^1J_{Mo,P} = 161.4$ Hz).

${}^{31}P$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 187.3$ (dd $_{sat}$, ${}^1J_{P,F} = 808.4$ Hz, ${}^1J_{P,H} = 338.2$ Hz).

MS: (Auswahl; ${}^{98}Mo$): $m/z = 448$ [M^{*+} , 41], 420 [($M - CO$) $^{*+}$, 18], 392 [($M - 2CO$) $^{*+}$, 40], 377 [($M - 2CO - CH_3$) $^{*+}$, 11], 364 [($M - 3CO$) $^{*+}$, 100], 349 [($M - 3CO - CH_3$) $^{*+}$, 18], 336 [($M - 4CO$) $^{*+}$, 67], 308 [($M - 5CO$) $^{*+}$, 9], 292 [($M - 5CO - CH_4$) $^{*+}$, 32], 276 [($M - 5CO - 2CH_4$) $^{*+}$, 13], 73 [($SiMe_3$) $^{*+}$, 74].

Elementaranalyse: ber.: C 32.29 % H 4.52 %

gef.: C 33.15 % H 4.51 %

VIII.5.20.3 [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphan- κP]pentacarbonylchrom(0) (**65c**)

Summenformel: $C_{12}H_{20}FO_5PSi_2Cr$ molare Masse: 402.42 g/mol

Ausbeute: 602 mg (75 %) [farbloses Pulver] Schmelzpunkt: 44-46 °C

NMR-Code: AYO-CrPHF_05m3b040.09 und AYO-CrPHF_05x3c016.09 (${}^{19}F$ -NMR)

^1H -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.24$ (s, 9H, SiMe_3), 0.29 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.24$ Hz, 9H, SiMe_3), 1.42 (dd, $^3J_{\text{F,H}} = 15.67$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.79$ Hz, 1H, PCH), 8.14 (ddd, $^1J_{\text{P,H}} = 347.48$ Hz, $^2J_{\text{F,H}} = 54.95$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.79$ Hz, PHF).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.24$ (s, 9H, SiMe_3), 0.29 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 0.94$ Hz, 9H, SiMe_3), 1.42 (dd, $^3J_{\text{F,H}} = 15.58$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.70$ Hz, 1H, PCH), 8.14 (dd, $^2J_{\text{F,H}} = 54.95$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.70$ Hz, PHF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.0$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.3$ Hz, SiMe_3), 2.0 (pseudo t, $^3J_{\text{P,C}^+} = 2.4$ Hz, SiMe_3), 28.2 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 18.1$ Hz, $^2J_{\text{F,C}} = 1.9$ Hz, PCH), 214.9 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 15.5$ Hz, $^3J_{\text{F,C}} = 2.9$ Hz, CO_{cis}), 219.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, CO_{trans}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -153.7$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,F}} = 828.0$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0.03$ ppm (dd, $^2J_{\text{P,Si}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{F,Si}} = 1.45$ Hz, SiMe_3), 2.14 (dd, $^2J_{\text{P,Si}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{F,Si}} = 6.53$ Hz, SiMe_3).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 215.3$ (d, $^1J_{\text{F,P}} = 829.1$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 347.1$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 215.3$ (d, $^1J_{\text{F,P}} = 827.8$ Hz).

MS: (Auswahl; ^{52}Cr): $m/z = 402$ [M^{*+} , 18], 374 [($\text{M} - \text{CO}$) $^{*+}$, 2], 346 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{*+}$, 1], 359 [($\text{M} - \text{CO} - \text{CH}_3$) $^{*+}$, 2], 331 [($\text{M} - 2\text{CO} - \text{CH}_3$) $^{*+}$, 3], 318 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 7], 290 [($\text{M} - 4\text{CO}$) $^{*+}$, 50], 262 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 100], 246 [$\text{M} - 5\text{CO} - \text{CH}_4$) $^{*+}$, 100], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 23], 52 [(Cr) $^{*+}$, 26].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2323$ (w, $\nu(\text{PH})$), 2070 (m, $\nu(\text{CO})$), 1992 (m, $\nu(\text{CO})$), 1940 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1258 (m), 851 (m), 651 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 35.82 % H 5.01 %
gef.: C 35.74 % H 5.00 %

Röntgenstruktur: **GSTR086/Greg830** [Lagefehlordnung von H und F] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 254.

VIII.5.21 [Li(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid-
 κP]pentacarbonylwolfram(0) (**66a**)

NMR-Codes: 40m3mTT2.07 bzw. 43m3a050.07

^1H -NMR (300.1 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.01$ (s, 9H, SiMe₃), 0.11 (s, 9H, SiMe₃), 3.05 (br s, 1H, PCH), 3.80 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.01$ (s, 9H, SiMe₃), 0.11 (s, 9H, SiMe₃), 3.05 (s_{sat}, 1H, $^2J_{\text{W,H}} = 8.07$ Hz, PCH), 3.80 (s, 16H, 12-Krone-4).

^7Li -NMR (116.6 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): -0.47 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.5$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 9.4$ Hz, SiMe₃), 3.2 (s, SiMe₃), 30.1 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 80.5$ Hz, $^2J_{\text{F,C}} = 15.5$ Hz, PCH), 66.7 (s, 12-Krone-4), 206.2 (d, $^1J_{\text{W,C}} = 127.7$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, CO_{cis}), 211.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, CO_{trans}).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, CFC_l₃): $\delta = -227.6$ (d, $^1J_{\text{P,F}} = 614.6$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 305.9$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,F}} = 614.6$ Hz, $^1J_{\text{W,P}} = 71.3$ Hz).

NMR-Code: fi080724-oezbolatD.104 (gemessen in Stuttgart)

^1H -NMR (400.1 MHz, $-10\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): 0.07 (s, 9H, SiMe₃), 0.17 (s, 9H, SiMe₃), 3.08 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 1.88$ Hz, PCH), 3.76 (s br, 16H, 12-Krone-4).

^1H , ^{183}W -gsHMQC ($-60\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): δ (^{183}W) = -3240 ppm.

^1H , ^{183}W -gsHMQC ($-10\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): δ (^{183}W) = -3230 ppm.

VIII.5.22 [Li(12-Krone-4)] [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid-
 κP]pentacarbonylmolybdän(0) (**66b**)

NMR-Code: 22m3mTT2.09:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.00$ (br s, 9H, SiMe₃), 0.11 (br s, 9H, SiMe₃), 2.91 (br s, 1H, PCH), 3.79 (br s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.6$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, SiMe₃), 3.2 (br s, SiMe₃), 30.0 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 82.3$ Hz, $^2J_{\text{F,C}} \approx 12$ Hz, PCH), 66.9 m. Schulter (br s, 12-Krone-4), 214.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, CO_{cis}), 220.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.5$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = -2.70$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 14.71$ Hz, SiMe₃).

NMR-Code: AYO-MoPLiF_22m3b043.09

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.03$ (d, $^4J_{\text{P,H}} = 1.61$ Hz, 9H, SiMe₃), 0.14 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 1.41$ Hz, 9H, SiMe₃), 2.90 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.11$ Hz, 1H, PCH), 3.80 (br s, 16H, 12-Krone-4).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.03$ (s, 9H, SiMe₃), 0.14 (s, 9H, SiMe₃), 2.90 (s, 1H, PCH), 3.80 (br s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.9$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.6$ Hz, SiMe₃), 3.4 (dd, $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $^4J_{\text{F,C}} = 1.6$ Hz, SiMe₃), 30.4 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 82.1$ Hz, $^2J_{\text{F,C}} = 14.5$ Hz, PCH), 68.9 (br s, 12-Krone-4), 214.4 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{F,C}} = 2.3$ Hz, CO_{cis}), 220.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.9$ Hz, CO_{trans}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = -1.92$ ppm (d, $^2J_{\text{P,Si}} = 16.35$ Hz, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 343.9$ (d, $^1J_{\text{P,F}} = 605.3$ Hz).

NMR-Code: fi090313-oezbolatMo.103 (gemessen in Stuttgart)

$^7\text{Li-NMR}$ (155.5 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): -1.06 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = -231.3$ (d, $^1J_{\text{P,F}} = 605.5$ Hz).

VIII.5.23 [Li(12-Krone-4)] [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluorophosphanid- κP]pentacarbonylchrom(0) (**66c**)

NMR-Code: 45m3m001.08 und 45x5m001.08 ($^{19}\text{F-NMR}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 0.00$ (br s, 9H, SiMe₃), 0.11 (br s, 9H, SiMe₃), 2.66 (br s, 1H, PCH), 3.74 (br s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 1.0$ (br s_{sat}, $^1J_{\text{P,Si}} = 74.4$ Hz, SiMe₃), 2.8 (br s_{sat}, $^1J_{\text{P,Si}} = 48.8$ Hz, SiMe₃), 29.2 (dd, $^1J_{\text{(P,C)}} = 85.3$ Hz, $^2J_{\text{(F,C)}} = 12.4$ Hz, PCH), 66.1 (br s, 12-Krone-4), 224.9 (br s, CO_{cis}), 230.7 (s, CO_{trans}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.5 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = -220.6$ (d, $^1J_{\text{P,F}} = 664.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 345.8$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,F}} = 662.5$ Hz).

NMR-Code: 45m3a039.08 und fi090313-oezbolatCr.102 ($^7\text{Li-NMR}$; gemessen in Stuttgart)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = -0.03$ (d, $^4J_{\text{P,H}} = 1.42$ Hz, 9H, SiMe₃), 0.14 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 1.51$ Hz, 9H, SiMe₃), 2.66 (s_{sat}, $^2J_{\text{Si,H}} = 8.04$ Hz, 1H, PCH), 3.78 (s, 16H, 12-Krone-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 1.0$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz, SiMe₃), 3.5 (dd, $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $^4J_{\text{F,C}} = 1.3$ Hz, SiMe₃), 30.2 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 86.0$ Hz, $^2J_{\text{F,C}} = 14.2$ Hz, PCH), 68.9 (s, 12-Krone-4), 225.7 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{F,C}} = 2.3$ Hz, CO_{cis}), 231.4 (s, CO_{trans}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 353.0$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,F}} = 665.0$ Hz, $^2J_{\text{P,Si}} = 35.0$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): $\delta = 353.0$ (d_{sat}, $^1J_{\text{P,F}} = 665.0$ Hz, $^2J_{\text{P,Si}} = 34.3$ Hz).

$^7\text{Li-NMR}$ (155.5 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, THF-d8): -0.95 ppm.

VIII.5.24 Isolierung des [Li(12-Krone-4)(Et₂O)][Bis(trimethylsilyl)methylfluorophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**66a**)

In einem schmalen Schlenkrohr werden 0.22 mmol Lithiumdiisopropylamid (frisch hergestellt aus 0.14 mL (0.22 mmol) *n*-Buthyllithium und 32 μL (0.22 mmol) Diisopropylamine) in 3 mL Diethylether gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu wird eine auf ca. $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung aus 107 mg (0.2 mmol) **65a** und 34 μL (0.2 mmol) 12-Krone-4 in 3 mL Diethylether mittels einer Doppelkanüle gegeben. Es wird ein sofortiger Farbwechsel von

farblos nach zitronengelb beobachtet. Die Reaktionsmischung wird langsam unter Rühren bis ca. -50 °C aufgetaut. Es wird dann ca. 1 h zwischen -50 °C und -20 °C gerührt bis ein zitronengelber Feststoff ausfällt. Das Rühren wird eingestellt, und die gelb-orangefarbene Lösung unter Kühlung (ca. 0 °C) mittels einer Spritze vom zitronengelben Feststoff entfernt. Dann wird der Rückstand 2-3 mal mit je 2 mL gekühltem (ca. 0 °C) Diethylether gewaschen und im Vakuum bei ca. 0 °C getrocknet. Das so erhaltene, extrem luftempfindliche, zitronengelbe Pulver wird für weitere Untersuchungen unter Inertgas vorbereitet.

Ausbeute: 110 mg (76.8 %)

Schmelzpunkt: Eine Pulverdiffraktometrie-Kapillare wird gefüllt und abgeschmolzen. Oberhalb von 30 °C findet ein Farbumschlag von zitronengelb nach ockerorange statt. Bei 84 °C (Zers.) schmilzt das Pulver.

NMR-Messung: Der gesamte Rückstand wird in 0.7 mL THF-d8 gelöst und mittels einer Doppelkanüle in ein NMR-Rohr überführt. Die NMR-Spektren zeigen die Abwesenheit vom entstandenen Diisopropylamin, aber wahrscheinlich wegen partieller Hydrolyse während des Lösungsvorgangs eine Mischung aus **65a** und **66a** im Verhältnis ca. 1:2, so dass die Anzahl der 12-Krone-4-Moleküle in Verbindung **66a** durch Integration nicht bestimmt werden kann.

CP-MAS-NMR: Das gelbe Pulver wird in der Glove-Box in den für die Messung vorgesehenen, vorgekühlten Rotor gestopft. Für die ¹⁹F-NMR-Messung wird ein Teflon-freier Rotor benutzt.

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 886 [M^{•+} + (12-Krone-4) - Li, 12], 772 [M^{•+} + (12-Krone-4) -LiH - 4CO, 28], 716 [(M^{•+}, 5], 688 [(M -CO)^{•+}, 10], 632 [(M -3CO)^{•+}, 5], 604 [(M -4CO)^{•+}, 12], 532 [(M -LiH -12-Krone-4)^{•+}, 60], 504 [(M -LiH -12-Krone-4 -CO)^{•+}, 36], 476 [(M -LiH -12-Krone-4 -2CO)^{•+}, 80], 446 [(M -LiH -12-Krone-4 -2CO -C₂H₆)^{•+}, 92], 418 [(M -LiH -12-Krone-4 -3CO -C₂H₆)^{•+}, 12], 390 [(M -LiH -12-Krone-4 -4CO -C₂H₆)^{•+}, 100].

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu}$ = 2045 (m, ν (CO)), 1920 (vs, br ν (CO)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

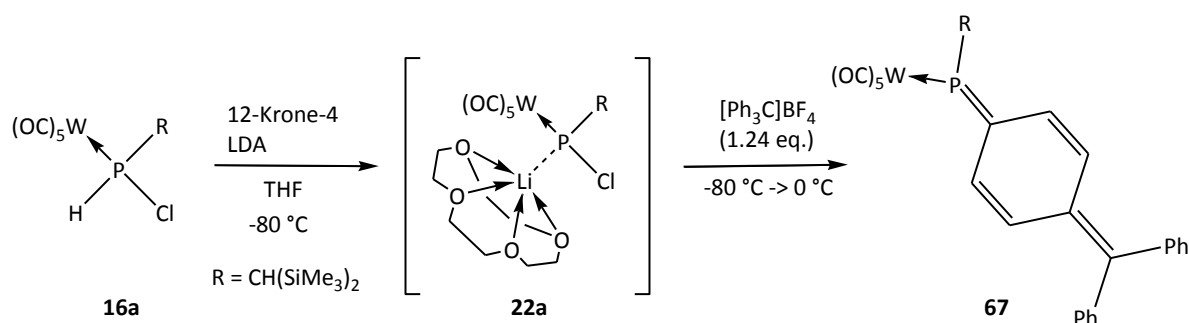
ber. für [(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)F][Li(12-Krone-4)]:	C 33.53 %	H 4.92 %
ber. für [(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)F][Li(12-Krone-4) ₂]:	C 37.68 %	H 5.76 %
ber. für [(OC) ₅ WP(CH(SiMe ₃) ₂)F][Li(12-Krone-4)(Et ₂ O)]:	C 36.46 %	H 5.74 %
gef.:	C 37.45 %	H 5.55 %

Röntgenstruktur:

Oben beschriebene Reaktion wird in insgesamt 8 mL Diethylether gestartet. Nach kurzem Rühren wird die klare! zitronengelbe Lösung 11 Tage bei -28 °C aufbewahrt. Es entstehen gelbe zusammengewachsene Einkristalle an der Gefäßwand zwischen den Phasen flüssig/gasförmig.

greg769/GSTR081 [C2] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg). Da die Kristalle aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils schnell verwittern, hat die Datensatzqualität leicht gelitten. Die Struktur ist aber publizierbar; der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 260.

VIII.5.25 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl(4-(diphenylmethyl)-2,5-cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)phosphan-κP]pentacarbonylwolfram(0) **67**



In einem Schlenkrohr werden 1.1 mmol Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt hergestellt aus 0.7 mL (1.1 mmol) *n*-Buthyllithium und 160 µL (1.1 mmol) Diisopropylamin) in 5 mL THF gelöst und auf -90 °C gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung wird eine gelbe Lösung aus 551 mg (1.0 mmol) **22a** und 179 µL (1.1 mmol) 12-Krone-4 in 10 ml THF gegeben. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, die bei -80 °C mit 410 mg (1.24 mmol) [Ph₃C][BF₄] als

Feststoff versetzt wird. Es wird ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach blutrot beobachtet. Es wird 3.5 h unter langsamem Auftauen auf ca. 0 °C gerührt. Dabei wird zunächst eine klare pink-rote, dann eine pinke, anschließend bei 0 °C eine pink-violette Farbe beobachtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der pink-violetter Feststoff in THF-d8 NMR-spektroskopisch charakterisiert. Danach wird der Feststoff an Argon-gesättigtem SiO₂ adsorbiert und säulenchromatographisch (-20 °C; Ø = 3 cm; h = 8 cm SiO₂, Petrolether) gereinigt. Komplex **67** wird nach Entfernen des Lösungsmittels in Fraktion 4 als violetten kristallinen Feststoff erhalten, welcher in CD₂Cl₂ NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

Summenformel: C₃₁H₃₃O₅PSi₂W molare Masse: 756.58 g/mol

Ausbeute: 475 mg (63 %) [pink-violetter Feststoff] Schmelzpunkt: 169 °C (Zers.)

NMR-Code: AYO-291fr4_38m3m3b034.08

¹H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ = 0.32 (s, 18H, SiMe₃), 1.67 (d, 1H, ²J_{P,H} = 10.30 Hz, PCH), 6.80 (ddd, 1H, ³J_{P,H} = 6.60 Hz, ³J_{H,H} = 9.78 Hz, J_{H,H} = 1.71 Hz, Chinon-CH –cis zu R), 6.93 (ddd, 1H, J_{P,H} = 5.60 Hz, ³J_{H,H} = 9.78 Hz, J_{H,H} = 1.71 Hz, Chinon-CH), 7.02 (ddd, 1H, ³J_{P,H} = 9.88 Hz, J_{H,H} = 9.74 Hz, J_{H,H} = 1.84 Hz, Chinon-CH –trans zu R), 7.32 (m, 11H, Ph, Chinon-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ = 2.3 (d, ³J_{P,C} = 2.6 Hz, SiMe₃), 34.7 (dd, ¹J_{P,C} = 13.9 Hz, PCH), 124.3 (d, ²J_{P,C} = 34.9, Chinon-CH), 126.2 (d, ²J_{P,C} = 42.1 Hz, Chinon-CH), 131.4 (s, CH), 131.5 (s, CH), 134.2 (d, ²J_{P,C} = 32.5 Hz), 142.5 (d, ²J_{P,C} = 13.9 Hz), 142.6 (d, ²J_{P,C} = 13.9 Hz), 163.9 (d, ²J_{P,C} = 48.5 Hz), 196.2 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 125.5 Hz, ²J_{P,C} = 13.2 Hz, CO_{cis}), 200.3 (d, ²J_{P,C} = 30.0 Hz, CO_{trans}).

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ = 3.89 (d, ²J_{P,Si} = 27.29 Hz, SiMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂): δ = 189.6 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 269.5 Hz).

MS: (Auswahl; ¹⁸⁴W): m/z = 756 [M^{•+}, 18], 700 [(M -2CO)^{•+}, 11], 672 [(M -3CO)^{•+}, 24], 646 [(M -4CO)^{•+}, 16].

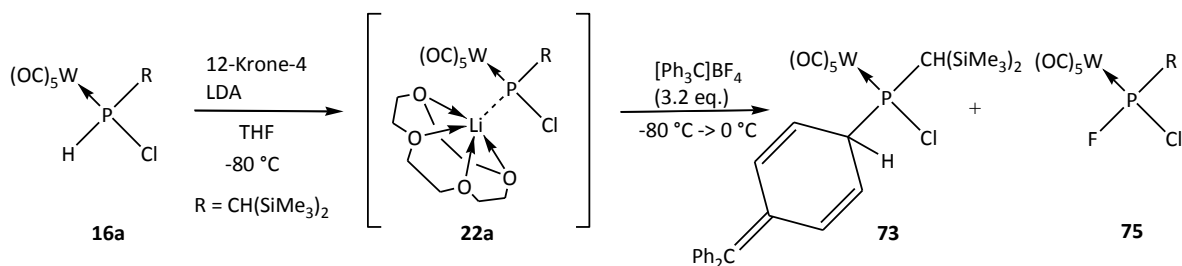
IR (Auswahl, nujol): $\tilde{\nu}$ = 2068 (m, ν(CO)), 1981 (m, ν(CO)), 1942 (s, ν(CO)) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 49.21 % H 4.40 %

gef.: C 48.95 % H 4.21 %

Röntgenstruktur: geeignete violett-rote Einkristalle wurden aus Petrolether erhalten. **GSTR075/ greg678** [B1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S. 270; die Struktur wurde vorab publiziert in *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7047-7051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6894-6898.

VIII.5.26 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-4-(diphenylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienyl]phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**73**) und [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-fluorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**75**)



In einem Schlenkrohr werden 1.1 mmol Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt hergestellt aus 0.7 mL (1.1 mmol) *n*-Buthyllithium und 160 μL (1.1 mmol) Diisopropylamin) in 7 mL THF gelöst und auf $-95\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung wird eine auf ca. $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung aus 551 mg (1.0 mmol) **22a** und 179 μL (1.1 mmol) 12-Krone-4 in 8 ml THF gegeben. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, die bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.06 g (3.2 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ als Feststoff versetzt wird. Es wird 2.5 h unter Rühren langsam aufgetaut auf ca. $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Ein Farbumschlag von orange nach rot-pink wird zwischen $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Am Ende der Reaktion nimmt die Lösung eine dunkel orange-rote Farbe an. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Pentan und 10 mL Diethylether aufgenommen. Der gelbe Überstand wird vom unlöslichen dunkel orange-roten viskosen Feststoff mittels einer Spritze entfernt und an SiO_2 adsorbiert. Anschließend

werden die Produkte säulenchromatographisch (-20 °C; Ø = 2 cm; h = 7 cm SiO₂, Petrolether) gereinigt. Es werden 4 Fraktionen gesammelt. Fraktion 2 wird als limettengelbe Bande mit ca. 100 mL Petrolether eluiert und enthält Komplex **75**. Fraktion 3 wird mit ca. 30 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Petrolether/Diethylether 18:2 als farblose bis blaßgelbe Bande gesammelt. Fraktion 4 wird mit ca. 100 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Petrolether/Diethylether 18:2 als gelbe Lösung gesammelt und enthält ausschließlich Komplex **73**.

VIII.5.26.1 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-4-(diphenylmethylen)-cyclohexa-2,5-dienyl]phosphan-κP]pentacarbonylwolfram(0) (**73**)

Summenformel: C₃₁H₃₄ClO₅PSi₂W

molare Masse: 793.04 g/mol

Ausbeute: 128 mg (16 %)

Schmelzpunkt: 51 °C (Zers.)

NMR-Code: 286G.Fr4_35m3b034.08

¹H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0.38 ppm (s, 9H, SiMe₃), 0.41 ppm (s, 9H, SiMe₃), 2.18 (d, 1H, ²J_{P,H} = 13.52 Hz, PCH), 4.25 (br s, 1H, PCH-Cyclohexadien), 5.92 (m, 1H, PC-CH-Cyclohexadien), 6.21 (m, 1H, PC-CH-Cyclohexadien), 6.82-6.86 (m, 2H, PC-CH-Cyclohexadien), 7.11-7.33 (m, 10H, 2xPh) ppm.

¹H{³¹P}-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0.38 ppm (s, 9H, SiMe₃), 0.42 ppm (s, 9H, SiMe₃), 2.17 (s_{sat}, 1H, ³J_{W,H} = 8.91 Hz, PCH), 4.26 (pt, 1H, J_{H,H} = 4.44 Hz, PCH-Cyclohexadien), 5.93 (ddd, ³J_{H,H} = 10.19 Hz, ³J_{H,H} = 4.53 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.79 Hz, PC-CH-Cyclohexadien), 6.21 (ddd, ³J_{H,H} = 10.19 Hz, ³J_{H,H} = 4.53 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.79 Hz), 6.82 (d, ³J_{H,H} = 10.20 Hz), 6.86 (d, ³J_{H,H} = 10.20 Hz), 7.11-7.34 (m, 10H, 2xPh) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 3.7 (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, SiMe₃), 4.0 (d, ³J_{P,C} = 2.6 Hz, SiMe₃), 29.3 (d, ¹J_{P,C} = 26.5 Hz, PCH), 51.8 (d, ¹J_{P,C} = 8.7 Hz, PCH-Cyclohexadien), 122.9 (d, ²J_{P,C} = 12.3, PC-CH-Cyclohexadien), 125.0 (d, ²J_{P,C} = 3.3 Hz, PC-CH-Cyclohexadien), 131.8 (d, ³J_{P,C} = 13.9 Hz, PC-CH-CH-Cyclohexadien), 132.2 (d, ³J_{P,C} = 10.5 Hz, PC-CH-CH-Cyclohexadien), 126.2 (s, para-Ph-CH), 128.2 (s, ortho-Ph-CH), 128.0 (d, ⁵J_{P,C} = 5.5 Hz, Ph₂C=C), 129.4 (s, meta-Ph-

CH), 140.9 (d, $^4J_{P,C} = 15.2$ Hz, Ph₂C=C), 141.2 (dd, 143.8 (s, Ph-C), 197.1 (d_{sat}, $^1J_{W,C} = 126.8$ Hz, $^2J_{P,C} = 6.6$ Hz, *cis*-CO), 198.6 (d, $^2J_{P,C} = 31.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 0.83$ (d, $^2J_{P,Si} = 1.67$ Hz, SiMe₃), 2.00 (d, $^2J_{P,Si} = 1.67$ Hz, SiMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 128.3$ (s_{sat} mit Schulter, $^1J_{W,P} = 270.8$ Hz).

IR (Auswahl, KBr): $\tilde{\nu} = 2073$ (m, $\nu(\text{CO})$), 1986 (m, $\nu(\text{CO})$), 1929 (s br, $\nu(\text{CO})$) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 46.95 % H 4.32 %

gef.: C 45.50 % H 4.52 %

VIII.5.26.2 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-fluorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (75)

Summenformel: C₁₂H₁₉ClFO₅PSi₂W

molare Masse: 568.71 g/mol

NMR-Code: 256G.Fr2_35m3b035.08 und 256G.Fr2_35x3a016.08 (^{19}F -NMR)

^1H -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 0.25$ ppm (d, 9H, $^4J_{H,H} = 1.76$ Hz, SiMe₃), 0.30 ppm (d, 9H, $^4J_{P,H} = 0.50$ Hz, SiMe₃), 2.08 (dd, 1H, $^2J_{P,H} = 6.43$ Hz, $^2J_{F,H} = 2.25$ Hz, PCH).

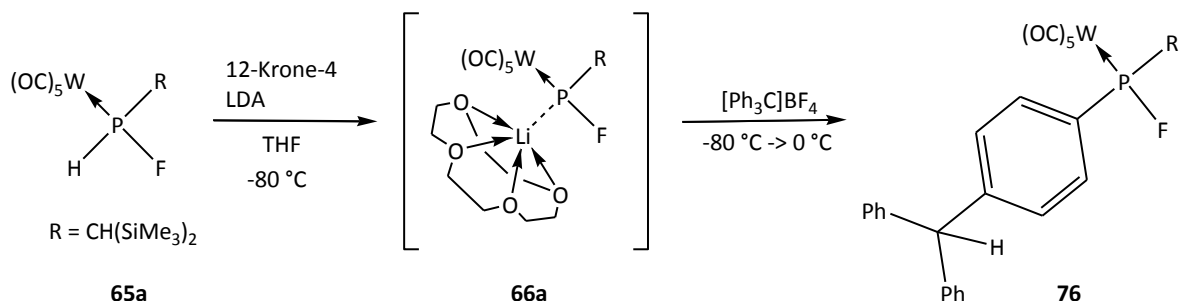
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 1.9$ ppm (dd, $^3J_{P,C} = 4.1$ Hz, $^4J_{F,C} = 0.8$ Hz, SiMe₃), 4.0 (pt, $^{3+4}J_{P,C+F,C} = 6.7$ Hz, SiMe₃), 42.6 (pt, $^{1+2}J_{P,C+F,C} = 11.3$ Hz, PCH), 193.0 (dd_{sat}, $^2J_{P,C} = 8.7$ Hz, $^1J_{W,C} = 126.4$ Hz, $^3J_{F,C} = 2.4$ Hz, CO_{cis}), 195.8 (dd, $^2J_{P,C} = 41.7$ Hz, $^3J_{F,C} = 2.0$ Hz, CO_{trans}).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 212.7$ ppm (dd_{sat}, $^1J_{W,P} = 347.0$ Hz, $^1J_{P,F} = 1015.6$ Hz, $^2J_{P,H} = 6.5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = 213.0$ ppm (d_{sat}, $^1J_{W,P} = 347.0$ Hz, $^1J_{P,F} = 1015.8$ Hz).

^{19}F -NMR (282.5 MHz, 25 °C, CDCl₃): $\delta = -35.5$ ppm (d_{sat}, $^1J_{P,F} = 1016.4$ Hz, $^2J_{W,F} = 14.2$ Hz).

VIII.5.27 Synthese von [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluoro-(para-diphenylmethyl)phenylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**76**)



In einem Schlenkrohr werden 0.55 mmol Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt hergestellt aus 0.35 mL (0.55 mmol) n-Butyllithium und 80 μ L (0.55 mmol) Diisopropylamin) in 2.5 mL THF gelöst und auf $-87^\circ C$ gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung wird eine farblose Lösung aus 267 mg (0.5 mmol) **66a** und 85 μ L (0.55 mmol) 12-Krone-4 in 5 ml THF gegeben. Es entsteht eine leuchtend gelbe Lösung, die bei $-80^\circ C$ mit 250 mg (0.76 mmol) $[Ph_3C][BF_4]$ als Feststoff versetzt wird. Es wird ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach rot beobachtet. Restliches $[Ph_3C][BF_4]$ wird mit weiteren 0.2 mL THF von der Gefäßwand in die Reaktionslösung gespült. Es wird 2.5 h unter langsamem Auftauen auf ca. $0^\circ C$ gerührt. Dabei wird zunächst eine dunkelviolette, dann bei $-35^\circ C$ eine intensiv blaue, anschließend bei $0^\circ C$ eine leuchtend orangene Farbe beobachtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt dreimal mit je 0.5 mL Petrolether extahiert. Die Extrakte werden auf eine chromatographische Säule ($-20^\circ C$; $\varnothing = 2$ cm; h = 8 cm Al_2O_3 , Petrolether) gegeben und mit 1. 200 mL Petrolether, 2. 50 mL Petrolether/Diethylether 95:5, 3. 150 ml Petrolether/Diethylether 90:10 chromatographiert. Es werden sechs Fraktionen gesammelt, wobei Verbindung **76** nach Entfernen der Lösungsmittel in Fraktionen 5 und 6 als farblosen Feststoff erhalten wird.

Summenformel: $C_{31}H_{34}FO_5PSi_2W$

molare Masse: 776.12 g/mol

Ausbeute: 91 mg (20 %) [farbloses Pulver]

Schmelzpunkt: $122^\circ C$

NMR-Code: AYO-290GFr5_37m3b014.08 und 37x5m001.08 (^{19}F -NMR)

^1H -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 0.09 (s, 9H, SiMe_3), 0.26 (s, 9H, SiMe_3), 2.24 (dd, $^3J_{\text{F,H}}$ = 6,06 Hz, $^2J_{\text{P,H}}$ = 11.86 Hz, 1H, PCH), 5.62 (br s, 1H, Ph_2CH), 7.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.23, $^3J_{\text{P,H}}$ = 11.28, 2H, P-Ph ortho-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 2.6 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 3.3 Hz, $^4J_{\text{F,C}}$ = 1.0 Hz SiMe_3), 3.2 (pt, $^{3+4}J_{\text{P,C+C,F}}$ = 2.4 Hz, SiMe_3), 35.8 (dd, $^1J_{\text{P,C}}$ = 17.12 Hz, $^1J_{\text{W,C}}$ = 4.49 Hz, PCH), 56.6 (s, Ph_2CH), 138.2 (dd, $^1J_{\text{P,C}}$ = 37.8, $^2J_{\text{F,C}}$ = 18.0, P-Ph ipso-C), 131.4 (dd, $^2J_{\text{P,C}}$ = 16.2, $^3J_{\text{F,C}}$ = 3.5, P-Ph ortho-C), 129.4 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 10.7, P-Ph meta-C), 148.8 (pseudo triplett, $^4J_{\text{P,C}}$ = 1.4 Hz, P-Ph para-C), 126.7 (s, -Phenyl para-C), 129.4 (s, -Phenyl meta-C), 128.5 (s, -Phenyl ortho-C), 142.9 (s, -Phenyl ipso-C), 196.5 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}}$ = 126.0 Hz, $^2J_{\text{P,C}}$ = 8.1 Hz, $^3J_{\text{F,C}}$ = 3.3 Hz CO_{cis}), 198.6 (dd, $^2J_{\text{P,C}}$ = 28.2 Hz, $^3J_{\text{F,C}}$ = 1.1 Hz CO_{trans}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = -108.9 (d_{sat} , $^1J_{\text{P,F}}$ = 811.8 Hz, $^1J_{\text{W,F}}$ = 11.54 Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = -0.81 (pt, $^{2+3}J_{\text{P,Si+Si,F}}$ = 1.70 Hz), 0.75 (dd, $^2J_{\text{P,Si}}$ = 12.87 Hz, $^3J_{\text{Si,F}}$ = 1.02 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ = 187.3 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}}$ = 292.7 Hz, $^1J_{\text{P,F}}$ = 811.6 Hz).

MS: (Auswahl; ^{184}W): m/z = 776 [M^{*+} , 29], 748 [($\text{M} - \text{CO}$) $^{*+}$, 51], 692 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{*+}$, 100], 636 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{*+}$, 19], 452 [($\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5$) $^{*+}$, 18], 73 [(SiMe_3) $^{*+}$, 36].

Elementaranalyse: ber.: C 47.94 % H 4.41 %

gef.: C 48.88 % H 4.52 %

Röntgenstruktur: geeignete farblose Einkristalle wurden aus *n*-Pentan erhalten.
GSTR119, Greg1082 [A1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); der vollständige Datensatz befindet sich im Anhang auf S.278.

IX Literaturverzeichnis

- [1] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [2] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low-Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, 1990.
- [3] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44-57.
- [4] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769-1770.
- [5] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2388-2389.
- [6] Bezeichnungen nach IUPAC-Nomenklatur für Phosphiniden: Phosphanyliden, Phosphandiyl.
- [7] M. Jones Jr., R. A. Moss, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Eds.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr), John Wiley & Sons, Inc., 2004; G. Bertrand, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Eds.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr.), John Wiley & Sons, Inc., 2004; H. Tomioka, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Eds.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr.), John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [8] M. Nefedov, M. P. Egerov, A. I. Ioffe, L. G. Menchikov, P. S. Zuev, V. I. Minkin, B. Y. Simkin, M. N. Glukhovtsev, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 265-314.
- [9] M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2405-2410; R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 785-788; A. G. Moiseev, W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14442-14443; M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628-9629; W. Ando, N. Tokitoh, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Eds.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr), John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [10] M. S. Platz, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Eds.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr), John Wiley & Sons, Inc., 2004; M. P. Doyle, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Eds.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr), John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [11] U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 535-540; U. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 523-528.
- [12] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285-296; F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275-286.
- [13] K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95-119.
- [14] P. Zittel, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1236-1243.
- [15] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, 29, 4778-4780.
- [16] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2151-2158; A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981-982.
- [17] K. Issleib, E. Leißring, M. Riemer, H. Oehme, *Zeitschr. f. Chemie* **1983**, 23, 99-100.
- [18] M. T. Nguyen, A. Van Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7077-7084.
- [19] S. Grigoleit, A. Alijah, A. B. Rozhenko, R. Streubel, W. W. Schoeller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 223-230.
- [20] Z. Benko, R. Streubel, L. Nyulaszi, *Dalton Trans.* **2006**, 4321-4327.
- [21] U. Schmidt, C. Osterroht, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 455-455; U. Schmidt, C. Osterroht,

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 437-437.
- [22] M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1735-1738.
- [23] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324-325; G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 315-316.
- [24] S. Shah, M. C. Simpson, R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6925-6926.
- [25] X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8526-8531.
- [26] A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142-3144.
- [27] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708-1710; E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673-1674.
- [28] F. Mathey, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pp. 33-47.
- [29] H.-F. Grützmacher, W. Silhan, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3230-3232.
- [30] X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899-7900.
- [31] G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3353-3357; G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3289-3293.
- [32] F. Mathey, (Eds.: K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon), Wiley, Chichester (UK), 1998.
- [33] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39-92; A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [34] J.-P. Majoral, K. Lammertsma, in *New Aspects in Phosphorus Chemistry III, Vol. 229*, Springer Berlin / Heidelberg, **2003**, pp. 407-422.
- [35] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 225-234.
- [36] A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E. J. Baerends, *Organometallics* **1998**, *17*, 2738-2742.
- [37] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831-2838.
- [38] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484-4485.
- [39] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488-1492.
- [40] K. Lammertsma, A. W. Ehlers, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14750-14759.
- [41] M. J. M. Vlaar, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 311-317.
- [42] M. P. Duffy, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7534-7535.
- [43] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4700-4706.
- [44] F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9098-9100; A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1992**, 157-162.
- [45] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564-2566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427-2428.
- [46] R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175-192.
- [47] M. L. G. Borst, R. E. Bulo, C. W. Winkel, D. J. Gibney, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5800-5801.
- [48] R. B. King, F. J. Wu, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7764-7775.

- [49] J. B. M. Wit, G. T. van Eijkel, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2716-2719; J. B. M. Wit, G. T. van Eijkel, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2596-2599.
- [50] J. B. M. Wit, G. T. van Eijkel, M. Schakel, K. Lammertsma, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 137-141.
- [51] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 29-38.
- [52] J. Svava, F. Mathey, *Organometallics* **1986**, *5*, 1159-1161; N. Hoffmann.
- [53] A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, *4*, 2134-2138.
- [54] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 309-321.
- [55] K. Izod, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 33-107.
- [56] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118-1126.
- [57] A. Zschunke, E. Bauer, H. Schmidt, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 115-119.
- [58] I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 220-221.
- [59] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, X. Xiaojie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 819-821.
- [60] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789-809.
- [61] F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 349-355.
- [62] G. Huttner, H.-D. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 235-236.
- [63] M. Höfler, H. Hausmann, W. Saal, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 790-794.
- [64] W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, C1-C6.
- [65] W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1261-1266.
- [66] W. Malish, W. Angerer, A. H. Cowley, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1811-1812.
- [67] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4996.
- [68] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5723.
- [69] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256-4264; H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324.
- [70] L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5512.
- [71] G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042-4053.
- [72] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15-27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 41-52; W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1-10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1-10; G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697-756.
- [73] M. Braun, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 444-465; M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 430-451.
- [74] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081-1082; G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1032-1033.
- [75] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. J. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [76] M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3343-3350.
- [77] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 714-715; G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 705-706.

- [78] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 293-309.
- [79] H. Lang, G. Huttner, I. Jibril, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 473-485.
- [80] C. Compain, F. Mathey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 421-424.
- [81] E. Ionescu, G. von Frantzius, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2005**, *24*, 2237-2240.
- [82] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 528.
- [83] weitere NMR-Daten für andere Cyclotriphosphane zum Vergleich sind zu finden in
- [84] R. Streubel, H. Ngoc Hoa Tran, F. Mathey, *Synthesis* **1993**, 763-764.
- [85] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 574-596.
- [86] T. Rotter, K. Karaghiosoff, P. Mayer, M. Westerhausen, *Heteroat. Chem* **2005**, *16*, 420.
- [87] F. Mercier, F. Mathey, C. Afiong-Akpan, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 361-367.
- [88] H. W. Spiess, in *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 15* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [89] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [90] U. Haeberlen, in *Advances in Magnetic Resonance Supplement*, 1. Academic Press, New York, 1976.
- [91] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.
- [92] M. Yoshifuji, K. Toyota, T. Sato, N. Inamoto, K. Hirotsu, *Heteroat. Chem* **1990**, *1*, 339.
- [93] M. Yoshifuji, T. Niitsu, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, Y. Odagaki, T. Higuchi, S. Nagase, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2213.
- [94] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302-304; B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 148-149.
- [95] R. Streubel, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1990.
- [96] R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1253-1259.
- [97] R. Streubel, U. Rohde, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2005-2012.
- [98] R. Streubel, Habilitationsschrift, TU Braunschweig, 1997.
- [99] N. Dufour, A. M. Caminade, M. Basso-Bert, J. P. Majoral, *Organometallics* **1992**, *11*, 1131.
- [100] K. Diemert, A. Hinz, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 379-387.
- [101] M. Bode, Dissertation, Universität Bonn, 2009.
- [102] L. Gade, *Koordinationschemie*, 1. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [103] S. Fankel, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [104] L. Duan, *Dissertation*, Universität Bonn, 2011.
- [105] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542-1553.
- [106] R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 257-261.
- [107] R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 575-578.
- [108] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.*

- 1997**, 109, 409-413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 378-381.
- [109] J. Marinas Pérez, *Dissertation*, Universität Bonn, 2010.
- [110] A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1135-1140.
- [111] A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1897-1902.
- [112] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483-2487.
- [113] S. JUGE, J.-P. GENET, *Vol. FR19860012115 19860827* (Ed.: S. N. E. AQUITAINE), **1990**.
- [114] M. Kunishima, D. Nakata, S. Tanaka, K. Hioki, S. Tani, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9927-9935.
- [115] N. H. Tran Huy, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 652-654.
- [116] J. C. Slootweg, W.-J. van Zeist, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2005**, 24, 5172-5175.
- [117] C. Vinas, F. Teixidor, *persönliche Mitteilung*.
- [118] A. Ali Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2003**, 2892-2893.
- [119] N. Kuhn, R. Jueschke, W. W. Du Mont, M. Baetcher, D. Blaeser, R. Boese, *Zeitschrift für Naturforschung. B, Chemical Sciences* **1989**, 44, 9-12.
- [120] W. Malisch, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 228-229; W. Malisch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 235-236.
- [121] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 844; D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 784.
- [122] L. Riesel, J. Haenel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 603, 145-150.
- [123] J. R. Goerlich, J.-V. Weiss, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1992**, 66, 223 - 243.
- [124] R. Minkwitz, A. Kornath, D. Lennhoff, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 509-513.
- [125] F. Bienewald, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II c* **1999**, 2, 701-704.
- [126] W. Malisch, P. Panster, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 421-423.
- [127] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2003**, 2892-2893.
- [128] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2046-2053.
- [129] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1639-1640; A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1518-1520.
- [130] T. Baumgartner, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, T. J. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5953-5960.
- [131] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, in *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1993, pp. 135-146; V. M. S. Gil, W. von Philipson, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 409.
- [132] C. S. Johnson Jr, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34, 203-256.
- [133] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 17, 549-560.
- [134] A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson. A* **1996**, 123, 222; A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson. A* **1997**, 125, 372.
- [135] C. S. Johnson, *NMR Spect.* **1999**, 34, 203; E. J. Cabrita, S. Berger, P. Bräuer, J. Kärger, *J. Magn. Reson. A* **2001**, 157, 124.
- [136] G. Molev, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Karni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig,

- J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2784-2785.
- [137] N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1940**, *176*, 153-180; R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 295-301.
- [138] K. E. Torraca, L. McElwee-White, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 469-491.
- [139] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 331.
- [140] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499-501.
- [141] T. Gillbro, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5032; T. Berclaz, M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 677; M. Cattani-Lorente, M. Geoffroy, S. P. Mishra, J. Weber, G. Bernardirelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7148; S. Jockusch, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11773-11777.
- [142] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 623.
- [143] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045-2046.
- [144] B. Cetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 609-610.
- [145] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 732.
- [146] G. Märkl, R. Hennig, K. M. Raab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2057-2058.
- [147] F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8926-8927.
- [148] S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 351-354; S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 340-343.
- [149] E. Fluck, G. Heckmann, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Eds.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, New York, 1987, pp. 61-113.
- [150] R. Appel, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, pp. 157-219.
- [151] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3503.
- [152] F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2686-2688; F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2574-2576.
- [153] A. Carrington, A. McLachlan, *Introduction to magnetic resonance*, Harper & Row, New York, 1967; N. Atherton, *Principles of electron spin resonance*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993; P. Rieger, *Electron spin resonance. Analysis and interpretation*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007.
- [154] Basierend auf der Kristallstruktur wurden DFT-Rechnungen an Modellen für **72** und PhC₃C durchgeführt. Bei allen Rechnungen kam das Programm ORCA (F. Neese, Universität Bonn, 2010) zum Einsatz. Die Rechnungen wurden mit BP-Funktional und TZVP-Basissatz im Rahmen eines spin-unrestricted Kohn-Sham-Formalismus durchgeführt.
- [155] Die „Spindichteverteilung“ bezieht sich auf die Dichte im dreidimensionalen Raum (Abbildung 37). Der Begriff (Mulliken-),„Spinpopulation“ bezieht sich auf die Koeffizienten; für **72** ergibt sich beispielsweise 82% Spinpopulation im P(3p)-Orbital.
- [156] A. Özbolat, A. A. Khan, G. von Frantzius, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2150-2154.
- [157] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.
- [158] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071-1074.

- [159] K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3597-3604.
- [160] E. O. Fischer, H.-J. Kollmeier, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1339-1346.
- [161] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159-2160; K. Issleib, M. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 357-358.
- [162] R. Streubel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 571-574.
- [163] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257-285.
- [164] D. Gudat, Dissertation, Universität Bielefeld, 1986.

X Anhang

X.1 Abkürzungsverzeichnis

Å	: Ångstrom (= 10^{-10} m)	m	: Meter
ber.	: berechnet	Me	: Methyl
cm	: Zentimeter	m/z	: Masse-Ladungs-Quotient
Cp	: Cyclopentadienyl-	mg	: Milligramm
Cp*	: 1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopenta-2,4-dien-1-yl-	mL	: Milliliter
δ	: chemische Verschiebung [ppm]	mmol	: Millimol
d	: Dublett	mol	: Mol
EA	: Elementaranalyse	MS	: Massenspektrometrie
EI	: Elektronenstoß-Ionisation	$\tilde{\nu}$: Wellenzahl [cm^{-1}]
Et	: Ethyl	nm	: Nanometer
eV	: Elektronenvolt	NMR	: Magnetische Kernresonanz Spektroskopie
g	: Gramm	Ph	: Phenyl-
gef.	: gefunden	PhCN	: Benzotrinitril
Hz	: Hertz	ppm	: parts per million
IR	: Infrarot	q	: Quartett
${}^nJ_{X,Y}$: Kopplungskonstante (von Element X mit Element Y über n Bindungen) [Hz]	quint	: Quintett
KBr	: Kaliumbromid	R	: organischer Rest
LDA	: Lithiumdiisopropylamid	RT	: Raumtemperatur
		s	: Singulett
		Sdp	: Siedepunkt
		sept	: Septett

Smp : Schmelzpunkt

t : Triplett

S_{Sat} : Singulett mit Satelliten

THF : Tetrahydrofuran

X.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse

X.2.1 [Lithium(12-Krone-4)][Bis(trimethylsilyl)methyl-cyanophosphanid- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**4a**)

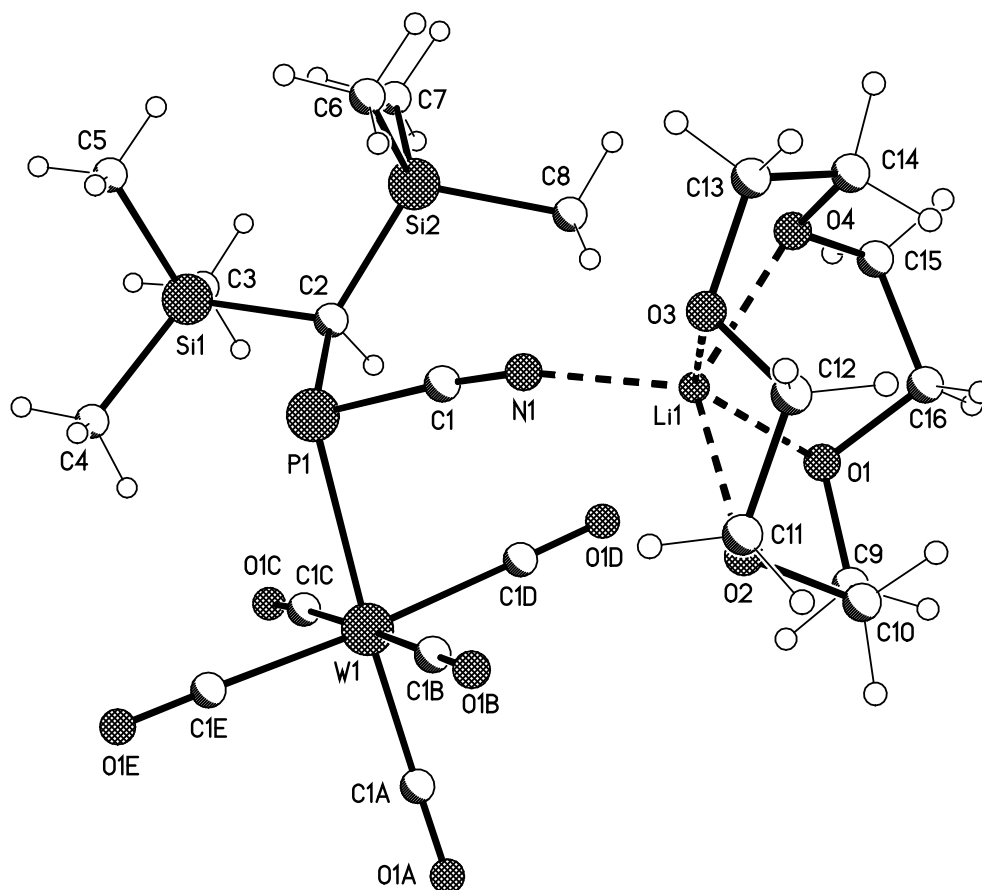


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4a**.

Strukturname	str005_m	
Summenformel	C ₂₁ H ₃₅ LiNO ₉ PSi ₂ W	
Molare Masse	723.44	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/n (No.14)	
Elementarzelle	a = 11.0667(1) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.1932(1) Å	$\beta = 97.798(1)^\circ$

	$c = 19.6561(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$3058.87(4) \text{ \AA}^3$	
Z, Berechnete Dichte	$4, 1.571 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	4.446 mm^{-1}	
F(000)	1440	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ -Bereich	2.97 bis 27.48°	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 25$	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	47663 / 6985 [$R_{\text{int}} = 0.0473$]	
Vollständigkeit für $\theta = 29.00$	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.52237 and 0.31929	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	6985 / 0 / 325	
Güte F^2	1.048	
Endgültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0159, wR_2 = 0.0407$	
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0183, wR_2 = 0.0414$	
Größtes Maximum und Minimum	0.576 und $-1.150 \text{ e-\AA}^{-3}$	

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **4a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	6250(1)	2998(1)	6175(1)	18(1)
C(1A)	7966(2)	3383(1)	6472(1)	27(1)
O(1A)	8956(1)	3612(1)	6658(1)	39(1)
C(1B)	5905(2)	3119(1)	7164(1)	24(1)
O(1B)	5710(1)	3181(1)	7718(1)	38(1)
C(1C)	6623(2)	2839(1)	5193(1)	32(1)
O(1C)	6880(2)	2730(1)	4655(1)	55(1)
C(1D)	5692(2)	4370(1)	5993(1)	27(1)
O(1D)	5367(1)	5120(1)	5904(1)	45(1)
C(1E)	6680(2)	1618(1)	6348(1)	25(1)
O(1E)	6937(1)	851(1)	6453(1)	42(1)
P(1)	3935(1)	2575(1)	5843(1)	15(1)
C(1)	3365(1)	3392(1)	6414(1)	18(1)
N(1)	3060(1)	3847(1)	6846(1)	25(1)
C(2)	3318(2)	3036(1)	4971(1)	16(1)
Si(1)	3282(1)	2002(1)	4360(1)	18(1)
C(3)	3557(2)	2431(2)	3494(1)	30(1)
C(4)	4505(2)	1119(1)	4646(1)	31(1)

C(5)	1827(2)	1322(1)	4321(1)	28(1)
Si(2)	1835(1)	3715(1)	4910(1)	21(1)
C(6)	678(2)	3085(1)	5354(1)	32(1)
C(7)	1197(2)	3895(1)	3986(1)	32(1)
C(8)	2097(2)	4926(1)	5280(1)	31(1)
Li(1)	2984(3)	4904(2)	7494(2)	26(1)
O(1)	3980(1)	6135(1)	7341(1)	31(1)
C(9)	5051(2)	6170(2)	7842(1)	39(1)
C(10)	4765(2)	5819(1)	8524(1)	35(1)
O(2)	4253(1)	4900(1)	8404(1)	28(1)
C(11)	3668(2)	4535(1)	8951(1)	31(1)
C(12)	2355(2)	4841(1)	8871(1)	28(1)
O(3)	1839(1)	4526(1)	8202(1)	25(1)
C(13)	659(2)	4914(1)	7957(1)	31(1)
C(14)	778(2)	5882(1)	7660(1)	27(1)
O(4)	1568(1)	5789(1)	7147(1)	25(1)
C(15)	2016(2)	6665(1)	6915(1)	33(1)
C(16)	3192(2)	6930(1)	7355(1)	36(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **4a**.

W(1)-C(1A)	1.9865(18)	Si(2)-C(7)	1.8728(18)
W(1)-C(1E)	2.0325(19)	Si(2)-C(6)	1.873(2)
W(1)-C(1B)	2.039(2)	Si(2)-C(8)	1.8736(19)
W(1)-C(1C)	2.041(2)	Li(1)-O(4)	2.052(3)
W(1)-C(1D)	2.0598(19)	Li(1)-O(3)	2.077(3)
W(1)-P(1)	2.6259(4)	Li(1)-O(1)	2.109(3)
C(1A)-O(1A)	1.153(2)	Li(1)-O(2)	2.119(3)
C(1B)-O(1B)	1.141(2)	O(1)-C(9)	1.435(2)
C(1C)-O(1C)	1.142(2)	C(9)-C(10)	1.505(3)
C(1D)-O(1D)	1.130(2)	C(10)-O(2)	1.430(2)
C(1E)-O(1E)	1.138(2)	O(2)-C(11)	1.425(2)
P(1)-C(1)	1.7882(17)	C(11)-C(12)	1.505(3)
P(1)-C(2)	1.8739(16)	C(12)-O(3)	1.431(2)
C(1)-N(1)	1.153(2)	O(3)-C(13)	1.438(2)
N(1)-Li(1)	1.977(3)	C(13)-C(14)	1.505(3)
C(2)-Si(2)	1.8933(17)	C(14)-O(4)	1.428(2)
C(2)-Si(1)	1.8941(16)	O(4)-C(15)	1.436(2)
Si(1)-C(5)	1.8697(18)	C(15)-C(16)	1.508(3)
Si(1)-C(3)	1.8709(18)		
Si(1)-C(4)	1.8742(19)		
C(1A)-W(1)-C(1E)	91.32(7)	C(1E)-W(1)-C(1B)	89.54(7)
C(1A)-W(1)-C(1B)	89.55(7)	C(1A)-W(1)-C(1C)	90.03(8)

C(1E)-W(1)-C(1C)	88.79(8)	O(3)-Li(1)-O(2)	80.10(11)
C(1B)-W(1)-C(1C)	178.28(7)	O(1)-Li(1)-O(2)	79.86(11)
C(1A)-W(1)-C(1D)	92.45(7)	C(16)-O(1)-C(9)	114.10(16)
C(1E)-W(1)-C(1D)	176.15(7)	C(16)-O(1)-Li(1)	108.59(14)
C(1B)-W(1)-C(1D)	89.74(7)	C(9)-O(1)-Li(1)	109.25(14)
C(1C)-W(1)-C(1D)	91.95(8)	O(1)-C(9)-C(10)	110.25(16)
C(1A)-W(1)-P(1)	176.04(5)		
C(1E)-W(1)-P(1)	91.14(5)		
C(1B)-W(1)-P(1)	87.37(5)		
C(1C)-W(1)-P(1)	93.12(6)		
C(1D)-W(1)-P(1)	85.06(5)		
O(1A)-C(1A)-W(1)	178.62(16)		
O(1B)-C(1B)-W(1)	179.58(16)		
O(1C)-C(1C)-W(1)	176.8(2)		
O(1D)-C(1D)-W(1)	178.37(17)		
O(1E)-C(1E)-W(1)	178.85(17)		
C(1)-P(1)-C(2)	103.37(7)		
C(1)-P(1)-W(1)	96.37(5)		
C(2)-P(1)-W(1)	111.74(5)		
N(1)-C(1)-P(1)	171.64(15)		
C(1)-N(1)-Li(1)	160.35(17)		
P(1)-C(2)-Si(2)	116.25(9)		
P(1)-C(2)-Si(1)	106.44(7)		
Si(2)-C(2)-Si(1)	114.24(9)		
C(5)-Si(1)-C(3)	112.10(8)		
C(5)-Si(1)-C(4)	104.49(9)		
C(3)-Si(1)-C(4)	106.92(9)		
C(5)-Si(1)-C(2)	111.69(8)		
C(3)-Si(1)-C(2)	109.44(8)		
C(4)-Si(1)-C(2)	112.05(8)		
C(7)-Si(2)-C(6)	109.00(9)		
C(7)-Si(2)-C(8)	105.69(9)		
C(6)-Si(2)-C(8)	109.65(9)		
C(7)-Si(2)-C(2)	109.93(8)		
C(6)-Si(2)-C(2)	111.61(8)		
C(8)-Si(2)-C(2)	110.77(8)		
N(1)-Li(1)-O(4)	110.33(15)		
N(1)-Li(1)-O(3)	108.63(15)		
O(4)-Li(1)-O(3)	82.68(12)		
N(1)-Li(1)-O(1)	117.87(15)		
O(4)-Li(1)-O(1)	80.53(12)		
O(3)-Li(1)-O(1)	133.49(15)		
N(1)-Li(1)-O(2)	117.45(15)		
O(4)-Li(1)-O(2)	132.14(15)		

Tabelle 4: Torsionswinkel [°] für **4a**.

C(1E)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-100(7)	P(1)-C(2)-Si(1)-C(5)	87.31(10)
C(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-11(7)	Si(2)-C(2)-Si(1)-C(5)	-42.38(11)
C(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	171(100)	P(1)-C(2)-Si(1)-C(3)	-147.96(9)
C(1D)-W(1)-C(1A)-O(1A)	79(7)	Si(2)-C(2)-Si(1)-C(3)	82.35(11)
P(1)-W(1)-C(1A)-O(1A)	28(8)	P(1)-C(2)-Si(1)-C(4)	-29.54(12)
C(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-111(22)	Si(2)-C(2)-Si(1)-C(4)	-159.23(9)
C(1E)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-20(22)	P(1)-C(2)-Si(2)-C(7)	-168.08(9)
C(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-35(23)	Si(1)-C(2)-Si(2)-C(7)	-43.46(11)
C(1D)-W(1)-C(1B)-O(1B)	156(100)	P(1)-C(2)-Si(2)-C(6)	-47.01(12)
P(1)-W(1)-C(1B)-O(1B)	71(22)	Si(1)-C(2)-Si(2)-C(6)	77.61(11)
C(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	44(3)	P(1)-C(2)-Si(2)-C(8)	75.49(11)
C(1E)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-48(3)	Si(1)-C(2)-Si(2)-C(8)	-159.90(9)
C(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-32(5)	C(1)-N(1)-Li(1)-O(4)	100.6(5)
C(1D)-W(1)-C(1C)-O(1C)	136(3)	C(1)-N(1)-Li(1)-O(3)	-170.4(4)
P(1)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-139(3)	C(1)-N(1)-Li(1)-O(1)	10.8(6)
C(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-124(7)	C(1)-N(1)-Li(1)-O(2)	-82.1(5)
C(1E)-W(1)-C(1D)-O(1D)	45(7)	N(1)-Li(1)-O(1)-C(16)	130.29(18)
C(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-34(7)	O(4)-Li(1)-O(1)-C(16)	22.21(15)
C(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	146(7)	O(3)-Li(1)-O(1)-C(16)	-48.1(3)
P(1)-W(1)-C(1D)-O(1D)	53(7)	O(2)-Li(1)-O(1)-C(16)	-113.91(14)
C(1A)-W(1)-C(1E)-O(1E)	25(9)	N(1)-Li(1)-O(1)-C(9)	-104.70(19)
C(1B)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-64(9)	O(4)-Li(1)-O(1)-C(9)	147.23(13)
C(1C)-W(1)-C(1E)-O(1E)	115(9)	O(3)-Li(1)-O(1)-C(9)	76.9(2)
C(1D)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-143(9)	O(2)-Li(1)-O(1)-C(9)	11.10(15)
P(1)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-152(9)	C(16)-O(1)-C(9)-C(10)	83.3(2)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(1)	-0.3(8)	Li(1)-O(1)-C(9)-C(10)	-38.5(2)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(1)	128.04(7)	O(1)-C(9)-C(10)-O(2)	55.1(2)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(1)	38.55(7)	C(9)-C(10)-O(2)-C(11)	-166.37(15)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(1)	-143.11(8)	C(9)-C(10)-O(2)-Li(1)	-43.60(18)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(1)	-51.42(7)	N(1)-Li(1)-O(2)-C(11)	-98.61(18)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(2)	106.8(8)	O(4)-Li(1)-O(2)-C(11)	77.9(2)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(2)	-124.80(7)	O(3)-Li(1)-O(2)-C(11)	7.34(14)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(2)	145.71(7)	O(1)-Li(1)-O(2)-C(11)	145.14(13)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(2)	-35.95(8)	N(1)-Li(1)-O(2)-C(10)	135.18(17)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(2)	55.74(7)	O(4)-Li(1)-O(2)-C(10)	-48.3(2)
C(2)-P(1)-C(1)-N(1)	175.3(10)	O(3)-Li(1)-O(2)-C(10)	-118.87(13)
W(1)-P(1)-C(1)-N(1)	-70.5(10)	O(1)-Li(1)-O(2)-C(10)	18.94(14)
P(1)-C(1)-N(1)-Li(1)	107.2(10)	C(10)-O(2)-C(11)-C(12)	87.62(19)
C(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	-28.16(10)	Li(1)-O(2)-C(11)-C(12)	-35.73(19)
W(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	-130.72(7)	O(2)-C(11)-C(12)-O(3)	55.99(19)
C(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	-156.68(8)	C(11)-C(12)-O(3)-C(13)	-167.36(15)
W(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	100.76(7)	C(11)-C(12)-O(3)-Li(1)	-47.71(18)

N(1)-Li(1)-O(3)-C(12)	139.15(15)	N(1)-Li(1)-O(4)-C(14)	123.86(15)
O(4)-Li(1)-O(3)-C(12)	-111.81(13)	O(3)-Li(1)-O(4)-C(14)	16.65(14)
O(1)-Li(1)-O(3)-C(12)	-42.3(3)	O(1)-Li(1)-O(4)-C(14)	-119.80(13)
O(2)-Li(1)-O(3)-C(12)	23.36(14)	O(2)-Li(1)-O(4)-C(14)	-52.9(2)
N(1)-Li(1)-O(3)-C(13)	-96.25(17)	N(1)-Li(1)-O(4)-C(15)	-108.76(17)
O(4)-Li(1)-O(3)-C(13)	12.79(14)	O(3)-Li(1)-O(4)-C(15)	144.03(13)
O(1)-Li(1)-O(3)-C(13)	82.3(2)	O(1)-Li(1)-O(4)-C(15)	7.57(14)
O(2)-Li(1)-O(3)-C(13)	147.95(12)	O(2)-Li(1)-O(4)-C(15)	74.5(2)
C(12)-O(3)-C(13)-C(14)	81.63(18)	C(14)-O(4)-C(15)-C(16)	89.52(19)
Li(1)-O(3)-C(13)-C(14)	-39.54(18)	Li(1)-O(4)-C(15)-C(16)	-35.0(2)
O(3)-C(13)-C(14)-O(4)	54.94(18)	C(9)-O(1)-C(16)-C(15)	-167.70(16)
C(13)-C(14)-O(4)-C(15)	-166.37(15)	Li(1)-O(1)-C(16)-C(15)	-45.6(2)
C(13)-C(14)-O(4)-Li(1)	-41.17(17)	O(4)-C(15)-C(16)-O(1)	53.9(2)

Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen für **4a** [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(13)-H(13B)...O(1A) ^{#1}	0.99	2.51	3.491(2)	172.4
C(2)-H(2)...O(1D) ^{#2}	1.00	2.63	3.551(2)	152.4
C(14)-H(14B)...P(1) ^{#3}	0.99	2.86	3.7788(18)	155.2

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

^{#1} x-1,y,z ^{#2} -x+1,-y+1,-z+1 ^{#3} -x+1/2,y+1/2,-z+3/2

X.2.2 [Bis(trimethylsilyl)methyl-methyl-cyanophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0)
(12)

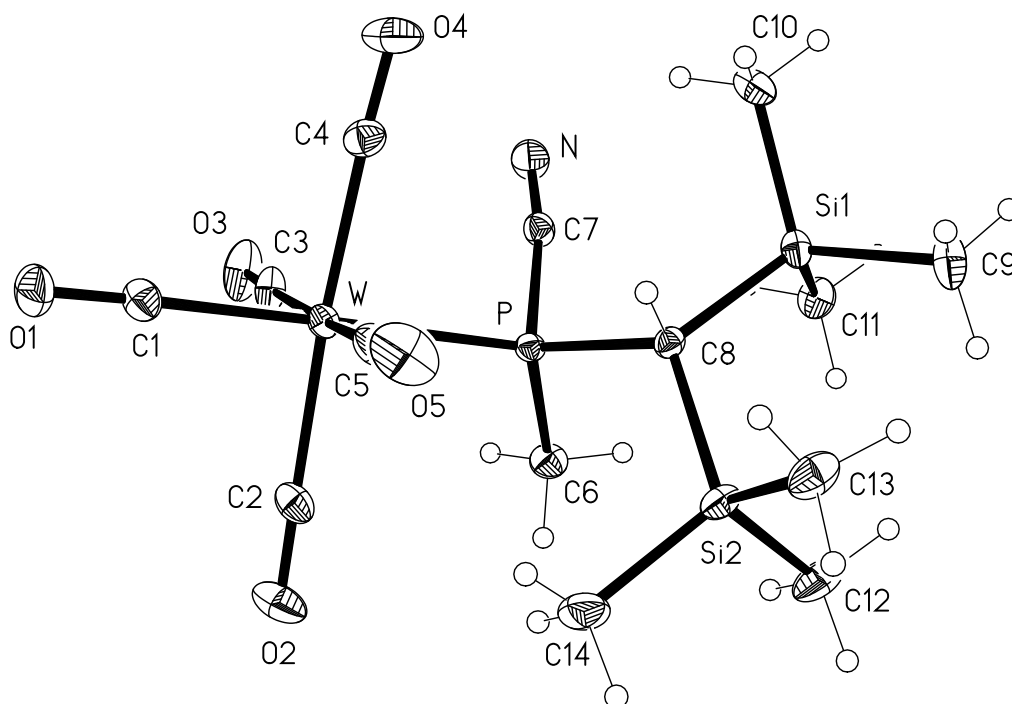


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **12**.

Strukturname	halm	
Summenformel	$C_{14}H_{22}NO_5PSi_2W$	
Molare Masse	555.33	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c	
Elementarzelle	$a = 34.429(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.9418(8)$ Å	$\beta = 112.682(2)^\circ$
	$c = 13.5988(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$4294.7(6)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.718 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.586 mm ⁻¹	
F(000)	2160	
Kristallgröße	0.39 x 0.36 x 0.18 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ -Bereich	1.28 bis 30.53 °	

Indexgrenzen	-49<=h<=47, -14<=k<=14, -19<=l<=19
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	42980 / 6565 [$R_{\text{int}} = 0.0241$]
Vollständigkeit für $\theta = 30.00$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.4330 und 0.3105
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6565 / 0 / 224
Güte F^2	1.081
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0154$, $wR_2 = 0.0363$
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0205$, $wR_2 = 0.0387$
Größtes Maximum und Minimum	1.534 und $-0.466 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **12**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W	6864.7(1)	5182.4(1)	5238.8(1)	21.7(1)
P	6184.1(1)	6423.2(4)	4666.1(3)	19.7(1)
N	5582.5(5)	4168.0(18)	4044.7(14)	38.0(4)
Si(1)	5515.9(1)	7355.4(5)	5612.9(4)	26.1(1)
Si(2)	6270.8(2)	9320.7(5)	5641.4(4)	27.3(1)
O(1)	7715.9(4)	3574.6(17)	5838.8(12)	45.2(4)
O(2)	7152.8(5)	7185.6(19)	3829.0(12)	47.3(4)
O(3)	6459.6(5)	3252.1(18)	3251.8(12)	51.9(4)
O(4)	6491.3(5)	3300.4(18)	6544.4(13)	54.4(4)
O(5)	7309.8(6)	6820(2)	7392.9(12)	56.9(5)
C(1)	7407.6(6)	4145(2)	5635.0(14)	31.6(4)
C(2)	7055.0(5)	6471(2)	4346.7(14)	31.6(4)
C(3)	6605.0(6)	3962(2)	3956.0(14)	32.2(4)
C(4)	6634.4(6)	3957(2)	6082.9(15)	32.0(4)
C(5)	7145.2(6)	6276(2)	6604.3(15)	34.0(4)
C(6)	5996.4(6)	7277(2)	3382.3(13)	30.4(4)
C(7)	5791.8(6)	5099.9(17)	4296.3(14)	25.7(3)
C(8)	6066.8(5)	7514.2(16)	5588.6(12)	20.6(3)
C(9)	5419.9(7)	8642(3)	6490.1(18)	46.2(5)
C(10)	5486.1(6)	5712(2)	6231.4(15)	34.2(4)
C(11)	5098.8(6)	7546(2)	4243.3(15)	35.7(4)
C(12)	5862.0(8)	10423(2)	4670.9(18)	45.3(5)
C(13)	6413.4(8)	9923(2)	7032.8(17)	39.9(5)
C(14)	6758.5(8)	9456(2)	5358(2)	43.9(5)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **12**.

W-C(1)	2.0178(19)	Si(1)-C(11)	1.8721(19)
W-C(3)	2.0278(19)	Si(1)-C(8)	1.9162(16)
W-C(4)	2.0331(19)	Si(2)-C(13)	1.861(2)
W-C(2)	2.0381(19)	Si(2)-C(14)	1.867(2)
W-C(5)	2.0444(19)	Si(2)-C(12)	1.868(2)
W-P	2.4923(4)	Si(2)-C(8)	1.9196(17)
P-C(7)	1.8121(18)	O(1)-C(1)	1.139(2)
P-C(8)	1.8177(15)	O(2)-C(2)	1.139(2)
P-C(6)	1.8211(17)	O(3)-C(3)	1.138(2)
N-C(7)	1.142(2)	O(4)-C(4)	1.140(2)
Si(1)-C(10)	1.859(2)	O(5)-C(5)	1.138(2)
Si(1)-C(9)	1.864(2)		
C(1)-W-C(3)	88.83(7)	C(10)-Si(1)-C(9)	105.04(11)
C(1)-W-C(4)	93.77(8)	C(10)-Si(1)-C(11)	112.58(9)
C(3)-W-C(4)	89.34(8)	C(9)-Si(1)-C(11)	108.06(10)
C(1)-W-C(2)	90.17(8)	C(10)-Si(1)-C(8)	107.94(8)
C(3)-W-C(2)	90.02(8)	C(9)-Si(1)-C(8)	112.06(9)
C(4)-W-C(2)	176.00(7)	C(11)-Si(1)-C(8)	111.06(8)
C(1)-W-C(5)	87.99(8)	C(13)-Si(2)-C(14)	106.33(11)
C(3)-W-C(5)	175.35(8)	C(13)-Si(2)-C(12)	111.15(11)
C(4)-W-C(5)	87.49(8)	C(14)-Si(2)-C(12)	107.73(12)
C(2)-W-C(5)	93.38(8)	C(13)-Si(2)-C(8)	106.77(8)
C(1)-W-P	177.41(5)	C(14)-Si(2)-C(8)	113.88(9)
C(3)-W-P	88.73(5)	C(12)-Si(2)-C(8)	110.92(9)
C(4)-W-P	87.06(5)	O(1)-C(1)-W	178.30(17)
C(2)-W-P	88.98(5)	O(2)-C(2)-W	178.43(17)
C(5)-W-P	94.50(6)	O(3)-C(3)-W	178.4(2)
C(7)-P-C(8)	106.54(8)	O(4)-C(4)-W	177.29(18)
C(7)-P-C(6)	96.97(9)	O(5)-C(5)-W	176.2(2)
C(8)-P-C(6)	106.99(8)	N-C(7)-P	171.35(17)
C(7)-P-W	103.75(6)	P-C(8)-Si(1)	116.58(8)
C(8)-P-W	120.80(5)	P-C(8)-Si(2)	114.12(8)
C(6)-P-W	118.28(6)	Si(1)-C(8)-Si(2)	115.26(8)

X.2.3 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan-κP]pentacarbonylwolfram (0) (**16a**)

[A4] Sehr gute Struktur.

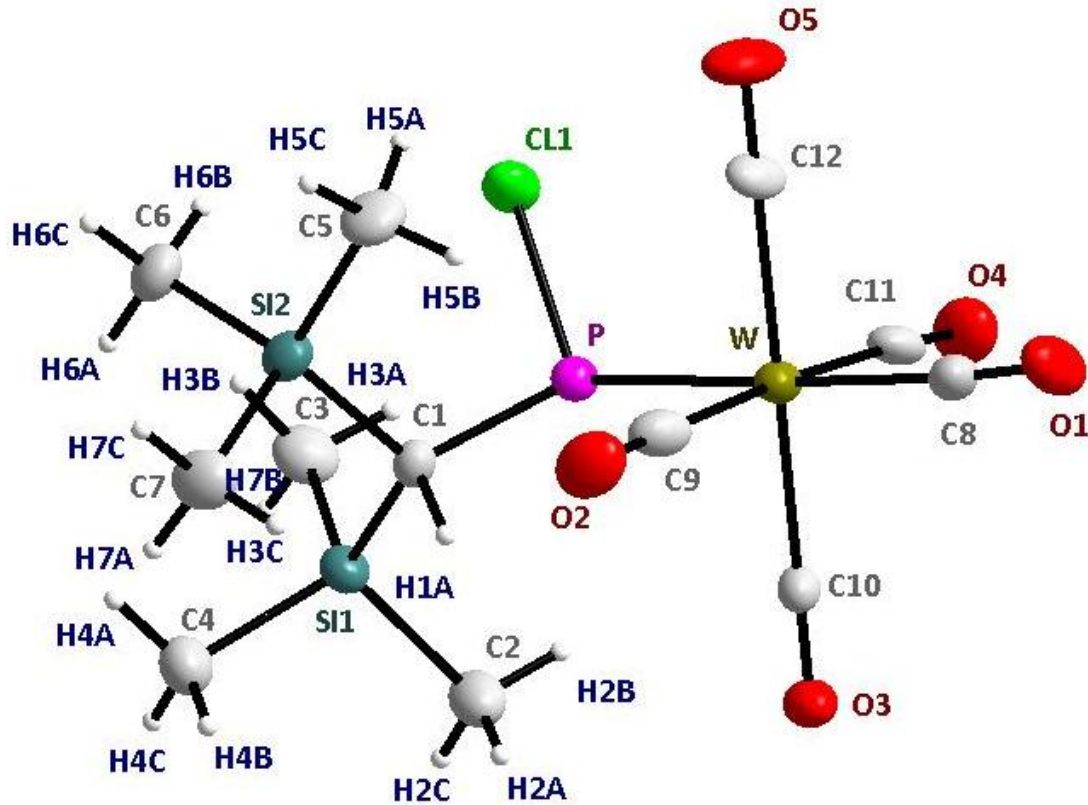


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16a**.

Strukturname	GSTR109, Greg1006	
Summenformel	C ₁₂ H ₁₉ Cl O ₅ P Si ₂ W	
Molare Masse	549.72	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Elementarzelle	a = 6.8229(4) Å	α = 74.088(3) °
	b = 9.5401(6) Å	β = 87.052(3) °
	c = 16.2160(7) Å	γ = 82.699(3) °
Elementarzellvolumen	1006.69(10) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.814 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.083 mm ⁻¹	
F(000)	530	
Kristallgröße	0.40 x 0.32 x 0.32 mm ³	

Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Gemessener Θ -Bereich	2.61 bis 28.00 °
Indexgrenzen	-7<= h <=9, -11<= k <=12, -21<= l <=21
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	12222 / 4797 [$R_{\text{int}} = 0.0893$]
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	98.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.31212 und 0.18949
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4797 / 0 / 206
Güte F^2	0.955
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.0807$
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0522$, $wR_2 = 0.0846$
Extinktionskoeffizient	0.0028(3)
Größtes Maximum und Minimum	1.757 and -1.906 e·Å ⁻³

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² $\times 10^3$) für **16a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6600(7)	8720(6)	7844(3)	21(1)
C(2)	4613(9)	11580(7)	6689(4)	38(2)
C(3)	8198(9)	11661(7)	7717(4)	37(2)
C(4)	4191(9)	11072(7)	8605(4)	37(1)
C(5)	8679(9)	5667(7)	8920(4)	38(2)
C(6)	8885(9)	8375(7)	9517(4)	34(1)
C(7)	4941(9)	7142(7)	9549(4)	39(2)
C(8)	7160(8)	5206(7)	5499(4)	34(1)
C(9)	5838(8)	5621(7)	7179(4)	32(1)
C(10)	5013(8)	7972(6)	5695(3)	23(1)
C(11)	9056(8)	7796(7)	5151(4)	31(1)
C(12)	10012(8)	5304(6)	6680(4)	29(1)
Cl(1)	11009(2)	8276(2)	7375(1)	33(1)
O(1)	7104(6)	4387(6)	5108(3)	51(1)
O(2)	4857(6)	5076(5)	7746(3)	43(1)
O(3)	3620(6)	8704(5)	5428(2)	35(1)
O(4)	9824(6)	8456(5)	4551(3)	45(1)
O(5)	11388(6)	4558(5)	6958(3)	52(1)
P	8154(2)	8434(2)	6943(1)	22(1)
Si(1)	5922(2)	10767(2)	7720(1)	26(1)
Si(2)	7318(2)	7490(2)	8952(1)	26(1)
W	7523(1)	6644(1)	6181(1)	24(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **16a**.

C(1)-P	1.821(5)	C(6)-Si(2)	1.857(6)
C(1)-Si(1)	1.906(5)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(1)-Si(2)	1.907(5)	C(6)-H(6B)	0.9800
C(1)-H(1A)	1.0000	C(6)-H(6C)	0.9800
C(2)-Si(1)	1.860(6)	C(7)-Si(2)	1.864(6)
C(2)-H(2A)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9800
C(3)-Si(1)	1.864(6)	C(8)-O(1)	1.139(7)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(8)-W	2.028(6)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(9)-O(2)	1.152(7)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(9)-W	2.030(6)
C(4)-Si(1)	1.873(6)	C(10)-O(3)	1.134(6)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(10)-W	2.049(5)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(11)-O(4)	1.146(7)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(11)-W	2.048(6)
C(5)-Si(2)	1.877(6)	C(12)-O(5)	1.135(7)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(12)-W	2.049(6)
C(5)-H(5B)	0.9800	Cl(1)-P	2.0771(19)
C(5)-H(5C)	0.9800	P-W	2.4558(14)
P-C(1)-Si(1)	110.1(3)	Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5
P-C(1)-Si(2)	116.8(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
Si(1)-C(1)-Si(2)	118.0(3)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
P-C(1)-H(1A)	103.1	Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1A)	103.1	Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(2)-C(1)-H(1A)	103.1	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	H(7C)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	H(7C)-C(7)-H(7A)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7A)	109.5

O(1)-C(8)-W	174.9(5)	C(7)-Si(2)-C(1)	105.6(3)
O(2)-C(9)-W	178.2(5)	C(5)-Si(2)-C(1)	113.0(3)
O(3)-C(10)-W	179.7(6)	C(8)-W-C(9)	92.8(2)
O(4)-C(11)-W	176.4(5)	C(8)-W-C(11)	88.4(2)
O(5)-C(12)-W	179.8(5)	C(9)-W-C(11)	175.8(2)
C(1)-P-Cl(1)	103.71(18)	C(8)-W-C(12)	87.8(2)
C(1)-P-W	121.55(17)	C(9)-W-C(12)	91.5(2)
Cl(1)-P-W	116.53(7)	C(11)-W-C(12)	92.6(2)
C(2)-Si(1)-C(3)	110.0(3)	C(8)-W-C(10)	92.3(2)
C(2)-Si(1)-C(4)	107.7(3)	C(9)-W-C(10)	87.8(2)
C(3)-Si(1)-C(4)	110.3(3)	C(11)-W-C(10)	88.2(2)
C(2)-Si(1)-C(1)	108.2(3)	C(12)-W-C(10)	179.3(2)
C(3)-Si(1)-C(1)	110.1(3)	C(8)-W-P	176.14(17)
C(4)-Si(1)-C(1)	110.5(3)	C(9)-W-P	90.86(17)
C(6)-Si(2)-C(7)	110.8(3)	C(11)-W-P	88.04(16)
C(6)-Si(2)-C(5)	107.8(3)	C(12)-W-P	90.91(15)
C(7)-Si(2)-C(5)	107.7(3)	C(10)-W-P	89.05(15)
C(6)-Si(2)-C(1)	111.8(3)		

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **16a**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	23(3)	22(3)	20(3)	-8(2)	-2(2)	-4(2)
C(2)	43(4)	33(4)	32(3)	-7(3)	-2(3)	9(3)
C(3)	41(4)	23(3)	47(4)	-9(3)	0(3)	0(3)
C(4)	40(3)	36(4)	35(3)	-15(3)	-1(3)	2(3)
C(5)	43(4)	25(4)	39(3)	-2(3)	-12(3)	5(3)
C(6)	39(3)	38(4)	24(3)	-7(3)	-8(2)	-2(3)
C(7)	38(3)	36(4)	36(3)	-2(3)	2(3)	-5(3)
C(8)	25(3)	46(4)	33(3)	-19(3)	-7(2)	5(3)
C(9)	26(3)	26(3)	46(4)	-13(3)	-8(3)	0(2)
C(10)	27(3)	21(3)	21(3)	-8(2)	-2(2)	1(2)
C(11)	19(3)	35(4)	44(4)	-19(3)	-5(3)	5(2)
C(12)	26(3)	19(3)	47(4)	-17(3)	-6(3)	3(2)
Cl(1)	22(1)	42(1)	41(1)	-18(1)	0(1)	-6(1)
O(1)	36(3)	60(3)	73(3)	-48(3)	-7(2)	3(2)
O(2)	39(2)	47(3)	38(2)	1(2)	1(2)	-17(2)
O(3)	31(2)	40(3)	29(2)	-8(2)	-4(2)	8(2)
O(4)	39(3)	58(3)	35(2)	-6(2)	7(2)	-12(2)
O(5)	36(3)	38(3)	81(4)	-22(3)	-25(2)	13(2)
P	22(1)	20(1)	24(1)	-6(1)	-1(1)	-1(1)

Si(1)	29(1)	22(1)	27(1)	-8(1)	-1(1)	3(1)
Si(2)	28(1)	27(1)	23(1)	-4(1)	-3(1)	-2(1)
W	21(1)	23(1)	27(1)	-10(1)	-4(1)	1(1)

Tabelle 4: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **16a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5322	8391	7741	26
H(2A)	3458	11068	6683	56
H(2B)	5509	11479	6211	56
H(2C)	4181	12622	6630	56
H(3A)	9042	11561	7224	56
H(3B)	8917	11189	8248	56
H(3C)	7831	12704	7677	56
H(4A)	4840	10645	9158	55
H(4B)	2998	10603	8596	55
H(4C)	3829	12128	8524	55
H(5A)	10040	5794	8718	56
H(5B)	8017	5265	8529	56
H(5C)	8690	4989	9497	56
H(6A)	8192	9321	9555	51
H(6B)	10134	8533	9198	51
H(6C)	9155	7739	10096	51
H(7C)	5210	6466	10117	58
H(7B)	4118	6708	9230	58
H(7A)	4243	8071	9613	58

Tabelle 5: Torsionswinkel [$^\circ$] für **16a**.

Si(1)-C(1)-P-Cl(1)	92.8(2)	P-C(1)-Si(2)-C(5)	-27.2(4)
Si(2)-C(1)-P-Cl(1)	-45.4(3)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	-162.1(3)
Si(1)-C(1)-P-W	-133.66(19)	O(1)-C(8)-W-C(9)	-130(7)
Si(2)-C(1)-P-W	88.1(3)	O(1)-C(8)-W-C(11)	54(7)
P-C(1)-Si(1)-C(2)	58.6(3)	O(1)-C(8)-W-C(12)	-38(7)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	-163.7(3)	O(1)-C(8)-W-C(10)	143(7)
P-C(1)-Si(1)-C(3)	-61.6(3)	O(1)-C(8)-W-P	33(9)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	76.0(3)	O(2)-C(9)-W-C(8)	-134(17)
P-C(1)-Si(1)-C(4)	176.3(3)	O(2)-C(9)-W-C(11)	-27(18)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	-46.0(4)	O(2)-C(9)-W-C(12)	138(17)
P-C(1)-Si(2)-C(6)	94.7(3)	O(2)-C(9)-W-C(10)	-42(17)
Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	-40.2(4)	O(2)-C(9)-W-P	47(17)
P-C(1)-Si(2)-C(7)	-144.8(3)	O(4)-C(11)-W-C(8)	64(9)
Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	80.4(3)	O(4)-C(11)-W-C(9)	-43(10)

O(4)-C(11)-W-C(12)	152(9)	O(3)-C(10)-W-P	-98(100)
O(4)-C(11)-W-C(10)	-28(9)	C(1)-P-W-C(8)	179(19)
O(4)-C(11)-W-P	-117(9)	Cl(1)-P-W-C(8)	-53(3)
O(5)-C(12)-W-C(8)	-43(100)	C(1)-P-W-C(9)	-18.2(3)
O(5)-C(12)-W-C(9)	50(100)	Cl(1)-P-W-C(9)	109.90(18)
O(5)-C(12)-W-C(11)	-131(100)	C(1)-P-W-C(11)	157.8(3)
O(5)-C(12)-W-C(10)	55(100)	Cl(1)-P-W-C(11)	-74.13(17)
O(5)-C(12)-W-P	141(100)	C(1)-P-W-C(12)	-109.7(3)
O(3)-C(10)-W-C(8)	86(100)	Cl(1)-P-W-C(12)	18.41(18)
O(3)-C(10)-W-C(9)	-7(100)	C(1)-P-W-C(10)	69.6(2)
O(3)-C(10)-W-C(11)	174(100)	Cl(1)-P-W-C(10)	-162.32(16)
O(3)-C(10)-W-C(12)	-12(100)		

X.2.4 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chlorophosphan- κP]pentacarbonylchrom(0) (**16c**)

[A1] Gute Struktur. Keine nennenswerten Probleme.

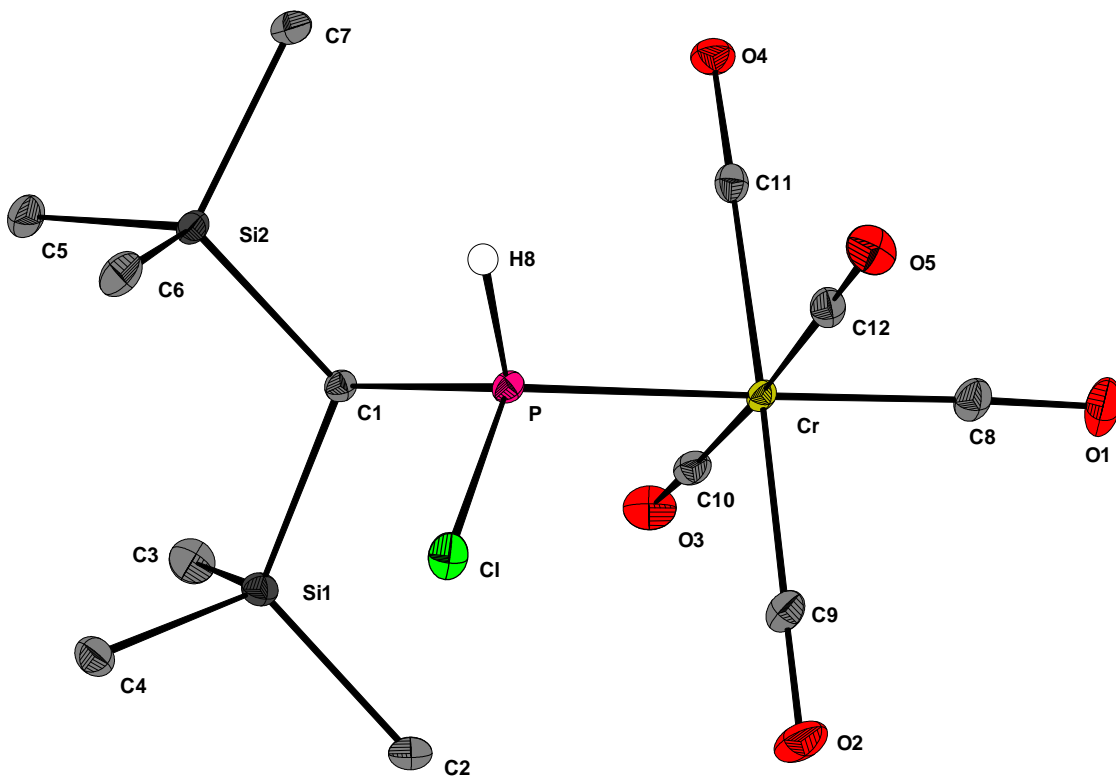


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16c**.

Strukturname	GSTR056	
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ ClCrO ₅ PSi ₂	
Molare Masse	418.88	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Elementarzelle	a = 6.7919(2) Å	α = 75.6847(15) °
	b = 9.3445(3) Å	β = 88.3505(18) °
	c = 16.0241(5) Å	γ = 83.2845(17) °
Elementarzellvolumen	978.66(5) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.421 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.940 mm ⁻¹	
F(000)	432	
Kristallgröße	0.47 x 0.22 x 0.21 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	2.62 bis 30.00 °	
Indexgrenzen	-9<=h<=9, -13<=k<=11, -22<=l<=22	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	12714 / 5608 [R _{int} = 0.0542]	
Vollständigkeit für θ = 30.00	98.2%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.82224 und 0.67369	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	5608 / 0 / 208	
Güte F ²	0.978	
Endgültige R-Werte [$ >2\sigma(I) $]	R ₁ = 0.0286, wR ₂ = 0.0688	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.0722	
Größtes Maximum und Minimum	0.449 und -0.354 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **16c**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1599(2)	3722(1)	2799(1)	18(1)
C(2)	3658(2)	642(2)	3884(1)	32(1)
C(3)	-108(2)	2142(2)	4487(1)	32(1)
C(4)	3856(2)	3409(2)	4519(1)	29(1)
C(5)	-774(2)	6117(2)	3584(1)	31(1)
C(6)	3259(2)	6700(2)	2740(1)	33(1)
C(7)	-356(2)	6641(2)	1666(1)	33(1)
C(8)	2250(2)	354(2)	475(1)	29(1)

C(9)	4875(2)	429(2)	1636(1)	28(1)
C(10)	973(2)	717(2)	2047(1)	24(1)
C(11)	232(2)	2942(2)	706(1)	23(1)
C(12)	4034(2)	2779(2)	215(1)	26(1)
Cl	6016(1)	3305(1)	2365(1)	29(1)
Cr	2574(1)	1697(1)	1149(1)	17(1)
O(1)	2155(2)	-475(1)	61(1)	45(1)
O(2)	6223(2)	-355(1)	1935(1)	43(1)
O(3)	-32(2)	152(1)	2582(1)	36(1)
O(4)	-1197(1)	3675(1)	453(1)	32(1)
O(5)	4836(2)	3428(1)	-367(1)	38(1)
P	3157(1)	3420(1)	1904(1)	18(1)
Si(1)	2293(1)	2492(1)	3914(1)	22(1)
Si(2)	955(1)	5804(1)	2706(1)	21(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **16c**.

C(1)-P	1.8165(13)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(1)-Si(1)	1.9077(13)	C(6)-H(6B)	0.9800
C(1)-Si(2)	1.9136(13)	C(6)-H(6C)	0.9800
C(1)-H(1A)	1.0000	C(7)-Si(2)	1.8602(16)
C(2)-Si(1)	1.8744(15)	C(7)-H(7C)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800	C(8)-O(1)	1.1451(18)
C(3)-Si(1)	1.8712(14)	C(8)-Cr	1.8813(16)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(9)-O(2)	1.1399(17)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(9)-Cr	1.9069(14)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(10)-O(3)	1.1432(17)
C(4)-Si(1)	1.8671(15)	C(10)-Cr	1.8929(15)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(11)-O(4)	1.1421(15)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(11)-Cr	1.9000(14)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(12)-O(5)	1.1407(18)
C(5)-Si(2)	1.8636(15)	C(12)-Cr	1.9095(16)
C(5)-H(5A)	0.9800	Cl-P	2.0790(5)
C(5)-H(5B)	0.9800	Cr-P	2.3137(4)
C(5)-H(5C)	0.9800	P-H(8)	1.346(14)
C(6)-Si(2)	1.8671(14)		
P-C(1)-Si(1)	117.10(6)	P-C(1)-H(1A)	103.3
P-C(1)-Si(2)	110.33(6)	Si(1)-C(1)-H(1A)	103.3
Si(1)-C(1)-Si(2)	117.16(7)	Si(2)-C(1)-H(1A)	103.3

Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	O(2)-C(9)-Cr	178.41(14)
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	O(3)-C(10)-Cr	178.28(12)
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	O(4)-C(11)-Cr	178.66(13)
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	O(5)-C(12)-Cr	176.92(13)
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(8)-Cr-C(10)	92.54(7)
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(8)-Cr-C(11)	92.87(6)
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	C(10)-Cr-C(11)	86.86(6)
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	C(8)-Cr-C(9)	88.04(6)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(10)-Cr-C(9)	91.02(6)
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	C(11)-Cr-C(9)	177.72(6)
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(8)-Cr-C(12)	87.92(7)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(10)-Cr-C(12)	176.11(6)
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	C(11)-Cr-C(12)	89.26(6)
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(9)-Cr-C(12)	92.87(6)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(8)-Cr-P	175.63(5)
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(10)-Cr-P	91.76(4)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(11)-Cr-P	88.14(4)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(9)-Cr-P	91.12(5)
Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5	C(12)-Cr-P	87.84(5)
Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5	C(1)-P-Cl	103.44(4)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(1)-P-Cr	121.87(4)
Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5	Cl-P-Cr	117.050(18)
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(1)-P-H(8)	103.7(6)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	Cl-P-H(8)	94.3(6)
Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5	Cr-P-H(8)	112.3(6)
Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5	C(4)-Si(1)-C(3)	110.50(7)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(4)-Si(1)-C(2)	107.74(7)
Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5	C(3)-Si(1)-C(2)	107.57(7)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(4)-Si(1)-C(1)	111.82(6)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(3)-Si(1)-C(1)	105.80(6)
Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5	C(2)-Si(1)-C(1)	113.33(7)
Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5	C(7)-Si(2)-C(5)	107.41(7)
H(7C)-C(7)-H(7B)	109.5	C(7)-Si(2)-C(6)	109.92(8)
Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5	C(5)-Si(2)-C(6)	110.56(8)
H(7C)-C(7)-H(7A)	109.5	C(7)-Si(2)-C(1)	108.20(7)
H(7B)-C(7)-H(7A)	109.5	C(5)-Si(2)-C(1)	110.42(6)
O(1)-C(8)-Cr	176.51(12)	C(6)-Si(2)-C(1)	110.25(6)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **16c**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

U11	U22	U33	U23	U13	U12
-----	-----	-----	-----	-----	-----

C(1)	16(1)	18(1)	18(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	39(1)	25(1)	28(1)	0(1)	-7(1)	5(1)
C(3)	34(1)	33(1)	28(1)	-1(1)	6(1)	-10(1)
C(4)	28(1)	35(1)	25(1)	-8(1)	-4(1)	-2(1)
C(5)	33(1)	31(1)	29(1)	-11(1)	5(1)	4(1)
C(6)	33(1)	21(1)	45(1)	-9(1)	3(1)	-5(1)
C(7)	40(1)	26(1)	28(1)	-4(1)	-5(1)	11(1)
C(8)	19(1)	33(1)	38(1)	-16(1)	0(1)	1(1)
C(9)	22(1)	24(1)	38(1)	-11(1)	1(1)	-2(1)
C(10)	20(1)	19(1)	31(1)	-7(1)	-6(1)	0(1)
C(11)	24(1)	25(1)	20(1)	-7(1)	4(1)	-4(1)
C(12)	20(1)	31(1)	28(1)	-12(1)	-1(1)	0(1)
Cl	17(1)	37(1)	38(1)	-17(1)	3(1)	-5(1)
Cr	14(1)	17(1)	21(1)	-7(1)	0(1)	1(1)
O(1)	33(1)	52(1)	62(1)	-41(1)	-1(1)	0(1)
O(2)	27(1)	34(1)	67(1)	-14(1)	-12(1)	10(1)
O(3)	30(1)	34(1)	41(1)	1(1)	1(1)	-9(1)
O(4)	24(1)	36(1)	31(1)	-6(1)	-3(1)	7(1)
O(5)	32(1)	50(1)	31(1)	-5(1)	8(1)	-8(1)
P	17(1)	16(1)	19(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
Si(1)	23(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
Si(2)	22(1)	17(1)	21(1)	-5(1)	2(1)	2(1)

Tabelle 4: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **16c**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	309	3396	2677	21
H(2A)	4994	779	3653	48
H(2B)	2942	184	3514	48
H(2C)	3752	-5	4468	48
H(3A)	-877	1610	4179	48
H(3B)	-863	3093	4508	48
H(3C)	159	1540	5075	48
H(4A)	3123	4337	4593	44
H(4B)	5079	3626	4197	44
H(4C)	4186	2744	5086	44
H(5A)	-102	5736	4141	47
H(5B)	-1942	5597	3576	47
H(5C)	-1188	7184	3497	47
H(6A)	4107	6588	2249	49
H(6B)	3972	6223	3278	49
H(6C)	2907	7759	2709	49
H(7C)	-848	7681	1638	50

H(7B)	-1474	6089	1623	50
H(7A)	563	6596	1188	50
H(8)	3190(20)	4793(16)	1388(10)	27

Tabelle 5: Torsionswinkel [°] für **16c**.

O(1)-C(8)-Cr-C(10)	-128(2)	Si(2)-C(1)-P-Cl	90.93(6)
O(1)-C(8)-Cr-C(11)	145(2)	Si(1)-C(1)-P-Cr	87.85(7)
O(1)-C(8)-Cr-C(9)	-37(2)	Si(2)-C(1)-P-Cr	-134.71(5)
O(1)-C(8)-Cr-C(12)	56(2)	C(8)-Cr-P-C(1)	172.2(6)
O(1)-C(8)-Cr-P	42(3)	C(10)-Cr-P-C(1)	-17.96(6)
O(3)-C(10)-Cr-C(8)	-101(5)	C(11)-Cr-P-C(1)	68.83(6)
O(3)-C(10)-Cr-C(11)	-8(5)	C(9)-Cr-P-C(1)	-109.01(7)
O(3)-C(10)-Cr-C(9)	171(5)	C(12)-Cr-P-C(1)	158.16(6)
O(3)-C(10)-Cr-C(12)	-4(5)	C(8)-Cr-P-Cl	-59.1(6)
O(3)-C(10)-Cr-P	80(5)	C(10)-Cr-P-Cl	110.70(4)
O(4)-C(11)-Cr-C(8)	90(6)	C(11)-Cr-P-Cl	-162.51(5)
O(4)-C(11)-Cr-C(10)	-3(6)	C(9)-Cr-P-Cl	19.65(5)
O(4)-C(11)-Cr-C(9)	-24(7)	C(12)-Cr-P-Cl	-73.18(5)
O(4)-C(11)-Cr-C(12)	178(100)	P-C(1)-Si(1)-C(4)	95.14(8)
O(4)-C(11)-Cr-P	-95(6)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	-39.39(9)
O(2)-C(9)-Cr-C(8)	-61(5)	P-C(1)-Si(1)-C(3)	-144.50(8)
O(2)-C(9)-Cr-C(10)	31(5)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	80.97(8)
O(2)-C(9)-Cr-C(11)	52(6)	P-C(1)-Si(1)-C(2)	-26.87(10)
O(2)-C(9)-Cr-C(12)	-149(5)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	-161.40(7)
O(2)-C(9)-Cr-P	123(5)	P-C(1)-Si(2)-C(7)	59.09(9)
O(5)-C(12)-Cr-C(8)	53(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	-163.51(7)
O(5)-C(12)-Cr-C(10)	-44(3)	P-C(1)-Si(2)-C(5)	176.38(7)
O(5)-C(12)-Cr-C(11)	-40(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	-46.21(9)
O(5)-C(12)-Cr-C(9)	141(2)	P-C(1)-Si(2)-C(6)	-61.16(9)
O(5)-C(12)-Cr-P	-128(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	76.25(9)
Si(1)-C(1)-P-Cl	-46.50(7)		

Tabelle 6: Wasserstoffbrückenbindungen für **16c** [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
P-H(8)...O(5) ^{#1}	1.346(14)	2.509(14)	3.7091(12)	146.8(9)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

^{#1} -x+1,-y+1,-z

X.2.5 [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-dimethylamino-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**31**)

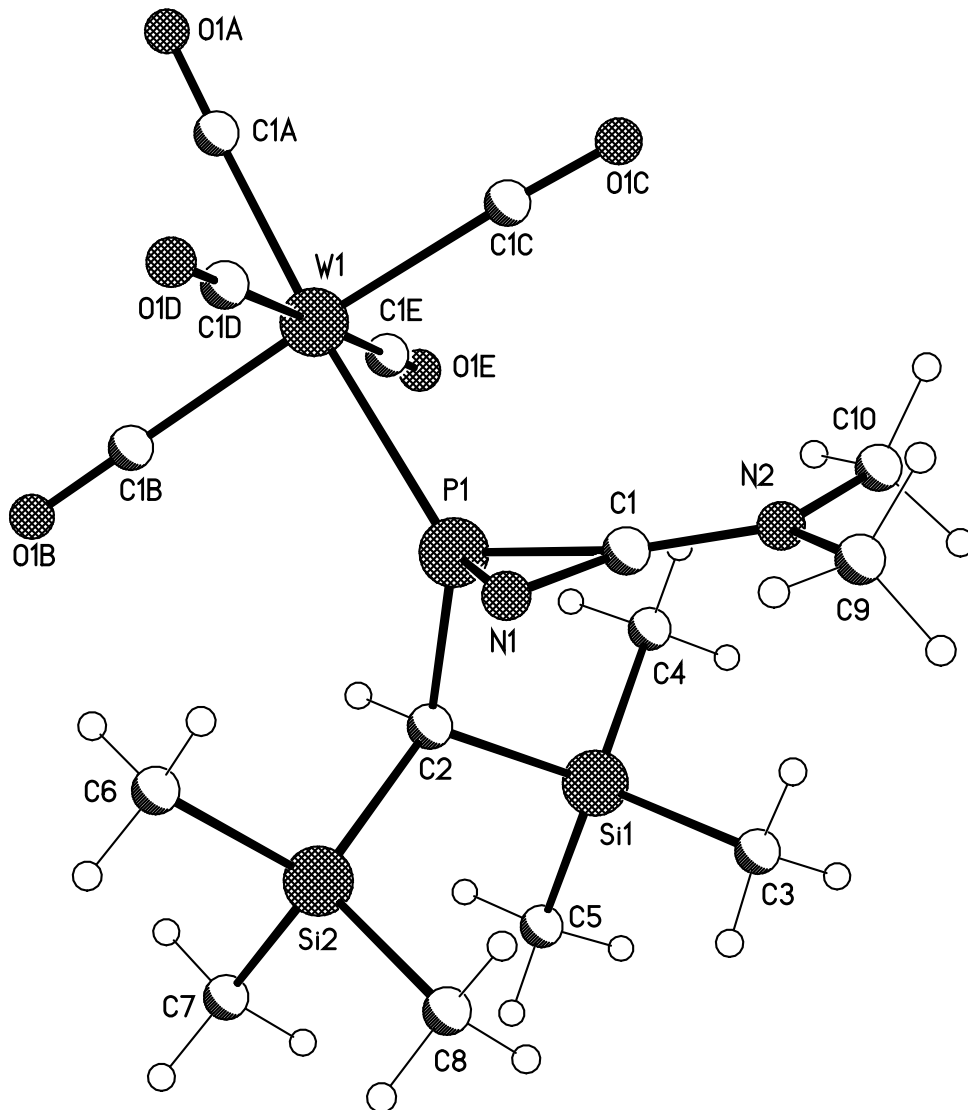


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **31**.

Strukturname	str012_m
Summenformel	C ₁₅ H ₂₅ N ₂ O ₅ PSi ₂ W
Molare Masse	584.37
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (No.2)	
Elementarzelle	a = 9.3022(2) Å	$\alpha = 83.719(1)^\circ$
	b = 10.3618(2) Å	$\beta = 83.358(1)^\circ$
	c = 13.2097(4) Å	$\gamma = 65.831(1)^\circ$
Elementarzellvolumen	1151.14(5) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.686 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.216 mm ⁻¹	
F(000)	572	
Kristallgröße	0.45 x 0.30 x 0.10 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ -Bereich	2.97 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-11<=h<=12, -13<=k<=13, -16<=l<=17	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	10416 / 5079 [R _{int} = 0.0530]	
Vollständigkeit für $\theta = 27.48$	96.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.60206 und 0.24541	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	5079 / 0 / 237	
Güte F ²	1.049	
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R ₁ = 0.0336, wR ₂ = 0.0863	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0871	
Größtes Maximum und Minimum	3.403 und -2.666 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² $\times 10^3$) für **31**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	6324(1)	6467(1)	1336(1)	19(1)
C(1A)	7914(5)	5200(4)	304(3)	28(1)
O(1A)	8754(4)	4496(3)	-291(3)	40(1)
C(1B)	6704(5)	8206(4)	715(3)	24(1)
O(1B)	6900(5)	9179(4)	363(3)	38(1)
C(1C)	5880(5)	4786(4)	2031(3)	24(1)
O(1C)	5600(5)	3900(4)	2443(3)	37(1)
C(1D)	8039(5)	6044(5)	2311(4)	30(1)
O(1D)	8982(5)	5809(5)	2853(4)	56(1)
C(1E)	4657(5)	6907(5)	335(3)	26(1)
O(1E)	3759(5)	7160(5)	-265(3)	48(1)
P(1)	4320(1)	7890(1)	2629(1)	18(1)
N(1)	4647(4)	7690(3)	3947(2)	25(1)
C(1)	3675(5)	7156(4)	3753(3)	21(1)
C(2)	2978(4)	9694(4)	2308(3)	18(1)

Si(1)	821(1)	9986(1)	2293(1)	22(1)
C(3)	-82(5)	9779(5)	3608(3)	30(1)
C(4)	692(6)	8697(6)	1463(4)	39(1)
C(5)	-339(6)	11801(5)	1733(4)	40(1)
Si(2)	3464(1)	11028(1)	2931(1)	22(1)
C(6)	5656(6)	10396(5)	2956(4)	36(1)
C(7)	2770(6)	12723(5)	2113(4)	37(1)
C(8)	2517(7)	11345(6)	4259(3)	42(1)
N(2)	2909(5)	6461(4)	4314(3)	29(1)
C(9)	3030(6)	6241(5)	5416(3)	38(1)
C(10)	1944(6)	5892(5)	3868(4)	42(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **31**.

W(1)-C(1A)	2.026(4)	P(1)-C(2)	1.809(4)
W(1)-C(1E)	2.031(5)	N(1)-C(1)	1.297(5)
W(1)-C(1D)	2.043(5)	C(1)-N(2)	1.326(5)
W(1)-C(1B)	2.044(4)	C(2)-Si(1)	1.905(4)
W(1)-C(1C)	2.048(4)	C(2)-Si(2)	1.907(4)
W(1)-P(1)	2.4757(10)	Si(1)-C(5)	1.862(5)
C(1A)-O(1A)	1.130(5)	Si(1)-C(4)	1.867(4)
C(1B)-O(1B)	1.138(5)	Si(1)-C(3)	1.870(4)
C(1C)-O(1C)	1.123(5)	Si(2)-C(7)	1.868(4)
C(1D)-O(1D)	1.129(6)	Si(2)-C(8)	1.869(4)
C(1E)-O(1E)	1.150(6)	Si(2)-C(6)	1.872(5)
P(1)-C(1)	1.750(4)	N(2)-C(9)	1.459(6)
P(1)-N(1)	1.777(3)	N(2)-C(10)	1.460(6)
C(1A)-W(1)-C(1E)	87.74(18)	O(1B)-C(1B)-W(1)	179.2(4)
C(1A)-W(1)-C(1D)	91.32(19)	O(1C)-C(1C)-W(1)	177.1(4)
C(1E)-W(1)-C(1D)	178.30(14)	O(1D)-C(1D)-W(1)	179.7(5)
C(1A)-W(1)-C(1B)	92.33(16)	O(1E)-C(1E)-W(1)	177.1(4)
C(1E)-W(1)-C(1B)	88.98(17)	C(1)-P(1)-N(1)	43.15(17)
C(1D)-W(1)-C(1B)	89.64(18)	C(1)-P(1)-C(2)	112.61(17)
C(1A)-W(1)-C(1C)	90.82(16)	N(1)-P(1)-C(2)	109.37(16)
C(1E)-W(1)-C(1C)	91.97(18)	C(1)-P(1)-W(1)	123.81(12)
C(1D)-W(1)-C(1C)	89.45(18)	N(1)-P(1)-W(1)	122.60(12)
C(1B)-W(1)-C(1C)	176.75(13)	C(2)-P(1)-W(1)	120.99(12)
C(1A)-W(1)-P(1)	176.29(11)	C(1)-N(1)-P(1)	67.3(2)
C(1E)-W(1)-P(1)	91.49(12)	N(1)-C(1)-N(2)	134.2(4)
C(1D)-W(1)-P(1)	89.54(14)	N(1)-C(1)-P(1)	69.5(2)
C(1B)-W(1)-P(1)	91.29(12)	N(2)-C(1)-P(1)	156.1(3)
C(1C)-W(1)-P(1)	85.58(11)	P(1)-C(2)-Si(1)	115.28(18)
O(1A)-C(1A)-W(1)	177.4(4)	P(1)-C(2)-Si(2)	111.66(19)

Si(1)-C(2)-Si(2)	118.84(18)	C(7)-Si(2)-C(6)	107.2(2)
C(5)-Si(1)-C(4)	107.4(2)	C(8)-Si(2)-C(6)	109.3(2)
C(5)-Si(1)-C(3)	108.5(2)	C(7)-Si(2)-C(2)	107.69(19)
C(4)-Si(1)-C(3)	110.0(2)	C(8)-Si(2)-C(2)	112.51(18)
C(5)-Si(1)-C(2)	110.06(19)	C(6)-Si(2)-C(2)	109.94(19)
C(4)-Si(1)-C(2)	109.09(19)	C(1)-N(2)-C(9)	119.5(4)
C(3)-Si(1)-C(2)	111.70(18)	C(1)-N(2)-C(10)	122.4(4)
C(7)-Si(2)-C(8)	110.0(2)	C(9)-N(2)-C(10)	118.2(4)

Tabelle 4: Torsionswinkel [°] für **31**.

C(1E)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-15(8)	C(1D)-W(1)-P(1)-N(1)	-20.50(18)
C(1D)-W(1)-C(1A)-O(1A)	167(8)	C(1B)-W(1)-P(1)-N(1)	-110.13(18)
C(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-104(8)	C(1C)-W(1)-P(1)-N(1)	68.99(18)
C(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	77(8)	C(1A)-W(1)-P(1)-C(2)	-130(2)
P(1)-W(1)-C(1A)-O(1A)	63(9)	C(1E)-W(1)-P(1)-C(2)	-51.65(19)
C(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	99(32)	C(1D)-W(1)-P(1)-C(2)	127.00(19)
C(1E)-W(1)-C(1B)-O(1B)	11(32)	C(1B)-W(1)-P(1)-C(2)	37.37(19)
C(1D)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-169(100)	C(1C)-W(1)-P(1)-C(2)	-143.51(19)
C(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-96(32)	C(2)-P(1)-N(1)-C(1)	102.8(2)
P(1)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-80(32)	W(1)-P(1)-N(1)-C(1)	-106.5(2)
C(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	173(8)	P(1)-N(1)-C(1)-N(2)	177.6(5)
C(1E)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-99(8)	C(2)-P(1)-C(1)-N(1)	-94.7(2)
C(1D)-W(1)-C(1C)-O(1C)	81(8)	W(1)-P(1)-C(1)-N(1)	103.5(2)
C(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	8(10)	N(1)-P(1)-C(1)-N(2)	-175.8(9)
P(1)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-8(8)	C(2)-P(1)-C(1)-N(2)	89.5(8)
C(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-129(99)	W(1)-P(1)-C(1)-N(2)	-72.3(8)
C(1E)-W(1)-C(1D)-O(1D)	175(100)	C(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	-51.0(3)
C(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	139(99)	N(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	-97.3(2)
C(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-38(99)	W(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	111.41(16)
P(1)-W(1)-C(1D)-O(1D)	48(99)	C(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	88.6(2)
C(1A)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-42(9)	N(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	42.3(2)
C(1D)-W(1)-C(1E)-O(1E)	15(11)	W(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	-109.00(16)
C(1B)-W(1)-C(1E)-O(1E)	51(9)	P(1)-C(2)-Si(1)-C(5)	-170.0(2)
C(1C)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-132(9)	Si(2)-C(2)-Si(1)-C(5)	53.4(3)
P(1)-W(1)-C(1E)-O(1E)	142(9)	P(1)-C(2)-Si(1)-C(4)	-52.4(3)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(1)	31(2)	Si(2)-C(2)-Si(1)-C(4)	171.1(2)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(1)	108.7(2)	P(1)-C(2)-Si(1)-C(3)	69.4(2)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(1)	-72.6(2)	Si(2)-C(2)-Si(1)-C(3)	-67.1(3)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(1)	-162.3(2)	P(1)-C(2)-Si(2)-C(7)	152.9(2)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(1)	16.9(2)	Si(1)-C(2)-Si(2)-C(7)	-69.1(3)
C(1A)-W(1)-P(1)-N(1)	83(2)	P(1)-C(2)-Si(2)-C(8)	-85.8(3)
C(1E)-W(1)-P(1)-N(1)	160.86(18)	Si(1)-C(2)-Si(2)-C(8)	52.2(3)

P(1)-C(2)-Si(2)-C(6)	36.4(3)	P(1)-C(1)-N(2)-C(9)	178.3(6)
Si(1)-C(2)-Si(2)-C(6)	174.4(2)	N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-175.9(4)
N(1)-C(1)-N(2)-C(9)	3.8(7)	P(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-1.4(10)

X.2.6 [[C(Z)]-N'-[[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphino-κP]-N,N-dimethyl-N',N'-bis(1-methylethyl)guanidiny]pentacarbonylwolfram(0) (**32**)

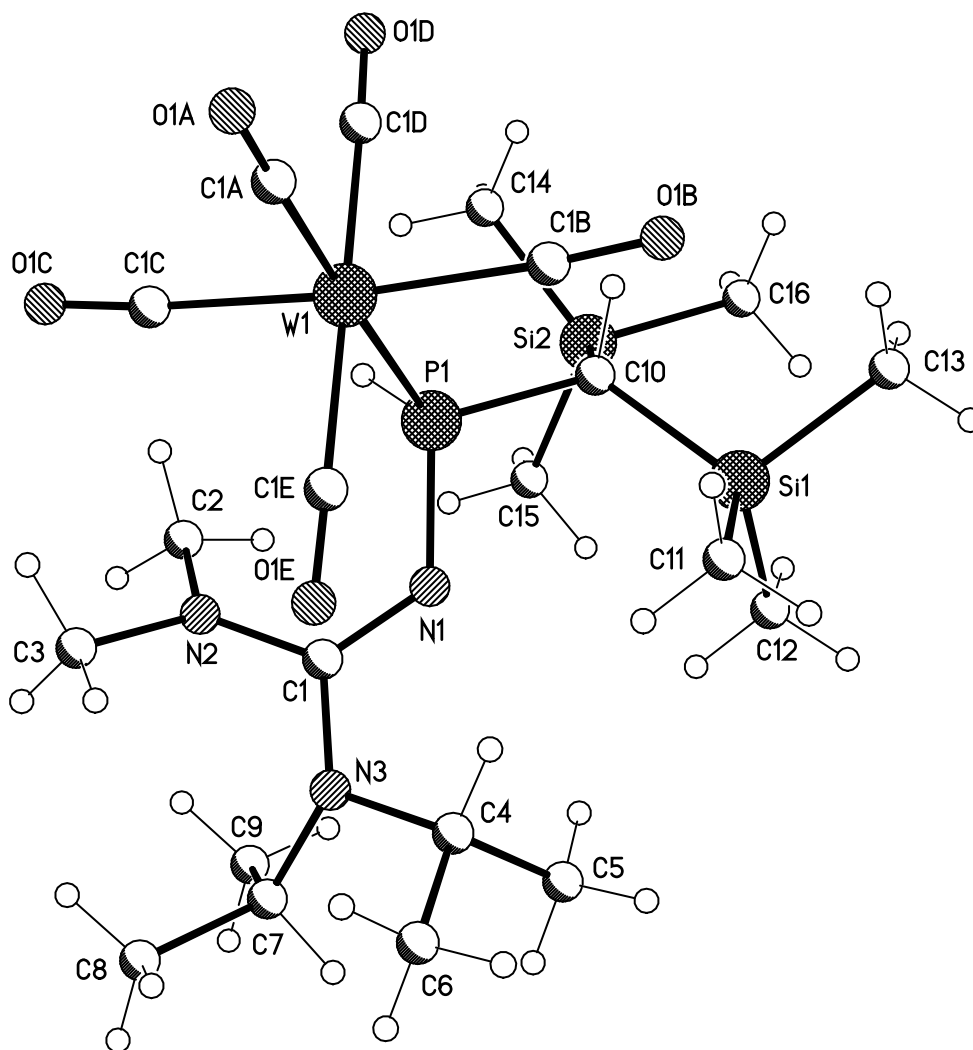


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **32**.

Strukturname	str015_m	
Summenformel	C ₂₁ H ₄₀ N ₃ O ₅ PSi ₂ W	
Molare Masse	685.56	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/c (No.14)	
Elementarzelle	a = 10.9944(1) Å	α = 90 °
	b = 11.0286(1) Å	β = 91.881(1)°
	c = 24.9274(3) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	3020.89(5) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.507 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.988 mm ⁻¹	
F(000)	1376	
Kristallgröße	0.45 x 0.35 x 0.30 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	3.05 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-11<=h<=14, -14<=k<=13, -32<=l<=31	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	22634 / 6861 [R _{int} = 0.0400]	
Vollständigkeit für θ = 27.48	99.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.35935 und 0.28596	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6861 / 1 / 303	
Güte F ²	1.051	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0208, wR ₂ = 0.0508	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0264, wR ₂ = 0.0525	
Größtes Maximum und Minimum	0.545 und -1.073 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **32**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	8327(1)	7723(1)	5029(1)	25(1)
C(1A)	9065(2)	8617(2)	4415(1)	35(1)
O(1A)	9503(2)	9123(2)	4070(1)	50(1)
C(1B)	10016(2)	7821(2)	5405(1)	31(1)
O(1B)	10971(2)	7858(2)	5586(1)	45(1)
C(1C)	6718(3)	7523(2)	4608(1)	36(1)
O(1C)	5858(2)	7350(2)	4354(1)	56(1)

C(1D)	8748(2)	6073(2)	4721(1)	31(1)
O(1D)	8927(2)	5133(2)	4549(1)	44(1)
C(1E)	7772(2)	9303(2)	5377(1)	34(1)
O(1E)	7425(2)	10155(2)	5576(1)	51(1)
P(1)	7459(1)	6589(1)	5810(1)	21(1)
H(1)	6754(17)	5669(17)	5607(7)	26
N(1)	6635(2)	7305(2)	6271(1)	23(1)
C(1)	5634(2)	7912(2)	6156(1)	23(1)
N(2)	4854(2)	7641(2)	5731(1)	31(1)
C(2)	4496(2)	6398(2)	5607(1)	37(1)
C(3)	4265(2)	8560(3)	5396(1)	37(1)
N(3)	5323(2)	8881(2)	6468(1)	26(1)
C(4)	6301(2)	9443(2)	6810(1)	36(1)
C(5)	6405(2)	8896(3)	7370(1)	47(1)
C(6)	6158(3)	10822(3)	6827(1)	58(1)
C(7)	4076(2)	9048(2)	6676(1)	36(1)
C(8)	3310(3)	10016(3)	6397(1)	69(1)
C(9)	3373(3)	7892(3)	6727(1)	58(1)
C(10)	8555(2)	5690(2)	6209(1)	21(1)
Si(1)	9288(1)	6464(1)	6818(1)	27(1)
C(11)	9479(2)	8147(2)	6742(1)	30(1)
C(12)	8443(2)	6129(2)	7438(1)	40(1)
C(13)	10852(2)	5802(3)	6910(1)	43(1)
Si(2)	7952(1)	4105(1)	6319(1)	25(1)
C(14)	7747(3)	3332(2)	5656(1)	37(1)
C(15)	6467(2)	4176(2)	6661(1)	36(1)
C(16)	9057(2)	3149(2)	6721(1)	38(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **32**.

W(1)-C(1A)	2.014(2)	P(1)-H(1)	1.364(15)
W(1)-C(1D)	2.035(3)	N(1)-C(1)	1.311(3)
W(1)-C(1C)	2.039(3)	C(1)-N(3)	1.372(3)
W(1)-C(1E)	2.047(3)	C(1)-N(2)	1.374(3)
W(1)-C(1B)	2.054(3)	N(2)-C(3)	1.452(3)
W(1)-P(1)	2.5269(5)	N(2)-C(2)	1.456(3)
C(1A)-O(1A)	1.145(3)	N(3)-C(4)	1.486(3)
C(1B)-O(1B)	1.131(3)	N(3)-C(7)	1.493(3)
C(1C)-O(1C)	1.137(3)	C(4)-C(5)	1.520(3)
C(1D)-O(1D)	1.140(3)	C(4)-C(6)	1.529(4)
C(1E)-O(1E)	1.136(3)	C(7)-C(9)	1.498(4)
P(1)-N(1)	1.6816(19)	C(7)-C(8)	1.516(4)
P(1)-C(10)	1.829(2)	C(10)-Si(2)	1.894(2)

C(10)-Si(1)	1.898(2)	Si(2)-C(15)	1.867(2)
Si(1)-C(12)	1.865(2)	Si(2)-C(14)	1.867(2)
Si(1)-C(13)	1.875(3)	Si(2)-C(16)	1.873(3)
Si(1)-C(11)	1.878(3)		
C(1A)-W(1)-C(1D)	92.81(10)	N(3)-C(1)-N(2)	116.4(2)
C(1A)-W(1)-C(1C)	91.51(10)	C(1)-N(2)-C(3)	123.2(2)
C(1D)-W(1)-C(1C)	85.00(10)	C(1)-N(2)-C(2)	121.7(2)
C(1A)-W(1)-C(1E)	92.16(9)	C(3)-N(2)-C(2)	115.0(2)
C(1D)-W(1)-C(1E)	174.51(9)	C(1)-N(3)-C(4)	117.41(18)
C(1C)-W(1)-C(1E)	92.53(10)	C(1)-N(3)-C(7)	122.84(19)
C(1A)-W(1)-C(1B)	86.53(10)	C(4)-N(3)-C(7)	113.87(17)
C(1D)-W(1)-C(1B)	90.33(9)	N(3)-C(4)-C(5)	113.1(2)
C(1C)-W(1)-C(1B)	174.85(9)	N(3)-C(4)-C(6)	110.9(2)
C(1E)-W(1)-C(1B)	92.30(10)	C(5)-C(4)-C(6)	112.0(2)
C(1A)-W(1)-P(1)	178.42(7)	N(3)-C(7)-C(9)	114.0(2)
C(1D)-W(1)-P(1)	86.82(6)	N(3)-C(7)-C(8)	115.4(2)
C(1C)-W(1)-P(1)	89.98(7)	C(9)-C(7)-C(8)	111.0(3)
C(1E)-W(1)-P(1)	88.28(6)	P(1)-C(10)-Si(2)	110.60(11)
C(1B)-W(1)-P(1)	91.94(7)	P(1)-C(10)-Si(1)	116.48(12)
O(1A)-C(1A)-W(1)	178.9(2)	Si(2)-C(10)-Si(1)	116.08(10)
O(1B)-C(1B)-W(1)	176.4(2)	C(12)-Si(1)-C(13)	107.56(12)
O(1C)-C(1C)-W(1)	175.3(3)	C(12)-Si(1)-C(11)	109.86(11)
O(1D)-C(1D)-W(1)	176.8(2)	C(13)-Si(1)-C(11)	106.97(12)
O(1E)-C(1E)-W(1)	177.3(2)	C(12)-Si(1)-C(10)	111.35(10)
N(1)-P(1)-C(10)	104.11(9)	C(13)-Si(1)-C(10)	106.60(11)
N(1)-P(1)-W(1)	121.26(7)	C(11)-Si(1)-C(10)	114.14(10)
C(10)-P(1)-W(1)	115.32(7)	C(15)-Si(2)-C(14)	109.95(12)
N(1)-P(1)-H(1)	106.9(8)	C(15)-Si(2)-C(16)	109.98(12)
C(10)-P(1)-H(1)	98.9(9)	C(14)-Si(2)-C(16)	105.86(12)
W(1)-P(1)-H(1)	107.9(8)	C(15)-Si(2)-C(10)	110.10(11)
C(1)-N(1)-P(1)	123.88(16)	C(14)-Si(2)-C(10)	108.95(10)
N(1)-C(1)-N(3)	119.8(2)	C(16)-Si(2)-C(10)	111.91(11)
N(1)-C(1)-N(2)	123.7(2)		

Tabelle 4: Torsionswinkel [°] für **32**.

C(1D)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-78(14)	C(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	24(4)
C(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-163(14)	C(1E)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-136(4)
C(1E)-W(1)-C(1A)-O(1A)	104(14)	P(1)-W(1)-C(1B)-O(1B)	136(4)
C(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	12(14)	C(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	76(3)
P(1)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-2(16)	C(1D)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-16(3)
C(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-44(4)	C(1E)-W(1)-C(1C)-O(1C)	169(3)
C(1D)-W(1)-C(1B)-O(1B)	49(4)	C(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	9(4)

P(1)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-103(3)	N(1)-C(1)-N(3)-C(4)	19.0(3)
C(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-124(4)	N(2)-C(1)-N(3)-C(4)	-160.7(2)
C(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-33(4)	N(1)-C(1)-N(3)-C(7)	-132.3(2)
C(1E)-W(1)-C(1D)-O(1D)	30(4)	N(2)-C(1)-N(3)-C(7)	48.0(3)
C(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	149(4)	C(1)-N(3)-C(4)-C(5)	-91.2(2)
P(1)-W(1)-C(1D)-O(1D)	57(4)	C(7)-N(3)-C(4)-C(5)	62.6(3)
C(1A)-W(1)-C(1E)-O(1E)	146(5)	C(1)-N(3)-C(4)-C(6)	142.0(2)
C(1D)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-8(5)	C(7)-N(3)-C(4)-C(6)	-64.1(3)
C(1C)-W(1)-C(1E)-O(1E)	55(5)	C(1)-N(3)-C(7)-C(9)	24.8(3)
C(1B)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-127(5)	C(4)-N(3)-C(7)-C(9)	-127.4(2)
P(1)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-35(5)	C(1)-N(3)-C(7)-C(8)	-105.4(3)
C(1A)-W(1)-P(1)-N(1)	114(3)	C(4)-N(3)-C(7)-C(8)	102.4(3)
C(1D)-W(1)-P(1)-N(1)	-169.96(11)	N(1)-P(1)-C(10)-Si(2)	93.09(11)
C(1C)-W(1)-P(1)-N(1)	-84.96(11)	W(1)-P(1)-C(10)-Si(2)	-131.60(7)
C(1E)-W(1)-P(1)-N(1)	7.57(11)	N(1)-P(1)-C(10)-Si(1)	-42.31(13)
C(1B)-W(1)-P(1)-N(1)	99.82(11)	W(1)-P(1)-C(10)-Si(1)	93.00(10)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(10)	-13(3)	P(1)-C(10)-Si(1)-C(12)	93.96(14)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(10)	62.97(10)	Si(2)-C(10)-Si(1)-C(12)	-39.00(16)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(10)	147.97(11)	P(1)-C(10)-Si(1)-C(13)	-149.00(13)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(10)	-119.50(10)	Si(2)-C(10)-Si(1)-C(13)	78.04(14)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(10)	-27.25(10)	P(1)-C(10)-Si(1)-C(11)	-31.13(15)
C(10)-P(1)-N(1)-C(1)	-169.86(18)	Si(2)-C(10)-Si(1)-C(11)	-164.10(11)
W(1)-P(1)-N(1)-C(1)	58.2(2)	P(1)-C(10)-Si(2)-C(15)	-57.94(13)
P(1)-N(1)-C(1)-N(3)	-150.25(16)	Si(1)-C(10)-Si(2)-C(15)	77.66(14)
P(1)-N(1)-C(1)-N(2)	29.4(3)	P(1)-C(10)-Si(2)-C(14)	62.71(14)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-140.0(2)	Si(1)-C(10)-Si(2)-C(14)	-161.69(12)
N(3)-C(1)-N(2)-C(3)	39.7(3)	P(1)-C(10)-Si(2)-C(16)	179.43(11)
N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	44.3(3)	Si(1)-C(10)-Si(2)-C(16)	-44.98(15)
N(3)-C(1)-N(2)-C(2)	-136.1(2)		

Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen für **32** [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(10)-H(10)...O(1D) ^{#1}	1.00	2.54	3.522(3)	168.3
C(14)-H(14B)...O(1E) ^{#2}	0.98	2.62	3.527(3)	153.7

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

^{#1} -x+2,-y+1,-z+1 ^{#2} x,y-1,z

X.2.7 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0)
(42)

[A1]

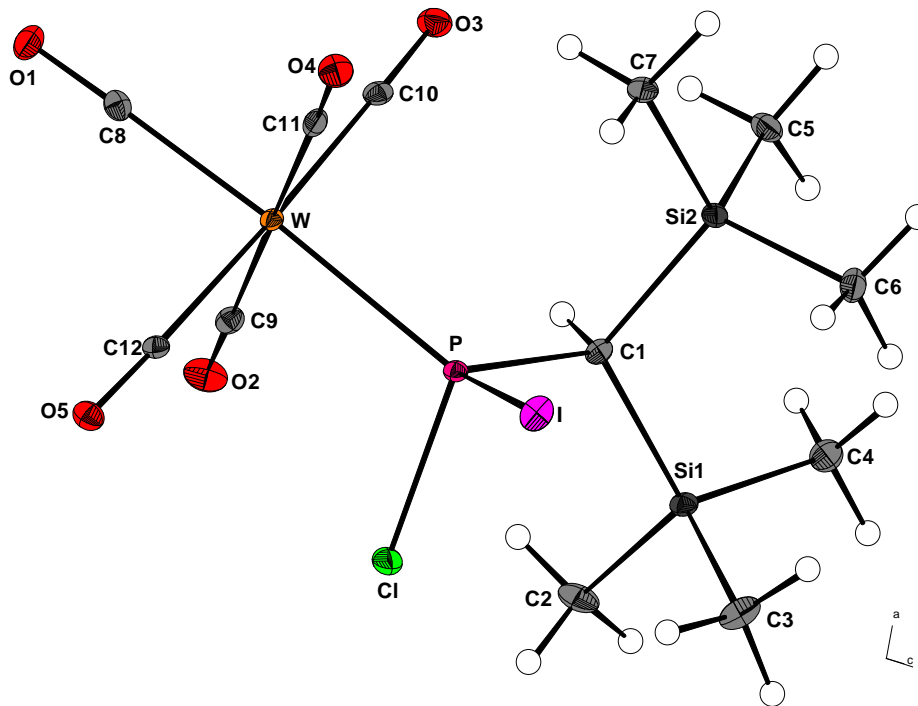


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **42**.

Strukturname	joerg103/GSTR042	
Summenformel	$C_{12}H_{19}ClIO_5PSi_2W$	
Molare Masse	676.62	
Temperatur	100(2)	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P21/n	
Elementarzelle	$a = 14.7403(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.6381(2)$ Å	$\beta = 101.3970(10)^\circ$
	$c = 15.3230(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$2133.99(8)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 2.106 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.188 mm ⁻¹	
F(000)	1272	
Kristallgröße	0.54 x 0.16 x 0.10 mm ³	

Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Gemessener Θ -Bereich	2.71 bis 27.49 °
Indexgrenzen	-19 \leq h \leq 19, -12 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 19
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	20403 / 4838 [$R_{\text{int}} = 0.0856$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.49$	98.7 %
Absorptionskorrektur	analytisch
Max. und min. Transmission	0.5334 and 0.1124
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4838 / 0 / 218
Güte F^2	1.067
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.1017$
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.1042$
Größtes Maximum und Minimum	1.749 and -4.643 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **42**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	7661(1)	4707(1)	4113(1)	14(1)
I	6928(1)	8935(1)	3769(1)	26(1)
Si(1)	6606(1)	8153(1)	6483(1)	18(1)
Si(2)	8633(1)	8391(1)	5979(1)	18(1)
P	7029(1)	6829(1)	4677(1)	14(1)
Cl	5595(1)	6557(1)	4541(1)	27(1)
O(1)	8339(3)	1846(4)	3468(3)	30(1)
O(2)	6455(3)	3014(4)	5252(3)	34(1)
O(3)	9334(3)	4544(4)	5774(3)	28(1)
O(4)	8820(3)	6430(4)	2919(2)	28(1)
O(5)	5951(3)	4574(4)	2469(3)	24(1)
C(1)	7463(3)	7404(5)	5814(3)	16(1)
C(2)	5742(4)	6833(7)	6668(4)	32(1)
C(3)	5994(5)	9712(6)	5944(4)	35(2)
C(4)	7233(4)	8643(7)	7628(4)	32(1)
C(5)	9332(4)	7699(6)	7051(3)	26(1)
C(6)	8460(4)	10298(5)	6012(4)	26(1)
C(7)	9337(3)	8092(6)	5106(4)	25(1)
C(8)	8103(3)	2895(5)	3695(3)	20(1)
C(9)	6883(4)	3625(5)	4846(3)	20(1)
C(10)	8739(4)	4632(5)	5169(4)	19(1)
C(11)	8420(4)	5828(5)	3358(3)	20(1)
C(12)	6558(4)	4660(5)	3047(3)	17(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **42**.

W-C(8)	2.012(5)	W-C(9)	2.043(5)
W-C(10)	2.033(5)	W-C(12)	2.064(5)

W-C(11)	2.066(5)	C(2)-H(2A)	0.9800
W-P	2.4742(12)	C(2)-H(2B)	0.9800
I-P	2.4489(12)	C(2)-H(2C)	0.9800
Si(1)-C(3)	1.860(6)	C(3)-H(3A)	0.9800
Si(1)-C(2)	1.861(6)	C(3)-H(3B)	0.9800
Si(1)-C(4)	1.875(6)	C(3)-H(3C)	0.9800
Si(1)-C(1)	1.919(5)	C(4)-H(4A)	0.9800
Si(2)-C(6)	1.857(5)	C(4)-H(4B)	0.9800
Si(2)-C(7)	1.870(5)	C(4)-H(4C)	0.9800
Si(2)-C(5)	1.881(5)	C(5)-H(5A)	0.9800
Si(2)-C(1)	1.942(5)	C(5)-H(5B)	0.9800
P-C(1)	1.819(5)	C(5)-H(5C)	0.9800
P-Cl	2.0988(17)	C(6)-H(6A)	0.9800
O(1)-C(8)	1.145(6)	C(6)-H(6B)	0.9800
O(2)-C(9)	1.135(7)	C(6)-H(6C)	0.9800
O(3)-C(10)	1.147(7)	C(7)-H(7A)	0.9800
O(4)-C(11)	1.138(6)	C(7)-H(7B)	0.9800
O(5)-C(12)	1.130(6)	C(7)-H(7C)	0.9800
C(1)-H(1)	0.97(5)		
C(8)-W-C(10)	88.35(19)	Cl-P-W	107.64(6)
C(8)-W-C(9)	89.1(2)	I-P-W	118.10(5)
C(10)-W-C(9)	88.8(2)	P-C(1)-Si(1)	118.8(3)
C(8)-W-C(12)	89.07(19)	P-C(1)-Si(2)	114.2(3)
C(10)-W-C(12)	176.69(19)	Si(1)-C(1)-Si(2)	114.1(2)
C(9)-W-C(12)	89.1(2)	P-C(1)-H(1)	102(3)
C(8)-W-C(11)	91.77(19)	Si(1)-C(1)-H(1)	101(3)
C(10)-W-C(11)	92.3(2)	Si(2)-C(1)-H(1)	103(3)
C(9)-W-C(11)	178.63(19)	Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(12)-W-C(11)	89.9(2)	Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(8)-W-P	175.50(14)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(10)-W-P	92.30(14)	Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5
C(9)-W-P	86.47(15)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(12)-W-P	90.12(13)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(11)-W-P	92.65(14)	Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(3)-Si(1)-C(2)	109.5(3)	Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(3)-Si(1)-C(4)	108.5(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(2)-Si(1)-C(4)	104.8(3)	Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(3)-Si(1)-C(1)	112.3(3)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-Si(1)-C(1)	111.5(3)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(4)-Si(1)-C(1)	109.9(2)	Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(6)-Si(2)-C(7)	105.7(3)	Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(6)-Si(2)-C(5)	112.4(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(7)-Si(2)-C(5)	106.5(3)	Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5
C(6)-Si(2)-C(1)	111.4(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(7)-Si(2)-C(1)	115.8(2)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(5)-Si(2)-C(1)	105.0(2)	Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5
C(1)-P-Cl	106.89(17)	Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5
C(1)-P-I	105.21(16)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
Cl-P-I	95.78(6)	Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5
C(1)-P-W	120.05(16)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5

H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5	O(1)-C(8)-W	178.3(5)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	O(2)-C(9)-W	179.4(5)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	O(3)-C(10)-W	177.5(4)
Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5	O(4)-C(11)-W	177.9(4)
Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5	O(5)-C(12)-W	177.0(4)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **42**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W	13(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
I	35(1)	24(1)	22(1)	5(1)	11(1)	3(1)
Si(1)	16(1)	22(1)	18(1)	0(1)	8(1)	1(1)
Si(2)	15(1)	21(1)	20(1)	-3(1)	7(1)	-3(1)
P	12(1)	16(1)	15(1)	0(1)	5(1)	0(1)
Cl	19(1)	35(1)	29(1)	-9(1)	9(1)	-4(1)
O(1)	35(2)	22(2)	35(2)	-5(2)	13(2)	2(2)
O(2)	27(2)	39(2)	37(2)	16(2)	11(2)	-3(2)
O(3)	22(2)	33(2)	28(2)	1(2)	1(2)	4(2)
O(4)	28(2)	33(2)	26(2)	2(2)	13(2)	-4(2)
O(5)	20(2)	28(2)	24(2)	1(1)	5(2)	-3(2)
C(1)	19(2)	17(2)	15(2)	3(2)	8(2)	2(2)
C(2)	17(3)	47(3)	33(3)	7(3)	9(2)	-7(2)
C(3)	37(4)	36(3)	35(3)	4(2)	18(3)	13(3)
C(4)	29(3)	42(3)	28(3)	-10(3)	14(2)	-2(3)
C(5)	18(2)	34(3)	24(3)	-2(2)	0(2)	-3(2)
C(6)	31(3)	24(3)	27(3)	-8(2)	12(2)	-6(2)
C(7)	17(2)	28(3)	33(3)	-4(2)	14(2)	-5(2)
C(8)	22(2)	21(2)	19(2)	2(2)	6(2)	-6(2)
C(9)	21(2)	20(2)	19(2)	1(2)	3(2)	5(2)
C(10)	16(2)	20(3)	24(3)	2(2)	10(2)	0(2)
C(11)	22(3)	17(2)	23(2)	-5(2)	8(2)	1(2)
C(12)	14(2)	20(2)	18(3)	0(2)	6(2)	1(2)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **42**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5552	7019	7234	48
H(2B)	6018	5906	6685	48
H(2C)	5199	6878	6181	48
H(3A)	5711	9495	5325	52
H(3B)	6438	10473	5956	52
H(3C)	5512	9990	6266	52

H(4A)	7703	9345	7584	48
H(4B)	7532	7820	7932	48
H(4C)	6791	9021	7967	48
H(5A)	9935	8165	7182	39
H(5B)	9424	6698	6995	39
H(5C)	9002	7872	7536	39
H(6A)	8050	10514	6425	40
H(6B)	8181	10631	5415	40
H(6C)	9059	10755	6214	40
H(7A)	8992	8417	4529	37
H(7B)	9465	7098	5069	37
H(7C)	9921	8602	5261	37
H(1)	7630(30)	6540(50)	6120(30)	5(11)

Tabelle 4: Torsionswinkel [°] für **42**.

C(8)-W-P-C(1)	85.4(17)	C(5)-Si(2)-C(1)-P	-137.6(3)
C(10)-W-P-C(1)	-12.8(2)	C(6)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-40.7(3)
C(9)-W-P-C(1)	75.9(2)	C(7)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-161.5(2)
C(12)-W-P-C(1)	165.0(2)	C(5)-Si(2)-C(1)-Si(1)	81.3(3)
C(11)-W-P-C(1)	-105.2(2)	C(10)-W-C(8)-O(1)	96(15)
C(8)-W-P-Cl	-37.1(17)	C(9)-W-C(8)-O(1)	7(15)
C(10)-W-P-Cl	-135.22(15)	C(12)-W-C(8)-O(1)	-82(15)
C(9)-W-P-Cl	-46.54(15)	C(11)-W-C(8)-O(1)	-172(15)
C(12)-W-P-Cl	42.53(15)	P-W-C(8)-O(1)	-2(17)
C(11)-W-P-Cl	132.41(15)	C(8)-W-C(9)-O(2)	13(49)
C(8)-W-P-I	-143.9(17)	C(10)-W-C(9)-O(2)	-75(50)
C(10)-W-P-I	117.94(15)	C(12)-W-C(9)-O(2)	102(50)
C(9)-W-P-I	-153.38(14)	C(11)-W-C(9)-O(2)	143(46)
C(12)-W-P-I	-64.31(15)	P-W-C(9)-O(2)	-168(100)
C(11)-W-P-I	25.57(14)	C(8)-W-C(10)-O(3)	-60(11)
Cl-P-C(1)-Si(1)	-18.3(3)	C(9)-W-C(10)-O(3)	29(11)
I-P-C(1)-Si(1)	82.8(3)	C(12)-W-C(10)-O(3)	-22(13)
W-P-C(1)-Si(1)	-141.1(2)	C(11)-W-C(10)-O(3)	-152(11)
Cl-P-C(1)-Si(2)	-157.4(2)	P-W-C(10)-O(3)	115(11)
I-P-C(1)-Si(2)	-56.4(3)	C(8)-W-C(11)-O(4)	68(12)
W-P-C(1)-Si(2)	79.8(3)	C(10)-W-C(11)-O(4)	156(12)
C(3)-Si(1)-C(1)-P	-59.6(4)	C(9)-W-C(11)-O(4)	-62(16)
C(2)-Si(1)-C(1)-P	63.7(3)	C(12)-W-C(11)-O(4)	-22(12)
C(4)-Si(1)-C(1)-P	179.5(3)	P-W-C(11)-O(4)	-112(12)
C(3)-Si(1)-C(1)-Si(2)	79.6(3)	C(8)-W-C(12)-O(5)	39(9)
C(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-157.1(2)	C(10)-W-C(12)-O(5)	0(11)
C(4)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-41.3(3)	C(9)-W-C(12)-O(5)	-51(9)
C(6)-Si(2)-C(1)-P	100.4(3)	C(11)-W-C(12)-O(5)	130(9)
C(7)-Si(2)-C(1)-P	-20.4(4)	P-W-C(12)-O(5)	-137(9)

X.2.8 [Bis(trimethylsilyl)methyl-chloro-(2-iodo-2-phenyl)vinylphosphan-
 κP]pentacarbonylwolfram(0) (**49**)

[DE-1] nicht publizierbar, da die Besetzungszahl von „C8“ aufgrund mangelnder Kristallqualität nicht korrekt ist.

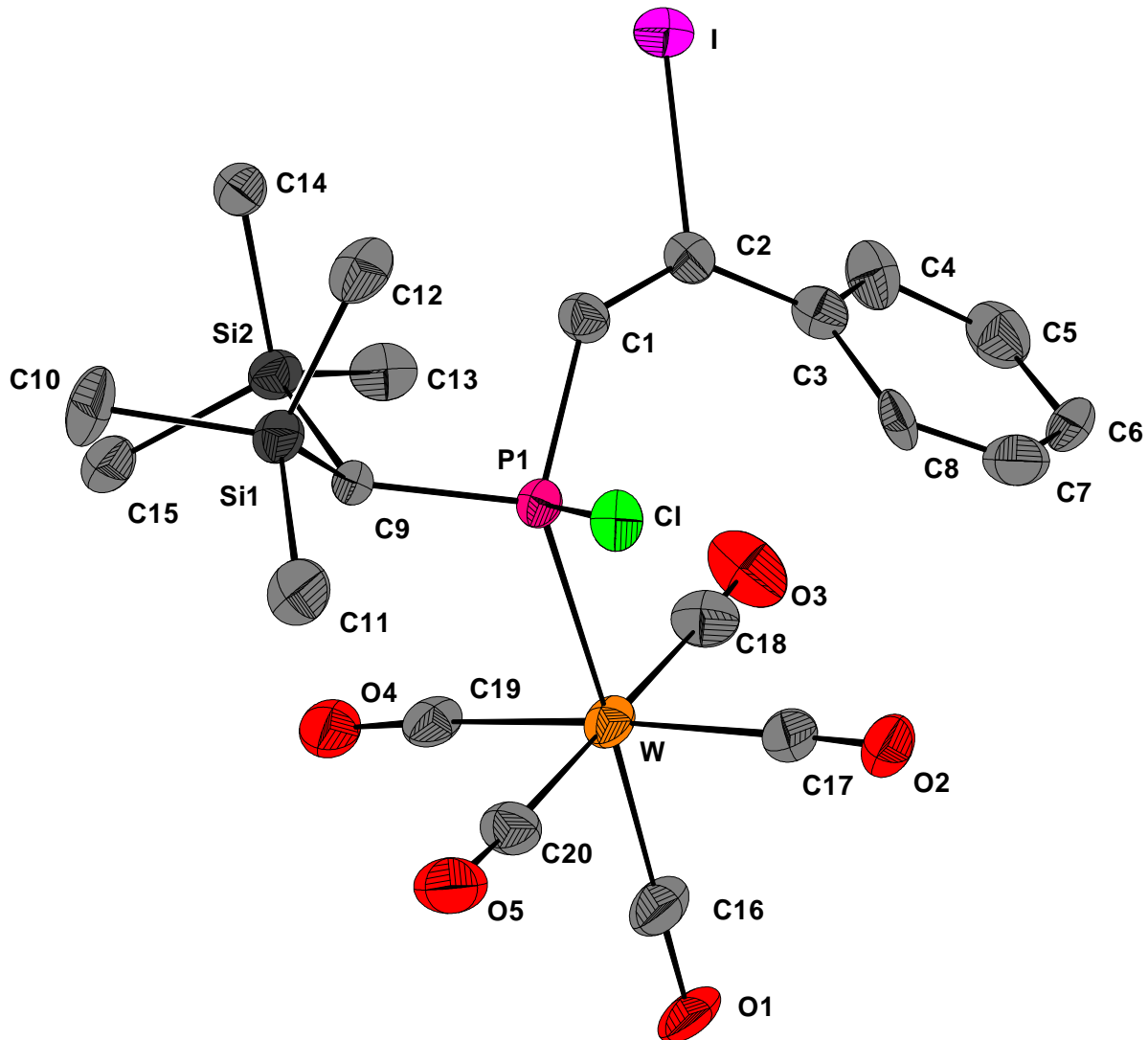


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **49**.

Strukturname	GSTR064, Greg552
Summenformel	$C_{20}H_{25}ClIO_5PSi_2W$
Molare Masse	778.75
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P b c a

Elementarzelle	a = 15.2123(5) Å	α = 90 °
	b = 17.4031(4) Å	β = 90 °
	c = 20.8231(6) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	5512.7(3) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.877Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.579 mm ⁻¹	
F(000)	2976	
Kristallgröße	0.40 x 0.40 x 0.40 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	1.96 bis 29.12 °	
Indexgrenzen	-15<=h<=20, -23<=k<=23, -26<=l<=28	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	29858 / 7268 [R _{int} = 0.0618]	
Vollständigkeit für θ = 29.12	98.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.24280 und 0.21838	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	7268 / 0 / 287	
Güte F ²	1.039	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0691, wR ₂ = 0.2116	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.1287, wR ₂ = 0.2548	
Größtes Maximum und Minimum	5.747 und -2.433 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **49**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4091(7)	-1812(6)	7300(5)	42(2)
C(2)	3815(7)	-1803(6)	7903(5)	40(2)
C(3)	3895(7)	-1243(6)	8412(5)	44(2)
C(4)	3179(8)	-1057(7)	8808(5)	56(3)
C(5)	3287(10)	-492(7)	9284(7)	68(4)
C(6)	4130(10)	-158(6)	9371(6)	59(3)
C(7)	4809(10)	-343(7)	8975(7)	67(4)
C(8)	4675(3)	-778(3)	8510(2)	45(2)
C(9)	4229(6)	-1469(5)	6003(4)	36(2)
C(10)	4543(9)	-2594(9)	4862(6)	76(4)
C(11)	6036(8)	-1675(8)	5345(6)	64(3)
C(12)	5273(9)	-3021(6)	6172(7)	62(3)
C(13)	2288(7)	-1269(7)	6576(6)	54(3)
C(14)	2863(8)	-2815(6)	6082(6)	54(3)
C(15)	2586(9)	-1484(7)	5154(5)	63(3)

C(16)	4335(8)	1512(7)	6820(6)	64(4)
C(17)	5380(8)	459(6)	7491(6)	51(3)
C(18)	3440(9)	370(6)	7545(7)	57(3)
C(19)	3405(8)	345(5)	6166(7)	51(3)
C(20)	5264(9)	397(6)	6109(7)	56(3)
Cl	5876(2)	-1303(2)	6915(1)	45(1)
I	3116(1)	-2837(1)	8188(1)	57(1)
O(1)	4325(6)	2181(4)	6813(4)	67(3)
O(2)	5936(7)	521(5)	7843(5)	63(2)
O(3)	2890(8)	399(6)	7885(5)	85(3)
O(4)	2903(7)	349(4)	5764(5)	68(3)
O(5)	5737(8)	397(5)	5689(6)	80(3)
P(1)	4537(2)	-1058(2)	6781(1)	34(1)
Si(1)	5020(2)	-2191(2)	5610(1)	45(1)
Si(2)	3010(2)	-1771(2)	5972(2)	44(1)
W	4376(1)	368(1)	6834(1)	43(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **49**.

C(1)-C(2)	1.323(13)	C(11)-Si(1)	1.871(12)
C(1)-P(1)	1.831(10)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(1)-H(1A)	0.9500	C(11)-H(11B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.447(15)	C(11)-H(11C)	0.9800
C(2)-I	2.172(10)	C(12)-Si(1)	1.900(12)
C(3)-C(4)	1.404(15)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(3)-C(8)	1.451(12)	C(12)-H(12B)	0.9800
C(4)-C(5)	1.407(18)	C(12)-H(12C)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9500	C(13)-Si(2)	1.884(11)
C(5)-C(6)	1.420(19)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9500	C(13)-H(13B)	0.9800
C(6)-C(7)	1.359(19)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9500	C(14)-Si(2)	1.845(10)
C(7)-C(8)	1.246(15)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9500	C(14)-H(14B)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9500	C(14)-H(14C)	0.9800
C(9)-P(1)	1.832(9)	C(15)-Si(2)	1.889(11)
C(9)-Si(1)	1.922(10)	C(15)-H(15C)	0.9800
C(9)-Si(2)	1.928(10)	C(15)-H(15B)	0.9800
C(9)-H(9A)	1.0000	C(15)-H(15A)	0.9800
C(10)-Si(1)	1.855(12)	C(16)-O(1)	1.164(15)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(16)-W	1.993(13)
C(10)-H(10B)	0.9800	C(17)-O(2)	1.125(15)
C(10)-H(10C)	0.9800	C(17)-W	2.057(13)

C(18)-O(3)	1.097(16)	C(20)-O(5)	1.133(16)
C(18)-W	2.055(14)	C(20)-W	2.026(13)
C(19)-O(4)	1.133(14)	Cl-P(1)	2.099(4)
C(19)-W	2.029(12)	P(1)-W	2.496(3)
C(2)-C(1)-P(1)	132.1(9)	Si(1)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-C(1)-H(1A)	114.0	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
P(1)-C(1)-H(1A)	114.0	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	132.6(10)	Si(1)-C(12)-H(12A)	109.5
C(1)-C(2)-I	113.9(8)	Si(1)-C(12)-H(12B)	109.5
C(3)-C(2)-I	113.5(7)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	121.3(10)	Si(1)-C(12)-H(12C)	109.5
C(4)-C(3)-C(8)	115.1(9)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(2)-C(3)-C(8)	123.2(8)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	118.9(12)	Si(2)-C(13)-H(13A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4A)	120.5	Si(2)-C(13)-H(13B)	109.5
C(5)-C(4)-H(4A)	120.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	118.8(12)	Si(2)-C(13)-H(13C)	109.5
C(4)-C(5)-H(5A)	120.6	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	120.6	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(6)-C(5)	120.9(11)	Si(2)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	119.5	Si(2)-C(14)-H(14B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	119.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(12)	Si(2)-C(14)-H(14C)	109.5
C(8)-C(7)-H(7A)	120.3	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7A)	120.3	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(8)-C(3)	125.6(9)	Si(2)-C(15)-H(15C)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	117.2	Si(2)-C(15)-H(15B)	109.5
C(3)-C(8)-H(8A)	117.2	H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5
P(1)-C(9)-Si(1)	118.1(5)	Si(2)-C(15)-H(15A)	109.5
P(1)-C(9)-Si(2)	112.4(5)	H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5
Si(1)-C(9)-Si(2)	114.2(5)	H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5
P(1)-C(9)-H(9A)	103.2	O(1)-C(16)-W	178.9(11)
Si(1)-C(9)-H(9A)	103.2	O(2)-C(17)-W	178.6(11)
Si(2)-C(9)-H(9A)	103.2	O(3)-C(18)-W	173.6(13)
Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5	O(4)-C(19)-W	175.4(12)
Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5	O(5)-C(20)-W	177.2(13)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(1)-P(1)-C(9)	98.5(5)
Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5	C(1)-P(1)-Cl	97.8(3)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(9)-P(1)-Cl	106.7(3)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(1)-P(1)-W	130.5(3)
Si(1)-C(11)-H(11A)	109.5	C(9)-P(1)-W	113.7(3)
Si(1)-C(11)-H(11B)	109.5	Cl-P(1)-W	106.93(14)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(10)-Si(1)-C(11)	104.9(6)

C(10)-Si(1)-C(12)	108.0(6)	C(20)-W-C(19)	88.6(6)
C(11)-Si(1)-C(12)	112.3(6)	C(16)-W-C(18)	89.2(5)
C(10)-Si(1)-C(9)	111.1(6)	C(20)-W-C(18)	177.5(5)
C(11)-Si(1)-C(9)	109.2(5)	C(19)-W-C(18)	89.4(6)
C(12)-Si(1)-C(9)	111.2(5)	C(16)-W-C(17)	87.5(4)
C(14)-Si(2)-C(13)	107.6(5)	C(20)-W-C(17)	89.9(6)
C(14)-Si(2)-C(15)	109.3(5)	C(19)-W-C(17)	176.4(4)
C(13)-Si(2)-C(15)	106.3(6)	C(18)-W-C(17)	92.0(6)
C(14)-Si(2)-C(9)	112.4(5)	C(16)-W-P(1)	174.9(4)
C(13)-Si(2)-C(9)	114.4(5)	C(20)-W-P(1)	85.8(3)
C(15)-Si(2)-C(9)	106.6(5)	C(19)-W-P(1)	91.3(3)
C(16)-W-C(20)	89.2(5)	C(18)-W-P(1)	95.8(3)
C(16)-W-C(19)	89.2(4)	C(17)-W-P(1)	91.9(3)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **49**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(5)	43(5)	39(6)	3(4)	6(5)	-1(5)
C(2)	42(5)	39(5)	39(6)	1(4)	3(5)	8(4)
C(3)	42(6)	45(6)	45(6)	3(5)	10(5)	6(5)
C(4)	54(7)	69(8)	46(7)	-2(6)	-2(5)	17(6)
C(5)	81(10)	69(8)	54(8)	5(6)	12(7)	14(7)
C(6)	95(10)	35(5)	46(7)	-17(5)	0(7)	-13(6)
C(7)	73(9)	53(7)	74(10)	18(7)	-9(8)	-15(7)
C(8)	46(2)	71(3)	17(2)	4(2)	2(2)	-1(2)
C(9)	46(5)	32(4)	29(5)	-2(4)	-1(4)	-6(4)
C(10)	89(10)	80(9)	59(8)	-39(7)	-6(8)	-5(8)
C(11)	62(8)	71(8)	58(8)	-16(6)	26(6)	-7(7)
C(12)	69(7)	34(5)	84(9)	-17(6)	-11(7)	19(6)
C(13)	36(5)	50(6)	75(8)	7(6)	2(6)	9(5)
C(14)	55(7)	56(7)	51(7)	8(5)	-11(6)	-17(6)
C(15)	73(8)	53(7)	63(8)	1(6)	-21(7)	-19(7)
C(16)	73(9)	39(6)	80(10)	-4(6)	-28(7)	-1(6)
C(17)	59(7)	41(6)	53(7)	-1(5)	-2(6)	-1(5)
C(18)	54(7)	46(6)	71(9)	3(6)	13(7)	9(6)
C(19)	52(7)	28(5)	72(8)	6(5)	-21(6)	5(5)
C(20)	66(8)	48(7)	53(8)	1(5)	16(7)	-3(6)
Cl	36(1)	51(2)	47(2)	-7(1)	1(1)	11(1)
I	67(1)	49(1)	56(1)	7(1)	4(1)	-13(1)
O(1)	82(7)	25(4)	95(8)	-8(4)	-33(5)	-5(4)
O(2)	69(6)	58(5)	62(6)	-9(4)	-17(5)	-11(4)
O(3)	88(8)	92(8)	75(7)	18(5)	24(6)	35(6)

O(4)	91(7)	39(4)	74(6)	6(4)	-26(6)	5(4)
O(5)	107(9)	52(6)	79(8)	2(5)	20(6)	-12(5)
P(1)	34(1)	33(1)	36(1)	-4(1)	1(1)	4(1)
Si(1)	55(2)	39(1)	43(2)	-9(1)	8(1)	-1(1)
Si(2)	39(2)	41(2)	51(2)	3(1)	-4(1)	-4(1)
W	49(1)	30(1)	50(1)	-7(1)	-6(1)	6(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **49**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4050	-2301	7100	50
H(4A)	2630	-1310	8755	68
H(5A)	2805	-336	9543	81
H(6A)	4221	199	9709	70
H(7A)	5380	-142	9053	80
H(8A)	5122	-807	8192	54
H(9A)	4253	-1017	5707	43
H(10A)	4199	-2197	4643	114
H(10B)	4161	-3029	4969	114
H(10C)	5018	-2769	4580	114
H(11A)	6549	-1895	5563	96
H(11B)	5986	-1129	5453	96
H(11C)	6106	-1732	4879	96
H(12A)	4728	-3297	6273	93
H(12B)	5532	-2822	6570	93
H(12C)	5688	-3373	5965	93
H(13A)	2258	-720	6473	80
H(13B)	2534	-1336	7007	80
H(13C)	1696	-1491	6561	80
H(14A)	3088	-2966	6504	81
H(14B)	3185	-3091	5746	81
H(14C)	2236	-2942	6054	81
H(15C)	1953	-1585	5130	95
H(15B)	2891	-1783	4823	95
H(15A)	2695	-935	5085	95

Tabelle 4: Torsionswinkel [$^\circ$] für **49**.

P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-12.3(19)	C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-37.1(17)
P(1)-C(1)-C(2)-I	168.4(7)	I-C(2)-C(3)-C(8)	142.1(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	136.2(13)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.2(11)
I-C(2)-C(3)-C(4)	-44.6(13)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-4.3(16)

C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-3.4(18)	O(5)-C(20)-W-C(18)	-67(27)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	4(2)	O(5)-C(20)-W-C(17)	155(24)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	4.0(19)	O(5)-C(20)-W-P(1)	63(24)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-13.4(16)	O(4)-C(19)-W-C(16)	73(11)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	13.6(14)	O(4)-C(19)-W-C(20)	-16(11)
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	-172.7(10)	O(4)-C(19)-W-C(18)	162(11)
C(2)-C(1)-P(1)-C(9)	-154.5(11)	O(4)-C(19)-W-C(17)	49(16)
C(2)-C(1)-P(1)-Cl	97.3(11)	O(4)-C(19)-W-P(1)	-102(11)
C(2)-C(1)-P(1)-W	-23.0(13)	O(3)-C(18)-W-C(16)	65(10)
Si(1)-C(9)-P(1)-C(1)	-86.4(6)	O(3)-C(18)-W-C(20)	14(19)
Si(2)-C(9)-P(1)-C(1)	49.9(6)	O(3)-C(18)-W-C(19)	-24(10)
Si(1)-C(9)-P(1)-Cl	14.4(6)	O(3)-C(18)-W-C(17)	152(10)
Si(2)-C(9)-P(1)-Cl	150.7(4)	O(3)-C(18)-W-P(1)	-116(10)
Si(1)-C(9)-P(1)-W	132.0(4)	O(2)-C(17)-W-C(16)	-42(49)
Si(2)-C(9)-P(1)-W	-91.7(5)	O(2)-C(17)-W-C(20)	47(49)
P(1)-C(9)-Si(1)-C(10)	175.4(7)	O(2)-C(17)-W-C(19)	-19(54)
Si(2)-C(9)-Si(1)-C(10)	39.8(8)	O(2)-C(17)-W-C(18)	-131(49)
P(1)-C(9)-Si(1)-C(11)	-69.4(7)	O(2)-C(17)-W-P(1)	133(49)
Si(2)-C(9)-Si(1)-C(11)	155.0(6)	C(1)-P(1)-W-C(16)	167(4)
P(1)-C(9)-Si(1)-C(12)	55.1(7)	C(9)-P(1)-W-C(16)	-67(4)
Si(2)-C(9)-Si(1)-C(12)	-80.5(7)	Cl-P(1)-W-C(16)	50(4)
P(1)-C(9)-Si(2)-C(14)	-100.8(6)	C(1)-P(1)-W-C(20)	173.4(6)
Si(1)-C(9)-Si(2)-C(14)	37.3(7)	C(9)-P(1)-W-C(20)	-60.6(5)
P(1)-C(9)-Si(2)-C(13)	22.3(7)	Cl-P(1)-W-C(20)	56.9(4)
Si(1)-C(9)-Si(2)-C(13)	160.4(5)	C(1)-P(1)-W-C(19)	-98.1(6)
P(1)-C(9)-Si(2)-C(15)	139.4(6)	C(9)-P(1)-W-C(19)	27.9(5)
Si(1)-C(9)-Si(2)-C(15)	-82.5(6)	Cl-P(1)-W-C(19)	145.4(4)
O(1)-C(16)-W-C(20)	-56(61)	C(1)-P(1)-W-C(18)	-8.5(6)
O(1)-C(16)-W-C(19)	-145(61)	C(9)-P(1)-W-C(18)	117.5(5)
O(1)-C(16)-W-C(18)	126(61)	Cl-P(1)-W-C(18)	-125.1(4)
O(1)-C(16)-W-C(17)	34(61)	C(1)-P(1)-W-C(17)	83.7(6)
O(1)-C(16)-W-P(1)	-49(63)	C(9)-P(1)-W-C(17)	-150.4(5)
O(5)-C(20)-W-C(16)	-117(24)	Cl-P(1)-W-C(17)	-32.9(4)
O(5)-C(20)-W-C(19)	-28(24)		

X.2.9 [Bis(phenylacetyleno)(bis(trimethylsilyl)iodomethyl)phosphan-
κP]pentacarbonylwolfram(0) (**50**)

[1B]

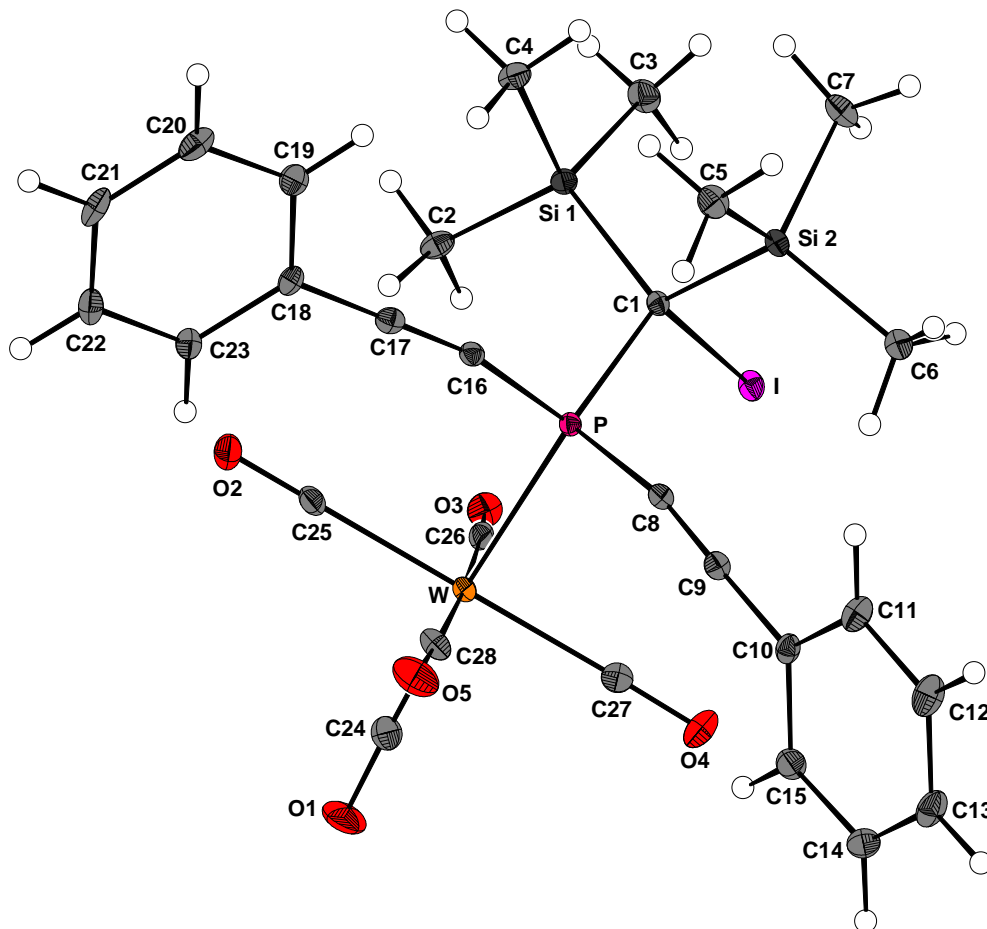


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **50**.

Strukturname	GSTR060/joerg185
Summenformel	$C_{28}H_{28}IO_5PSi_2W$
Molare Masse	842.40
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P21/n

Elementarzelle	a = 12.4156(3) Å	α = 90 °
	b = 14.4943(5) Å	β = 91.404(2) °
	c = 17.6597(5) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	3177.00(16) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.761 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.767 mm ⁻¹	
F(000)	1624	
Kristallgröße	0.44 x 0.40 x 0.39 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	2.31 bis 27.51 °	
Indexgrenzen	-16<=h<=16, -18<=k<=18, -22<=l<=22	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	31420 / 7154 [R _{int} = 0.0535]	
Vollständigkeit für θ = 27.51	98.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.2605 und 0.2282	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	7154 / 0 / 349	
Güte F ²	1.084	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0263, wR ₂ = 0.0673	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0298, wR ₂ = 0.0685	
Größtes Maximum und Minimum	1.726 und -1.684 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **50**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W	6764(1)	6097(1)	9296(1)	15(1)
I	7092(1)	4854(1)	7138(1)	18(1)
P	6794(1)	6786(1)	7973(1)	12(1)
Si(1)	4910(1)	6137(1)	6859(1)	16(1)
Si(2)	7187(1)	6783(1)	6181(1)	15(1)
C(1)	6455(2)	6260(2)	7037(2)	13(1)
C(2)	4235(2)	5837(2)	7746(2)	23(1)
C(3)	4571(3)	5205(2)	6161(2)	25(1)
C(4)	4330(2)	7242(2)	6475(2)	22(1)
C(5)	6990(3)	8055(2)	6164(2)	22(1)
C(6)	8659(3)	6528(2)	6167(2)	23(1)
C(7)	6603(3)	6258(2)	5292(2)	26(1)
C(8)	8125(2)	7192(2)	7901(2)	17(1)
C(9)	9067(2)	7369(2)	7981(2)	17(1)
C(10)	10206(2)	7536(2)	8067(2)	18(1)
C(11)	10741(3)	8091(2)	7553(2)	24(1)

C(12)	11850(3)	8206(3)	7634(2)	29(1)
C(13)	12413(3)	7762(2)	8207(2)	26(1)
C(14)	11889(3)	7212(3)	8715(2)	27(1)
C(15)	10784(3)	7098(2)	8651(2)	23(1)
C(16)	6049(2)	7821(2)	7981(2)	15(1)
C(17)	5495(2)	8478(2)	8125(2)	17(1)
C(18)	4815(2)	9245(2)	8305(2)	16(1)
C(19)	4454(2)	9863(2)	7752(2)	21(1)
C(20)	3794(3)	10589(2)	7948(2)	25(1)
C(21)	3490(2)	10701(2)	8686(2)	25(1)
C(22)	3833(3)	10094(2)	9242(2)	23(1)
C(23)	4499(2)	9360(2)	9052(2)	19(1)
C(24)	6925(3)	5684(3)	10371(2)	26(1)
C(25)	5288(3)	6669(2)	9483(2)	21(1)
C(26)	6025(2)	4866(2)	9052(2)	20(1)
C(27)	8244(3)	5532(2)	9104(2)	21(1)
C(28)	7434(3)	7336(3)	9599(2)	24(1)
O(1)	7049(2)	5454(2)	10987(1)	42(1)
O(2)	4474(2)	6991(2)	9588(1)	30(1)
O(3)	5594(2)	4180(2)	8962(1)	26(1)
O(4)	9075(2)	5227(2)	9013(2)	30(1)
O(5)	7785(2)	8025(2)	9792(2)	39(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **50**.

W-C(24)	1.996(3)	C(2)-H(2A)	0.9800
W-C(25)	2.045(3)	C(2)-H(2B)	0.9800
W-C(28)	2.046(4)	C(2)-H(2C)	0.9800
W-C(26)	2.046(4)	C(3)-H(3A)	0.9800
W-C(27)	2.048(3)	C(3)-H(3B)	0.9800
W-P	2.5426(8)	C(3)-H(3C)	0.9800
I-C(1)	2.191(3)	C(4)-H(4A)	0.9800
P-C(8)	1.762(3)	C(4)-H(4B)	0.9800
P-C(16)	1.762(3)	C(4)-H(4C)	0.9800
P-C(1)	1.859(3)	C(5)-H(5A)	0.9800
Si(1)-C(2)	1.846(3)	C(5)-H(5B)	0.9800
Si(1)-C(3)	1.870(3)	C(5)-H(5C)	0.9800
Si(1)-C(4)	1.876(3)	C(6)-H(6A)	0.9800
Si(1)-C(1)	1.945(3)	C(6)-H(6B)	0.9800
Si(2)-C(5)	1.860(3)	C(6)-H(6C)	0.9800
Si(2)-C(6)	1.865(3)	C(7)-H(7A)	0.9800
Si(2)-C(7)	1.875(4)	C(7)-H(7B)	0.9800
Si(2)-C(1)	1.936(3)	C(7)-H(7C)	0.9800

C(8)-C(9)	1.202(4)	C(18)-C(23)	1.395(4)
C(9)-C(10)	1.440(4)	C(19)-C(20)	1.382(5)
C(10)-C(11)	1.393(5)	C(19)-H(19)	0.9500
C(10)-C(15)	1.395(5)	C(20)-C(21)	1.375(5)
C(11)-C(12)	1.392(4)	C(20)-H(20)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(21)-C(22)	1.378(5)
C(12)-C(13)	1.374(5)	C(21)-H(21)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500	C(22)-C(23)	1.393(4)
C(13)-C(14)	1.375(5)	C(22)-H(22)	0.9500
C(13)-H(13)	0.9500	C(23)-H(23)	0.9500
C(14)-C(15)	1.383(4)	C(24)-O(1)	1.145(4)
C(14)-H(14)	0.9500	C(25)-O(2)	1.132(4)
C(15)-H(15)	0.9500	C(26)-O(3)	1.140(4)
C(16)-C(17)	1.205(4)	C(27)-O(4)	1.137(4)
C(17)-C(18)	1.436(4)	C(28)-O(5)	1.138(4)
C(18)-C(19)	1.392(4)		
C(24)-W-C(25)	92.14(13)	P-C(1)-I	103.66(14)
C(24)-W-C(28)	89.07(14)	Si(2)-C(1)-I	104.62(13)
C(25)-W-C(28)	87.80(14)	Si(1)-C(1)-I	106.29(13)
C(24)-W-C(26)	88.46(14)	Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(25)-W-C(26)	89.39(13)	Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(28)-W-C(26)	176.19(12)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(24)-W-C(27)	88.14(13)	Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5
C(25)-W-C(27)	179.59(13)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(28)-W-C(27)	91.90(13)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(26)-W-C(27)	90.93(13)	Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(24)-W-P	171.33(10)	Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(25)-W-P	91.30(9)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(5)-Si(2)-C(6)	108.95(16)	Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(5)-Si(2)-C(7)	109.87(16)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(6)-Si(2)-C(7)	105.52(16)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(5)-Si(2)-C(1)	109.72(14)	Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(6)-Si(2)-C(1)	114.29(14)	Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(7)-Si(2)-C(1)	108.37(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
P-C(1)-Si(2)	115.63(15)	Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5
P-C(1)-Si(1)	112.43(15)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
Si(2)-C(1)-Si(1)	112.94(15)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **50**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W	16(1)	19(1)	11(1)	1(1)	2(1)	1(1)
I	23(1)	13(1)	18(1)	0(1)	3(1)	3(1)
P	12(1)	13(1)	12(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Si(1)	14(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
Si(2)	18(1)	16(1)	13(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(1)	15(1)	12(2)	12(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(2)	14(2)	26(2)	28(2)	-1(1)	-5(1)	-3(1)
C(3)	24(2)	28(2)	23(2)	-7(1)	-1(1)	-6(1)
C(4)	18(2)	24(2)	24(2)	0(1)	-4(1)	2(1)
C(5)	25(2)	21(2)	21(2)	4(1)	4(1)	-4(1)
C(6)	21(2)	30(2)	19(2)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(7)	33(2)	30(2)	15(2)	1(1)	2(1)	-2(2)
C(8)	18(2)	21(2)	12(2)	0(1)	1(1)	2(1)
C(9)	19(2)	18(2)	16(2)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(10)	13(1)	19(2)	21(2)	-6(1)	2(1)	-2(1)
C(11)	18(2)	21(2)	34(2)	2(1)	3(1)	0(1)
C(12)	19(2)	26(2)	41(2)	2(2)	9(2)	-6(1)
C(13)	14(1)	28(2)	38(2)	-11(2)	0(1)	4(1)
C(14)	19(2)	38(2)	24(2)	-6(2)	-4(1)	-2(1)
C(15)	19(2)	31(2)	20(2)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(16)	13(1)	19(2)	13(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(17)	16(1)	17(2)	18(2)	1(1)	-1(1)	-5(1)
C(18)	10(1)	14(2)	22(2)	0(1)	2(1)	-3(1)
C(19)	17(2)	22(2)	23(2)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(20)	16(2)	22(2)	37(2)	9(2)	-1(1)	2(1)
C(21)	13(1)	21(2)	42(2)	-4(2)	4(1)	3(1)
C(22)	20(2)	25(2)	25(2)	-4(1)	7(1)	0(1)
C(23)	19(2)	18(2)	20(2)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(24)	24(2)	32(2)	23(2)	4(2)	4(1)	-1(2)
C(25)	26(2)	23(2)	13(2)	1(1)	3(1)	4(1)
C(26)	17(2)	27(2)	16(2)	7(1)	5(1)	6(1)
C(27)	23(2)	19(2)	21(2)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(28)	30(2)	26(2)	15(2)	-1(1)	2(1)	0(2)
O(1)	47(2)	62(2)	17(1)	14(1)	-2(1)	-3(2)
O(2)	28(1)	37(2)	26(1)	2(1)	7(1)	11(1)
O(3)	25(1)	23(1)	29(1)	3(1)	1(1)	-4(1)
O(4)	18(1)	29(1)	44(2)	3(1)	2(1)	5(1)
O(5)	56(2)	32(2)	29(2)	-9(1)	-7(1)	-10(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **50**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3460	5767	7644	34
H(2B)	4358	6329	8119	34
H(2C)	4530	5256	7945	34
H(3A)	4972	4644	6296	37
H(3B)	4767	5405	5652	37
H(3C)	3796	5078	6168	37
H(4A)	3542	7202	6459	33
H(4B)	4589	7346	5963	33
H(4C)	4556	7755	6803	33
H(5A)	7337	8329	6615	33
H(5B)	6218	8195	6159	33
H(5C)	7312	8312	5708	33
H(6A)	9028	7019	5895	35
H(6B)	8774	5937	5912	35
H(6C)	8947	6494	6688	35
H(7A)	7047	6428	4863	38
H(7B)	5868	6488	5205	38
H(7C)	6588	5585	5344	38
H(11)	10352	8388	7152	29
H(12)	12221	8592	7293	35
H(13)	13172	7836	8252	32
H(14)	12286	6911	9109	33
H(15)	10421	6722	9004	28
H(19)	4660	9787	7242	25
H(20)	3550	11012	7571	30
H(21)	3038	11204	8814	30
H(22)	3616	10174	9750	28
H(23)	4738	8938	9432	23

Tabelle 6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **50**.

C(24)-W-P-C(8)	24.2(7)	C(27)-W-P-C(16)	-149.96(14)
C(25)-W-P-C(8)	137.48(14)	C(24)-W-P-C(1)	148.2(7)
C(28)-W-P-C(8)	49.84(15)	C(25)-W-P-C(1)	-98.47(16)
C(26)-W-P-C(8)	-132.93(14)	C(28)-W-P-C(1)	173.90(16)
C(27)-W-P-C(8)	-42.26(14)	C(26)-W-P-C(1)	-8.88(15)
C(24)-W-P-C(16)	-83.5(7)	C(27)-W-P-C(1)	81.79(16)
C(25)-W-P-C(16)	29.78(14)	C(8)-P-C(1)-Si(2)	-29.0(2)
C(28)-W-P-C(16)	-57.85(14)	C(16)-P-C(1)-Si(2)	78.18(18)
C(26)-W-P-C(16)	119.37(13)	W-P-C(1)-Si(2)	-152.32(9)

C(8)-P-C(1)-Si(1)	-160.77(15)	C(4)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-48.8(2)
C(16)-P-C(1)-Si(1)	-53.57(18)	C(2)-Si(1)-C(1)-I	76.11(17)
W-P-C(1)-Si(1)	75.93(18)	C(3)-Si(1)-C(1)-I	-43.10(19)
C(8)-P-C(1)-I	84.87(15)	C(4)-Si(1)-C(1)-I	-162.96(14)
C(16)-P-C(1)-I	-167.94(13)	C(16)-P-C(8)-C(9)	123.7(13)
W-P-C(1)-I	-38.44(17)	C(1)-P-C(8)-C(9)	-127.4(13)
C(5)-Si(2)-C(1)-P	-53.0(2)	W-P-C(8)-C(9)	11.7(13)
C(6)-Si(2)-C(1)-P	69.7(2)	P-C(8)-C(9)-C(10)	73(8)
C(7)-Si(2)-C(1)-P	-172.92(17)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	108(7)
C(5)-Si(2)-C(1)-Si(1)	78.56(18)	C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-69(7)
C(6)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-158.75(16)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.4(5)
C(7)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-41.4(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-177.2(3)
C(5)-Si(2)-C(1)-I	-166.28(14)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.1(5)
C(6)-Si(2)-C(1)-I	-43.59(18)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.1(6)
C(7)-Si(2)-C(1)-I	73.75(17)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.2(5)
C(2)-Si(1)-C(1)-P	-36.7(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.5(5)
C(3)-Si(1)-C(1)-P	-155.86(16)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.4(5)
C(4)-Si(1)-C(1)-P	84.28(19)	C(9)-C(10)-C(15)-C(14)	176.4(3)
C(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-169.73(16)	C(8)-P-C(16)-C(17)	-114.4(12)
C(3)-Si(1)-C(1)-Si(2)	71.1(2)		

X.2.10 [Bis(trimethylsilyl) methyl]iodophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**58**)

[1A]

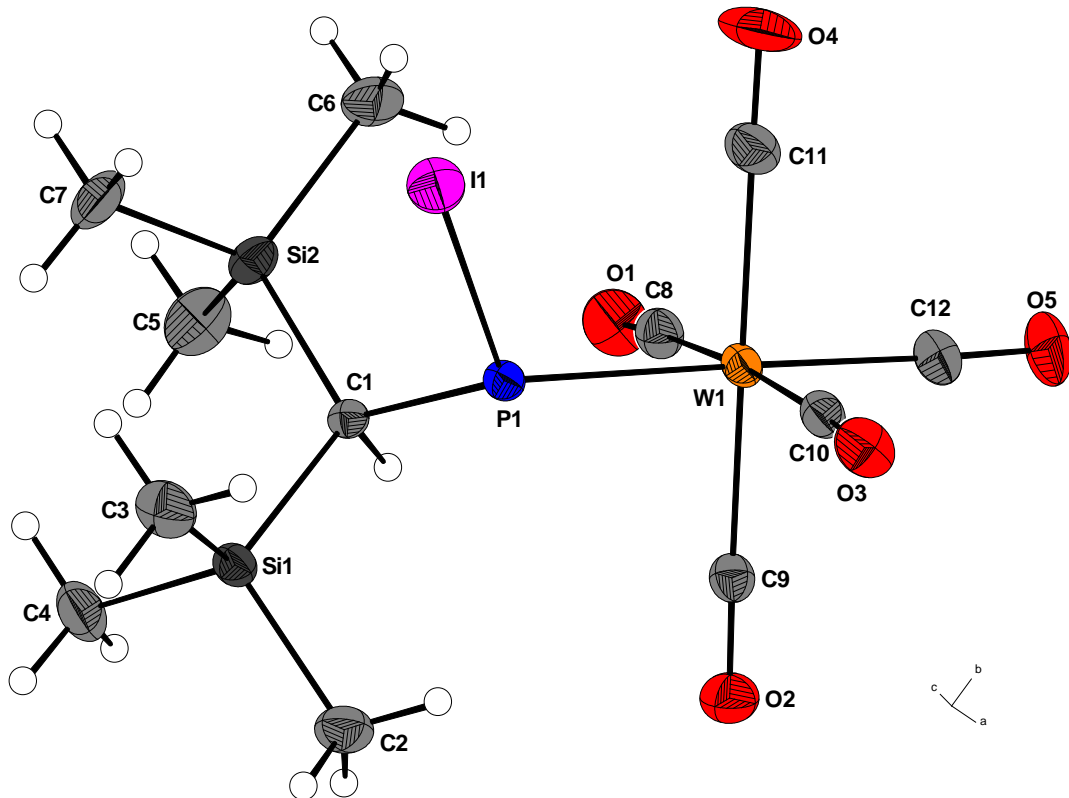


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **58**.

Strukturname	joerg37/GSTR028	
Summenformel	$C_{12}H_{20}IO_5PSi_2W$	
Molare Masse	641.17	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Pccn	
Elementarzelle	$a = 15.2472(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.2395(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.0487(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$4269.30(18)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.995 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.059 mm ⁻¹	
F(000)	2408	

Kristallgröße	0.43 x 0.33 x 0.14 mm ³
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Gemessener Θ -Bereich	2.33 bis 27.48 °
Indexgrenzen	-17<=h<=19, -28<=k<=29, -15<=l<=14
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	23484 / 4843 [$R_{\text{int}} = 0.0474$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.48$	98.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.4382 und 0.1513
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4843 / 0 / 205
Güte F^2	1.016
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0261$, $wR_2 = 0.0655$
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.0670$
Größtes Maximum und Minimum	0.739 und $-1.288 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **58**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	6589(1)	9355(1)	1588(1)	41(1)
I(1)	5517(1)	9098(1)	4783(1)	68(1)
P(1)	5910(1)	8694(1)	2957(1)	37(1)
Si(2)	3844(1)	8531(1)	2664(1)	51(1)
Si(1)	5189(1)	7457(1)	3043(1)	44(1)
C(1)	5004(2)	8227(1)	2557(3)	34(1)
C(2)	6246(3)	7188(2)	2463(4)	67(1)
C(3)	5250(4)	7411(2)	4581(3)	71(1)
C(4)	4293(3)	6974(2)	2556(4)	75(2)
C(5)	3230(3)	8259(3)	1429(4)	85(2)
C(6)	3816(3)	9337(2)	2578(5)	74(2)
C(7)	3289(3)	8313(3)	3974(4)	80(2)
C(8)	5531(3)	9321(2)	571(4)	53(1)
C(9)	7054(3)	8665(2)	754(3)	48(1)
C(10)	7693(3)	9331(2)	2565(4)	49(1)
C(11)	6098(3)	10063(2)	2392(4)	69(1)
C(12)	7184(3)	9884(2)	495(4)	56(1)
O(1)	4962(3)	9285(2)	-39(3)	84(1)
O(2)	7317(2)	8284(2)	246(3)	72(1)
O(3)	8302(2)	9293(1)	3078(4)	72(1)
O(4)	5830(3)	10457(2)	2819(4)	116(2)
O(5)	7510(3)	10194(2)	-103(3)	84(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **58**.

W(1)-C(12)	2.017(5)	C(3)-H(3A)	0.9600
W(1)-C(9)	2.021(4)	C(3)-H(3B)	0.9600
W(1)-C(8)	2.028(5)	C(3)-H(3C)	0.9600
W(1)-C(11)	2.051(5)	C(4)-H(4A)	0.9600
W(1)-C(10)	2.054(5)	C(4)-H(4B)	0.9600
W(1)-P(1)	2.4801(10)	C(4)-H(4C)	0.9600
I(1)-P(1)	2.4670(10)	C(5)-H(5A)	0.9600
P(1)-C(1)	1.821(3)	C(5)-H(5B)	0.9600
Si(2)-C(7)	1.861(5)	C(5)-H(5C)	0.9600
Si(2)-C(5)	1.868(5)	C(6)-H(6A)	0.9600
Si(2)-C(6)	1.877(5)	C(6)-H(6B)	0.9600
Si(2)-C(1)	1.908(3)	C(6)-H(6C)	0.9600
Si(1)-C(3)	1.858(4)	C(7)-H(7A)	0.9600
Si(1)-C(2)	1.864(5)	C(7)-H(7B)	0.9600
Si(1)-C(4)	1.865(5)	C(7)-H(7C)	0.9600
Si(1)-C(1)	1.904(3)	C(8)-O(1)	1.140(5)
C(1)-H(1)	0.9800	C(9)-O(2)	1.148(5)
C(2)-H(2A)	0.9600	C(10)-O(3)	1.118(5)
C(2)-H(2B)	0.9600	C(11)-O(4)	1.127(5)
C(2)-H(2C)	0.9600	C(12)-O(5)	1.134(5)
C(12)-W(1)-C(9)	90.03(18)	C(5)-Si(2)-C(6)	106.4(3)
C(12)-W(1)-C(8)	89.25(18)	C(7)-Si(2)-C(1)	112.2(2)
C(9)-W(1)-C(8)	86.98(17)	C(5)-Si(2)-C(1)	106.6(2)
C(12)-W(1)-C(11)	89.05(19)	C(6)-Si(2)-C(1)	112.7(2)
C(9)-W(1)-C(11)	178.24(18)	C(3)-Si(1)-C(2)	108.1(2)
C(8)-W(1)-C(11)	91.50(19)	C(3)-Si(1)-C(4)	108.4(2)
C(12)-W(1)-C(10)	91.23(17)	C(2)-Si(1)-C(4)	108.2(2)
C(9)-W(1)-C(10)	88.65(16)	C(3)-Si(1)-C(1)	111.63(19)
C(8)-W(1)-C(10)	175.60(17)	C(2)-Si(1)-C(1)	109.19(19)
C(11)-W(1)-C(10)	92.87(19)	C(4)-Si(1)-C(1)	111.1(2)
C(12)-W(1)-P(1)	177.94(13)	P(1)-C(1)-Si(1)	111.41(17)
C(9)-W(1)-P(1)	89.18(11)	P(1)-C(1)-Si(2)	117.76(18)
C(8)-W(1)-P(1)	92.61(12)	Si(1)-C(1)-Si(2)	117.64(18)
C(11)-W(1)-P(1)	91.79(13)	P(1)-C(1)-H(1)	102.3
C(10)-W(1)-P(1)	86.84(12)	Si(1)-C(1)-H(1)	102.3
C(1)-P(1)-I(1)	106.14(12)	Si(2)-C(1)-H(1)	102.3
C(1)-P(1)-W(1)	120.64(12)	Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5
I(1)-P(1)-W(1)	117.27(4)	Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(7)-Si(2)-C(5)	110.8(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(7)-Si(2)-C(6)	107.9(3)	Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5

H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5	O(1)-C(8)-W(1)	176.4(4)
Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5	O(2)-C(9)-W(1)	177.6(4)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	O(3)-C(10)-W(1)	176.7(4)
Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5		

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **58**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	48(1)	34(1)	41(1)	2(1)	1(1)	-3(1)
I(1)	86(1)	71(1)	46(1)	-14(1)	4(1)	-6(1)
P(1)	41(1)	35(1)	36(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Si(2)	38(1)	62(1)	54(1)	4(1)	2(1)	9(1)
Si(1)	53(1)	35(1)	43(1)	3(1)	2(1)	1(1)
C(1)	38(2)	35(2)	29(2)	1(2)	1(2)	3(2)
C(2)	69(3)	54(3)	76(3)	2(2)	3(3)	17(3)
C(3)	100(4)	61(3)	53(3)	17(2)	-1(3)	9(3)
C(4)	88(4)	51(3)	87(4)	-3(3)	5(3)	-21(3)
C(5)	56(3)	118(5)	82(4)	2(3)	-22(3)	9(3)
C(6)	62(3)	67(3)	94(4)	7(3)	2(3)	26(3)
C(7)	58(3)	99(4)	82(4)	7(3)	32(3)	9(3)
C(8)	60(3)	49(3)	51(3)	7(2)	1(2)	0(2)
C(9)	47(2)	48(2)	49(3)	-2(2)	-3(2)	-5(2)
C(10)	56(3)	41(2)	49(3)	-2(2)	1(2)	-6(2)
C(11)	86(4)	48(3)	72(4)	7(2)	8(3)	6(3)
C(12)	66(3)	49(3)	53(3)	5(2)	-4(2)	-9(2)
O(1)	76(3)	86(3)	90(3)	9(2)	-29(2)	4(2)
O(2)	74(2)	66(2)	76(2)	-17(2)	6(2)	3(2)
O(3)	68(2)	65(2)	81(3)	-2(2)	-26(2)	-3(2)

O(4)	187(5)	55(2)	106(3)	-17(2)	30(3)	39(3)
O(5)	106(3)	77(2)	68(2)	27(2)	9(2)	-31(2)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **58**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5085	8195	1752	41
H(2A)	6664	7497	2441	100
H(2B)	6151	7045	1726	100
H(2C)	6466	6884	2924	100
H(3A)	5345	7018	4797	107
H(3B)	4710	7547	4896	107
H(3C)	5726	7644	4843	107
H(4A)	4387	6593	2840	113
H(4B)	4290	6963	1759	113
H(4C)	3739	7116	2817	113
H(5A)	3239	7846	1427	128
H(5B)	3501	8400	764	128
H(5C)	2634	8391	1462	128
H(6A)	4149	9462	1946	112
H(6B)	4065	9498	3241	112
H(6C)	3220	9464	2503	112
H(7A)	2695	8450	3968	119
H(7B)	3595	8476	4595	119
H(7C)	3291	7901	4034	119

Tabelle 6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **58**.

C(12)-W(1)-P(1)-C(1)	-135(4)	C(2)-Si(1)-C(1)-P(1)	-57.2(3)
C(9)-W(1)-P(1)-C(1)	-67.44(17)	C(4)-Si(1)-C(1)-P(1)	-176.5(2)
C(8)-W(1)-P(1)-C(1)	19.49(18)	C(3)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-78.0(3)
C(11)-W(1)-P(1)-C(1)	111.1(2)	C(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	162.5(2)
C(10)-W(1)-P(1)-C(1)	-156.14(17)	C(4)-Si(1)-C(1)-Si(2)	43.1(3)
C(12)-W(1)-P(1)-I(1)	93(4)	C(7)-Si(2)-C(1)-P(1)	-97.5(3)
C(9)-W(1)-P(1)-I(1)	160.58(12)	C(5)-Si(2)-C(1)-P(1)	141.0(3)
C(8)-W(1)-P(1)-I(1)	-112.48(13)	C(6)-Si(2)-C(1)-P(1)	24.7(3)
C(11)-W(1)-P(1)-I(1)	-20.89(15)	C(7)-Si(2)-C(1)-Si(1)	40.4(3)
C(10)-W(1)-P(1)-I(1)	71.89(12)	C(5)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-81.1(3)
I(1)-P(1)-C(1)-Si(1)	-91.19(16)	C(6)-Si(2)-C(1)-Si(1)	162.5(3)
W(1)-P(1)-C(1)-Si(1)	132.29(13)	C(12)-W(1)-C(8)-O(1)	71(6)
I(1)-P(1)-C(1)-Si(2)	49.1(2)	C(9)-W(1)-C(8)-O(1)	-19(6)
W(1)-P(1)-C(1)-Si(2)	-87.4(2)	C(11)-W(1)-C(8)-O(1)	160(6)
C(3)-Si(1)-C(1)-P(1)	62.3(3)	C(10)-W(1)-C(8)-O(1)	-25(8)

P(1)-W(1)-C(8)-O(1)	-108(6)	C(12)-W(1)-C(11)-O(4)	22(30)
C(12)-W(1)-C(9)-O(2)	-30(9)	C(9)-W(1)-C(11)-O(4)	-36(34)
C(8)-W(1)-C(9)-O(2)	59(9)	C(8)-W(1)-C(11)-O(4)	-67(30)
C(11)-W(1)-C(9)-O(2)	28(12)	C(10)-W(1)-C(11)-O(4)	113(30)
C(10)-W(1)-C(9)-O(2)	-121(9)	P(1)-W(1)-C(11)-O(4)	-160(30)
P(1)-W(1)-C(9)-O(2)	152(9)	C(9)-W(1)-C(12)-O(5)	-179(100)
C(12)-W(1)-C(10)-O(3)	-106(7)	C(8)-W(1)-C(12)-O(5)	94(13)
C(9)-W(1)-C(10)-O(3)	-16(7)	C(11)-W(1)-C(12)-O(5)	3(13)
C(8)-W(1)-C(10)-O(3)	-10(9)	C(10)-W(1)-C(12)-O(5)	-90(13)
C(11)-W(1)-C(10)-O(3)	165(7)	P(1)-W(1)-C(12)-O(5)	-111(12)
P(1)-W(1)-C(10)-O(3)	73(7)		

X.2.11 [Bis(trimethylsilyl)methyl]iodo(methyl)phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (59)

Die Struktur ist nicht publizierbar, da das C1 zu klein ist. Das bedeutet, dass da mehr Elektronendichte liegt. Da der P–C1-Abstand auch etwas lang ist, ist es möglich, dass da ein schwereres Atom statistisch zu einem gewissen Prozentsatz drunter liegt. z.B. Chlor.

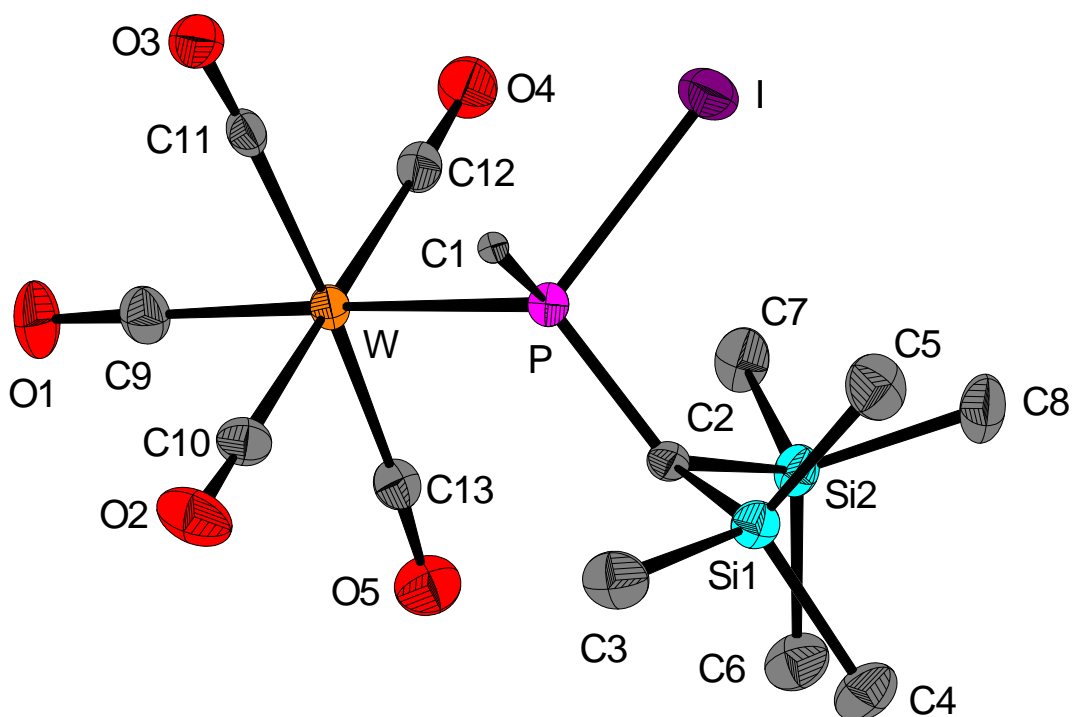


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **59**.

Strukturname	GSTR089, Greg858	
Summenformel	C ₁₃ H ₂₂ IO ₅ PSi ₂ W	
Molare Masse	691.66	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoclin, P 21/n	
Elementarzelle	a = 14.6952(6) Å	α = 90 °
	b = 9.6354(2) Å	β = 100.6680(14) °
	c = 15.3837(6) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	2140.59(13) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 2.146 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.169 mm ⁻¹	
F(000)	1308	
Kristallgröße	0.39 x 0.29 x 0.12 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	2.51 bis 27.99 °	
Indexgrenzen	-16<=h<=19, -9<=k<=12, -20<=l<=16	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	14779 / 5063 [R _{int} = 0.0385]	
Vollständigkeit für θ = 27.99	97.9 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.44312 und 0.11047	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	5063 / 0 / 211	
Güte F ²	1.073	
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.1075	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1097	
Größtes Maximum und Minimum	4.682 und -2.646 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **59**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9433(4)	6802(5)	583(3)	9(1)
C(2)	7550(4)	7487(6)	-804(4)	16(1)
C(3)	9291(5)	6947(9)	-1652(5)	32(2)
C(4)	7754(6)	8674(9)	-2635(5)	32(2)
C(5)	8971(6)	9856(8)	-1003(6)	34(2)
C(6)	5682(5)	7775(9)	-2008(5)	31(2)
C(7)	5677(5)	8144(8)	-81(5)	28(2)
C(8)	6530(6)	10368(8)	-1007(6)	33(2)

C(9)	6894(5)	2959(7)	1287(5)	26(1)
C(10)	8108(5)	3714(7)	138(4)	23(1)
C(11)	8427(5)	4688(6)	1940(4)	20(1)
C(12)	6578(5)	5873(7)	1635(4)	22(1)
C(13)	6264(5)	4692(7)	-176(5)	21(1)
I	8076(1)	9012(1)	1238(1)	32(1)
O(1)	6653(4)	1908(5)	1524(4)	37(1)
O(2)	8559(4)	3113(6)	-271(4)	39(1)
O(3)	9020(4)	4589(5)	2510(3)	29(1)
O(4)	6155(4)	6479(6)	2070(4)	33(1)
O(5)	5676(4)	4582(6)	-763(4)	33(1)
P	8010(1)	6911(2)	327(1)	18(1)
Si(1)	8394(1)	8248(2)	-1489(1)	20(1)
Si(2)	6378(1)	8446(2)	-961(1)	21(1)
W	7336(1)	4765(1)	877(1)	16(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **59**.

C(1)-P	2.058(5)	C(6)-H(6B)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9800	C(6)-H(6C)	0.9800
C(1)-H(1B)	0.9800	C(7)-Si(2)	1.869(7)
C(1)-H(1A)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9800
C(2)-P	1.832(6)	C(7)-H(7B)	0.9800
C(2)-Si(1)	1.917(6)	C(7)-H(7C)	0.9800
C(2)-Si(2)	1.930(6)	C(8)-Si(2)	1.868(8)
C(2)-H(2A)	1.0000	C(8)-H(8A)	0.9800
C(3)-Si(1)	1.869(7)	C(8)-H(8B)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9800	C(8)-H(8C)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(9)-O(1)	1.155(9)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(9)-W	1.999(7)
C(4)-Si(1)	1.883(8)	C(10)-O(2)	1.152(8)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(10)-W	2.020(7)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(11)-O(3)	1.121(9)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(11)-W	2.068(7)
C(5)-Si(1)	1.856(8)	C(12)-O(4)	1.153(8)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(12)-W	2.054(7)
C(5)-H(5B)	0.9800	C(13)-O(5)	1.134(9)
C(5)-H(5C)	0.9800	C(13)-W	2.041(7)
C(6)-Si(2)	1.857(8)	I-P	2.4539(16)
C(6)-H(6A)	0.9800	P-W	2.5062(16)
P-C(1)-H(1C)	109.5	P-C(1)-H(1A)	109.5
P-C(1)-H(1B)	109.5	H(1C)-C(1)-H(1A)	109.5
H(1C)-C(1)-H(1B)	109.5	H(1B)-C(1)-H(1A)	109.5

P-C(2)-Si(1)	118.4(3)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
P-C(2)-Si(2)	115.3(3)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
Si(1)-C(2)-Si(2)	113.7(3)	O(1)-C(9)-W	178.9(6)
P-C(2)-H(2A)	102.0	O(2)-C(10)-W	178.9(6)
Si(1)-C(2)-H(2A)	102.0	O(3)-C(11)-W	177.2(6)
Si(2)-C(2)-H(2A)	102.0	O(4)-C(12)-W	178.9(6)
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	O(5)-C(13)-W	176.6(6)
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	C(2)-P-C(1)	112.4(2)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(2)-P-I	105.1(2)
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	C(1)-P-I	90.04(16)
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(2)-P-W	118.1(2)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(1)-P-W	110.14(16)
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	I-P-W	117.64(6)
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(5)-Si(1)-C(3)	109.5(4)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(5)-Si(1)-C(4)	107.9(4)
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(3)-Si(1)-C(4)	105.3(4)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(5)-Si(1)-C(2)	113.0(3)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(3)-Si(1)-C(2)	111.2(3)
Si(1)-C(5)-H(5A)	109.5	C(4)-Si(1)-C(2)	109.6(3)
Si(1)-C(5)-H(5B)	109.5	C(6)-Si(2)-C(8)	111.3(4)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(6)-Si(2)-C(7)	106.6(4)
Si(1)-C(5)-H(5C)	109.5	C(8)-Si(2)-C(7)	105.5(3)
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(6)-Si(2)-C(2)	106.1(3)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(8)-Si(2)-C(2)	111.7(3)
Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5	C(7)-Si(2)-C(2)	115.7(3)
Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5	C(9)-W-C(10)	89.4(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(9)-W-C(13)	88.4(3)
Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5	C(10)-W-C(13)	88.1(3)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(9)-W-C(12)	91.8(3)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(10)-W-C(12)	178.5(3)
Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5	C(13)-W-C(12)	92.8(3)
Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5	C(9)-W-C(11)	88.2(3)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(10)-W-C(11)	89.6(3)
Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5	C(13)-W-C(11)	176.0(3)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(12)-W-C(11)	89.6(3)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(9)-W-P	174.8(2)
Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5	C(10)-W-P	85.7(2)
Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	C(13)-W-P	93.14(18)
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(12)-W-P	93.02(18)
Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	C(11)-W-P	90.01(18)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **59**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	18(3)	16(3)	14(3)	-1(2)	4(2)	2(2)
C(3)	25(4)	40(4)	31(4)	-5(3)	9(3)	6(3)
C(4)	34(4)	42(4)	22(3)	7(3)	12(3)	3(3)
C(5)	34(4)	30(4)	40(4)	2(3)	11(3)	-8(3)
C(6)	23(4)	41(4)	28(4)	1(3)	2(3)	6(3)
C(7)	25(4)	31(4)	33(4)	5(3)	15(3)	8(3)
C(8)	41(4)	25(4)	36(4)	10(3)	16(3)	12(3)
C(9)	27(4)	23(4)	30(4)	0(3)	8(3)	4(3)
C(10)	21(3)	26(3)	23(3)	-3(3)	3(3)	-4(3)
C(11)	25(3)	14(3)	21(3)	-1(2)	8(3)	2(2)
C(12)	24(3)	19(3)	22(3)	2(2)	5(3)	0(2)
C(13)	18(3)	19(3)	24(3)	-1(2)	4(3)	-1(2)
I	41(1)	28(1)	27(1)	-6(1)	10(1)	-3(1)
O(1)	42(3)	20(3)	51(3)	10(2)	16(3)	-3(2)
O(2)	33(3)	44(3)	41(3)	-18(3)	10(3)	7(2)
O(3)	29(3)	29(3)	27(3)	-1(2)	1(2)	7(2)
O(4)	38(3)	34(3)	31(3)	0(2)	16(2)	9(2)
O(5)	27(3)	40(3)	33(3)	0(2)	3(2)	-5(2)
P	20(1)	16(1)	17(1)	1(1)	3(1)	0(1)
Si(1)	20(1)	22(1)	19(1)	1(1)	7(1)	0(1)
Si(2)	20(1)	22(1)	22(1)	3(1)	7(1)	6(1)
W	18(1)	14(1)	18(1)	1(1)	6(1)	1(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **59**.

	x	y	z	U(eq)
H(1C)	9654	6706	1222	13
H(1B)	9689	7651	373	13
H(1A)	9634	5998	277	13
H(2A)	7372	6588	-1114	19
H(3A)	9040	6009	-1625	47
H(3B)	9839	7057	-1186	47
H(3C)	9464	7093	-2231	47
H(4A)	7339	9463	-2606	48
H(4B)	7389	7868	-2883	48
H(4C)	8199	8915	-3013	48
H(5A)	9134	9756	-359	51

H(5B)	8549	10645	-1148	51
H(5C)	9534	10017	-1245	51
H(6A)	5572	6779	-1948	47
H(6B)	6020	7927	-2493	47
H(6C)	5088	8264	-2136	47
H(7A)	6001	8537	479	43
H(7B)	5591	7145	-10	43
H(7C)	5072	8593	-250	43
H(8A)	6868	10598	-1480	49
H(8B)	6880	10696	-439	49
H(8C)	5921	10817	-1125	49

Tabelle 6: Torsionswinkel [°] für **59**.

Si(1)-C(2)-P-C(1)	-12.3(4)	O(5)-C(13)-W-C(10)	52(10)
Si(2)-C(2)-P-C(1)	-151.9(3)	O(5)-C(13)-W-C(12)	-129(10)
Si(1)-C(2)-P-I	84.1(3)	O(5)-C(13)-W-C(11)	-3(12)
Si(2)-C(2)-P-I	-55.4(3)	O(5)-C(13)-W-P	138(10)
Si(1)-C(2)-P-W	-142.3(3)	O(4)-C(12)-W-C(9)	36(35)
Si(2)-C(2)-P-W	78.2(3)	O(4)-C(12)-W-C(10)	-110(34)
P-C(2)-Si(1)-C(5)	-62.3(5)	O(4)-C(12)-W-C(13)	124(35)
Si(2)-C(2)-Si(1)-C(5)	77.9(4)	O(4)-C(12)-W-C(11)	-52(35)
P-C(2)-Si(1)-C(3)	61.4(5)	O(4)-C(12)-W-P	-142(35)
Si(2)-C(2)-Si(1)-C(3)	-158.5(3)	O(3)-C(11)-W-C(9)	39(12)
P-C(2)-Si(1)-C(4)	177.3(4)	O(3)-C(11)-W-C(10)	-50(12)
Si(2)-C(2)-Si(1)-C(4)	-42.5(4)	O(3)-C(11)-W-C(13)	5(14)
P-C(2)-Si(2)-C(6)	-138.1(4)	O(3)-C(11)-W-C(12)	131(12)
Si(1)-C(2)-Si(2)-C(6)	80.4(4)	O(3)-C(11)-W-P	-136(12)
P-C(2)-Si(2)-C(8)	100.5(4)	C(2)-P-W-C(9)	97(2)
Si(1)-C(2)-Si(2)-C(8)	-41.0(4)	C(1)-P-W-C(9)	-34(2)
P-C(2)-Si(2)-C(7)	-20.2(5)	I-P-W-C(9)	-135(2)
Si(1)-C(2)-Si(2)-C(7)	-161.6(3)	C(2)-P-W-C(10)	76.8(3)
O(1)-C(9)-W-C(10)	37(37)	C(1)-P-W-C(10)	-54.1(3)
O(1)-C(9)-W-C(13)	126(37)	I-P-W-C(10)	-155.3(2)
O(1)-C(9)-W-C(12)	-142(37)	C(2)-P-W-C(13)	-11.0(3)
O(1)-C(9)-W-C(11)	-52(37)	C(1)-P-W-C(13)	-142.0(2)
O(1)-C(9)-W-P	18(39)	I-P-W-C(13)	116.86(19)
O(2)-C(10)-W-C(9)	-82(34)	C(2)-P-W-C(12)	-104.0(3)
O(2)-C(10)-W-C(13)	-171(34)	C(1)-P-W-C(12)	125.0(2)
O(2)-C(10)-W-C(12)	63(39)	I-P-W-C(12)	23.9(2)
O(2)-C(10)-W-C(11)	6(34)	C(2)-P-W-C(11)	166.4(3)
O(2)-C(10)-W-P	96(34)	C(1)-P-W-C(11)	35.4(2)
O(5)-C(13)-W-C(9)	-37(10)	I-P-W-C(11)	-65.68(18)

X.2.12 [Bis(trimethylsilyl)methyl(trimethyl)phosphonium][tetracarbonyl(triiodo)wolframat(IV)] (**60**)

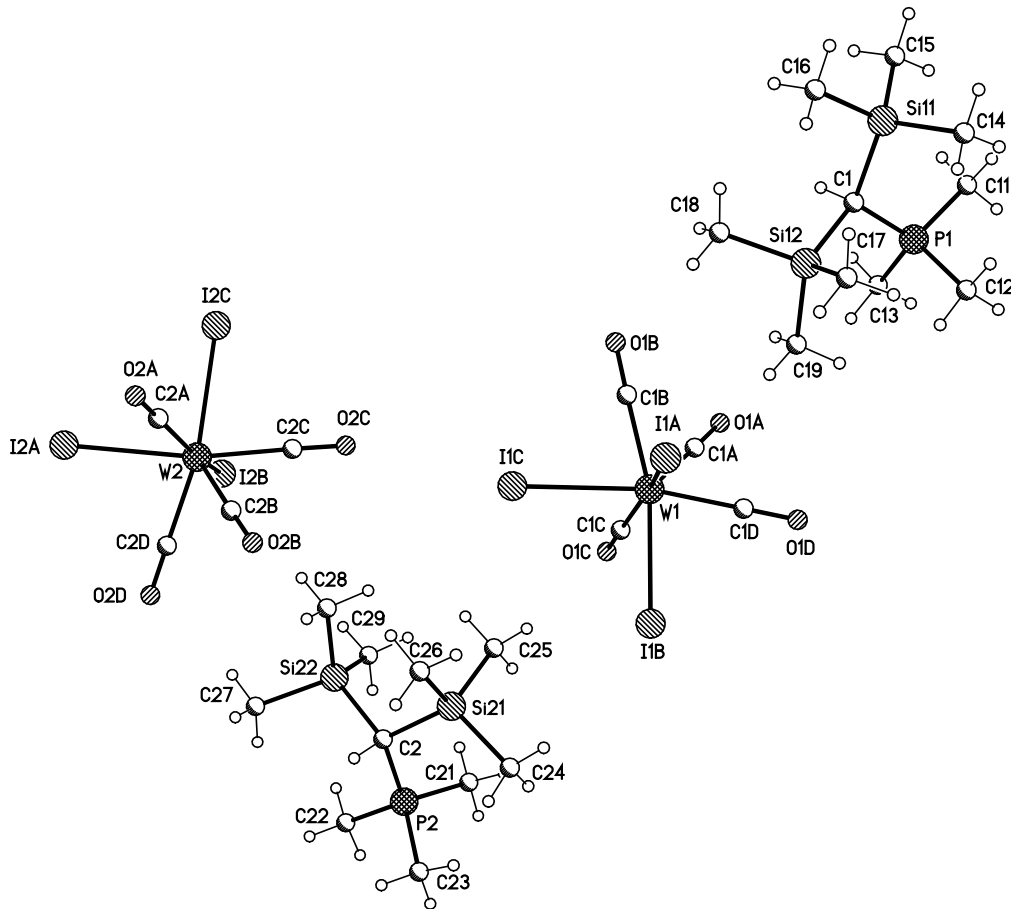


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **60**.

Strukturname	str022_m	
Summenformel	$C_{14}H_{28}I_3O_4PSi_2W$ $[C_{10}H_{28}PSi_2]^+ [(CO)_4WI_3]^-$	
Molare Masse	912.06	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Pbc _a (No.61)	
Elementarzelle	$a = 17.5907(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.4856(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 34.6938(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$10671.3(2)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	16, 2.271 Mg/m ³	

Absorptionskoeffizient	7.966 mm ⁻¹
F(000)	6720
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.15 mm ³
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Gemessener Θ -Bereich	2.92 bis 25.02 °
Indexgrenzen	-20 \leq h \leq 16, -20 \leq k \leq 19, -40 \leq l \leq 41
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	47812 / 9412 [R _{int} = 0.0697]
Vollständigkeit für $\theta = 25.02$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.41737 und 0.21995
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	9412 / 0 / 451
Güte F ²	0.864
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0263, wR ₂ = 0.0432
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0457, wR ₂ = 0.0462
Größtes Maximum und Minimum	0.750 und -0.918 e·Å ⁻³

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **60**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	5446(1)	2643(1)	1359(1)	18(1)
I(1A)	7060(1)	2708(1)	1487(1)	29(1)
I(1B)	5217(1)	2606(1)	2174(1)	30(1)
I(1C)	5354(1)	4283(1)	1365(1)	26(1)
C(1A)	4958(3)	2003(3)	970(2)	24(1)
O(1A)	4671(2)	1629(2)	732(1)	32(1)
C(1B)	5870(3)	2976(3)	844(2)	24(1)
O(1B)	6099(2)	3144(2)	550(1)	34(1)
C(1C)	4307(3)	2837(3)	1414(2)	26(1)
O(1C)	3674(2)	2916(2)	1440(1)	37(1)
C(1D)	5706(3)	1561(3)	1503(1)	23(1)
O(1D)	5844(2)	940(2)	1587(1)	29(1)
C(1)	7503(3)	509(3)	-117(1)	19(1)
P(1)	6953(1)	-331(1)	-39(1)	21(1)
C(11)	6983(3)	-1012(3)	-423(1)	27(1)
C(12)	7306(3)	-836(3)	369(1)	30(2)
C(13)	5971(3)	-123(3)	33(2)	27(1)
Si(11)	8419(1)	365(1)	-413(1)	23(1)
C(14)	9014(3)	-406(3)	-193(1)	29(1)
C(15)	8183(3)	124(3)	-921(1)	31(2)
C(16)	8963(3)	1271(3)	-425(2)	34(2)

Si(12)	7601(1)	1135(1)	330(1)	23(1)
C(17)	8450(3)	865(3)	624(2)	34(2)
C(18)	7678(3)	2150(3)	183(2)	36(2)
C(19)	6744(3)	1089(3)	648(1)	30(2)
W(2)	4620(1)	8053(1)	1130(1)	18(1)
I(2A)	4408(1)	9669(1)	1051(1)	35(1)
I(2B)	3081(1)	7772(1)	921(1)	33(1)
I(2C)	5017(1)	7907(1)	332(1)	33(1)
C(2A)	5690(4)	8503(3)	1112(2)	28(1)
O(2A)	6273(2)	8755(2)	1102(1)	42(1)
C(2B)	5154(3)	7599(3)	1570(2)	25(1)
O(2B)	5474(2)	7327(2)	1828(1)	38(1)
C(2C)	4607(3)	6903(3)	1042(2)	27(1)
O(2C)	4611(2)	6264(2)	1001(1)	36(1)
C(2D)	4033(3)	8369(3)	1604(2)	26(1)
O(2D)	3702(2)	8545(2)	1874(1)	38(1)
C(2)	2968(3)	5612(3)	2626(1)	18(1)
P(2)	2197(1)	5281(1)	2918(1)	20(1)
C(21)	1762(3)	4439(3)	2714(1)	24(1)
C(22)	1458(3)	5978(3)	2974(2)	28(1)
C(23)	2490(3)	5090(3)	3402(1)	28(1)
Si(21)	3701(1)	4828(1)	2506(1)	23(1)
C(24)	3842(3)	4119(3)	2899(2)	36(2)
C(25)	3399(3)	4293(3)	2069(1)	31(2)
C(26)	4646(3)	5281(3)	2441(2)	35(2)
Si(22)	2674(1)	6230(1)	2191(1)	27(1)
C(27)	2376(3)	7193(3)	2356(2)	38(2)
C(28)	3511(3)	6384(3)	1872(2)	39(2)
C(29)	1890(3)	5783(3)	1905(2)	40(2)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **60**.

W(1)-C(1A)	1.953(6)	C(1)-P(1)	1.779(5)
W(1)-C(1D)	2.009(5)	C(1)-Si(12)	1.908(5)
W(1)-C(1B)	2.022(6)	C(1)-Si(11)	1.928(5)
W(1)-C(1C)	2.041(6)	P(1)-C(12)	1.781(5)
W(1)-I(1B)	2.8575(4)	P(1)-C(13)	1.783(5)
W(1)-I(1C)	2.8717(4)	P(1)-C(11)	1.787(5)
W(1)-I(1A)	2.8752(4)	Si(11)-C(16)	1.851(5)
C(1A)-O(1A)	1.167(6)	Si(11)-C(15)	1.857(5)
C(1B)-O(1B)	1.135(6)	Si(11)-C(14)	1.870(5)
C(1C)-O(1C)	1.127(6)	Si(12)-C(18)	1.853(5)
C(1D)-O(1D)	1.149(5)	Si(12)-C(17)	1.868(5)

Si(12)-C(19)	1.868(5)	C(2)-P(2)	1.789(5)
W(2)-C(2B)	1.960(6)	C(2)-Si(21)	1.927(5)
W(2)-C(2D)	2.019(6)	C(2)-Si(22)	1.927(5)
W(2)-C(2C)	2.035(6)	P(2)-C(23)	1.786(5)
W(2)-C(2A)	2.041(6)	P(2)-C(22)	1.793(5)
W(2)-I(2B)	2.8468(4)	P(2)-C(21)	1.803(5)
W(2)-I(2A)	2.8626(4)	Si(21)-C(26)	1.857(5)
W(2)-I(2C)	2.8648(4)	Si(21)-C(25)	1.857(5)
C(2A)-O(2A)	1.115(6)	Si(21)-C(24)	1.860(5)
C(2B)-O(2B)	1.161(6)	Si(22)-C(27)	1.853(5)
C(2C)-O(2C)	1.126(6)	Si(22)-C(28)	1.863(6)
C(2D)-O(2D)	1.146(6)	Si(22)-C(29)	1.869(5)
C(1A)-W(1)-C(1D)	74.4(2)	C(1)-P(1)-C(11)	114.9(2)
C(1A)-W(1)-C(1B)	73.5(2)	C(12)-P(1)-C(11)	104.6(2)
C(1D)-W(1)-C(1B)	114.0(2)	C(13)-P(1)-C(11)	105.7(2)
C(1A)-W(1)-C(1C)	74.2(2)	C(16)-Si(11)-C(15)	106.7(2)
C(1D)-W(1)-C(1C)	110.9(2)	C(16)-Si(11)-C(14)	109.7(2)
C(1B)-W(1)-C(1C)	113.3(2)	C(15)-Si(11)-C(14)	110.4(2)
C(1A)-W(1)-I(1B)	127.52(15)	C(16)-Si(11)-C(1)	109.4(2)
C(1D)-W(1)-I(1B)	76.44(14)	C(15)-Si(11)-C(1)	110.3(2)
C(1B)-W(1)-I(1B)	158.96(14)	C(14)-Si(11)-C(1)	110.2(2)
C(1C)-W(1)-I(1B)	76.93(14)	C(18)-Si(12)-C(17)	109.5(3)
C(1A)-W(1)-I(1C)	123.49(14)	C(18)-Si(12)-C(19)	105.2(2)
C(1D)-W(1)-I(1C)	162.12(14)	C(17)-Si(12)-C(19)	108.2(3)
C(1B)-W(1)-I(1C)	74.87(14)	C(18)-Si(12)-C(1)	109.4(2)
C(1C)-W(1)-I(1C)	77.16(14)	C(17)-Si(12)-C(1)	111.8(2)
I(1B)-W(1)-I(1C)	90.484(12)	C(19)-Si(12)-C(1)	112.5(2)
C(1A)-W(1)-I(1A)	124.29(16)	C(2B)-W(2)-C(2D)	73.9(2)
C(1D)-W(1)-I(1A)	76.99(15)	C(2B)-W(2)-C(2C)	73.8(2)
C(1B)-W(1)-I(1A)	76.18(15)	C(2D)-W(2)-C(2C)	112.7(2)
C(1C)-W(1)-I(1A)	161.52(14)	C(2B)-W(2)-C(2A)	74.8(2)
I(1B)-W(1)-I(1A)	89.278(12)	C(2D)-W(2)-C(2A)	113.1(2)
I(1C)-W(1)-I(1A)	90.902(12)	C(2C)-W(2)-C(2A)	112.8(2)
O(1A)-C(1A)-W(1)	178.8(5)	C(2B)-W(2)-I(2B)	125.71(15)
O(1B)-C(1B)-W(1)	177.9(5)	C(2D)-W(2)-I(2B)	76.55(16)
O(1C)-C(1C)-W(1)	177.4(5)	C(2C)-W(2)-I(2B)	77.28(15)
O(1D)-C(1D)-W(1)	179.1(5)	C(2A)-W(2)-I(2B)	159.44(15)
P(1)-C(1)-Si(12)	113.5(3)	C(2B)-W(2)-I(2A)	122.49(14)
P(1)-C(1)-Si(11)	115.3(2)	C(2D)-W(2)-I(2A)	74.99(14)
Si(12)-C(1)-Si(11)	115.6(3)	C(2C)-W(2)-I(2A)	163.72(15)
C(1)-P(1)-C(12)	109.9(2)	C(2A)-W(2)-I(2A)	74.78(15)
C(1)-P(1)-C(13)	112.3(2)	I(2B)-W(2)-I(2A)	91.269(13)
C(12)-P(1)-C(13)	109.1(2)	C(2B)-W(2)-I(2C)	126.78(15)

C(2D)-W(2)-I(2C)	159.33(15)	C(23)-P(2)-C(21)	109.8(2)
C(2C)-W(2)-I(2C)	76.70(14)	C(2)-P(2)-C(21)	111.3(2)
C(2A)-W(2)-I(2C)	77.27(15)	C(22)-P(2)-C(21)	106.9(2)
I(2B)-W(2)-I(2C)	88.314(13)	C(26)-Si(21)-C(25)	111.8(2)
I(2A)-W(2)-I(2C)	91.609(12)	C(26)-Si(21)-C(24)	104.7(3)
O(2A)-C(2A)-W(2)	179.4(6)	C(25)-Si(21)-C(24)	107.6(2)
O(2B)-C(2B)-W(2)	179.6(5)	C(26)-Si(21)-C(2)	108.8(2)
O(2C)-C(2C)-W(2)	178.3(5)	C(25)-Si(21)-C(2)	110.0(2)
O(2D)-C(2D)-W(2)	179.6(6)	C(24)-Si(21)-C(2)	113.9(2)
P(2)-C(2)-Si(21)	113.5(2)	C(27)-Si(22)-C(28)	106.0(3)
P(2)-C(2)-Si(22)	114.9(3)	C(27)-Si(22)-C(29)	109.6(3)
Si(21)-C(2)-Si(22)	114.2(2)	C(28)-Si(22)-C(29)	109.2(3)
C(23)-P(2)-C(2)	112.0(2)	C(27)-Si(22)-C(2)	110.1(2)
C(23)-P(2)-C(22)	103.5(2)	C(28)-Si(22)-C(2)	109.5(2)
C(2)-P(2)-C(22)	113.0(2)	C(29)-Si(22)-C(2)	112.2(2)

Tabelle 4: Torsionswinkel [°] für **60**.

C(1D)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-138(24)	Si(12)-C(1)-P(1)-C(13)	69.6(3)
C(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-16(24)	Si(11)-C(1)-P(1)-C(13)	-153.7(3)
C(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	104(24)	Si(12)-C(1)-P(1)-C(11)	-169.6(3)
I(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	163(24)	Si(11)-C(1)-P(1)-C(11)	-32.9(4)
I(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	42(24)	P(1)-C(1)-Si(11)-C(16)	-174.5(3)
I(1A)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-76(24)	Si(12)-C(1)-Si(11)-C(16)	-38.7(3)
C(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-13(14)	P(1)-C(1)-Si(11)-C(15)	68.3(3)
C(1D)-W(1)-C(1B)-O(1B)	51(14)	Si(12)-C(1)-Si(11)-C(15)	-155.9(3)
C(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-77(14)	P(1)-C(1)-Si(11)-C(14)	-53.9(3)
I(1B)-W(1)-C(1B)-O(1B)	167(14)	Si(12)-C(1)-Si(11)-C(14)	81.9(3)
I(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-146(14)	P(1)-C(1)-Si(12)-C(18)	-148.9(3)
I(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	120(14)	Si(11)-C(1)-Si(12)-C(18)	74.5(3)
C(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	35(11)	P(1)-C(1)-Si(12)-C(17)	89.7(3)
C(1D)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-31(11)	Si(11)-C(1)-Si(12)-C(17)	-46.9(3)
C(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	98(11)	P(1)-C(1)-Si(12)-C(19)	-32.3(3)
I(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-101(11)	Si(11)-C(1)-Si(12)-C(19)	-168.9(3)
I(1C)-W(1)-C(1C)-O(1C)	165(100)	C(2B)-W(2)-C(2A)-O(2A)	-113(47)
I(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-144(10)	C(2D)-W(2)-C(2A)-O(2A)	-49(47)
C(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-76(32)	C(2C)-W(2)-C(2A)-O(2A)	-178(100)
C(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-140(32)	I(2B)-W(2)-C(2A)-O(2A)	66(47)
C(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-11(32)	I(2A)-W(2)-C(2A)-O(2A)	17(47)
I(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	59(32)	I(2C)-W(2)-C(2A)-O(2A)	113(47)
I(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	103(32)	C(2D)-W(2)-C(2B)-O(2B)	173(100)
I(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	152(100)	C(2C)-W(2)-C(2B)-O(2B)	52(82)
Si(12)-C(1)-P(1)-C(12)	-52.0(3)	C(2A)-W(2)-C(2B)-O(2B)	-67(82)
Si(11)-C(1)-P(1)-C(12)	84.7(3)	I(2B)-W(2)-C(2B)-O(2B)	113(82)

I(2A)-W(2)-C(2B)-O(2B)	-128(82)	Si(21)-C(2)-P(2)-C(22)	-172.2(2)
I(2C)-W(2)-C(2B)-O(2B)	-6(82)	Si(22)-C(2)-P(2)-C(22)	-38.1(3)
C(2B)-W(2)-C(2C)-O(2C)	-4(19)	Si(21)-C(2)-P(2)-C(21)	-51.9(3)
C(2D)-W(2)-C(2C)-O(2C)	-68(19)	Si(22)-C(2)-P(2)-C(21)	82.1(3)
C(2A)-W(2)-C(2C)-O(2C)	61(19)	P(2)-C(2)-Si(21)-C(26)	-150.8(3)
I(2B)-W(2)-C(2C)-O(2C)	-138(19)	Si(22)-C(2)-Si(21)-C(26)	74.8(3)
I(2A)-W(2)-C(2C)-O(2C)	176(100)	P(2)-C(2)-Si(21)-C(25)	86.4(3)
I(2C)-W(2)-C(2C)-O(2C)	131(19)	Si(22)-C(2)-Si(21)-C(25)	-48.0(3)
C(2B)-W(2)-C(2D)-O(2D)	-7(100)	P(2)-C(2)-Si(21)-C(24)	-34.4(4)
C(2C)-W(2)-C(2D)-O(2D)	57(100)	Si(22)-C(2)-Si(21)-C(24)	-168.9(3)
C(2A)-W(2)-C(2D)-O(2D)	-73(100)	P(2)-C(2)-Si(22)-C(27)	73.6(3)
I(2B)-W(2)-C(2D)-O(2D)	127(100)	Si(21)-C(2)-Si(22)-C(27)	-152.6(3)
I(2A)-W(2)-C(2D)-O(2D)	-138(100)	P(2)-C(2)-Si(22)-C(28)	-170.2(3)
I(2C)-W(2)-C(2D)-O(2D)	171(100)	Si(21)-C(2)-Si(22)-C(28)	-36.4(3)
Si(21)-C(2)-P(2)-C(23)	71.3(3)	P(2)-C(2)-Si(22)-C(29)	-48.8(3)
Si(22)-C(2)-P(2)-C(23)	-154.6(3)	Si(21)-C(2)-Si(22)-C(29)	85.0(3)

X.2.13 [Bis(trimethylsilyl)methyl]fluorophosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**65a**)

[1A]. F1 und H1(P) ist Fehlgeordnet, die Hauptkomponente (82,2%) ist dargestellt.

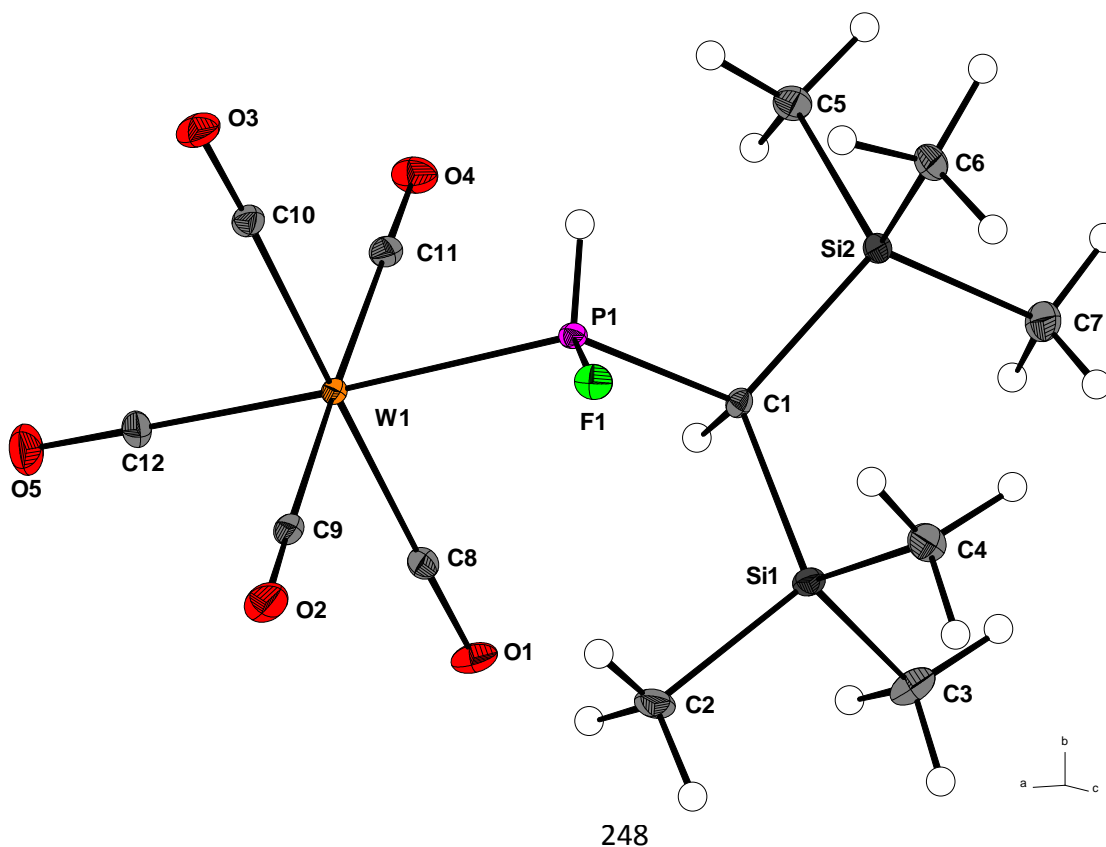


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **65a**.

Strukturname	joerg43/GSTR029	
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ FO ₅ PSi ₂ W	
Molare Masse	534.28	
Temperatur	110(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoclin, P 21/n	
Elementarzelle	a = 12.1917(3) Å	α = 90 °
	b = 13.7965(3) Å	β = 116.9830(10) °
	c = 13.1040(2) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	1964.19(7) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.807 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.108 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Kristallgröße	0.23 x 0.16 x 0.09 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	3.09 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -17<=l<=16	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	36635 / 4500 [R _{int} = 0.0595]	
Vollständigkeit für θ = 27.48	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.6094 und 0.3340	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4500 / 0 / 215	
Güte F ²	1.051	
Endgültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0290, wR ₂ = 0.0673	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0341, wR ₂ = 0.0691	
Größtes Maximum und Minimum	1.688 und -2.432 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **65a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	5268(1)	7598(1)	4430(1)	17(1)
P(1)	3140(1)	7790(1)	4108(1)	16(1)
F(1)	2123(2)	7230(2)	3016(2)	24(1)
F(1A)	2677(9)	8878(7)	3700(8)	18(3)
C(1)	2690(3)	7495(2)	5208(3)	16(1)
C(2)	2781(4)	5348(3)	4484(3)	30(1)
C(3)	2331(4)	5780(3)	6500(3)	36(1)
C(4)	338(3)	6218(3)	4089(3)	30(1)

C(5)	2794(4)	9635(3)	5867(3)	30(1)
C(6)	348(3)	8793(3)	4133(3)	27(1)
C(7)	1439(4)	8213(3)	6660(3)	35(1)
C(8)	5614(3)	6687(3)	5773(3)	21(1)
C(9)	4745(4)	6445(3)	3308(3)	26(1)
C(10)	4873(3)	8491(3)	3056(3)	22(1)
C(11)	5720(3)	8755(3)	5525(3)	23(1)
C(12)	7041(4)	7499(2)	4712(4)	26(1)
Si(1)	2015(1)	6219(1)	5050(1)	20(1)
Si(2)	1803(1)	8527(1)	5459(1)	19(1)
O(1)	5783(3)	6183(2)	6504(2)	31(1)
O(2)	4425(3)	5825(2)	2673(3)	43(1)
O(3)	4657(3)	8958(2)	2274(2)	34(1)
O(4)	5978(3)	9391(2)	6141(2)	34(1)
O(5)	8035(3)	7450(2)	4876(3)	44(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **65a**.

W(1)-C(12)	2.025(4)	C(4)-Si(1)	1.852(4)
W(1)-C(8)	2.044(3)	C(4)-H(4A)	0.9800
W(1)-C(11)	2.047(4)	C(4)-H(4B)	0.9800
W(1)-C(10)	2.051(3)	C(4)-H(4C)	0.9800
W(1)-C(9)	2.061(4)	C(5)-Si(2)	1.869(4)
W(1)-P(1)	2.4463(9)	C(5)-H(5A)	0.9800
P(1)-F(1)	1.603(3)	C(5)-H(5B)	0.9800
P(1)-F(1A)	1.608(10)	C(5)-H(5C)	0.9800
P(1)-C(1)	1.805(4)	C(6)-Si(2)	1.872(4)
P(1)-H(1)	1.0000	C(6)-H(6A)	0.9800
C(1)-Si(2)	1.905(3)	C(6)-H(6B)	0.9800
C(1)-Si(1)	1.915(3)	C(6)-H(6C)	0.9800
C(1)-HC1	1.11(5)	C(7)-Si(2)	1.870(4)
C(2)-Si(1)	1.869(4)	C(7)-H(7A)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800	C(8)-O(1)	1.125(4)
C(3)-Si(1)	1.860(3)	C(9)-O(2)	1.133(4)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(10)-O(3)	1.135(4)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(11)-O(4)	1.137(4)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(12)-O(5)	1.133(6)
C(12)-W(1)-C(8)	90.83(15)	C(11)-W(1)-C(10)	91.63(13)
C(12)-W(1)-C(11)	89.94(15)	C(12)-W(1)-C(9)	92.12(15)
C(8)-W(1)-C(11)	89.52(13)	C(8)-W(1)-C(9)	90.89(13)
C(12)-W(1)-C(10)	90.37(15)	C(11)-W(1)-C(9)	177.90(14)
C(8)-W(1)-C(10)	178.33(13)	C(10)-W(1)-C(9)	87.92(14)

C(12)-W(1)-P(1)	177.63(10)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(8)-W(1)-P(1)	90.22(10)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(11)-W(1)-P(1)	87.95(10)	Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5
C(10)-W(1)-P(1)	88.62(10)	Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5
C(9)-W(1)-P(1)	89.99(11)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
F(1)-P(1)-F(1A)	98.1(4)	Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5
F(1)-P(1)-C(1)	102.24(15)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
F(1A)-P(1)-C(1)	106.7(4)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
F(1)-P(1)-W(1)	115.60(10)	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
F(1A)-P(1)-W(1)	110.1(4)	Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5
C(1)-P(1)-W(1)	121.36(12)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
F(1)-P(1)-H(1)	105.4	Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5
F(1A)-P(1)-H(1)	7.4	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(1)-P(1)-H(1)	105.4	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
W(1)-P(1)-H(1)	105.4	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
P(1)-C(1)-Si(2)	111.83(16)	Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5
P(1)-C(1)-Si(1)	113.10(17)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(2)-C(1)-Si(1)	117.13(19)	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5
P(1)-C(1)-HC1	101(2)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(2)-C(1)-HC1	108.4(19)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(1)-C(1)-HC1	103.9(17)	O(1)-C(8)-W(1)	178.7(3)
Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	O(2)-C(9)-W(1)	178.0(4)
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	O(3)-C(10)-W(1)	177.6(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	O(4)-C(11)-W(1)	179.3(3)
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	O(5)-C(12)-W(1)	179.5(4)
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(4)-Si(1)-C(3)	110.34(19)
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(4)-Si(1)-C(2)	109.06(18)
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	C(3)-Si(1)-C(2)	106.64(19)
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	C(4)-Si(1)-C(1)	111.19(17)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(3)-Si(1)-C(1)	108.03(17)
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	C(2)-Si(1)-C(1)	111.49(17)
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(5)-Si(2)-C(7)	108.54(17)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(5)-Si(2)-C(6)	108.79(18)
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	C(7)-Si(2)-C(6)	109.88(19)
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(5)-Si(2)-C(1)	108.47(16)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(7)-Si(2)-C(1)	110.06(16)
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(6)-Si(2)-C(1)	111.05(17)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65a**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	21(1)	14(1)	19(1)	2(1)	13(1)	2(1)
P(1)	22(1)	14(1)	15(1)	1(1)	10(1)	1(1)
F(1)	29(2)	24(1)	16(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
C(1)	18(2)	17(2)	14(2)	-1(1)	9(2)	-2(1)
C(2)	29(2)	14(2)	46(2)	-4(2)	16(2)	-1(2)
C(3)	45(3)	29(2)	33(2)	6(2)	18(2)	-9(2)
C(4)	21(2)	27(2)	38(2)	-5(2)	10(2)	-3(2)
C(5)	39(2)	20(2)	35(2)	-7(2)	21(2)	-3(2)
C(6)	20(2)	29(2)	31(2)	3(2)	11(2)	6(2)
C(7)	51(3)	31(2)	36(2)	-2(2)	32(2)	1(2)
C(8)	24(2)	19(2)	24(2)	-3(1)	13(2)	0(1)
C(9)	37(2)	20(2)	33(2)	4(2)	26(2)	2(2)
C(10)	27(2)	19(2)	24(2)	-2(1)	14(2)	-2(1)
C(11)	26(2)	20(2)	23(2)	3(1)	12(2)	2(2)
C(12)	28(2)	29(2)	29(2)	4(1)	19(2)	5(2)
Si(1)	21(1)	16(1)	24(1)	1(1)	10(1)	-2(1)
Si(2)	24(1)	17(1)	21(1)	-2(1)	14(1)	0(1)
O(1)	44(2)	21(1)	24(1)	7(1)	12(1)	-1(1)
O(2)	74(2)	23(2)	51(2)	-13(1)	46(2)	-11(2)
O(3)	46(2)	28(2)	29(1)	9(1)	18(1)	1(1)
O(4)	47(2)	24(2)	28(1)	-5(1)	16(1)	0(1)
O(5)	29(2)	57(2)	52(2)	5(1)	24(2)	5(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2950	8494	3944	19
HC1	3610(40)	7440(20)	5970(40)	25(12)
H(2A)	2468	4692	4479	45
H(2B)	3672	5361	4974	45
H(2C)	2604	5534	3703	45
H(3A)	1885	6183	6803	54
H(3B)	3217	5819	7011	54
H(3C)	2060	5105	6449	54
H(4A)	25	5553	3991	45
H(4B)	181	6485	3342	45
H(4C)	-80	6617	4425	45

H(5A)	2920	9848	5215	45
H(5B)	3591	9485	6516	45
H(5C)	2389	10152	6084	45
H(6A)	7	9411	4225	40
H(6B)	-249	8273	4004	40
H(6C)	526	8834	3476	40
H(7A)	2187	7985	7318	52
H(7B)	815	7701	6412	52
H(7C)	1125	8789	6880	52

Tabelle 6: Torsionswinkel [°] für **65a**.

C(12)-W(1)-P(1)-F(1)	138(3)	C(10)-W(1)-C(9)-O(2)	-56(9)
C(8)-W(1)-P(1)-F(1)	-105.73(15)	P(1)-W(1)-C(9)-O(2)	33(9)
C(11)-W(1)-P(1)-F(1)	164.76(14)	C(12)-W(1)-C(10)-O(3)	74(8)
C(10)-W(1)-P(1)-F(1)	73.08(15)	C(8)-W(1)-C(10)-O(3)	-63(10)
C(9)-W(1)-P(1)-F(1)	-14.84(15)	C(11)-W(1)-C(10)-O(3)	164(8)
C(12)-W(1)-P(1)-F(1A)	28(3)	C(9)-W(1)-C(10)-O(3)	-18(8)
C(8)-W(1)-P(1)-F(1A)	144.4(4)	P(1)-W(1)-C(10)-O(3)	-109(8)
C(11)-W(1)-P(1)-F(1A)	54.9(4)	C(12)-W(1)-C(11)-O(4)	-67(29)
C(10)-W(1)-P(1)-F(1A)	-36.8(4)	C(8)-W(1)-C(11)-O(4)	24(29)
C(9)-W(1)-P(1)-F(1A)	-124.8(4)	C(10)-W(1)-C(11)-O(4)	-157(29)
C(12)-W(1)-P(1)-C(1)	-97(3)	C(9)-W(1)-C(11)-O(4)	125(28)
C(8)-W(1)-P(1)-C(1)	18.83(15)	P(1)-W(1)-C(11)-O(4)	114(29)
C(11)-W(1)-P(1)-C(1)	-70.68(15)	C(8)-W(1)-C(12)-O(5)	-92(50)
C(10)-W(1)-P(1)-C(1)	-162.36(15)	C(11)-W(1)-C(12)-O(5)	-3(50)
C(9)-W(1)-P(1)-C(1)	109.72(15)	C(10)-W(1)-C(12)-O(5)	89(50)
F(1)-P(1)-C(1)-Si(2)	-100.53(19)	C(9)-W(1)-C(12)-O(5)	177(100)
F(1A)-P(1)-C(1)-Si(2)	1.9(4)	P(1)-W(1)-C(12)-O(5)	24(52)
W(1)-P(1)-C(1)-Si(2)	128.94(14)	P(1)-C(1)-Si(1)-C(4)	-87.1(2)
F(1)-P(1)-C(1)-Si(1)	34.3(2)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	45.1(2)
F(1A)-P(1)-C(1)-Si(1)	136.7(4)	P(1)-C(1)-Si(1)-C(3)	151.7(2)
W(1)-P(1)-C(1)-Si(1)	-96.25(18)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	-76.1(2)
C(12)-W(1)-C(8)-O(1)	-164(14)	P(1)-C(1)-Si(1)-C(2)	34.8(3)
C(11)-W(1)-C(8)-O(1)	106(14)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	167.07(19)
C(10)-W(1)-C(8)-O(1)	-28(16)	P(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	-58.2(2)
C(9)-W(1)-C(8)-O(1)	-72(14)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	169.00(18)
P(1)-W(1)-C(8)-O(1)	18(14)	P(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	-176.8(2)
C(12)-W(1)-C(9)-O(2)	-146(9)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	50.4(3)
C(8)-W(1)-C(9)-O(2)	123(9)	P(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	61.3(2)
C(11)-W(1)-C(9)-O(2)	22(11)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	-71.5(2)

X.2.14 [Bis(trimethylsilyl)methyl]fluorophosphan- κP]pentacarbonylchrom(0) (**65c**)

Die P-F und P-H-Abstände sind wegen der Lagefehlordnung nicht so gut bestimmt.

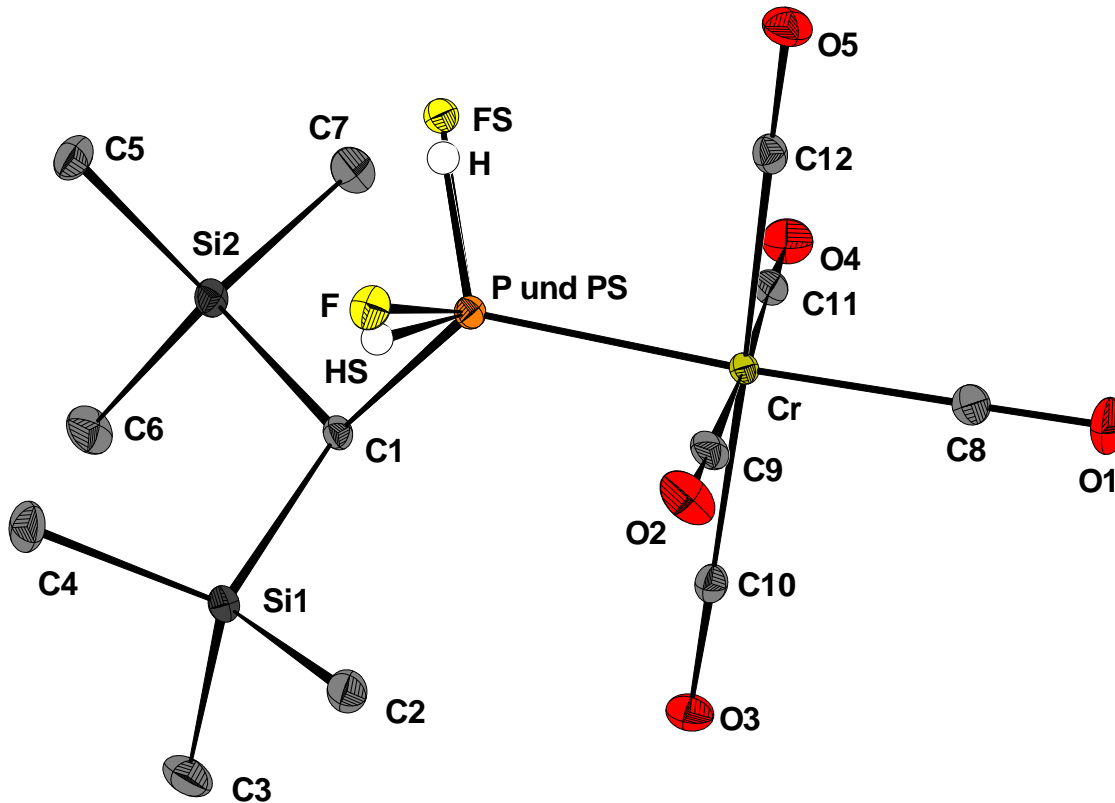


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **65c**.

Strukturname	GSTR086, Greg830	
Summenformel	$C_{12}H_{20}CrFO_5PSi_2$	
Molare Masse	402.43	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoclin, P 21/n	
Elementarzelle	$a = 12.0700(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.6864(5)$ Å	$\beta = 116.2880(10)^\circ$
	$c = 12.9539(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$1918.60(11)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.393 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.829 mm ⁻¹	
F(000)	832	
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Diffraktometer	X8-KappaApexII	

Gemessener θ -Bereich	2.30 bis 27.00 °
Indexgrenzen	-15 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 16
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	11537 / 4067 [$R_{\text{int}} = 0.0613$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.00$	96.9 %
Absorptionskorrektur	Mulabs
Max. und min. Transmission	0.91003 und 0.73588
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4067 / 4 / 221
Güte F^2	1.032
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0265$, $wR_2 = 0.0675$
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0344$, $wR_2 = 0.0698$
Größtes Maximum und Minimum	0.404 und -0.577 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65c**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2291(3)	2505(2)	5189(3)	17(1)
C(2)	-2230(3)	4673(3)	4439(3)	31(1)
C(3)	-2683(4)	4231(3)	6479(3)	37(1)
C(4)	-4674(3)	3776(3)	4043(4)	34(1)
C(5)	-4640(3)	1197(3)	4092(3)	31(1)
C(6)	-3597(4)	1779(3)	6624(3)	35(1)
C(7)	-2215(4)	350(3)	5849(3)	31(1)
C(8)	1902(4)	2492(3)	4696(3)	29(1)
C(9)	-220(3)	3493(3)	3414(3)	26(1)
C(10)	540(3)	3246(3)	5689(3)	21(1)
C(11)	640(3)	1316(3)	5451(3)	23(1)
C(12)	-119(3)	1576(3)	3146(3)	23(1)
O(1)	2906(3)	2539(2)	4857(3)	46(1)
O(2)	-509(3)	4140(2)	2795(3)	42(1)
O(3)	710(2)	3751(2)	6446(2)	30(1)
O(4)	896(3)	675(2)	6077(2)	34(1)
O(5)	-328(3)	1102(2)	2352(2)	35(1)
F	-2788(3)	2761(3)	2993(2)	26(1)
FS	-2266(17)	1084(8)	3665(16)	22(4)
Si(1)	-2985(1)	3787(1)	5019(1)	21(1)
Si(2)	-3203(1)	1464(1)	5428(1)	20(1)
P	-1784(1)	2210(1)	4108(1)	17(1)
PS	-1784(1)	2210(1)	4108(1)	17(1)
Cr	238(1)	2402(1)	4433(1)	16(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **65c**.

C(1)-P	1.804(3)	C(6)-H(6B)	0.9600
C(1)-Si(2)	1.907(3)	C(6)-H(6C)	0.9600
C(1)-Si(1)	1.914(3)	C(7)-Si(2)	1.862(4)
C(1)-H(1A)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9600
C(2)-Si(1)	1.862(4)	C(7)-H(7B)	0.9600
C(2)-H(2A)	0.9600	C(7)-H(7C)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600	C(8)-O(1)	1.137(5)
C(2)-H(2C)	0.9600	C(8)-Cr	1.887(4)
C(3)-Si(1)	1.863(4)	C(9)-O(2)	1.141(5)
C(3)-H(3A)	0.9600	C(9)-Cr	1.906(4)
C(3)-H(3B)	0.9600	C(10)-O(3)	1.142(4)
C(3)-H(3C)	0.9600	C(10)-Cr	1.895(3)
C(4)-Si(1)	1.863(4)	C(11)-O(4)	1.141(4)
C(4)-H(4A)	0.9600	C(11)-Cr	1.902(4)
C(4)-H(4B)	0.9600	C(12)-O(5)	1.145(4)
C(4)-H(4C)	0.9600	C(12)-Cr	1.899(4)
C(5)-Si(2)	1.865(4)	F-P	1.604(2)
C(5)-H(5A)	0.9600	F-HS	0.3(4)
C(5)-H(5B)	0.9600	FS-H	0.359(13)
C(5)-H(5C)	0.9600	P-Cr	2.3004(10)
C(6)-Si(2)	1.862(4)	P-H	1.300(3)
C(6)-H(6A)	0.9600	P-HS	1.44(16)
P-C(1)-Si(2)	112.17(17)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
P-C(1)-Si(1)	113.39(17)	Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5
Si(2)-C(1)-Si(1)	116.66(17)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
P-C(1)-H(1A)	104.3	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
Si(2)-C(1)-H(1A)	104.3	Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1A)	104.3	Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5

H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	F-P-H	97(4)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(1)-P-H	105(3)
O(1)-C(8)-Cr	179.5(4)	Cr-P-H	112(3)
O(2)-C(9)-Cr	179.0(4)	F-P-HS	10(10)
O(3)-C(10)-Cr	179.2(3)	C(1)-P-HS	95(10)
O(4)-C(11)-Cr	178.8(3)	Cr-P-HS	114(10)
O(5)-C(12)-Cr	177.9(3)	H-P-HS	106(10)
C(2)-Si(1)-C(3)	106.63(19)	C(8)-Cr-C(10)	91.15(15)
C(2)-Si(1)-C(4)	108.36(18)	C(8)-Cr-C(12)	90.39(15)
C(3)-Si(1)-C(4)	110.75(19)	C(10)-Cr-C(12)	178.04(14)
C(2)-Si(1)-C(1)	112.10(15)	C(8)-Cr-C(11)	90.09(16)
C(3)-Si(1)-C(1)	107.66(17)	C(10)-Cr-C(11)	89.30(15)
C(4)-Si(1)-C(1)	111.26(17)	C(12)-Cr-C(11)	91.91(15)
C(6)-Si(2)-C(7)	108.22(18)	C(8)-Cr-C(9)	91.86(16)
C(6)-Si(2)-C(5)	110.02(18)	C(10)-Cr-C(9)	90.18(15)
C(7)-Si(2)-C(5)	108.81(19)	C(12)-Cr-C(9)	88.56(15)
C(6)-Si(2)-C(1)	109.91(17)	C(11)-Cr-C(9)	177.99(14)
C(7)-Si(2)-C(1)	108.56(16)	C(8)-Cr-P	177.21(12)
C(5)-Si(2)-C(1)	111.24(16)	C(10)-Cr-P	90.67(10)
F-P-C(1)	102.30(17)	C(12)-Cr-P	87.84(10)
F-P-Cr	115.36(14)	C(11)-Cr-P	87.82(10)
C(1)-P-Cr	121.97(11)	C(9)-Cr-P	90.25(11)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65c**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	16(2)	21(2)	16(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
C(2)	27(2)	21(2)	44(2)	4(2)	15(2)	3(2)
C(3)	44(2)	35(2)	35(2)	-9(2)	19(2)	8(2)
C(4)	20(2)	34(2)	44(2)	7(2)	10(2)	6(2)
C(5)	24(2)	35(2)	33(2)	-2(2)	13(2)	-8(2)
C(6)	45(2)	39(2)	35(2)	0(2)	31(2)	0(2)
C(7)	37(2)	27(2)	34(2)	6(2)	21(2)	4(2)
C(8)	28(2)	30(2)	32(2)	-5(2)	18(2)	-3(2)
C(9)	32(2)	26(2)	31(2)	-4(2)	24(2)	-2(2)
C(10)	19(2)	22(2)	24(2)	2(2)	10(1)	-1(1)
C(11)	22(2)	27(2)	24(2)	-6(2)	12(1)	-1(1)
C(12)	23(2)	24(2)	26(2)	2(2)	14(1)	1(1)
O(1)	27(2)	60(2)	60(2)	-7(2)	26(2)	-6(1)
O(2)	64(2)	31(2)	49(2)	13(1)	42(2)	11(2)
O(3)	37(2)	29(1)	23(1)	-5(1)	12(1)	0(1)
O(4)	41(2)	28(2)	31(1)	5(1)	14(1)	2(1)

O(5)	43(2)	35(2)	29(1)	-10(1)	18(1)	-1(1)
F	24(1)	33(2)	17(1)	4(1)	6(1)	1(1)
FS	23(7)	23(8)	23(7)	-4(6)	14(6)	-3(6)
Si(1)	17(1)	21(1)	24(1)	0(1)	9(1)	3(1)
Si(2)	21(1)	24(1)	20(1)	1(1)	14(1)	-1(1)
P	18(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
PS	18(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
Cr	17(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	12(1)	-2(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65c**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1526	2537	5908	21
H(2A)	-2409	4495	3664	46
H(2B)	-1353	4662	4910	46
H(2C)	-2541	5318	4445	46
H(3A)	-1814	4190	6982	56
H(3B)	-3130	3834	6779	56
H(3C)	-2949	4897	6430	56
H(4A)	-5097	3419	4400	51
H(4B)	-4817	3469	3329	51
H(4C)	-4977	4435	3899	51
H(5A)	-4442	1130	3455	46
H(5B)	-5217	1722	3943	46
H(5C)	-5000	600	4191	46
H(6A)	-4182	2306	6389	52
H(6B)	-2862	1975	7287	52
H(6C)	-3950	1219	6813	52
H(7A)	-1458	488	6520	46
H(7B)	-2033	158	5228	46
H(7C)	-2645	-170	6016	46
H	-2180(70)	1330(20)	3770(70)	25
HS	-2600(300)	2900(300)	3200(200)	25

Tabelle 6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **65c**.

P-C(1)-Si(1)-C(2)	-33.3(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	-50.9(2)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	-165.92(18)	P-C(1)-Si(2)-C(7)	57.7(2)
P-C(1)-Si(1)-C(3)	-150.3(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	-169.14(18)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	77.1(2)	P-C(1)-Si(2)-C(5)	-62.0(2)
P-C(1)-Si(1)-C(4)	88.2(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	71.2(2)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	-44.4(2)	Si(2)-C(1)-P-F	100.0(2)
P-C(1)-Si(2)-C(6)	175.88(19)	Si(1)-C(1)-P-F	-34.8(2)

Si(2)-C(1)-P-Cr	-129.28(13)	O(4)-C(11)-Cr-C(12)	148(15)
Si(1)-C(1)-P-Cr	95.97(17)	O(4)-C(11)-Cr-C(9)	-108(15)
O(1)-C(8)-Cr-C(10)	114(43)	O(4)-C(11)-Cr-P	-124(15)
O(1)-C(8)-Cr-C(12)	-67(43)	O(2)-C(9)-Cr-C(8)	141(19)
O(1)-C(8)-Cr-C(11)	25(43)	O(2)-C(9)-Cr-C(10)	-128(19)
O(1)-C(8)-Cr-C(9)	-156(43)	O(2)-C(9)-Cr-C(12)	51(19)
O(1)-C(8)-Cr-P	-17(45)	O(2)-C(9)-Cr-C(11)	-53(21)
O(3)-C(10)-Cr-C(8)	-163(25)	O(2)-C(9)-Cr-P	-37(19)
O(3)-C(10)-Cr-C(12)	56(27)	F-P-Cr-C(8)	-122(2)
O(3)-C(10)-Cr-C(11)	-73(25)	C(1)-P-Cr-C(8)	113(2)
O(3)-C(10)-Cr-C(9)	105(25)	F-P-Cr-C(10)	106.9(2)
O(3)-C(10)-Cr-P	15(25)	C(1)-P-Cr-C(10)	-18.08(17)
O(5)-C(12)-Cr-C(8)	-68(9)	F-P-Cr-C(12)	-71.8(2)
O(5)-C(12)-Cr-C(10)	74(10)	C(1)-P-Cr-C(12)	163.19(17)
O(5)-C(12)-Cr-C(11)	-158(9)	F-P-Cr-C(11)	-163.8(2)
O(5)-C(12)-Cr-C(9)	24(9)	C(1)-P-Cr-C(11)	71.19(16)
O(5)-C(12)-Cr-P	114(9)	F-P-Cr-C(9)	16.7(2)
O(4)-C(11)-Cr-C(8)	58(15)	C(1)-P-Cr-C(9)	-108.26(17)
O(4)-C(11)-Cr-C(10)	-33(15)		

X.2.15 [Lithium(12-Krone-4)(Et₂O)][Bis(trimethylsilyl)methyl]fluorophosphanid-
κP]pentacarbonylwolfram(0) (**66a**)

[C2]. Es gab leichte Probleme bei der Verfeinerung. Da die Kristalle aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils schnell verwittern, hat die Datensatzqualität leicht gelitten. Trotzdem ist die Struktur so publizierbar.

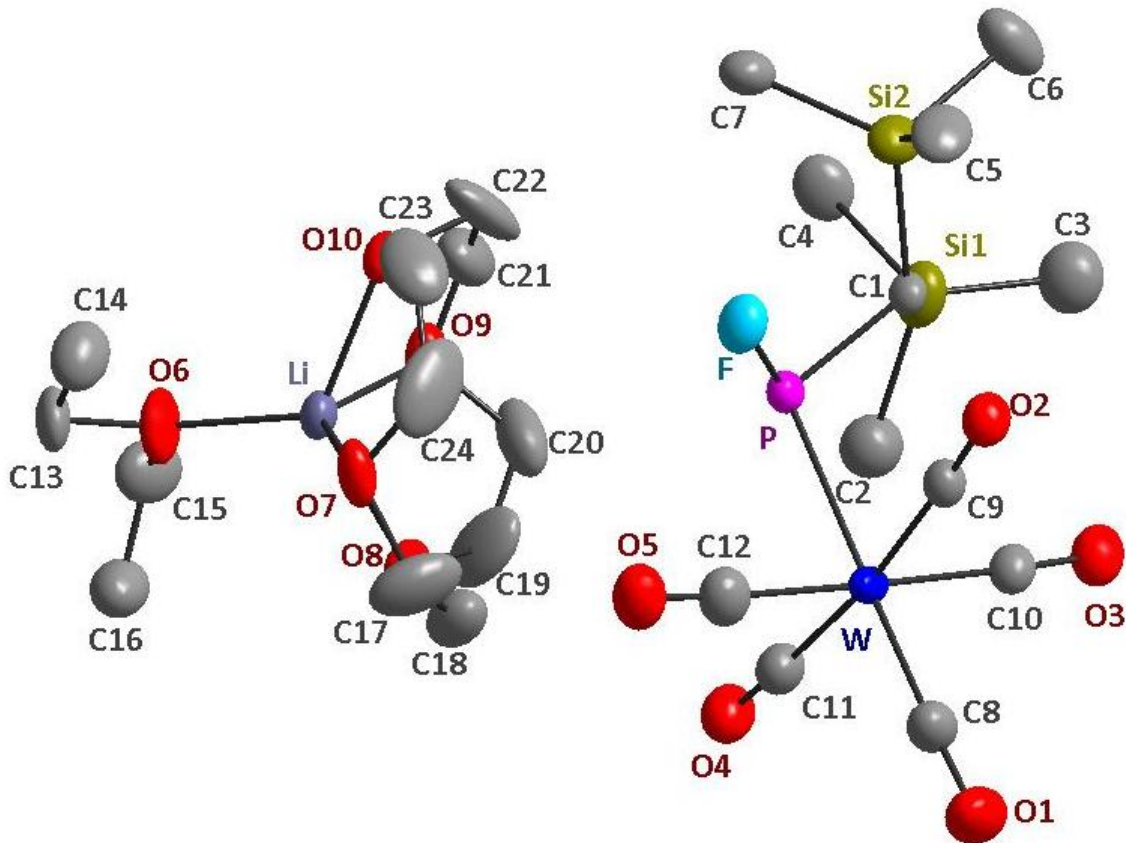


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **66a**.

Strukturname	GSTR081, Greg769	
Summenformel	C ₂₄ H ₄₅ FLiO ₁₀ PSi ₂ W	
Molare Masse	790.54	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoclin, P 21/n	
Elementarzelle	a = 9.6547(5) Å	α = 90 °
	b = 17.6170(10) Å	β = 93.024(4) °
	c = 21.8186(12) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	3705.9(4) Å ³	

Z, Berechnete Dichte	4, 1.417 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.272 mm ⁻¹
F(000)	1592
Kristallgröße	0.06 x 0.04 x 0.01 mm ³
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Gemessener Θ -Bereich	2.11 bis 27.00 °
Indexgrenzen	-12<=h<=12, -22<=k<=22, -23<=l<=27
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	24149 / 8075 [R _{int} = 0.1073]
Vollständigkeit für $\theta = 27.00$	99.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.6795 und 0.3919
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	8075 / 72 / 369
Güte F ²	0.877
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R ₁ = 0.0731, wR ₂ = 0.1515
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.1650, wR ₂ = 0.1830
Größtes Maximum und Minimum	0.989 und -1.084 e·Å ⁻³

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **66a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3400(11)	5737(6)	3763(5)	57(3)
C(2)	5090(20)	5403(12)	2611(9)	135(7)
C(3)	5550(20)	4470(13)	3738(10)	151(8)
C(4)	2926(19)	4285(9)	2948(7)	108(6)
C(5)	1693(18)	5992(11)	4885(7)	118(6)
C(6)	2560(30)	4466(10)	4645(8)	142(8)
C(7)	299(17)	5207(9)	3793(7)	100(5)
C(8)	5846(19)	8467(10)	3515(8)	107(5)
C(9)	4028(13)	7648(8)	4247(6)	73(3)
C(10)	6102(15)	6921(9)	3640(6)	81(4)
C(11)	4936(16)	7530(10)	2497(7)	98(4)
C(12)	3040(20)	8322(10)	3134(8)	106(5)
C(13)	2706(16)	2065(11)	4843(7)	112(6)
C(14)	3340(20)	2235(13)	4290(8)	134(7)
C(15)	710(20)	1245(13)	5216(9)	139(8)
C(16)	130(20)	1786(15)	5575(10)	152(9)
C(17)	-910(30)	3005(16)	3412(13)	185(13)
C(18)	-1950(20)	2598(13)	3664(14)	142(8)
C(19)	-2440(20)	1402(15)	3976(17)	177(12)
C(20)	-2110(20)	754(17)	3690(9)	145(9)
C(21)	-190(30)	247(15)	3374(12)	164(11)

C(22)	430(30)	510(12)	2887(10)	172(12)
C(23)	1390(30)	1716(17)	2683(11)	157(10)
C(24)	620(30)	2440(20)	2739(11)	202(15)
F	1506(8)	6870(5)	3620(4)	95(2)
Li	420(20)	1637(12)	3906(9)	70(5)
O(1)	6682(16)	8972(8)	3604(7)	151(5)
O(2)	3655(9)	7638(6)	4748(4)	86(2)
O(3)	6977(12)	6475(7)	3796(5)	106(3)
O(4)	5126(11)	7432(8)	1970(5)	119(3)
O(5)	2071(14)	8711(7)	3005(6)	119(4)
O(6)	1459(13)	1634(7)	4680(5)	124(4)
O(7)	390(11)	2634(6)	3364(4)	99(3)
O(8)	-1558(11)	1993(9)	4030(4)	110(4)
O(9)	-686(15)	616(7)	3821(6)	121(4)
O(10)	1263(10)	1198(9)	3114(5)	112(4)
P	2884(4)	6504(2)	3227(2)	67(1)
Si(1)	4200(5)	4954(3)	3299(2)	104(2)
Si(2)	1951(5)	5388(3)	4244(2)	91(1)
W	4592(1)	7623(1)	3377(1)	76(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **66a**.

C(1)-P	1.840(11)	C(6)-H(6C)	0.9800
C(1)-Si(2)	1.895(12)	C(7)-Si(2)	1.857(15)
C(1)-Si(1)	1.900(12)	C(7)-H(7A)	0.9800
C(1)-H(1A)	1.0000	C(7)-H(7B)	0.9800
C(2)-Si(1)	1.94(2)	C(7)-H(7C)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	C(8)-O(1)	1.211(18)
C(2)-H(2B)	0.9800	C(8)-W	1.930(17)
C(2)-H(2C)	0.9800	C(9)-O(2)	1.170(14)
C(3)-Si(1)	1.79(2)	C(9)-W	2.002(14)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(10)-O(3)	1.190(16)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(10)-W	1.974(15)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(11)-O(4)	1.186(17)
C(4)-Si(1)	1.841(17)	C(11)-W	1.973(17)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(12)-O(5)	1.181(19)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(12)-W	1.990(19)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(13)-C(14)	1.41(2)
C(5)-Si(2)	1.784(16)	C(13)-O(6)	1.451(18)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9900
C(5)-H(5C)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(6)-Si(2)	1.923(17)	C(14)-H(14B)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(14)-H(14A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(15)-C(16)	1.37(3)

C(15)-O(6)	1.56(2)	C(21)-C(22)	1.33(3)
C(15)-H(15A)	0.9900	C(21)-Li	2.76(3)
C(15)-H(15B)	0.9900	C(21)-H(21A)	0.9900
C(16)-H(16A)	0.9800	C(21)-H(21B)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9800	C(22)-O(10)	1.52(3)
C(16)-H(16C)	0.9800	C(22)-H(22A)	0.9900
C(17)-C(18)	1.37(3)	C(22)-H(22B)	0.9900
C(17)-O(7)	1.43(3)	C(23)-O(10)	1.32(3)
C(17)-H(17A)	0.9900	C(23)-C(24)	1.49(3)
C(17)-H(17B)	0.9900	C(23)-H(23A)	0.9900
C(18)-O(8)	1.37(3)	C(23)-H(23B)	0.9900
C(18)-H(18A)	0.9900	C(24)-O(7)	1.43(3)
C(18)-H(18B)	0.9900	C(24)-H(24A)	0.9900
C(19)-O(8)	1.35(2)	C(24)-H(24B)	0.9900
C(19)-C(20)	1.35(3)	F-P	1.744(9)
C(19)-H(19A)	0.9900	Li-O(6)	1.920(19)
C(19)-H(19B)	0.9900	Li-O(8)	2.04(2)
C(20)-O(9)	1.41(3)	Li-O(9)	2.09(2)
C(20)-H(20A)	0.9900	Li-O(10)	2.10(2)
C(20)-H(20B)	0.9900	Li-O(7)	2.12(2)
C(21)-O(9)	1.28(2)	P-W	2.580(3)
P-C(1)-Si(2)	114.0(6)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
P-C(1)-Si(1)	107.3(6)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
Si(2)-C(1)-Si(1)	113.2(6)	Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5
P-C(1)-H(1A)	107.3	Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(2)-C(1)-H(1A)	107.3	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1A)	107.3	Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	O(1)-C(8)-W	176.9(17)
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	O(2)-C(9)-W	177.0(11)

O(3)-C(10)-W	177.5(13)	H(19A)-C(19)-H(19B)	106.7
O(4)-C(11)-W	176.3(15)	C(19)-C(20)-O(9)	107.9(17)
O(5)-C(12)-W	176.4(17)	C(19)-C(20)-H(20A)	110.1
C(14)-C(13)-O(6)	107.1(13)	O(9)-C(20)-H(20A)	110.1
C(14)-C(13)-H(13A)	110.3	C(19)-C(20)-H(20B)	110.1
O(6)-C(13)-H(13A)	110.3	O(9)-C(20)-H(20B)	110.1
C(14)-C(13)-H(13B)	110.3	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.4
O(6)-C(13)-H(13B)	110.3	O(9)-C(21)-C(22)	129(3)
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.5	O(9)-C(21)-Li	46.5(12)
C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	C(22)-C(21)-Li	86.1(17)
C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	O(9)-C(21)-H(21A)	105.0
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5	C(22)-C(21)-H(21A)	105.0
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5	Li-C(21)-H(21A)	142.1
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5	O(9)-C(21)-H(21B)	105.0
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5	C(22)-C(21)-H(21B)	105.0
C(16)-C(15)-O(6)	109.9(19)	Li-C(21)-H(21B)	105.9
C(16)-C(15)-H(15A)	109.7	H(21A)-C(21)-H(21B)	105.9
O(6)-C(15)-H(15A)	109.7	C(21)-C(22)-O(10)	105.7(17)
C(16)-C(15)-H(15B)	109.7	C(21)-C(22)-H(22A)	110.6
O(6)-C(15)-H(15B)	109.7	O(10)-C(22)-H(22A)	110.6
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.2	C(21)-C(22)-H(22B)	110.6
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	O(10)-C(22)-H(22B)	110.6
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.7
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	O(10)-C(23)-C(24)	118.0(19)
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	O(10)-C(23)-H(23A)	107.8
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23A)	107.8
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	O(10)-C(23)-H(23B)	107.8
C(18)-C(17)-O(7)	117(2)	C(24)-C(23)-H(23B)	107.8
C(18)-C(17)-H(17A)	108.0	H(23A)-C(23)-H(23B)	107.2
O(7)-C(17)-H(17A)	108.0	O(7)-C(24)-C(23)	112.4(16)
C(18)-C(17)-H(17B)	108.0	O(7)-C(24)-H(24A)	109.1
O(7)-C(17)-H(17B)	108.0	C(23)-C(24)-H(24A)	109.1
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.3	O(7)-C(24)-H(24B)	109.1
C(17)-C(18)-O(8)	117.2(19)	C(23)-C(24)-H(24B)	109.1
C(17)-C(18)-H(18A)	108.0	H(24A)-C(24)-H(24B)	107.9
O(8)-C(18)-H(18A)	108.0	O(6)-Li-O(8)	109.5(12)
C(17)-C(18)-H(18B)	108.0	O(6)-Li-O(9)	108.5(11)
O(8)-C(18)-H(18B)	108.0	O(8)-Li-O(9)	78.5(10)
H(18A)-C(18)-H(18B)	107.2	O(6)-Li-O(10)	121.0(11)
O(8)-C(19)-C(20)	122(2)	O(8)-Li-O(10)	129.0(9)
O(8)-C(19)-H(19A)	106.9	O(9)-Li-O(10)	80.1(10)
C(20)-C(19)-H(19A)	106.9	O(6)-Li-O(7)	118.9(11)
O(8)-C(19)-H(19B)	106.9	O(8)-Li-O(7)	80.5(9)
C(20)-C(19)-H(19B)	106.9	O(9)-Li-O(7)	132.2(9)

O(10)-Li-O(7)	80.8(9)	C(4)-Si(1)-C(1)	113.9(7)
O(6)-Li-C(21)	117.2(11)	C(3)-Si(1)-C(2)	105.6(11)
O(8)-Li-C(21)	98.6(10)	C(4)-Si(1)-C(2)	104.6(8)
O(9)-Li-C(21)	26.4(8)	C(1)-Si(1)-C(2)	109.1(8)
O(10)-Li-C(21)	53.8(9)	C(5)-Si(2)-C(7)	111.4(8)
O(7)-Li-C(21)	120.3(10)	C(5)-Si(2)-C(1)	112.2(7)
C(13)-O(6)-C(15)	117.1(12)	C(7)-Si(2)-C(1)	113.6(6)
C(13)-O(6)-Li	127.1(12)	C(5)-Si(2)-C(6)	101.6(9)
C(15)-O(6)-Li	114.7(13)	C(7)-Si(2)-C(6)	109.3(9)
C(17)-O(7)-C(24)	110.9(17)	C(1)-Si(2)-C(6)	107.9(8)
C(17)-O(7)-Li	108.9(14)	C(8)-W-C(11)	94.5(7)
C(24)-O(7)-Li	109.9(16)	C(8)-W-C(10)	89.5(7)
C(19)-O(8)-C(18)	113.3(16)	C(11)-W-C(10)	94.1(6)
C(19)-O(8)-Li	110.1(15)	C(8)-W-C(12)	91.3(7)
C(18)-O(8)-Li	113.0(15)	C(11)-W-C(12)	87.4(7)
C(21)-O(9)-C(20)	109.4(16)	C(10)-W-C(12)	178.3(7)
C(21)-O(9)-Li	107.1(18)	C(8)-W-C(9)	92.1(7)
C(20)-O(9)-Li	110.8(15)	C(11)-W-C(9)	173.0(6)
C(23)-O(10)-C(22)	112.8(15)	C(10)-W-C(9)	88.4(5)
C(23)-O(10)-Li	112.7(15)	C(12)-W-C(9)	90.0(6)
C(22)-O(10)-Li	109.9(14)	C(8)-W-P	178.2(6)
F-P-C(1)	98.5(5)	C(11)-W-P	87.2(5)
F-P-W	98.9(3)	C(10)-W-P	90.9(4)
C(1)-P-W	109.3(4)	C(12)-W-P	88.3(5)
C(3)-Si(1)-C(4)	111.7(9)	C(9)-W-P	86.1(4)
C(3)-Si(1)-C(1)	111.4(8)		

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **66a**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	47(6)	72(8)	53(6)	3(5)	1(5)	3(5)
C(2)	127(9)	149(9)	130(9)	0(7)	8(7)	-5(7)
C(3)	150(10)	155(10)	149(10)	-11(7)	-2(7)	10(7)
C(4)	146(16)	82(11)	98(11)	-28(8)	7(10)	23(10)
C(5)	100(13)	189(19)	68(9)	-6(10)	40(9)	-4(12)
C(6)	220(30)	109(14)	94(13)	18(10)	-2(14)	5(14)
C(7)	106(12)	108(12)	88(10)	17(8)	12(9)	-27(10)
C(8)	110(8)	111(8)	97(7)	16(6)	-18(6)	-27(6)
C(9)	69(6)	80(6)	69(5)	1(5)	-5(5)	1(5)
C(10)	73(6)	104(7)	67(6)	1(5)	3(5)	-1(6)
C(11)	89(7)	115(7)	88(6)	5(6)	-9(5)	-19(6)
C(12)	113(8)	106(8)	97(7)	-6(6)	-16(6)	-7(6)

C(13)	83(11)	163(16)	87(11)	-24(10)	-36(9)	-18(10)
C(14)	119(15)	200(20)	88(11)	25(12)	7(10)	0(14)
C(15)	160(20)	163(19)	87(12)	36(12)	2(13)	43(16)
C(16)	124(17)	220(30)	112(15)	-35(16)	-3(13)	40(17)
C(17)	180(30)	170(20)	210(30)	80(20)	50(20)	90(20)
C(18)	106(15)	121(18)	200(20)	-30(17)	-19(16)	19(14)
C(19)	74(14)	150(20)	310(40)	40(20)	-2(18)	-43(15)
C(20)	130(20)	200(30)	100(14)	-34(15)	7(13)	-76(18)
C(21)	180(30)	200(30)	109(17)	-60(20)	-33(17)	60(20)
C(22)	330(40)	99(15)	82(13)	-41(11)	-21(19)	61(19)
C(23)	160(20)	230(30)	94(15)	-8(17)	58(16)	-60(20)
C(24)	160(20)	330(40)	114(18)	130(20)	-9(16)	-10(30)
F	76(5)	103(6)	106(6)	-9(4)	-4(4)	15(4)
Li	59(12)	84(14)	65(11)	-2(10)	-14(10)	0(10)
O(1)	150(7)	157(7)	141(7)	20(6)	-27(6)	-61(6)
O(2)	83(5)	102(5)	74(4)	-9(4)	0(4)	0(4)
O(3)	93(6)	133(6)	91(5)	-8(5)	5(5)	13(5)
O(4)	103(6)	163(7)	92(5)	7(5)	0(5)	-14(5)
O(5)	122(6)	111(6)	120(6)	-6(5)	-22(5)	10(5)
O(6)	118(9)	181(11)	67(6)	18(6)	-41(6)	-22(8)
O(7)	116(8)	94(7)	82(6)	3(5)	-39(5)	-33(7)
O(8)	69(7)	197(13)	66(6)	-15(7)	1(5)	23(8)
O(9)	125(10)	117(9)	115(10)	18(7)	-55(8)	-17(8)
O(10)	59(6)	201(13)	76(7)	-40(8)	-9(5)	25(7)
P	64(2)	74(2)	60(2)	12(2)	-12(2)	-10(2)
Si(1)	92(3)	108(3)	109(3)	-24(3)	-9(3)	27(3)
Si(2)	98(3)	120(3)	57(2)	-6(2)	17(2)	-19(3)
W	73(1)	95(1)	57(1)	22(1)	-14(1)	-36(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **66a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4148	5942	4052	69
H(2A)	6081	5464	2714	203
H(2B)	4673	5900	2517	203
H(2C)	4957	5071	2252	203
H(3A)	5223	4333	4140	227
H(3B)	6363	4804	3793	227
H(3C)	5814	4009	3521	227
H(4A)	2233	4565	2694	163
H(4B)	2467	4011	3272	163
H(4C)	3401	3921	2692	163
H(5A)	1205	6453	4744	176

H(5B)	2593	6130	5082	176
H(5C)	1137	5726	5180	176
H(6A)	2805	4570	5079	213
H(6B)	3378	4269	4448	213
H(6C)	1816	4089	4613	213
H(7A)	457	4833	3472	150
H(7B)	-38	5681	3604	150
H(7C)	-393	5011	4066	150
H(13A)	2469	2538	5058	135
H(13B)	3342	1763	5117	135
H(14C)	4164	2550	4380	201
H(14B)	2685	2511	4014	201
H(14A)	3617	1763	4094	201
H(15A)	-20	900	5046	166
H(15B)	1389	940	5468	166
H(16A)	-621	2041	5338	228
H(16B)	843	2159	5705	228
H(16C)	-232	1544	5937	228
H(17A)	-757	3471	3660	222
H(17B)	-1248	3166	2996	222
H(18A)	-2575	2407	3325	171
H(18B)	-2492	2951	3910	171
H(19A)	-3304	1595	3765	212
H(19B)	-2681	1261	4397	212
H(20A)	-2300	805	3242	174
H(20B)	-2666	327	3839	174
H(21A)	-974	-63	3202	197
H(21B)	476	-117	3570	197
H(22A)	-260	657	2558	206
H(22B)	1055	119	2725	206
H(23A)	1095	1483	2284	188
H(23B)	2388	1840	2666	188
H(24A)	1145	2858	2552	242
H(24B)	-291	2402	2508	242

Tabelle 6: Torsionswinkel [°] für **66a**.

O(7)-C(17)-C(18)-O(8)	22(4)	O(9)-C(21)-Li-O(8)	-40.9(15)
O(8)-C(19)-C(20)-O(9)	36(4)	C(22)-C(21)-Li-O(8)	118.8(18)
O(9)-C(21)-C(22)-O(10)	35(4)	C(22)-C(21)-Li-O(9)	160(3)
Li-C(21)-C(22)-O(10)	16.2(16)	O(9)-C(21)-Li-O(10)	-173.7(18)
O(10)-C(23)-C(24)-O(7)	28(4)	C(22)-C(21)-Li-O(10)	-14.0(15)
O(9)-C(21)-Li-O(6)	76.4(17)	O(9)-C(21)-Li-O(7)	-124.9(17)
C(22)-C(21)-Li-O(6)	-124.0(19)	C(22)-C(21)-Li-O(7)	35(2)

C(14)-C(13)-O(6)-C(15)	168.8(16)	C(22)-C(21)-O(9)-Li	-26(3)
C(14)-C(13)-O(6)-Li	-24(2)	C(19)-C(20)-O(9)-C(21)	-151(3)
C(16)-C(15)-O(6)-C(13)	69(2)	C(19)-C(20)-O(9)-Li	-33(3)
C(16)-C(15)-O(6)-Li	-100.0(19)	O(6)-Li-O(9)-C(21)	-114.4(16)
O(8)-Li-O(6)-C(13)	-119.9(16)	O(8)-Li-O(9)-C(21)	138.6(14)
O(9)-Li-O(6)-C(13)	156.0(15)	O(10)-Li-O(9)-C(21)	5.2(14)
O(10)-Li-O(6)-C(13)	67(2)	O(7)-Li-O(9)-C(21)	73(2)
O(7)-Li-O(6)-C(13)	-30(2)	O(6)-Li-O(9)-C(20)	126.4(15)
C(21)-Li-O(6)-C(13)	128.9(16)	O(8)-Li-O(9)-C(20)	19.4(14)
O(8)-Li-O(6)-C(15)	47.8(17)	O(10)-Li-O(9)-C(20)	-114.1(13)
O(9)-Li-O(6)-C(15)	-36.3(18)	O(7)-Li-O(9)-C(20)	-46(2)
O(10)-Li-O(6)-C(15)	-125.6(16)	C(21)-Li-O(9)-C(20)	-119.3(18)
O(7)-Li-O(6)-C(15)	137.6(15)	C(24)-C(23)-O(10)-C(22)	110(3)
C(21)-Li-O(6)-C(15)	-63.4(18)	C(24)-C(23)-O(10)-Li	-16(3)
C(18)-C(17)-O(7)-C(24)	107(3)	C(21)-C(22)-O(10)-C(23)	-150(2)
C(18)-C(17)-O(7)-Li	-14(3)	C(21)-C(22)-O(10)-Li	-23(2)
C(23)-C(24)-O(7)-C(17)	-145(2)	O(6)-Li-O(10)-C(23)	-117.5(18)
C(23)-C(24)-O(7)-Li	-25(3)	O(8)-Li-O(10)-C(23)	71(2)
O(6)-Li-O(7)-C(17)	-104.2(19)	O(9)-Li-O(10)-C(23)	136.9(16)
O(8)-Li-O(7)-C(17)	3.0(17)	O(7)-Li-O(10)-C(23)	0.9(16)
O(9)-Li-O(7)-C(17)	68(2)	C(21)-Li-O(10)-C(23)	139.7(17)
O(10)-Li-O(7)-C(17)	135.4(16)	O(6)-Li-O(10)-C(22)	115.8(15)
C(21)-Li-O(7)-C(17)	97.4(19)	O(8)-Li-O(10)-C(22)	-56(2)
O(6)-Li-O(7)-C(24)	134.2(16)	O(9)-Li-O(10)-C(22)	10.1(13)
O(8)-Li-O(7)-C(24)	-118.6(14)	O(7)-Li-O(10)-C(22)	-125.9(12)
O(9)-Li-O(7)-C(24)	-54(2)	C(21)-Li-O(10)-C(22)	13.0(13)
O(10)-Li-O(7)-C(24)	13.7(14)	Si(2)-C(1)-P-F	25.2(7)
C(21)-Li-O(7)-C(24)	-24.2(18)	Si(1)-C(1)-P-F	151.4(5)
C(20)-C(19)-O(8)-C(18)	108(3)	Si(2)-C(1)-P-W	127.8(5)
C(20)-C(19)-O(8)-Li	-19(4)	Si(1)-C(1)-P-W	-106.0(5)
C(17)-C(18)-O(8)-C(19)	-144(3)	P-C(1)-Si(1)-C(3)	147.0(9)
C(17)-C(18)-O(8)-Li	-18(3)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	-86.3(10)
O(6)-Li-O(8)-C(19)	-107.1(19)	P-C(1)-Si(1)-C(4)	-85.6(8)
O(9)-Li-O(8)-C(19)	-1.4(19)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	41.1(9)
O(10)-Li-O(8)-C(19)	66(2)	P-C(1)-Si(1)-C(2)	30.8(9)
O(7)-Li-O(8)-C(19)	135.4(18)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	157.5(8)
C(21)-Li-O(8)-C(19)	16(2)	P-C(1)-Si(2)-C(5)	-80.6(9)
O(6)-Li-O(8)-C(18)	125.0(15)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	156.4(8)
O(9)-Li-O(8)-C(18)	-129.3(14)	P-C(1)-Si(2)-C(7)	47.0(9)
O(10)-Li-O(8)-C(18)	-62(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	-76.0(8)
O(7)-Li-O(8)-C(18)	7.5(14)	P-C(1)-Si(2)-C(6)	168.4(8)
C(21)-Li-O(8)-C(18)	-112.0(15)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	45.3(8)
C(22)-C(21)-O(9)-C(20)	94(3)	O(1)-C(8)-W-C(11)	-84(29)
Li-C(21)-O(9)-C(20)	120.2(19)	O(1)-C(8)-W-C(10)	10(29)

O(1)-C(8)-W-C(12)	-171(29)	O(5)-C(12)-W-P	35(24)
O(1)-C(8)-W-C(9)	99(29)	O(2)-C(9)-W-C(8)	174(23)
O(1)-C(8)-W-P	111(32)	O(2)-C(9)-W-C(11)	14(25)
O(4)-C(11)-W-C(8)	151(21)	O(2)-C(9)-W-C(10)	-97(23)
O(4)-C(11)-W-C(10)	61(21)	O(2)-C(9)-W-C(12)	83(23)
O(4)-C(11)-W-C(12)	-118(21)	O(2)-C(9)-W-P	-6(23)
O(4)-C(11)-W-C(9)	-49(23)	F-P-W-C(8)	31(16)
O(4)-C(11)-W-P	-29(21)	C(1)-P-W-C(8)	-71(16)
O(3)-C(10)-W-C(8)	176(100)	F-P-W-C(11)	-134.2(6)
O(3)-C(10)-W-C(11)	-90(28)	C(1)-P-W-C(11)	123.5(6)
O(3)-C(10)-W-C(12)	60(38)	F-P-W-C(10)	131.7(5)
O(3)-C(10)-W-C(9)	83(28)	C(1)-P-W-C(10)	29.4(6)
O(3)-C(10)-W-P	-3(28)	F-P-W-C(12)	-46.7(6)
O(5)-C(12)-W-C(8)	-144(24)	C(1)-P-W-C(12)	-149.0(7)
O(5)-C(12)-W-C(11)	122(24)	F-P-W-C(9)	43.4(5)
O(5)-C(12)-W-C(10)	-28(39)	C(1)-P-W-C(9)	-58.9(6)
O(5)-C(12)-W-C(9)	-52(24)		

X.2.16 [Bis(trimethylsilyl)methyl(4-(diphenylmethyl)-2,5-cyclohexadien-1-yliden)]phosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**67**)

[B1]. Gute Struktur.

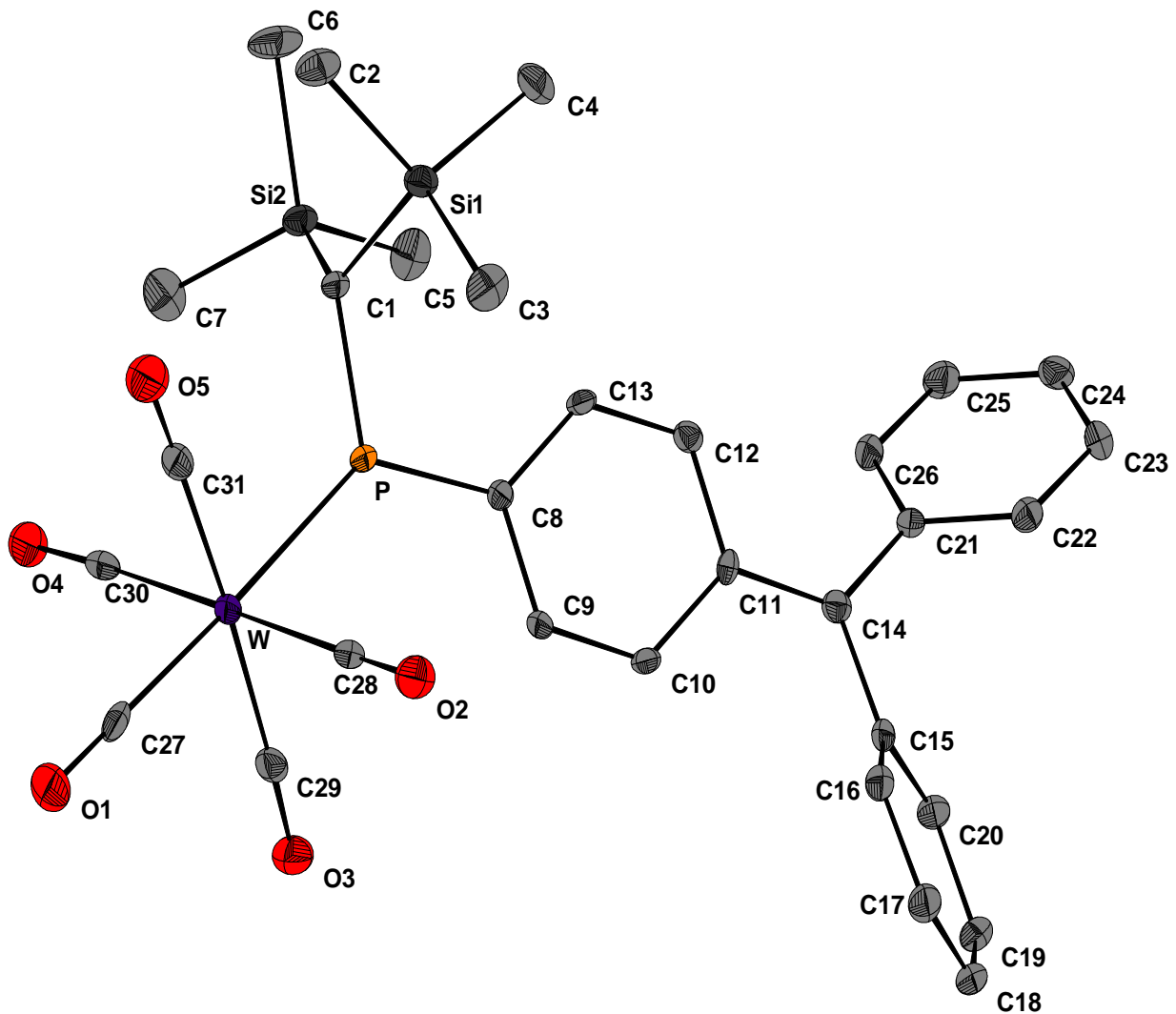


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **67**.

Strukturname	GSTR075, Greg678	
Summenformel	$C_{31}H_{33}O_5PSi_2W$	
Molare Masse	756.56	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	$a = 10.3473(7)$ Å	$\alpha = 65.038(3)^\circ$
	$b = 13.3767(6)$ Å	$\beta = 71.320(3)^\circ$

	$c = 14.7326(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 75.083(3)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1733.47(18) \text{ \AA}^3$	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.449 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	3.481 mm^{-1}	
F(000)	752	
Kristallgröße	$0.48 \times 0.40 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ -Bereich	2.27 bis 29.13°	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	20554 / 8885 [$R_{\text{int}} = 0.0679$]	
Vollständigkeit für $\theta = 29.13$	95.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.90274 und 0.80182	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	8885 / 0 / 367	
Güte F^2	0.898	
Endgültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0384, wR_2 = 0.0627$	
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R_1 = 0.0627, wR_2 = 0.0663$	
Größtes Maximum und Minimum	1.249 und $-1.919 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **67**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	10912(4)	7267(3)	7503(3)	19(1)
C(2)	12502(5)	9069(3)	5761(4)	35(1)
C(3)	9350(5)	9557(3)	6412(4)	38(1)
C(4)	11106(5)	9463(3)	7758(4)	41(1)
C(5)	11183(5)	6195(4)	9815(4)	39(1)
C(6)	13692(5)	6879(4)	8069(4)	46(1)
C(7)	12463(5)	4944(3)	8374(4)	43(1)
C(8)	8034(4)	7297(3)	8710(3)	18(1)
C(9)	6634(4)	7115(3)	8979(3)	20(1)
C(10)	5638(4)	7441(3)	9694(3)	19(1)
C(11)	5940(4)	8007(3)	10245(3)	16(1)
C(12)	7341(4)	8198(3)	9969(3)	20(1)
C(13)	8324(4)	7876(3)	9237(3)	20(1)
C(14)	4908(4)	8302(3)	11020(3)	21(1)
C(15)	3428(4)	8299(3)	11151(3)	22(1)
C(16)	2813(4)	8817(3)	10309(3)	24(1)
C(17)	1425(4)	8809(3)	10454(4)	30(1)
C(18)	633(4)	8278(3)	11418(4)	32(1)
C(19)	1216(4)	7756(3)	12266(4)	30(1)

C(20)	2599(4)	7790(3)	12122(3)	25(1)
C(21)	5237(4)	8624(3)	11754(3)	19(1)
C(22)	4425(4)	9510(3)	12032(3)	25(1)
C(23)	4689(5)	9792(3)	12759(4)	31(1)
C(24)	5759(5)	9197(3)	13222(4)	32(1)
C(25)	6568(4)	8313(3)	12962(4)	31(1)
C(26)	6326(4)	8032(3)	12236(3)	25(1)
C(27)	8400(4)	5477(4)	5763(4)	32(1)
C(28)	7230(4)	7384(3)	6324(3)	25(1)
C(29)	7306(5)	5127(3)	7872(4)	27(1)
C(30)	10226(4)	4733(3)	7040(4)	28(1)
C(31)	10119(5)	6926(3)	5516(4)	28(1)
O(1)	8215(4)	5120(3)	5232(3)	61(1)
O(2)	6421(3)	8148(2)	6066(3)	37(1)
O(3)	6511(3)	4584(2)	8504(3)	41(1)
O(4)	11062(3)	3968(2)	7191(3)	46(1)
O(5)	10908(4)	7430(3)	4806(3)	46(1)
P	9233(1)	6842(1)	7799(1)	17(1)
Si(1)	10956(1)	8840(1)	6878(1)	24(1)
Si(2)	12025(1)	6344(1)	8451(1)	24(1)
W	8724(1)	6058(1)	6707(1)	21(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **67**.

C(1)-P	1.828(4)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(1)-Si(2)	1.909(3)	C(6)-H(6B)	0.9800
C(1)-Si(1)	1.915(4)	C(6)-H(6C)	0.9800
C(1)-H(1A)	1.0000	C(7)-Si(2)	1.853(4)
C(2)-Si(1)	1.872(5)	C(7)-H(7A)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800	C(8)-C(9)	1.430(5)
C(3)-Si(1)	1.872(4)	C(8)-C(13)	1.440(5)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(8)-P	1.716(4)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(9)-C(10)	1.350(5)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9500
C(4)-Si(1)	1.873(4)	C(10)-C(11)	1.460(5)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9500
C(4)-H(4B)	0.9800	C(11)-C(14)	1.407(5)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(11)-C(12)	1.434(5)
C(5)-Si(2)	1.861(5)	C(12)-C(13)	1.358(5)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9500
C(5)-H(5B)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9500
C(5)-H(5C)	0.9800	C(14)-C(21)	1.475(5)
C(6)-Si(2)	1.866(5)	C(14)-C(15)	1.482(5)

C(15)-C(20)	1.392(6)	C(24)-C(25)	1.384(5)
C(15)-C(16)	1.407(5)	C(24)-H(24A)	0.9500
C(16)-C(17)	1.385(6)	C(25)-C(26)	1.380(5)
C(16)-H(16A)	0.9500	C(25)-H(25A)	0.9500
C(17)-C(18)	1.377(7)	C(26)-H(26A)	0.9500
C(17)-H(17A)	0.9500	C(27)-O(1)	1.154(5)
C(18)-C(19)	1.394(6)	C(27)-W	2.000(4)
C(18)-H(18A)	0.9500	C(28)-O(2)	1.151(4)
C(19)-C(20)	1.388(6)	C(28)-W	2.039(4)
C(19)-H(19A)	0.9500	C(29)-O(3)	1.148(6)
C(20)-H(20A)	0.9500	C(29)-W	2.043(6)
C(21)-C(22)	1.398(5)	C(30)-O(4)	1.149(4)
C(21)-C(26)	1.408(5)	C(30)-W	2.033(4)
C(22)-C(23)	1.394(5)	C(31)-O(5)	1.164(6)
C(22)-H(22A)	0.9500	C(31)-W	2.008(5)
C(23)-C(24)	1.377(5)	P-W	2.4929(9)
C(23)-H(23A)	0.9500		
P-C(1)-Si(2)	115.2(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
P-C(1)-Si(1)	115.32(17)	Si(2)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(2)-C(1)-Si(1)	119.91(18)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
P-C(1)-H(1A)	100.4	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(2)-C(1)-H(1A)	100.4	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1A)	100.4	Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2A)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2B)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(9)-C(8)-C(13)	115.8(3)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(9)-C(8)-P	119.7(3)
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	C(13)-C(8)-P	124.5(3)
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(10)-C(9)-C(8)	123.0(3)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(10)-C(9)-H(9A)	118.5
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(8)-C(9)-H(9A)	118.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(9)-C(10)-C(11)	121.2(4)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(9)-C(10)-H(10A)	119.4
Si(2)-C(5)-H(5A)	109.5	C(11)-C(10)-H(10A)	119.4
Si(2)-C(5)-H(5B)	109.5	C(14)-C(11)-C(12)	123.4(3)

C(14)-C(11)-C(10)	120.7(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.8(4)
C(12)-C(11)-C(10)	115.8(3)	C(26)-C(25)-H(25A)	119.6
C(13)-C(12)-C(11)	122.1(3)	C(24)-C(25)-H(25A)	119.6
C(13)-C(12)-H(12A)	119.0	C(25)-C(26)-C(21)	121.0(3)
C(11)-C(12)-H(12A)	119.0	C(25)-C(26)-H(26A)	119.5
C(12)-C(13)-C(8)	122.1(4)	C(21)-C(26)-H(26A)	119.5
C(12)-C(13)-H(13A)	118.9	O(1)-C(27)-W	178.6(4)
C(8)-C(13)-H(13A)	118.9	O(2)-C(28)-W	177.1(4)
C(11)-C(14)-C(21)	122.0(4)	O(3)-C(29)-W	177.5(4)
C(11)-C(14)-C(15)	122.0(3)	O(4)-C(30)-W	176.4(3)
C(21)-C(14)-C(15)	116.0(3)	O(5)-C(31)-W	178.0(4)
C(20)-C(15)-C(16)	118.0(4)	C(8)-P-C(1)	112.00(18)
C(20)-C(15)-C(14)	120.6(4)	C(8)-P-W	125.49(13)
C(16)-C(15)-C(14)	121.4(4)	C(1)-P-W	121.32(13)
C(17)-C(16)-C(15)	120.3(4)	C(2)-Si(1)-C(3)	110.1(2)
C(17)-C(16)-H(16A)	119.9	C(2)-Si(1)-C(4)	108.4(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.9	C(3)-Si(1)-C(4)	108.4(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.7(4)	C(2)-Si(1)-C(1)	106.64(17)
C(18)-C(17)-H(17A)	119.6	C(3)-Si(1)-C(1)	109.28(18)
C(16)-C(17)-H(17A)	119.6	C(4)-Si(1)-C(1)	114.05(19)
C(17)-C(18)-C(19)	120.2(4)	C(7)-Si(2)-C(5)	108.8(2)
C(17)-C(18)-H(18A)	119.9	C(7)-Si(2)-C(6)	106.4(2)
C(19)-C(18)-H(18A)	119.9	C(5)-Si(2)-C(6)	108.5(2)
C(20)-C(19)-C(18)	118.9(5)	C(7)-Si(2)-C(1)	107.99(17)
C(20)-C(19)-H(19A)	120.5	C(5)-Si(2)-C(1)	114.15(18)
C(18)-C(19)-H(19A)	120.5	C(6)-Si(2)-C(1)	110.7(2)
C(19)-C(20)-C(15)	121.9(4)	C(27)-W-C(31)	88.52(18)
C(19)-C(20)-H(20A)	119.1	C(27)-W-C(30)	87.88(15)
C(15)-C(20)-H(20A)	119.1	C(31)-W-C(30)	89.48(17)
C(22)-C(21)-C(26)	117.3(3)	C(27)-W-C(28)	90.34(15)
C(22)-C(21)-C(14)	120.6(3)	C(31)-W-C(28)	89.55(17)
C(26)-C(21)-C(14)	122.1(3)	C(30)-W-C(28)	178.00(17)
C(23)-C(22)-C(21)	121.1(3)	C(27)-W-C(29)	88.44(18)
C(23)-C(22)-H(22A)	119.4	C(31)-W-C(29)	176.88(16)
C(21)-C(22)-H(22A)	119.4	C(30)-W-C(29)	89.70(17)
C(24)-C(23)-C(22)	120.5(3)	C(28)-W-C(29)	91.17(16)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.8	C(27)-W-P	176.65(15)
C(22)-C(23)-H(23A)	119.8	C(31)-W-P	88.13(11)
C(23)-C(24)-C(25)	119.3(4)	C(30)-W-P	91.99(11)
C(23)-C(24)-H(24A)	120.4	C(28)-W-P	89.73(10)
C(25)-C(24)-H(24A)	120.4	C(29)-W-P	94.90(11)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **67**. Der anisotrope Auslenkungs-faktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	15(2)	24(2)	23(2)	-12(2)	-4(2)	-4(2)
C(2)	29(3)	31(2)	35(3)	0(2)	-7(2)	-11(2)
C(3)	35(3)	24(2)	41(3)	0(2)	-11(3)	1(2)
C(4)	47(3)	33(2)	50(4)	-23(2)	-1(3)	-17(2)
C(5)	37(3)	45(3)	32(3)	-13(2)	-17(3)	7(2)
C(6)	26(3)	48(3)	63(4)	-6(3)	-24(3)	-12(2)
C(7)	49(3)	31(2)	51(4)	-13(2)	-31(3)	9(2)
C(8)	16(2)	17(2)	21(2)	-9(2)	-6(2)	0(2)
C(9)	17(2)	21(2)	27(3)	-14(2)	-7(2)	-3(2)
C(10)	13(2)	19(2)	24(3)	-7(2)	-3(2)	-5(2)
C(11)	16(2)	12(2)	15(2)	-4(2)	-6(2)	6(2)
C(12)	20(2)	19(2)	25(3)	-9(2)	-10(2)	-1(2)
C(13)	12(2)	21(2)	24(3)	-8(2)	-2(2)	-6(2)
C(14)	21(2)	17(2)	26(3)	-8(2)	-8(2)	-1(2)
C(15)	17(2)	21(2)	33(3)	-17(2)	-6(2)	2(2)
C(16)	22(2)	28(2)	26(3)	-15(2)	-4(2)	-2(2)
C(17)	22(2)	37(2)	39(3)	-21(2)	-13(2)	3(2)
C(18)	16(2)	42(3)	49(4)	-29(3)	-3(2)	-5(2)
C(19)	20(2)	38(2)	32(3)	-18(2)	2(2)	-8(2)
C(20)	20(2)	29(2)	30(3)	-13(2)	-8(2)	-2(2)
C(21)	18(2)	18(2)	21(2)	-7(2)	-3(2)	-5(2)
C(22)	20(2)	28(2)	30(3)	-13(2)	-7(2)	-1(2)
C(23)	30(3)	31(2)	39(3)	-23(2)	-4(2)	-4(2)
C(24)	28(3)	46(3)	32(3)	-23(2)	-3(2)	-14(2)
C(25)	23(2)	39(2)	35(3)	-17(2)	-11(2)	-2(2)
C(26)	20(2)	27(2)	33(3)	-17(2)	-8(2)	2(2)
C(27)	17(2)	45(3)	36(3)	-25(2)	3(2)	0(2)
C(28)	19(2)	29(2)	33(3)	-17(2)	-4(2)	-7(2)
C(29)	24(3)	27(2)	39(3)	-18(2)	-15(2)	1(2)
C(30)	24(2)	29(2)	40(3)	-17(2)	-8(2)	-8(2)
C(31)	27(3)	34(2)	30(3)	-19(2)	-9(2)	-4(2)
O(1)	43(2)	94(3)	85(3)	-71(3)	-17(2)	-5(2)
O(2)	32(2)	28(2)	50(2)	-12(2)	-17(2)	2(2)
O(3)	33(2)	36(2)	53(3)	-16(2)	-4(2)	-11(2)
O(4)	31(2)	32(2)	82(3)	-27(2)	-25(2)	10(2)
O(5)	47(2)	55(2)	37(3)	-20(2)	1(2)	-17(2)
P	13(1)	21(1)	20(1)	-9(1)	-4(1)	-3(1)
Si(1)	23(1)	21(1)	29(1)	-7(1)	-7(1)	-6(1)
Si(2)	18(1)	25(1)	29(1)	-8(1)	-10(1)	-3(1)

W 17(1) 24(1) 28(1) -15(1) -7(1) -1(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **67**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11410	7045	6897	23
H(2A)	12431	8762	5284	52
H(2B)	13337	8695	6013	52
H(2C)	12548	9869	5401	52
H(3A)	8548	9445	7003	57
H(3B)	9261	9246	5944	57
H(3C)	9402	10356	6045	57
H(4A)	11786	8978	8151	62
H(4B)	10209	9540	8236	62
H(4C)	11401	10199	7348	62
H(5A)	10242	6033	9991	58
H(5B)	11152	6890	9899	58
H(5C)	11710	5584	10271	58
H(6A)	13515	7616	8113	69
H(6B)	14163	6938	7360	69
H(6C)	14275	6365	8535	69
H(7A)	12875	5015	7654	64
H(7B)	11624	4597	8632	64
H(7C)	13121	4480	8794	64
H(9A)	6395	6748	8640	23
H(10A)	4725	7300	9842	23
H(12A)	7589	8561	10308	24
H(13A)	9233	8039	9069	23
H(16A)	3352	9173	9637	29
H(17A)	1015	9175	9883	36
H(18A)	-314	8266	11505	39
H(19A)	676	7384	12932	36
H(20A)	2992	7457	12703	30
H(22A)	3682	9927	11721	30
H(23A)	4128	10399	12935	37
H(24A)	5939	9391	13716	38
H(25A)	7299	7894	13286	37
H(26A)	6903	7430	12060	30

Tabelle 6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **67**.

C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.1(6)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(6)
P-C(8)-C(9)-C(10)	179.5(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(14)	-177.3(3)

C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.6(5)	P-C(1)-Si(1)-C(3)	-14.3(3)
C(14)-C(11)-C(12)-C(13)	178.1(3)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	-158.9(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.3(5)	P-C(1)-Si(1)-C(4)	107.1(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.7(6)	Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	-37.4(3)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	2.0(5)	P-C(1)-Si(2)-C(7)	64.6(3)
P-C(8)-C(13)-C(12)	-178.6(3)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	-150.8(3)
C(12)-C(11)-C(14)-C(21)	-12.5(6)	P-C(1)-Si(2)-C(5)	-56.5(3)
C(10)-C(11)-C(14)-C(21)	165.2(3)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	88.1(3)
C(12)-C(11)-C(14)-C(15)	167.9(3)	P-C(1)-Si(2)-C(6)	-179.3(2)
C(10)-C(11)-C(14)-C(15)	-14.4(5)	Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	-34.7(3)
C(11)-C(14)-C(15)-C(20)	132.2(4)	O(1)-C(27)-W-C(31)	131(16)
C(21)-C(14)-C(15)-C(20)	-47.5(5)	O(1)-C(27)-W-C(30)	42(16)
C(11)-C(14)-C(15)-C(16)	-48.6(5)	O(1)-C(27)-W-C(28)	-139(16)
C(21)-C(14)-C(15)-C(16)	131.8(4)	O(1)-C(27)-W-C(29)	-48(16)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.2(5)	O(1)-C(27)-W-P	129(16)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.5(3)	O(5)-C(31)-W-C(27)	26(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.3(6)	O(5)-C(31)-W-C(30)	114(10)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.2(6)	O(5)-C(31)-W-C(28)	-65(10)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.4(6)	O(5)-C(31)-W-C(29)	39(12)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-2.1(6)	O(5)-C(31)-W-P	-154(10)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	2.0(5)	O(4)-C(30)-W-C(27)	3(7)
C(14)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.8(3)	O(4)-C(30)-W-C(31)	-86(7)
C(11)-C(14)-C(21)-C(22)	138.9(4)	O(4)-C(30)-W-C(28)	-25(11)
C(15)-C(14)-C(21)-C(22)	-41.5(6)	O(4)-C(30)-W-C(29)	91(7)
C(11)-C(14)-C(21)-C(26)	-44.1(6)	O(4)-C(30)-W-P	-174(7)
C(15)-C(14)-C(21)-C(26)	135.5(4)	O(2)-C(28)-W-C(27)	-65(6)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0.0(7)	O(2)-C(28)-W-C(31)	23(6)
C(14)-C(21)-C(22)-C(23)	177.2(4)	O(2)-C(28)-W-C(30)	-38(10)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(7)	O(2)-C(28)-W-C(29)	-154(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(7)	O(2)-C(28)-W-P	111(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.8(8)	O(3)-C(29)-W-C(27)	11(8)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-1.0(7)	O(3)-C(29)-W-C(31)	-2(10)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.6(7)	O(3)-C(29)-W-C(30)	-76(8)
C(14)-C(21)-C(26)-C(25)	-176.5(4)	O(3)-C(29)-W-C(28)	102(8)
C(9)-C(8)-P-C(1)	175.2(3)	O(3)-C(29)-W-P	-168(8)
C(13)-C(8)-P-C(1)	-4.1(4)	C(8)-P-W-C(27)	141.0(19)
C(9)-C(8)-P-W	7.7(4)	C(1)-P-W-C(27)	-25.5(19)
C(13)-C(8)-P-W	-171.7(2)	C(8)-P-W-C(31)	139.29(19)
Si(2)-C(1)-P-C(8)	81.8(2)	C(1)-P-W-C(31)	-27.21(17)
Si(1)-C(1)-P-C(8)	-64.4(3)	C(8)-P-W-C(30)	-131.3(2)
Si(2)-C(1)-P-W	-109.99(18)	C(1)-P-W-C(30)	62.21(19)
Si(1)-C(1)-P-W	103.76(18)	C(8)-P-W-C(28)	49.7(2)
P-C(1)-Si(1)-C(2)	-133.3(2)	C(1)-P-W-C(28)	-116.77(18)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	82.2(3)	C(8)-P-W-C(29)	-41.43(19)

C(1)-P-W-C(29)

152.08(16)

X.2.17 [Bis(trimethylsilyl)methyl-fluoro-(para-diphenylmethyl)phenylphosphan- κP]pentacarbonylwolfram(0) (**76**)

[A1]. Sehr gute Struktur.

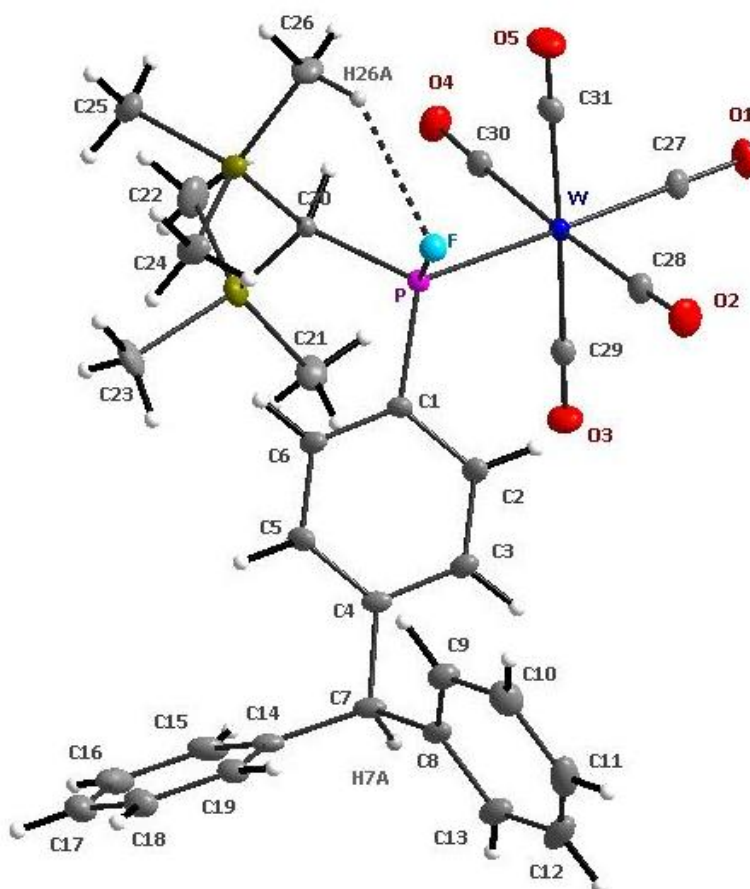


Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **76**.

Strukturname	GSTR119, Greg1082
Summenformel	C ₃₁ H ₃₄ F O ₅ P Si ₂ W
Molare Masse	776.58
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1

Elementarzelle	a = 10.2564(2) Å	α = 94.9484(13) °
	b = 12.9947(3) Å	β = 95.9367(14) °
	c = 13.6073(3) Å	γ = 112.3690(13) °
Elementarzellvolumen	1652.47(6) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.561 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.658 mm ⁻¹	
F(000)	772	
Kristallgröße	0.80 x 0.80 x 0.60 mm ³	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	
Gemessener Θ-Bereich	2.60 bis 28.00 °	
Indexgrenzen	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
Gemessene Reflexe / davon unabhängig	23605 / 7758 [R _{int} = 0.0475]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	97.2 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.191 und 0.103	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	7758 / 0 / 377	
Güte F ²	1.041	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0280, wR ₂ = 0.0652	
R-Werte (sämtlicher Daten)	R ₁ = 0.0306, wR ₂ = 0.0661	
Extinktionskoeffizient	0.0015(2)	
Größtes Maximum und Minimum	3.389 und -1.540 e·Å ⁻³	

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **76**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2274(3)	6285(3)	7271(2)	20(1)
C(2)	2327(4)	5236(3)	7059(2)	25(1)
C(3)	1338(4)	4291(3)	7354(2)	25(1)
C(4)	242(3)	4357(3)	7845(2)	22(1)
C(5)	185(4)	5400(3)	8056(2)	25(1)
C(6)	1200(4)	6357(3)	7780(2)	24(1)
C(7)	-808(4)	3279(3)	8156(2)	25(1)
C(8)	-13(4)	2810(3)	8866(2)	25(1)
C(9)	1004(4)	3493(3)	9660(3)	31(1)
C(10)	1737(5)	3059(4)	10299(3)	41(1)
C(11)	1472(5)	1929(4)	10151(3)	47(1)
C(12)	478(5)	1243(4)	9370(3)	47(1)
C(13)	-271(4)	1673(3)	8737(3)	36(1)
C(14)	-2106(4)	3400(3)	8516(2)	26(1)
C(15)	-3127(4)	3519(3)	7832(3)	36(1)

C(16)	-4330(4)	3622(3)	8127(3)	42(1)
C(17)	-4537(4)	3609(3)	9116(3)	40(1)
C(18)	-3529(4)	3490(3)	9803(3)	36(1)
C(19)	-2323(4)	3385(3)	9510(2)	28(1)
C(20)	2946(3)	8590(2)	6800(2)	17(1)
C(21)	711(4)	6764(4)	5126(3)	38(1)
C(22)	1281(5)	9198(4)	5118(3)	43(1)
C(23)	-375(4)	7933(4)	6678(3)	41(1)
C(24)	2504(4)	9143(3)	9027(3)	34(1)
C(25)	2610(4)	10766(3)	7503(3)	37(1)
C(26)	5270(4)	10473(3)	8282(3)	34(1)
C(27)	6452(4)	7122(3)	4721(3)	26(1)
C(28)	5832(4)	6416(3)	6647(3)	28(1)
C(29)	3557(4)	5847(3)	4922(2)	24(1)
C(30)	4551(4)	8236(3)	4752(2)	26(1)
C(31)	6662(4)	8723(3)	6450(2)	27(1)
F	4640(2)	7952(2)	8007(1)	25(1)
O(1)	7204(3)	7028(3)	4192(2)	40(1)
O(2)	6253(3)	5967(3)	7198(2)	44(1)
O(3)	2671(3)	5051(2)	4494(2)	39(1)
O(4)	4265(3)	8796(2)	4248(2)	40(1)
O(5)	7512(3)	9520(3)	6899(2)	45(1)
P	3647(1)	7519(1)	6934(1)	18(1)
Si(1)	1133(1)	8099(1)	5958(1)	27(1)
Si(2)	3309(1)	9709(1)	7916(1)	24(1)
W	5138(1)	7281(1)	5673(1)	18(1)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **76**.

C(1)-C(6)	1.388(4)	C(8)-C(9)	1.392(5)
C(1)-C(2)	1.391(5)	C(9)-C(10)	1.383(5)
C(1)-P	1.818(3)	C(9)-H(9A)	0.9500
C(2)-C(3)	1.386(5)	C(10)-C(11)	1.379(6)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(10)-H(10A)	0.9500
C(3)-C(4)	1.391(5)	C(11)-C(12)	1.373(7)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(11)-H(11A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.386(5)	C(12)-C(13)	1.384(6)
C(4)-C(7)	1.532(4)	C(12)-H(12A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.396(5)	C(13)-H(13A)	0.9500
C(5)-H(5A)	0.9500	C(14)-C(15)	1.391(5)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(14)-C(19)	1.394(5)
C(7)-C(8)	1.512(5)	C(15)-C(16)	1.386(6)
C(7)-C(14)	1.523(5)	C(15)-H(15A)	0.9500
C(7)-H(7A)	1.0000	C(16)-C(17)	1.385(6)
C(8)-C(13)	1.391(5)	C(16)-H(16A)	0.9500

C(17)-C(18)	1.383(6)	C(24)-H(24B)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9500	C(24)-H(24C)	0.9800
C(18)-C(19)	1.388(5)	C(25)-Si(2)	1.875(4)
C(18)-H(18A)	0.9500	C(25)-H(25A)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9500	C(25)-H(25B)	0.9800
C(20)-P	1.808(3)	C(25)-H(25C)	0.9800
C(20)-Si(2)	1.911(3)	C(26)-Si(2)	1.862(4)
C(20)-Si(1)	1.925(3)	C(26)-H(26C)	0.9800
C(20)-H(20A)	1.0000	C(26)-H(26B)	0.9800
C(21)-Si(1)	1.862(4)	C(26)-H(26A)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800	C(27)-O(1)	1.139(4)
C(21)-H(21B)	0.9800	C(27)-W	2.016(3)
C(21)-H(21C)	0.9800	C(28)-O(2)	1.135(4)
C(22)-Si(1)	1.877(4)	C(28)-W	2.049(3)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(29)-O(3)	1.142(4)
C(22)-H(22B)	0.9800	C(29)-W	2.043(4)
C(22)-H(22C)	0.9800	C(30)-O(4)	1.137(4)
C(23)-Si(1)	1.868(4)	C(30)-W	2.038(3)
C(23)-H(23A)	0.9800	C(31)-O(5)	1.141(4)
C(23)-H(23B)	0.9800	C(31)-W	2.039(4)
C(23)-H(23C)	0.9800	F-P	1.6127(19)
C(24)-Si(2)	1.870(4)	P-W	2.4878(8)
C(24)-H(24A)	0.9800		

C(6)-C(1)-C(2)	118.3(3)	C(8)-C(7)-C(4)	109.7(3)
C(6)-C(1)-P	122.1(2)	C(14)-C(7)-C(4)	113.8(3)
C(2)-C(1)-P	119.5(2)	C(8)-C(7)-H(7A)	106.0
C(3)-C(2)-C(1)	120.8(3)	C(14)-C(7)-H(7A)	106.0
C(3)-C(2)-H(2A)	119.6	C(4)-C(7)-H(7A)	106.0
C(1)-C(2)-H(2A)	119.6	C(13)-C(8)-C(9)	117.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.1(3)	C(13)-C(8)-C(7)	120.5(3)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.5	C(9)-C(8)-C(7)	121.8(3)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.5	C(10)-C(9)-C(8)	121.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	118.2(3)	C(10)-C(9)-H(9A)	119.3
C(5)-C(4)-C(7)	123.4(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	119.3
C(3)-C(4)-C(7)	118.3(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(3)	C(11)-C(10)-H(10A)	120.1
C(4)-C(5)-H(5A)	119.6	C(9)-C(10)-H(10A)	120.1
C(6)-C(5)-H(5A)	119.6	C(12)-C(11)-C(10)	119.7(4)
C(1)-C(6)-C(5)	120.8(3)	C(12)-C(11)-H(11A)	120.1
C(1)-C(6)-H(6A)	119.6	C(10)-C(11)-H(11A)	120.1
C(5)-C(6)-H(6A)	119.6	C(11)-C(12)-C(13)	120.5(4)
C(8)-C(7)-C(14)	114.6(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.7

C(13)-C(12)-H(12A)	119.7	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(12)-C(13)-C(8)	120.8(4)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(12)-C(13)-H(13A)	119.6	Si(2)-C(24)-H(24A)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	119.6	Si(2)-C(24)-H(24B)	109.5
C(15)-C(14)-C(19)	118.3(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(15)-C(14)-C(7)	119.2(3)	Si(2)-C(24)-H(24C)	109.5
C(19)-C(14)-C(7)	122.5(3)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(16)-C(15)-C(14)	121.1(4)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(16)-C(15)-H(15A)	119.5	Si(2)-C(25)-H(25A)	109.5
C(14)-C(15)-H(15A)	119.5	Si(2)-C(25)-H(25B)	109.5
C(17)-C(16)-C(15)	120.3(4)	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(17)-C(16)-H(16A)	119.8	Si(2)-C(25)-H(25C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	119.8	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(18)-C(17)-C(16)	119.1(4)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(18)-C(17)-H(17A)	120.5	Si(2)-C(26)-H(26C)	109.5
C(16)-C(17)-H(17A)	120.5	Si(2)-C(26)-H(26B)	109.5
C(17)-C(18)-C(19)	120.8(4)	H(26C)-C(26)-H(26B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	119.6	Si(2)-C(26)-H(26A)	109.5
C(19)-C(18)-H(18A)	119.6	H(26C)-C(26)-H(26A)	109.5
C(18)-C(19)-C(14)	120.5(3)	H(26B)-C(26)-H(26A)	109.5
C(18)-C(19)-H(19A)	119.8	O(1)-C(27)-W	179.1(3)
C(14)-C(19)-H(19A)	119.8	O(2)-C(28)-W	177.8(3)
P-C(20)-Si(2)	118.37(15)	O(3)-C(29)-W	179.3(3)
P-C(20)-Si(1)	115.08(16)	O(4)-C(30)-W	177.8(3)
Si(2)-C(20)-Si(1)	117.11(15)	O(5)-C(31)-W	178.8(3)
P-C(20)-H(20A)	100.3	F-P-C(20)	102.67(12)
Si(2)-C(20)-H(20A)	100.3	F-P-C(1)	97.81(12)
Si(1)-C(20)-H(20A)	100.3	C(20)-P-C(1)	108.96(14)
Si(1)-C(21)-H(21A)	109.5	F-P-W	108.28(8)
Si(1)-C(21)-H(21B)	109.5	C(20)-P-W	116.52(10)
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(1)-P-W	119.50(10)
Si(1)-C(21)-H(21C)	109.5	C(21)-Si(1)-C(23)	109.0(2)
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(21)-Si(1)-C(22)	106.2(2)
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(23)-Si(1)-C(22)	109.1(2)
Si(1)-C(22)-H(22A)	109.5	C(21)-Si(1)-C(20)	112.53(15)
Si(1)-C(22)-H(22B)	109.5	C(23)-Si(1)-C(20)	112.95(16)
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(22)-Si(1)-C(20)	106.69(18)
Si(1)-C(22)-H(22C)	109.5	C(26)-Si(2)-C(24)	109.02(18)
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	C(26)-Si(2)-C(25)	106.57(18)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(24)-Si(2)-C(25)	109.84(18)
Si(1)-C(23)-H(23A)	109.5	C(26)-Si(2)-C(20)	109.13(15)
Si(1)-C(23)-H(23B)	109.5	C(24)-Si(2)-C(20)	114.09(15)
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(25)-Si(2)-C(20)	107.93(16)
Si(1)-C(23)-H(23C)	109.5	C(27)-W-C(30)	88.88(13)

C(27)-W-C(31)	92.78(14)	C(31)-W-C(28)	87.74(14)
C(30)-W-C(31)	88.51(14)	C(29)-W-C(28)	92.61(14)
C(27)-W-C(29)	89.31(14)	C(27)-W-P	176.37(10)
C(30)-W-C(29)	91.14(14)	C(30)-W-P	93.32(9)
C(31)-W-C(29)	177.87(12)	C(31)-W-P	84.40(9)
C(27)-W-C(28)	91.16(13)	C(29)-W-P	93.53(9)
C(30)-W-C(28)	176.25(14)	C(28)-W-P	86.45(10)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **76**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	22(1)	18(2)	19(1)	5(1)	7(1)	5(1)
C(2)	29(2)	23(2)	24(2)	7(1)	13(1)	10(1)
C(3)	36(2)	18(2)	23(2)	6(1)	11(1)	10(1)
C(4)	28(2)	19(2)	15(1)	3(1)	5(1)	3(1)
C(5)	27(2)	23(2)	22(2)	2(1)	12(1)	5(1)
C(6)	30(2)	18(2)	24(2)	3(1)	12(1)	7(1)
C(7)	32(2)	18(2)	18(1)	2(1)	8(1)	1(1)
C(8)	33(2)	19(2)	23(2)	6(1)	14(1)	6(1)
C(9)	38(2)	25(2)	30(2)	7(1)	9(2)	9(2)
C(10)	40(2)	52(3)	34(2)	14(2)	9(2)	19(2)
C(11)	55(3)	59(3)	51(3)	32(2)	28(2)	40(2)
C(12)	71(3)	32(2)	56(3)	22(2)	36(2)	31(2)
C(13)	49(2)	23(2)	35(2)	6(2)	20(2)	11(2)
C(14)	28(2)	16(2)	24(2)	3(1)	4(1)	-2(1)
C(15)	35(2)	32(2)	29(2)	13(2)	2(2)	-1(2)
C(16)	32(2)	32(2)	54(3)	18(2)	-1(2)	4(2)
C(17)	31(2)	32(2)	55(3)	10(2)	11(2)	7(2)
C(18)	36(2)	34(2)	34(2)	3(2)	12(2)	7(2)
C(19)	30(2)	25(2)	23(2)	3(1)	5(1)	4(1)
C(20)	15(1)	18(1)	19(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(21)	32(2)	42(2)	34(2)	-6(2)	-5(2)	14(2)
C(22)	52(2)	54(3)	37(2)	13(2)	0(2)	36(2)
C(23)	19(2)	60(3)	46(2)	4(2)	4(2)	19(2)
C(24)	47(2)	32(2)	23(2)	1(1)	13(2)	13(2)
C(25)	44(2)	25(2)	48(2)	5(2)	17(2)	17(2)
C(26)	30(2)	24(2)	38(2)	-3(2)	-2(2)	5(2)
C(27)	26(2)	32(2)	27(2)	8(1)	5(1)	18(1)
C(28)	32(2)	33(2)	26(2)	7(1)	10(1)	18(2)
C(29)	27(2)	30(2)	21(2)	7(1)	9(1)	15(1)
C(30)	28(2)	28(2)	24(2)	6(1)	11(1)	12(1)
C(31)	25(2)	32(2)	24(2)	5(1)	9(1)	11(1)

F	25(1)	27(1)	21(1)	3(1)	0(1)	10(1)
O(1)	42(2)	57(2)	37(1)	12(1)	23(1)	31(1)
O(2)	50(2)	54(2)	42(2)	23(1)	9(1)	32(2)
O(3)	41(2)	29(1)	37(1)	-3(1)	6(1)	5(1)
O(4)	54(2)	43(2)	35(1)	18(1)	13(1)	29(1)
O(5)	38(2)	37(2)	46(2)	-6(1)	5(1)	1(1)
P	17(1)	18(1)	17(1)	3(1)	3(1)	6(1)
Si(1)	21(1)	35(1)	28(1)	3(1)	1(1)	14(1)
Si(2)	27(1)	20(1)	26(1)	2(1)	7(1)	8(1)
W	19(1)	20(1)	20(1)	5(1)	8(1)	10(1)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **76**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3049	5167	6707	30
H(3A)	1410	3586	7220	31
H(5A)	-553	5464	8392	30
H(6A)	1154	7068	7942	29
H(7A)	-1180	2718	7538	30
H(9A)	1199	4273	9764	37
H(10A)	2422	3537	10840	49
H(11A)	1975	1628	10587	56
H(12A)	303	467	9263	56
H(13A)	-971	1185	8208	43
H(15A)	-2998	3529	7151	43
H(16A)	-5016	3703	7648	50
H(17A)	-5360	3681	9321	48
H(18A)	-3664	3479	10483	43
H(19A)	-1641	3304	9991	33
H(20A)	3589	9046	6355	20
H(21A)	649	6164	5531	57
H(21B)	1464	6863	4711	57
H(21C)	-203	6563	4698	57
H(22A)	2129	9344	4790	65
H(22B)	1361	9892	5513	65
H(22C)	430	8931	4612	65
H(23A)	-68	8547	7231	62
H(23B)	-664	7213	6941	62
H(23C)	-1182	7951	6237	62
H(24A)	2890	8605	9250	51
H(24B)	1467	8765	8847	51
H(24C)	2733	9762	9567	51
H(25A)	1578	10397	7291	56

H(25B)	3075	11090	6944	56
H(25C)	2812	11364	8058	56
H(26C)	5465	11142	8760	50
H(26B)	5712	10701	7688	50
H(26A)	5665	9980	8590	50

Tabelle 6: Torsionswinkel [°] für **76**.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.5(5)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-0.1(5)
P-C(1)-C(2)-C(3)	176.6(3)	C(7)-C(14)-C(19)-C(18)	-179.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.9(5)	Si(2)-C(20)-P-F	-7.86(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.7(5)	Si(1)-C(20)-P-F	-153.38(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-179.6(3)	Si(2)-C(20)-P-C(1)	95.12(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.2(5)	Si(1)-C(20)-P-C(1)	-50.4(2)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	178.0(3)	Si(2)-C(20)-P-W	-125.99(13)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.1(5)	Si(1)-C(20)-P-W	88.49(16)
P-C(1)-C(6)-C(5)	-178.0(3)	C(6)-C(1)-P-F	79.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.2(5)	C(2)-C(1)-P-F	-97.7(3)
C(5)-C(4)-C(7)-C(8)	-117.4(3)	C(6)-C(1)-P-C(20)	-27.1(3)
C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	60.4(4)	C(2)-C(1)-P-C(20)	156.0(3)
C(5)-C(4)-C(7)-C(14)	12.5(4)	C(6)-C(1)-P-W	-164.6(2)
C(3)-C(4)-C(7)-C(14)	-169.7(3)	C(2)-C(1)-P-W	18.5(3)
C(14)-C(7)-C(8)-C(13)	96.8(4)	P-C(20)-Si(1)-C(21)	-18.4(2)
C(4)-C(7)-C(8)-C(13)	-133.7(3)	Si(2)-C(20)-Si(1)-C(21)	-164.36(19)
C(14)-C(7)-C(8)-C(9)	-83.9(4)	P-C(20)-Si(1)-C(23)	105.6(2)
C(4)-C(7)-C(8)-C(9)	45.6(4)	Si(2)-C(20)-Si(1)-C(23)	-40.4(2)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.1(5)	P-C(20)-Si(1)-C(22)	-134.51(19)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.3(3)	Si(2)-C(20)-Si(1)-C(22)	79.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.5(6)	P-C(20)-Si(2)-C(26)	59.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.2(6)	Si(1)-C(20)-Si(2)-C(26)	-156.20(18)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.7(6)	P-C(20)-Si(2)-C(24)	-63.2(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	1.3(6)	Si(1)-C(20)-Si(2)-C(24)	81.6(2)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-1.0(5)	P-C(20)-Si(2)-C(25)	174.41(19)
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	178.4(3)	Si(1)-C(20)-Si(2)-C(25)	-40.8(2)
C(8)-C(7)-C(14)-C(15)	-162.3(3)	O(1)-C(27)-W-C(30)	164(24)
C(4)-C(7)-C(14)-C(15)	70.3(4)	O(1)-C(27)-W-C(31)	75(24)
C(8)-C(7)-C(14)-C(19)	17.1(5)	O(1)-C(27)-W-C(29)	-105(24)
C(4)-C(7)-C(14)-C(19)	-110.3(4)	O(1)-C(27)-W-C(28)	-13(24)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	0.1(5)	O(1)-C(27)-W-P	36(25)
C(7)-C(14)-C(15)-C(16)	179.5(3)	O(4)-C(30)-W-C(27)	-72(8)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.0(6)	O(4)-C(30)-W-C(31)	21(8)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.1(6)	O(4)-C(30)-W-C(29)	-161(8)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.1(6)	O(4)-C(30)-W-C(28)	19(9)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.0(6)	O(4)-C(30)-W-P	105(8)

O(5)-C(31)-W-C(27)	-120(16)	F-P-W-C(27)	-0.6(16)
O(5)-C(31)-W-C(30)	152(16)	C(20)-P-W-C(27)	114.4(16)
O(5)-C(31)-W-C(29)	71(17)	C(1)-P-W-C(27)	-111.2(16)
O(5)-C(31)-W-C(28)	-29(16)	F-P-W-C(30)	-127.79(13)
O(5)-C(31)-W-P	58(16)	C(20)-P-W-C(30)	-12.76(15)
O(3)-C(29)-W-C(27)	-75(29)	C(1)-P-W-C(30)	121.65(15)
O(3)-C(29)-W-C(30)	14(29)	F-P-W-C(31)	-39.62(13)
O(3)-C(29)-W-C(31)	94(29)	C(20)-P-W-C(31)	75.41(15)
O(3)-C(29)-W-C(28)	-166(100)	C(1)-P-W-C(31)	-150.18(15)
O(3)-C(29)-W-P	107(29)	F-P-W-C(29)	140.86(12)
O(2)-C(28)-W-C(27)	82(8)	C(20)-P-W-C(29)	-104.11(14)
O(2)-C(28)-W-C(30)	-9(9)	C(1)-P-W-C(29)	30.30(15)
O(2)-C(28)-W-C(31)	-11(8)	F-P-W-C(28)	48.46(13)
O(2)-C(28)-W-C(29)	171(8)	C(20)-P-W-C(28)	163.49(15)
O(2)-C(28)-W-P	-96(8)	C(1)-P-W-C(28)	-62.11(16)