

**Von neuen Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen zu
neuartigen funktionellen Phosphanyliden-
Phosphoran-Komplexen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Alexander Schmer

aus

Panfilov, Kasachstan

Bonn, 2020

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Streubel

2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 12. November 2020

Erscheinungsjahr: 2020

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Arbeit persönlich, selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde und alle Quellen kenntlich gemacht wurden.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Vorveröffentlichungen

1. „Access and unprecedented reaction pathways of Li/Cl phosphinidenoid iron(0) complexes“; A. Schmer, N. Volk, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 339-345. <https://doi.org/10.1039/C8DT04417A>
2. „Access to 1,1'-Bifunctional Phosphane Iron(0) Complexes via P–N Bond-Forming Reactions and Selective P-Functionalizations“; A. Schmer, T. Terschueren, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1604-1611. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801065>

Weitere Publikationen

1. „1,1'-Bifunctional Aminophosphane Complexes via N–H Bond Insertions of a Li/Cl Phosphinidenoid Complex and First Studies on N/P Mono Functionalizations“; R. Streubel, A. Schmer, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2017**, 6, 1488-1495.
2. „Synthesis and Deprotonation of Aminophosphane Complexes: First K/N(H)R Phosphinidenoid Complexes and Access to a Complex with a P₂ N-Ring Ligand“; P. K. Majhi, A. W. Kyri, A. Schmer, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15413-15419.
3. „Amide-Substituted Titanocenes in Hydrogen-Atom Transfer Catalysis“; Y.-Q. Zhang, V. Jakoby, K. Stainer, A. Schmer, S. Klare, M. Bauer, S. Grimme, J. Manuel Cuerva, A. Gansäuer, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 1546-1550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 55, 1523-1526.

Konferenzbeiträge

1. „13th International Conference of Heteroatom Chemistry“ in Prag (Tschechische Republik) vom 30.06.19 bis 05.07.19; **Posterbeitrag** „From Li/Cl Phosphinidenoid Complexes to Mixed-Valence Phosphorus Compounds“ (**Posterpreis**)
2. „16th European Workshop on Phosphorus Chemistry“ in Bristol (Großbritannien) vom 24.04.19 bis 26.04.19; **Vortrag** „The Effect of Aromatic Substituents on Formation and Reactivity of Li/Cl Phosphinidenoid Complexes towards Amines“
3. „10. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop“ in Tübingen (Deutschland) vom 15.03.19 bis 17.03.19; **Vortrag** „A New Synthetic Approach to Azadiphosphiridine Complexes and First Attempts towards Azaphosphasiliridine Complexes“
4. „15th International Symposium on Inorganic Ring Systems“ in Kyoto (Japan) vom 24.06.18 bis 29.06.18; **Posterbeitrag** „A New and Facile Synthetic Approach to Azadiphosphiridine Complexes“ (**Posterpreis**)

5. „20. JungChemikerForum Frühjahrssymposium“ in Konstanz (Deutschland) vom 22.03.18 bis 23.03.18; **Posterbeitrag** „Access, bonding and novel reactions of Li/Cl phosphinidenoid iron(0) complexes“
6. „15th European Workshop on Phosphorus Chemistry“, in Uppsala (Schweden) vom 14.03.18 bis 16.03.18; **Posterbeitrag** „Accessing Li/Cl phosphinidenoid iron(0) complexes – Synthesis, Characterization and Reactivity“
7. „8. Junges Chemie Symposium Ruhr“ in Mülheim an der Ruhr (Deutschland) am 12.10.17; **Posterbeitrag** „N-H Bond Insertions using Li/Cl Phosphinidenoid Metal(0) Complexes – New Synthetic Opportunities in Heteroatom Chemistry“
8. „9. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop“ in Graz (Österreich) vom 06.10.17 bis 08.10.17; **Vortrag** „Synthesis, stability and reactivity of new stable M/X phosphinidenoid complexes“
9. „Bonn International Graduate School Summer School“ in Bonn (Deutschland) vom 13.09.17 bis 15.09.17; **Vortrag** „Aminophosphane Complexes via N-H Bond Insertions using Li/Cl Phosphinidenoid Metal(0) Complexes“
10. „12th International Conference of Heteroatom Chemistry“ in Vancouver (Kanada) vom 11.06.17 bis 16.06.17; **Posterbeitrag** „N-H Bond Insertions using a Li/Cl Phosphinidenoid Complex – New Synthetic Opportunities in Heteroatom Chemistry“
11. „14th European Workshop on Phosphorus Chemistry“ in Cluj-Napoca, (Rumänien) vom 20.03.17 bis 22.3.17; **Posterbeitrag** „1,1'-Bifunctional aminophosphane complexes: N/P mono functionalizations“

DANKSAGUNG

Mein erster Dank gilt Rainer für seine beispiellose und hervorragende Betreuung. Du hattest stets ein offenes Ohr für persönliche Probleme und Fragestellungen und hast dir immer Zeit für Anregungen und Diskussionen genommen. Besonders dankbar bin ich dir für die Möglichkeit, an einem japanischen Austauschprogramm sowie an zahlreichen Tagungen und Konferenzen teilzunehmen, wodurch ich nicht nur viele neue Orte und Eindrücke kennen lernen durfte, sondern letztendlich auch meine Frau getroffen habe. Dafür ein Riesen Dankeschön von meiner Frau und mir!

Prof. Dr. Robert Glaum danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke allen Kooperationspartnern darunter Prof. Dr. Norihiro Tokitoh für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, Prof. Dr. Rene Boere für die Unterstützung bei den CV-Messungen, Prof. Dr. Arturo Espinosa Ferao und Prof. Dr. Antonio Frontera für die qualitativen und schnellen theoretischen Berechnungen.

Ich danke dem Verband der chemischen Industrie (VCI) bzw. dem Fonds der chemischen Industrie (FCI) für die finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums.

Weiterhin möchte ich mich bei Vitaly bedanken, der mich als erster in die Chemie eingeführt und mein Interesse an der Molekülchemie geweckt hatte. Andreas danke ich für seine intensive Betreuung während meines Einführungspraktikums und meiner Masterarbeit. Auch bei Abhishek möchte ich mich für die experimentellen Einschätzungen und den vielen synthetischen Tipps bedanken.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Laborpartnern aus 1.013 insbesondere Philip, Tatjana, Tim, Robert, Andreas, Philipp und Florian für die unterhaltsamen Laborjahre und die wirklich witzigen Situationen. Für den meisten Spaß sorgte natürlich Philip mit seinen einfallsreichen Ideen! Auch den restlichen Mitarbeitern gilt mein Dank, da vor allem zum Schluss eine wirklich gute Arbeitsatmosphäre herrschte und dadurch die Laborarbeit, um einiges leichter wurde. Ich hoffe ihr behaltet das so bei!

Philip möchte ich nochmal gesondert für die gemeinsame Laborzeit und die vielen erholsamen Mittagspausen im Institut, bei Hans im Glück, bei El Tarascon, bei Bonanza, bei Botan Grill als auch in der Clemens-August-Straße 2-4 bedanken! Auch außerhalb des Labors hatten wir eine großartige Zeit und auf Konferenzen warst du der beste Bettnachbar, auch wenn wir nur eine Decke und ein 120 cm breites Bett hatten. Am meisten werden mir unsere Aufenthalte in Vancouver, Uppsala und Kyoto in Erinnerung bleiben.

Ebenso danke ich meiner ehemaligen Bachelorstudentin Tatjana, die während ihrer Bachelorarbeit einen großen Beitrag zur Chemie der Eisenkomplexe leistete.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts der Anorganischen Chemie vor allem Frau Rings und Frau Klein für die stets offene Tür. Dem analytischen Team der chemischen Institute danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit; vor allem gilt mein Dank Karin, Frau Sondag, Frau Peters-Pflaumbaum und Charlotte.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich auf dem langen Weg zur Promotion begleitet und mich in jeder Hinsicht unterstützt hat. Der größte Dank gilt meiner Frau Irene, deren Kommentare und Korrekturlesen zur Verbesserung dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke dir für deine herzliche und liebevolle Art, mit der du mich immer wieder motiviert hast. Dank deiner Unterstützung und deiner uneingeschränkten Liebe konnte ich diese Arbeit vollenden.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
1.1. Niedervalente Verbindungen der Hauptgruppenelemente	1
1.1.1. Carbene	1
1.1.2. Phosphinidene und Phosphiniden-Komplexe	2
1.2. Phosphinidenoide und deren Metallkomplexe	7
1.2.1. Carbenoide und Phosphinidenoide	7
1.2.2. Phosphinidenoid-Komplexe	8
1.3. Dreigliedrige N,P,E-Heterocyclen mit den Elementen Bor, Silizium und Phosphor	11
1.3.1. Azaphosphaboriridine	11
1.3.2. Azaphosphasiliridine	12
1.3.3. Azadiphosphiridine	12
1.4. Diphosphene und deren Metallkomplexe	13
1.4.1. Freie Diphosphene	13
1.4.2. Zweikernige Diphosphen-Komplexe	14
1.5. Phosphanyliden-Phosphorane	17
1.5.1. Freie Phosphanyliden-Phosphorane	17
1.5.2. Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexe	19
2. Zielsetzung der Arbeit	23
3. Ergebnisse und Diskussion	25
3.1. Untersuchungen zur Darstellung von dreigliedrigen N,P,E-Heterocyclen der Elemente Bor, Silizium und Phosphor	25
3.1.1. Darstellung des CPh ₃ -substituierten Aminophosphan-Komplexes 1	25
3.1.2. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und PhPCl ₂	26
3.1.3. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und <i>i</i> -Pr ₂ NPCl ₂	28
3.1.4. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und <i>t</i> -BuPCl ₂	31
3.1.5. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und EtOPCl ₂	32
3.1.6. Reaktion des Azadiphosphiridin-Komplexes trans-4 mit HCl	33
3.1.7. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und <i>i</i> -Pr ₂ NBCl ₂	34
3.1.8. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und Me ₂ SiCl ₂ sowie Ph ₂ SiCl ₂	35
3.2. Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexen	37
3.2.1. Darstellung des Vorläufer-Komplexes [Fe(CO) ₄ (Ph ₃ CPCl ₂)] 11	37

3.2.2. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des <i>P</i> -CPh ₃ -substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 14	39
3.2.3. Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 14 mit H ₂ O und Me ₃ SiCl	42
3.2.4. Quantenmechanische Untersuchung der formalen O-H-Insertion von 14 im Fall von H ₂ O	44
3.2.5. Reaktionen des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 14 mit Aminen	46
3.2.6. Quantenmechanische Untersuchung der formalen N-H-Insertion von 14 im Fall von NH ₃	50
3.2.7. Untersuchungen zur Deprotonierung von Aminophosphan-Eisenkomplex 18b	53
3.2.8. Reaktionen des K/N(H) <i>i</i> -Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 22 mit Halogen-Transfer-Reagenzien	55
3.3. Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von <i>P</i>-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen	59
3.3.1. Darstellung und Eigenschaften der Vorläufer-Komplexe 26a-d des Typs [W(CO) ₅ (ArPCL ₂)]	59
3.3.2. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a	64
3.3.3. Untersuchung zur Bildung des Diphosphan-Komplexes 28	65
3.3.4. Untersuchungen zur Bildung des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes 30	67
3.3.5. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des Diphosphen-Komplexes 31	70
3.3.6. Untersuchungen zu den chemischen Eigenschaften des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes 32	79
3.3.7. Reaktion des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit HCl	84
3.3.8. Reaktionen des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit MeNH ₂ und <i>i</i> -PrNH ₂	87
3.3.9. Reaktion des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit <i>t</i> -BuNH ₂	94
3.3.10. Reaktion des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit DMAD	98
3.3.11. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes 31 mit HCl, MeNH ₂ oder <i>t</i> -BuNH ₂	102
3.3.12. Reaktion des Diphosphen-Komplexes 31 mit H ₂ O	106
3.3.13. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes 31 mit DMAD und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	109
3.3.14. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes 31 mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion und DEAD	111
3.3.15. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27b	116
3.3.16. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des <i>P</i> -Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27c	121
4. Zusammenfassung	125
5. Experimenteller Teil	135
5.1. Allgemeine Arbeitstechniken	135
5.2. Messmethoden und Geräte	136
5.2.1. Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)	136

5.2.2. Massenspektrometrie (MS)	136
5.2.3. Infrarot-Spektroskopie (IR)	137
5.2.4. Röntgeneinkristallstrukturanalyse	137
5.2.5. UV/VIS-Spektroskopie	137
5.2.6. Elementaranalyse (EA)	138
5.2.7. Cyclovoltammetrie (CV)	138
5.2.8. Schmelzpunktbestimmung	138
5.3. Liste der verwendeten Chemikalien mit Herstellerangaben	138
5.4. Entsorgung von Chemikalien	140
5.5. Synthesen und Charakterisierungen von neuen Verbindungen	141
5.5.1. Synthese von Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-phenyl-3-triphenylmethylazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (cis-3)	141
5.5.2. Synthese von Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-triphenylmethyl-3-di(isopropyl)aminoazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (trans-4)	142
5.5.3. Synthese von Pentacarbonyl[1-isopropyl-3-triphenylmethyl-2- <i>tert</i> -butylazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (cis-5 und trans-5)	143
5.5.4. Synthese von Pentacarbonyl[3-ethoxy-1-isopropyl-2-triphenylmethyl-azadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (6) und Pentacarbonyl[2-ethoxy-1-isopropyl-3-triphenylmethylazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (7)	145
5.5.5. Synthese von Tetracarbonyl[dichloro(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (11)	145
5.5.6. Synthese von Tetracarbonyl[hydroxy(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (15)	146
5.5.7. Synthese von Tetracarbonyl[trimethylsiloxy(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (16)	147
5.5.8. Synthese von Tetracarbonyl[amino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (17)	148
5.5.9. Synthese von Tetracarbonyl[methylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18a)	149
5.5.10. Synthese von Tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18b)	150
5.5.11. Synthese von Tetracarbonyl[triphenylmethyl(<i>tert</i> -butylamino)phosphan- κP]eisen(0) (18c)	151
5.5.12. Synthese von Tetracarbonyl[allylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18d)	153
5.5.13. Synthese von Tetracarbonyl[phenylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18e)	154
5.5.14. Synthese von Tetracarbonyl[dimethylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (19)	155
5.5.15. Synthese von {Kalium[18]Krone-6}tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphanido- κP]eisen(0) (22)	156
5.5.16. Synthese von Tetracarbonyl[chloro(isopropylamino)triphenylmethylphosphan- κP]eisen(0) (23)	157
5.5.17. Synthese von Pentacarbonyl[dichloro{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}phosphan- κP]wolfram(0) (26a)	158
5.5.18. Synthese von Pentacarbonyl[dichloro(1-naphthyl)phosphan- κP]wolfram(0) (26b)	159
5.5.19. Synthese von Pentacarbonyl[9-anthracenyl(dichloro)phosphan- κP]wolfram(0) (26c)	160
5.5.20. Synthese von Pentacarbonyl[dichloro(1-pyrenyl)phosphan- κP]wolfram(0) (26d)	161

5.5.21. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)diphosphenyl- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (31)	162
5.5.22. Synthese von {Lithium[12]Krone-4}bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-2-oxidophosphanilydenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (32)	164
5.5.23. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-1-chlorodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (33)	165
5.5.24. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-1-methylaminodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (35a)	166
5.5.25. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-1-isopropylaminodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (35b)	168
5.5.26. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-2-methyl-2- <i>tert</i> -butylaminophosphanilydenphosphoran- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (38)	169
5.5.27. Synthese von Bispentacarbonyl[3,4-bis(methylcarboxylat)-1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-1,2-diphospheten- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (40)	170
5.5.28. Synthese von { <i>tert</i> -Butylamino}bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-2-oxidophosphanilydenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (42)	172
5.5.29. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-1-hydroxydiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (44)	173
5.5.30. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-3,4-(4-phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion)-1,2,3,4-diazadiphosphetidin- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (49)	174
5.5.31. Synthese von Bispentacarbonyl[5,6-bis(3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl)-4-ethylcarboxylat-2-ethoxy-1-oxa-5,6-diphospha-3,4-diazin- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (52)	175
5.5.32. Synthese von Pentacarbonyl[isopropylamino(1-naphthyl)phosphan- κP]wolfram(0) (55b)	176
5.5.33. Synthese von Pentacarbonyl[9-anthracenyl(isopropylamino)phosphan- κP]wolfram(0) (57b)	177
6. Literaturverzeichnis	1
7. Anhang	13
7.1. Kristallstrukturdaten	13
7.1.1. Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-phenyl-3-triphenylmethylazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (<i>cis</i> -3)	13
7.1.2. Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-triphenylmethyl-3-di(isopropyl)aminoazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (<i>trans</i> -4)	16
7.1.3. Tetracarbonyl[amino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (17)	19
7.1.4. Tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18b)	21
7.1.5. Tetracarbonyl[triphenylmethyl(<i>tert</i> -butylamino)phosphan- κP]eisen(0) (18c)	24
7.1.6. Tetracarbonyl[allylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18d)	27
7.1.7. Tetracarbonyl[phenylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18e)	30
7.1.8. Tetracarbonyl[dimethylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (19)	33

7.1.9. {Kalium[18]Krone-6}tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphanido- κP]eisen(0) (22)	35
7.1.10. Tetracarbonyl[chloro(isopropylamino)triphenylmethylphosphan- κP]eisen(0) (23)	40
7.1.11. Pentacarbonyl[dichloro{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}phosphan- κP]wolfram(0) (26a)	43
7.1.12. Pentacarbonyl[dichloro(1-naphthyl)phosphan- κP]wolfram(0) (26b)	45
7.1.13. Pentacarbonyl[9-anthracenyl(dichloro)phosphan- κP]wolfram(0) (26c)	47
7.1.14. Pentacarbonyl[dichloro(1-pyrenyl)phosphan- κP]wolfram(0) (26d)	50
7.1.15. Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}diphosphenyl- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (31)	52
7.1.16. {Lithium[12]Krone-4}bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-2-oxidophosphanylidenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (32)	56
7.1.17. Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}diphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (34)	60
7.1.18. Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-1-methylaminodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (35a)	63
7.1.19. Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-1-isopropylaminodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (35b)	66
7.1.20. Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-2-methyl-2- <i>tert</i> -butylaminophosphanylidenphosphoran- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (38)	69
7.1.21. Bispentacarbonyl[3,4-bis(methylcarboxylat)-1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-1,2-diphospheten- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (40)	73
7.1.22. { <i>tert</i> -Butylamino}bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-2-oxidophosphanylidenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (42)	77
7.1.23. Trispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}diphosphenyl- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (45)	81
7.1.24. Bispentacarbonyl[5,6-bis{3,5-di(<i>tert</i> -butyl)phenyl}-4-ethylcarboxylat-2-ethoxy-1-oxa-5,6-diphospha-3,4-diazin- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (52)	85
7.1.25. Pentacarbonyl[isopropylamino(1-naphthyl)phosphan- κP]wolfram(0) (55b)	89
7.2. Abkürzungsverzeichnis	91
7.3. Verzeichnis isolierter Verbindungen	93

1. EINLEITUNG

1.1. Niedervalente Verbindungen der Hauptgruppenelemente

1.1.1. Carbene

Carbene sind, als divalente Kohlenstoffverbindungen, mit Abstand eine der bedeutendsten niedervalenten Verbindungen der Hauptgruppenelemente, die ab der erstmaligen Synthese und Handbarkeit ein breites sowie intensives Forschungsfeld eröffneten. Besonders die *N*-heterocyclischen Singulett-Carbene (NHCs) trugen einen großen Beitrag zur Entwicklung der Carben-Chemie bei. Bis dato sind viele Varianten der klassischen *N*-heterocyclischen Carbene etabliert worden, dazu zählen beispielsweise die cyclischen (Alkyl)(amino)carbene (CAACs) oder die abnormalen *N*-heterocyclischen Carbene (aNHCs) bzw. mesoionische Carbene (MICs).^[1] Der Anwendungsbereich dieser Carbene erstreckt sich dabei von der Verwendung als Ligand in der Homogenkatalyse bis hin zur Stabilisierung von weiteren reaktiven niedervalenten Hauptgruppenelementen; siehe dazu die ausführlichen Übersichtsartikel.^[2] Bereits im Jahre 1960 wurde von Wanzlick eine grundsteinlegende Untersuchung zur Darstellung eines intermediären *N*-heterocyclischen Carbens beschrieben. Ausgehend von 1,3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolin konnte, unter Zuführung von thermischer Energie, Chloroform abgespalten und 1,3-Diphenylimidazolidin-2-yliden *in situ* erzeugt werden. Als Produkt wurde jedoch das Dimer **I** erhalten, da das gebildete Carben kinetisch zu instabil war (Abbildung 1, links).^[3]

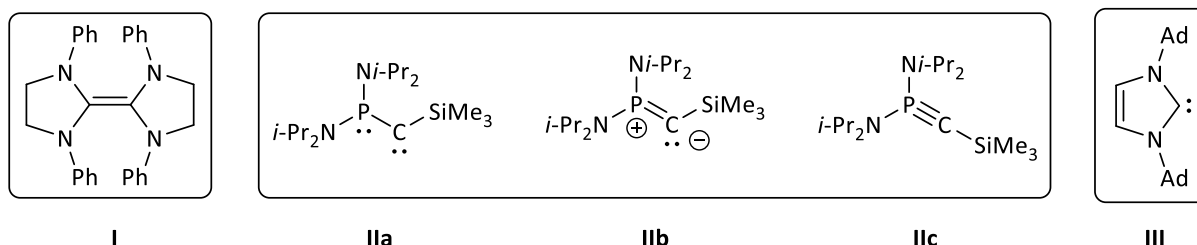


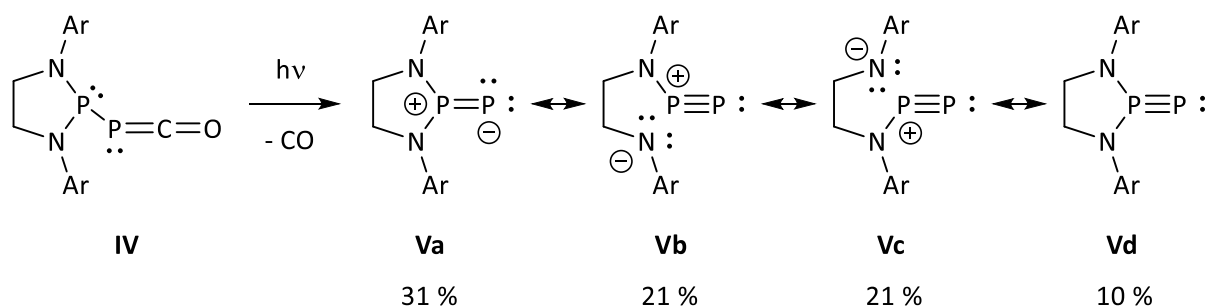
Abbildung 1. Isoliertes Dimer **I** von Wanzlick (links). Isoliertes Carben **II** sowie dessen Resonanzstrukturen **IIa-c** von Bertrand und Mitarbeitern (mittig). Erstes kristallines Carben **III** von Arduengo (rechts).^[3-5]

Ein erster Meilenstein war 1988 der Beitrag von Bertrand und Mitarbeitern, die das erste stabile Carben **IIa** durch Photolyse der entsprechenden Diazomethanverbindung synthetisieren und isolieren konnten (Abbildung 1, mittig).^[4] Allerdings ist wichtig zu erwähnen, dass diese niedervalente Verbindung sowohl einen P-C-Doppelbindungscharakter (**IIb**) als auch einen P-C-Dreifachbindungscharakter (**IIc**) aufweist. Den bemerkenswerten Durchbruch gelang wenige Jahre später Arduengo im Jahre 1991 durch Isolierung des ersten kristallinen *N*-heterocyclischen Carbens **III**, welches durch Deprotonierung

von [1,3-Diadamantylimidazolium]chlorid dargestellt werden konnte (Abbildung 1, rechts).^[5] Ab diesem Punkt entwickelte sich der NHC-Forschungsbereich rasant, und ist bis heute eines der bemerkenswertesten Beiträge zur Hauptgruppenelementchemie. Gleichzeitig schaffte dieser Fortschritt die Grundlage zur Synthese weiterer niedervalenter Verbindungen der Hauptgruppenelemente.

1.1.2. Phosphinidene und Phosphiniden-Komplexe

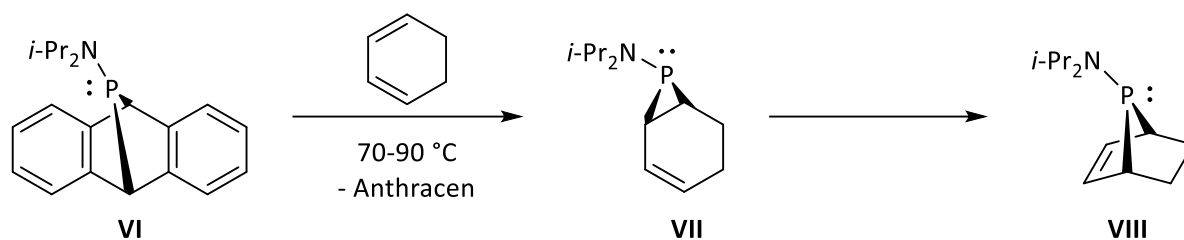
Ähnlich wie Carbene stellen Phosphinidene eine niedervalente Substanzklasse des Phosphors dar und besitzen eine bemerkenswerte carbenartige Reaktivität. Diese bekannte Schrägbeziehung der beiden Elemente Kohlenstoff und Phosphor führte nicht ohne Grund zu dem außergewöhnlichen Literaturbeitrag „Phosphorus: The Carbon Copy“ von Dillon, Mathey und Nixon.^[6] Allerdings verbleibt bis heute das Forschungsfeld der freien, d.h. stabilen Singulett-Phosphinidene, verglichen zu den zahlreichen Beiträgen zu Singulett-Carbenen, rückständig und lange nicht ausgeschöpft. Grund hierfür ist, dass bis zu diesem Zeitpunkt lediglich ein bei Raumtemperatur stabiles Singulett-Phosphinidenderivat – genauer ein heterocyclisches Phosphanylphosphiniden **V** – von der Gruppe von Bertrand bekannt ist. Dieses Beispiel wurde erst vor kurzem synthetisiert, wodurch ein bedeutender Durchbruch in der bisherigen Phosphiniden-Forschung erreicht werden konnte.^[7] Möglich war die Synthese von **V** durch photochemische Spaltung von CO ausgehend von Phosphaketen **IV** (Schema 1).



Schema 1. Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen Singulett-Phosphinidens von Bertrand und Mitarbeitern und dessen mesomeren Grenzstrukturen **Va-d** (Ar = 2,6-Bis[(4-tert-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl). Die NRT-Werte (natural resonance theory) der jeweiligen mesomeren Grenzstrukturen von **V** sind darunter angegeben.^[7]

An dieser Stelle ist wichtig zu erwähnen, dass dieses Phosphiniden **V**, sehr ähnlich wie in **II**, über einen P-P-Mehrfachbindungscharakter verfügt, welcher sehr gut an den Resonanzstrukturen **Va-d** zu erkennen ist. Zusätzlich war die Isolierung von **V** nur mithilfe des sterisch anspruchsvollen Aryl-Substituten (Ar = 2,6-Bis[(4-tert-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl), der eine genügend große kinetische Stabilisierung hervorruft, möglich. Basierend auf dieser Entdeckung wurden von Bertrand und Mitarbeitern experimentelle und theoretische Reaktivitätsstudien durchgeführt insbesondere mit Hinblick auf Ligandenaustausch-Reaktionen. So wurden beispielsweise Reaktionen von **V** mit Donor-Liganden wie

Kohlenstoffmonoxid, Carbenen, Isonitrilen und tertiären Phosphanen untersucht.^[8] Vor diesem Durchbruch waren freie Phosphinidene lediglich mittels Massenspektrometrie^[9,10] oder EPR-, IR- sowie UV-VIS-Spektroskopie unter speziellen Reaktionsbedingungen detektiert worden.^[11] Weiterhin konnten Phosphinidene durch geeignete Auswahl des Startmaterials *in situ* erzeugt und in Transfer-Reaktionen eingesetzt werden.^[10,12,13,14] Beispielhaft ist in Schema 2 die kürzlich publizierte Phosphiniden-Transfer-Reaktion ausgehend von Dibenzo-7-phosphanorbornadien **VI** auf 1,3-Cyclohexadien gezeigt, wobei sich intermediär das Phosphiniden $[i\text{-Pr}_2\text{N-P}]$ bildete.^[10]



Schema 2. Transferreaktion des Phosphinidens $[i\text{-Pr}_2\text{N-P}]$ von Dibenzo-7-phosphanorbornadien **VI** auf 1,3-Cyclohexadien.^[10]

Die Synthese erfolgte unter erhöhten Reaktionstemperaturen, wobei zunächst das Phosphiran **VII** gebildet wurde und sich anschließend durch kombinierten 1,3-H- und 1,3-P-Shift zum 7-Phosphanorbornadien **VIII** umsetzte. Eine Detektion von $[i\text{-Pr}_2\text{N-P}]$ gelang in der Gasphase durch massenspektrometrische Messungen.

Deutlich anders stellt sich die Situation für terminale Phosphiniden-Komplexe dar, da dort zahlreiche Verbindungen und Strukturen – nur für die sogenannten Schrock-Komplexe – bekannt sind. Allerdings müssen für diese Substanzklasse zwei unterschiedliche Fälle betrachtet werden, nämlich die elektrophilen und nukleophilen Phosphiniden-Komplexe. Nach einem Vorschlag von Mathey, ist diese Konstellation mit der der Carben-Komplexe des Schrock-Typs (nukleophil) bzw. des Fischer-Typs (elektrophil) vergleichbar, wodurch die Bindungssituation schematisch wie in Abbildung 2 dargestellt werden kann.^[15,16]

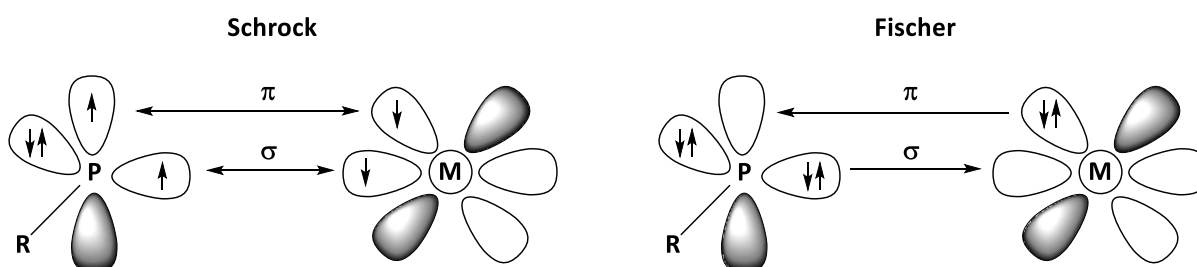
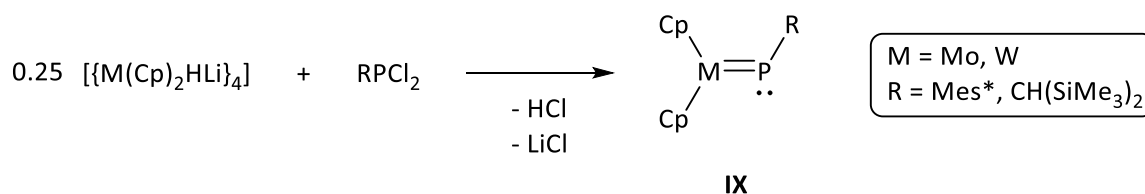


Abbildung 2. Elektronische Struktur und Bindungssituation von nukleophilen sowie elektrophilen Phosphiniden-Komplexen nach dem Schrock- bzw. Fischer-Typ.^[15,16]

1.1.2 | Phosphinidene und Phosphiniden-Komplexe

Detaillierte Informationen zur Synthese und Eigenschaften von terminalen Phosphiniden-Komplexen kann den zahlreichen Übersichtsartikel entnommen werden.^[15,17,18] Die Natur und die Zuordnung eines Komplexes zu dem dazugehörigen Typus werden durch mehrere Faktoren beeinflusst. Eine umfangreiche DFT-Studie stellte fest, dass die Nukleophilie bzw. Elektrophilie des Metalls maßgeblich von den an das Metall gebundenen Liganden abhängt.^[19] Starke π -Donor-Liganden wie beispielsweise Cyclopentadienyl (Cp) führen zu einer hohen Elektronendichte am Metallzentrum, wodurch die Nukleophilie erhöht wird. Entgegengesetzt dazu wird die Elektrophilie durch starke π -Akzeptor-Liganden wie Carbonyl (CO) erhöht. Wichtig anzumerken ist, dass beide Komplex-Typen einen deutlichen Doppelbindungscharakter aufweisen, der sowohl durch die σ -Bindung als auch durch die π -Bindung resultiert, wodurch die Schreibweise $[L_nM=P-R]$ hervorgeht.^[19] Nachfolgend sind zunächst einige Beispiele für Phosphiniden-Komplexe nach Schrock und anschließend nach Fischer aufgeführt.

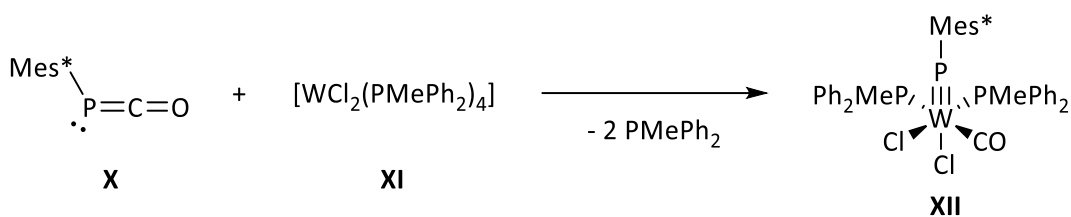
Arbeiten von der Gruppe von Lappert konnten durch die Reaktion von Lithiummetalloccenhydriden mit Dichlorphosphanen die ersten stabilen nukleophilen Phosphiniden-Komplexe **IX** nach Schrock mit einer P-M-Doppelbindung erzeugen (Schema 3).^[20,21]



Schema 3. Synthese der ersten nukleophilen Phosphiniden-Komplexe **IX** nach Lappert.^[20,21]

Die Phosphiniden-Komplexe **IX** konnten sowohl spektroskopisch als auch kristallographisch nachgewiesen werden, wobei der typische chemische Verschiebungsbereich im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 600-800 ppm liegt. Zusammenhängend damit weist die P-W-Kopplungskonstante für entsprechende Wolframkomplexe einen Betrag von 140-155 Hz auf. Ebenfalls charakteristisch ist das gewinkelte M-P-R Motiv, welches anhand des Bindungswinkels von ca. 115° bestätigt werden konnte.

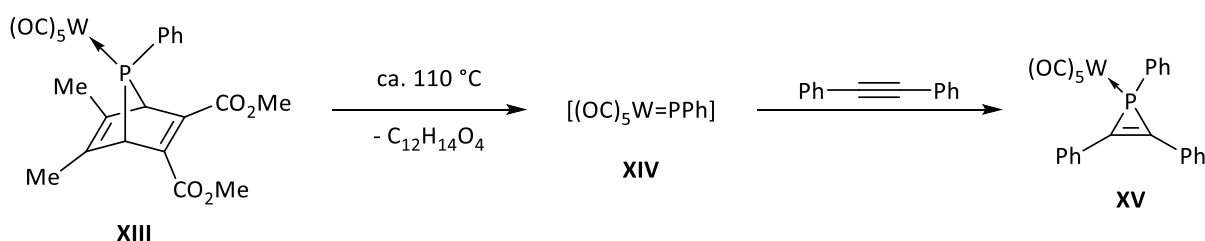
Das erste Beispiel eines Phosphiniden-Komplexes, der ein lineares M-P-R Motiv einhergehend mit einer P-M-Dreifachbindung besitzt, konnte von Cowley et al. beschrieben werden. Die P-M-Dreifachbindung ergibt sich durch Ausbildung einer zusätzlichen Donor-Akzeptor-Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und dem Metall. Voraussetzung dafür ist eine vakante Koordinationsstelle am Metall des Precursor-Komplexes, die durch Abspaltung eines leicht gebundenen Donor-Liganden erzeugt werden kann.^[18] Komplex **XII** konnte durch Phosphiniden-Transfer ausgehend von Phosphaketen **X** und Komplex **XI** dargestellt werden (Schema 4).^[22] Im Unterschied zu den Beispielen mit einer gewinkelten Geometrie am Phosphorzentrum, weisen diese Phosphiniden-Komplexe wie **XII** Verschiebungen im Hochfeldbereich des ^{31}P -NMR-Spektrums bei ca. 160-230 ppm auf.^[22-24]



Schema 4. Synthese des nukleophilen Phosphiniden-Komplexes **XII** nach Cowley et. al mit einem linearen M-P-R Motiv.^[22]

Eine Vielzahl weiterer Beispiele wurde in den darauffolgenden Jahren synthetisiert, insbesondere Verbindungen mit frühen als auch späten Übergangsmetallen wie Tantal,^[23–25] Zirkonium^[26,27] oder Iridium.^[28] Die Reaktivität von nukleophilen Phosphiniden-Komplexen reicht dabei von P-Transfer-Reaktionen auf Aldehyde oder Thiocyanate^[23,26] über Insertionsreaktionen^[26,29] bis hin zu Cycloadditionsreaktionen an die P-M-Doppelbindung.^[30]

Die Situation ist für elektrophile Phosphiniden-Komplexe nach Fischer deutlich verschieden, da Letztere bis dato nicht isoliert werden konnten. Nichtsdestotrotz wurde die Chemie der elektrophilen Derivate intensiv untersucht. Die Pionierarbeit leistete in den 80er Jahren die Arbeitsgruppe von Mathey. Als Arbeitspferd wurden 7-Phosphanorborenadien-Komplexe wie **XIII** verwendet, die durch [4+2]-Cycloaddition von Phosphol-Komplexen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) hergestellt wurden.^[31] Durch thermische Behandlung von **XIII** bei ca. 110 °C konnten die gewünschten niedervalenten Phosphiniden-Komplexe, wie z.B. **XIV**, erzeugt und abgefangen werden (Schema 5).



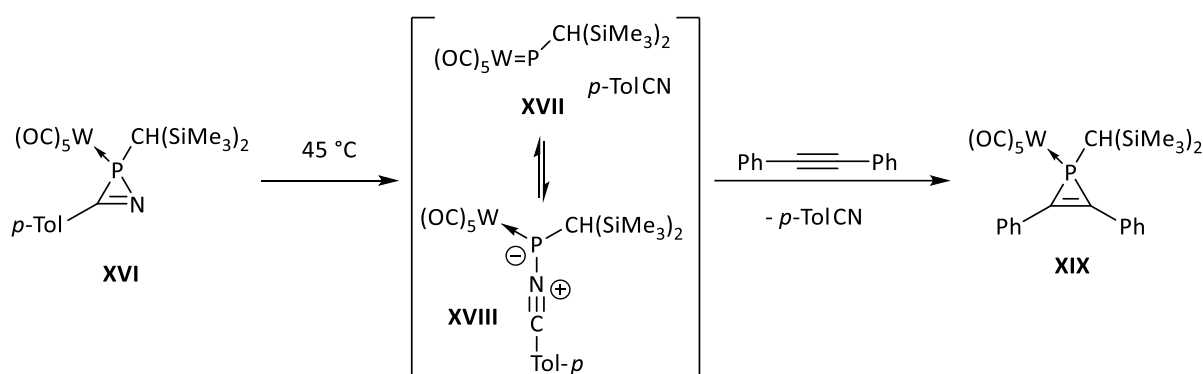
Schema 5. Erzeugung des elektrophilen Phosphiniden-Komplexes **XIV** nach Mathey durch Cycloreversion von **XIII** und die Abfangreaktion mit Diphenylacetylen zum 1H-Phosphiren-Komplex **XV**.^[32]

Später wurde eine Kupfer(I)-katalysierte Methode mit CuCl entwickelt, bei der moderate Temperaturen von 50–60 °C zur Freisetzung von **XIV** genügten.^[33] Spätere theoretische Untersuchungen und experimentelle Nachweise zeigten und erklärten, dass eine Komplexbildung der elektrophilen P-Spezies **XIV** mit CuCl die Erniedrigung der Reaktionstemperatur erlaubte.^[34,35] Der Nachweis der Phosphiniden-Komplexe erfolgte immer indirekt durch Abfangreaktion mit geeigneten Reagenzien wie Diphenylacetylen, wobei der 1H-Phosphiren-Komplex **XV** durch [2+1]-Cycloaddition erhalten werden konnte (Schema 5).^[32] Ein direkter spektroskopischer Nachweis von **XIV** konnte nicht erbracht werden. Auf Grundlage dieser Arbeit wurden darauffolgend eine Vielzahl weiterer Reaktivitätsstudien an **XIV** durch-

1.1.2 | Phosphinidene und Phosphiniden-Komplexe

geführt, die erwartungsgemäß eine carbenartige Reaktivität wie beispielsweise Insertionen in E-H-Bindungen ($E = C, O, N$) oder konzertierte [2+1]-Cycloadditionen mit stereochemisch definierten Alkenen unter Retention der Konfiguration aufzeigten.^[32,33,36,37] Erwähnenswert ist, dass die Synthese der Vorläufer-Komplexe für **XIV** auf sterisch weniger anspruchsvolle organische P-Substituenten wie z.B. Me oder Ph limitiert ist.^[15]

Ein anderer Ansatz, den Zugang zu elektrophilen Phosphiniden-Komplexen zu erlangen, ist der thermische Zerfall von 2*H*-Azaphosphiren-Komplexen nach Streubel. Hierzu genügen Temperaturen von 45–75 °C, um, ausgehend von **XVI**, den gewünschten Phosphiniden-Komplex **XVII** bzw. dessen Nitriladdukt **XVIII** zu erzeugen (Schema 6).^[38,39]

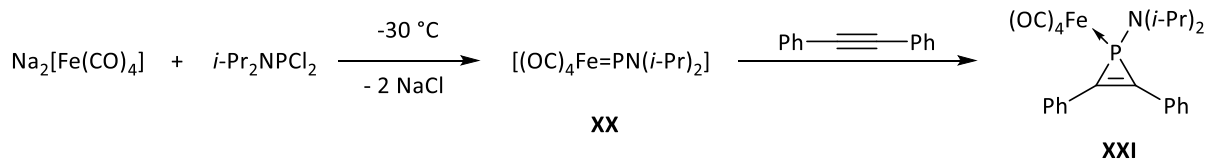


Schema 6. Erzeugung von Phosphiniden-Komplex **XVII** bzw. Nitriladdukt **XVIII** durch Zerfall von **XVI** und die Abfangreaktion zu 1*H*-Phosphiren-Komplex **XIX**.^[38,39]

Der Phosphiniden-Komplex **XVII** konnte anschließend durch eine Reaktion wie beispielsweise mit Diphenylacetylen unter Bildung des 1*H*-Phosphiren-Komplexes **XIX** abgefangen und indirekt nachgewiesen werden. Der Nachweis eines Nitriladduktes wie **XVIII** erfolgte hingegen erst in einer späteren Untersuchung durch Abfangreaktionen mit elektronenarmen Alkinen wie DMAD, wodurch fünfgliedrige Heterocyclen unter [3+2]-Cycloaddition gebildet wurden.^[40] Ein bedeutender Unterschied zu den bisherigen elektrophilen Phosphiniden-Komplexen nach Mathey ist hier, die Möglichkeit Derivate mit sterisch anspruchsvollen P-Substituenten zu untersuchen. Zudem benötigt es deutlich geringere Temperaturen, um die niedervalenten Phosphiniden-Komplexe **XVII** zu erhalten. An dieser Stelle soll auf den detaillierten Übersichtsartikel über 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe verwiesen werden.^[41] Ähnlich wie für die Phosphiniden-Komplexe nach Mathey konnte eine carbenartige Reaktivität von **XVII** an Acetylenen,^[38,39,42] Alkenen,^[43] Iminen,^[39] Aldehyden^[38] und Ketonen^[39] gezeigt werden.

Basierend auf den frühen Untersuchungen von King et al.^[44] entwickelte die Arbeitsgruppe von Lamertsma einen weiteren Ansatz, um Zugang zu elektrophilen Phosphiniden-Komplexen zu erlangen. Dazu wurde *i*-Pr₂NPCl₂ mit dem Collmans Reagenz Na₂[Fe(CO)₄]^[45] umgesetzt, wodurch bei bereits geringen Temperaturen von -30 °C der gewünschte niedervalente Komplex **XX** erzeugt werden konnte,

jedoch gelang auch hier bislang der direkte Nachweis nicht. Komplex **XX** wurde mit einer Vielzahl an Acetylen abgefangen, um 1H-Phosphiren-Komplexe wie **XXI** als Produkte zu erhalten (Schema 7).^[46]



Schema 7. Erzeugung des elektrophilen Phosphiniden-Komplexes **XX** nach Lammertsma und die Abfangreaktion mit Diphenylacetylen zum 1H-Phosphiren-Komplex **XXI**.^[46]

Damit stellt im Vergleich zu den beiden anderen Methoden (s. Schema 5 und Schema 6) dieser Ansatz eine Variante dar, die bei Temperaturen unter 0 °C arbeiten kann. Neben den erfolgreichen Reaktivitätsstudien von **XX** mit Acetylen oder Allenen blieben analoge [2+1]-Cycloadditionen von **XX** an Olefinen lange Zeit erfolglos.^[47] Erst kürzlich konnten neuere Untersuchungen zeigen, dass **XX** mit Olefinen wie 1-Hexen oder 1-Penten die gewünschten Phosphiran-Komplexe bildet, die jedoch nur in Lösungen der Olefine stabil sind.^[48] Im gleichen Zug konnten erfolgreich Insertionsreaktionen von **XX** in O-H-Bindungen von Alkoholen sowie Carbonsäuren oder in N-H-Bindungen von Aminen durchgeführt werden.^[48]

1.2. Phosphinidoide und deren Metallkomplexe

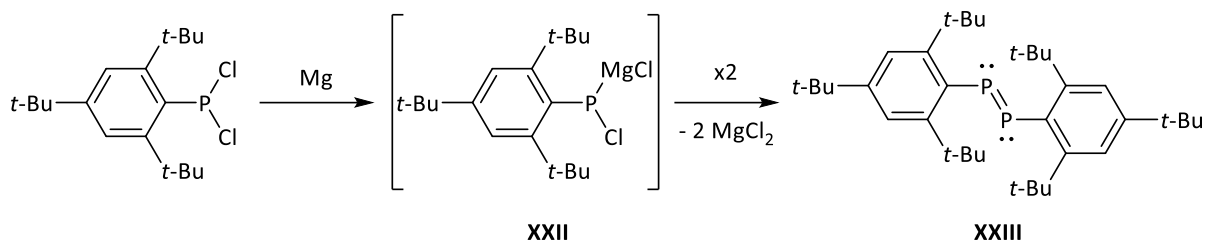
1.2.1. Carbenoide und Phosphinidoide

Wie im vorherigen Abschnitt herausgestellt, repräsentieren Carbene die Kohlenstoff-Analoga zu Phosphiniden. Ein ähnliches Verhältnis zueinander weisen Carbenoide und sogenannte Phosphinidoide auf. Beide Spezies besitzen sowohl eine C/P-M- als auch eine C/P-X-Bindung (M = elektropositives Metall, X = Halogen) und sind somit fähig formal M-X zu eliminieren. Dadurch kann ein Carbenoid sowie ein Phosphinidoide theoretisch als Vorläufer für ein korrespondierendes Carben oder Phosphinid dienen, wodurch sich die verwandte Reaktivität beider Substanzklassen erklären lässt. Eines der bekanntesten Carbenoide stellt $\text{H}_2\text{C}(\text{l})\text{ZnI}$ dar, welches von Simmons und Smith Ende der 50er Jahren zur Synthese von Cyclopropanen genutzt wurde.^[49] Carbenoide und Phosphinidoide haben sowohl einen nukleophilen als auch einen elektrophilen Charakter, was erneut eine Ähnlichkeit zu R_2C und R-P widerspiegelt. Für detaillierte Informationen sind die informativen Übersichtsartikel über Carbenoide zu empfehlen.^[50]

Im Gegensatz zu Carbenoiden, von denen mehrere stabile Verbindungen bekannt sind, konnten weder stabile Derivate noch spektroskopische Nachweise für Phosphinidoide erbracht werden, sodass diese reaktive Verbindungsklasse bis dato unbekannt ist. Im Jahr 1988 verwendete Yoshifuji erstmalig den Begriff des Phosphinidenoids und revidierte damit rückwirkend den Mechanismus zur Bildung des

1.2.2 | Phosphinidenoid-Komplexe

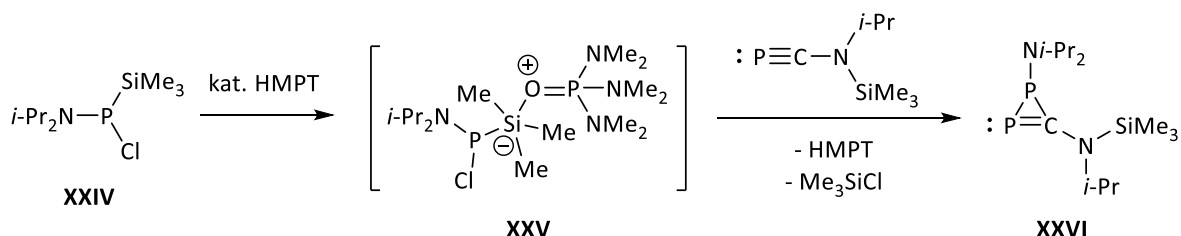
ersten Diphosphens.^[51,52] Die Synthese und der neue, postulierte Mechanismus ist in Schema 8 abgebildet und zeigt die Dimerisierung der Phosphinidenoid-Spezies **XXII** zum Diphosphen **XXIII**.



Schema 8. Synthese des ersten Diphosphens **XXIII** via Dimerisierung von Phosphinidenoid **XXII**.^[52]

Experimentelle oder quantenmechanische Belege für die vermutete Spezies **XXII** konnten jedoch nicht erbracht werden. Ursprünglich wurde für die Bildung von **XXIII** ein Phosphiniden als Schlüsselintermediat vermutet, welches allerdings eine intramolekulare C-H-Insertion an *tert*-Butyl bevorzugen würde und somit ausgeschlossen werden konnte.

Halogen(silyl)phosphane können in Anwesenheit katalytischer Mengen an Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Vorstufen für Phosphinidenoxide dienen.^[13] Denkbar ist, dass eine starke Wechselwirkung zwischen HMPT und dem Siliziumzentrum der Me₃Si-Gruppe in **XXIV** besteht, wodurch *in situ* **XXV** erzeugt wird, welches dann nukleophil an polare π -Systeme, d.h. Iminoborane,^[14] Iminophosphane^[14] oder Phosphaalkine^[13,53] addiert und sich so dreigliedrige Heterocyclen, wie z.B. 1*H*-Diphosphiren **XXVI**, Trimethylchlorsilan und HMPT bilden (Schema 9).



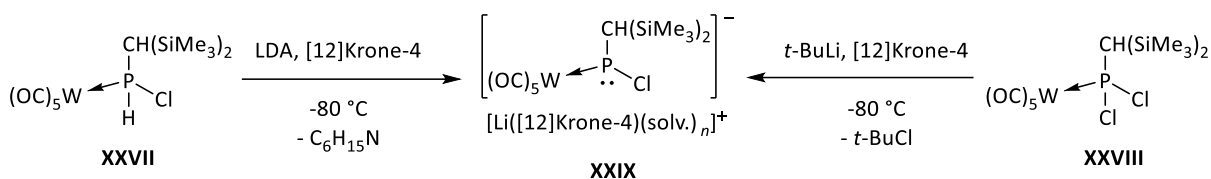
Schema 9. Darstellung des ersten 1*H*-Diphosphirens **XXVI** durch Reaktion des Phosphinidenoids **XXV** mit dem Phosphaalkin.^[13]

Phosphinidenoid **XXV** oder eine verwandte Spezies konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

1.2.2. Phosphinidenoid-Komplexe

Untersuchungen von Streubel griffen die Thematik des Phosphinidenoids wieder auf, wobei allerdings die entsprechenden Metallkomplexe – sogenannte M/X-Phosphinidenoid-Komplexe – als Grundlage für die Untersuchungen dienten. Frühere Studien von Huttner et al. hatten die Darstellung von terminalen Phosphiniden-Komplexen zum Thema, die über Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe angestrebt werden sollten. Jedoch konnten von Huttner weder terminale Phosphiniden- noch Phosphinidenoid-

Komplexe als Intermediate nachgewiesen werden. Es wurden entweder Produktgemische^[54] oder Cyclo-tri-phosphane^[55,56] erhalten. Streubel und Mitarbeitern gelang es, die Substanzklasse der Li/X-Phosphinidenoid-Komplexe als kinetisch stabilisierte Verbindungen zu erhalten. Sie zeigten, dass nicht nur eine Metallkomplexierung und sterisch anspruchsvolle P-Substituenten, sondern vor allem spezielle Reaktionsbedingungen essenziell dafür waren. Zu Beginn konnten die ersten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe wie **XXIX** durch Deprotonierung von Monohalogenphosphan-Komplexen **XXVII**^[57] und später durch Chlor/Lithium-Austausch an Dihalogenphosphan-Komplexen **XXVIII**^[58] in Gegenwart von Kronenether erzeugt werden (Schema 10).



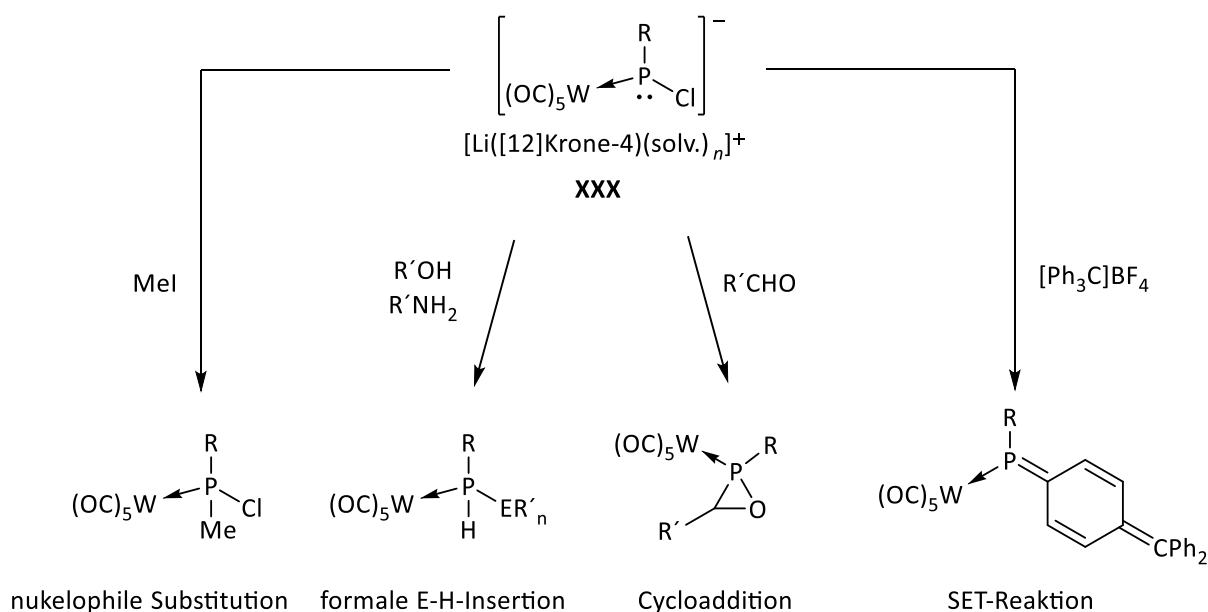
Schema 10. Synthese des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **XXIX** durch Deprotonierung von **XXVII** (links) und durch Chlor/Lithium-Austausch an **XXVIII** (rechts).

Aufgrund der Instabilität bei höheren Temperaturen und der hohen Reaktivität, die maßgeblich vom P-Substituenten beeinflusst wird, wurden die Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe *in situ* erzeugt und direkt mit geeigneten Abfangreagenzien umgesetzt. Charakteristisch für diese Substanzklasse ist eine chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum bei tiefem Feld von ca. 250-300 ppm sowie ein kleiner Betrag der P-W-Kopplungskonstante von unter 100 Hz.^[57,59] Erwähnenswert und ein großer Unterschied zu Huttners Arbeiten ist, dass zur Stabilisierung des gewünschten Intermediates **XXIX** sowohl der sterisch anspruchsvolle P-Substituent als auch der Kronenether von großer Bedeutung war. Letzterer ist für eine Ladungsseparierung einhergehend mit großen Li-P- bzw. Li-Cl-Abständen verantwortlich, d.h. der Ausbildung solvens-separierter Ionenpaare.^[59] Wichtig anzumerken ist zudem, dass auch andere M/X-Phosphinidenoid-Komplexe, bei denen das elektropositive Metall M durch Kalium^[60-64] oder schwach koordinierende Kationen^[65] bzw. die Abgangsgruppe X durch andere Halogene,^[66,67] Alkoxy-^[63,64,68,69] oder Aminogruppen^[61,62,70] ausgetauscht ist, bekannt sind.

Als organische Substituenten am Phosphor wurden sterisch anspruchsvolle Gruppen wie CH(SiMe₃)₂, Cp* und CPh₃ sowie kleine Gruppen wie *t*-Bu etabliert. Das aromatisch substituierte Derivat mit Ph wurde anfänglich untersucht, lieferte allerdings keine vielversprechenden Ergebnisse, sodass dieses nicht weiterverfolgt wurde.^[71] Der Einfluss des organischen P-Restes und des koordinierenden Metallfragmentes auf die Stabilität sowie Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen ist nicht zu vernachlässigen und soll an dieser Stelle kurz erläutert werden. Der CPh₃-substituierte Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex ist beispielsweise bei Raumtemperatur für mehrere Stunden auch ohne Zusatz von Kronenether stabil und zeigt keine Zersetzungsreaktionen. Im Kontrast dazu werden für den kleineren CH(SiMe₃)₂-substituierten Komplex Folgereaktionen oberhalb von -45 °C beobachtet.^[59] Das Derivat

mit dem noch kleineren *tert*-Butyl-Substituten zersetzt sich bereits oberhalb von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[71] Als koordinierende Metallfragmente wurden für Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe hauptsächlich $\text{M}(\text{CO})_5$ der Gruppe 6 (Cr, Mo, W) untersucht und verwendet. Unterschiede in der Stabilität des Komplexes und der P-M-Bindungsstärke sind auch bei der Wahl des Metallfragmentes festzustellen, da beispielsweise mit $\text{W}(\text{CO})_5$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5$ die stabilsten Komplexe gebildet werden. Letzterer erzeugt zudem einen erhöhten sterischen Anspruch durch eine kürzere P-Cr-Bindung. Allerdings besitzen Wolframverbindungen einen analytischen Vorteil, da mithilfe des NMR-aktiven ^{183}W -Kerns eine NMR-Sonde vorhanden ist. $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Komplexe weisen allgemein die schwächste P-M-Bindung auf, aber eignen sich gerade deshalb besonders, um so freie P-Liganden mittels P-Mo-Bindungsspaltung erhalten zu können.^[72]

Auf Grundlage der Entdeckung und Untersuchungen von Komplexen wie **XXIX** wurde in den vergangenen Jahren die reaktive Vielfalt von verschiedenen Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen intensiv untersucht und ein ausgedehntes Spektrum an unterschiedlich substituierten P-Liganden erhalten. Dabei sind viele Reaktionstypen darunter elektrophile^[73] und nukleophile Substitutionen,^[57] formale Insertionen in E-H-Bindungen^[59–61,69,74] sowie Cycloadditionsreaktionen^[57–59,74,75] und SET-Reaktionen^[76] erfolgreich angewendet worden. Eine Auswahl von typischen Reaktionen von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen ausgehend von **XXX** ist in Schema 11 abgebildet.



Schema 11. Auswahl von typischen Reaktionen ausgehend vom Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **XXX**.

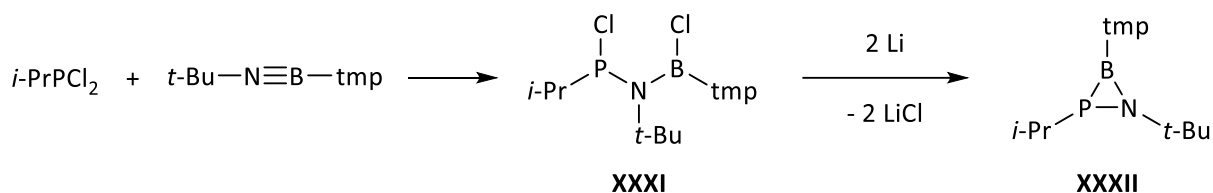
Eine wichtige Reaktion, die an dieser Stelle hervorgehoben werden soll, ist die formale Insertion von **XXX** in N-H-Bindungen von Aminen. Dieser Reaktionsweg wurde zunächst 2016 von Majhi entwickelt und anschließend von mir in meiner Masterarbeit weiter untersucht.^[60,61] Die formale N-H-Insertion soll für diese vorliegende Dissertationsarbeit als geeignete Abfangreaktion und als indirekter Nachweis für mögliche Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe dienen.

1.3. Dreigliedrige N,P,E-Heterocyclen mit den Elementen Bor, Silizium und Phosphor

Dreigliedrige phosphorhaltige N,P,E-Ringsysteme sind insbesondere mit den Elementen Bor und Silizium von starkem Interesse. Zum einen sind diese Verbindungen nur durch wenige Beispiele in der Literatur vertreten und zum anderen ist die weiterführende Chemie kaum untersucht.

1.3.1. Azaphosphaboriridine

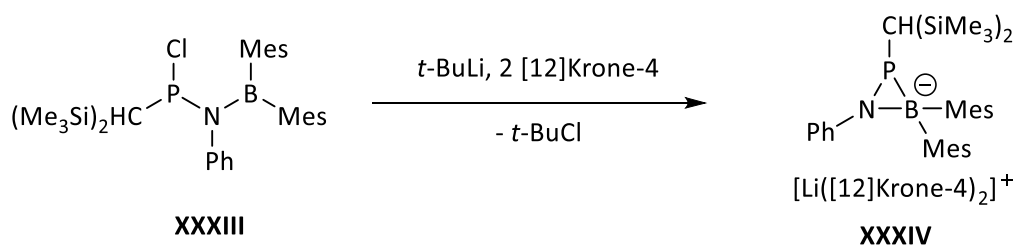
Azaphosphaboriridine sind N,P,B-Dreiringsysteme von denen in der Literatur lediglich zehn Verbindungen, davon zwei Metallkomplexe, bekannt sind. Das erste Azaphosphaboriridin **XXXII** wurde durch die Gruppe von Nöth im Jahr 1987 synthetisiert. Dabei wurde zunächst die acyclische Verbindung **XXXI** durch Reaktion von $t\text{-BuN}\equiv\text{Btmp}$ (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) mit $i\text{-PrPCl}_2$ hergestellt und anschließend mit elementarem Lithium enthalogeniert (Schema 12).^[77,78]



Schema 12. Synthese des ersten Azaphosphaboriridins **XXXII** durch Enthalogenierung nach Nöth.^[77,78]

Der Heterocyclus **XXXII** erwies sich als thermisch instabil, wobei als Zersetzungsprodukte Cyclophosphane und das Iminoboran $t\text{-BuN}\equiv\text{Btmp}$ beobachtet wurden. Reaktionen mit Chalkogenen führten zur Oxidation des Phosphoratoms sowie zur Ringerweiterung. Von **XXXII** konnte ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex und $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex erhalten werden. Über einen ähnlichen Ansatz wie in Schema 12 beschrieben, wurden weitere Beispiele von der Gruppe von Paetzold und Niecke et al. dargestellt, wobei bei Raumtemperatur analoge Zersetzungsreaktionen eintraten.^[14,79] Bei tieferen Temperaturen waren die Verbindungen jedoch längere Zeit haltbar.

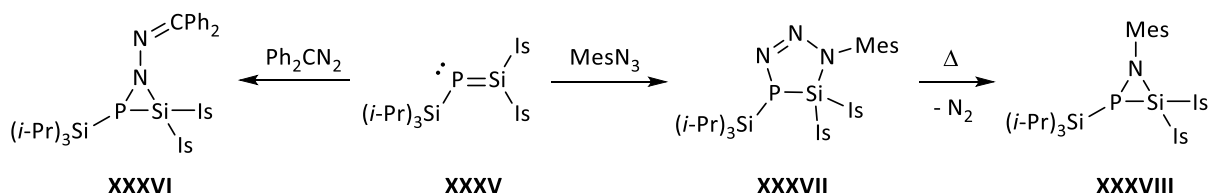
Erst kürzlich konnte von Streubel und Mitarbeitern das erste anionische Azaphosphaboriridin **XXXIV** durch Chlor/Lithium-Austausch an **XXXIII** synthetisiert werden (Schema 13).^[70]



Schema 13. Synthese des ersten anionischen Azaphosphaboriridins **XXXIV** nach Streubel.^[70]

1.3.2. Azaphosphasiliridine

Azaphosphasiliridine sind N,P,Si-Dreiringsysteme, von denen bislang lediglich zwei Beispiele beschrieben wurden, d.h. beide von Driess und Mitarbeitern.^[80,81] Als Ausgangsverbindung diente in beiden Fällen das Phosphasilen **XXXV**, welches mit Ph_2CN_2 per [2+1]-Cycloaddition zu dem Azaphosphasiliridin **XXXVI** umgesetzt wurde. Der andere Syntheseweg beinhaltet die Reaktion von **XXXV** mit MesN_3 um zunächst **XXXVII** und anschließend thermisch mittels N_2 -Extrusion **XXXVIII** zu bilden (Schema 14).^[80]

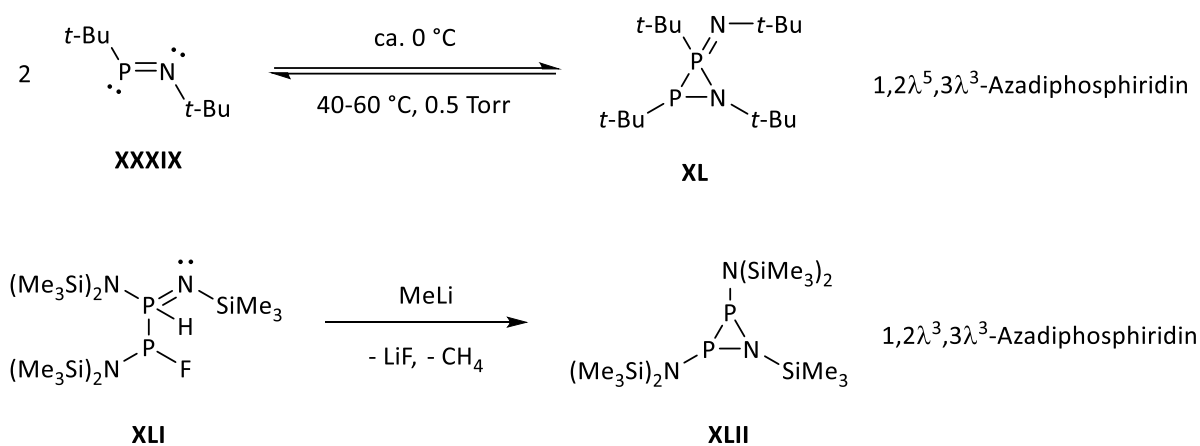


Schema 14. Synthese der beiden einzigen Azaphosphasiliridine **XXXVI** und **XXXVIII** nach Driess ($\text{Is} = 2,4,6\text{-Tris(isopropyl)phenyl}$).^[80,81]

Das Azaphosphasiliridin **XXXVI** reagiert unter weiterer thermischer Belastung und lagert zu insgesamt drei weiteren Verbindungen um.^[81] Weitere Untersuchungen oder Reaktivitätsstudien für Azaphosphasiliridine sind bislang nicht beschrieben worden.

1.3.3. Azadiphosphiridine

Die Situation für das N,P,P-Dreiringsystem der Azadiphosphiridine ist im Vergleich zu den beiden anderen beschriebenen Heterocyclen insofern deutlich verschieden, da eine Vielzahl an Literaturbeispielen bekannt ist. Pionierarbeit leistete in dieser Hinsicht Niecke, der die Synthese der ersten Beispiele beschrieb. Die Darstellung erfolgte dabei durch [2+1]-Cycloaddition des labilen Iminophosphans **XXXIX** mit einem weiteren Äquivalent (Schema 15, oben).^[82-84]



Schema 15. Synthese der Azadiphosphiridine **XL** und **XLII** nach Niecke.^[82-84]

Überraschend war, dass nicht wie erwartet ein 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidin durch [2+2]-Cycloaddition, sondern das 1,2 λ^5 ,3 λ^3 -Azadiphosphiridin **XL** erhalten werden konnte. Dabei beschreibt der λ^n -

Deskriptor die Anzahl der Bindungen die ausgehend vom Phosphoratom ausgebildet sind, wobei sowohl σ -Bindungen als auch π -Bindungen berücksichtigt werden.^[85] Eine Metallkomplexierung des freien Elektronenpaars des Phosphors wird in dieser Notation nicht beachtet. Der σ^n -Deskriptor beschreibt hingegen nur die Anzahl der σ -Bindungen und damit die Koordinationszahl des P-Atoms.^[86] Die oben dargestellte Route stellt einen generellen Pfad zur Synthese von $1,2\lambda^5,3\lambda^3$ -Azadiphosphiridinen dar, was mehrfach in weiteren Veröffentlichungen gezeigt werden konnte.^[83,87] Die Synthese eines $1,2\lambda^3,3\lambda^3$ -Azadiphosphiridins wie **XLII** konnte durch eine basisch induzierte Fluorwasserstoff-Eliminierung in **XLI** realisiert werden (Schema 15, unten).^[82] Weitere funktionale Azadiphosphiridine oder zweikernige Metallkomplexe konnten ebenfalls dargestellt werden.^[88,89] Erst kürzlich wurden von der Gruppe von Weigand auch kationische carben-stabilisierte Azadiphosphiridine beschrieben.^[90] Im Gegensatz zu den zahlreichen bekannten Verbindungen sind nur wenige Reaktivitätsstudien von Azadiphosphiridinen durchgeführt worden; lediglich Untersuchungen zu Cycloadditionen,^[82] Reduktionen^[91] und Valenzisomerisierungen^[89] sind veröffentlicht worden.

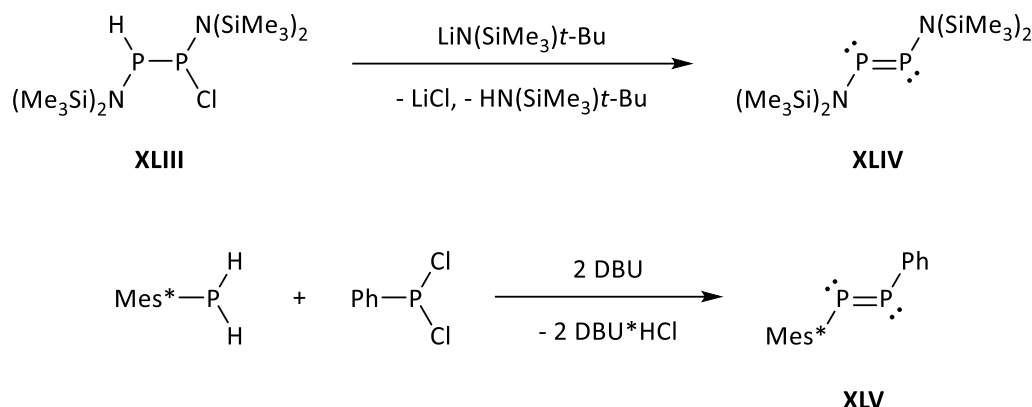
1.4. Diphosphene und deren Metallkomplexe

1.4.1. Freie Diphosphene

Lange Zeit wurde angenommen, dass zwischen Elementen der dritten oder höheren Periode keine Doppelbindungen ausgebildet werden können. Diese Annahme beruhte auf den erwarteten langen Bindungsabständen, wodurch keine ausreichende Überlappung der entsprechenden p-Orbitale möglich wäre und folglich keine π -Bindung ausgebildet werden könnte. Untermuert wurde diese Hypothese durch die zahlreichen fehlgeschlagenen Syntheseveruche vor 1981. Die ersten Wissenschaftler, die ein Diphosphen als Reaktionsprodukt postulierten, waren Michaelis und Köhler im Jahre 1877, welche durch eine Kondensationsreaktion von PhPCl_2 und PhPH_2 das Diphosphen $\text{PhP}=\text{PPh}$ anstrebten.^[92] Allerdings zeigten spätere Untersuchungen, darunter auch Kristallographiestudien, dass anstatt des Diphosphens vor allem die Cyclopolyphosphane $(\text{PhP})_5$ und $(\text{PhP})_6$ erhalten wurden.^[93] Der große Durchbruch gelang 1981 Yoshifuji durch die Synthese des ersten Diphosphens **XXIII** unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen sogenannten Mes^* -Substituenten ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}tert\text{-butylphenyl}$) (s. Kapitel 1.2.1 und Schema 8). Dieser ermöglichte eine kinetische Stabilisierung, wodurch eine Selbstreaktion via [2+2]-Cycloaddition vermieden werden konnte.^[52] Auf Grundlage dieser Entdeckung entwickelte sich die Chemie der Diphosphene rapide weiter, was in einer Vielzahl von neuen Verbindungen resultierte. Für mehr Informationen und weitere Beispiele ist dieser Übersichtartikel zu empfehlen.^[94] Eine allgemeine Darstellungsmethode von Diphosphenen sind 1,2-Eliminierungen ausgehend von Diphosphanen des Typs $\text{RXP-PX}'\text{R}$, wobei $\text{X-X}'$ unter anderem Halogenwasserstoff, Chlortrimethylsilan oder ein Salz repräsentieren kann. Des Weiteren sind Kondensationsreaktionen mithilfe von Basen,

1.4.2 | Zweikernige Diphosphen-Komplexe

Metallen oder elektronenreichen Kupplungsreagenzien zur Darstellung von Diphosphenen bekannt. Beispielhaft sind in Schema 16 zwei Routen nach beiden Methoden vorgestellt.

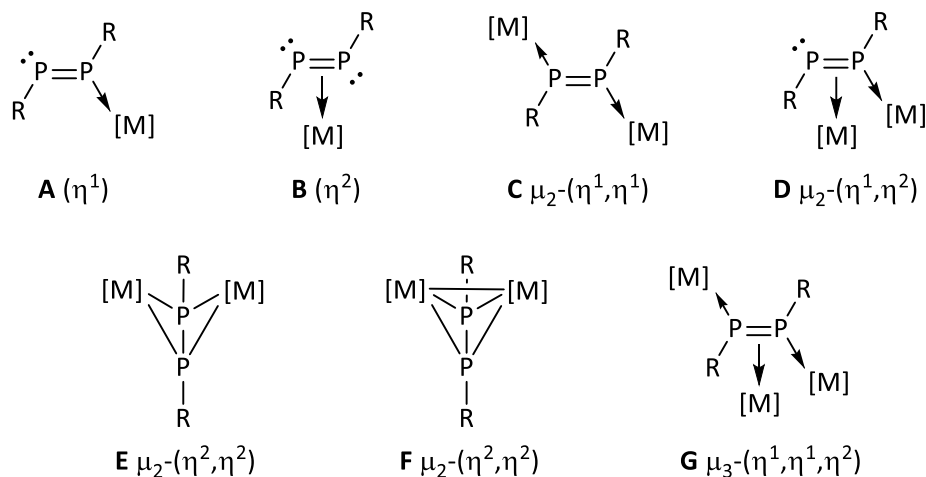


Schema 16. Synthese der Diphosphene **XLIV** und **XLV** nach Niecke und Yoshifuji.^[95,96]

Die erste Route beinhaltet eine basen-induzierte 1,2-Eliminierung von Lithiumchlorid, um Diphosphen **XLIV** zu erzeugen. Verbindung **XLIV** liegt in Lösung stabil vor, dimerisiert ohne Solvens allerdings zum Cyclotetraphosphan.^[95] Die zweite Route zeigt die Kondensationsreaktion von Mes*PH₂ mit PhPCl₂ unter Einwirkung von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en), wodurch auch der Zugang zu unsymmetrisch substituierten Diphosphenen wie **XLV** möglich ist.^[96] Durch die Anwesenheit der reaktiven P-P-Doppelbindung und dem energetisch hochliegendem HOMO sowie dem tieflegendem LUMO^[97] eignen sich Diphosphene für eine Vielzahl von interessanten Reaktivitätsstudien unter anderem für Oxidationen mit Chalkogenen,^[98] Reduktionen,^[99] Additionsreaktionen^[100–102] sowie Cycloadditionsreaktionen.^[95,103]

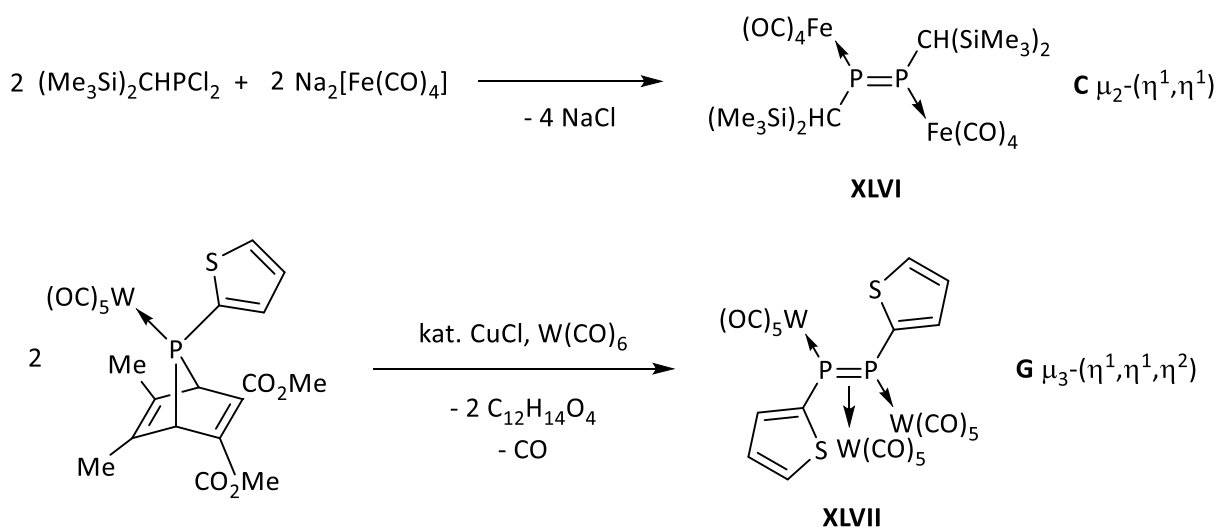
1.4.2. Zweikernige Diphosphen-Komplexe

Diphosphene besitzen aufgrund der beiden freien Elektronenpaare an den Phosphorzentren sowie der π -Bindung drei Koordinationsstellen, die mit Metallfragmenten koordinative Bindungen ausbilden können. Durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten ergeben sich mindestens sieben nachweislich belegte Koordinationsmoden von Diphosphen-Komplexen, die alle in Schema 17 abgebildet sind.^[94] Der μ_n -Deskriptor beschreibt hierbei den Brückenliganden, welcher n Metallzentren miteinander verbrückt.^[85] Die η^n -Konvention spiegelt die Haptizität eines Liganden wieder, die angibt wie viele Atome (n) des Liganden an das Metallzentrum gebunden bzw. koordiniert sind.^[85] Die Moden der Komplexe variieren von einkernigen (**A** und **B**) über zweikernige (**C-F**) bis hin zu dreikernigen (**G**) Komplexen. Durch die Wahl der Substituenten R und der Metallfragmente lassen sich die Moden der gewünschten Komplexe selektiv steuern. Dabei bilden sich einkernige Komplexe bevorzugt bei Verwendung von sterisch anspruchsvollen Resten wie Mes*.^[104] Zweikernige Komplexe hingegen entstehen bei moderat kleineren Resten wie Mes oder CH(SiMe₃)₂^[105–107] und dreikernige Komplexen bei noch kleineren wie Me oder Ph.^[108–110] Für dieses Kapitel sollen lediglich die Komplexe des Typs **C**, **D** und **G** im Fokus liegen.



Schema 17. Sieben nachgewiesene Koordinationsmoden **A-G** von Diphosphen-Komplexen.^[94]

Alle drei Komplextypen **C**, **D** und **G** lassen sich allgemein über dieselbe Darstellungsmethode herstellen. Dazu werden die entsprechenden Dichlorphosphane mit $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $n = 4-5$) umgesetzt. Einen großen Beitrag zur Komplexchemie der Diphosphene, insbesondere für den Typen **C**, leisteten in den 80er Jahren die Arbeitsgruppen von Power und Huttner. Diese konnten sowohl Eisen-derivate als auch Komplexe der sechsten Hauptgruppe herstellen.^[105,106,111] Beispielhaft für einen Komplex **C** ist in Schema 18 die Synthese von **XLVI** abgebildet.^[105]



Schema 18. Beispiele zur Synthese von Diphosphen-Komplexen der Typen **C** und **G** nach Power (oben) und Mathey (unten).^[105,110]

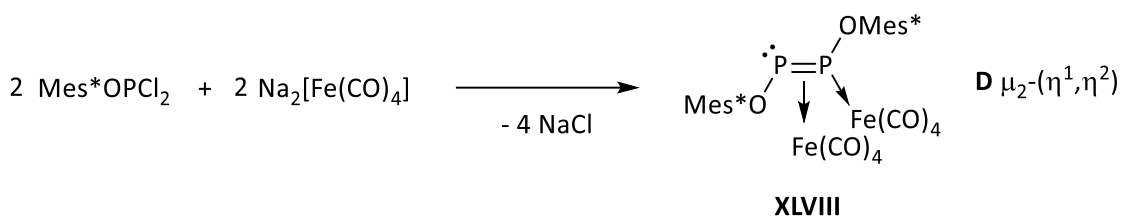
Charakteristisch für diese Substanzklasse ist eine Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 300-450 ppm, wobei für Wolframkomplexe die Konfiguration eindeutig an der P-W-Kopplungskonstante abzulesen ist (*Z*-Konfiguration ca. 120 Hz, *E*-Konfiguration ca. 270 Hz).^[107] Die P-P-Bindungslänge ist im Vergleich zu freien Diphosphenen beinahe unverändert und beträgt ca. 2.02-2.04 Å. Als Schlüsselintermediate zur Bildung von **C** werden zweikernige terminale Phosphiniden-Komplexe $\text{RP}[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ vermutet.^[55,107,111] Dreikernige Komplexe nach **G** wurden ebenfalls von Huttner über die in Schema 18 (oben)

1.4.2 | Zweikernige Diphosphen-Komplexe

abgebildete Route dargestellt.^[108] Auch Mathey zeigte, dass ausgehend von 7-Phosphanorbondien-Komplexen die erstrebten Diphosphen-Komplexe erhalten werden können (Schema 18, unten).^[109,110]

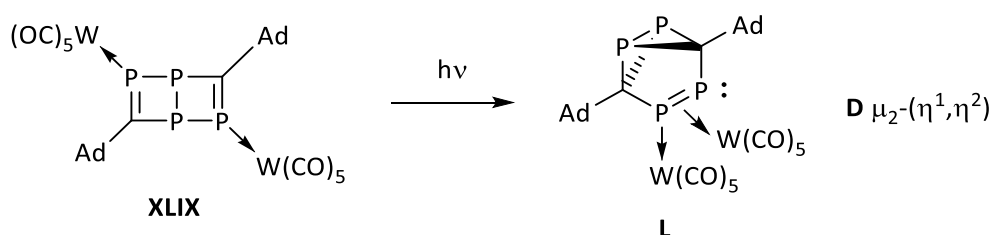
Für kleine P-Substituenten wie Me wurden die thermisch nicht stabilen Diphosphen-Komplexe indirekt mit geeigneten Abfangreaktionen nachgewiesen. Durch die *side-on* Koordination von $W(CO)_5$ an die P-P-Doppelbindung wird letztere Bindung stark gestreckt, wodurch Komplexe des Typen **G** P-P-Bindungs-längen von ca. 2.14-2.18 Å aufweisen. Die Koordinationsmode **G** ist einhergehend mit einer drastischen Veränderung in der chemischen Verschiebung für solche Komplexe (-40/+100) ppm).

Für Typ **D** wurde das erste Derivat von Power durch die Reaktion von Mes^*OPCl_2 mit $Na_2[Fe(CO)_4]$ in der Literatur beschrieben (Schema 19).^[112]



Schema 19. Synthese des ersten Diphosphen-Komplexes **XLVIII** des Typen **D** nach Power.^[112]

Weitere Beispiele wurden von der Gruppe von Mathieu und Majoral veröffentlicht, wobei eine analoge Methode angewendet wurde. Dabei wurde das Collmans Reagenz durch $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ ausgetauscht.^[113,114] Zusätzlich konnten weitere Eisenkomplexe von King und Pietschnig beschrieben werden.^[44,115] Aufgrund der vermehrten Anzahl an Eisenkomplexen ist eine klare Tendenz von Eisen zur Adaption der Koordinationsmode **D** im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen erkennbar. Nach bestem Wissen ist lediglich ein Beispiel eines Komplexes für die sechste Hauptgruppe bekannt, welches in Schema 20 gezeigt ist.^[116]



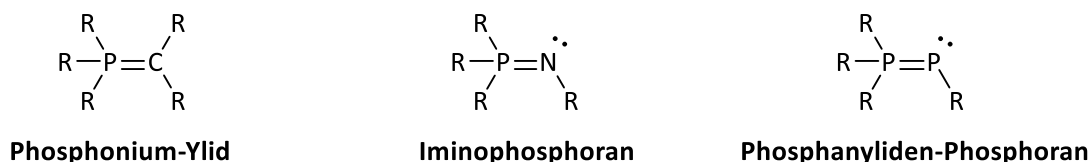
Schema 20. Synthese des Wolframkomplexes **L** nach Cummins.^[116]

Die Synthese von **L** erfolgte durch Photolyse von **XLIX** via intramolekulare [2+2]-Cycloaddition und radikalischer Umlagerung. Jedoch wurde das Endprodukt, welches eine bemerkenswerte Benzvalen-Struktur aufweist, nicht isoliert, sondern anhand von ³¹P-NMR-Daten und einer Kristallstruktur charakterisiert. Durch die Asymmetrie werden für Verbindungen des Typs **D** ABXY-Spinsysteme im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet, die einen Verschiebungsbereich von -50-(+250) ppm und P-P-Kopplungen von ca. 400-530 Hz aufzeigen.

1.5. Phosphanlyden-Phosphorane

1.5.1. Freie Phosphanlyden-Phosphorane

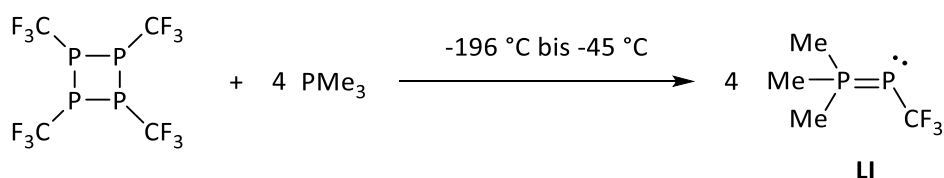
Phosphanlyden-Phosphorane sind gemischtvalente Phosphorverbindungen und repräsentieren die schwereren Homologen von Iminophosphoranen und Phosphonium-Yliden (Schema 21).



Schema 21. Die Substanzklassen der Phosphonium-Ylide, Iminophosphorane und Phosphanlyden-Phosphorane.

Erstmals entdeckt wurden Phosphonium-Ylide von Michaelis und Gimborn im Jahre 1894, obwohl zunächst eine andere Verbindung vermutet wurde.^[117] Wittig war derjenige, der das immense Potenzial dieser Verbindungsklasse erkannte und zum Aufbau von C-C-Doppelbindungen nutzte, was 1979 mit dem Nobelpreis geehrt wurde.^[118] Wittigs Entdeckung hatte in den folgenden Dekaden einen herausragenden Einfluss auf die organische Chemie insbesondere auf die Naturstoffsynthese. Das Stickstoff-Analoga – die Iminophosphorane – sind ebenfalls wichtige Bausteine für die Synthese von *N*-Heterocyclen. Zum ersten Mal dargestellt wurden Iminophosphorane von Staudinger im Jahr 1919 durch Reaktion von Triphenylphosphan mit Aziden unter Abspaltung von Stickstoff.^[119] Eine spezielle Untergruppe stellen Phosphazene dar, die heutzutage zu Polyphosphazenen polymerisiert werden und weitreichende Anwendungen, wie beispielsweise als Flammschutzmittel, finden. Für detaillierte Informationen über Phosphonium-Ylide oder Iminophosphorane ist auf das Nachschlagewerk von Kolodiazhnyi und die Übersichtsartikel zu verweisen.^[120]

Im Kontrast dazu sind Phosphanlyden-Phosphorane weniger intensiv untersucht worden, hauptsächlich da diese empfindlicher und zur thermischen Instabilität neigen. Pionierarbeit leisteten in diesem Kontext Burg und Mahler 1961 durch die Darstellung von **LI** ausgehend von $(PCF_3)_4$ (oder auch $(PCF_3)_5$) mit PMe_3 (Schema 22).^[121]



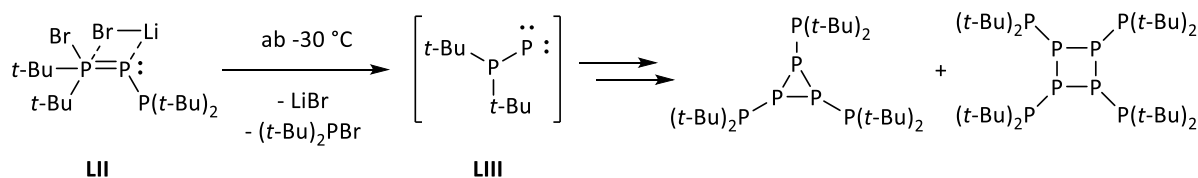
Schema 22. Synthese des ersten Phosphanlyden-Phosphorans **LI** nach Burg und Mahler.^[121]

Verbindung **LI** ist sowohl luft- als auch wasserempfindlich und wurde anhand des gemessenen Verbrauchs von PMe_3 und per ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. In späteren NMR-Studien konnte Cowley zeigen, dass entsprechende Resonanzsignale von **LI** im ^{31}P -NMR-Spektrum bei ca. 13.0 ppm

1.5.1 | Freie Phosphanyliden-Phosphorane

und -81.0 ppm zu finden sind.^[122] Weitere Phosphanyliden-Phosphorane konnten von Weber und Fluck sowie von der Gruppe von Regitz dargestellt werden.^[123]

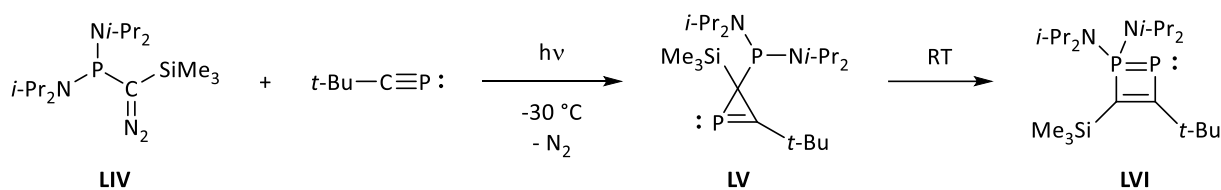
Die Gruppe von Fritz leistete ebenfalls einen interessanten Beitrag, bei dem phosphanyl-substituierte Phosphanyliden-Phosphorane im Fokus standen. Beispielhaft ist in Schema 23 die Verbindung **LII** gezeigt, welche als LiBr-Addukt^[124] vorliegt und damit einen nicht zu vernachlässigen Li-P- bzw. P-Br-Kontakt aufweist.^[125,126]



Schema 23. Die Freisetzung von Phosphanylphosphiniden **LIII** ausgehend von Phosphanyliden-Phosphoran **LII** sowie die Folgereaktionen zu Cyclophosphanen.^[125,126]

LII wies eine sehr geringe thermische Stabilität auf, wodurch es sich bereits oberhalb von -30 °C zu Cyclophosphanen zersetzte, was ebenfalls in Schema 23 dargestellt ist. Als Schlüsselintermediat der Bildung der Cyclophosphanen wurde das Phosphanylphosphiniden **LIII** vermutet, welches mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien oder Cyclohexen indirekt nachgewiesen werden konnte. Für **LII** konnte des Weiteren gezeigt werden, dass Austauschreaktionen der Phosphoran-Einheit mit unterschiedlich substituierten tertiären Phosphanen möglich sind, wodurch eine breite Palette an weiteren Phosphanyliden-Phosphoranen zugänglich wurde.^[127]

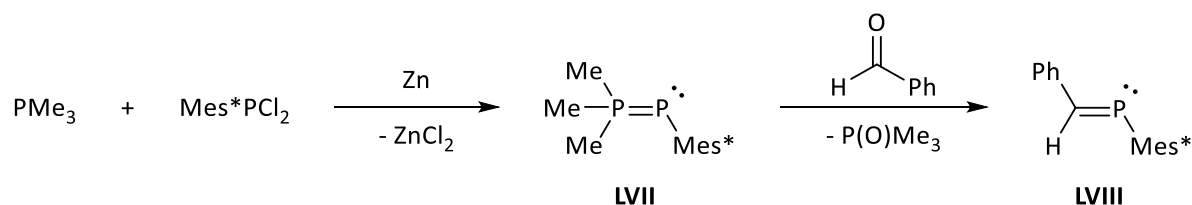
Später konnten Regitz und Bertrand ein cyclisches Derivat veröffentlichen. Hierzu wurde **LIV** mit *tert*-Butylphosphaalkin umgesetzt, wodurch sich zunächst das 2*H*-Phosphiren **LV** und anschließend durch Umlagerung beim Aufwärmen das 1,2-Diphospheten **LVI** bildete (Schema 24).^[128,129]



Schema 24. Synthese des 1,2-Diphosphetens **LVI** durch Umlagerung von 2*H*-Phosphiren **LV** nach Regitz und Bertrand.^[129]

Für **LVI** konnten Oxidationen, Additionen sowie Komplexierungen mit Übergangsmetallen gezeigt werden.^[129–131] Ein vergleichbareres cyclisches System wie **LVI** wurde später von der Arbeitsgruppe von Kilian entwickelt.^[132]

Ein beeindruckender Durchbruch mit der Synthese von stabilen acyclischen Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{PR}'$ gelang Protasiewicz und Mitarbeitern, die über eine bekannte Methode nach Mathey (s. Kapitel 1.5.2 und Schema 28), dargestellt wurden (Schema 25).^[133]



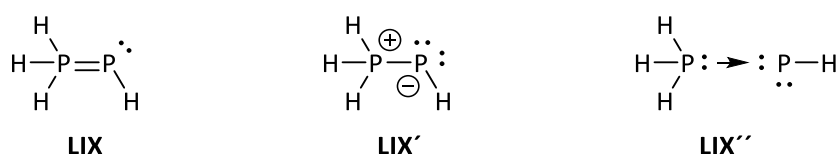
Schema 25. Synthese des Phosphanlyden-Phosphorans **LVII** und dessen Reaktion als Phospha-Wittig-Reagenz zu Phosphaalken **LVIII**.^[133]

Durch Reduktion von Mes^*PCl_2 mittels Zinkstaub in Gegenwart eines Überschusses an PMe_3 konnte das Phosphanlyden-Phosphoran **LVII** synthetisiert werden. Limitiert ist diese Methode auf sterisch anspruchsvolle Aryl-Gruppen wie Mes^* oder Dmp (Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl) sowie auf PMe_3 bzw. PEt_3 . Diese Beschränkung lässt sich dadurch erklären, dass mit anderen Substituenten entweder keine stabilen Produkte erhalten werden konnten oder die Reaktionen zu langsam abliefen.^[134] Analog zu Phosphiniden-Komplexen nach Schrock eignen sich Phosphanlyden-Phosphorane als Phospha-Wittig-Reagenzien,^[23,135] die unter Reaktion mit Aldehyden Phosphaalkene wie **LVIII** bilden (Schema 25).^[133] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die gemischtvalenten Verbindungen nach Protasiewicz unter photochemischer Bestrahlung Phosphinidene bilden, die durch Reaktionsprodukte wie Diphosphene oder C-H-Insertionsprodukte indirekt nachgewiesen werden konnten.^[136]

Neuere Untersuchungen von Ott zeigten, dass P-O-funktionalisierte Phosphanlyden-Phosphorane, die aus Phosphanlylphosphonaten hergestellt wurden, ebenfalls für die Variante der Phospha-Wittig-Horner-Reaktion genutzt werden können, um gleichermaßen Phosphaalkene herzustellen.^[137]

1.5.2. Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexe

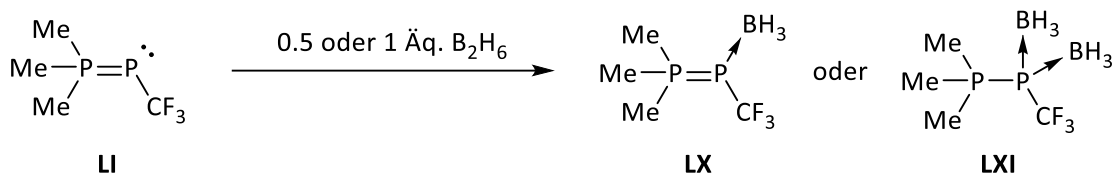
Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass sowohl das HOMO als auch das HOMO-1 von $\text{H}_3\text{P}=\text{PH}$ größtenteils an dem freien Elektronenpaar des Phosphanlydenzentrums lokalisiert ist.^[138] Untermauert wurde dies durch Reaktionen von Phosphanlyden-Phosphoranen mit Elektrophilen, bei denen das freie Elektronenpaar zur Reaktion gebracht wurde.^[139] Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der Komplexierung des freien Elektronenpaars. Bei Betrachtung der Lewis-Formel von $\text{H}_3\text{P}=\text{PH}$ ist wichtig anzumerken, dass weitere Resonanzstrukturen in Erwägung zu ziehen sind. So kann **LIX** als zwitterionische Verbindung **LIX'** (die Ladungen werden im Folgenden zur besseren Übersicht weggelassen) oder als ein Phosphiniden-Phosphan-Addukt **LIX''** betrachtet werden (Schema 26).



Schema 26. Die Resonanzstrukturen **LIX**, **LIX'** und **LIX''** von $\text{H}_3\text{P}=\text{PH}$.

1.5.2 | Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexe

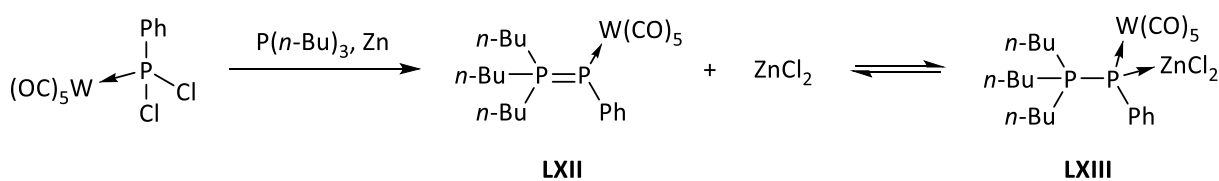
Letztere Resonanzstruktur konnte wie bereits erwähnt von Protasiewicz indirekt bestätigt werden, da durch thermische Belastung von Phosphanyliden-Phosphoranen Phosphinidene frei werden.^[136] Die zwitterionische Resonanzstruktur **LIX'** weist im Vergleich zur neutralen Verbindung **LIX** zwei freie Elektronenpaare auf, wodurch die Koordination von zwei Elektrophilen oder Metallfragmenten möglich ist. Bestätigt konnte diese Annahme durch die Synthese der ersten Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexe **LX** und **LXI** nach Burg, die durch Reaktion von **LI** (vgl. Schema 22) mit B_2H_6 hergestellt werden konnten (Schema 27).^[140]



Schema 27. Synthese der ersten Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexe **LX** und **LXI** nach Burg.^[140]

Im Vergleich zu der instabilen Ausgangsverbindung **LI** sind die erhaltenen Produkte selbst in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit stabil.

Einen Meilenstein zu Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexen setzte im Jahre 1990 Mathey durch die Synthese von Eisen-, Chrom und Wolframkomplexen, die sich erstmalig als Phospha-Wittig-Reagenzien eigneten. Allerdings waren die gebildeten Phosphaalken-Komplexe aufgrund mangelnder sterischer Abschirmung teilweise thermisch nicht stabil und wurden deswegen mithilfe geeigneter Abfangreaktionen nachgewiesen.^[141–143] Dargestellt wurden die gemischtvalenten Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexe durch Reduktion von $RPCl_2[M(CO)_n]$ mit Zink in Gegenwart von $P(n-Bu)_3$ (vgl. Schema 25). Beispielhaft ist die Darstellung des Wolframkomplexes **LXII** in Schema 28 abgebildet.^[142]

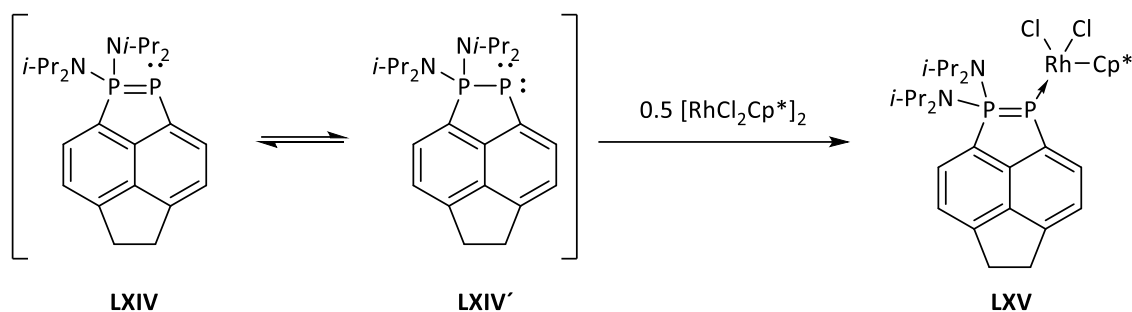


Schema 28. Synthese des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes **LXII** bzw. **LXIII** nach Mathey.^[142]

Erwähnenswert ist, dass die Reduktion zu **LXII** auch ohne Zugabe von Zink funktionierte. Allerdings zersetzte sich der gebildete Komplex innerhalb von wenigen Minuten, da ohne $ZnCl_2$ keine zusätzliche Stabilisierung vorhanden war. Die erhöhte Stabilität in Gegenwart von $ZnCl_2$ lässt sich auf die Struktur von **LXIII** zurückführen (Schema 28).^[142] Von Mathey konnten vergleichbare Verbindungen durch Reaktion von 7-Phosphanorbodien-Komplexen mit tertiären Phosphanen erhalten werden.^[141]

Ausgehend von dem von Regitz und Bertrand dargestellten Phosphanyliden-Phosphoran **LVI** (vgl. Schema 24) konnten $W(CO)_5$ - sowie $Fe(CO)_4$ -Komplexe erhalten werden.^[128,131] Wie bereits erwähnt wurde von Kilian ein vergleichbares cyclisches System etabliert, welches ebenfalls mit einer Vielzahl

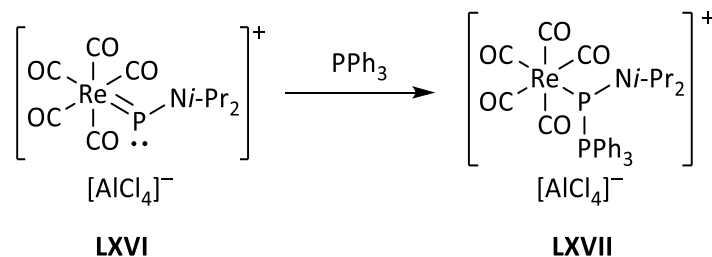
von verschiedenen Übergangsmetallfragmenten komplexiert wurde.^[132,144] Beispielhaft ist in Schema 29 die Synthese des Rhodiumkomplexes **LXV** gezeigt.^[144]



Schema 29. Synthese des Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexes **LXV** nach Kilian.^[144]

Die Synthese von zweikernigen Gold-, Platin- oder Borankomplexen durch Realisierung der Resonanzstruktur **LXIV'** war ebenfalls erfolgreich.

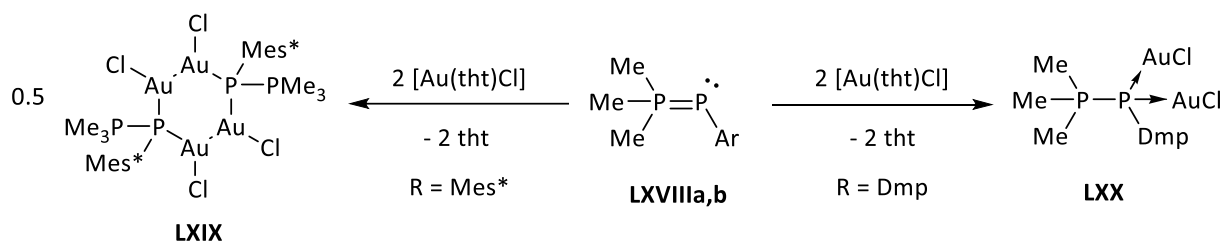
Ein Ansatz zur Synthese von kationischen Komplexen, der die Verwendung von Phosphiniden-Komplexen des Schrock-Typs voraussetzte, wurde von der Gruppe von Carty entwickelt. Dazu wurde der Phosphiniden-Komplex **LXVI** mit PPh_3 umgesetzt, wodurch eine P-P-Bindung geknüpft und das Strukturmotiv eines Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexes erhalten werden konnte (Schema 30).^[145–147]



Schema 30. Synthese des Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexes **LXVII** nach Carty.^[145–147]

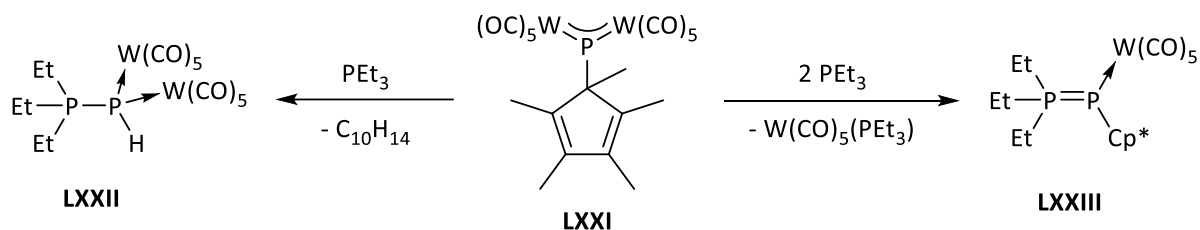
Wichtig anzumerken ist, dass der Komplex **LXVII** thermisch stabil ist und keine Tendenz zu möglichen Folgereaktionen zeigt. Vergleichbare Komplexe lagerten nämlich bei Raumtemperatur unter Verdrängung eines CO-Liganden durch PR_3 erneut zu einem Phosphiniden-Komplex um.

Die Gruppe von Protasiewicz berichtete ebenfalls über die Synthese von Metallkomplexen. Dazu wurden die Phosphanlyden-Phosphorane **LXVIIIa** und **LXVIIIb** mit $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]_2$ (tht = Tetrahydrothiophen) umgesetzt, wodurch der vierkernige Komplex **LXIX** und der zweikernige Komplex **LXX** erhalten wurde (Schema 31).^[148] Bei beiden Syntheserouten ist der organische P-Substituent entscheidend für die Art des gebildeten Komplexes. Mit dem Dmp-Rest wird lediglich der zweikernige Komplex **LXX** erhalten, da hier eine zusätzliche Stabilisierung des Komplexes durch Au-C^{Ar}-Wechselwirkungen erfolgt. Komplex **LXIX** stellt dagegen ein Dimer des zweikernigen Komplexes dar, da hier keine zusätzliche Stabilisierung stattfindet. Weiterhin konnten ausgehend von **LXVIIIa** und **LXVIIIb** sowie AgOTf mehrkernige Silberkomplexe erhalten werden.^[148]



Schema 31. Synthese der Phosphanylidene-Phosphoran-Komplexe **LXIX** und **LXX** nach Protasiewicz (*tht* = Tetrahydrothiophen, *Dmp* = 2,6-Dimesitylphenyl).^[148]

Der letzte synthetische Ansatz, der an dieser Stelle erläutert werden soll, wurde von Scheer's Arbeitsgruppe beschrieben. Hierbei wurden verbrückende zweikernige Phosphiniden-Komplexe $RP[M(CO)_5]_2$ verwendet und sowohl mit primären, sekundären als auch tertiären Phosphanen umgesetzt. Es zeigte sich, dass durch Reaktion des Cp*-substituierten Phosphiniden-Komplexes **LXXI** mit PEt_3 die zwei Produkte **LXXII** und **LXXIII** durch Eliminierung von Pentafulven oder $W(CO)_5(PEt_3)$ entstehen (Schema 32).^[149]



Schema 32. Synthese der Phosphanylidene-Phosphoran-Komplexe **LXXII** und **LXXIII** nach Scheer.^[149]

Bemerkenswert ist, dass Komplexe **LXXII** trotz der P-H-Bindung und der kleinen Et-Substituenten thermisch stabil ist. Bei der Reaktion von **LXXI** mit einem primären Phosphan bildete sich ebenso sowohl intermediär als auch als Endprodukt ein zweikerniger Phosphanylidene-Phosphoran-Komplex.^[150] Ein ähnlicher Reaktionsweg konnte auch mit sekundären Phosphanen beobachtet werden.^[149]

2. ZIELSETZUNG DER ARBEIT

In dieser Promotionsarbeit standen drei unterschiedliche Fragestellungen der Komplexchemie im Fokus:

- 1) Die Darstellung von Komplexen mit neuen dreigliedrigen heterocyclischen Liganden des N,P,E-Ringsystems. Hierbei wurde der Schwerpunkt auf die Elemente Bor, Silizium und Phosphor gelegt.
- 2) Synthese von neuartigen Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexen, wobei erstmalig versucht werden sollte, Effekte von elektronenreichen Übergangsmetallen auf die thermische Stabilität und Reaktivität zu erfassen. Der Schwerpunkt der Reaktivitätsstudien lag hier auf der formalen Insertionsreaktion in E-H-Bindungen verschiedener Substrate.
- 3) Erzeugung und Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen mit unterschiedlichen aromatischen Substituenten. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag hier auf der Variation des sterischen Anspruchs des Aromaten in Hinblick auf Stabilität und Reaktivität der gewünschten Komplexe.

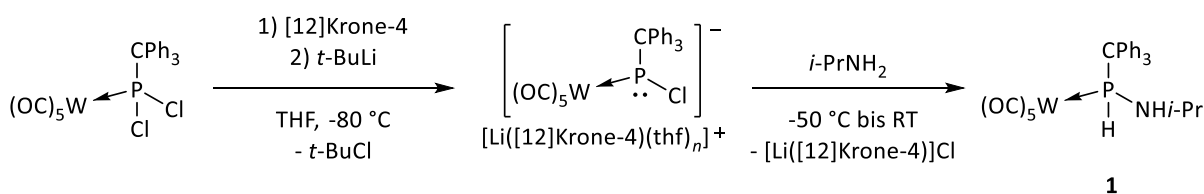
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Untersuchungen zur Darstellung von dreigliedrigen N,P,E-Heterocyclen der Elemente Bor, Silizium und Phosphor

Es sollten Untersuchungen zur Darstellung von neuen N,P,E-Dreiringheterocyclen der Elemente Bor, Silizium und Phosphor durchgeführt werden. Nur wenige solcher Ringsysteme sowie kaum bis gar keine Metallkomplexe sind in der Literatur beschrieben worden. Insbesondere für die Systeme mit den Elementen Bor und Silizium sind bisher nur zehn bzw. zwei bekannte Verbindungen veröffentlicht worden. Hinsichtlich ihrer Reaktivität sind diese Heterocyclen wenig oder gar nicht erforscht worden, weshalb wir uns dazu entschlossen haben, weitere Untersuchungen durchzuführen.

3.1.1. Darstellung des CPh₃-substituierten Aminophosphan-Komplexes 1

Die angestrebten dreigliedrigen Heterocyclen sollten ausgehend von bereits etablierten Aminophosphan-Komplexen dargestellt werden. Letztere wurden von Majhi via formaler N-H-Insertion in primäre Amine synthetisiert.^[60] Während meiner Masterarbeit wurde diese Methode durch den Einsatz von Ammoniak und auch sterisch anspruchsvoller sekundärer Amine erweitert.^[61] In beiden Fällen wurde der CPh₃-substituierte Li/Cl-Phosphinidenoid-Wolframkomplex [Li([12]Krone-4)][(Ph₃CPh)W(CO)₅] als P-Baustein verwendet, da dieser die höchste thermische Stabilität aufweist. Dadurch kann der Komplex bei höheren Temperaturen mit den gewünschten Aminen zur Reaktion gebracht werden.^[59] Der literaturbekannte Komplex **1**, welcher für die nachfolgenden Untersuchungen verwendet wurde, konnte durch Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes mit *i*-PrNH₂ bei -50 °C dargestellt werden (Schema 33).^[61]

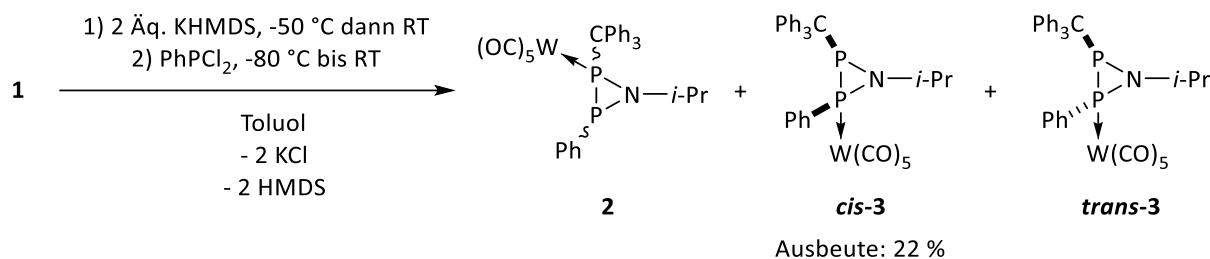


Schema 33. Formale N-H-Insertion zur Darstellung des Aminophosphan-Komplexes **1**.

Die Darstellung von **1** konnte beliebig hochskaliert werden, sodass höhere Mengen von bis zu 10 mmol an Produkt erhalten wurden. Die Aufarbeitung von **1** erfolgte durch Filtration über Al₂O₃ mithilfe von Diethylether oder Dichlormethan und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan. Komplex **1** ist farblos und kann unter Luft gelagert werden, ohne dass Zersetzungsreaktionen beobachtet werden. Als N-Substituent wurde *i*-Pr gewählt, da es einen mittleren sterischen Anspruch und gute Kristallisationseigenschaften aufweist.

3.1.2. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und PhPCl₂

Der Aminophosphan-Komplex **1** wurde für Untersuchungen zur Darstellung von Azadiphosphiridin-Komplexen verwendet. In dem Protokoll von Majhi aus dem Jahr 2016 wurde der Aminophosphan-Komplex zunächst bei -80 °C bis -50 °C mit einem Gemisch von Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) und [18]Krone-6 in THF umgesetzt und anschließend mit PhPCl₂ bei -80 °C zur Reaktion gebracht.^[60] Im Rahmen dieser Arbeit, habe ich das Protokoll optimiert und die Reaktion in Toluol und ohne Kronenether durchgeführt, wobei der Temperaturbereich ebenfalls abgewandelt wurde (Schema 34).



Schema 34. Darstellung der Azadiphosphiridin-Komplexe **2**, **cis-3** und **trans-3**.

Nach dem ersten Reaktionsschritt war die Bildung einer gelben Suspension zu erkennen, was darauf hindeutete, dass eine einfache Deprotonierung von **1** in Toluol stattgefunden hat. Die Reaktionskontrolle per ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte sowohl die Verbindung **1** (49.4 ppm) als auch die N-H-deprotonierte Spezies (31.7 ppm) in einem Verhältnis von 41:59. Die P-H-deprotonierte Spezies bei tieferem Feld (ca. 90-100 ppm) wurde nicht beobachtet. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass die N-H-deprotonierte Spezies das kinetische und thermodynamische Produkt der Deprotonierung ist. Wenn zusätzlich [18]Krone-6 verwendet wurde, ist eine umgekehrte Situation beobachtet worden, da bei Raumtemperatur bevorzugt die P-H-deprotonierte Spezies vorlag. Diese Feststellung stimmt mit den VT-NMR-Experimenten von Majhi überein.^[60] Nach Deprotonierung von **1** liefen die Folgereaktionen vermutlich sukzessiv ab. Die deprotonierte Spezies von **1** reagierte zunächst mit PhPCl₂ unter Ausbildung einer P-N-Bindung. Anschließend erfolgte eine zweite Deprotonierung der P-H-Funktion, wodurch nachfolgend der Ringschluss stattfinden konnte. Eine Reaktion zwischen PhPCl₂ und KHMDS wurde aufgrund der tiefen Temperatur unterdrückt. Nach Zugabe von PhPCl₂ und Auftauen der Reaktionsmischung zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung der drei Produkte **2** (2 %), **cis-3** (66 %) und **trans-3** (32 %) (Abbildung 3). Die drei Isomere sind anhand der Abbildung sehr gut voneinander zu unterscheiden. Produkt **2** macht mit 2 % den geringsten Anteil aus. Anhand der chemischen Verschiebung bei -77.1 ppm und -21.8 ppm und der kleinen P-P-Kopplungskonstante von 113.5 Hz kann Verbindung **2** eindeutig der Struktur in Schema 34 zugeordnet werden, da der Verschiebungsbereich typisch ist und die verbleibenden Resonanzsignale insbesondere unter Betrachtung des gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrums auf die Struktur von **2** nicht zutreffen können.

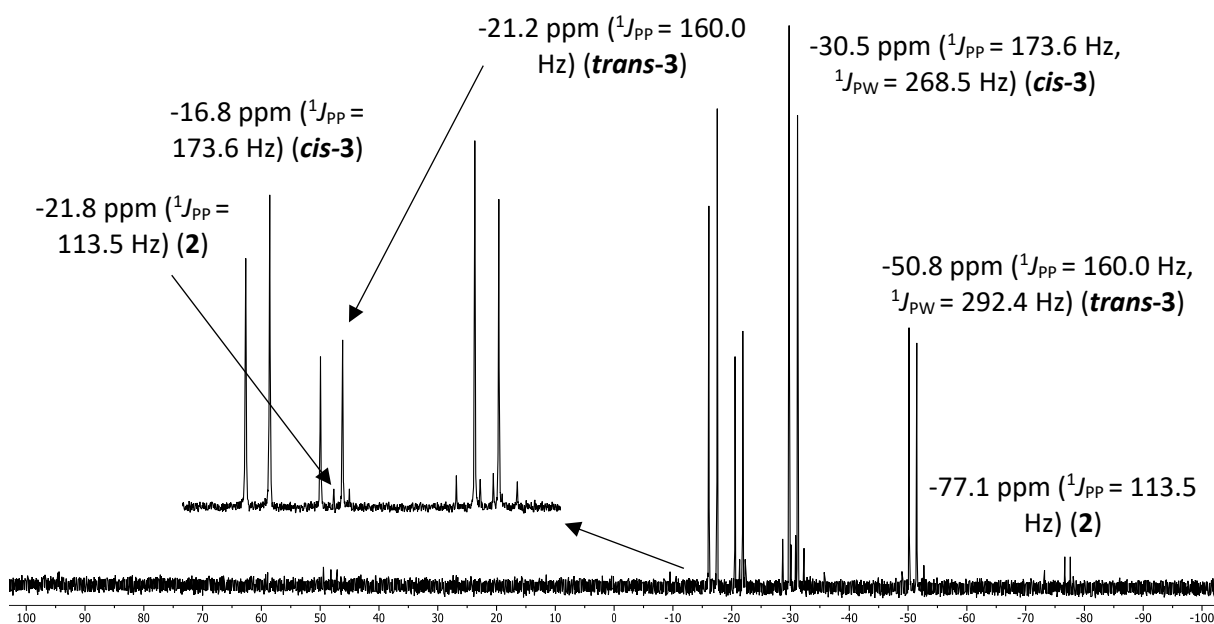


Abbildung 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Toluol) von **2**, *cis*-**3** und *trans*-**3**.

Im Gegensatz zu den Isomeren *cis*-**3** und *trans*-**3** bildete sich Komplex **2** ohne 1,2-Metallshift, obwohl der Ph-Substituent sterisch weniger anspruchsvoll als die CPh₃-Gruppe ist, jedoch in sehr geringen Anteilen. Im Fall von *cis*-**3** konnte die Zuordnung der Struktur anhand der erhaltenen Molekülstruktur, die später diskutiert wird, ermittelt werden. Zusätzlich ist erwartungsgemäß das *cis*-Isomer zu einem größeren Anteil von 66 % in der Reaktionsmischung enthalten, da die beiden großen Gruppen CPh₃ und W(CO)₅ in *trans*-Stellung zueinanderstehen. Verglichen zu **2** liegen die Resonanzsignale von *cis*-**3** bei tieferem Feld bei -30.5 ppm und -16.8 ppm. Zusätzlich wird eine hohe P-W-Kopplungskonstante von 268.5 Hz beobachtet, die vergleichbar mit dem Derivat von Majhi ist ([W(CO)₅{P(Ph)-N(*t*-Bu)-P(CPh₃)}], -46.1 und -10.6 ppm, $^{1+2}J_{\text{PP}} = 160.0$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 269.1$ Hz).^[60] Für *trans*-**3**, bei dem CPh₃ und W(CO)₅ *cis* zueinander liegen, werden vergleichbare Resonanzsignale bei -50.8 ppm und -21.2 ppm zu einem Anteil von 32 % beobachtet. Auffällig ist die hohe P-W-Kopplungskonstante von 292.4 Hz, die vermutlich durch die *trans*-Bindungssituation verursacht wird. Alle ^{31}P -NMR-Daten der drei Isomere sind in Übereinstimmung mit Werten literaturbekannter Derivate.^[14,88,89]

Nach Aufarbeitung wurde das Produkt in einer Ausbeute von 22 % als farbloses Pulver erhalten. Es wurde festgestellt, dass ausschließlich *cis*-**3** als Produkt isoliert wurde und die verbleibenden Isomere während der Aufarbeitung verloren gegangen waren oder zu *cis*-**3** weiterreagiert (ausgehend von **2**) hatten. Verbindung *cis*-**3** konnte durch LIFDI-Messungen charakterisiert werden, d.h. der Moleküllionen-Peak wurde bei *m/z* 519.9 (3 %) gefunden. Der Basis-Peak bei *m/z* 243.1 (100 %) konnte ohne Probleme dem Kation von CPh₃ zugeordnet werden, was charakteristisch für P-CPh₃-Derivate ist.

Einkristalle, die geeignet für eine Kristallstrukturanalyse waren, konnten durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C erhalten werden; die Molekülstruktur von *cis*-**3** ist in Abbildung 4 gezeigt.

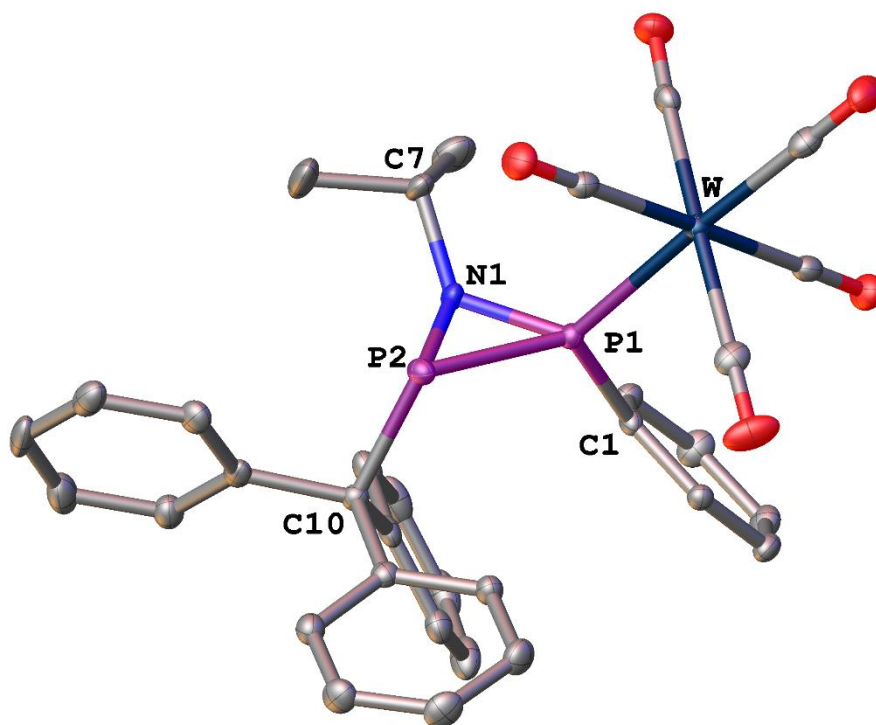
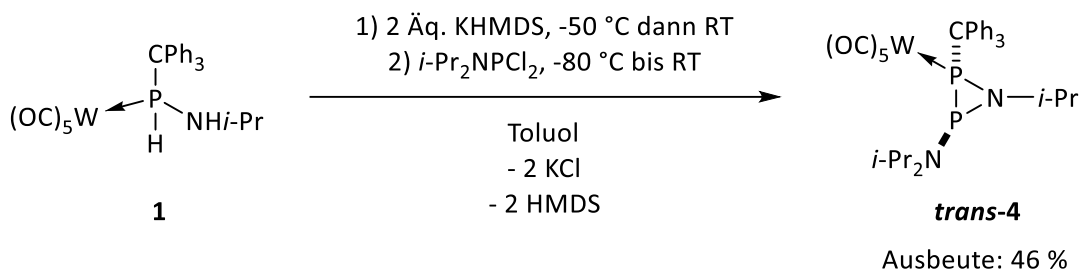


Abbildung 4. Molekülstruktur von *cis*-**3** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Die Bindungsabstände innerhalb des Rings betragen P1-P2 2.1577(11) Å, P1-N1 1.703(3) Å und P2-N1 1.752(3) Å und entsprechen klassischen Einfachbindungen.^[60,84] Ebenso decken sich die exocyclischen Bindungslängen und Bindungswinkel mit der Literatur^[60,84,151] und sollen deshalb nicht näher diskutiert werden. Die Summe der Bindungswinkel um das N1-Atom beträgt 327.9 ° und ist im Widerspruch zu der Veröffentlichung von Niecke oder Baudler,^[151,152] die aufgrund von strukturellen Parametern oder NMR-Daten eine planare Umgebung des Stickstoffatoms annehmen. Andere Veröffentlichungen^[60,84] zeigen allerdings ähnliche Summen der Bindungswinkel, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Planarisierung des N-Atoms keinem klaren Trend folgt, sondern im Einzelfall variiert.

3.1.3. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und *i*-Pr₂NPCl₂

Wurde die Reaktion von **1** mit KHMDS und *i*-Pr₂NPCl₂ unter den gleichen Bedingungen wie der Reaktion mit PhPCl₂ durchgeführt, erhielt man ein anderes Ergebnis, da die ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle die ausschließliche Bildung von *trans*-**4** anzeigte (Schema 35). *trans*-**4** ist das angestrebte Reaktionsprodukt, d.h. ohne 1,2-Metallshift, bei dem die beiden großen Gruppen CPh₃ und W(CO)₅ an dasselbe Phosphoratom gebunden sind. Die P-Substituenten CPh₃ und *i*-Pr₂N stehen dabei *trans* zueinander. Der Grund für den unterschiedlichen Reaktionsverlauf und dem fehlenden 1,2-Metallshift kann in dem sterischen Anspruch des *i*-Pr₂N-Substituenten liegen, da vermutlich die kinetische Barriere zu hoch ist und der 1,2-Metallshift wenig oder kaum exotherm ist.



Schema 35. Darstellung des Azadiphosphiridin-Komplexes **trans-4**.

Zudem ist ein 1,2-Metallshift zu einem *trans*-ständigen freien Elektronenpaar noch schwieriger zu realisieren. Des Weiteren ist ein elektronischer Effekt, hervorgerufen durch den elektronegativen N-Substituenten, nicht auszuschließen. Komplex **trans-4** konnte, auf analoge Weise wie **cis-3**, als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 46 % isoliert werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist in Abbildung 5 abgebildet.

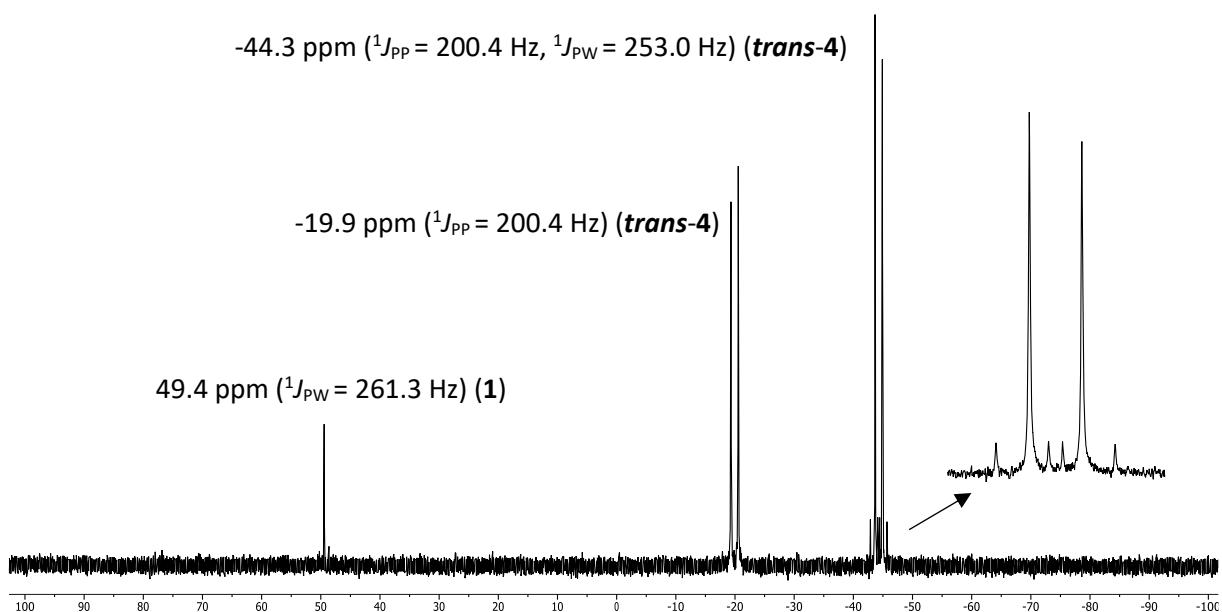


Abbildung 5. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Toluol) von **trans-4**.

In dem Spektrum ist nicht umgesetzter (oder zurückgebildeter) Komplex **1** bei 49.4 ppm (5 %) sowie das Produkt **trans-4** bei -44.3 ppm und -19.9 ppm (95 %) zu erkennen. Die P-P-Kopplungskonstante von 200.4 Hz und die P-W-Kopplungskonstante mit 253.0 Hz sind sowohl mit den Daten für die Derivate **trans-3** und **cis-3** als auch mit Literaturwerten^[14,84] vergleichbar. Die *trans*-Stellung der CPh₃- und *i*-Pr₂N-Substituenten in **trans-4** konnte spektroskopisch mithilfe eines NOESY-Spektrums aufgrund der fehlenden räumlichen Kopplungen zwischen CPh₃ und *i*-Pr₂N verifiziert werden. Abschließend wurde die relative Konfiguration in **trans-4** durch Röntgenkristallographie-Untersuchungen nachgewiesen. Mit der gleichen Methode wie für **cis-3** konnten geeignete Einkristalle für Röntgendiffraktometrie-Studien an **trans-4** erhalten werden, dessen Molekülstruktur in Abbildung 6 dargestellt ist.

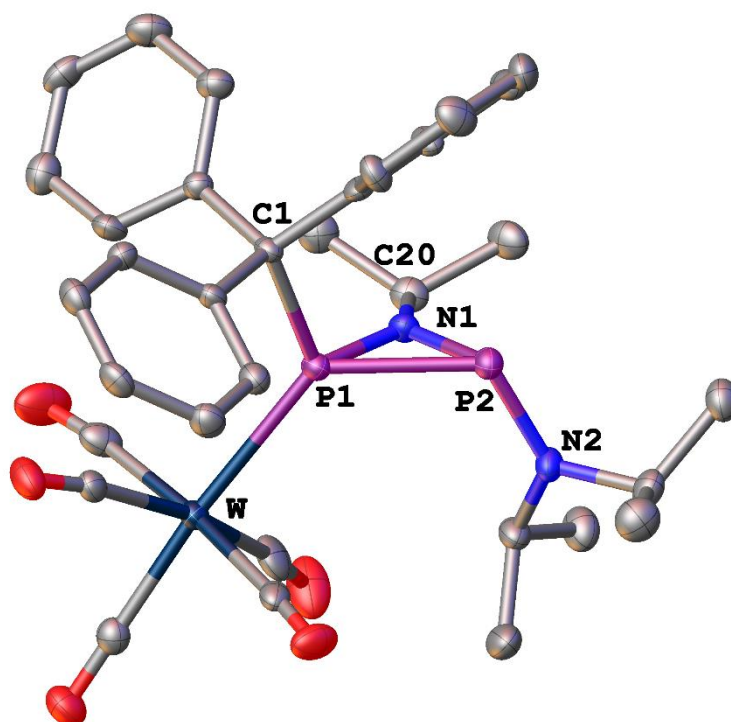
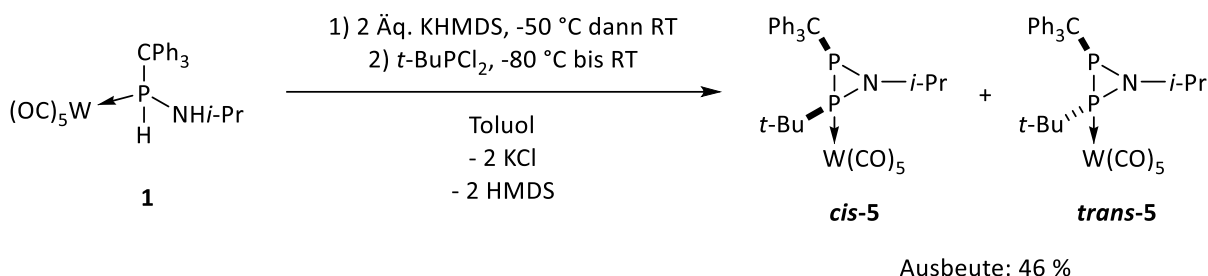


Abbildung 6. Molekülstruktur von **trans-4** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Die Summe der Bindungswinkel um das N1-Atom beträgt 359.4° und weist somit auf eine planare Umgebung um N1 hin. Diese Planarisierung lässt sich auf dative π -Bindungen ausgehend von N1 zu den P-Atomen zurückführen, so ähnlich wie es Baudler beschrieben hat.^[152] Diese Beobachtung steht im Kontrast zu der Struktur von **cis-3** und einem Bericht von Niecke,^[84] bei denen die Planarisierung nicht vorhanden ist. Die P-N-Bindungslängen innerhalb des Rings mit $1.700(4)$ Å und $1.694(4)$ Å sind verglichen mit **cis-3** ($1.703(3)$ Å, $1.752(3)$ Å) kürzer, was durch die anteiligen π -Bindungen begründet werden kann. Dagegen ist die P1-P2-Bindung mit $2.2824(15)$ Å ($2.1577(11)$ Å für **cis-3**) deutlich gedehnter, was durch Kompensation der verkürzten P-N-Bindungen resultiert. Die exocyclische P1-W-Bindung mit $2.6042(11)$ Å ist deutlich länger als in **cis-3** ($2.4743(7)$ Å). Dies kann mit der sterischen Überfrachtung des P1-Atoms begründet werden, da sowohl der $W(CO)_5$ -Rest als auch der CPh_3 -Substituent an P1 gebunden sind. Im Vergleich zu **cis-3** ($N1-P1-P2$ $52.38(9)^\circ$, $N1-P2-P1$ $50.35(8)^\circ$ und $P1-N1-P2$ $77.27(11)^\circ$) sind die Bindungswinkel innerhalb des Rings für **trans-4** aufgrund der veränderten Bindungslängen aufgeweitet ($P2-N1-P1$ $84.50(17)^\circ$) bzw. gestaucht ($N1-P1-P2$ $47.65(12)^\circ$, $N1-P2-P1$ $47.85(12)^\circ$).

3.1.4. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und t-BuPCl₂

Durch Umsetzung von **1** mit KHMDS und t-BuPCl₂ konnten die Isomere **cis-5** und **trans-5** der Azadiphosphiridin-Komplexe erhalten werden (Schema 36); das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist in Abbildung 7 dargestellt.



Schema 36. Darstellung der Azadiphosphiridin-Komplexe **cis-5** und **trans-5**.

Beide Produkte konnten als Isomeren-Gemisch (92:8) durch gleiche Aufarbeitung wie bereits oben beschrieben in einer Ausbeute von 46 % isoliert werden. **cis-5** und **trans-5** weisen die W(CO)₅-Gruppe am P-t-Bu-Atom auf, sodass in beiden Fällen ein nachfolgender 1,2-Metallshift stattgefunden haben muss. Ein zu Verbindung **trans-4** korrespondierender Komplex, der das Metallfragment am P-CPh₃-Atom trägt, konnte im Produktgemisch nicht beobachtet werden. Neben dem Startkomplex **1** bei 49.4 ppm (4 %), sind die Resonanzsignale für **cis-5** bei -26.6 ppm und -21.3 ppm (88 %) sowie für **trans-5** bei 31.0 ppm und 41.6 ppm (8 %) vorzufinden. Sowohl die chemische Verschiebung von **trans-5** als auch die P-W-Kopplungskonstante von 269.4 Hz liegt im typischen Bereich und sind vergleichbar mit Literaturwerten^[14,60,84,152] sowie den bisherigen Derivaten **cis-3** und **trans-4**.

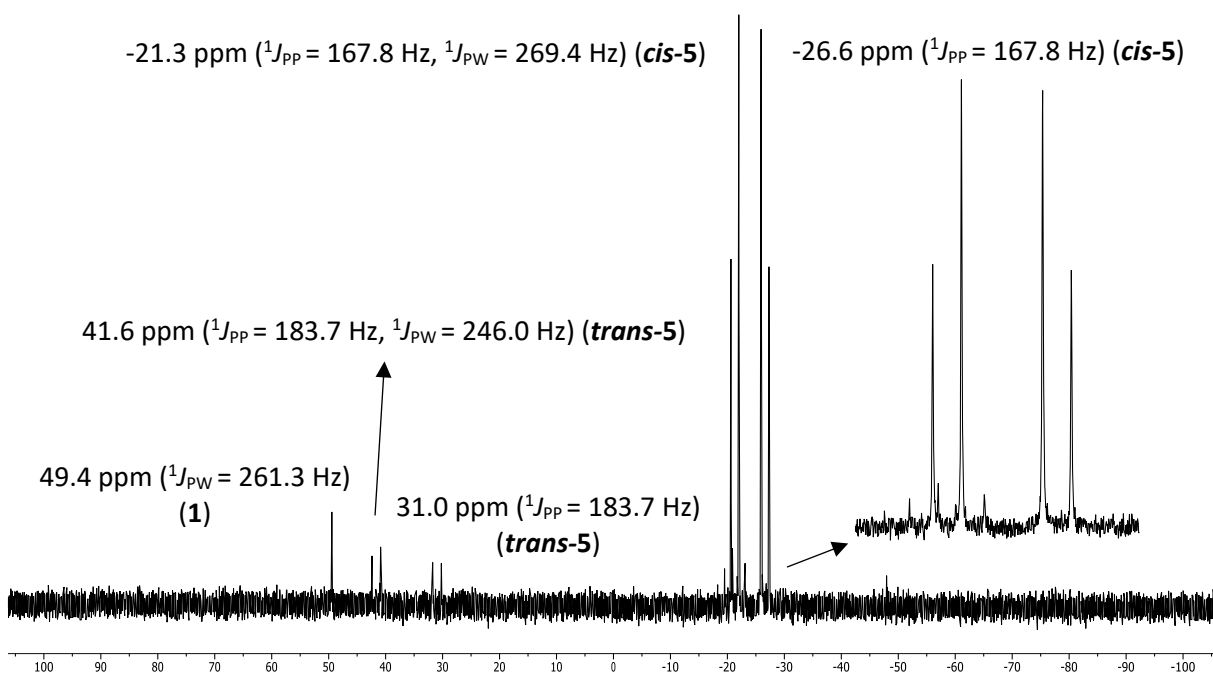


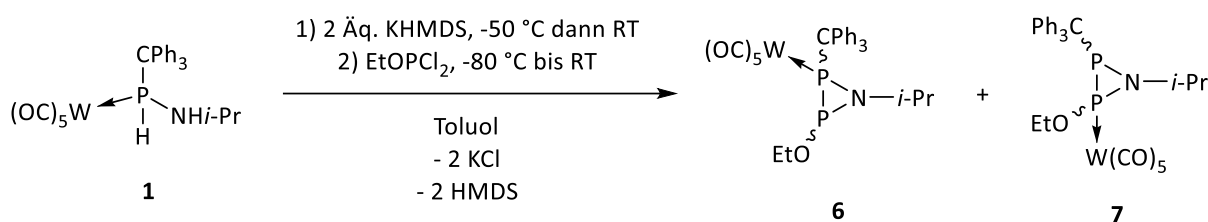
Abbildung 7. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Toluol) von **cis-5** und **trans-5**.

3.1.5 | Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und EtOPCl₂

Hingegen sind die ³¹P-NMR-Daten für **trans-5** deutlich abweichend, da die Resonanzsignale ins Tieffeld verschoben sind und die P-W-Kopplungskonstante von 246.0 Hz deutlich geringer ist. Ein acyclisches Produkt, bei dem der Ringschluss nicht stattgefunden hat, konnte weitgehend ausgeschlossen werden, da im ³¹P-NMR-Spektrum sowohl Signale für die P-H- als auch P-Cl-Gruppe fehlen, letzteres sollte ein Isotomeren-Signal zeigen. Erwartungsgemäß liegt das thermodynamisch stabilere *cis*-Isomer, bei dem der W(CO)₅- und CPh₃-Rest *trans* zueinanderstehen, zu einem deutlich größeren Anteil (88 %) vor. Die relative Konfiguration der beiden Produkte konnte mithilfe eines NOESY-NMR-Spektrums und den enthaltenen räumlichen Kopplungen zwischen dem *t*-Bu-Rest und der CPh₃-Gruppe aufgeklärt werden. Ebenso hilfreich war das ³¹P-NMR-Spektrum, welches die genaue Zuordnung der P-Atome zu den jeweiligen Resonanzsignalen erlaubte. Dadurch konnte die Koordinationsstelle des W(CO)₅-Fragmentes explizit aufgeklärt werden.

3.1.5. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und EtOPCl₂

Um das P-Substitutionsmuster von Azadiphosphiridin-Komplexen zu erweitern, wurde zusätzlich eine Reaktion von **1** mit KHMDS und EtOPCl₂ durchgeführt (Schema 37).



Schema 37. Darstellung der Azadiphosphiridin-Komplexe **6** und **7**.

Auch in diesem Fall wurde ein Isomeren-Gemisch aus **6** und **7** erhalten; das Spektrum der Reaktionsmischung ist in Abbildung 8 gezeigt.

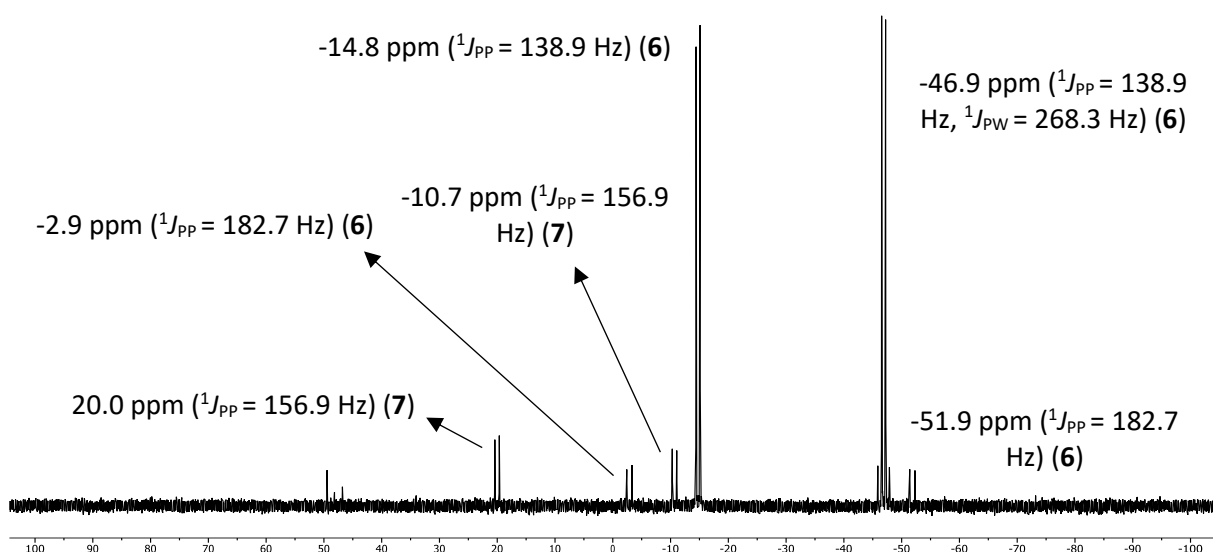
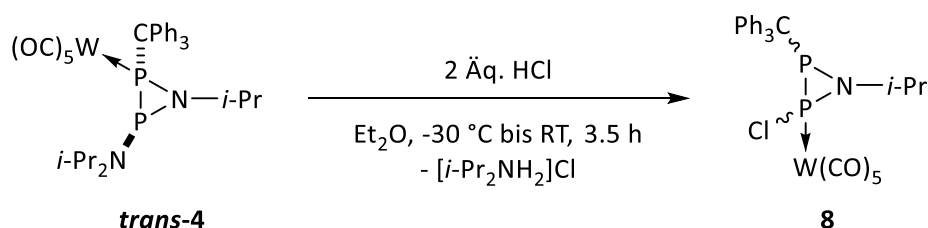


Abbildung 8. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsproduktmischung (Toluol) von **6** und **7**.

Die Isolierung der beiden Isomere **6** und **7** scheiterte, da sowohl mittels Säulenchromatographie bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ als auch mit der vorher etablierten Methode kein Produkt erhalten werden konnte. Aus diesem Grund konnte die relative Konfiguration der Isomere nicht aufgeklärt werden. Nichtsdestotrotz konnten die Produktbildung und die Strukturen anhand der ^{31}P -NMR-Daten verifiziert werden. Bei Isomer **6** ist das Metallfragment unverändert an das P-CPh₃-Atom koordiniert. Isomer **7** weist hingegen den W(CO)₅-Rest am P-OEt-Atom auf. Insgesamt sind im Spektrum drei Isomere in einem Verhältnis von 10:5:85 zu sehen. Zwei davon können versuchsweise den Diastereomeren von **6** und das dritte einem Diastereomer von **7** zugeordnet werden. Auffällig ist, dass Verbindung **6** mit einem deutlich höheren Anteil (90 %) gebildet wird, obwohl dieses erwartungsgemäß das thermodynamisch nicht bevorzugte Isomer repräsentiert. Ein sterischer Grund dafür kann ausgeschlossen werden, sodass elektronische Einflüsse des EtO-Substituenten berücksichtigt werden müssen. Die Resonanzsignale der Diastereomere von **6** sind im Hochfeld bei -46.9 ppm , -14.8 ppm , -51.9 ppm und -2.9 ppm vorzufinden. Die P-W-Kopplungskonstante beträgt 268.3 Hz und ist damit charakteristisch und vergleichbar mit *cis-5* und *cis-3*. Für Isomer **7** wurden Signale weiter bei tiefem Feld bei -10.7 ppm und 20.0 ppm beobachtet.

3.1.6. Reaktion des Azadiphosphiridin-Komplexes *trans-4* mit HCl

Azadiphosphiridin-Komplex *trans-4* ist aufgrund seiner exocyclischen P-N-Bindung besonders interessant, da er eventuell die Möglichkeit bietet, Reaktionen unter Erhalt der Dreiringstruktur durchzuführen. Beispielsweise kann eine P-N-Bindungsspaltung mittels PCl₃ oder HCl angestrebt werden, welche ein entsprechendes, funktionelles P-Cl-Derivat liefern könnte. Aus diesem Grund wurde *trans-4* mit zwei Äquivalenten HCl in Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und dann die Reaktionsmischung bis auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 38).



Schema 38. Darstellung des Azadiphosphiridin-Komplexes **8**.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte eine selektive Umsetzung von *trans-4* zu Komplex **8**, welcher offensichtlich die W(CO)₅-Gruppe am P-Cl-Atom gebunden hat. Wichtig ist es hier zu erwähnen, dass der direkte Zugang zu **8** durch Reaktion von **1** mit KHMDS und PCl₃ nicht erfolgreich war. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von **8** ist in Abbildung 9 abgebildet und zeigt den Vergleich vor (oben) und nach Zugabe (unten) von HCl.

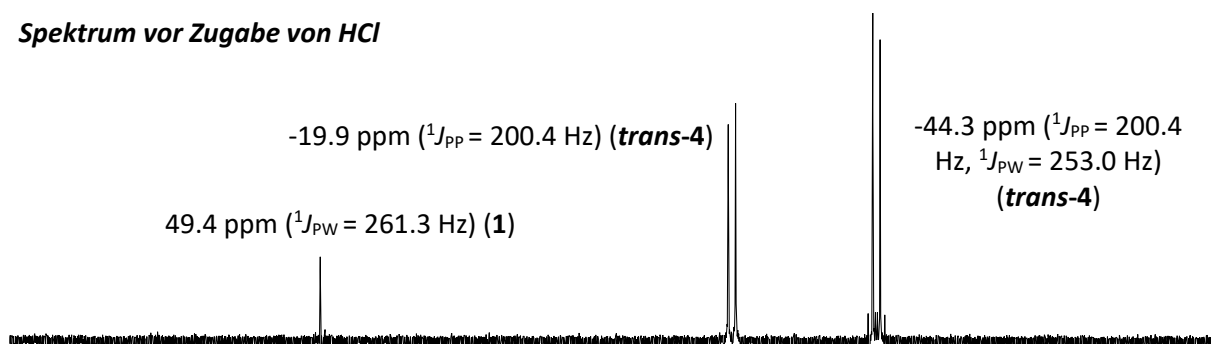
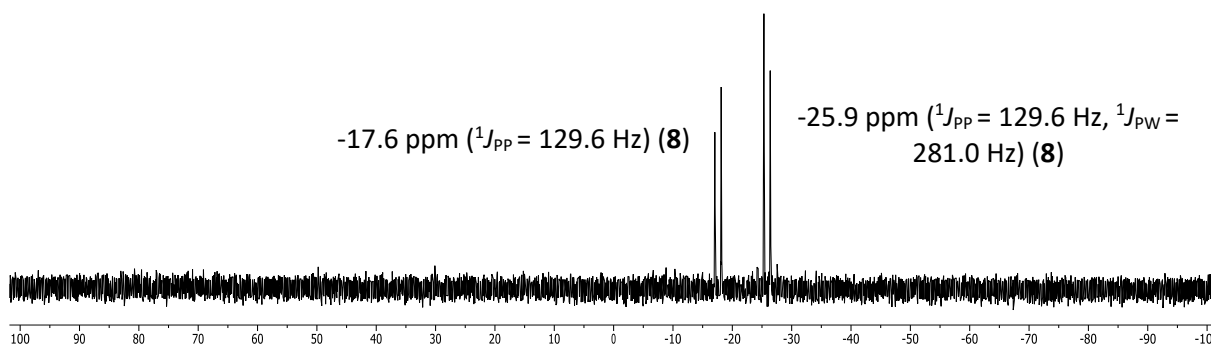
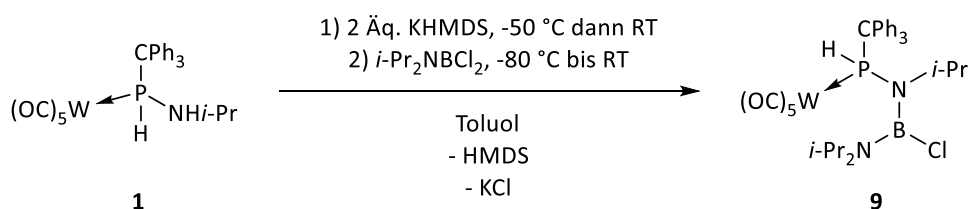
Spektrum vor Zugabe von HCl**Spektrum nach Zugabe von HCl**

Abbildung 9. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (Toluol) von **trans-4** (oben) und der Reaktionsmischung von **8** (unten).

Für die strukturelle Zuordnung von **8** wurden die folgenden Argumente genutzt. Zunächst kann anhand des gekoppelten Spektrums eine ungefähre Zuordnung der P-Atome erfolgen. Des Weiteren zeigt das Resonanzsignal bei -25.9 ppm eine erhöhte P-W-Kopplungskonstante von 281.0 Hz, welche insofern auf eine P-Cl-Substitution hindeutet. Eine Isolierung von **8** wurde nicht durchgeführt, da gegen Ende der Arbeit nicht mehr genügend Startmaterial zur Verfügung stand.

3.1.7. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes 1 mit KHMDS und *i*-Pr₂NBCl₂

Nachdem erfolgreich Azadiphosphiridin-Komplexe hergestellt werden konnten, wurde auch versucht, die gleiche Synthesemethode für die Darstellung von Azaphosphaboriridin- und Azaphosphasiliridin-Komplexen anzuwenden. Hierzu wurde zuerst der Komplex **1** mit KHMDS und *i*-Pr₂NBCl₂ umgesetzt, wodurch ein Produktgemisch erhalten werden konnte (Schema 39).



Schema 39. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes **1** mit KHMDS und *i*-Pr₂NBCl₂.

Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle ergab keinen Hinweis auf die Bildung eines Azaphosphaboriridin-Komplexes, da keine entsprechenden Resonanzsignale im erwarteten^[14,78,79]

Hochfeldbereich zwischen -50 und -10 ppm beobachtet wurden. Stattdessen waren lediglich Signale zwischen 35 ppm und 50 ppm zu erkennen (Abbildung 10).

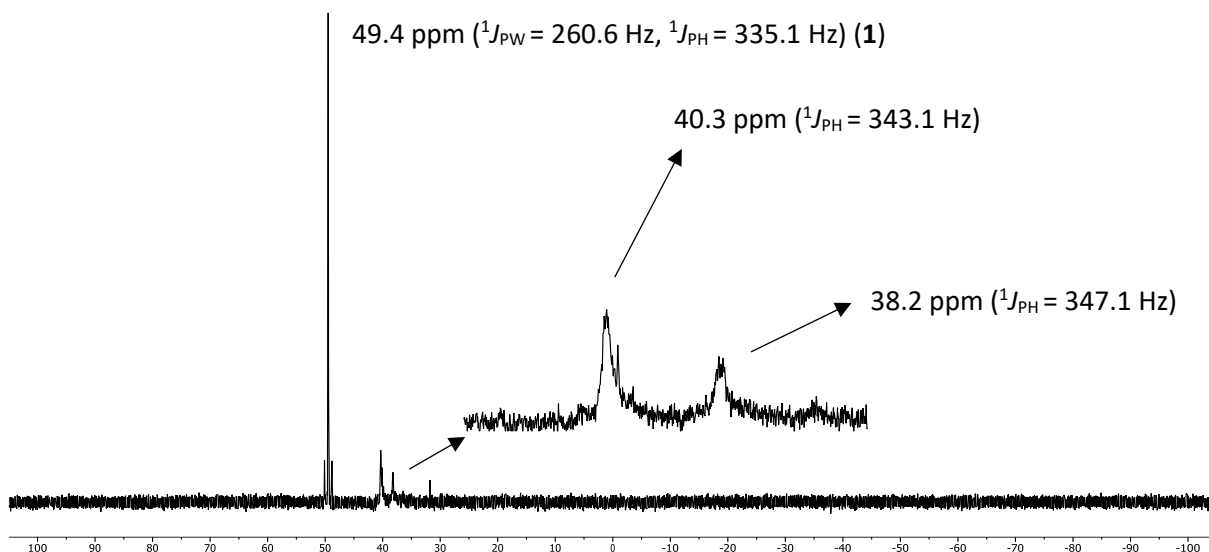
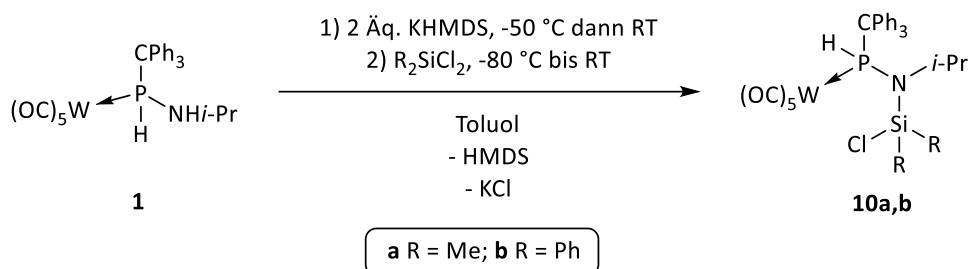


Abbildung 10. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Toluol) von **1** mit KHMDS und *i*-Pr₂NBCl₂.

Zu einem großen Anteil von 55 % ist im Spektrum das nicht umgesetzte (oder zurückgebildete) Startmaterial **1** bei 49.4 ppm zu erkennen. Daneben sind zwei Reaktionsprodukte mit einer chemischen Verschiebung von 40.3 ppm und 38.2 ppm als breitere Signale (HWB = 41.6 Hz bzw. 41.3 Hz) in einem Verhältnis von 66:33 vorhanden. Die chemische Verschiebung der Produkte ist im Vergleich zu **1** minimal zu höherem Feld verschoben. Die Verbreiterung der Resonanzsignale deutet auf eine erfolgreich Substitution mit Bor hin, da Quadrupol-Kerne schneller relaxieren als gewöhnliche Spin-1/2-Kerne.^[153] Durch die Anwesenheit von P-H-Kopplungskonstanten von 343.1 Hz bzw. 347.1 Hz kann eine Substitution am Phosphoratom ausgeschlossen werden. Dadurch kann auf eine Funktionalisierung des Stickstoffatoms mit Bor und insofern vermutlich auf die acyclische Verbindung **9** geschlossen werden, die aufgrund von gehinderter Rotation um die P-N- oder N-B-Bindung als zwei Isomere vorliegen könnte. Der chemische Verschiebungsbereich der beiden Produkte stimmt mit Literaturwerten für P-N-B-^[70] sowie für P-O-B-Verbindungen^[63] gut überein und kann damit auf die Struktur von **9** zutreffen.

3.1.8. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes **1** mit KHMDS und Me₂SiCl₂ sowie Ph₂SiCl₂

Da Azaphosphasiliridin-Komplexe bislang völlig unbekannt sind, wurde versucht, diese hier durch Reaktion von Komplex **1** mit KHMDS und nachfolgend bei tiefen Temperaturen mit Me₂SiCl₂ oder Ph₂SiCl₂ darzustellen (Schema 40). Die gewünschten Azaphosphasiliridin-Komplexe konnten nach Reaktionskontrolle im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nicht identifiziert werden, da diese bei hohem Feld (ca. -200 ppm) zu erwarten^[80,81] wären.



Schema 40. Reaktion des Aminophosphan-Komplexes **1** mit KHMDS und R₂SiCl₂.

Stattdessen wurden in beiden Fällen mehrere Signale in einem Verschiebungsbereich von ca. 40 ppm, ähnlich zu der Reaktion mit *i*-Pr₂NBCl₂, beobachtet; beispielhaft ist das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von **1** mit KHMDS und Ph₂SiCl₂ in Abbildung 11 gezeigt.

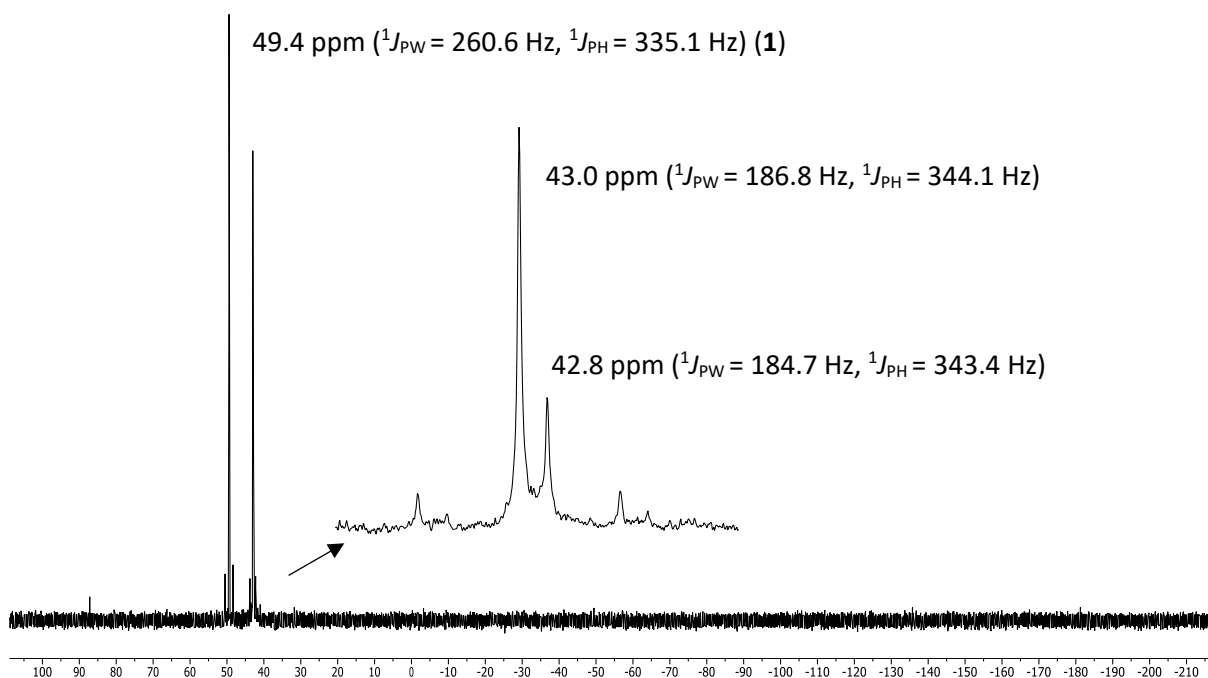


Abbildung 11. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Toluol) von **1** mit KHMDS und Ph₂SiCl₂.

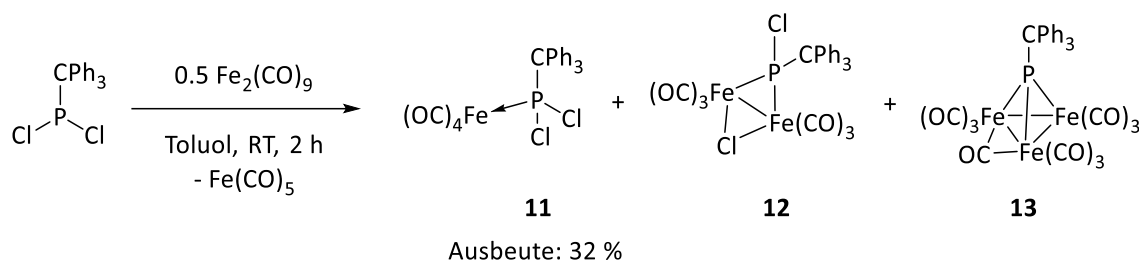
Auch hier wurde das nicht umgesetzte (oder zurückgebildete) Startmaterial **1** bei 49.4 ppm beobachtet, wobei das mittels Signalintegration abgeschätzte Verhältnis zwischen Produkt und Edukt 54:46 beträgt. Die Produktsignale bei 43.0 ppm und 42.8 ppm, welche vermutlich Isomere widerspiegeln, sind dabei geringfügig hochfeld-verschoben als für **1**. Beide Isomere weisen typische P-H-Kopplungskonstanten von ca. 344 Hz auf, wodurch eine Substitution am Phosphoratom ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund handelt es sich bei dem Produkt vermutlich um die N-substituierte acyclische Verbindung **10b**. Literaturbekannte Komplexe mit Liganden, die ein P-N-Si-Motiv aufweisen, zeigen verwandte^[61,154] ³¹P-NMR-Daten. Ein vergleichbarer N-SiMe₃-funktionalisierter Komplex wurde im Rahmen meiner Masterarbeit erhalten und veröffentlicht.^[61,155] Der Betrag P-W-Kopplungskonstanten beträgt in beiden Fällen ca. 185 Hz, was ungewöhnlich klein ist.

3.2. Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexen

In den vergangenen Jahren wurde die Synthese und Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen intensiv untersucht und stetig weiterentwickelt, wobei als Metallfragment stets die Übergangsmetallcarbonyle der sechsten Gruppe (M(CO)₅, M = Cr, Mo, W) verwendet wurden. Untersuchungen von anderen Metallfragmenten und deren Effekt auf die Erzeugung und Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen waren zum Beginn der Arbeit unbekannt; erste Untersuchungen zum Einfluss von Cp(CO)₂Mn-Fragmenten wurden in der Zwischenzeit publiziert.^[156] Das koordinierende Metallfragment dient hierbei generell nicht nur als „spectator substituent“ (Beobachter ohne Einfluss), sondern übt zum Einen sterische Effekte und zum Anderen elektronische Einflüsse auf das Phosphorzentrum aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Metallfragment Fe(CO)₄ als zu Untersuchendes ausgewählt. Verglichen mit M(CO)₅ besitzt das Fe(CO)₄-Fragment nicht nur zwei d-Elektronen mehr, sondern auch einen CO-Liganden weniger und weist daher eine höhere Elektronendichte am Metallzentrum auf. Letztere kann daher auch einen Einfluss auf das Phosphorzentrum haben, wodurch eine veränderte Stabilität und Reaktivität des gewünschten Li/Cl-Phosphinidenoid-Fe(CO)₄-Komplexes zu erwarten ist. Für die Untersuchungen sollte CPh₃ als P-Substituent verwendet werden, da dieser erfahrungsgemäß zu einer erhöhten kinetischen Stabilität der Komplexe beiträgt.

3.2.1. Darstellung des Vorläufer-Komplexes [Fe(CO)₄(Ph₃CPCl₂)] **11**

Für die Synthese des gewünschten Vorläufer-Komplexes [Fe(CO)₄(Ph₃CPCl₂)] wurden Syntheseprotokolle zur Darstellung von Dichlorophosphan-Eisenkomplexen von Huttner herangezogen.^[157] In Analogie dazu wurde hier Ph₃CPCl₂ mit Fe₂(CO)₉ in Toluol umgesetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 41).



Schema 41. Synthese des Vorläufer-Komplexes **11** und der möglichen Nebenprodukte **12** und **13**.

Entscheidend für eine selektive Synthese des Komplexes **11** war das Verhältnis der eingesetzten Reagenzien (1 Äq. Fe₂(CO)₉, 2 Äq. Ph₃CPCl₂).^[157] Zu beachten ist, dass Fe(CO)₅ als unreaktives Nebenprodukt aus der Reaktion ausgeschieden wird. Durch den Überschuss an Phosphan wurde die Bildung der mehrkernigen Komplexe **12** und **13** unterdrückt, da sich diese durch Reaktion von **11** mit Fe₂(CO)₉ bilden.^[157,158] Während der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung grün, was auf die Bildung von

Fe₃(CO)₁₂ hindeutete.^[159] Eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt **11** war allerdings nicht möglich. Im günstigsten Fall wurde ein Verhältnis von 37:63 von **11** zu Ph₃CPCl₂ erhalten. Ein längeres Rühren führte zu keiner selektiveren Bildung von **11**, während ein Erhitzen der Lösung auf 60 °C oder 90 °C eine Rückreaktion verursachte. Die Entstehung der Nebenprodukte **12** und **13** wurde zu geringen Anteilen beobachtet, insbesondere wenn ein unterstöchiometrisches Verhältnis der Startmaterialien verwendet wurde. Die entsprechenden Resonanzsignale wurden durch Vergleich mit Derivaten aus der Literatur^[157,158] zugeordnet, d.h. 285.1 ppm (**12**) und 440.3 ppm (**13**). Da **11** relativ unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser ist (eine langsame Zersetzung ist erst nach mehreren Stunden zu beobachten), wurde das Produkt per Säulenchromatographie bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen mit Et₂O als Eluent aufgearbeitet. Der gewünschte Eisenkomplex **11** konnte als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 32 % (bezogen auf eingesetztes Ph₃CPCl₂) isoliert werden. Verbindung **11** stellt somit ein seltenes Beispiel eines Dichlorphosphan-Eisenkomplexes mit einem sterisch anspruchsvollen P-Substituenten dar, da in den Arbeiten von Huttner jeweils kleine Reste verwendet wurden.^[157]

In guter Übereinstimmung mit Literaturwerten,^[157] ist das Resonanzsignal von **11** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei 219.3 ppm zu finden und damit ca. 40 ppm tieffeld-verschoben als das Startmaterial Ph₃CPCl₂ bei 181.7 ppm (Abbildung 12).

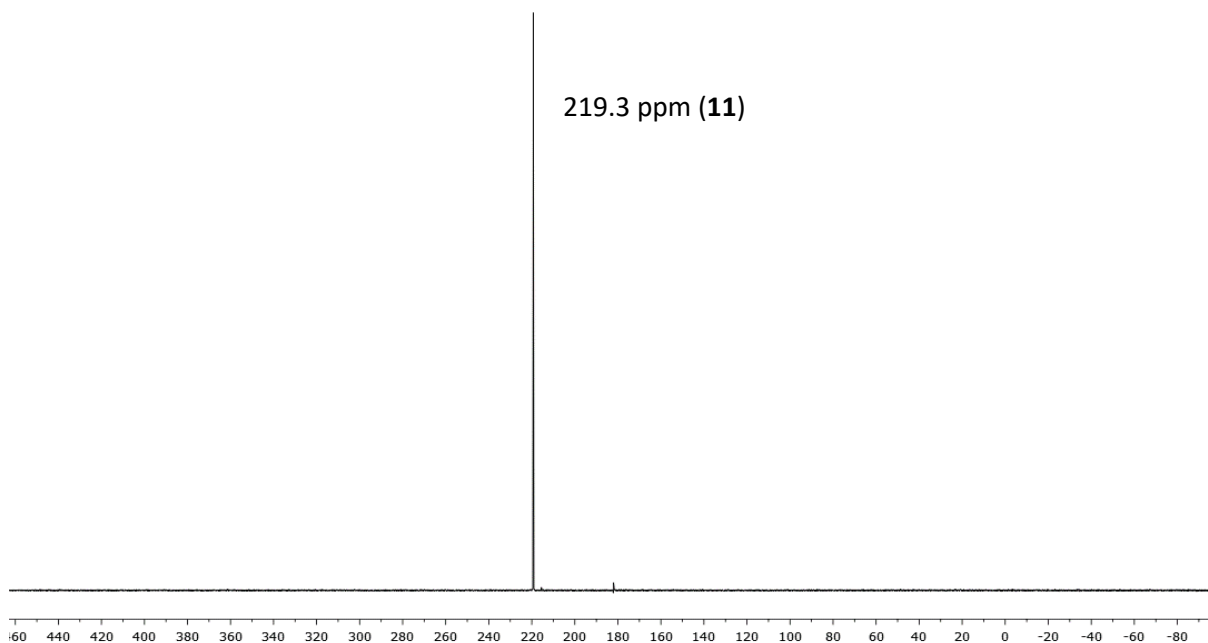


Abbildung 12. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (THF-d₈) der Verbindung **11**.

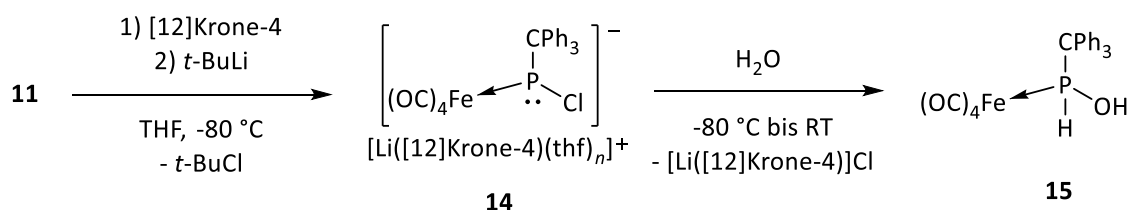
Im Unterschied zu **11**, weist der entsprechende Wolframkomplex [W(CO)₅(Ph₃CPCl₂)] eine chemische Verschiebung von 166.2 ppm auf.^[59] Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale für **11** stark verbreitert zu erkennen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist nur ein Resonanzsignal für die CO-Liganden bei 214.2 ppm ohne P-C-Kopplungskonstante zu beobachten. Durch die Anwesenheit von nur einem CO-Signal kann

angenommen werden, dass in Lösung dynamische Prozesse vorliegen, bei denen die axialen und äquatorialen Positionen austauschen. Dieser Prozess scheint so schnell abzulaufen, dass er NMR-spektroskopisch nicht erfasst werden kann. Der bekannte Mechanismus zum Austausch der beiden Positionen in einer trigonalen Bipyramide wird Berry-Pseudorotation genannt.^[160] Eine Bestätigung für diese Annahme ist einem Bericht von der Gruppe von Howell zu entnehmen, in dem für [Fe(CO)₄(P(*o*-tolyl)₃)] zunächst ein Resonanzsignal bei 293 K beobachtet wurde. Beim Herunterkühlen der Probe auf 198 K konnten die dynamischen Prozesse soweit eingefroren werden, dass eine Aufspaltung zu zwei Signalen identifiziert wurde.^[161] Das Verhältnis der beiden Signale betrug dabei 3:1, was eindeutig den äquatorialen und axialen CO-Liganden zugeordnet werden konnte.

Absorptionsbanden für die Schwingungen der CO-Liganden in **11** wurden bei 2075 cm⁻¹, 1990 cm⁻¹, 1972 cm⁻¹, 1946 cm⁻¹ und 1923 cm⁻¹ identifiziert, welche im Vergleich zu [W(CO)₅(Ph₃CPCl₂)]^[59] bathochrom zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dies zeigt, dass die CO-Liganden in **11** stärker gebunden sind, was durch die erhöhte Elektronendichte am Fe-Atom hervorgerufen wird. Bislang war es nicht möglich geeignete Einkristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu erhalten, sodass die Molekülstruktur von **11** unbekannt ist. Allerdings kann, basierend auf der Bent'schen Regel^[162] und anhand bekannter Eisenkomplexe,^[163,164] vermutet werden, dass der Phosphanligand in **11** die axiale Position der trigonalen Bipyramide besetzt.

3.2.2. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des P-CPh₃-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **14**

Mit dem Vorläufer-Komplex **11** in Händen wurden anschließend Untersuchungen zur Darstellung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **14** durchgeführt. Dazu wurde der Komplex **11** in THF gelöst und ein Chlor/Lithium-Austausch in Gegenwart von [12]Krone-4 mit *t*-BuLi initiiert (Schema 42).



Schema 42. Darstellung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **14** und dessen Folgereaktion mit H₂O zu **15**.

Bei Zugabe von *t*-BuLi konnte ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach orange bis hin zu tiefrot beobachten werden, was auf die Entstehung des gewünschten Produktes **14** hindeutete. Um die Bildung von **14** zu belegen und die thermische Stabilität näher zu studieren, wurde die Reaktion mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von -70 bis 25 °C verfolgt (Abbildung 13).

3.2.2 | Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des P-CPh₃-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **14**

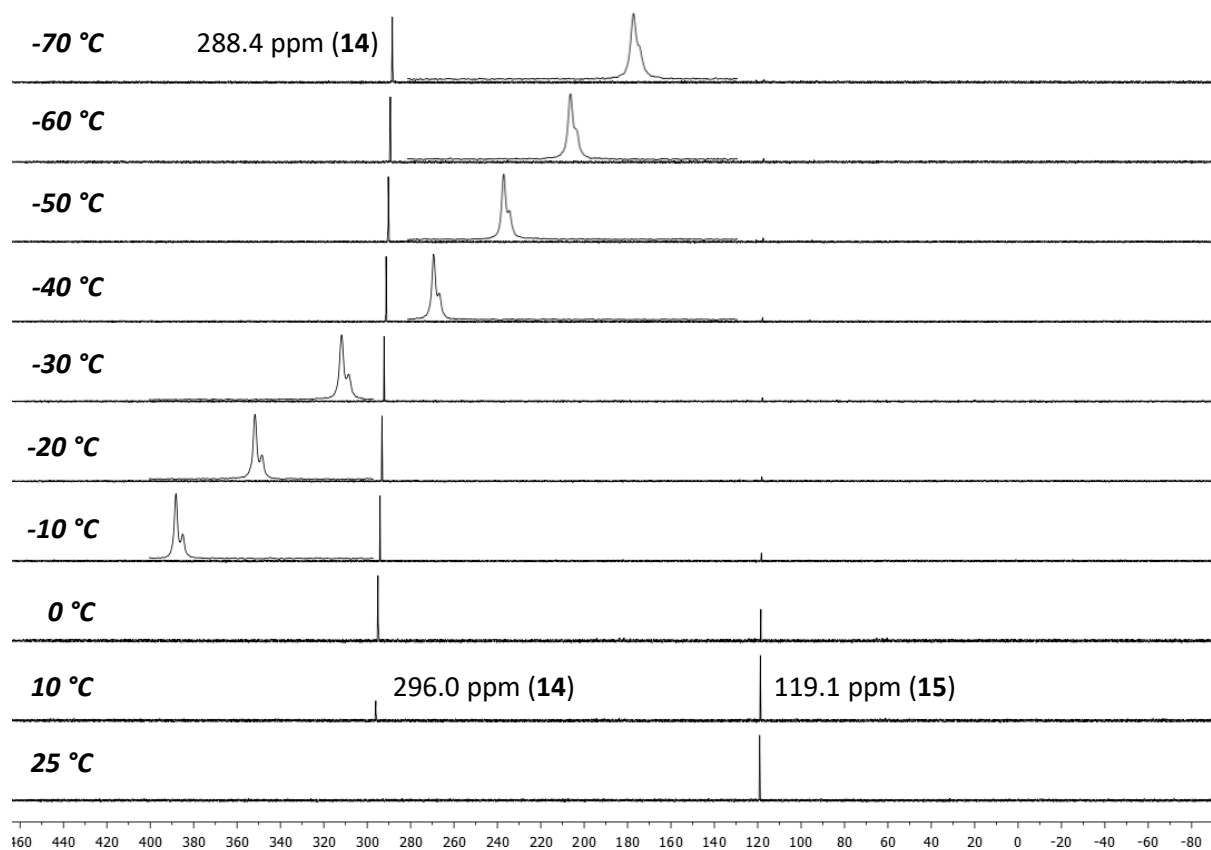


Abbildung 13. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionsmischung (THF) von **14** (-70 bis 25 °C).

Zunächst konnte anhand der Spektren zweifelsfrei die vollständige und selektive Bildung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **14** anhand des Resonanzsignals bei 288.4 ppm bestätigt werden. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für die Substanzklasse der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe und variiert typischerweise in einem Bereich zwischen 200 ppm und 300 ppm.^[57,59] Zusätzlich ist für das Signal von **14** klar eine Schulter in einem Verhältnis von 3:1 zu beobachten, welche dem ³⁷Cl-Isotopomer zugeordnet werden kann (Abbildung 13). Des Weiteren ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Temperatur sehr gut am Verlauf der Spektren erkennbar. So beträgt beispielsweise die chemische Verschiebung von **14** bei -70 °C 288.4 ppm und bei 10 °C 296.0 ppm. Der CH(SiMe₃)₂-substituierte Komplex [Li([12]Krone-4)(thf)_n][{P(CH(SiMe₃)₂)Cl}W(CO)₅]^[165] zeigte zum Vergleich eine chemische Verschiebung von 212.4 ppm (-70 °C) und 221.0 ppm (10 °C) und wies somit einen ähnlichen Effekt auf. Auffällig ist, dass **14** bis -20 °C kinetisch stabil war und keine Folgereaktionen unterhalb dieser Temperatur beobachtet wurden. Stattdessen begann oberhalb von -20 °C eine selektive Umsetzung zu einem neuen Produkt **15** mit einem Resonanzsignal bei 119.1 ppm. Bei dieser neuen Verbindung handelt es sich um eine P-H-Spezies, da im gekoppelten Spektrum eine P-H-Kopplungskonstante von 344.0 Hz beobachtet wurde. Aufgrund der chemischen Verschiebung von **15** und der typischen P-H-Kopplungskonstante wurde vermutet, dass Verbindung **15** das formale O-H-Insertions-

produkt von **14** mit H₂O ist. Dabei kann das Wasser vermutlich auf das verwendete Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Da der Komplex **14** aufgrund seiner anionischen Natur äußerst hydrolyse-empfindlich ist, wurde eine Isolierung von **14** nicht durchgeführt, sondern eine NMR-Charakterisierung in Lösung bei -70 °C vorgenommen. Im ¹H-NMR-Spektrum sind ähnlich wie für **11** stark verbreiterte Resonanzsignale zu erkennen, wobei die Protonen-Signale des Kronenethers bei 3.69 ppm zu finden sind. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist analog zur Verbindung **11** nur ein Singulett bei 218.2 ppm für die CO-Liganden zu beobachten. Ein Aufspalten oder eine Verbreiterung des Signals bei -70 °C ist nicht annähernd zu erkennen. Für **14** wurde zusätzlich ein Infrarot-Spektrum bei Raumtemperatur nach Einengen der Reaktionslösung bei -50 °C zu einem roten/braunen Öl aufgenommen, welches zwei Absorptionsbanden für die Streck-schwingungen der CO-Liganden bei 2008 cm⁻¹ (vs) und 1887 cm⁻¹ (vs) zeigt. Beide Absorptionsbanden sind deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben als für **11**. Dies lässt sich aufgrund der negativen Ladung des Phosphorzentrums erklären, welches so eine stärkere π-Rückbindung von Fe-Orbitalen in die π*-Orbitale des CO-Liganden ermöglicht.

Da die Kristallisationsversuche keinen Erfolg hatten, wurden zum besseren Verständnis unterstützende theoretische Berechnungen von Espinosa Ferao durchgeführt.^[73] Aus kostensparenden Gründen wurde nicht **14**, sondern die *P*-Me-Model-Verbindung [Li([12]Krone-4)(Me₂O)][{P(Me)Cl}Fe(CO)₄] **14'** theoretisch untersucht (Abbildung 14).

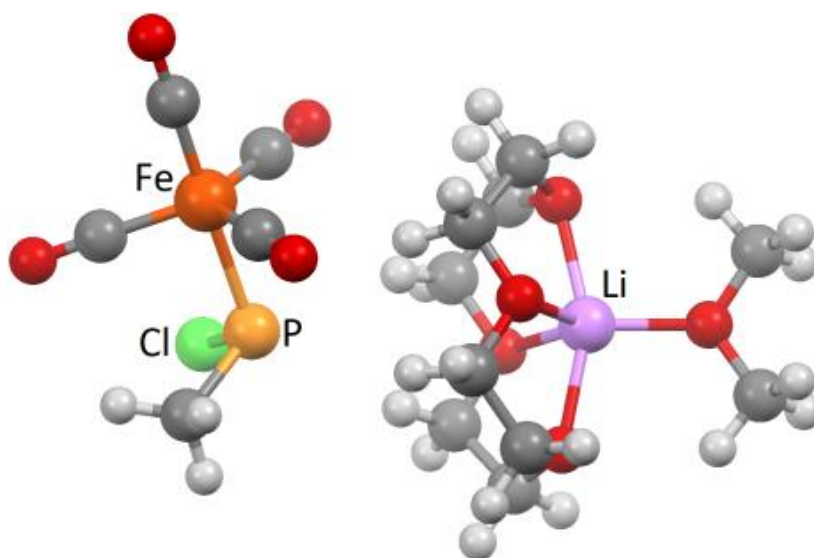


Abbildung 14. Geometrie-optimierte Struktur (COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP) des Modells **14'**.

Aus ähnlichen Gründen wurde bei den Berechnungen des Li-Liganden THF durch Me₂O ersetzt. Die theoretischen Rechnungen auf Basis von COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP zeigten, dass **14'** aus einem vollständig dissoziiertem Ionenpaar besteht, worin der P-Li-Bindungsabstand 5.311 Å beträgt. Damit ist dieser deutlich länger als die Summe der van-der-Waals Radien.^[166] Dabei setzt sich der anionische

3.2.3 | Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 14 mit H₂O und Me₃SiCl

Part aus $[\{P(\text{Me})\text{Cl}\}\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ **14'**^{an} und der kationische Teil aus $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})(\text{Me}_2\text{O})]^+$ **14'**^{kat} zusammen. Diese Situation ist vergleichbar mit den Berechnungen für das strukturell verwandte W(CO)₅-Derivat.^[59] Zusätzlich wurde festgestellt, dass der Phosphanligand die axiale Position einer trigonalen Bipyramide besetzt. Bei Vergleich der Phosphorzentren von **14'** bzw. **14'**^{an} ($q^M = 0.067$ e bzw. 0.022 e) zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMeCl}_2)]$ **11'** ($q^M = 0.436$ e) besitzen Erstere erwartungsgemäß eine höhere Elektronendichte (Tabelle 1).

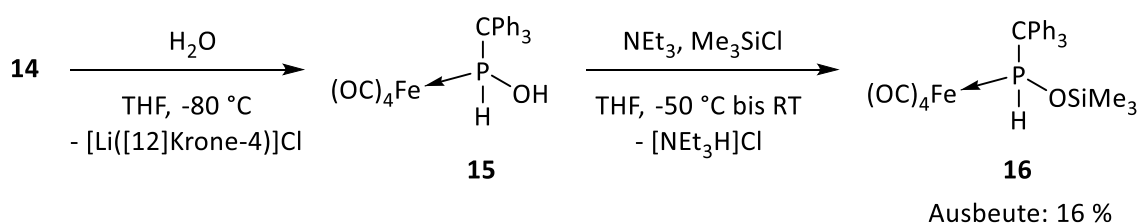
Tabelle 1. Ladung nach Mulliken am P-Zentrum, P-Cl-Bindungsordnung nach Mayer und P-Cl-Bindungslänge von **11'**, **14'** und **14'**^{an}.

Komplex	q^M am P / e	P-Cl MBO	P-Cl / Å
11'	0.436	1.101	2.062
14'	0.067	0.908	2.172
14' ^{an}	0.022	0.874	2.157

Dies ist einhergehend mit einer leicht gestreckten P-Cl-Bindung für **14'** und **14'**^{an} ($d = 2.172$ Å, $d = 2.157$ Å, MBO = 0.908, MBO = 0.874), wobei die Bindungslängen um ca. 0.1 Å länger sind als im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMeCl}_2)]$ **11'** ($d = 2.062$ Å, MBO = 1.101). Die quantenmechanischen Größen q^M und MBO stehen hierbei für die Ladung nach Mulliken^[167] und für die Bindungsordnung nach Mayer.^[168]

3.2.3. Reaktion des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 14 mit H₂O und Me₃SiCl

Um die Natur des Komplexes **15** als formales O-H-Insertionsprodukt weiter zu belegen, wurde die Reaktion von **14** mit H₂O nachgestellt. Dazu wurde der Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **14** bei -80 °C erzeugt und mit einem Überschuss an H₂O umgesetzt (Schema 43).



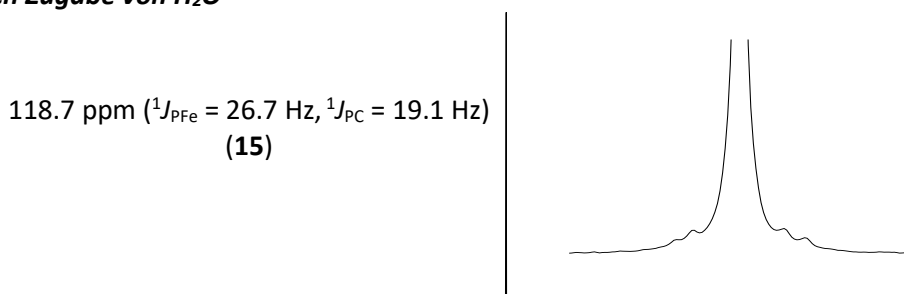
Schema 43. Darstellung des Komplexes **15** und dessen Folgereaktion mit Me₃SiCl zu **16**.

Nach ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle konnte in der Tat dasselbe Produkt **15** wie in Abbildung 13 in der Reaktionsmischung anhand der chemischen Verschiebung von 119.1 ppm nachgewiesen werden. Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass eine vergleichbare Reaktion von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen mit Wasser bisher nicht beobachtet wurde.^[57,59] Allerdings sind analoge formale O-H-Insertionen als klassische Abfangreaktionen von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen bekannt, die bereits intensiv an

Alkoholen untersucht wurden.^[59,69,74] Nach Abschluss der Reaktion zu Komplex **15**, wurde dieser durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aufgearbeitet. Dabei zeigte sich, dass **15**, unabhängig davon bei welcher Temperatur das Lösungsmittel entfernt wurde, sich unselektiv zu einem Gemisch von P-haltigen Verbindungen zersetzte. Andere Aufarbeitungsansätze wie das Einengen der Lösung und anschließender Extraktion mit Diethylether oder *n*-Pentan blieben ebenfalls erfolglos. Jedoch wurde festgestellt, dass Komplex **15** in Lösung selbst für mehrere Tage stabil war und keine Zersetzungsreaktionen beobachtet werden konnten. Aus diesem Grund wurde **15** in Lösung ohne vorherige Aufarbeitung charakterisiert.

Im hochaufgelösten ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 15, oben) ist für **15** ein Singulett bei 118.1 ppm mit zwei Satellitensignalen zu sehen, welche auf die direkte Kopplung mit Kohlenstoff (¹J_{PC} = 19.1 Hz) sowie mit Eisen (¹J_{PFe} = 26.7 Hz) zurückzuführen sind.

Nach Zugabe von H₂O



Nach Zugabe von NEt₃ und Me₃SiCl

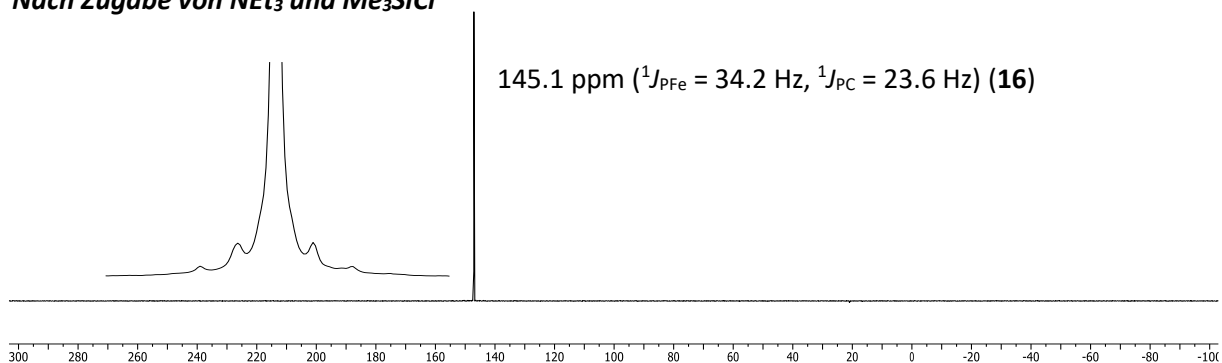


Abbildung 15. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen (THF) von **15** (oben) und **16** (unten).

Die P-H-Funktion kann im ¹H-NMR-Spektrum bei 8.40 ppm mit einer P-H-Kopplungskonstante von 344.3 Hz identifiziert werden. Ein entsprechendes Signal für die O-H-Gruppe konnte nicht gefunden werden, da es mit dem deuterierten Lösungsmittel THF-*d*₈ zu O-D austauschte. Für die CO-Liganden wurde im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ähnlich, wie für **11** und **14**, nur ein Resonanzsignal bei 217.4 ppm beobachtet. Mithilfe der Massenspektrometrie und der ESI-Methode (negativer Modus) konnte **15** ebenfalls zweifelsfrei nachgewiesen werden, da der [M-H]-Peak exakt bei *m/z* 459.0100 (100 %) als Basispeak gefunden wurde. Im Infrarot-Spektrum konnten die charakteristischen Absorptionsbanden bei 3412 cm⁻¹ (w) für die OH- und bei 2238 cm⁻¹ (w) für die PH-Valenzschwingung bestätigt werden.

Um einen weiteren experimentellen Nachweis für **15** zu erhalten, wurde die Verbindung *in situ* bei -50 °C mit NEt₃ und Me₃SiCl umgesetzt. Nach Auftauen der Reaktionslösung konnte der Siloxyphosphan-Eisenkomplex **16** selektiv erhalten werden (Schema 43). Das Produkt konnte nach Säulenchromatographie bei -20 °C und anschließender Kristallisation bei -70 °C in *n*-Pentan in einer Ausbeute von 16 % als gelber Feststoff erhalten werden. Die moderate Ausbeute lässt sich anhand der schlechten Kristallisationsfähigkeit der Siloxy-Verbindung und dem Substanzverlust bei der Kristallisation erklären. Mit Hilfe dieser Abfangreaktion konnte die Struktur und Natur von **15** bestätigt werden. Verbindung **16** weist eine chemische Verschiebung von 145.1 ppm und eine P-Fe-Kopplungskonstante von 34.2 Hz sowie eine direkte P-C-Kopplungskonstante von 23.6 Hz auf (Abbildung 15, unten).

Der Siloxy-Substituent kann im ¹H-NMR-Spektrum bei -0.09 ppm und im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei 23.7 ppm mit einer P-Si-Kopplungskonstante von 15.6 Hz identifiziert werden. Mit Hilfe der ESI-Methode (positiver Modus) wurde der [M+H]-Peak bei m/z 533.0629 (5 %) gefunden. Im Infrarot-Spektrum ist die Absorptionsbande für die OH-Schwingung entsprechend verschwunden, wodurch lediglich die charakteristische Absorptionsbanden bei 2321 cm⁻¹ (w) für PH nachgewiesen wurde.

3.2.4. Quantenmechanische Untersuchung der formalen O-H-Insertion von **14** im Fall von H₂O

Um den Mechanismus der formalen O-H-Insertion von **14** mit H₂O aufzuklären, wurden in diesem Zusammenhang quantenmechanische Berechnungen von Espinosa Ferao durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten auf Basis von COSMO_{THF}/CCSD(T)/ def2-TZVPP//COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP. Analoge quantenmechanische Untersuchungen zu formalen O-H-Insertion von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen mit Alkoholen^[59,69,74] sind bisher nicht studiert worden. Deshalb können folgende theoretische Ergebnisse vermutlich auch auf die Reaktionen mit Alkoholen übertragen werden. Erwähnenswert ist, dass auch theoretische Untersuchungen zur formalen O-H-Insertion des elektrophilen Phosphiniden-Komplexes [(OC)₅W=PMe] an H₂O zuvor von Mathey durchgeführt wurden, die zunächst eine P-O-Addukt-Bildung und einen anschließenden Protonentransfer zeigten.^[36,169,170]

Für unsere Berechnungen wurde die Modelverbindung [Li([12]Krone-4)(Me₂O)][{P(Me)Cl}Fe(CO)₄] **14'** herangezogen und hierbei lediglich das Anion [{P(Me)Cl}Fe(CO)₄]⁻ **14'^{an}** verwendet, da zu Beginn annähernd gleiche Werte für **14'** und **14'^{an}** erhalten wurden. Aus Effizienzgründen konnte daher der kationische Komplex [Li([12]Krone-4)(Me₂O)]⁺ **14'^{kat}** vernachlässigt werden. Bei der Annäherung von **14'^{an}** an ein Wassermolekül konnte kein stabiles globales Minimum erhalten werden. Aus diesem Grund wurde ein Satz von Wassermolekülen verwendet, wobei sich zeigte, dass bereits mit zwei (graue Linien) oder vier Äquivalenten (schwarze Linien) stabile Minima der Übergangszustände gefunden werden konnten (Abbildung 16). Hierbei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass auch dies nur erste Hinweise gibt, da der Entropiefaktor nicht berücksichtigt wurde; eine MM-Rechnung ist perspektivisch geplant.

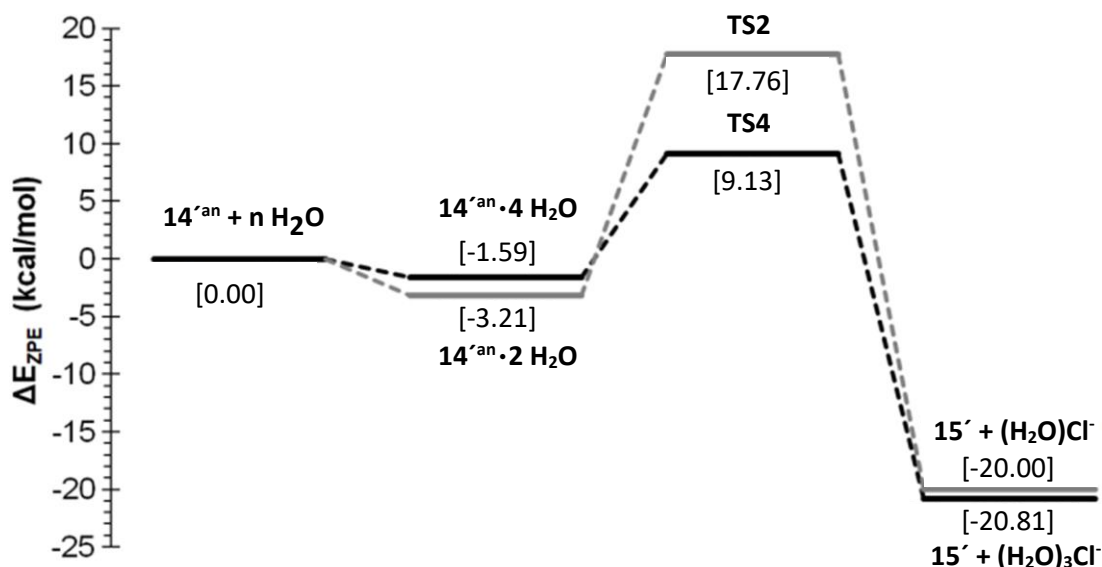


Abbildung 16. Berechnetes (COSMO_{THF}/CCSD(T)/def2-TZVPP//COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP) ZPE-korrigiertes Energieprofil für die formale O-H-Insertionsreaktion von $14'^{an}$ unter Verwendung von zwei (graue Linien) oder vier (schwarze Linien) Wassermolekülen.

Eine ähnliche Herangehensweise wurde bereits für die Hydrolyse eines Oxaphosphiran-Komplexes gewählt.^[171] Das Energieprofil zeigt zunächst die Bildung der van-der-Waals Komplexe $14'^{an} \cdot 2 H_2O$ und $14'^{an} \cdot 4 H_2O$ ($\Delta E_{ZPE} = -3.21$ bzw. -1.59 kcal/mol), die sich energetisch nur geringfügig unterscheiden. Danach erfolgt für beide Komplexe eine exotherme Reaktion zu $15'$ über die Übergangszustände **TS2** und **TS4** mit moderaten Energiebarrieren von 20.97 kcal/mol bzw. 10.72 kcal/mol. Auffällig ist, dass der Übergangszustand **TS2** beinahe die doppelte Aktivierungsenergie besitzt wie **TS4**, wodurch Ersterer der unwahrscheinlichere Reaktionspfad ist. Der Energiegewinn für beide Reaktionswege beträgt -20.00 kcal/mol (zwei Wassermoleküle) bzw. -20.81 kcal/mol (vier Wassermoleküle). Zusammenfassend ist die Reaktion mit vier Wassermolekülen (wenn vorhanden!) sowohl thermodynamisch begünstigt als auch aufgrund der geringeren Barriere wahrscheinlicher. Die Geometrie des entsprechenden Übergangszustandes **TS4** sowie eine schematische Darstellung des Mechanismus ist in Abbildung 17 abgebildet und zeigt eindeutig, dass keine konzertierte Reaktion, sondern eine Reaktionskaskade vorliegt. Die Reaktionskaskade beinhaltet als initiiierenden Schritt eine Protonierung des negativ geladenen Phosphoratoms, gefolgt von einer Kette von Protonen-Transfer-Reaktionen. Zum Abschluss wird ein Hydroxid anion generiert, welches die Chlor-Funktion nukleophil substituiert und das finale Produkt $15'$ bildet. Das vierte Wassermolekül ist nicht in der Reaktionskaskade involviert, da es lediglich zur Stabilisierung des Übergangszustandes durch Wasserstoffbrückenbindungen dient.

Als alternativer Reaktionsmechanismus wäre eine initiiierende Substitution der Chlor-Funktion durch H₂O denkbar, an die eine Protonierung des negativ geladenen Phosphorzentrums folgt. Rechnungen zeigten allerdings, dass dies durch die starke P-Cl-Bindung und das schwache Nukleophil nicht möglich ist und somit vernachlässigt werden kann.

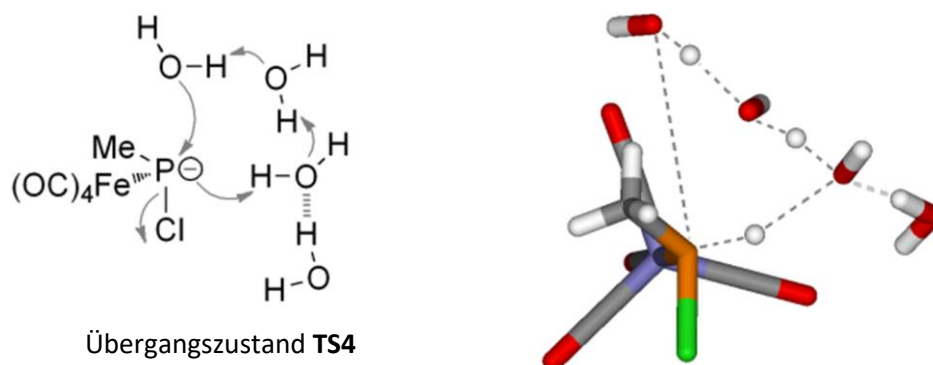
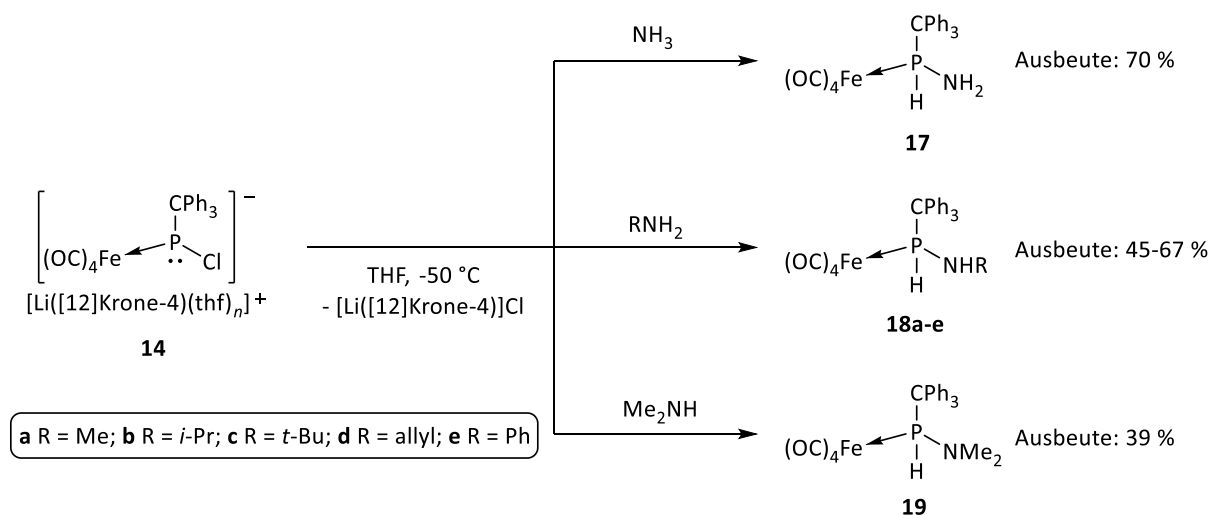


Abbildung 17. Sketch (links) und berechneter (COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP) Übergangszustand (rechts) der formalen O-H-Insertionsreaktion von **14^{an}** mit vier Wassermolekülen.

3.2.5. Reaktionen des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes 14 mit Aminen

Auf Grundlage der Untersuchungen von Majhi und meiner Masterarbeit wurden mit Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **14** vergleichbare Reaktivitätsstudien zur formalen N-H-Insertion von Aminen durchgeführt, um sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten festzustellen.^[60,61] Zur Darstellung der gewünschten Aminophosphan-Eisenkomplexe wurde ein analoges Syntheseprotokoll ähnlich wie für die Wolframderivate verwendet. Dazu wurde zunächst der Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **14** bei -80 °C erzeugt und anschließend bei -50 °C mit unterschiedlichen Aminen oder Ammoniak umgesetzt (Schema 44).



Schema 44. Darstellung der Aminophosphan-Eisenkomplexe **17-19**.

Die Substitution der verwendeten primären Amine variierte hierbei zwischen wenig sterisch anspruchsvollen Substituenten wie Me und größeren Gruppen wie *t*-Bu. Von Interesse war ebenfalls die Reaktion mit Ammoniak zur Darstellung des NH₂-substituierten Komplexes **17**. Als sekundäres Amin wurde ausschließlich Me₂NH verwendet. Alle Reaktionen waren höchstselektiv und zeigten die Bildung

der gewünschten Aminophosphan-Eisenkomplexe **17-19**. Durchgeführte Reaktionen mit sterisch anspruchsvolleren Aminen wie Et₂NH oder Ph₂NH waren dagegen nicht erfolgreich und führten zu einem untrennbaren Gemisch von P-haltigen Produkten sowie der Bildung von **15** durch Spuren von Wasser. Hierdurch ist die formale N-H-Insertion von **14** auf die Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Aminen oder Ammoniak limitiert. Im Gegensatz dazu, war das Wolfram-Derivat^[61] in der Lage selektiv mit Et₂NH zu reagieren, sodass an dieser Stelle sich bereits ein kleiner Unterschied zwischen den Metallfragmenten abzeichnete. Die ³¹P-NMR-Spektren der isolierten Verbindungen **17-19** sind in Abbildung 18 und die entsprechenden ³¹P-NMR-Daten in Tabelle 2 abgebildet.

Tabelle 2. Ausgewählte Daten der Charakterisierung der Komplexe **17-19**: $\delta(^{31}\text{P})$ in C₆D₆, P-H-Kopplungskonstanten, Ausbeuten sowie die Absorptionsbanden der NH- und PH-Streckschwingungen.

Komplex	NR ₂	$\delta(^{31}\text{P})$ / ppm	¹ J _{PH} / Hz	ν (NH) / cm ⁻¹	ν (PH) / cm ⁻¹	Ausbeute / %
17	NH ₂	88.2	368.1	3344, 3430	2304	70
18a	NHMe	104.6	361.0	3343	2263	55
18b	NH <i>i</i> -Pr	97.6	342.5	3321	2271	59
18c	NH <i>t</i> -Bu	86.0	353.5	3391	2397	45
18d	NHallyl	102.1	350.0	3343	2283	67
18e	NHPh	97.1	358.9	3351	2347	56
19	NMe ₂	128.2	371.5	-	2385	39

Die Resonanzsignale der Komplexe **17-19** variieren in einem Bereich zwischen 86 ppm und 128 ppm und sind leicht abhängig von der Substitution am Stickstoffatom. Verbindung **17** hat die geringste chemische Verschiebung, gefolgt von den Verbindungen **18a-e** und dem Komplex **19**, welcher die größte Tieffeld-Verschiebung zeigt. Wichtig zu erwähnen ist, dass die chemischen Verschiebungen leicht tieffeld-verschoben sind als im Vergleich zu den Wolframderivaten.^[60,61] Die P-H-Kopplungskonstanten zeigen keinen erkennbaren Trend und bewegen sich in einem Bereich von 342 Hz und 372 Hz. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist für alle Komplexe nur ein Signal für die CO-Liganden zu sehen, was wie in Kapitel 3.2.1 erläutert auf eine Isomerisierung der CO-Liganden in Lösung bei Raumtemperatur hindeutet.

Für die Komplexe **18a-e** werden Absorptionsbanden für die Streckschwingung der NH-Bindungen zwischen 3321 cm⁻¹ und 3391 cm⁻¹ beobachtet. Im Fall von **17** sind die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsmoden für NH₂ bei 3344 cm⁻¹ und 3430 cm⁻¹ lokalisiert. Die entsprechenden Absorptionsbanden der PH-Schwingungen sind deutlich breiter zwischen 2263 cm⁻¹ und 2397 cm⁻¹ gestreut (Tabelle 2). Für alle Komplexe sind drei Absorptionsbanden der CO-Liganden bei 2043-2050 cm⁻¹, 1959-1985 cm⁻¹ sowie 1919-1937 cm⁻¹ zu erkennen.

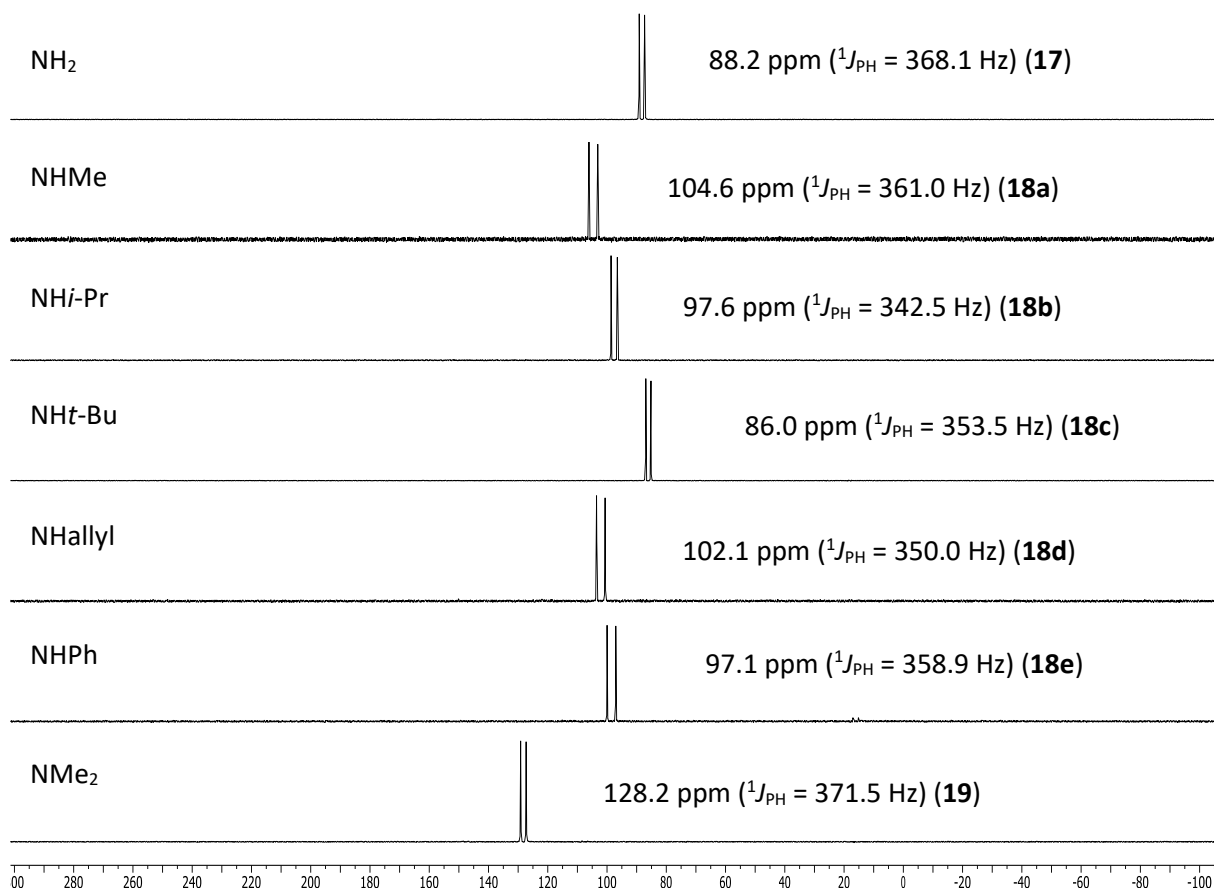


Abbildung 18. ^{31}P -NMR-Spektren (C_6D_6) der Verbindungen **17-19**.

Ebenfalls war es möglich für fast alle Komplexe Einkristalle zu erhalten. Diese wurden durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C erhalten. Beispielhaft sollen hier die Molekülstrukturen von **17**, **18b**, **18e** und **19** gezeigt werden (Abbildung 19). Die dazugehörigen Strukturparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **17**, **18b**, **18e** und **19** sowie die Summe der Bindungswinkel um das Phosphoratom (ohne $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit) und der Geometrie-Index τ .

Komplex	P-Fe / Å	P-C / Å	P-N / Å	Geometrie-Index τ
17	2.2366(5)	1.8976(16)	1.6651(15)	0.81
18b	2.2320(3)	1.8997(11)	1.6700(10)	0.81
18e	2.2389(6)	1.907(2)	1.7021(19)	0.84
19	2.258(2)	1.921(8)	1.659(8)	0.49
Komplex	N-P-Fe / °	N-P-C / °	C-P-Fe / °	Σ -Bindungswinkel an P / °
17	111.20(6)	102.95(7)	123.68(5)	337.8
18b	113.36(4)	102.60(5)	122.66(3)	338.6
18e	115.27(7)	99.37(9)	126.01(7)	340.7
19	115.0(3)	107.9(4)	120.6(3)	343.5

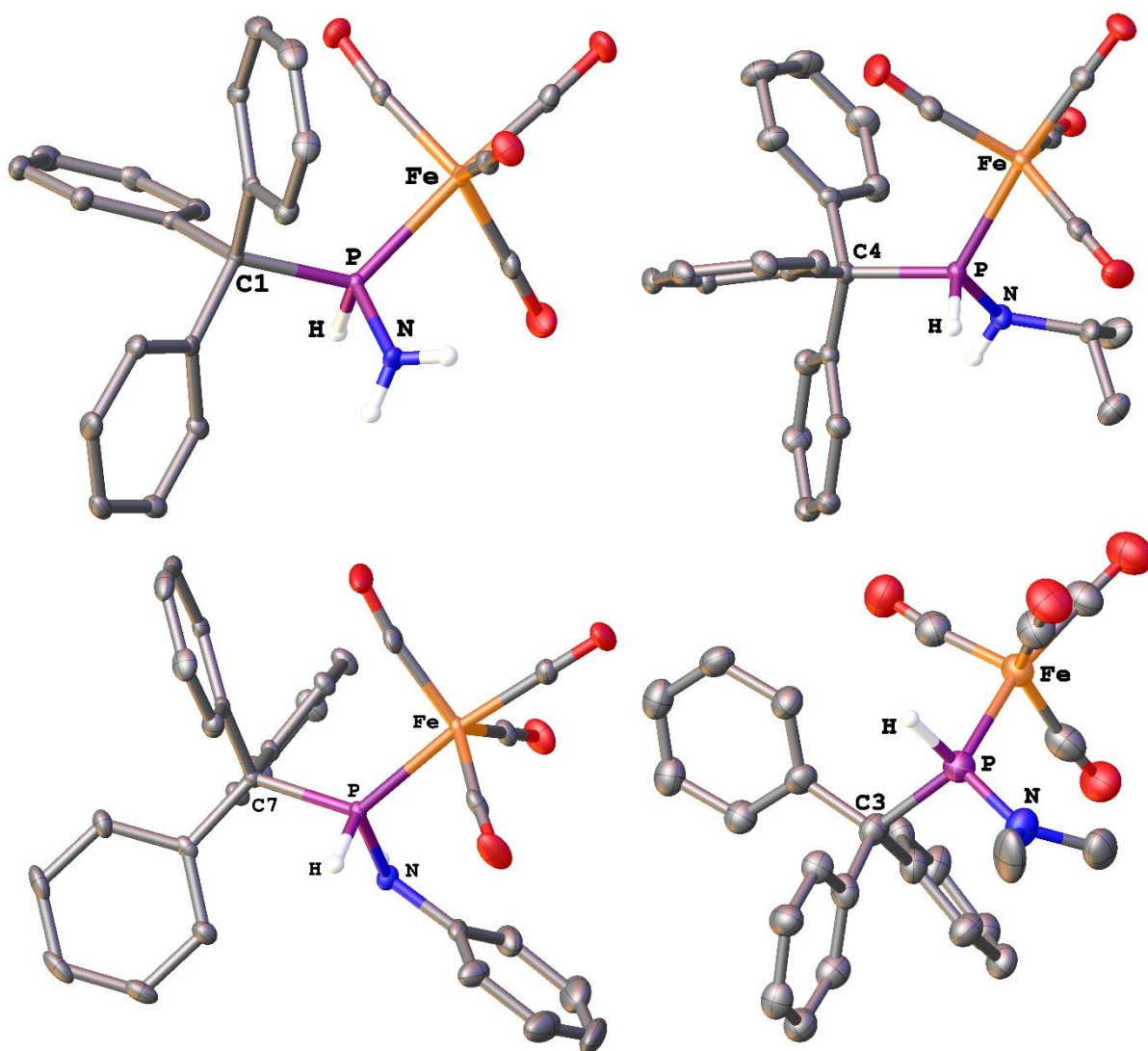


Abbildung 19. Molekülstrukturen von **17**, **18b**, **18e** und **19** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Zusätzlich ist der Geometrie-Index τ ^[172] nach Addison et. al mit aufgeführt, der ein einheitsloser Wert ist und einen Hinweis auf die Geometrie einer 5-fach koordinierten Struktur angibt. Dabei werden die beiden Extrema einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide betrachtet. Werte von τ gegen 1 entsprechen einer perfekt symmetrischen trigonalen Bipyramide wohingegen Werte gegen 0 einer perfekt symmetrischen quadratischen Pyramide nahekommen. Der Geometrie-Index τ wird durch Subtraktion der beiden größten Winkel β und α der 5-fach koordinierten Verbindung und anschließender Division durch 60° erhalten. In Gleichung 1 ist die Formel für den Geometrie-Index τ angegeben.

Gl. 1

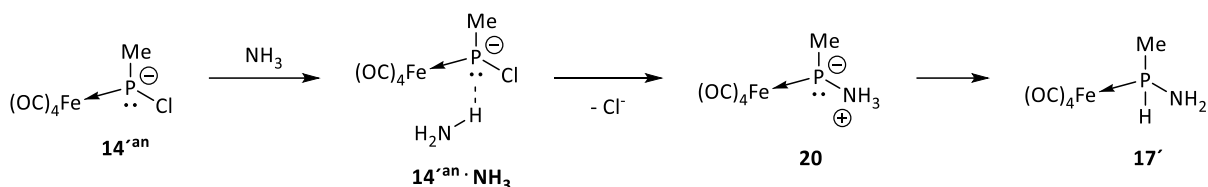
$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60^\circ}$$

Der Index τ gibt für die Komplexe **17**, **18b** und **18e** einen Wert von 0.81 bzw. 0.84 an, was auf eine verzerrte trigonale Bipyramide hindeutet. Bei Betrachtung der Strukturen ist dies in sehr guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Indexwerten. Bemerkenswert ist dagegen, dass Komplex **19** eine deutlich abweichende Struktur aufzeigt. Die Geometrie liegt dabei genau zwischen beiden möglichen Strukturen, das anhand des Geometrie-Indexes τ von 0.49 sehr gut wiedergespiegelt wird. Vermutlich kann eine Abhängigkeit zwischen dem Geometrie-Index und der Bindungswinkelsumme der Stickstoffatome abgeleitet werden. Die Bindungswinkelsumme des N-Atoms in **19** beträgt 359.5 ° und weist somit auf eine planare Umgebung hin, die wiederum auf dative π -Bindungen zum Phosphoratom hindeutet. Für die anderen Komplexe **17**, **18b** und **18e** beträgt die Bindungswinkelsumme der N-Atome 349.2 °, 347.2 ° und 350.4 ° und ist damit deutlich kleiner als für **19**. Wichtig anzumerken ist allerdings, dass die H-Atome nur theoretisch berechnet wurden. Die Planarisierung des N-Atoms in **19** ist in Übereinstimmung mit der verkürzten P-N-Bindung von 1.659(8) Å verglichen mit den anderen Beispielen. Alle Bindungslängen (P-Fe 2.23-2.26 Å bzw. P-N 1.66-1.70 Å) sind erwartungsgemäß und zeigen keine anderen Auffälligkeiten.^[163,164,173] Insbesondere sind die verlängerten P-C-Bindungen von 1.90-1.92 Å typisch für den CPh₃-Substituenten.^[60,61] Auch die Bindungswinkel in den Komplexen zeigen keine anderen Abweichungen. Die Summe der Bindungswinkel um das Phosphoratom ohne die Fe(CO)₄-Einheit liegen alle vergleichbar zwischen 337.8 ° und 343.5 ° und weisen auf eine tetraedrische Koordinationsgeometrie des P-Zentrums hin.

3.2.6. Quantenmechanische Untersuchung der formalen N-H-Insertion von **14** im Fall von NH₃

Analog zu den quantenmechanischen Untersuchungen der formalen O-H-Insertion des Li/Cl-Phosphiniden-Eisenkomplexes **14**, wurden hier verwandte theoretische Studien zur Reaktion mit NH₃ durchgeführt. Die theoretischen Berechnungen wurden erneut von Espinosa Ferao und auf Basis von COSMO_{THF}/CCSD(T)/def2-TZVPP// COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP vorgenommen. Um die theoretischen Kosten gering zu halten, wurde Model-Verbindung [Li([12]Krone-4)(Me₂O)][{P(Me)Cl}Fe(CO)₄] **14'**, bei dem der CPh₃-Substituent durch Me ausgetauscht wurde, verwendet (s. Kapitel 3.2.2). Auch für diese Berechnungen wurde der kationische Komplex [Li([12]Krone-4)(Me₂O)]⁺ **14'^{kat}** vernachlässigt und lediglich der anionische Teil [{P(Me)Cl}Fe(CO)₄]⁻ **14'^{an}** verwendet.

Bei der Annäherung von **14'^{an}** an ein Ammoniakmolekül kommt es zunächst zur Bildung eines van-der-Waals Komplexes **14'^{an} · NH₃**, ohne dass eine Protonen-Transfer Reaktion auf der Potential-Energie-Oberfläche beobachtet wurde (Schema 45). Stattdessen findet eine Substitution des Chloratoms durch NH₃ statt, die zur Bildung von **20** führt und über eine niedrige Barriere von 12.93 kcal/mol läuft, sowie insgesamt endotherm ist. An dieser Stelle kann **20** als NH₃-stabilisierter Phosphiniden-Komplex betrachtet werden.^[174] Der abschließende Reaktionsschritt von **20** zu **17'** beinhaltet einen 1,2-H-Shift, für den eine Aktivierungsbarriere von 42.05 kcal/mol berechnet wurde.



Schema 45. Mechanistischer Ablauf der Reaktion von 14^{an} mit einem Ammoniakmolekül.

Anhand der hohen Aktivierungsbarriere kann davon ausgegangen werden, dass dieser Reaktionspfad nicht bevorzugt ist (Abbildung 20).

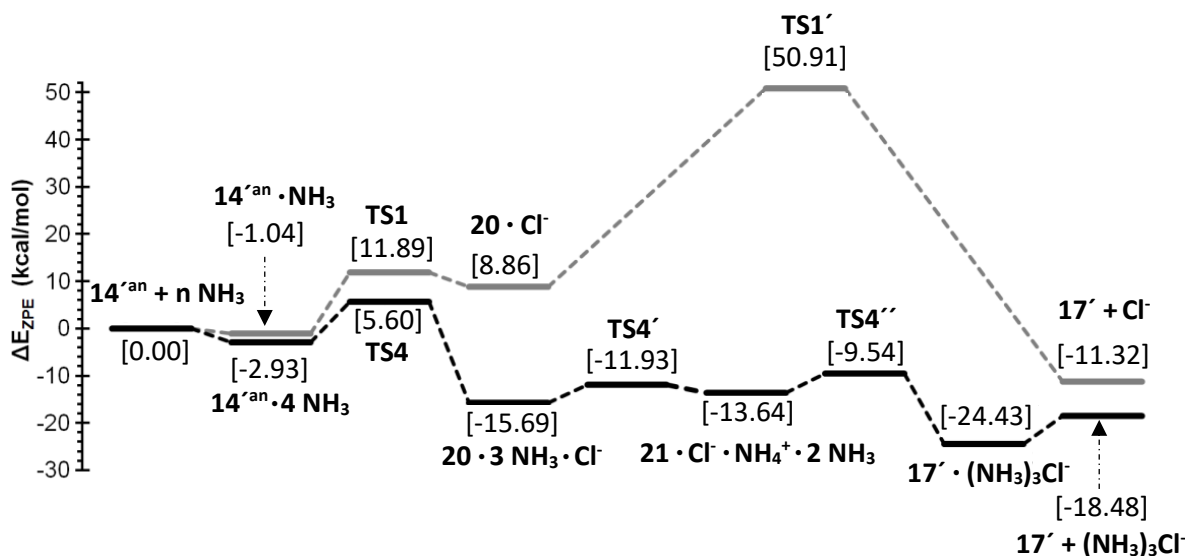
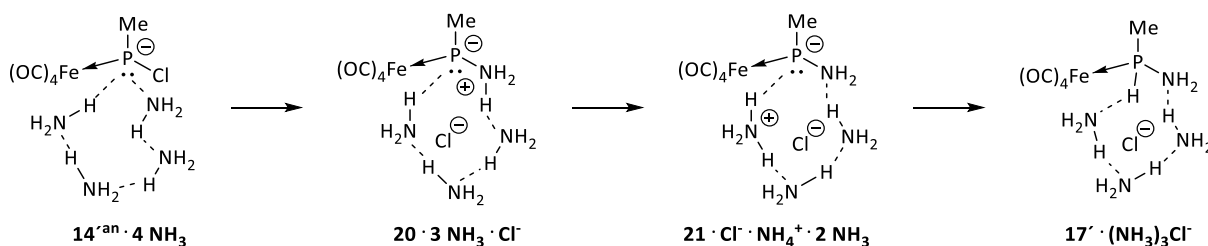


Abbildung 20. Berechnetes ($\text{COSMO}_{\text{THF}}/\text{CCSD(T)}/\text{def2-TZVPP}//\text{COSMO}_{\text{THF}}/\text{B3LYP-D3}/\text{def2-TZVP}$) ZPE-korrigiertes Energieprofil für die formale N-H-Insertion von 14^{an} unter Verwendung von einem (graue Linien) oder vier (schwarze Linien) Ammoniakmolekülen.

Die Reaktionsschritte der Addukt-Bildung zu **20** und der Protonentransfer zu **17'** sind sehr ähnlich zu dem berechneten Mechanismus von Mathey für die formale O-H-Insertion von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{PMe}]$ an H_2O , wobei die Energiebarriere für den Protonentransfer mit 11.4 kcal/mol deutlich geringer ist als in unserem Fall (42.05 kcal/mol).^[170] Ein deutlich bevorzugter Mechanismus liegt vor, wenn ein größerer Satz von Ammoniakmolekülen an der Reaktion beteiligt ist. Das zufriedenstellendste Ergebnis wurde erhalten, wenn vier Einheiten NH_3 zur Berechnung verwendet wurden. Analog zu der Berechnung mit einem Molekül NH_3 bildet sich zunächst ein van-der-Waals Komplex $14^{an} \cdot 4 \text{NH}_3$ (P-N-Abstand 3.67 Å), der als Initiator für den nächsten Reaktionsschritt fungiert (Schema 46). Die exothermische Substitution von Chlor durch NH_3 erfolgt dabei über eine niedrige Barriere von 8.53 kcal/mol. Dabei wird die Spezies **20** gebildet, die sich in engem Kontakt mit drei Ammoniakmolekülen und Chlorid befindet, welche über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Nachfolgend finden zwei Protonentransfer-Reaktionen über $21 \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{NH}_4^+ \cdot 2 \text{NH}_3$ und zum finalen Produkt $17' \cdot (\text{NH}_3)_3\text{Cl}^-$ statt, die jeweils über kleine Energiebarrieren von 3.76 bzw. 4.10 kcal/mol verlaufen.

3.2.6 | Quantenmechanische Untersuchung der formalen N-H-Insertion von **14** im Fall von NH₃



Schema 46. Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion von **14^{an}** mit vier Molekülen Ammoniak.

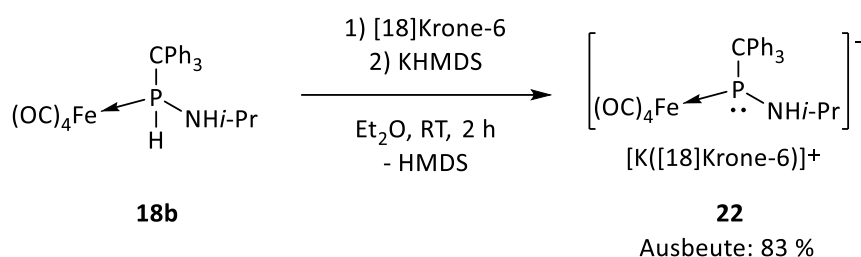
Die Übertragung der positiven Ladung erfolgt hierbei über eine Kaskadenreaktion, bei der alle vier Ammoniakmoleküle beteiligt sind. Zusätzlich wird das Chlorid-Anion von dem assoziierten Komplex bestehend aus Ammoniakmolekülen und Phosphinidenoid-Komplex eingekapselt. Die Freisetzung der Nebenprodukte und die Bildung des freien Endproduktes **17'** führt zu einem Energieanstieg von 5.98 kcal/mol, wobei jedoch die Gesamtreaktion von **14^{an}** zu **17'** mit -18.48 kcal/mol exotherm verläuft.

Wichtig zu erwähnen ist, dass das gebildete Zwischenprodukt **21** einen NH₂-substituierten Phosphinidenoid-Komplex darstellt und auffällige (theoretische) Bindungsparameter aufweist. Sowohl die P-Fe- als auch die P-N-Bindung ist signifikant gedehnt und weist eine Länge von 2.402 Å (MBO = 0.842) bzw. 1.744 Å (MBO = 1.129) auf. Im Vergleich dazu hat die neutrale Verbindung **17'** eine deutlich kürzere P-Fe- und P-N-Bindung von 2.240 Å (MBO = 0.859) bzw. 1.676 Å (MBO = 1.034). Diese Beobachtung und der einhergehende Unterschied ist offensichtlich eng mit der Elektronendichte am Phosphorzentrum verknüpft, da **21** ($q^M = 0.013$ e) eine deutlich höhere Elektronendichte aufweist als der neutrale Komplex **17'** ($q^M = 0.362$ e). Vermutlich ist die Rückbindung vom Metall zum Phosphor stark reduziert, sodass lediglich eine P->Fe-Hinbindung verbleibt. Diese Annahme sollte zu einer höheren Elektronendichte am Eisenzentrum führen, die folglich schwächere C-O-Bindungen und begleitend einen bathochromen Shift der CO-Absorptionsbanden im Infrarot-Spektrum verursacht (s. folgendes Kapitel 3.2.7).

Rückblickend auf das vorherige Kapitel (s. Kapitel 3.2.5) wurde für **17'** die bevorzugte Koordinationsgeometrie des Eisenzentrums theoretisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass in Übereinstimmung mit der Beobachtung für **17** der Phosphanligand bevorzugt die axiale Position in einer trigonalen Bipyramide besetzt. Dabei weist der Energieunterschied zur äquatorialen Position allerdings einen sehr geringen Betrag von $\Delta\Delta E_{ZPE} = 3.77$ kcal/mol auf, sodass dynamische Prozesse und eine Isomerisierung in Lösung unter Raumtemperaturbedingungen leicht auftreten können. Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren, in denen lediglich nur ein Resonanzsignal für die CO-Liganden beobachtet wurde.

3.2.7. Untersuchungen zur Deprotonierung von Aminophosphan-Eisenkomplex 18b

Um Vergleichsstudien zwischen den Aminophosphan-Wolframkomplexen^[60,61] und den in dieser Arbeit synthetisierten Aminophosphan-Eisenkomplexen **17-19** zu erstellen, wurden gleichermaßen Deprotonierungsreaktionen durchgeführt. Dazu eignete sich vor allem Komplex **18b**, da dieser einen moderaten sterischen Anspruch aufweist und in großen Maßstäben dargestellt werden kann. Für die Reaktion wurde **18b** in Et₂O gelöst und in Gegenwart von [18]Krone-6 mit KHMDS bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 47).



Schema 47. Darstellung des K/N(H)*i*-Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **22**.

Die Umsetzung verlief hochselektiv und der K/N(H)*i*-Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **22** konnte als hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 83 % erhalten werden. Erwähnenswert ist, dass das Produkt instabil in Lösung war, da sich dieses in THF langsam und in CH₂Cl₂ oder MeCN schnell zersetzte. Als Zersetzungsprodukte wurde ein Gemisch unbekannter Verbindungen sowie das Startmaterial **18b** und HPCh₃ beobachtet. Verglichen mit Li/NR₂-Phosphinidenoid-Komplexen,^[68] welche nicht isoliert werden konnten, ist der hier untersuchte Komplex **22** deutlich stabiler, da er als Feststoff unter Argonatmosphäre unbegrenzt lagerbar war. Verbindung **22** weist ein Singulett ohne P-Fe-Kopplung im ³¹P-NMR-Spektrum bei 114.9 ppm auf (Abbildung 21).

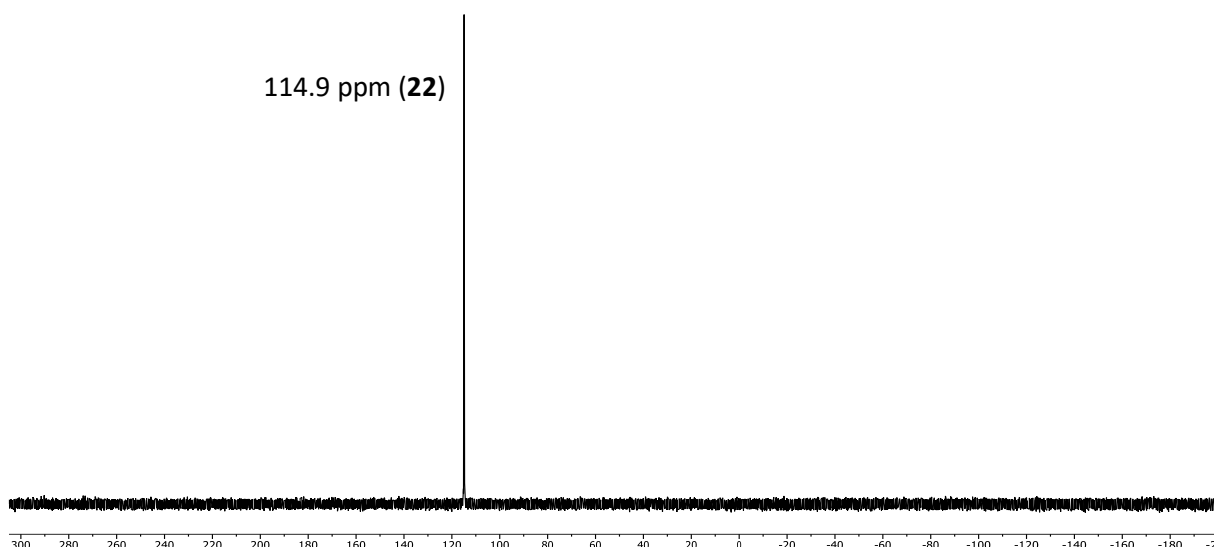


Abbildung 21. ³¹P-NMR-Spektrum (THF-d₈) der Verbindung **22**.

Die Resonanzsignale für die *iso*-Propylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind bei 0.94 ppm und 2.98 ppm zu sehen. Das Signal für [18]Krone-6 liegt bei 3.61 ppm und koordinierender Diethylether ist im Spektrum nicht zu beobachten. Das N-H-Wasserstoffatom ist aufgrund des Austausches mit dem Lösungsmittel THF- d_8 nicht zu finden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann bei 221.1 ppm das Resonanzsignal für die CO-Liganden identifiziert werden, welches ca. 7 ppm tieffeld-verschoben ist im Vergleich zum Startkomplex **18b**. Die Entschirmung des CO-Resonanzsignales scheint mit der negativen Ladung und der einhergehenden erhöhten Elektronendichte am Eisen zu korrelieren.

Massenspektrometrie-Messungen wurden aufgrund der Hydrolyse-Empfindlichkeit von **22** nicht durchgeführt. Allerdings konnten erfolgreich Infrarot-Spektren in fester Form aufgenommen werden, die zum einen das Verschwinden der P-H-Schwingung bei ca. 2300 cm^{-1} zeigten und zum anderen signifikante bathochrome Verschiebungen der CO-Schwingungen bei 1984 (vs) , 1899 (s) und $1858\text{ cm}^{-1}\text{ (s)}$ darlegten. Diese Beobachtungen stimmen mit den theoretischen Berechnungen für **21** aus dem vorherigen Kapitel 3.2.6 überein. Es wurde geschlussfolgert, dass die Elektronendichte am Metall stark erhöht ist und demzufolge vermehrt Elektronendichte vom Metall in die π^* -Orbitale der CO-Liganden geschoben wird, was zu kleineren Wellenzahlen bei den CO-Schwingungen führt.

Besonders bemerkenswert war es, dass für **22** gelbe Einkristalle erhalten werden konnten, die im Anschluss mithilfe von Röntgendiffraktometrie erfolgreich vermessen und die Struktur so gelöst werden konnte (Abbildung 22).

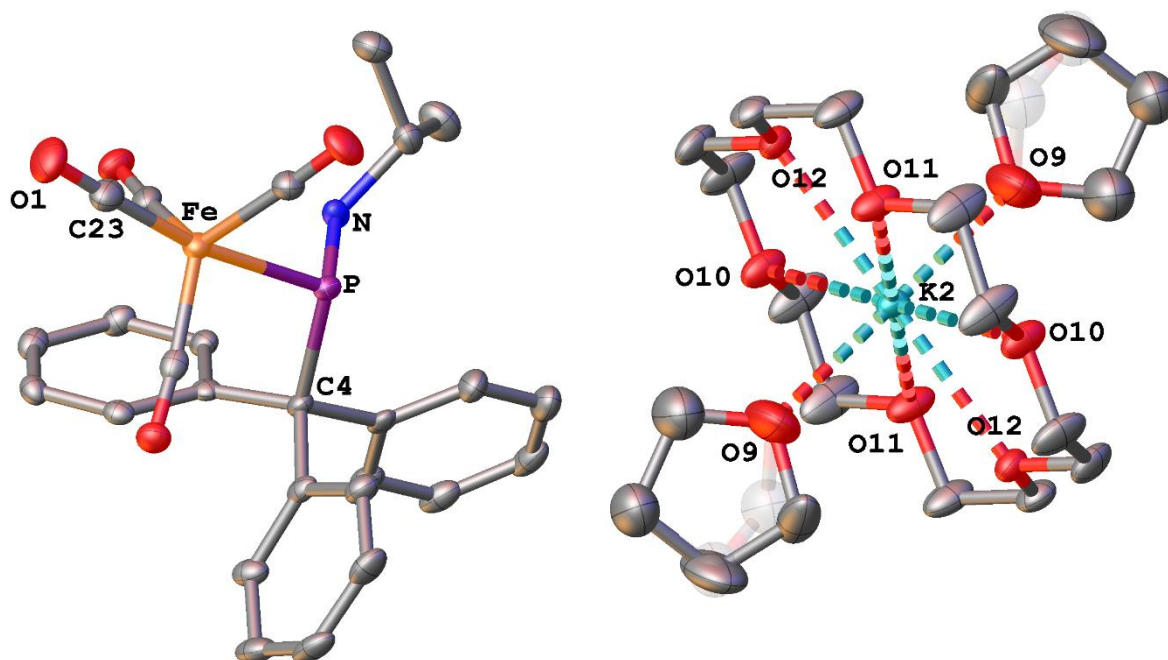


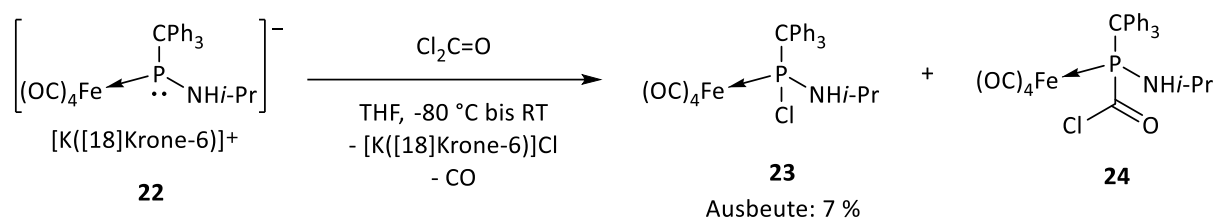
Abbildung 22. Molekülstruktur von **22** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt. Splitlage (68:32) der THF-Moleküle, welche transparent dargestellt sind.

Damit stellt die gezeigte Struktur die erste Molekülstruktur eines M/NR₂-Phosphinidenoid-Komplexes dar. Die Kristallisation konnte durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Tetrahydrofuran-Lösung von **22** bei -30 °C realisiert werden. Die Elementarzelle beinhaltet eine Einheit **22** sowie zwei THF-Moleküle, wobei letztere eine Splitlage von 68:32 (transparent dargestellt) aufweisen. Beide Ionen sind vollständig voneinander separiert; der Abstand zwischen dem Phosphor- und dem Kaliumatom beträgt 8.016 Å. Die Absättigung der Kalium-Koordinationsphäre durch THF und [18]Krone-6 trägt zur Stabilisierung von **22** bei. Es ist denkbar, dass in Lösung eine ähnliche Bindungssituation der beiden separierten Ionen vorliegt, da für vergleichbare Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe keine Kopplungen zwischen Phosphor und Lithium selbst bei tiefen Temperaturen beobachtet werden konnten.^[59] Auch frühere DOSY-Messungen bestätigten diese Annahme im Fall eines Li/F-Phosphinidenoid-Wolframkomplexes.^[67] Die koordinativen Bindungen zwischen dem Kaliumion und den Sauerstoffatomen weisen typische Längen von 2.67-2.82 Å auf^[175] und sind damit deutlich geringer als die van-der-Waals Radien der einzelnen Elemente (K 2.75 Å, O 1.52 Å).^[166] Der [K([18]Krone-6)(thf)₂]-Komplex kann hier als schwach koordinierendes Kation aufgefasst werden. Molekülstrukturen für verwandte Phosphinidenoid-Komplexe mit schwach koordinierenden organischen Kationen wurden zuvor ebenfalls erhalten.^[65] Auffallend ist insbesondere, dass sowohl die P-Fe- als auch die P-N-Bindung (2.3894(8) Å bzw. 1.699(3) Å) signifikant länger ist als in der neutralen Verbindung **18b** (2.2320(3) Å bzw. 1.6700(10) Å). Dies konnte bereits für **21** theoretisch bestätigt werden und wurde auf eine Korrelation mit der Elektronendichte bzw. Ladung (q^M) am Phosphorzentrum zurückgeführt (s. Kapitel 3.2.6). Die Koordinationsgeometrie des Eisenzentrums in **22** ist unverändert, da hier analog zu **18b** ein Geometrie-Index τ von 0.81 berechnet wurde.

3.2.8. Reaktionen des K/N(H)*i*-Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **22** mit Halogen-Transfer-Reagenzien

Der K/N(H)*i*-Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **22** sollte auch in Lösung, aufgrund der Ionenseparation, ein anionisches, nukleophiles Zentrum haben und insofern Substitutionsreaktionen mit Elektrophilen eingehen können, d.h. Transformationen des P-Liganden sind möglich. Jedoch sind generell auch Reaktionen mit Nukleophilen von Interesse, um so eventuell auch die Reaktionsvielfalt des Komplexes deutlich erhöhen zu können. Um diese Umpolung des Phosphorkerns zu testen, wurde der Komplex **22** mit verschiedenen Halogen-Transfer-Reagenzien wie beispielsweise *N*-Bromsuccinimid (NBS), CHCl₃, CCl₄ oder Phosgen umgesetzt. Als Grundlage diente die bereits veröffentlichte Reaktion eines Li/OR-Phosphinidenoid-Komplexes mit CDCl₃ zur Bildung des P(Cl)OR-Komplexes.^[68] Im Fall von **22** zeigte sich jedoch, dass die Reaktion mit Phosgen am selektivsten war; die Reaktionsbedingungen sind in Schema 48 gezeigt.

3.2.8 | Reaktionen des K/N(H)i-Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **22** mit Halogen-Transfer-Reagenzien



Schema 48. Reaktion des K/N(H)i-Pr-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **22** mit Phosgen zu **23** und **24**.

Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung wurde eine Reaktionskontrolle mittels $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie (Abbildung 23) durchgeführt, die die Bildung der drei Produkte **23**, **24** und **18b** in einem Verhältnis von 83:10:7 zeigte.

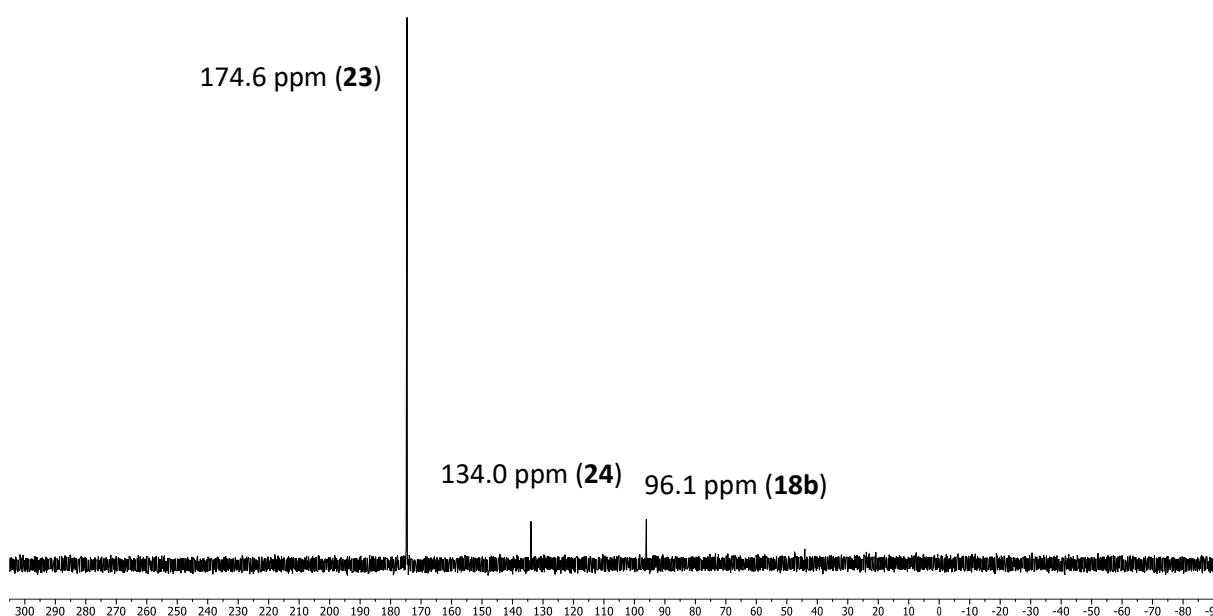


Abbildung 23. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (THF) von **23** und **24**.

Der geringe Anteil an **18b**, gut erkennbar an dem Resonanzsignal bei 96.1 ppm, lässt sich durch Reaktion von **22** mit Spuren von HCl in der Phosgen-Lösung erklären. Darüber hinaus ist ein weiteres Nebenprodukt aufzufinden, das aufgrund der chemischen Verschiebung von 134.0 ppm eindeutig dem Acyl-Komplex **24** zugeordnet werden kann. Diese Zuweisung lässt sich anhand von literaturbekannten P-acyl-substituierten Phosphan-Komplexen verifizieren, die vergleichbare chemische Verschiebungen aufzeigen.^[59,176] Das Hauptprodukt mit einem Signal bei 174.6 ppm, jedoch ohne P-Fe-Kopplung, bildet der gewünschte P-Cl-Komplex **23**, was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten^[177] verwandter Verbindungen ist. Dieser konnte per Säulenchromatographie bei $-20^\circ C$ und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 7 % erhalten werden. Da keine perfekten Bedingungen für die Säulenchromatographie gefunden werden konnten, wurde ein hoher Ausbeuteverlust verzeichnet. Nichtsdestotrotz wurde **23** vollständig charakterisiert.

Im Massenspektrum ist für **23** erwartungsgemäß das typische Chlorisotopenmuster zu erkennen, d.h. es sind Peaks bei m/z 535.0 (100 %) und m/z 537.0 (42 %) zu finden. Zusätzlich war es möglich Einkristalle für **23** durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C zu erhalten. Diese konnten erfolgreich diffraktometrisch vermessen und so die Molekülstruktur gelöst werden (Abbildung 24).

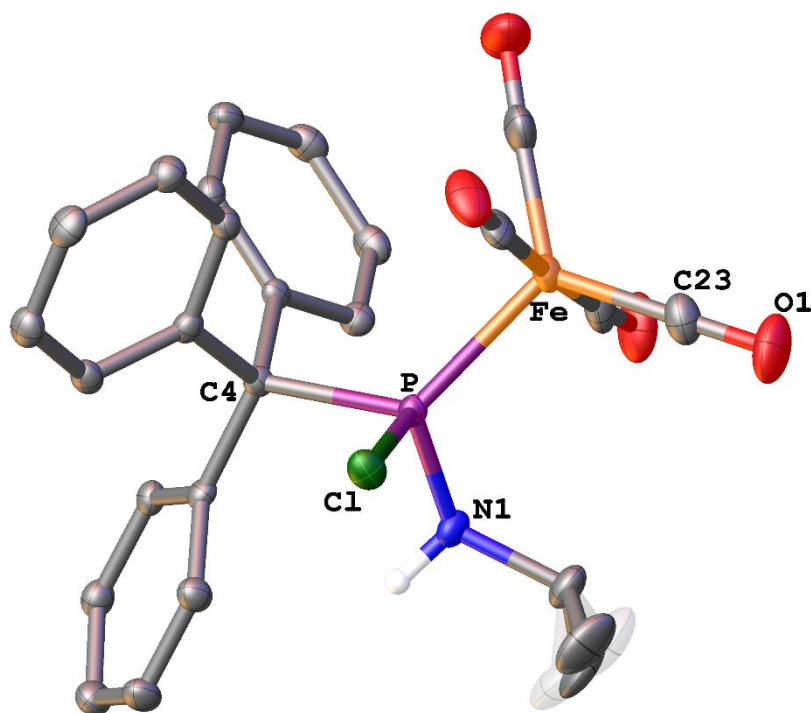


Abbildung 24. Molekülstruktur von **23** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

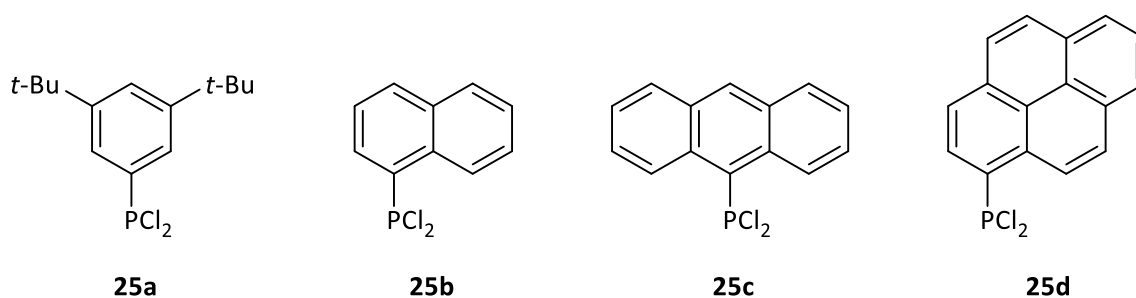
Im Unterschied zu den bisherigen besprochenen Eisenkomplexen, nimmt in **23** der P-Ligand die äquatoriale Position der (nahezu perfekten) trigonalen Bipyramide ein; der Geometrie-Index τ beträgt hierbei 0.88. Ein Grund für die veränderte Isomerie ist wohlmöglich die kürzere P-Fe-Bindung von 2.2143(10) Å verglichen mit **18b** (2.2320(3) Å). Die P-N-Bindung mit 1.650(3) Å ist ebenfalls im Vergleich zu **18b** (1.6700(10) Å) leicht verkürzt.

3.3. Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von *P*-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen

Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe weisen, wie in der Einleitung ausführlich beschrieben (Kapitel 1.2.2), ein außergewöhnlich breites Reaktionsspektrum auf, das gezielt genutzt werden kann, um ungewöhnliche Phosphan-Liganden in milden und häufig sehr selektiven Reaktionen darzustellen. Bislang wurden ausschließlich Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe mit sowohl sterisch anspruchsvollen ($\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, Cp^* oder CPh_3) als auch kleineren organischen Alkylsubstituenten (*t*-Bu) am zentralen Phosphoratom verwendet. Im Rahmen einer Diplomarbeit^[71] wurde für aromatisch-substituierte Beispiele lediglich das Ph-Derivat untersucht. Da jedoch keine vielversprechenden Ergebnisse erhalten werden konnten, erfolgten keine weiteren Untersuchungen, sodass der Effekt von aromatischen Substituenten auf die Stabilität und Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen offenblieb. Im Rahmen dieser Arbeit sollte dieser Effekt nun erneut mit mehr Hintergrundwissen und neuen Ansätzen studiert werden. Dazu sollten unterschiedlich substituierte *P*-Aryl Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe erzeugt und hinsichtlich Stabilität und Reaktivität untersucht werden. Als Metallfragment wurde $\text{W}(\text{CO})_5$ ausgewählt, da es zum einen stabile P-W-Bindungen ausbildet und zum anderen eine wichtige NMR-Sonde darstellt und daher einen klaren analytischen Vorteil für die Interpretation von NMR-Spektren bietet.

3.3.1. Darstellung und Eigenschaften der Vorläufer-Komplexe 26a-d des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{ArPCl}_2)]$

Um diesen neuen Konzeptansatz untersuchen zu können, wurden zuerst die Vorstufen der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{ArPCl}_2)]$ dargestellt. Als Syntheseroute wurde die Metallkomplexierung von RPCl_2 verwendet, die weitgehend und insbesondere durch den sterischen Anspruch des Phosphans beeinflusst wird.^[178] Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurden vier verschiedene Phosphane **25a-d** dargestellt und auf deren Komplexierung hin untersucht (Schema 49).

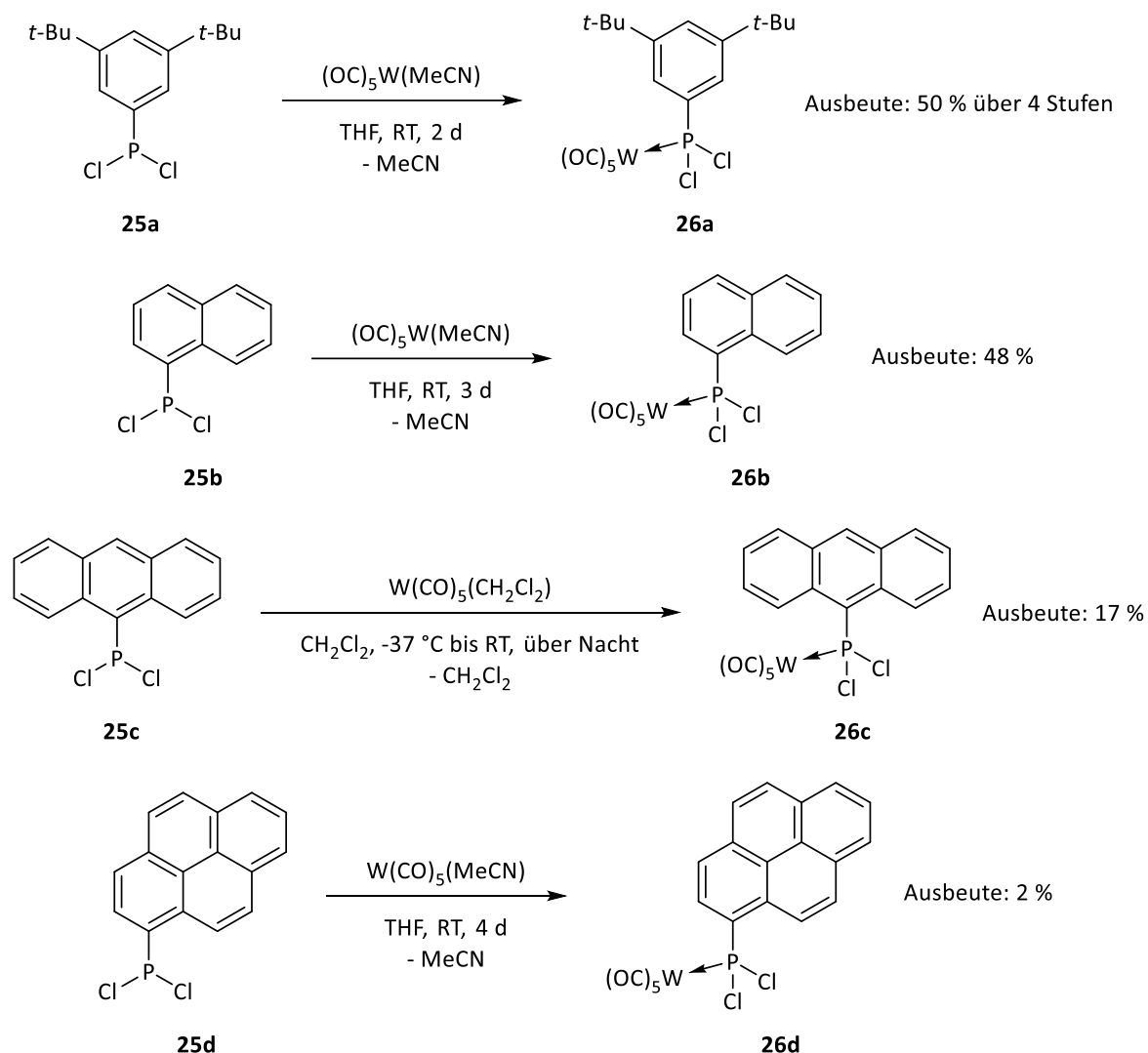


Schema 49. Reihe der dargestellten und auf Komplexierung untersuchten Dichlorophosphane **25a-d**.

Alle vier Phosphane **25a-d** wurden über drei Stufen nach einem Standardprotokoll, ausgehend von den entsprechenden *C*-Bromo-Verbindungen, dargestellt.^[179] Jedoch wurde die dreistufige Synthese in einer zeiteffizienten Eintopfreaktion durchgeführt. Die Ausbeuten der Reaktionen betrugen 80-95 %. Für

3.3.1 | Darstellung und Eigenschaften der Vorläufer-Komplexe 26a-d des Typs $[W(CO)_5(ArP(Cl)_2)]$

die anschließende Komplexierung wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die Darstellung der Komplexe **26a**, **26b** und **26d** erfolgte durch Komplexierung von $ArP(Cl)_2$ mit Hilfe von $(OC)_5W(MeCN)^{[180]}$ bei Raumtemperatur für insgesamt 2, 3 bzw. 4 Tage. Im Gegensatz dazu wurde **26c** durch Komplexierung von **25c** mit Hilfe der reaktiveren Spezies $(OC)_5W(CH_2Cl_2)^{[181]}$ bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt (Schema 50).



Schema 50. Darstellung der Komplexe **26a-d**.

Erwähnenswert ist, dass die Komplexierung von **25c** mit $(OC)_5W(MeCN)$, $(OC)_5W(NMe_3)^{[182]}$ oder $(OC)_5W(thf)^{[178]}$ zu keiner oder nur zu einer unselektiven Produktbildung führte. Die isolierten Ausbeuten der Reaktionen zu **26a-d** betragen 2-50 %. Die Komplexe wurden im Anschluss per NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie, Schmelzpunktanalyse, Elementaranalyse und Röntgenkristallographie vollständig charakterisiert. Ausgewählte analytische Methoden sollen im Folgenden vergleichend diskutiert werden.

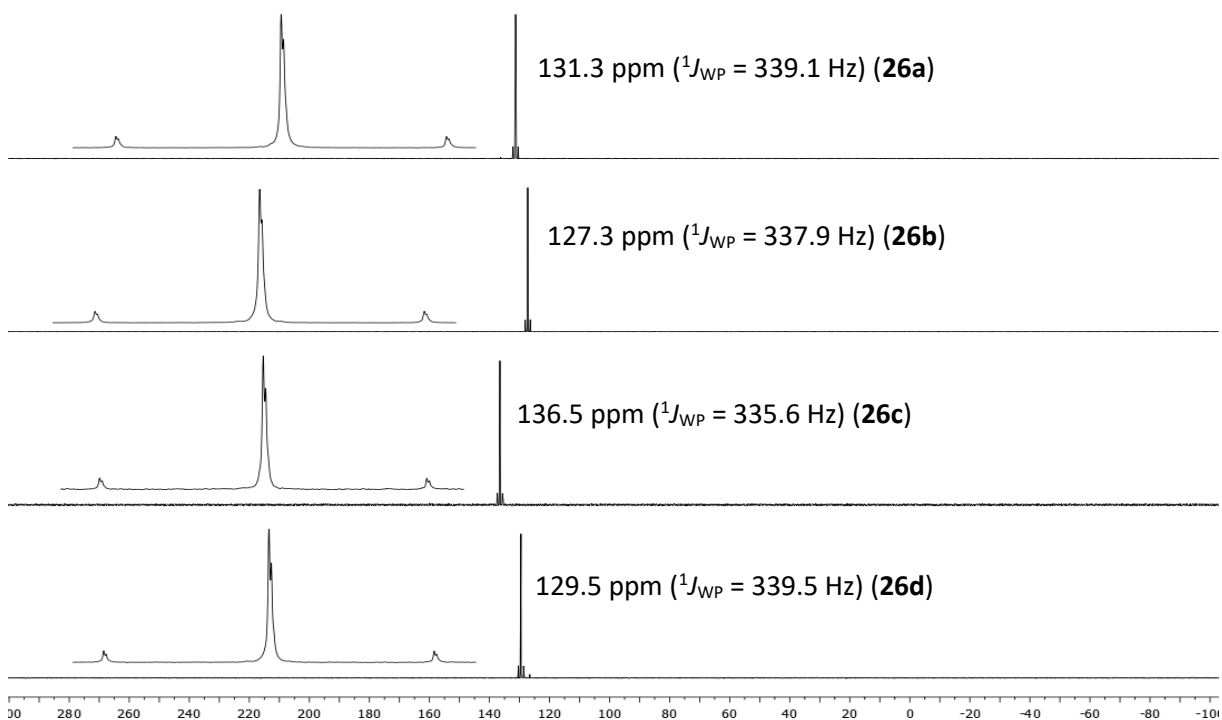
Charakteristische ^{31}P -NMR-Daten der isolierten Komplexe **26a-d** sind in Tabelle 4 und die entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Abbildung 25 gezeigt.

Tabelle 4. Ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **26a-d**: chemische Verschiebung, P-W-Kopplungskonstante ($^1J_{\text{WP}}$) und P-H-Kopplungskonstante ($^3J_{\text{PH}}$).

Komplex	$\delta(^{31}\text{P})$ / ppm	$^1J_{\text{WP}}$ / Hz	$^3J_{\text{PH}}$ / Hz
26a ^[a]	131.3	339.1	15.6
26b ^[a]	127.3	337.9	16.2
26c ^[a]	136.5	335.6	-
26d ^[b]	129.5	339.5	14.5

^[a] in C_6D_6 , ^[b] in CDCl_3

Die Resonanzsignale der Komplexe **26a-d** im ^{31}P -NMR-Spektrum liegen in einem Bereich zwischen 127-137 ppm und zeigen sowohl direkte P-W-Kopplungen ($^1J_{\text{WP}} = 336\text{-}340$ Hz) als auch vicinale P-H-Kopplungen ($^3J_{\text{PH}} = 15\text{-}16$ Hz). Vergleichend mit Literaturbeispielen^[59,143,183] ist die chemische Verschiebung der Komplexe **26a-d** um ca. 30-50 ppm deutlich ins Hochfeld verschoben als bisher bekannte Derivate, welches auf eine stärkere Abschirmung des P-Atoms hindeutet. Dieses lässt sich möglicherweise durch eine Donierung von Elektronendichte aus besetzten π -Orbitalen der Aryl-Substituten in leere Orbitale der Phosphor-Atome erklären. Die P-W-Kopplungskonstanten sind erwartungsgemäß in dem Bereich für RPCl_2 -Komplexe (ca. 330-340 Hz). Aufgrund der hohen vicinalen P-H-Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{PH}}$) zwischen den Phosphoratomen und den *ortho*-ständigen Protonen der aromatischen Reste waren im ^{31}P -NMR-Spektrum immer Triplets als Resonanzsignale für **26a**, **26b** und **26d** zu sehen. Diese charakteristische Multiplizität war im späteren Verlauf der Untersuchungen äußerst hilfreich, um die Substitution der P-Atome in Reaktionsspektren aufzuklären bzw. näher einzuschränken.

**Abbildung 25.** $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (C_6D_6 für **26a**, **26b** und **26d**, CDCl_3 für **26c**) der Komplexe **26a-d**.

3.3.1 | Darstellung und Eigenschaften der Vorläufer-Komplexe 26a-d des Typs [W(CO)₅(ArPCl₂)]

Zusätzlich sind in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren die Signale der ³⁷Cl-Isotopomere, welche um ca. 2.4-2.5 Hz leicht in den Hochfeldbereich verschoben sind, zu erkennen (s. Abbildung 25).

Eine Charakterisierung mittels Infrarot-Spektroskopie in fester Form wurde ebenfalls durchgeführt. Alle aussagekräftigen Absorptionsbanden für die Streckschwingungen der CO-Liganden sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5. Absorptionsbanden der Streckschwingungen im Festkörper (*w* für schwach, *m* für mittel, *s* für stark, *vs* für sehr stark) für die CO-Liganden in den Komplexen **26a-d**.

Komplex	Absorptionsbanden der CO-Streckschwingungen / cm ⁻¹
26a	2082 (s), 1996 (s), 1975 (m), 1922 (vs)
26b	2080 (s), 1914 (vs)
26c	2081 (s), 1999 (w), 1980 (m), 1918 (vs)
26d	2082 (s), 1993 (m), 1975 (m), 1955 (m), 1917 (vs)

Die Anzahl der CO-Absorptionsbanden variiert für die vier Komplexe **26a-d**, da in den Spektren die intensiv schwachen Schultern von den intensiven Absorptionsbanden überlagert werden. Hierbei liegen die Werte zwischen 2082-1914 cm⁻¹, wobei zwei starke und charakteristische Absorptionsbanden für alle Komplexe bei ca. 2082 cm⁻¹ und 1918 cm⁻¹ identifiziert werden können. Verglichen mit dem CH(SiMe₃)- und CPh₃-Derivat^[59,183] ist letztere Absorptionsbande um ca. 20 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen rotverschoben.

Für alle Komplexe **26a-d** konnten Einkristalle, die geeignet für Röntgendiffraktometrie-Studien waren, erhalten werden. Die Molekülstrukturen von **26a-d** sind in Abbildung 26 und ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 6 abgebildet.

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **26a-d** sowie der C^{Ar}H-Cl Abstand und die Bindungswinkelsumme um das Phosphoratom (ohne die W(CO)₅-Einheit).

Komplex	P-W / Å	P-Cl1 / Å	P-Cl1 / Å	P-Cl2 / Å
26a	2.4381(7)	1.808(3)	2.0478(10)	2.0554(10)
26b	2.4585(8)	1.810(3)	2.0625(10)	2.0659(10)
26c	2.4189(10)	1.830(4)	2.0568(13)	2.0553(14)
26d	2.4682(7)	1.800(3)	2.0541(9)	2.0673(9)
Komplex	Cl1-P-Cl2 / °	Cl1-P-W / °	Cl2-P-W / °	C1-P-W / °
26a	98.30(4)	115.36(4)	114.12(4)	122.63(10)
26b	99.25(4)	113.57(4)	111.17(4)	124.23(10)
26c	95.13(6)	115.00(5)	113.30(5)	123.47(12)

26d	100.15(4)	112.36(3)	110.96(3)	124.73(9)
Komplex	C1-P-Cl1 / °	C1-P-Cl2 / °	Bindungswinkelsumme P / °	C^{Ar}H-Cl Abstand / Å
26a	102.73(10)	100.00(10)	301.0	2.779, 3.387
26b	104.18(9)	101.02(9)	304.5	2.752, 2.724
26c	102.67(13)	102.97(13)	300.8	2.659, 2.598
26d	103.57(9)	101.95(9)	305.3	2.763, 2.681

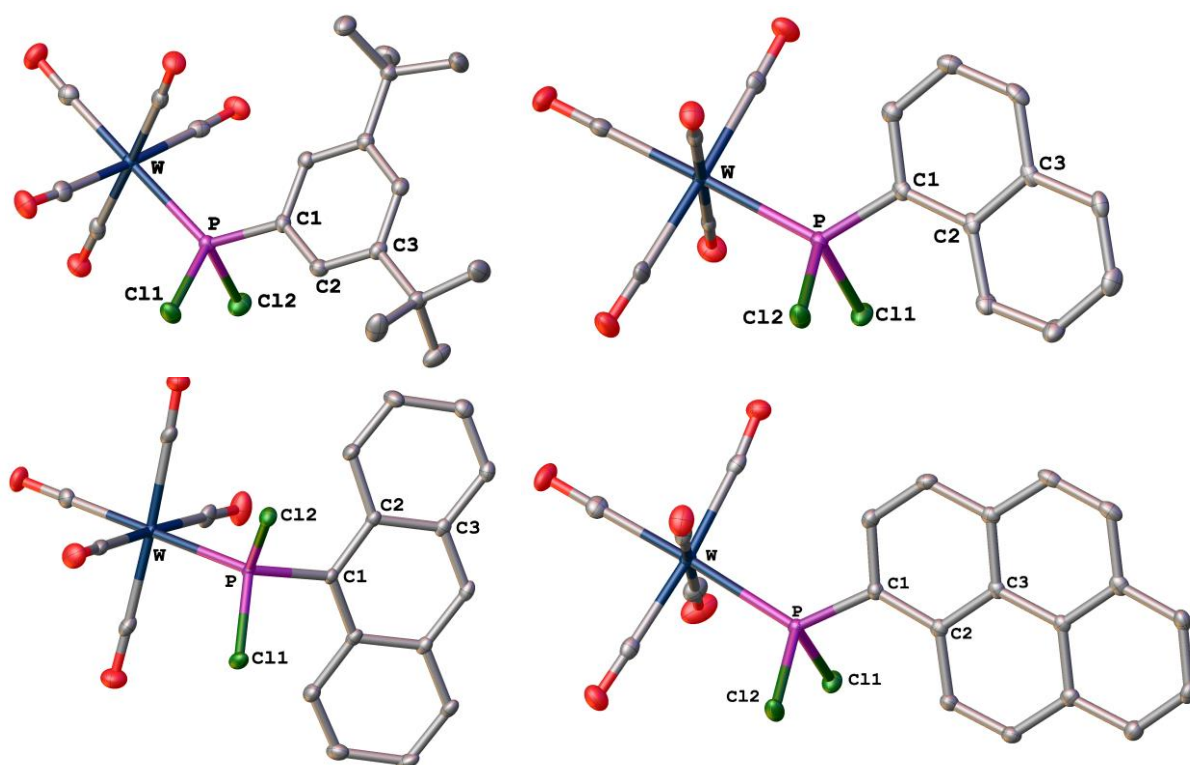
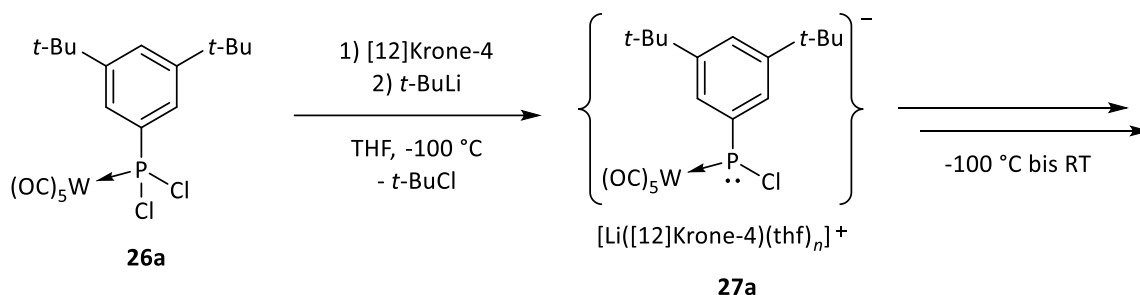


Abbildung 26. Molekülstrukturen von **26a-d** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Sowohl die P-W-Bindungslängen von **26a-d** mit ca. 2.45 Å als auch die P-C1-Bindungslängen von ca. 1.81 Å liegen in einem typischen Bereich für diese Verbindungsklasse.^[59,183] Das Gleiche gilt für die P-Cl-Bindungslängen von ca. 2.06 Å. Ein Trend der Bindungslängen anhand der Größe des π -Systems wurde nicht festgestellt. Die Bindungswinkel stimmen ebenfalls mit literaturbekannten Verbindungen überein.^[59,183] Die Bindungswinkelsummen um die Phosphorzentren (ohne die $W(CO)_5$ -Einheit) in **26a-d** liegen zwischen 301-305 °. Dadurch liegt die geometrische Anordnung der P-Atome zwischen einer tetraedrischen (328.5 °) und trigonalen pyramidalen (270 °) Struktur. Auffällig ist, dass für alle vier Komplexe **26a-d** kurze Kontakte zwischen den Cl-Atomen und den *peri*- bzw. *ortho*-ständigen C^{Ar}H-Atomen vorliegen, die alle nahe an der Grenze oder unter der Summe der van-der-Waals Radien liegen (H 1.20 Å, Cl 1.75 Å)^[166] und somit auf schwache Cl-H-Wechselwirkungen hindeuten.

3.3.2. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a

Am Beispiel des Komplexes **26a** wurden Untersuchungen zur Erzeugung eines P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes durchgeführt. Durch Zugabe von *t*-BuLi in Gegenwart von [12]Krone-4 wurde ein Chlor/Lithium-Austausch in **26a** bei -100 °C initiiert, wodurch der gewünschte Komplex **27a** gebildet werden sollte (Schema 51).



Schema 51. Erzeugung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a** durch Chlor/Lithium-Austausch.

Bei vollständiger Zugabe von *t*-BuLi wurde ein Farbumschlag von farblos über gelb bis hin zu tiefrot beobachtet sowie die Bildung eines Feststoffes bereits nach 5 min (ca. -95 bis -90 °C) festgestellt, wobei vermutlich $[\text{Li}([12]Krone-4)]\text{Cl}$ als Salz gebildet wurde. Um den Nachweis von eventuell gebildeten Intermediaten zu ermöglichen, wurde die Reaktion anhand eines VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiments in einem Temperaturintervall von -80 °C bis 25 °C verfolgt (Abbildung 27). Bevor das Ergebnis diskutiert wird, soll hier erwähnt werden, dass ein Resonanzsignal für den gewünschten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27a** nicht gefunden werden konnte, da ein entsprechendes Signal bei tiefem Feld zwischen 200-300 ppm mit einer P-W-Kopplungskonstante unter 100 Hz zu erwarten wäre. Zum Vergleich dienen folgende Literaturbeispiele $[\text{Li}([12]Krone-4)]\{[\text{PF}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5]\}$ (304.1 ppm, $^1J_{\text{PW}} = 77.6\text{ Hz}$)^[66] und $[\text{Li}([12]Krone-4)]\{[\text{PCl}(\text{CPh}_3)\text{W}(\text{CO})_5]\}$ (252.1 ppm, $^1J_{\text{PW}} = 77.6\text{ Hz}$).^[59] Dadurch ist anzunehmen, dass die kinetische Stabilisierung in **27a** durch den Aryl-Substituenten ungenügend ist und die reaktive Spezies vermutlich nur bei Temperaturen unterhalb von -80 °C spektroskopisch beobachtet werden kann. Für den Einfluss des organischen Restes auf die thermische Stabilität eines Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes siehe Kapitel 1.2.2. Leider waren aus instrumentellen Gründen Messungen unterhalb von -80 °C in der NMR-Abteilung der Chemischen Institute nicht möglich. Im Folgenden werden die weiteren Signale in Abbildung 27 kapitelweise detailliert diskutiert. Insbesondere sollen die Strukturen und Eigenschaften der einzelnen Intermediate und Produkte näher erläutert und mechanistische Vorschläge zu deren Bildung vorgestellt werden.

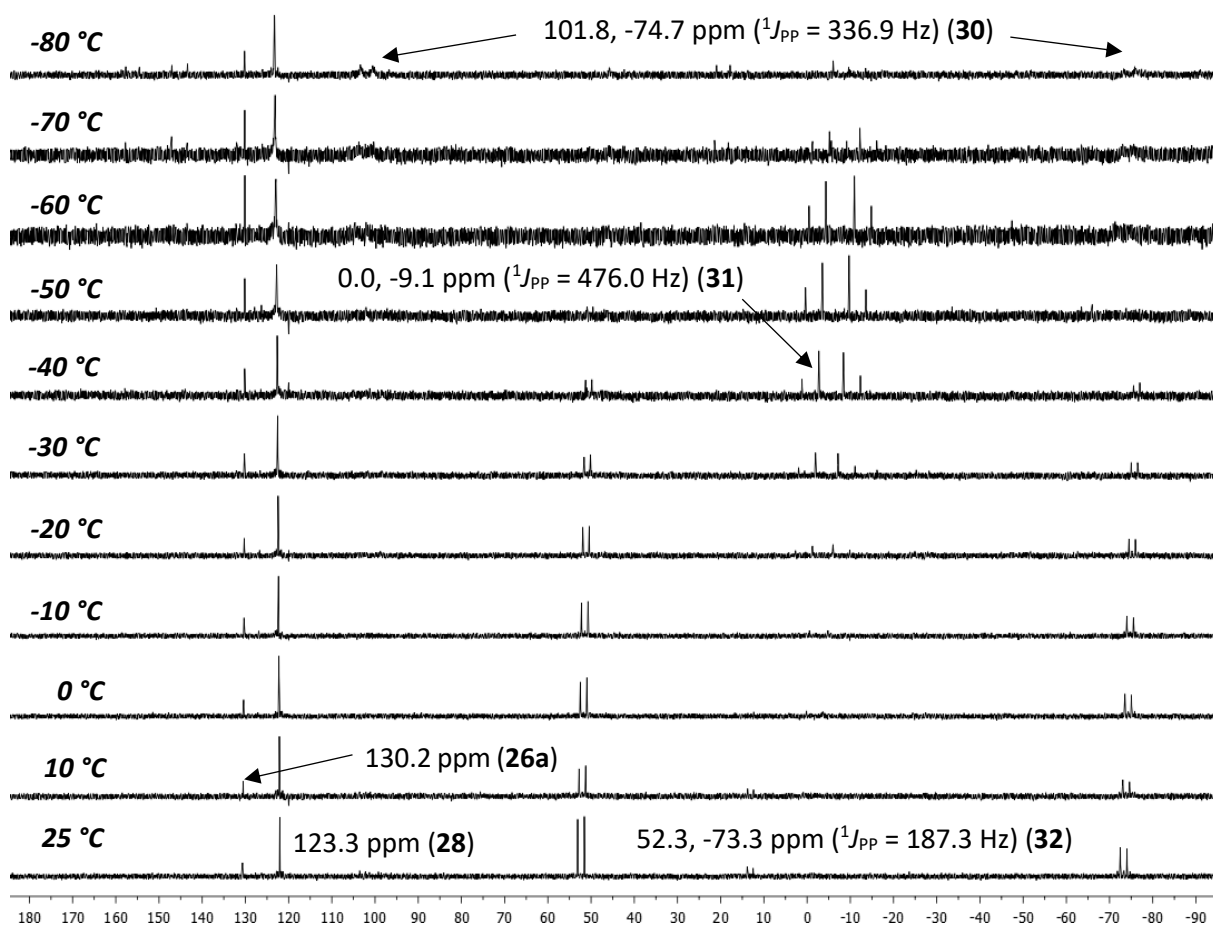
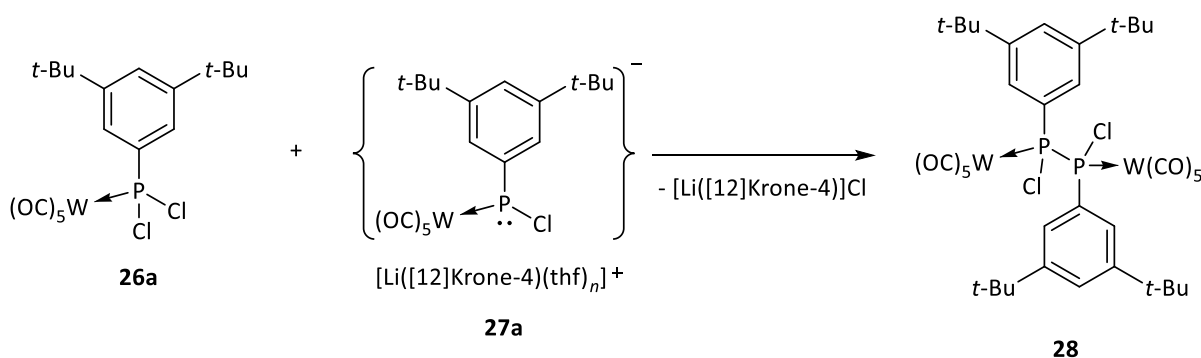


Abbildung 27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung (THF) von **26a** mit *t*-BuLi in Gegenwart von [12]Krone-4 (-80 °C bis 25 °C).

3.3.3. Untersuchung zur Bildung des Diphosphan-Komplexes 28

Den Spektren in Abbildung 27 sind unter anderem zwei Signale bei 130.2 ppm und 123.3 ppm zuzuordnen, wobei ersteres dem Startmaterial **26a** zuzuordnen ist. Bei dem Signal bei 123.3 ppm handelt es sich aufgrund des Kopplungsmusters und der chemischen Verschiebung sehr wahrscheinlich um den Diphosphan-Komplex **28**, welcher durch Reaktion von **27a** mit **26a** und Eliminierung von $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})\text{Cl}]$ gebildet worden sein könnte (Schema 52).



Schema 52. Postulierte Bildung des Diphosphan-Komplexes **28**.

Eine Isolierung des Nebenproduktes **28** wurde nicht vorgenommen, sodass die Identität des Komplexes nur anhand von ^{31}P -NMR-Daten und Kontrollreaktionen evaluiert werden kann. Anhand von Abbildung 27 ist festzustellen, dass der Komplex **28** bereits bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig gebildet wurde und eine Veränderung in der Intensität des Signals mit steigender Temperatur nicht auftrat. Hierdurch kann davon ausgegangen werden, dass der entsprechende Reaktionspfad zu **28** bereits bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ oder tieferen Temperaturen durchlaufen wurde. In diesem Temperaturbereich von ca. $-100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sollte der Reaktant **27a** vorhanden sein und die Reaktion zu **28** möglich sein (vgl. Schema 52). Des Weiteren sollte theoretisch Komplex **28** bevorzugt gebildet werden, wenn ein Unterschuss an $t\text{-BuLi}$ vorliegt, da nicht umgesetztes Edukt **26a** noch in Lösung vorliegt. Mit Hilfe einer Kontrollreaktion, bei der **26a** mit einem halben Äquivalent $t\text{-BuLi}$ umgesetzt wurde, konnte **28** als Hauptprodukt (42 %) erzeugt werden, was die Hypothese bestätigte. Besonders wichtig ist jedoch, dass somit auch ein chemischer Nachweis der Beteiligung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a** erhalten wurde.

Da beide Phosphor-Atome in **28** sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent sind und die natürliche Häufigkeit der NMR-aktiven ^{183}W -Kerne bei 14.3 % liegt, resultieren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die drei Spinsysteme A_2 , ABX and $AA'XX'$. Dadurch ergibt sich ein Resonanzsignal, welches das Erscheinungsbild eines Singulettts mit mehreren Satelliten aufweist. Durch Simulation des Signals mithilfe von gNMR^[184] konnte das experimentelle Spektrum bestätigt werden (Abbildung 28).

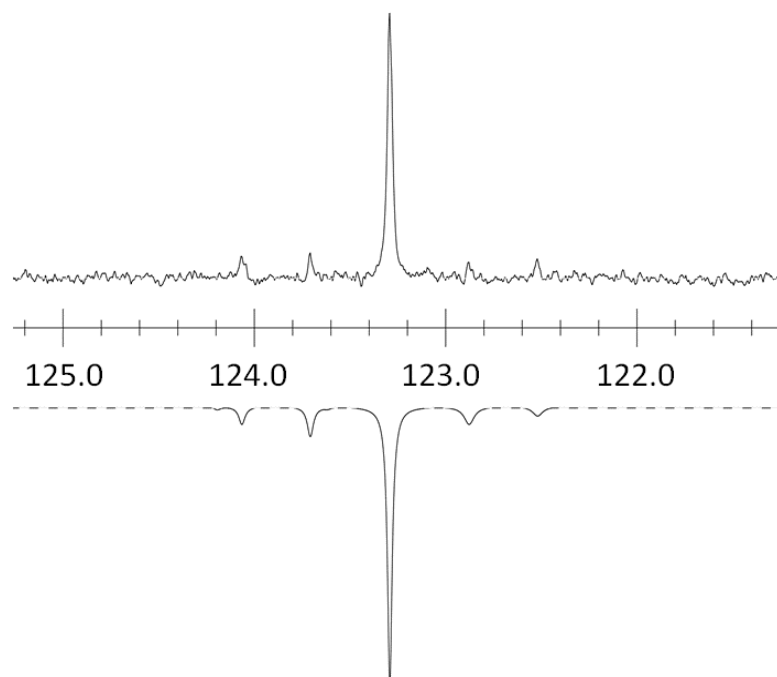


Abbildung 28. Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** (oben) und simuliertes Spektrum (unten).

Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnte lediglich die P-P-Kopplungskonstante des ABX -Spinsystems mit einem Wert von 144.1 Hz ermittelt werden. Bei dem Vergleich von **28** mit

Literaturbeispielen wie $[(OC)_5Cr]R(Cl)P-P(Cl)R[Cr(CO)_5]^{[108]}$ (R = Et, *n*-Bu) (184.0 ppm und 181.0 ppm) ist eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der chemischen Verschiebung festzustellen. Insbesondere, da hier zu beachten ist, dass Chromkomplexe in der Regel ihre Resonanz ca. 60 ppm tieffeld-verschoben zu analogen Wolframderivaten haben.

3.3.4. Untersuchungen zur Bildung des Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexes 30

Bei Betrachtung der Spektren in Abbildung 27 ist eine intermediär auftretende Spezies in einem Temperaturbereich von -80 °C bis -60 °C mit verbreiterten Resonanzsignalen bei -74.7 ppm und 101.8 ppm festzustellen. Das Signal weist zudem eine mittelgroße P-P-Kopplungskonstante von ca. 336.9 Hz auf. Die Spezies war bis ca. -60 °C kinetisch stabil und reagierte oberhalb dieser Temperatur zu einem weiteren Produkt. Abbildung 29 zeigt einen Ausschnitt des VT-NMR-Experiments aus Abbildung 27 in dem der Temperaturbereich von -80 °C bis -50 °C dargestellt ist.

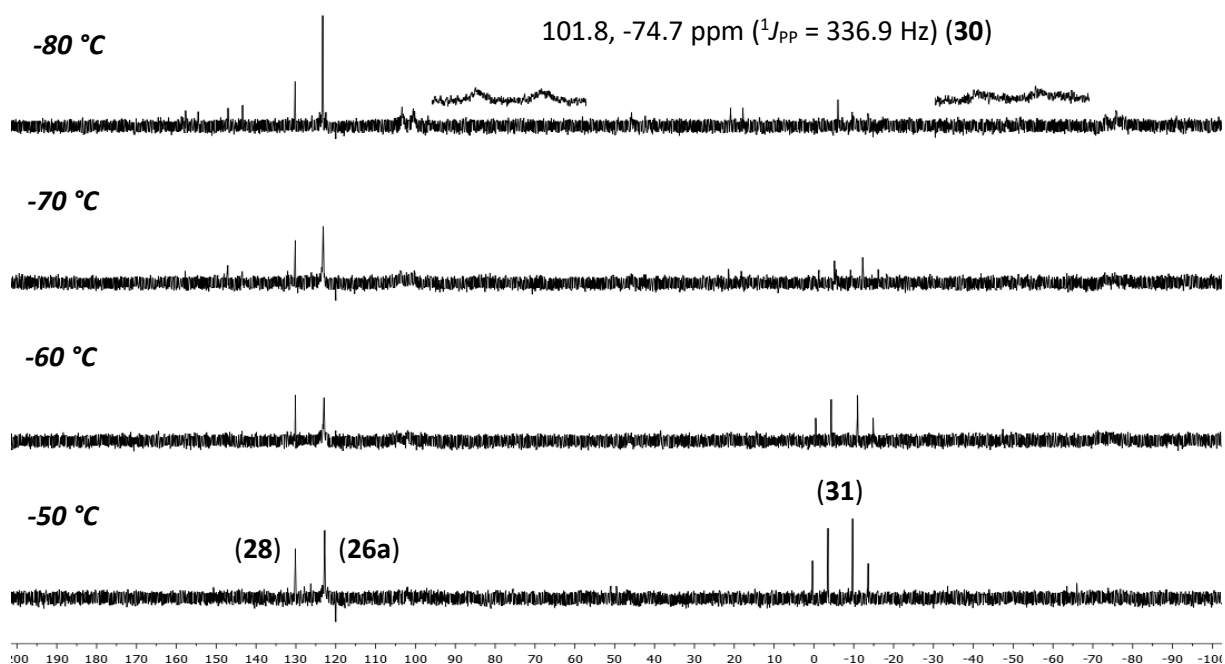
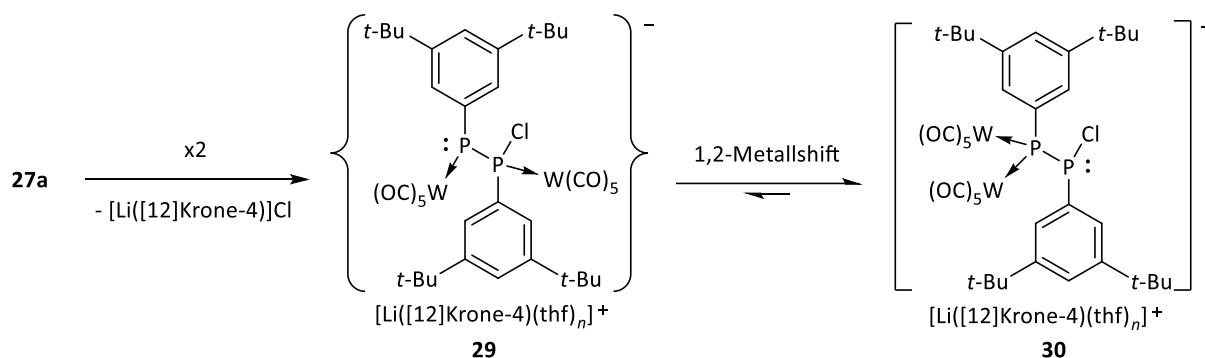


Abbildung 29. Ausschnitt des VT- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Experimentes aus Abbildung 27 (-80 °C bis -50 °C).

Aufgrund der P-P-Kopplungskonstante könnte es sich bei dieser Verbindung um ein anionisches Produkt mit AB-Spinhabitus handeln.^[185] Nach intensiver Literaturrecherche wurde festgestellt, dass sowohl die chemische Verschiebung als auch die beobachtete Kopplungskonstante sehr gut mit der Substanzklasse der Phosphanlyden-Phosphorane übereinstimmt (s. Kapitel 1.5). Aus diesem Grund wird der dinukleare Phosphanlyden-Phosphoran-Komplex **30** als Intermediat hier vorgeschlagen (Schema 53). Die Formalladungen an den Phosphoratomen werden hierbei und auch in nachfolgenden Komplexen zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Verbindung **30** sollte sich theoretisch durch Reaktion von zwei Äquivalenten **27a** und anschließendem 1,2-Metallshift aus **29** bilden können.

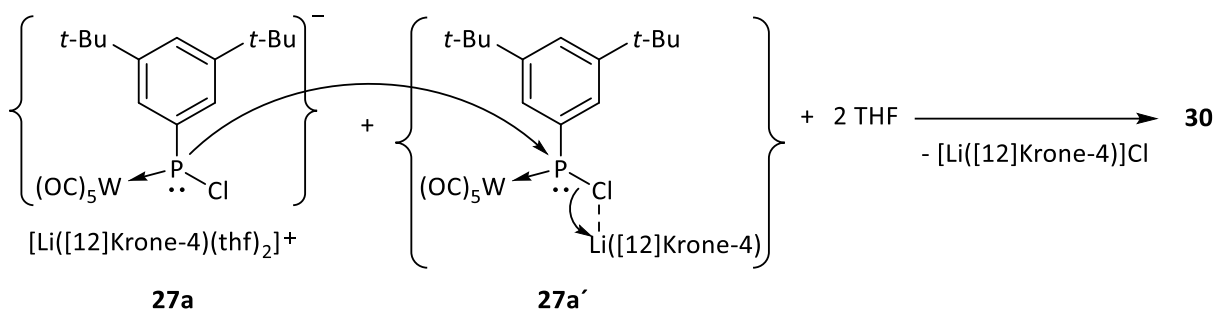


Schema 53. Postulierter Mechanismus zur Bildung des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes **30**.

Als Grundlage für diese Annahme dient, dass Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe ähnlich wie Carbenoide oder auch Silylenoide^[186] einen ambiphilen Charakter aufweisen und dadurch sowohl nukleophil als auch elektrophil reagieren können. Der nukleophile Charakter ist bereits früh erkannt worden (s. Kapitel 1.2.2 und Schema 11).^[57] Der elektrophile Charakter konnte dagegen erst kürzlich durch Reaktion eines Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes mit MeLi unter Ausbildung einer P-Me-Bindung nachgewiesen werden.^[73] Weiterhin zeigten die quantenmechanischen Untersuchungen der formalen N-H-Insertion in Kapitel 3.2.6, dass der initiierende Reaktionsschritt die elektrophile Reaktion von **14**^{an} mit NH₃ ist.^[62] Der Nachweis von **30** dient gleichermaßen als indirekter Nachweis für das Auftreten des transienten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a**. Auffällig ist, dass die Vorstufe **29** spektroskopisch nicht beobachtet werden konnte, da der 1,2-Metallshift vermutlich sehr schnell stattfindet.

Eine zu **30** strukturell vergleichbare Verbindung ist nach derzeitigem Kenntnisstand nicht bekannt. Fritz et al. veröffentlichte eine entfernt verwandte P-Li-Verbindung eines Phosphanyliden-Phosphorans, welches nicht isoliert, sondern durch eine Abfangreaktion mit Me₃SiCl indirekt nachgewiesen werden konnte.^[187] Die chemische Verschiebung von **30** bei -74.7 ppm und 101.8 ppm ist vergleichbar mit literaturbekannten^[34,150] Phosphanyliden-Phosphoranen, insbesondere wenn die Tieffeld-Verschiebung durch den Chlorsubstituenten berücksichtigt wird. Verbindung **30** konnte bisher nicht isoliert werden und alle Versuche die Spezies durch geeignete Abfangreaktionen mittels MeI, [Me₃O]BF₄ oder HCl nachzuweisen blieben ohne Erfolg. Sowohl mit MeI als auch mit [Me₃O]BF₄ wurden keine Reaktionen, sondern dieselben Produkte wie in Abbildung 27 beobachtet. Die Reaktion mit HCl führte zur Bildung des Komplexes **33**, der in Kapitel 3.3.7 diskutiert wird.

Zu der vorgeschlagenen Struktur und Bildung von **30** wurden DFT-Studien von Frontera durchgeführt. Die Rechnungen wurden auf Basis von COSMO_{THF}/B3LYP-D3/def2-TZVP angefertigt, wobei explizit zwei THF-Moleküle verwendet wurden. Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a** berechnet. Dabei zeigte sich, dass zwei strukturelle Formen der Spezies denkbar wären, die in Schema 54 abgebildet sind. Die erste berechnete Struktur **27a** entspricht einem klassischen Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex, bei dem eine vollständige Separierung der beiden Ionen vorliegt.



Schema 54. Die zwei berechneten ($\text{COSMO}_{\text{THF}}/\text{B3LYP-D3}/\text{def2-TZVP}$) Strukturen des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a** und deren Reaktion zu **30**.

Für Spezies **27a'** wurde dagegen eine signifikante Li-Cl-Wechselwirkung (2.378 Å) festgestellt, wodurch zwei THF-Moleküle am Kation verdrängt bzw. ersetzt werden. Je nach Bindungssituation findet eine deutliche Streckung der P-Cl-Bindung von 2.157 Å in **27a** bis hin zu 2.237 Å in **27a'** statt, wodurch im Letzteren die Elektrophilie des P-Zentrums erhöht wird. Beide Formen erklären auch den ambiphilen Charakter von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen. Zusätzlich wurde ein sehr geringer Energieunterschied für beide Strukturen von 0.7 kcal/mol berechnet, wobei **27a'** das thermodynamisch Bevorzugtere ist (Abbildung 30).

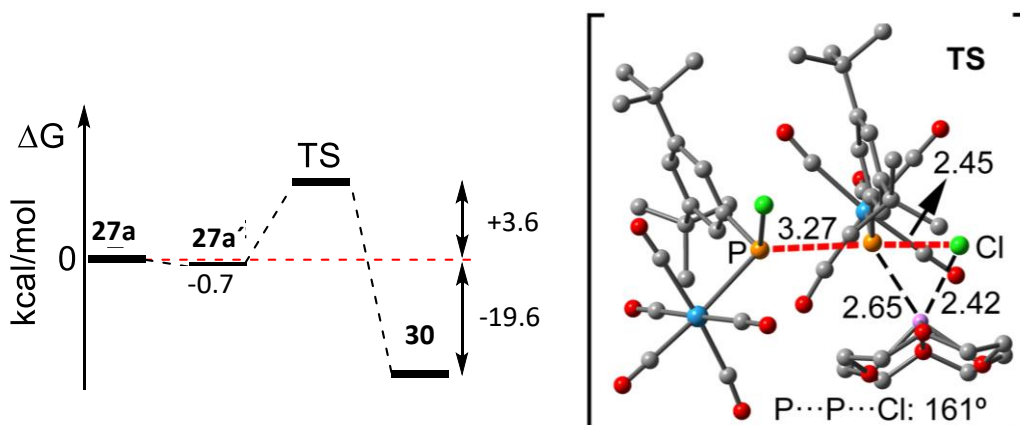


Abbildung 30. Berechnetes ($\text{COSMO}_{\text{THF}}/\text{B3LYP-D3}/\text{def2-TZVP}$) Energieprofil und der geometrie-optimierte Übergangszustand (Abstände in Å) der Reaktion zu **30**.

Anschließend wurde die Reaktion zu **30** theoretisch untersucht. Wie vorgeschlagen reagiert **27a** mit **27a'** unter Ausbildung einer P-P-Bindung und Eliminierung von $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})]\text{Cl}$ (Schema 54). Bemerkenswerterweise ist die Energiebarriere dieser Reaktion mit einem Wert von 4.3 kcal/mol sehr gering, wodurch sich sowohl die beobachtete Reaktion als auch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei unter -80°C erklären lässt (Abbildung 30). Der berechnete und geometrie-optimierte Übergangszustand ist in Abbildung 30 abgebildet, welcher eine beinahe lineare Annäherung von **27a** an **27a'** (P-P-Cl 161°) zeigt, und so zur Substitution des Chlorids führt, d.h. einer klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Beim Angriff von **27a** wird die P-Cl-Bindung in **27a'** deutlich gestreckt und beträgt 2.45 Å (vorher 2.237 Å).

Gleichermaßen ist ein enger P-Li-Kontakt mit 2.65 Å und ein Cl-Li-Kontakt mit 2.42 Å im Übergangszustand festzustellen, wodurch zum einen die Substitution von Cl erleichtert wird und zum anderen die Elektrophilie des P-Atoms gesteigert wird. Nach erfolgreicher Substitution wurde ausschließlich die Bildung von **30** und nicht von **29** *in silico* registriert. Dies spricht für eine spontane barrierelose Folgereaktion von **29** zu **30**, nachdem der Übergangszustand passiert wurde. Eine Geometrieoptimierung von **29** zeigte zudem, dass **29** *in silico* nicht stabil ist und sofort zu **30** umlagert, was stimmig mit den experimentellen Ergebnissen ist. Die Gesamtreaktion zu **30** ist mit -19.6 kcal/mol exergonisch.

3.3.5. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des Diphosphen-Komplexes 31

Beim Auftauen der Reaktionsmischung von **26a** mit *t*-BuLi und [12]Krone-4 in THF wurde ab -70 °C das Auftreten eines neuen Intermediates mit Resonanzsignalen bei 0.0 ppm und -9.1 ppm sowie einer großen P-P-Kopplungskonstante von 476.0 Hz im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet. Ein weiterer Ausschnitt des Temperaturbereiches von -70 °C bis -20 °C des VT-³¹P-NMR-Experimentes aus Abbildung 27 ist in Abbildung 31 gezeigt.

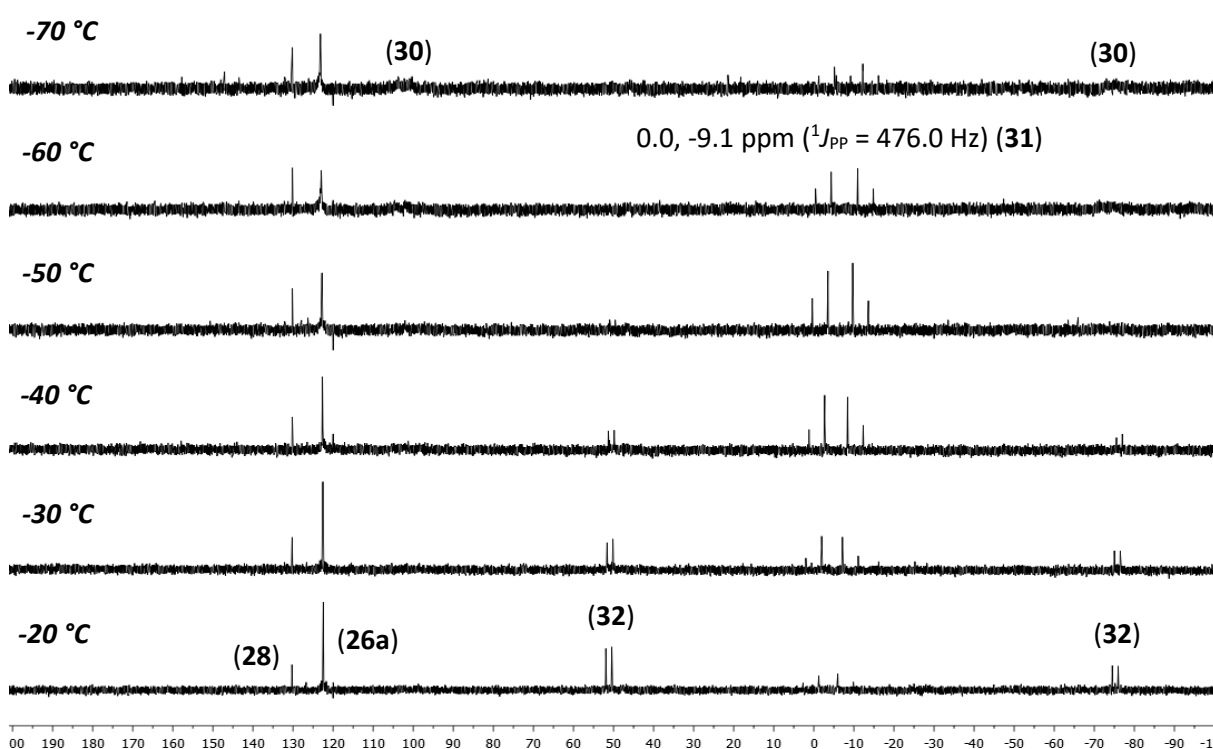
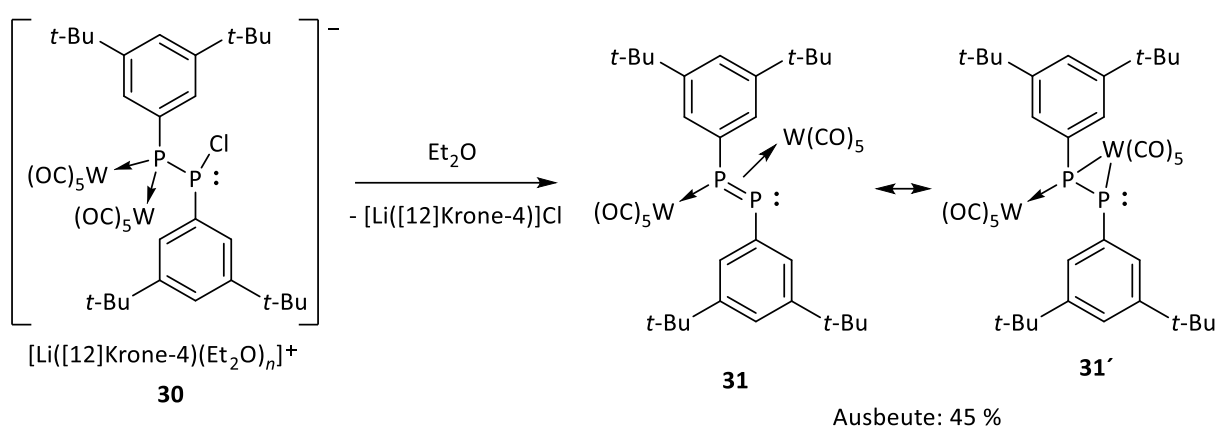


Abbildung 31. Ausschnitt des VT-³¹P{¹H}-NMR-Experimentes aus Abbildung 27 (-70 °C bis -20 °C).

Die neue Verbindung **31** bildete sich bevorzugt zwischen -60 °C und -50 °C, während die Signale von **30** langsam wieder verschwanden. Aus diesem Grund wird angenommen, dass **31** aus dem Phosphanlyden-Phosphoran-Komplex **30** gebildet wurde. Des Weiteren ist festzustellen, dass **31** ebenfalls nur intermediär gebildet wurde und sich oberhalb von -50 °C weiter zu **32** umsetzte. Um eine Isolierung von **31** zu ermöglichen und die Bildung von **32** zu verhindern, wurde die Reaktion bei -50 °C bis -30 °C durch

Entfernen des Lösungsmittels abgebrochen. Aufgrund des geringen Dampfdrucks von THF bei tiefen Temperaturen, wurde das Lösungsmittel zu Et₂O gewechselt, wodurch ein schneller Reaktionsabbruch ermöglicht wurde. Bei der Reaktionskontrolle per ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der gleichen Reaktion in Et₂O wurde festgestellt, dass die Reaktion zu **31** schneller und der gebildete Anteil an **31** höher war. Nachdem das Lösungsmittel bei -30 °C über drei Stunden vollständig entfernt wurde, konnte ein orangener Rückstand erhalten werden, der dann säulenchromatographisch (Al₂O₃) bei -20 °C aufgearbeitet wurde und so ein orangenes Produkt isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Es zeigte sich, dass Verbindung **31** ein dinuklearer μ₂-(η¹,η²)-Diphosphen-Komplex ist, welcher sowohl eine *side-on* als auch eine *end-on* Koordination von W(CO)₅ aufweist und in der *E*-Konfiguration vorliegt (Schema 55).



Schema 55. Postulierter Mechanismus zur Bildung des Komplexes **31** bzw. **31'** aus **30**.

Verwandte Eisenkomplexe konnten von Power und Mathieu dargestellt werden.^[112,114] Bislang ist lediglich eine polycyclische Verbindung mit diesem Strukturelement mit den gleichen Bindungsmoden und Metallcarbonylen der sechsten Gruppe von Cummins^[116] beschrieben worden, die allerdings nicht vollständig charakterisiert, sondern nur anhand von ³¹P-NMR-Daten und einer Kristallstruktur bestimmt wurde. Somit repräsentiert Komplex **31** die bislang einzige isolierte Verbindung der sechsten Gruppe mit den gezeigten Bindungsmoden von W(CO)₅. Die Bildung von **31** lässt sich mechanistisch einfach durch Eliminierung von [Li([12]Krone-4)]Cl aus **30** erklären. Hierdurch wird insbesondere die experimentelle Beobachtung sehr gut untermauert, dass die Reaktion in Et₂O deutlich schneller und selektiver zu **31** erfolgte, da die Eliminierung von [Li([12]Krone-4)]Cl in Et₂O bevorzugt ablief.

An dieser Stelle soll kurz auf die Lewis-Formel von **31** eingegangen werden, da theoretisch zwei Darstellungsformen möglich sind, d.h. eine klassische *side-on* Koordination, gekennzeichnet durch einen koordinativen Pfeil wie in **31**, oder eine dreigliedrige Metallacyclodiphosphiran-Struktur mit P-W-Bindungen wie in **31'**. Wichtig anzumerken ist, dass beide Darstellungsformen nur Grenzfälle darstellen und die richtige Struktur zwischen beiden Repräsentationsmöglichkeiten liegt. Nachfolgend wird nur die klassische *side-on* Koordination – beispielhaft ist hier das Zeise Salz K[PtCl₃(C₂H₄)]^[188] zu nennen –

in Gleichungen verwendet, wobei allerdings die Metallacyclodiphosphiran-Struktur nicht vernachlässigt werden sollte und ggf. an manchen Stellen die Reaktivität besser beschreibt. Bei der Diskussion der Kristallstruktur weiter unten werden die Grenzfälle unter Betrachtung der Bindungswinkelsummen erneut erläutert.

Bei Aufnahme von NMR-Spektren von **31** bei Raumtemperatur wurden verbreiterte Resonanzsignale insbesondere im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Aus diesem Grund wurde eine NMR-Charakterisierung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. In Abbildung 32 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **31** bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ abgebildet, um vergleichend die Verbreiterung der Signale bei Raumtemperatur zu verdeutlichen.

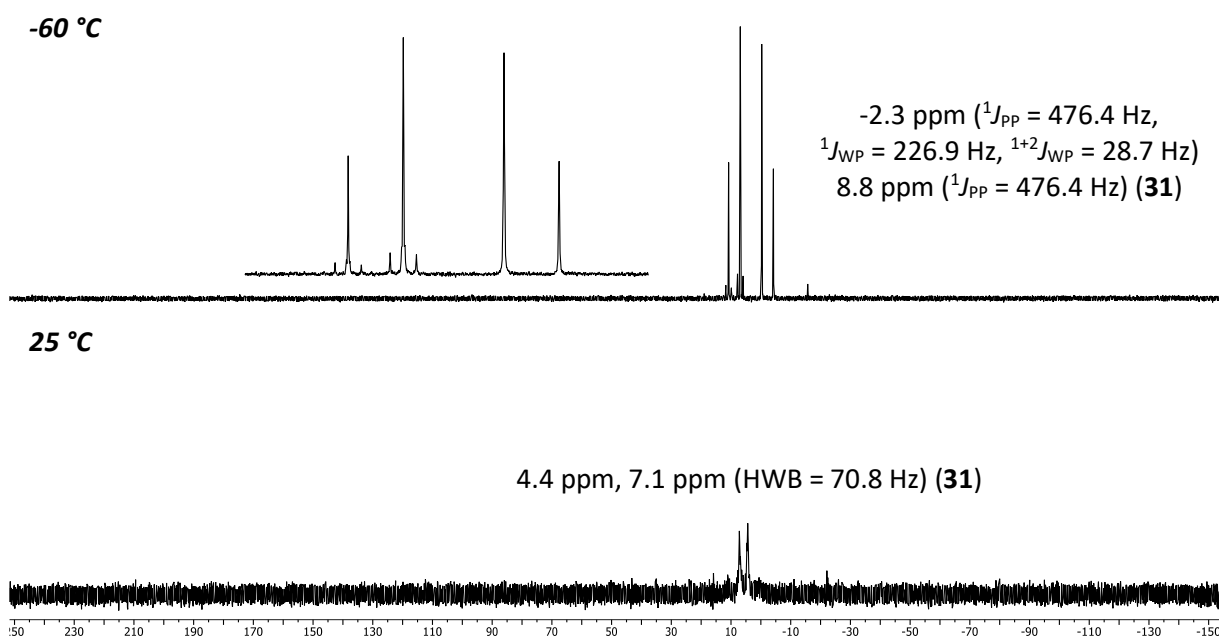


Abbildung 32. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CDCl_3) von **31** bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine starke Verbreiterung der Resonanzsignale ($\text{HWB} = 70.8\text{ Hz}$) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ vorhanden ist. Diese Verbreiterung kann dynamischen Effekten der Bindungsmoden der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente zugeordnet werden. Das bedeutet, dass die Koordinationsmoden bei Raumtemperatur beispielsweise zwischen *side-on* und *end-on* wechseln können und dadurch ein dynamisches Gleichgewicht verschiedener Isomere vorliegt. Des Weiteren kann diese Verbreiterung durch eine Isomerisierung der Konfiguration zwischen *E* und *Z* hervorgerufen werden. In der Literatur ist ein ähnliches breites Signal für $[(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2(\text{PhP}=\text{PPh})]^{[107]}$ beschrieben worden, welches in der *E*-Konfiguration vorliegt. Bei Derivaten^[107] mit größeren organischen Resten wie beispielsweise $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ sind diese Effekte nicht erwähnt worden. Durch Herunterkühlen der Probe von **31** auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die genannten Effekte unterbunden, sodass die kinetischen Barrieren nicht mehr überwunden werden konnten. Dabei lag die Koaleszenztemperatur bei ca. $17.5\text{ }^\circ\text{C}$, woraus sich eine Aktivierungsenergie von 12.8 kcal/mol

ergibt (für die Berechnung s. Kapitel 3.3.15). Dem oberen Spektrum von Abbildung 32 ist eine chemische Verschiebung von -2.3 ppm und 8.8 ppm sowie die Kopplungskonstanten $^1J_{PP} = 476.4$ Hz, $^1J_{WP} = 226.9$ Hz und $^{1+2}J_{WP} = 28.7$ Hz zu entnehmen. Auffällig ist, dass die chemische Verschiebung im Vergleich zu freien Diphosphenen^[52] oder anderen Diphosphen-Komplexen^[107,108,116] weit in den Hochfeldbereich verschoben ist und die Signale der beiden Phosphoratome nur eine kleine Signal-Separierung von ca. 11 ppm aufweisen. Verglichen mit Beispielen von Power $[(\eta^1\text{-Fe}(\text{CO})_4)(\eta^2\text{-Fe}(\text{CO})_4)(\mu\text{-Mes*OP=POMes*})]$ ^[112] (233.8 ppm, 193.4 ppm, $^1J_{PP} = 532$ Hz) und Mathieu $[(\eta^1\text{-Fe}(\text{CO})_4)(\eta^2\text{-Fe}(\text{CO})_4)(\mu\text{-PhP=PPh})]$ ^[114] (52.1 ppm, -34.5 ppm, $^1J_{PP} = 415$ Hz) ist die Separierung der Signale mit ca. 40 ppm bzw. 85 ppm deutlich größer ausgeprägt. Die direkte P-P-Kopplungskonstante von **31** mit 476.4 Hz stimmt mit den beiden Eisenkomplexen grob überein und ist insgesamt erwartungsgemäß kleiner als in freien unsymmetrisch substituierten Diphosphenen.^[96] Zusätzlich bestätigt der Wert der P-P-Kopplungskonstante die *E*-Konfiguration in **31**, da für *Z*-Diphosphene höhere Werte erwartet werden.^[189] Die direkte P-W-Kopplungskonstante von 226.9 Hz ist ebenfalls stimmig mit analogen Diphosphen-Wolframkomplexen.^[107,189] Weiterhin ist eine zweite Kopplung zum *side-on* koordinierten Wolframatom ($^{1+2}J_{WP}$) mit einem kleineren Wert von 28.7 Hz zu sehen, da es eine Kombination einer direkten und geminalen Kopplung widerspiegelt. Wolfram-Satelliten sind für das andere P-Atom wider Erwarten nicht zu erkennen.

Das Infrarot-Spektrum von **31** zeigt mehrere starke Absorptionsbanden für die Streckschwingungen der CO-Liganden bei 2090 cm^{-1} (s), 2066 cm^{-1} (s), 1990 cm^{-1} (s) und 1914 cm^{-1} (vs). Die korrespondierende Absorptionsbande für die P-P-Doppelbindung ist bei 560 cm^{-1} (vs) zu identifizieren und ist erwartungsgemäß zu kleineren Wellenzahlen verschoben als für freie Diphosphene.^[96] Da **31** eine intensive orangene Farbe aufweist, wurde von der Verbindung ein UV-VIS-Spektrum in CH_2Cl_2 aufgenommen (Abbildung 33).

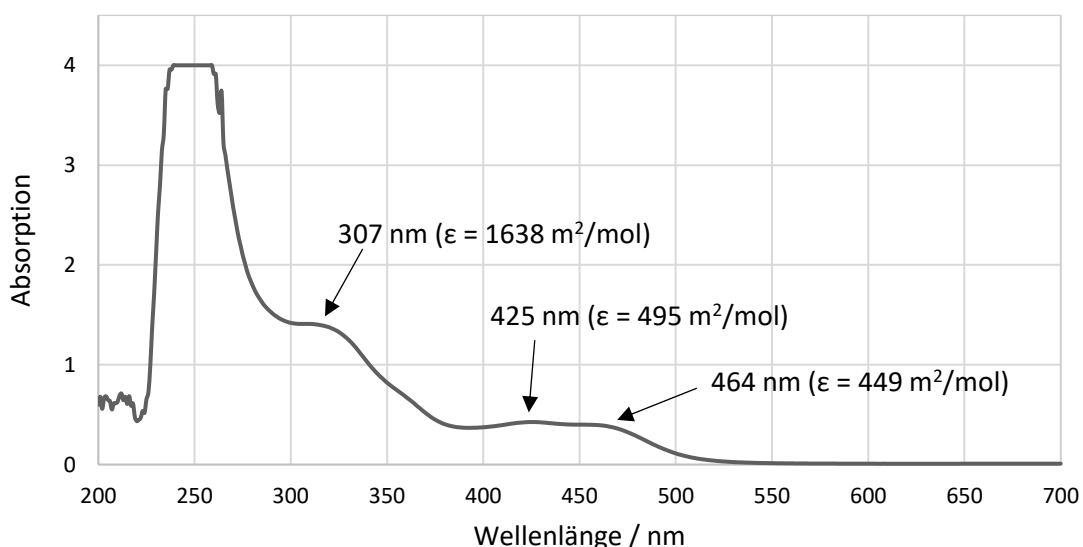


Abbildung 33. UV-VIS-Spektrum von **31** in CH_2Cl_2 bei einer Konzentration von $8.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Die Konzentration von $8.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L wurde so gewählt, dass die maximale Absorption nicht deutlich über den Wert 1 hinausgeht. Das globale Absorptionsmaximum von **31** befindet sich im fernen UV-Bereich bei 241-258 nm. Weitere Maxima sind bei 307 nm ($\epsilon = 1638$ m²/mol) im mittlerem UV-Bereich sowie bei 425 nm ($\epsilon = 495$ m²/mol) und 464 nm ($\epsilon = 449$ m²/mol) im orangen bis roten Bereich zu finden. Im Vergleich zu dem ersten Diphosphen von Yoshifuji^[52] sind die Absorptionsmaxima von **31** um ca. 30 nm blau-verschoben, was insgesamt auf eine größere Bandlücke zwischen dem HOMO und dem LUMO in **31** hindeutet.

Für **31** wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, um das Redoxpotential der Verbindung näher zu untersuchen und so ggf. (später) Redoxreaktionen zu offenschaligen Verbindungen anstreben zu können (Abbildung 34).

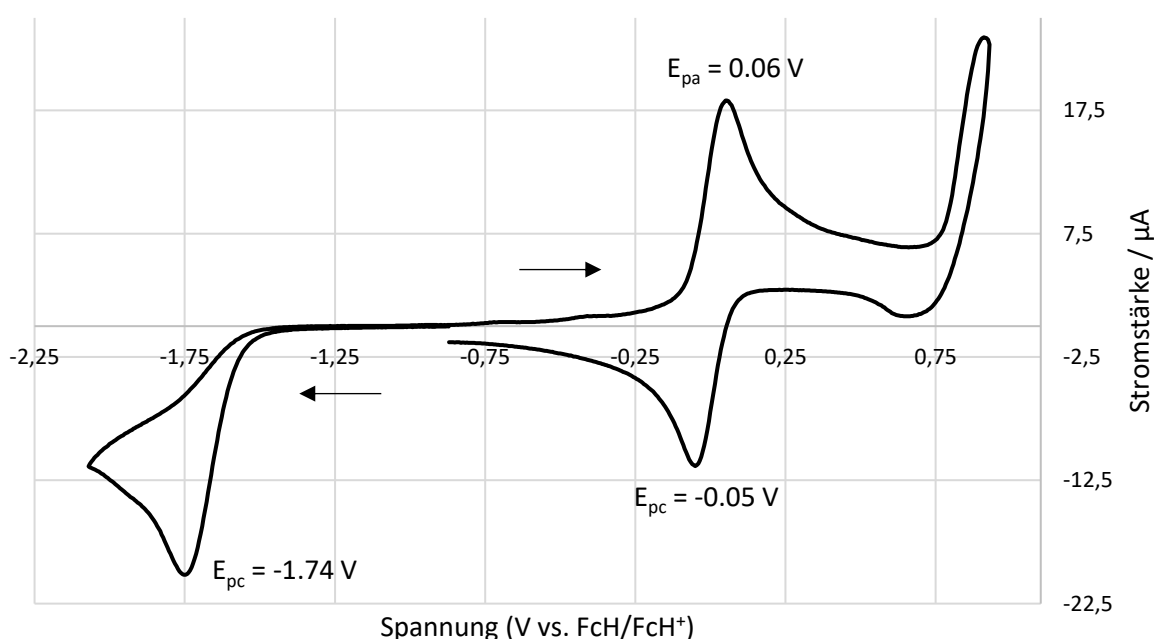


Abbildung 34. Cyclovoltammogramm von **31** mit $[(n-Bu)_4N][PF_6]$ als Elektrolyt in CH_2Cl_2 ($c = 0.4$ mol/L des Elektrolyten). Scanrate von 25 mV/s und unter Verwendung einer Gold-Elektrode. Als Referenz wurde das FcH/FcH⁺-Redoxpaar verwendet. Die Pfeile zeigen die Vorschubrichtung an.

Für das elektrochemische Experiment wurde $[(n-Bu)_4N][PF_6]$ als Elektrolyt (0.4 mol/L) verwendet und CH_2Cl_2 als geeignetes Lösungsmittel gewählt. Als Arbeitselektrode wurde zunächst eine Pt- und später eine Au-Elektrode verwendet, wobei mit Letzterer bessere Ergebnisse erhalten wurden. Als Referenzelektrode diente eine Ag-Elektrode. Die Messungen wurden bei einer Scanrate von 25-5000 mV/s durchgeführt, wobei im Fall von präzisen Messungen 25 mV/s bevorzugt wurde. Zum Schluss wurden die Cyclovoltammogramme auf das FcH/FcH⁺-Redoxpaar referenziert. Als Vorschubrichtung wurde der reduktive Bereich gewählt. Dabei wurde der Startpunkt bei -0.87 eV und der Vertex bei -2.07 eV sowie +0.93 eV festgelegt, um Reduktionen und Oxidationen des Lösungsmittels zu vermeiden. Die Reduktion von **31** ist bei einer Spannung von $E_{pc} = -1.74$ V (-20.1 µA) zu erkennen. Hierbei wird das π^* -Orbital

durch ein Elektron besetzt, wodurch der paramagnetische anionische Komplex entsteht. Ein vergleichbares Reduktionspotential zeigt das Ferrocenyl-substituierte Diphosphen von Sasamori.^[190] Eine analoge Reduktion des Mes*-substituierten Diphosphens wurde bei einer höheren Spannung festgestellt.^[191] Ein zu diesem Prozess korrespondierende Oxidation bei Umkehr der Vorschubrichtung wurde nicht detektiert, ebenso bei Anwendung von höheren Scanrates. Daraus lässt sich ableiten, dass die offenschalige Spezies erwartungsgemäß eine sehr geringe Lebenszeit aufweist. Der Oxidations-Bereich zeigt keine Oxidation in dem gewählten Spannungsbereich. Die Potentiale bei $E_{pa} = 0.06 \text{ V}$ und $E_{pc} = -0.05 \text{ V}$ entsprechen dem Referenz-Redoxpaar.

Für Komplex **31** konnten orangene Einkristalle durch Verdampfung einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur in der Glovebox erhalten werden (Abbildung 35).

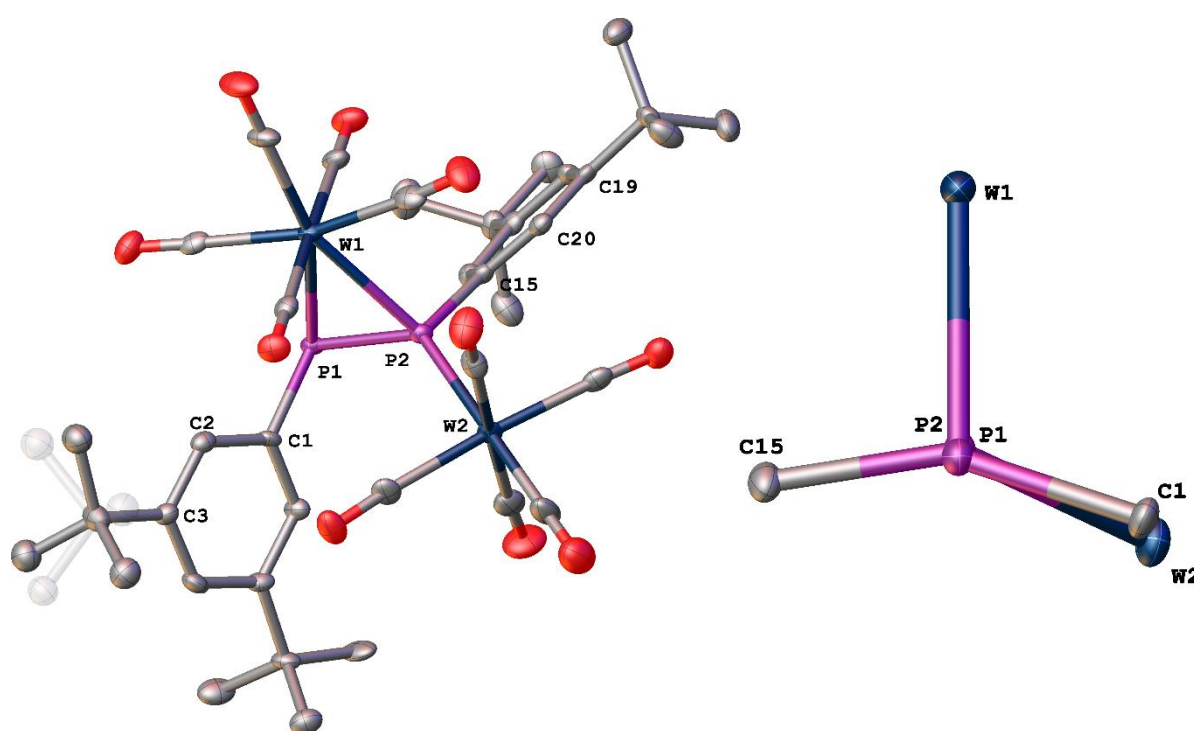


Abbildung 35. Molekülstruktur und eine reduzierte Struktur entlang der P-P-Bindung von **31** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt. Splitlage (58:42) der *t*-Butylgruppen, welche transparent dargestellt sind.

Die Molekülstruktur zeigt eindeutig die Koordinationsmoden der Wolframfragmente und die *E*-Konfiguration. Das *side-on* gebundene Metallfragment sitzt symmetrisch über der P-P-Doppelbindung, was an den beinahe identischen Winkeln P1-P2-W1 ($66.17(5)^\circ$) und P2-P1-W1 ($66.31(5)^\circ$) erkennbar ist. Die P-P-Bindungslänge mit $2.123(2) \text{ \AA}$ entspricht einer gedehnten P-P-Doppelbindung, da der Doppelbindungscharakter durch die η^2 -Koordinat ion herabgesetzt wird (2.22 \AA für $\text{Ph}_2\text{P}=\text{PPh}_2$, 2.03 \AA für $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$).^[52,192] Bei dem Vergleich mit Eisenkomplexen von Power oder Mathieu^[112,114] ist die P-

P-Bindung in **31** um ca. 6 pm bzw. 2 pm kürzer. Der Wolframkomplex von Cummins^[116] weist dagegen eine identische P-P-Bindungslänge auf. Die Bindungslängen für P1-W1 bzw. P2-W1 betragen 2.6333(13) Å bzw. 2.6361(13) Å. Damit sind sie deutlich länger als für *end-on* gebundene W(CO)₅-Fragmente wie beispielsweise für **26a**, jedoch in Übereinstimmung mit dem Beispiel von Cummins.^[116] Ebenso deckt sich die P2-W2-Bindung mit einer Länge von 2.5242(14) Å mit dem genannten Literaturbeispiel.^[116] Der C1-P1-P2-C15-Torsionswinkel beträgt 153 ° und zeigt, dass die Atome nicht in einer Ebene liegen (s. reduzierte Struktur Abbildung 35). Die Bindungswinkelsumme (ohne das *side-on* Fragment) des P2-Atoms beträgt 351 ° und weicht, übereinstimmend mit dem Torsionswinkel, von einer planaren Umgebung der zentralen Atome ab. Ein gutes Vergleichssystem stellt die Verbindung [RhCp(C₂F₄)(C₂H₄)]^[193] von Cramer dar, die beide Grenzfälle einer *side-on* Koordination von Olefinen vereinigt, d.h. die Koordination zu C₂H₄ ist klassisch koordinativ und die Koordination zu C₂F₄ entspricht einer Metallacyclopropan-Struktur. Die C-C-H bzw. C-C-F-Bindungswinkelsummen betragen ca. 344 ° bzw. 355 °. Damit liegt die Bindungssituation für **31** (351 °) genau zwischen beiden Möglichkeiten, aber tendiert zu einem größeren Anteil zur klassischen *side-on* Koordination. Die beiden Bindungswinkel C1-P1-P2 und P1-P2-C15 mit 104.69(18) ° bzw. 103.01(18) ° sind vergleichbar und ebenfalls ähnlich zu Literaturwerten.^[52,194]

Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen wurden theoretische Rechnungen von Frontera durchgeführt, die im Folgenden beschrieben und diskutiert werden sollen. Zunächst sollen die Ergebnisse für die ungewöhnliche Koordinationssituation von **31** präsentiert werden. Dazu wurden die Geometrien und die relativen Energien von dem tatsächlichem Isomer **31** und dem *E*-Isomer **E-31** sowie dem *Z*-Isomer **Z-31** auf dem B3LYP-D3/def2-TZVP-Level berechnet (Abbildung 36).

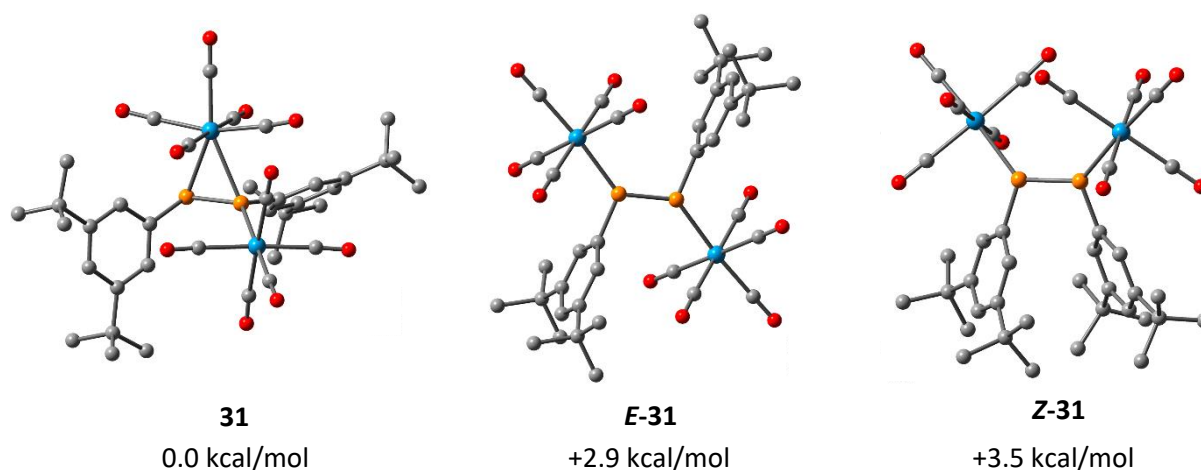


Abbildung 36. Geometrien der Isomere **31**, **E-31** und **Z-31** sowie deren relativen Energien (B3LYP-D3/def2-TZVP).

Erwähnenswert ist, dass die geometrie-optimierte Struktur von **31** sehr gut mit der experimentellen Molekülstruktur übereinstimmt; lediglich die P-W1-Bindungen sind mit ca. 2.71 Å gedehnter. Die relative Energie von **31** wurde als Referenz auf 0.0 kcal/mol gesetzt. Das *E*-Isomer **E-31** ist um 2.9 kcal/mol und das *Z*-Isomer **Z-31** um 3.5 kcal/mol energetisch höher. Diese geringen Energieunterschiede deuten darauf hin, dass alle drei Isomere bei Raumtemperatur existenzfähig sind und zu einem Gemisch von Isomeren führen können. Dieses theoretische Ergebnis stützt die experimentelle Beobachtung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment (s. Abbildung 32). Zusätzlich wurde die Isomerisierung von **31** zu dem nächst stabileren Isomer **E-31** inklusive des Übergangszustandes und der dazugehörigen Aktivierungsenergie (B3LYP-D3/def2-TZVP) berechnet (Abbildung 37).

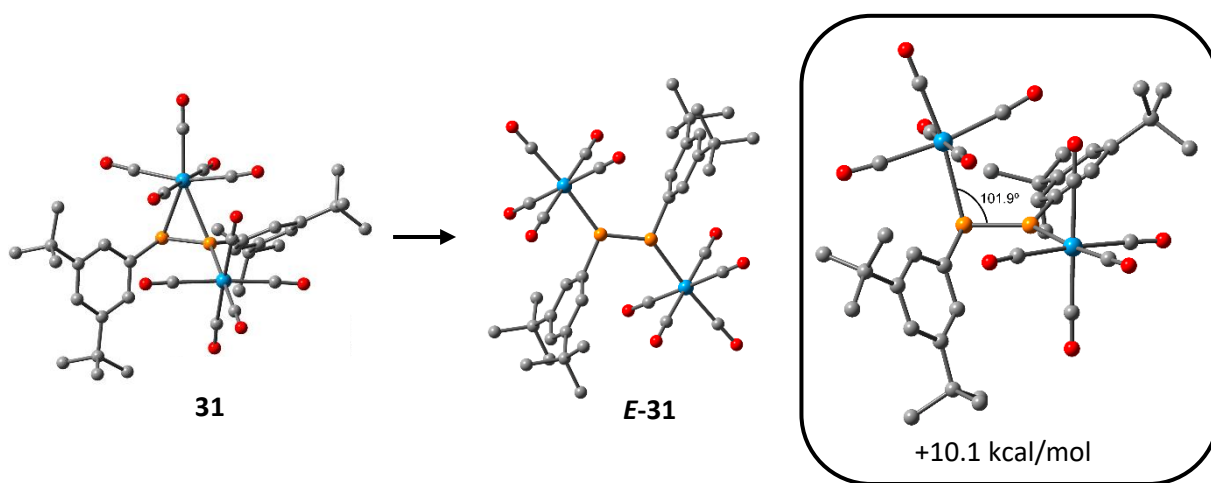


Abbildung 37. Berechnung der Isomerisierung von **31** zu **E-31** mit dem dazugehörigen Übergangszustand (rechts) und der Aktivierungsenergie (B3LYP-D3/def2-TZVP).

Die Isomerisierung durchläuft einen Übergangszustand, der eine moderate Energie von +10.1 kcal/mol aufweist, wobei die aus der Koaleszenztemperatur berechnete Aktivierungsenergie von 12.8 kcal/mol sehr gut damit übereinstimmt. Dabei bricht die entsprechende P2-W1-Bindung und der P2-P1-W1-Winkel vergrößert sich auf einen Wert von 101.9° aus. Die moderate Aktivierungsenergie der Isomerisierung deckt sich mit der Annahme, dass bei Raumtemperatur ein Gemisch von Isomeren vorliegt. Die Isomerisierung des *E*-Isomeres zum *Z*-Isomer besitzt eine Aktivierungsbarriere von 31.2 kcal/mol und ist somit unwahrscheinlich. Bei dieser Berechnung wurde das Ph-Derivat als Modellverbindung verwendet (B3LYP-D3/def2-SVP). Aufgrund der genannten Aktivierungsbarriere wird **Z-31** vermutlich über **31** gebildet, falls es überhaupt zur Bildung kommt. Als Vergleich verläuft die Isomerisierung von HP=PH von der *E*-Konfiguration zu der *Z*-Konfiguration über eine ähnliche Barriere von 34 kcal/mol (Rotation der P-P-Bindung) oder 66 kcal/mol (Inversion an einem P-Atom).^[195]

Für **31** wurden die Grenzorbitale ebenfalls theoretisch ermittelt. Diese sind mit den entsprechenden Energien (TD-DFT, B3LYP-D3/def2-TZVP) in Abbildung 38 dargestellt.

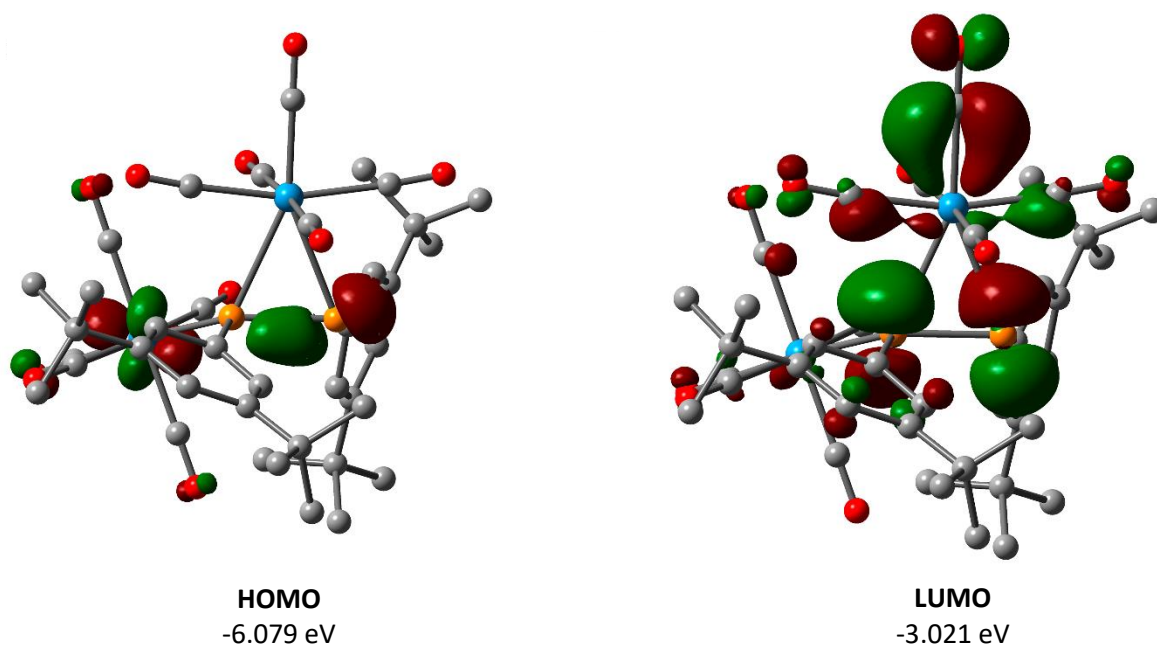


Abbildung 38. HOMO- und LUMO-Orbital von **31** und die entsprechenden Orbital-Energien (B3LYP-D3/def2-TZVP).

Zunächst ist festzustellen, dass das HOMO größtenteils am nichtbindenden Orbital (n-Orbital) des freien Phosphoratoms und am *end-on* gebundenen Wolframatom (d(W)-Orbital) lokalisiert ist. Dadurch ergibt sich eine Lewis-Base-Eigenschaft bzw. ein nukleophiler Charakter des nur *side-on* („freien“) koordinierten Phosphoratoms. Auf der anderen Seite wird das LUMO durch das π^* -Orbital der zentralen P-P-Doppelbindung und durch Molekülorbitale am *side-on* gebundenen Wolframfragment repräsentiert. Daher können sowohl das Metallfragment als auch die P-P-Bindung nukleophil angegriffen werden und fungieren dadurch als elektrophile Zentren. Für freie Diphosphene wie HP=PH oder PhP=PPh war zu Beginn unklar, welches Molekülorbital tatsächlich das HOMO repräsentiert, da das π -Orbital als auch das n-Orbital energetisch sehr nah beieinander lagen. Untersuchungen zeigten später, dass für Diphosphene das n-Orbital das höchste besetzte war und nicht wie vielleicht zu erwarten das π -Orbital.^[196,197] Das LUMO hingegen konnte eindeutig dem π^* -Orbital zugeordnet werden.^[196,197] Somit ist, abgesehen von den Beiträgen der Metallfragmente, die Grenzorbital-Situation in **31** vergleichbar mit der von unkoordinierten Diphosphenen. Die Energien des HOMO und des LUMO liegen bei -6.079 eV bzw. -3.021 eV und die entsprechende Energielücke beträgt 3.058 eV (umgerechnet 405 nm). Verglichen mit dem UV-VIS-Spektrum von **31** (s. Abbildung 33) ist diese Berechnung in guter Übereinstimmung mit dem Absorptionsmaximum bei 425 nm und kann dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden. Das Maximum bei 307 nm kann hingegen dem π - π^* -Übergang zugeschrieben werden, da das bindende π -Orbital energetisch tiefer liegend ist. Verglichen mit dem Mes*-substituierten Diphosphen^[198] sind die Orbitalenergien in **31** deutlich geringer (für HOMO ca. 1 eV und LUMO ca. 0.5 eV).

3.3.6. Untersuchungen zu den chemischen Eigenschaften des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes 32

Wie der Abbildung 39 zu entnehmen, reagiert Komplex **31** oberhalb von -50 °C zu einem neuen Produkt **32** weiter und stellt das Endprodukt der Reaktion dar. Nach Auftauen auf Raumtemperatur konnte der neue Komplex durch Waschen des Rohproduktes mit *n*-Pentan und anschließender Extraktion mit Et_2O als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 36 % isoliert werden. Durch Charakterisierung der Verbindung insbesondere mithilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie konnte die Struktur von **32** aufgeklärt werden. Dabei handelt es sich erneut um einen zweikernigen anionischen Phosphanyliden-Phosphoran-Komplex, der ein P-O- und ein P-H-Motiv aufweist; $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})]$ stellt hier das Gegenion dar (Schema 56).

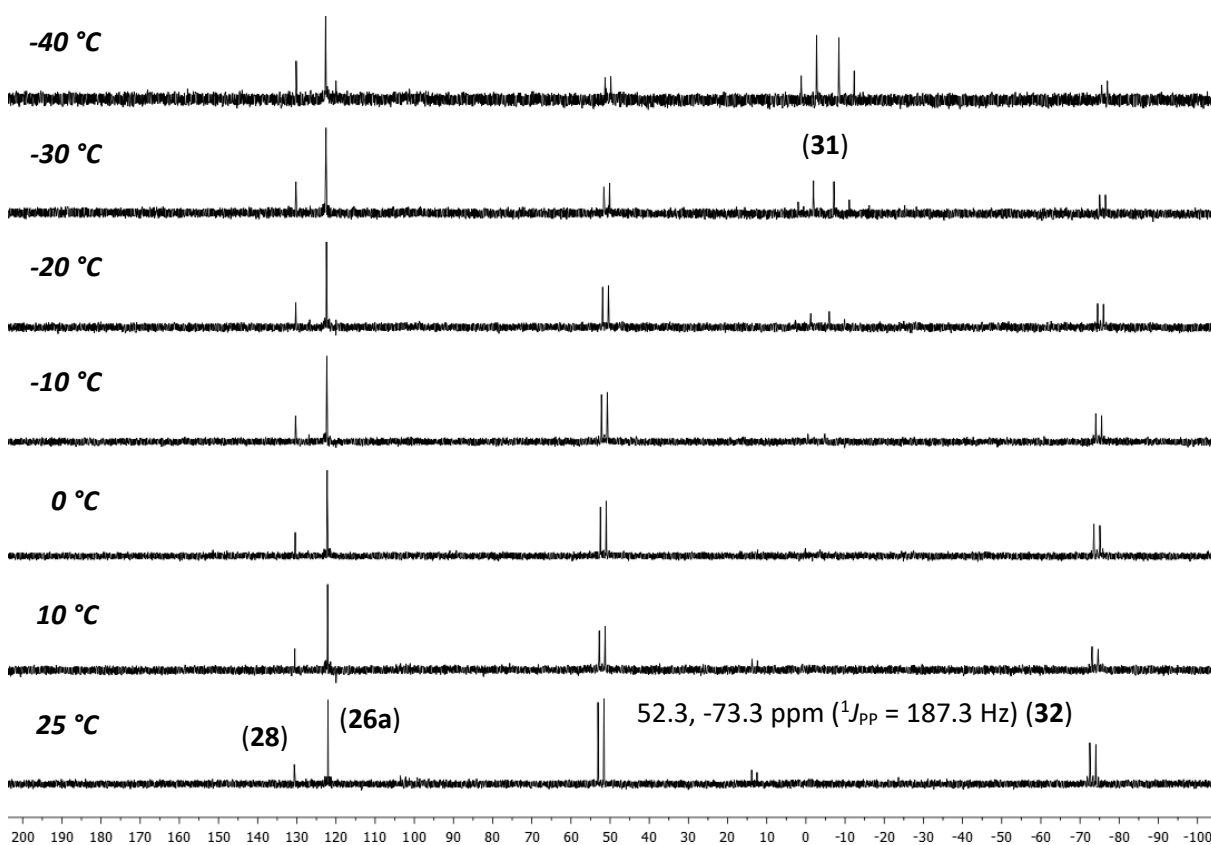
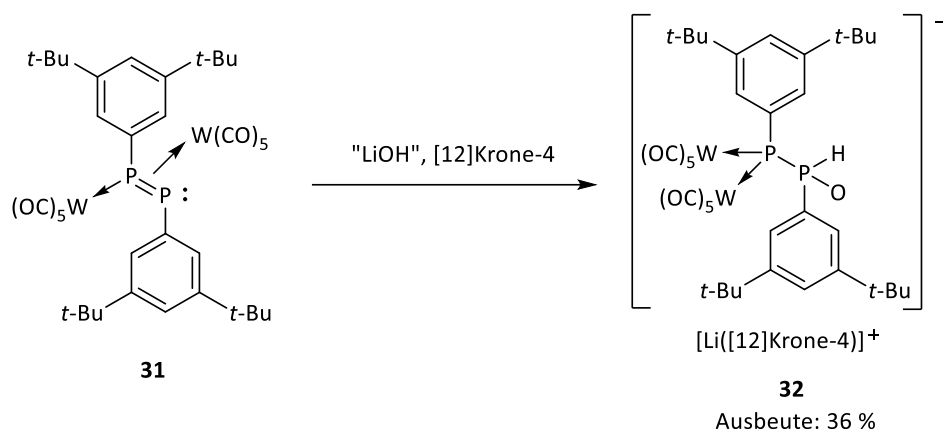


Abbildung 39. Ausschnitt des $\text{VT-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimentes aus Abbildung 27 (-40 °C bis 25 °C).

Die Bildung von **32** lässt sich als formale Addition von LiOH und $[\text{12}]\text{Krone-4}$ an den μ_2 - (η^1, η^2) -Diphosphen-Komplex **31** beschreiben (Schema 56). Der Ursprung von „ LiOH “ ist derzeit ungeklärt und kann daher nur vermutet werden. Denkbar wäre eine Bildung durch Spuren von Wasser unter den gegebenen basischen Bedingungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum weist der Komplex **32** zwei Resonanzsignale bei -73.6 ppm und 52.2 ppm als Duplett von Duplett von Triplet auf, wobei nur ersteres Signal P-W-Kopplungen besitzt (Abbildung 40).

3.3.6 | Untersuchungen zu den chemischen Eigenschaften des Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexes 32



Schema 56. Vorgeschlagene Bildung des Phosphanlydene-Phosphoran-Komplexes **32**.

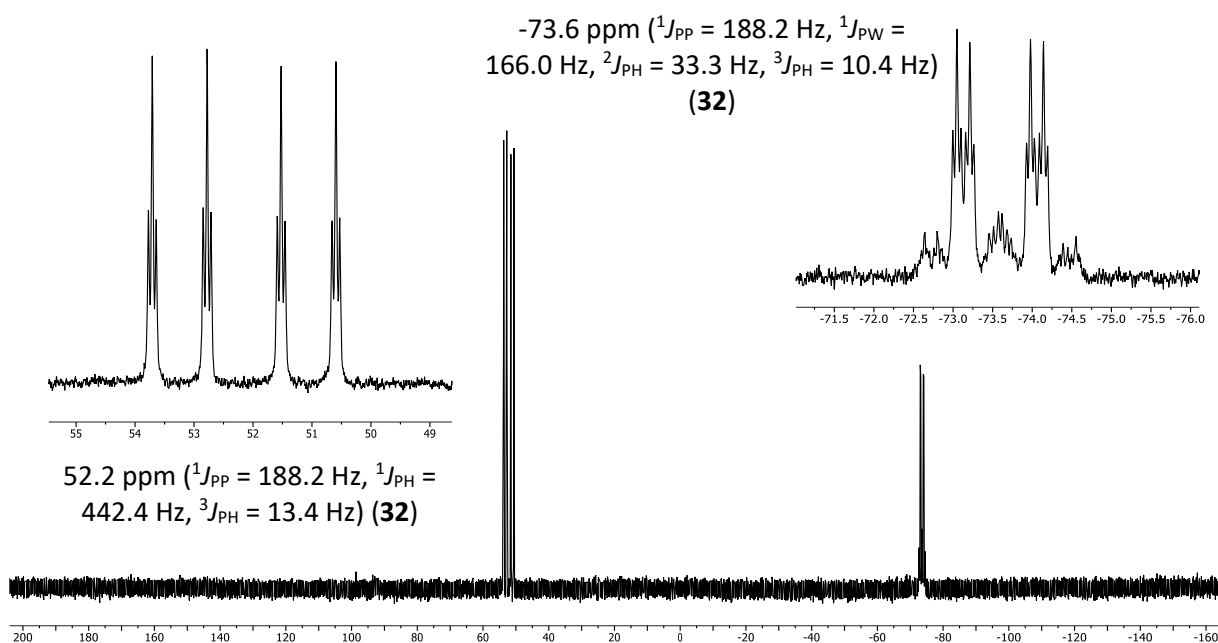


Abbildung 40. ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{THF-}d_8$) der Verbindung **32**.

Sowohl die chemische Verschiebung von **32** als auch die P-P-Kopplungskonstante von 188.2 Hz sind in Übereinstimmung mit bekannten Verbindungen.^[149] Das aufschlussreiche Kopplungsmuster zeigt zum einen die Phosphoran-Einheit mit einer großen charakteristischen P-H-Kopplungskonstante von 442.4 Hz und zum anderen die Phosphanlyden-Einheit mit einer kennzeichnenden P-W-Kopplungskonstante von 166.0 Hz. Das P-OLi-Motiv konnte mit Hilfe der Massenspektrometrie und Elementaranalyse sowie letztendlich durch Röntgenkristallographiestudien nachgewiesen werden. Die vicinalen P-H-Kopplungen in **32** zeigen anschaulich die Substitution des 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-Substituenten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Protonensignal eines Äquivalents [12]Krone-4 bei einer chemischen Verschiebung von 3.63 ppm als scharfes Singulett. Bei Wechsel des Lösungsmittels von $\text{THF-}d_8$ zu einem weniger polaren Lösungsmittel wie C_6D_6 werden für den Kronenether zwei verbreiterte Signale bei 3.13 ppm (HWB = 29.4 Hz) und 2.66 ppm (HWB = 32.3 Hz) beobachtet. Diese Beobachtung spricht

dafür, dass in THF- d_8 das Lithiumkation vollständig von dem Kronenether und dem Lösungsmittel solvatisiert ist. In C_6D_6 ist eine vollständige Solvatisierung nicht möglich, wodurch teilweise das Lithiumkation an die P-O-Einheit gebunden sein könnte. Im 7Li -NMR-Spektrum ist das Resonanzsignal für das Kation beinahe identisch bei -0.29 ppm in THF- d_8 und bei -0.34 ppm in C_6D_6 zu finden. Die ionische Zusammensetzung von **32** konnte mithilfe von ESI-Messungen bestätigt werden. Im negativen Modus (-ESI) konnte das $[M-Li([12]Krone-4)]$ -Fragment bei m/z 1105.120 (100 %) nachgewiesen werden. Das Kation konnte im positiven Modus (+ESI) bei m/z 199.094 (100 %) als $[Na([12]Krone-4)]$ -Fragment vorgefunden werden.

Gelbe Einkristalle von **32** konnten durch Verdampfen einer gesättigten Diethylether-Lösung bei Raumtemperatur über Nacht in der Glovebox erhalten werden (Abbildung 41).

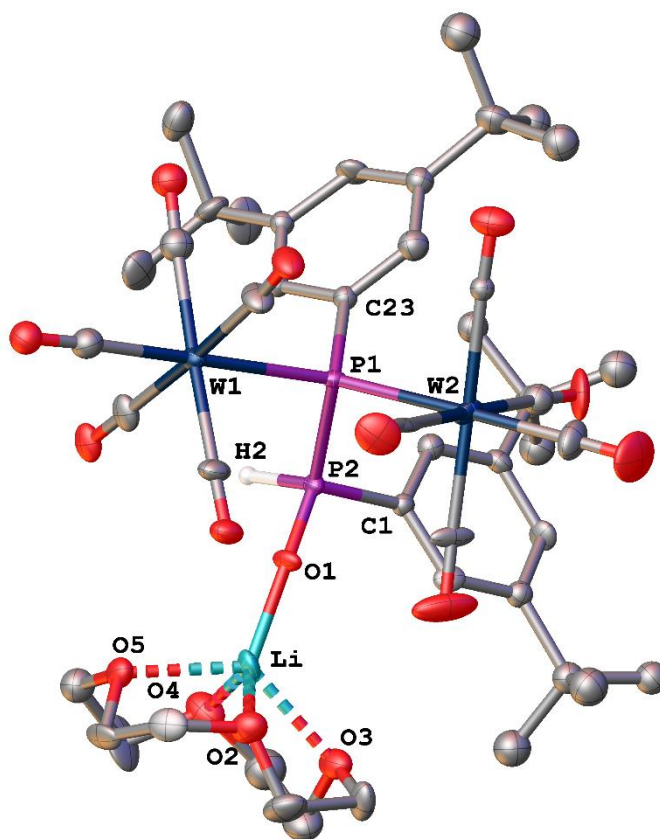


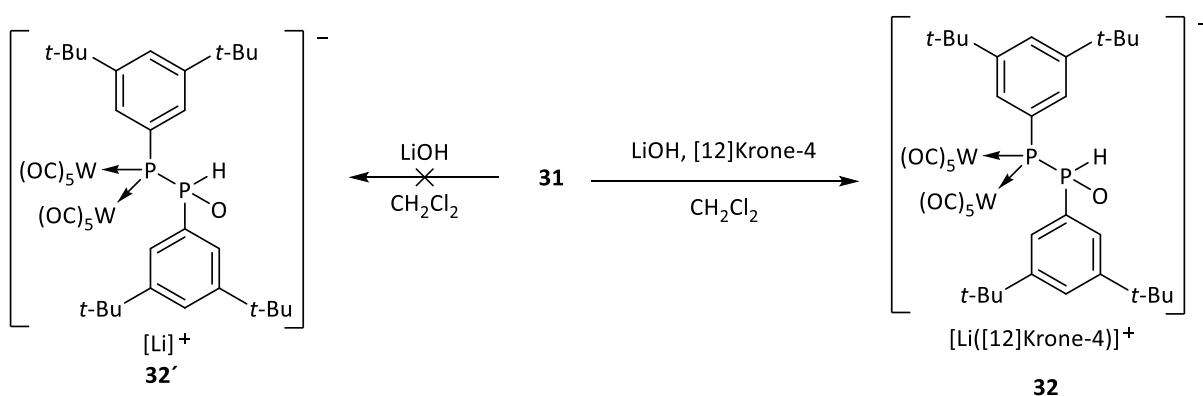
Abbildung 41. Molekülstruktur von **32** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Die Elementarzelle von **32** weist zwei unabhängige Moleküle und eine zusätzliche Einheit Et_2O auf. In Abbildung 41 ist nur eine Molekülstruktur abgebildet, da zwischen beiden unabhängigen Molekülen keine großen Abweichungen der Abstände und Winkel festzustellen sind. Zur besseren Übersicht ist der Diethylether in Abbildung 41 ebenfalls nicht gezeigt, zumal keine wesentlichen Wechselwirkungen zu erkennen sind. Zunächst ist die Phosphanlyden-Phosphoran-Struktur eindeutig zu erkennen. Die P-

3.3.6 | Untersuchungen zu den chemischen Eigenschaften des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes **32**

P-Bindungslänge von 2.176(7) Å ist kürzer als eine klassische P-P-Einfachbindung (2.22 Å für Ph₂P-PPh₂)^[192] allerdings auch deutlich länger als eine P-P-Doppelbindung (2.03 Å für Mes*P=PMe*)^[52] und zeigt insgesamt einen leichten P-P-Doppelbindungsanteil für **32**. Die P-P-Bindungslänge in **32** ist ebenfalls kleiner als für vergleichbare Verbindungen wie [(W(CO)₅)₂(PH-PEt₃)] (P-P 2.181(9) Å, P-W 2.592(5) Å bzw. 2.585(6) Å) oder [(W(CO)₅)₂(PCp*-P(BH₂NMe₂)H₂)] (P-P 2.237(2) Å, P-W 2.6312(14) Å bzw. 2.6708(14) Å) von Scheer.^[149,150] Die P-W-Bindungsabstände mit W1-P1 2.557(5) Å und W2-P1 2.546(5) Å sind deutlich größer als im Vorläuferkomplex **26a** (P-W 2.4381(7) Å) und deutlich kleiner als für die oben beschriebenen Beispiele von Scheer.^[149,150] Die P2-O1-Bindung weist eine Länge von 1.468(13) Å auf und ist damit kürzer als in [Li([12]Krone-4)][{PO(H)(CH(SiMe₃)₂)W(CO)₅}]^[199] (P-O1 1.505(6) Å) oder für Li₄P₂O₆·6H₂O^[200] (1.5307(1) Å). Sowohl die verkürzte P2-O1-Bindung als auch die gestreckten P1-W-Bindungen lassen sich mithilfe von mesomeren Resonanzstrukturen und no-bond-resonance-Strukturen besser beschreiben. Durch die formale positive Ladung am P2-Atom ist **32** in der Lage eine P-O-Doppelbindung auszubilden, was in guter Übereinstimmung mit der verkürzten P-O1-Bindung ist. Durch no-bond-resonance-Strukturen kann formal eine P-P-Doppelbindung ausgebildet und eine P-W-Bindung gebrochen werden. Im Durchschnitt resultiert dadurch eine verkürzte P-P-Einfachbindung und verlängerte P-W-Bindungen wie sie für die Molekülstruktur von **32** beobachtet werden. Für die O1-Li-Bindung mit einer Länge von 1.78(4) Å ist eine direkte ionische Bindung und keine koordinative Bindung zu beschreiben, da die Bindung deutlich kürzer ist als die Kovalenzradien der beiden Elemente (Li 1.33 Å, O 0.66 Å).^[201]

Abschließend sollen mehrere Kontrollreaktionen vorgestellt werden, die den Bildungsweg von **32** beschreiben und klären helfen. Dazu wurde die isolierte Verbindung **31** mit LiOH in Abwesenheit und in Anwesenheit von [12]Krone-4 in CH₂Cl₂ umgesetzt und anschließend mittels ³¹P-NMR-Experiment untersucht (Schema 57 und Abbildung 42).



Schema 57. Kontrollreaktionen von **31** mit LiOH in Anwesenheit und Abwesenheit von [12]Krone-4.

Nach Zugabe von LiOH zu **31** in CH₂Cl₂ war keine Reaktion festzustellen, da lediglich das verbreiterte Resonanzsignal von **31** bei 5.1 ppm zu beobachten war (Abbildung 42, oben).

Zugabe von LiOH



Zugabe von LiOH + [12]Krone-4

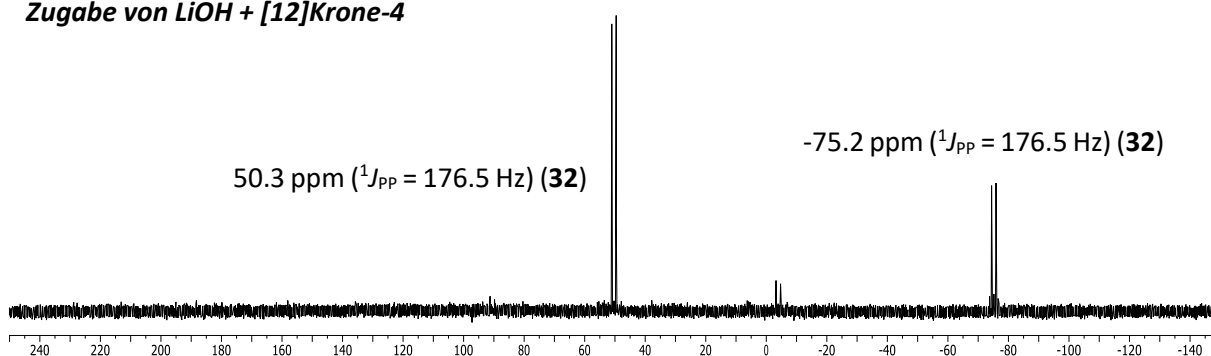
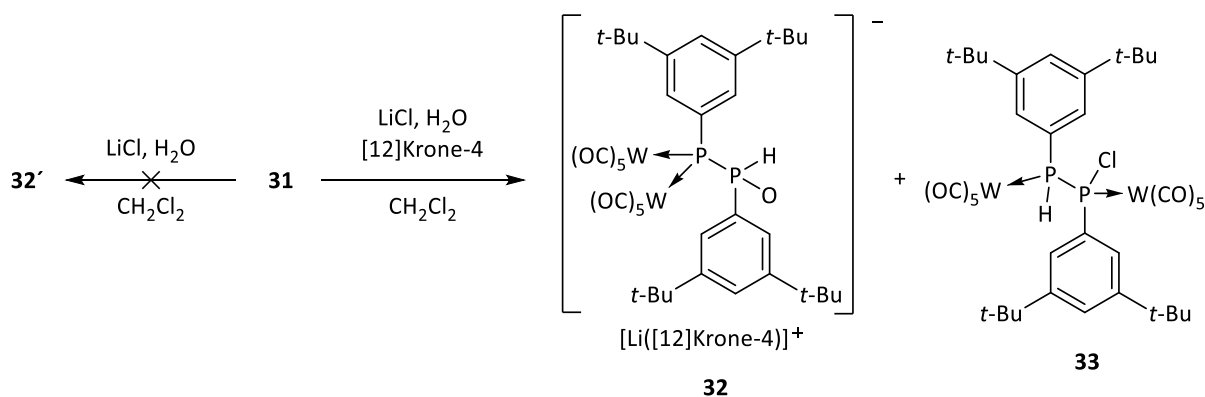


Abbildung 42. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CH_2Cl_2) der Kontrollreaktionen von **31** mit LiOH (oben) und LiOH + [12]Krone-4 (unten).

Wurde zu derselben Probe ein Tropfen [12]Krone-4 beigegeben, war bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von orange zu gelb zu erkennen (Abbildung 42, unten); dem entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine selektive Reaktion von **31** zu **32** zu entnehmen. Dadurch bestätigt das Experiment die mögliche Reaktionssequenz in Schema 56 und die formale 1,1-Addition von LiOH/[12]Krone-4 an **31**. Es ist wahrscheinlich, dass die Anwesenheit des Kronenether neben der Steigerung der Reaktivität der separierten Ionen auch entscheidend für die bessere Löslichkeit von LiOH in CH_2Cl_2 ist. Bemerkenswert ist, dass keine formale 1,2-Addition, sondern eine selektive 1,1-Addition stattgefunden hat, was im Widerspruch zu klassischen Additionsreaktionen von Nukleophilen an Diphosphenen ist.^[101,102,202] Kontrollreaktionen mit LiCl, H_2O und [12]Krone-4 zeigten ähnliche Ergebnisse und bestätigen, dass eine lösliche Lithiumspezies nötig ist, um die Reaktion zu **32** zu ermöglichen (Schema 58).



Schema 58. Kontrollreaktionen von **31** mit LiCl und H_2O bzw. mit LiCl, H_2O und [12]Krone-4.

3.3.7 | Reaktion des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit HCl

Bei Zugabe von LiCl zu **31** in CH₂Cl₂ war keine Reaktion zu beobachten (Abbildung 43, oben). Unverändert blieb es auch nach Zugabe von Wasser (Abbildung 43, mittig). Somit kann die Bildung von **32** durch Hydrolyse von **31** ausgeschlossen werden. Wurde derselben Probe Kronenether zugegeben, war die Bildung von **32** und eines weiteren Produktes zu beobachten (Abbildung 43, unten). Das Nebenprodukt **33** konnte als [(OC)₅W]Ar(H)P-P(Cl)Ar[W(CO)₅], welches als die *rac*- und *meso*-Diastereomere vorliegt, identifiziert werden. Dasselbe Produkt entsteht ebenfalls durch Reaktion von **31** mit HCl (s. folgendes Kapitel 3.3.7). Ähnlich wie bei den Reaktionen von **31** mit LiOH lässt sich schlussfolgern, dass nicht nur die Löslichkeit durch den Kronenether gefördert wird, sondern vor allem auch die Reaktivität der Ionen, da sonst eine Reaktion in Anwesenheit von Wasser ebenfalls zu beobachten wäre.

Zugabe von LiCl

5.1 ppm (**31**)



Zugabe von LiCl + H₂O

5.1 ppm (**31**)



Zugabe von LiCl + H₂O + [12]Krone-4

(**32**)

16.1 ppm (¹J_{PP} = 166.5 Hz)

20.4 ppm (¹J_{PP} = 183.1 Hz)

(**33**)

94.2 ppm (¹J_{PP} = 183.1 Hz)

101.4 ppm (¹J_{PP} = 166.5 Hz) (**33**)

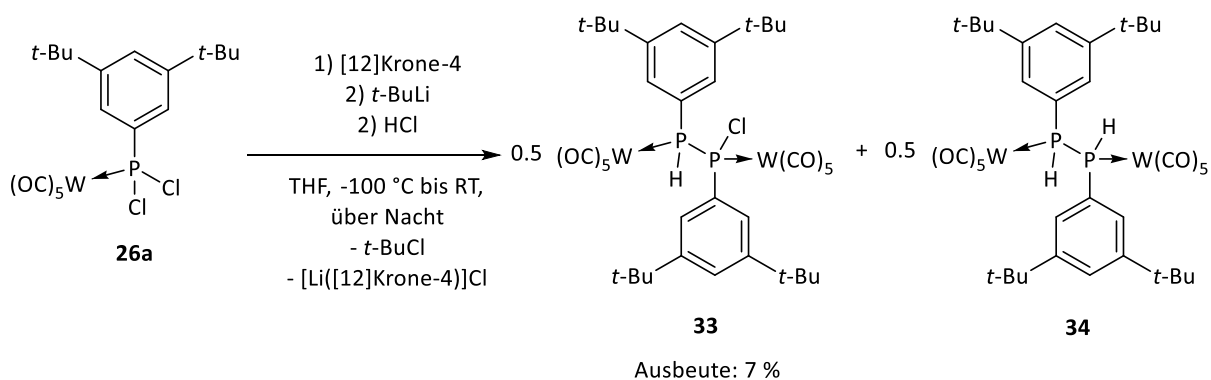
(**32**)



Abbildung 43. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (CH₂Cl₂) der Kontrollreaktionen von **31** mit LiCl (oben), LiCl + H₂O (mittig) und LiCl + H₂O + [12]Krone-4 (unten).

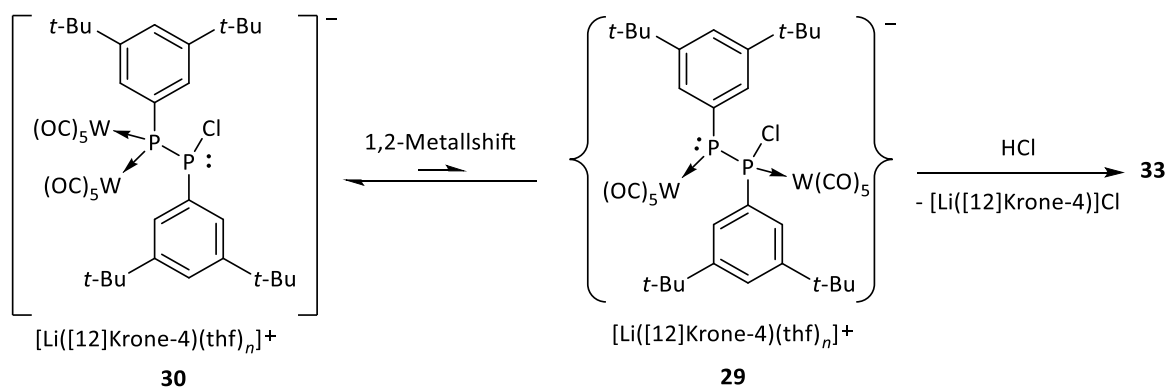
3.3.7. Reaktion des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit HCl

Um die Existenz des kurzlebigen Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a** experimentell unabhängig nachzuweisen, wurden klassische Abfangreaktionen durchgeführt.^[60,62] Eine Möglichkeit besteht darin die reaktive Spezies **27a** mit HCl abzufangen. Dazu wurde **26a** mit *t*-BuLi bei -100 °C in Gegenwart von [12]Krone-4 zu **27a** umgesetzt und innerhalb von einer Minute mit HCl zur Reaktion gebracht (Schema 59).



Schema 59. Darstellung der Diphosphan-Komplexe **33** und **34**.

Nach Zugabe von HCl wurde nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung von rot nach gelb und die Bildung eines Feststoff beobachtet. Als Reaktionsprodukt wurde der entsprechende Chlorphosphan-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{ArPHCl})]$ erwartet, welcher sich durch Protonierung von **27a** mit HCl bilden sollte. An Stelle dessen wurde nach Auftauen der Reaktionsmischung und nach ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle der Diphosphan-Komplex **33** als Hauptprodukt und **34** als Nebenprodukt erhalten (Verhältnis 76:24). Die Produktbildung könnte darauf hinweisen, dass bei -100 °C der Komplex **27a** nicht mehr in Lösung vorlag, sondern bereits zu dem Intermediat **30** weiterreagiert hatte. Verbindung **30** lagert unter 1,2-Metallshift zu Komplex **29** um, der anschließend mit HCl unter Protonierung zum Diphosphan-Komplex **33** weiterreagiert (Schema 60).



Schema 60. Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von **33** aus **30**.

Eine Reaktion des Diphosphen-Komplexes **31** mit HCl zu **33** wurde bei diesen Temperaturen ausgeschlossen, da anhand von Abbildung 27 ersichtlich ist, dass Verbindung **31** erst oberhalb von -70 °C gebildet wird. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften von **33** und **34**, wurde der Komplex **33** nur durch dreimaliges Umkristallisieren in Et₂O bei -60 °C in einer Ausbeute von 7 % rein erhalten. Während der Umkristallisation blieb ein Diastereomer von **33** in der Mutterlösung zurück, sodass das Produkt isomenrein isoliert werden konnte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist in Abbildung 44 gezeigt. Dem Spektrum sind die die zwei Produkte **33** (76 %) und **34** (24 %) zu entnehmen, die jeweils in Form von zwei Diastereomeren gebildet wurden.

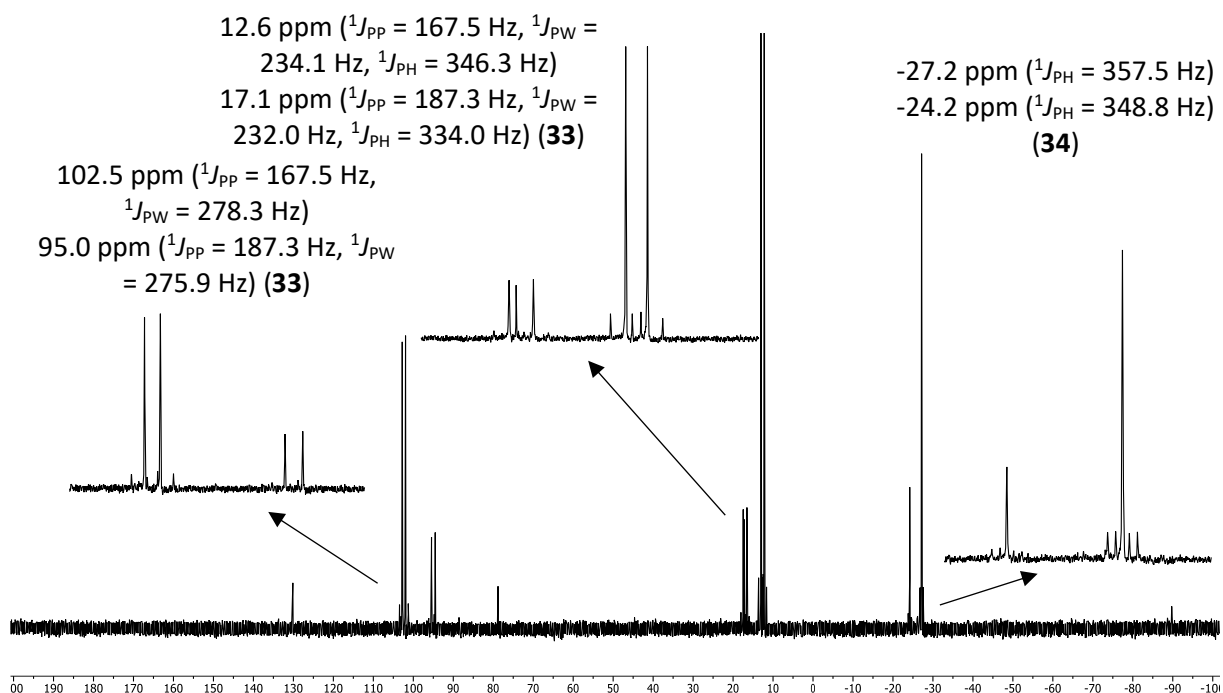


Abbildung 44. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (THF) von **33** und **34**.

Die Signale bei 12.6, 17.1, 95.0 und 102.5 ppm können dem Hauptprodukt **33** zugeordnet werden. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten sind in Übereinstimmung mit der Struktur von **33** und bekannten, verwandten Komplexen aus der Literatur.^[203] Insbesondere die P-W-Kopplungskonstante von ca. 276-278 Hz und die P-H-Kopplungskonstante von ca. 334-346 Hz bestätigt sowohl die Chlor-Substitution als auch das P-H-Motiv. Das Verhältnis der beiden Diastereomere von **33** beträgt 74:26. Die beiden Isomere des Nebenproduktes **34** sind bei einer chemischen Verschiebung von -27.2 ppm und -24.2 ppm vorzufinden. Das Verhältnis der Isomere beträgt hierbei 78:22. Aufgrund der Symmetrie der Verbindung **34** liegt ähnlich wie für Komplex **28** eine Überlagerung der Spinsysteme A_2 , ABX und $AA'XX'$ im ^{31}P -NMR-Spektrum vor, wodurch als Hauptsignal ein Singulett beobachtet wird (s. Kapitel 3.3.3). Eine analoge Simulation wurde in diesem Fall nicht vorgenommen. Die Identität des Nebenproduktes **34** konnte weiterhin durch Erhalten einer Kristallstruktur bestätigt werden, die weiter unten in Abbildung 45 gezeigt und kurz erläutert wird.

Einkristalle von **33** und **34** konnten während der Aufarbeitung erhalten werden, wobei bisher die Strukturlösung nur für letzteren Komplex erfolgreich war. Die Molekülstruktur von **34** ist in Abbildung 45 dargestellt und bestätigt die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums in Abbildung 44. Die Kristallstruktur von **34** weist zwei Splitlagen auf, dazu zählen die P-Atome (90:10), welche nicht dargestellt sind, und die *t*-Butylgruppen (63:37), welche transparent dargestellt sind. Die P-H-Bindungen sind nicht mit abgebildet. Alle Bindungsparameter von **34** weisen keine Auffälligkeiten auf und sind in Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten verwandter Diphosphan-Komplexe^[204] und sollen aus diesem Grund hier nicht weiter diskutiert werden. Wichtig zu erwähnen ist, dass Verbindung **34** ein gängiges Nebenprodukt darstellt und in mehreren Reaktionen von **26a** beobachtet wurde.

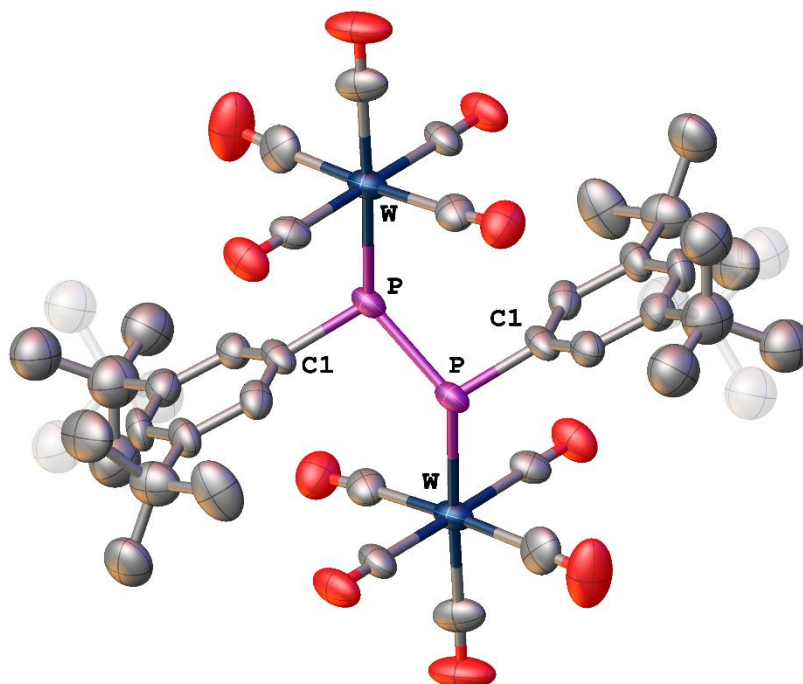
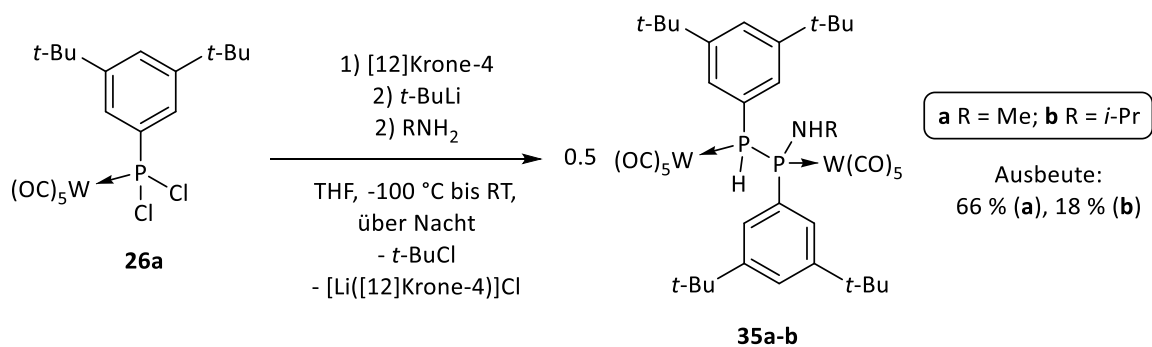


Abbildung 45. Molekülstruktur von **34** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome und auch die P-H-Bindungen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt. Splitlage der P-Atome (90:10), welche nicht dargestellt sind, und der *t*-Butylgruppen (63:37), welche transparent dargestellt sind.

3.3.8. Reaktionen des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit MeNH₂ und *i*-PrNH₂

Um die ungewöhnliche Reaktivität von Komplex **27a** weiter zu hinterfragen, wurden, ähnlich wie in Kapitel 3.3.7, zusätzliche Abfangreaktion mit neutralen Nucleophilen und schwach aciden E-H-Funktionen, wie in MeNH₂ und *i*-PrNH₂, durchgeführt. Dazu wurde **26a** erneut bei -100 °C mit *t*-BuLi umgesetzt und nach einer Minute das entsprechende Amin hinzugefügt (Schema 61).



Schema 61. Darstellung der Diphosphan-Komplexe **35a** und **35b**.

3.3.8 | Reaktionen des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit MeNH₂ und i-PrNH₂

Auch in diesem Fall sind nicht die erwarteten Aminophosphan-Komplexe [W(CO)₅(ArP(H)NHR)], sondern die Diphosphan-Komplexe **35a** und **35b** erhalten worden. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit *n*-Pentan, wodurch die Produkte als farblose Pulver in Ausbeuten von 66 % bzw. 18 % erhalten wurden. Somit konnte auch mit Hilfe dieser Abfangreaktion der gewünschte Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27a** nicht abgefangen werden, sondern es wurde lediglich die Spezies **30** zur Reaktion gebracht. Bei der Reaktion zu **35a** wurde die Bildung von zwei Diastereomeren in einem Verhältnis von 92:8 erfasst. Für **35b** wurde das Auftreten von nur einem Diastereomer beobachtet. Zum Vergleich und für eine bessere Übersicht sind ausgewählte ³¹P-NMR-Daten von **35a** und **35b** in Tabelle 7 zusammengefasst. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der isolierten Komplexe sind in Abbildung 46 gezeigt.

Tabelle 7. Ausgewählte ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **35a** und **35b** in C₆D₆: chemische Verschiebung δ(³¹P), P-W- (¹J_{WP}), P-P- (¹J_{PP}) und P-H-Kopplungskonstante (¹J_{PH}).

Komplex	δ(³¹ P) / ppm	¹ J _{PP} / Hz	¹ J _{WP} / Hz	¹ J _{PH} / Hz
35a Isomer 1	-14.0, 67.1	153.5	216.4, 266.0	320.1
35a Isomer 2	-10.0, 66.3	201.2	212.8, 260.4	330.2
35b	-3.7, 58.8	113.4	218.9, 266.6	324.8

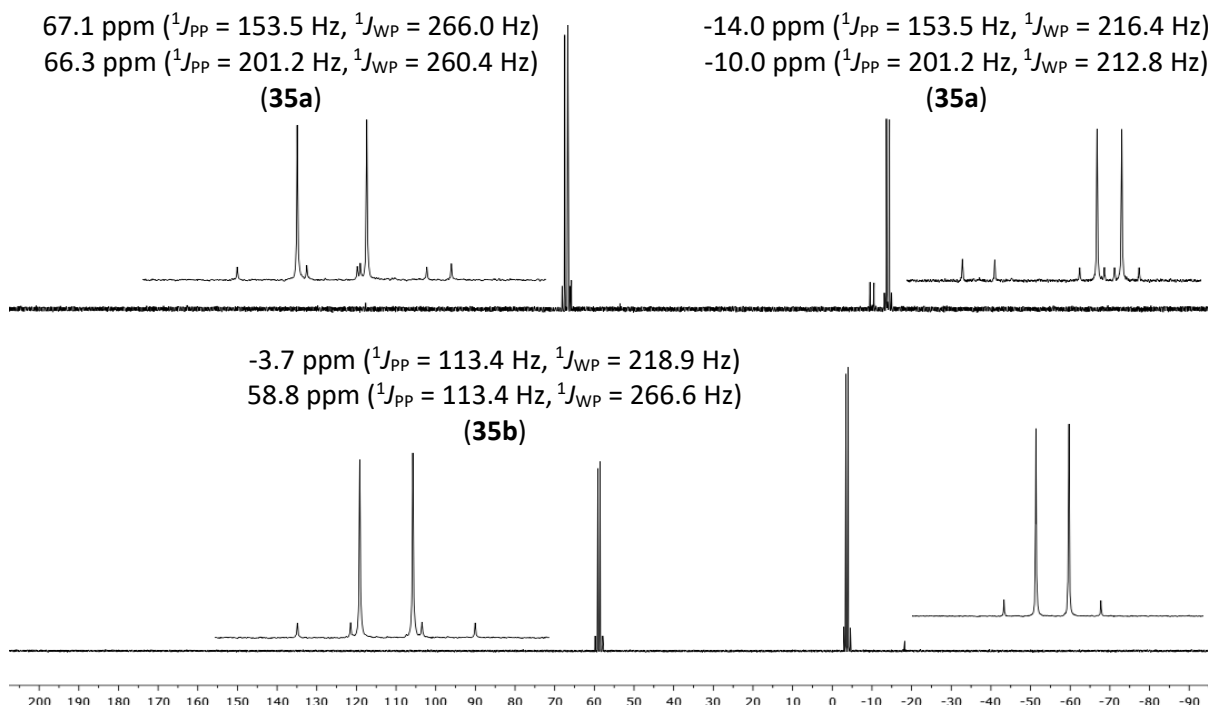


Abbildung 46. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (C₆D₆) der Komplexe **35a** und **35b**.

Alle drei Verbindungen haben einen ähnlichen Verschiebungsbereich im ³¹P-NMR-Spektrum zwischen -14 und 67 ppm und sind vergleichbar mit Literaturdaten^[205] verwandter Verbindungen. Die P-P-Kopp-

lungskonstanten variieren auffallend stark von 113 bis 201 Hz. Im Unterschied dazu sind die P-W-Kopplungskonstanten mit ca. 216 Hz und 264 Hz fast identisch; ebenso sind die P-H-Kopplungskonstanten mit Werten zwischen 320 bis 330 Hz sehr ähnlich. Absorptionsbanden für die CO-Streckschwingungen sind für **35a** bei 2066 cm⁻¹ (s), 1981 cm⁻¹ (w) und 1907 cm⁻¹ (vs) und für **35b** bei 2067 cm⁻¹ (s), 1980 cm⁻¹ (m) und 1906 cm⁻¹ (vs) zu erkennen und damit sehr vergleichbar. Ebenfalls konnten schwache Absorptionsbanden für die NH- und PH-Valenzschwingungen bei 3432 cm⁻¹ (w), 2306 cm⁻¹ (w) für **35a** und 3382 cm⁻¹ (w), 2326 cm⁻¹ (w) für **35b** festgestellt werden. Tabelle 8 zeigt zusammenfassend die charakteristischen Absorptionsbanden der Komplexe **35a** und **35b**.

Tabelle 8. Absorptionsbanden der N-H-, P-H- und CO-Schwingungen der Komplexe **35a** und **35b**.

Komplex	ν (NH) / cm ⁻¹	ν (PH) / cm ⁻¹	ν (CO) / cm ⁻¹
35a	3432	2306	2066, 1981, 1907
35b	3382	2326	2067, 1980, 1906

Farblose Einkristalle wurden von beiden Komplexen durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C erhalten. Diese wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und die Molekülstrukturen konnte erfolgreich gelöst werden (Abbildung 47). Ausgewählte Bindungsparameter sind für beide Komplexe in Tabelle 9 zusammengefasst.

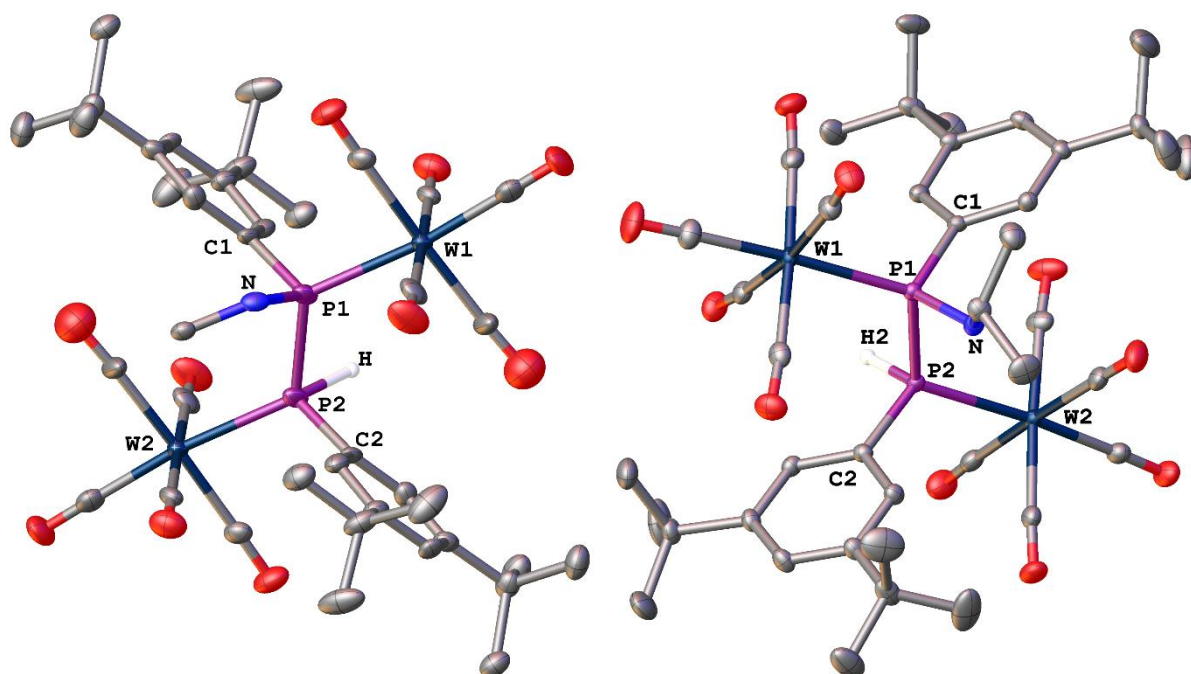


Abbildung 47. Molekülstruktur von **35a** und **35b** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **35a** und **35b**.

Komplex	P1-P2 / Å	P1-W1 / Å	P2-W2 / Å	P1-C1 / Å	P2-C2 / Å	P1-N / Å
35a	2.248(3)	2.4925(18)	2.4925(18)	1.820(6)	1.820(6)	1.811(11)
35b	2.2438(7)	2.5199(5)	2.5199(5)	1.8260(19)	1.8205(19)	1.6724(17)
Komplex	P2-P1-W1 / °	N1-P1-W1 / °	N-P1-P2 / °	N-P1-C1 / °	C1-P1-W1 / °	C1-P1-P2 / °
35a	122.38(12)	105.3(4)	109.0(3)	102.9(4)	115.0(2)	100.8(2)
35b	116.24(2)	119.35(6)	96.87(6)	107.44(9)	115.50(6)	98.02(6)
Komplex	P1-P2-W2 / °	C2-P2-W2 / °	C2-P2-P1 / °			
35a	122.38(12)	115.0(2)	100.8(2)			
35b	120.75(2)	118.42(6)	103.16(6)			

Für **35a** wurde der (1*R*,2*R*)-Diastereomer bzw. für **35b** der (1*S*,2*S*)-Diastereomer erhalten. Die Bindungssituation ist für beide Komplexe vergleichbar, da sowohl die P-P- als auch die P-C-Bindungslängen ähnliche Längen aufweisen. Auffällig ist lediglich die stark gestreckte P-N-Bindung von 1.811(11) Å in **35a** als im Vergleich zu **35b** mit 1.6724(17) Å und zu literaturbekannten Daten^[173] mit ca. 1.65-1.71 Å. Diese Bindungsdehnung in **35a** ist vermutlich auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper zwischen einer C-H-Funktion einer *tert*-Butylgruppe und der N-H-Funktion (CH-HN-Abstand 2.111 Å, CH-N-Abstand 2.892 Å) begründet. Der CH-HN-Abstand mit 2.111 Å ist unterhalb der Grenze der van-der-Waals Radien für H-Atome (1.20 Å).^[166] Für beide Komplexe sind die P-W-Bindungen jeweils identisch, d.h. im Rahmen des 3σ-Kriteriums und weisen Werte von 2.4925(18) Å und 2.5199(5) Å auf.^[205]

Um mehr Einblick in die Bildung von **35a** oder **35b** zu erhalten, wurde im Fall von MeNH₂ ein VT-³¹P{¹H}-NMR-Experiment in einem Temperaturbereich von -80 °C bis 25 °C durchgeführt. Eine Auswahl der erhaltenen Spektren ist in Abbildung 48 gezeigt. Zunächst ist festzustellen, dass in keinem Spektrum der Diphosphan-Komplex **35a** zu beobachten ist. Weiterhin sind keine bereits bekannten Signale aus Abbildung 27 zu erkennen, sodass die Reaktion mit MeNH₂ bereits bei -80 °C abgeschlossen war. Auffällig ist, dass verbreiterte Signale bei -45.7 ppm und -50.1 ppm sowie bei 57.2 ppm und 56.5 ppm mit hohen P-P-Kopplungskonstanten von 460.7 Hz und 390.9 Hz zu beobachten sind. Diese Tieffeld-Signale koaleszieren zwischen -70 °C und -60 °C zu einem neuen Signal bei 64.1 ppm. Das dazu korrespondierende Signal des AB-Spinsystems befindet sich bei -34.2 ppm und zeigt ebenfalls eine hohe P-P-Kopplungskonstante von 418.7 Hz. Aufgrund der chemischen Verschiebung, der hohen Kopplungskonstanten und der großen Halbwertsbreite der besprochenen Signale ist eine Analogie zu Komplex **29** und **30** (vgl. Schema 53 und Schema 62) nahe liegend.

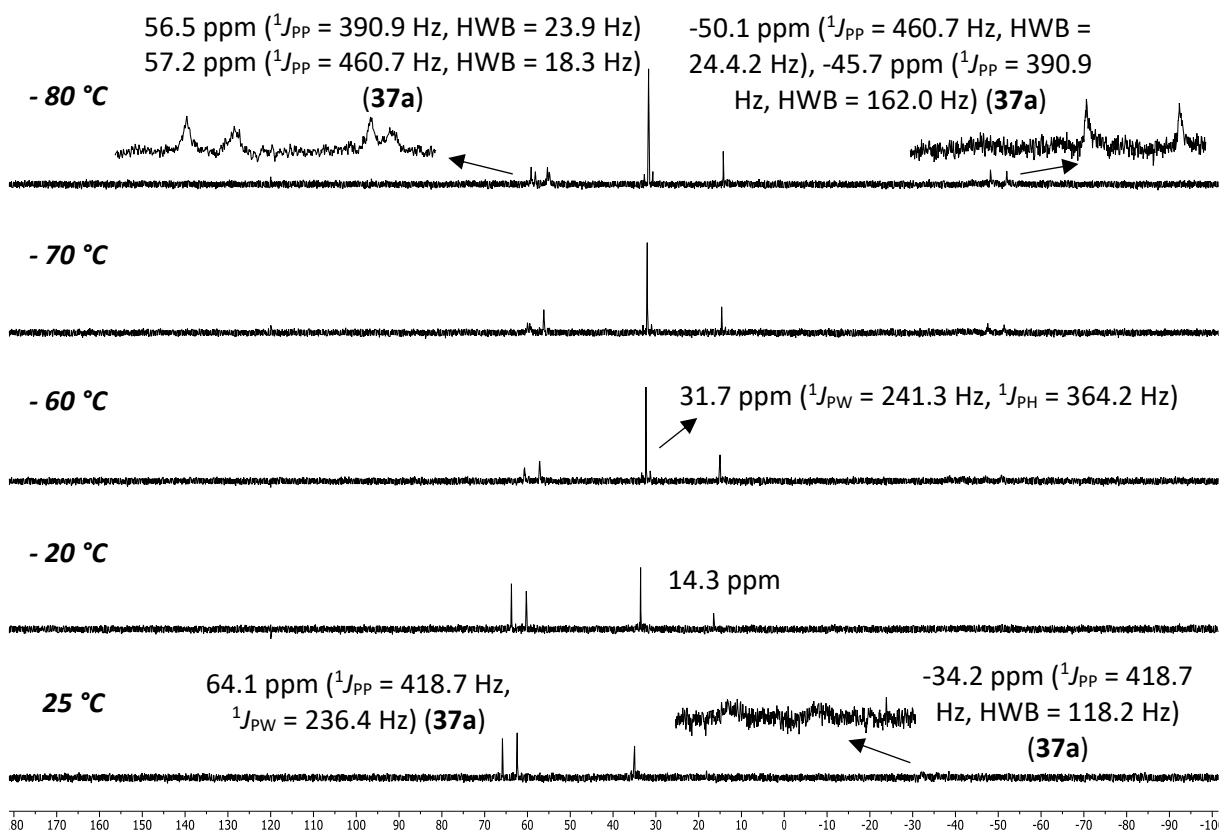
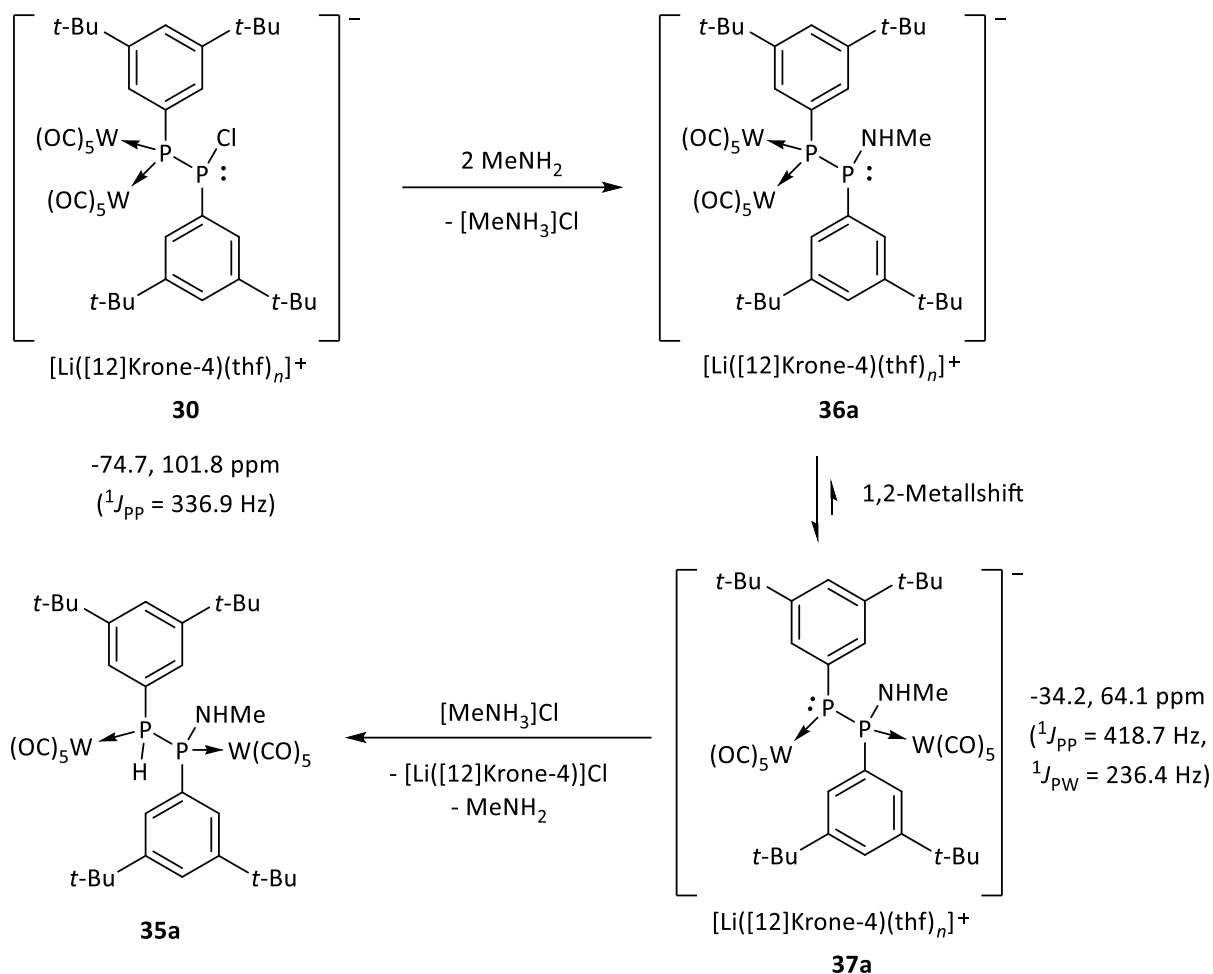


Abbildung 48. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (THF) der Reaktionsmischung von **37a**.

Aus diesem Grund wird vermutet, dass es sich bei den Signalen um das Reaktionsprodukt **37a** handelt, welches durch Reaktion von **30** mit MeNH₂ und über **36a** gebildet wird. Die Struktur und der Vorschlag zur Bildung von **36a** und **37a** ist in Schema 62 gegeben. Die chemische Verschiebung von **37a** ist erkennbar abweichend zu **30**, sodass eindeutig kein Phosphanyliden-Zentrum vorhanden ist. Im Einklang dazu steht insbesondere die beobachtete P-W-Kopplungskonstante von 236.4 Hz, die in Übereinstimmung mit diesem Substitutionsmuster ist. Weiterhin deckt sich die hohe P-P-Kopplungskonstante von 418.7 Hz mit der anionischen Diphosphan-Struktur von **37a**, da für metallfreie Verbindungen^[185] ähnlich hohe Werte beobachtet wurden. Zusammenfassend bekräftigen diese spektroskopischen Daten den strukturellen Vorschlag von **37a** als Produkt. Die Bildung von **35a** aus **37a** lässt sich zudem einfach durch Protonierung mit [MeNH₃]Cl erklären (Schema 62). Diese Protonierung läuft nur sehr langsam ab, da [MeNH₃]Cl eine schwache Brønsted-Säure ist. Aus diesem Grund erfolgt eine quantitative Umsetzung zu **35a** erst durch längeres Rühren über Nacht oder während der Aufarbeitung in Folge der Konzentrationszunahme. Entsprechende Resonanzsignale wurden für **36a** nicht beobachtet, da wohl möglich eine schnelle Folgereaktion zu **37a** stattfindet. Eine vergleichbare Konstellation oder Gleichgewichtssituation lag bereits für die beiden Komplexe **29** und **30** vor, wo allerdings der umgekehrte Fall bevorzugt war. Die Aufspaltung des Signals von **37a** bei tiefen Temperaturen ist auf die Existenz von zwei Isomeren zurückzuführen.

3.3.8 | Reaktionen des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit MeNH₂ und *i*-PrNH₂



Schema 62. Struktureller Vorschlag für die Produkte **36a** und **37a** und die Folgereaktion zu **35a**.

Möglich wäre, dass die Koordination des W(CO)₅-Fragmentes kontinuierlich zwischen den beiden magnetisch nicht äquivalenten freien Elektronenpaaren am Phosphoratom wechselt. Dieser dynamische Prozess ist bei tiefen Temperaturen eingefroren, wodurch die zwei Isomere resultieren. Als Energiebarriere wurde ein plausibler Wert von 9.6 kcal/mol berechnet, wobei als Koaleszenztemperatur 208.15 K (-65 °C) gewählt wurde (für die Berechnung s. Kapitel 3.3.15). Die Nebenprodukte bei 31.7 ppm mit ¹J_{PW} = 241.3 Hz und ¹J_{PH} = 364.2 sowie 14.3 ppm sind in allen Spektren von Abbildung 48 zu sehen. Bei ersterem Nebenprodukt kann es sich vermutlich um den ursprünglich gewünschten Aminophosphan-Komplex [W(CO)₅(ArP(H)NHMe)] handeln, da zum einen die chemische Verschiebung und zum anderen die P-W-Kopplungskonstante typisch für aryl-substituierte Komplexe ist (s. Kapitel 3.3.15 und Abbildung 71 zum Vergleich der Kopplung). Jedoch war es nicht möglich die Verbindung zu isolieren, da sie immer nur in sehr geringen Anteilen (ca. 4 %) gebildet wurde.

Für die Reaktion mit *i*-PrNH₂ wurde kein analoges VT-NMR-Experiment durchgeführt. Allerdings gibt bereits das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur einen guten Einblick in die Produktmischung (Abbildung 49). Im Spektrum sind insgesamt fünf Produkte zu sehen, wobei drei davon eindeutig den Verbindungen **35b**, **36b** und **37b** zugeordnet werden können (Schema 63).

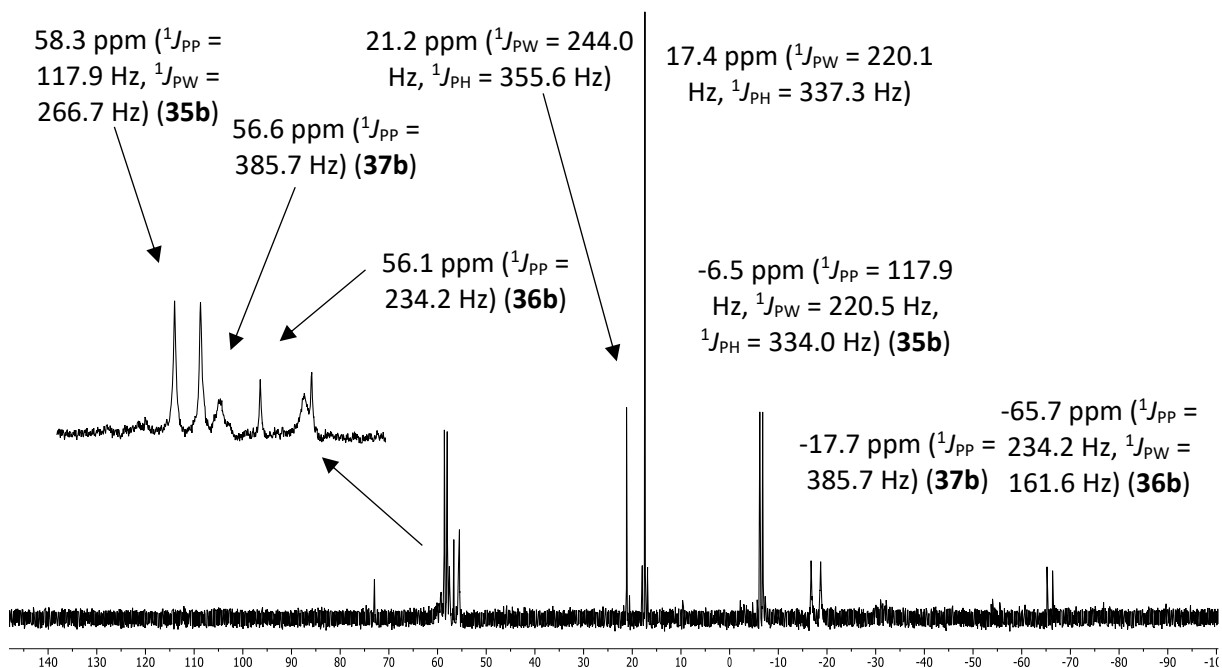
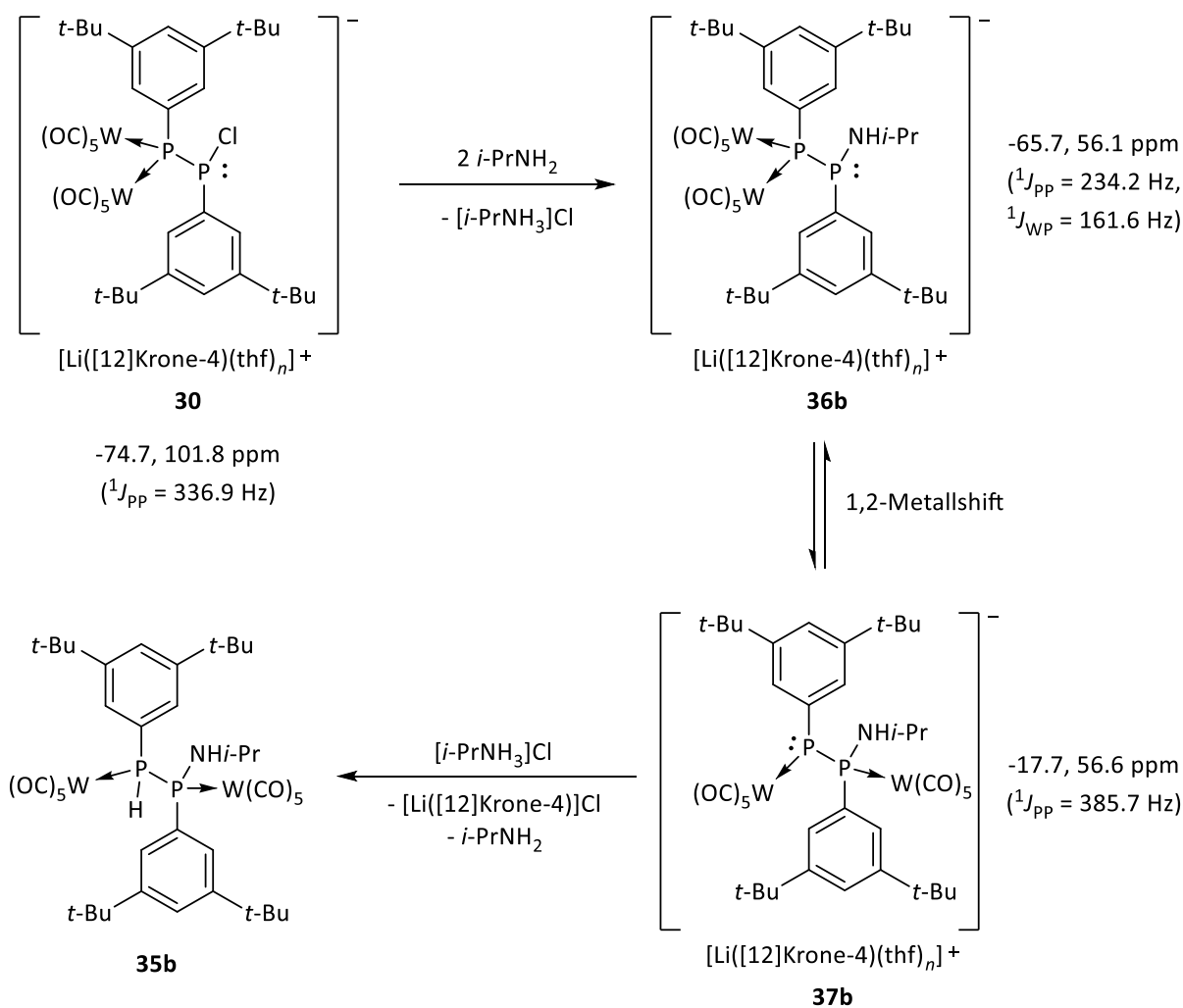


Abbildung 49. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF) der Reaktionsmischung von **35b**, **36b** und **37b**.



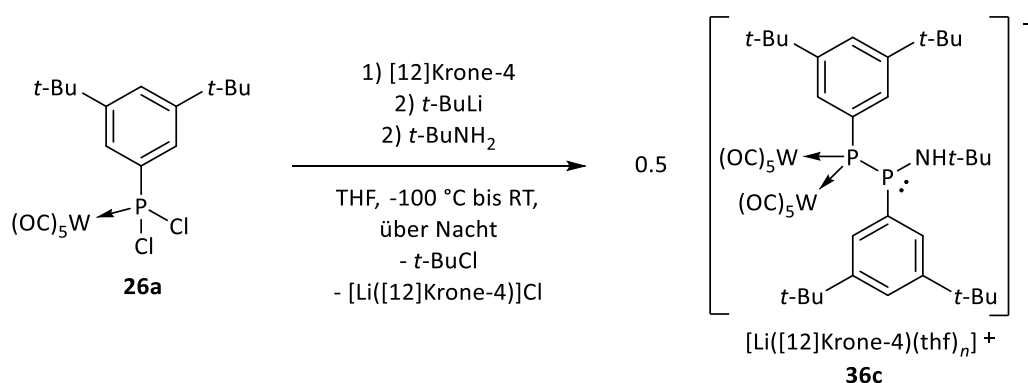
Schema 63. Struktureller Vorschlag für die Produkte **36b** und **37b** und die Folgereaktion zu **35b**.

3.3.9 | Reaktion des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit t-BuNH₂

Bemerkenswert ist an dieser Stelle, dass bei dieser Reaktion die Spezies **36b** tatsächlich spektroskopisch beobachtet werden konnte. Die Resonanzsignale von **36b** liegen in einem typischen Bereich für Phosphanlyden-Phosphorane bei -65.7 ppm und 56.1 ppm und besitzen eine charakteristische P-W-Kopplungskonstante von 161.6 Hz.^[149] Der Verschiebungsbereich ist zudem vergleichbar mit dem Komplex **32** (s. Abbildung 40). Verbindung **37b** kann ebenfalls bei -17.7 ppm und 56.6 ppm beobachtet werden und besitzt analog zu **37a** eine hohe P-P-Kopplungskonstante von 385.7 Hz. Das Endprodukt **35b**, welches sich langsam aus **37b** bildet, ist auch im Spektrum enthalten. Der Grund weshalb **36b** in der Reaktion beobachten kann, liegt wahrscheinlich an der größeren Sperrigkeit des Isopropylrestes im Vergleich zum Methylrest in **36a**. Dadurch ist die Gleichgewichtsreaktion bzw. der 1,2-Metallshift von **36b** zu **37b** erschwert. Im Fall von **36a** ist der Methylsubstituent zu klein, um die Umlagerung zu **37a** zu verhindern. Die Nebenprodukte bei 17.4 ppm und 21.2 ppm sind vergleichbar mit den Nebenprodukten von der Reaktion mit MeNH₂, aber nicht äquivalent. Deshalb ist eine Substitution durch eine Amin-Funktion an beiden Verbindungen wahrscheinlich. Bei dem Signal bei 21.2 ppm ist aufgrund der P-W-Kopplungskonstante von 244.0 Hz und der P-H-Kopplungskonstante von 355.6 Hz der Aminophosphan-Komplex [W(CO)₅(ArP(H)*i*-Pr)] als korrespondierende Verbindung denkbar.

3.3.9. Reaktion des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit t-BuNH₂

Um den sterischen Einfluss des Amins auf den Reaktionsverlauf und die Produktbildung zu untersuchen, wurde ein sterisch anspruchsvolles Amin eingesetzt, d.h. die Reaktion mit t-BuNH₂ unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dazu wurde bei -100 °C **26a** mit t-BuLi und t-BuNH₂ in Gegenwart von [12]Krone-4 umgesetzt (Schema 64).



Schema 64. Darstellung des Phosphanlyden-Phosphoran-Komplexes **36c**.

Die Reaktion mit t-BuNH₂ zeigte einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie vorher mit MeNH₂ oder *i*-PrNH₂, jedoch blieb die Reaktion bemerkenswerterweise bei Verbindung **36c** stehen, d.h. weitere Folgeprodukte, wie z.B. **37c** oder **35c**, wurden nicht beobachtet! Erstaunlich ist, dass der Komplex **36c** in Lösung

selbst nach Rühren über Nacht keine Folge- oder Zersetzungsreaktionen zeigte. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktion ist in Abbildung 50 abgebildet.

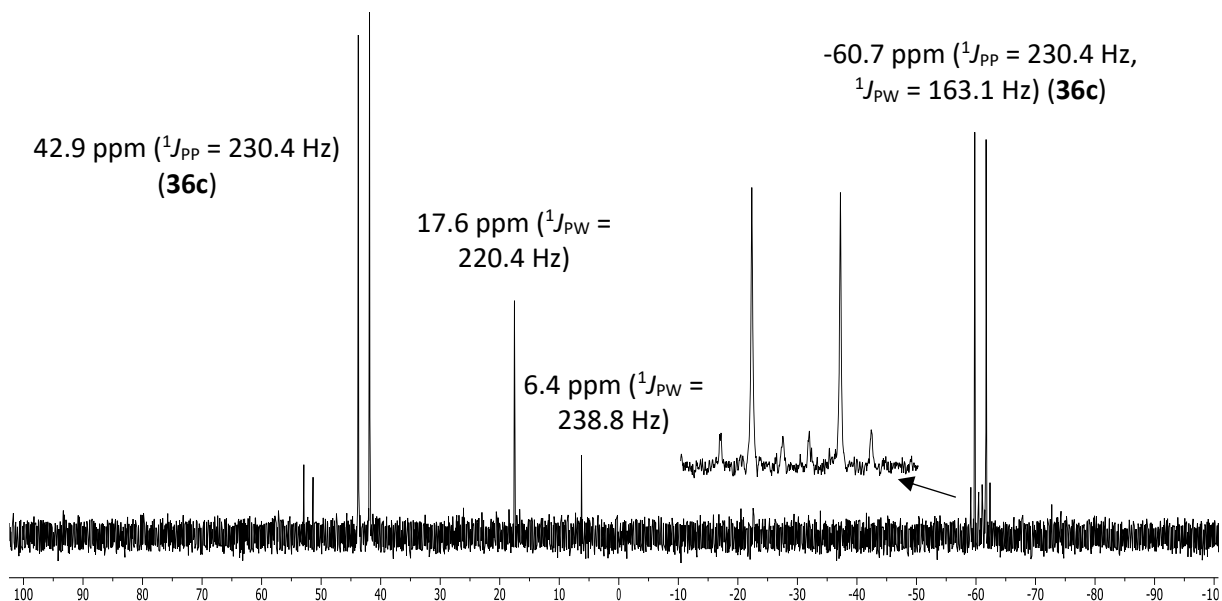
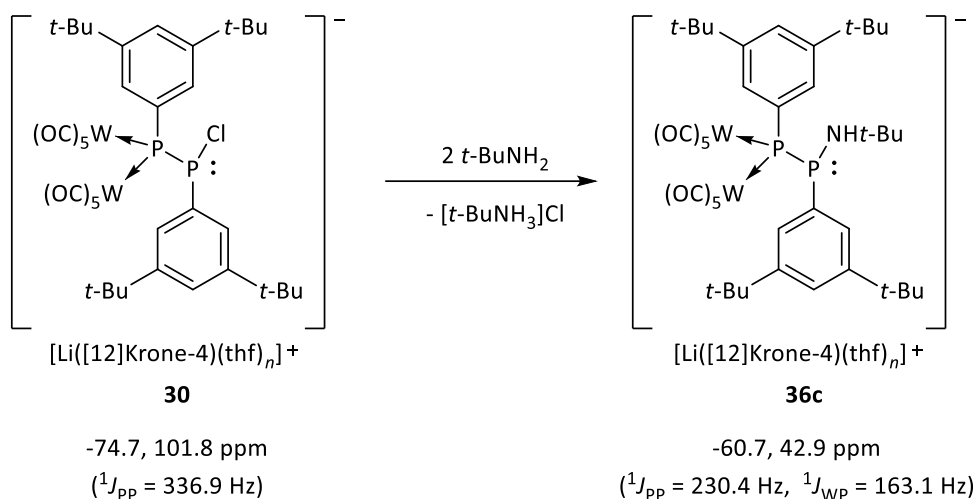


Abbildung 50. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (THF) von **36c**.

Ähnlich wie **36b** weist **36c** Resonanzsignale bei -60.7 ppm und 42.9 ppm auf. Weiterhin sind charakteristisch kleine P-P- (230.4 Hz) und P-W-Kopplungskonstanten (163.1 Hz) für **36c** festzustellen, was nun rückblickend als NMR-Signatur dieser Verbindungsklasse festgehalten werden kann. Ähnlich wie bei den Reaktionen mit MeNH₂ und *i*-PrNH₂ sind hier ebenfalls zwei Nebenprodukte bei 17.6 ppm und 6.4 ppm (¹J_{PW} = 238.8 Hz) zu beobachten. In Schema 65 ist die vorgeschlagene Reaktion von **30** zu **36c** gezeigt.

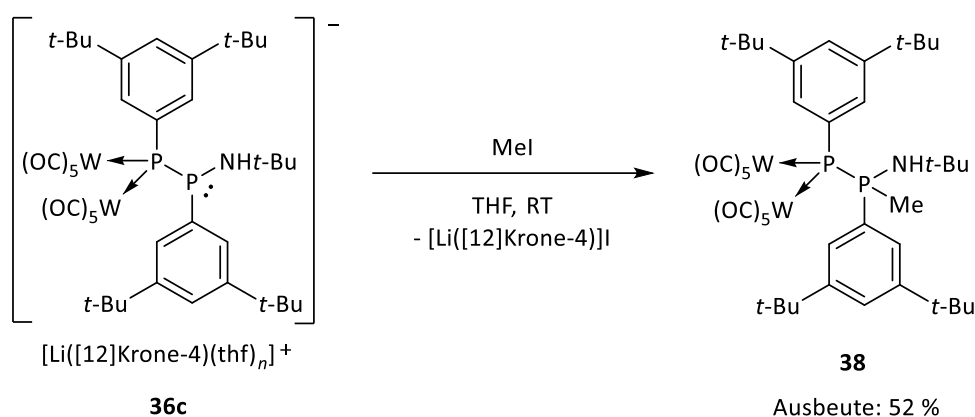


Schema 65. Vorgeschlagene Reaktion von **30** zu **36c**.

Im Anschluss wurde versucht die Verbindung **36c** zu isolieren. Jedoch zeigte sich erwartungsgemäß, dass **36c** eine hohe Hydrolyse-Empfindlichkeit aufwies. Extraktionen mit Et₂O führten zu ungewollten

Folgereaktionen und zu einem Gemisch von P-haltigen Produkten, weshalb die Isolierung von **36c** erfolglos blieb.

Um nichtsdestotrotz die Struktur von **36c** nachzuweisen und dadurch auch indirekt die Strukturvorschläge für die anderen Derivate **36a** und **36b** sowie **37a** und **37b** zu bekräftigen, wurde eine Folgereaktion mit Mel durchgeführt. Dazu wurde die Reaktionslösung von **36c** ohne Aufarbeitung mit Mel versetzt, wodurch Komplex **38** und [Li([12]Krone-4)]I gebildet wurden (Schema 66).



Schema 66. Darstellung des Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexes **38**.

Die Methylierung verlief mit hoher Selektivität und das Produkt **38** konnte durch Extraktion mit *n*-Pentan als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 52 % isoliert werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **38** ist in Abbildung 51 gezeigt.

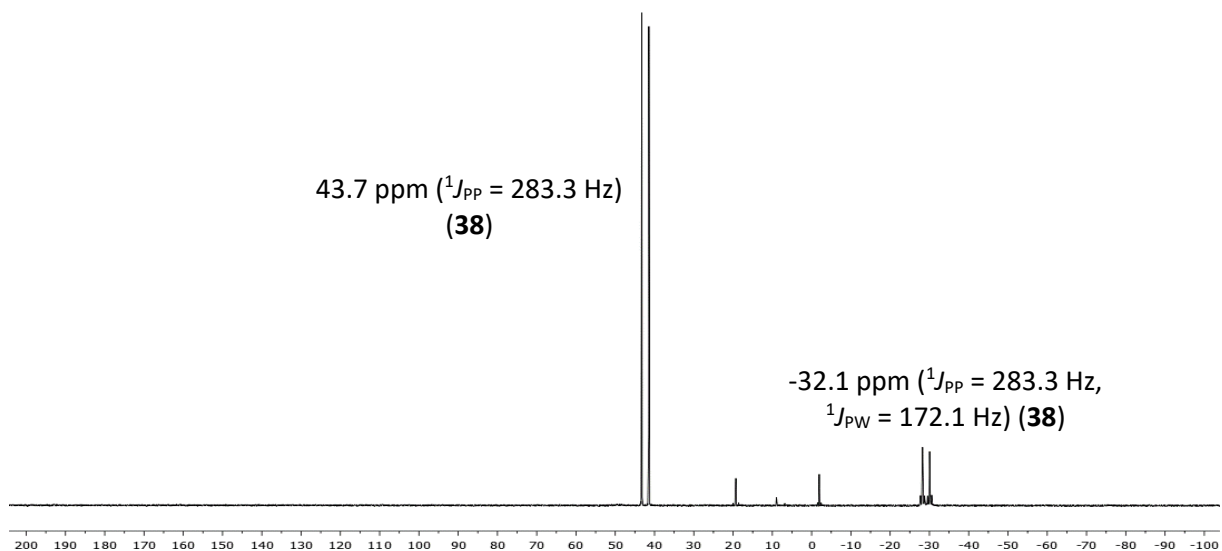


Abbildung 51. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆) der Verbindung **38**.

Die Resonanzsignale von **38** bei -32.1 ppm und 43.7 ppm befinden sich in einem typischen Verschiebungsbereich für Phosphanyliden-Phosphoran-Komplexe.^[148] Die chemische Verschiebung des Phosphanyliden-Zentrums ist im Vergleich zu **36c** deutlich in den Tieffeld-Bereich verschoben. Im Unterschied dazu ist die chemische Verschiebung des Phosphoran-Kerns beinahe unverändert geblieben.

Weiterhin ist die P-W-Kopplungskonstante von 172.1 Hz charakteristisch für das zweifach-koordinierte Phosphanyliden-Zentrum ähnlich wie im Fall von **36c**, **36b** und **32**.^[149] Für **38** wird zudem eine P-P-Kopplungskonstante von 283.3 Hz beobachtet. **38** kann auch anhand der Resonanzsignale der Aminfunktion bei 0.94 ppm (Singulett) und bei 3.10 ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz) klar im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert werden. Die Protonen der *P*-Methylgruppe (2.15 ppm) zeigen Kopplungen zu beiden Phosphoratomen ($^3J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.6$ Hz). In dem Infrarot-Spektrum konnte die Absorptionsbande der NH-Streckschwingung bei 3387 cm⁻¹ nachgewiesen werden.

Durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C konnten farblose Einkristalle von **38** erhalten werden. Die Molekülstruktur konnte durch Röntgenkristallographie-Studien bestätigt werden (Abbildung 52).

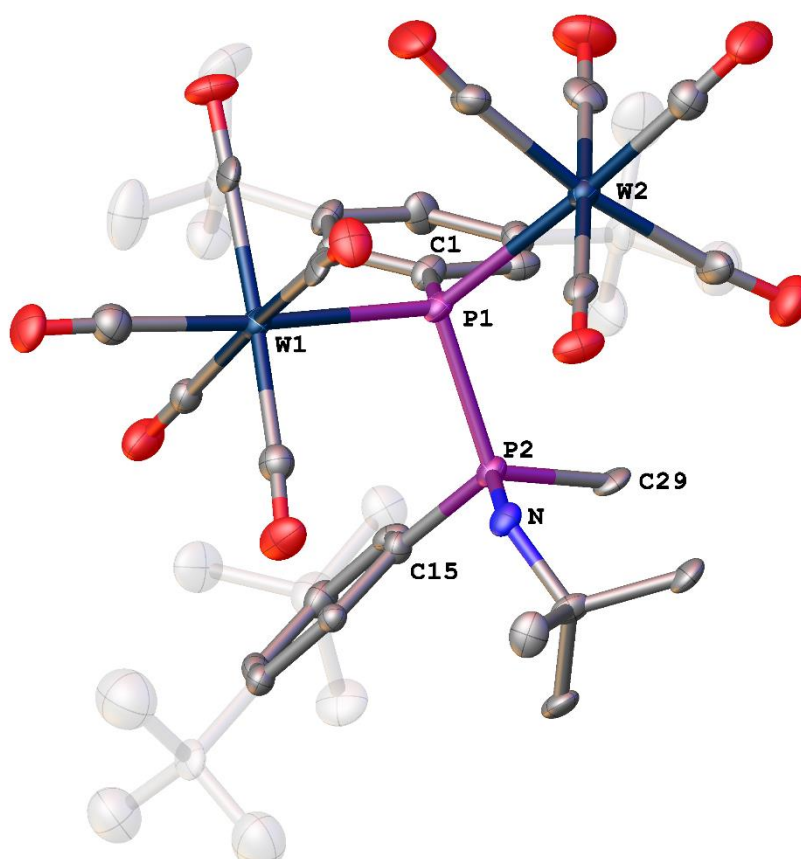
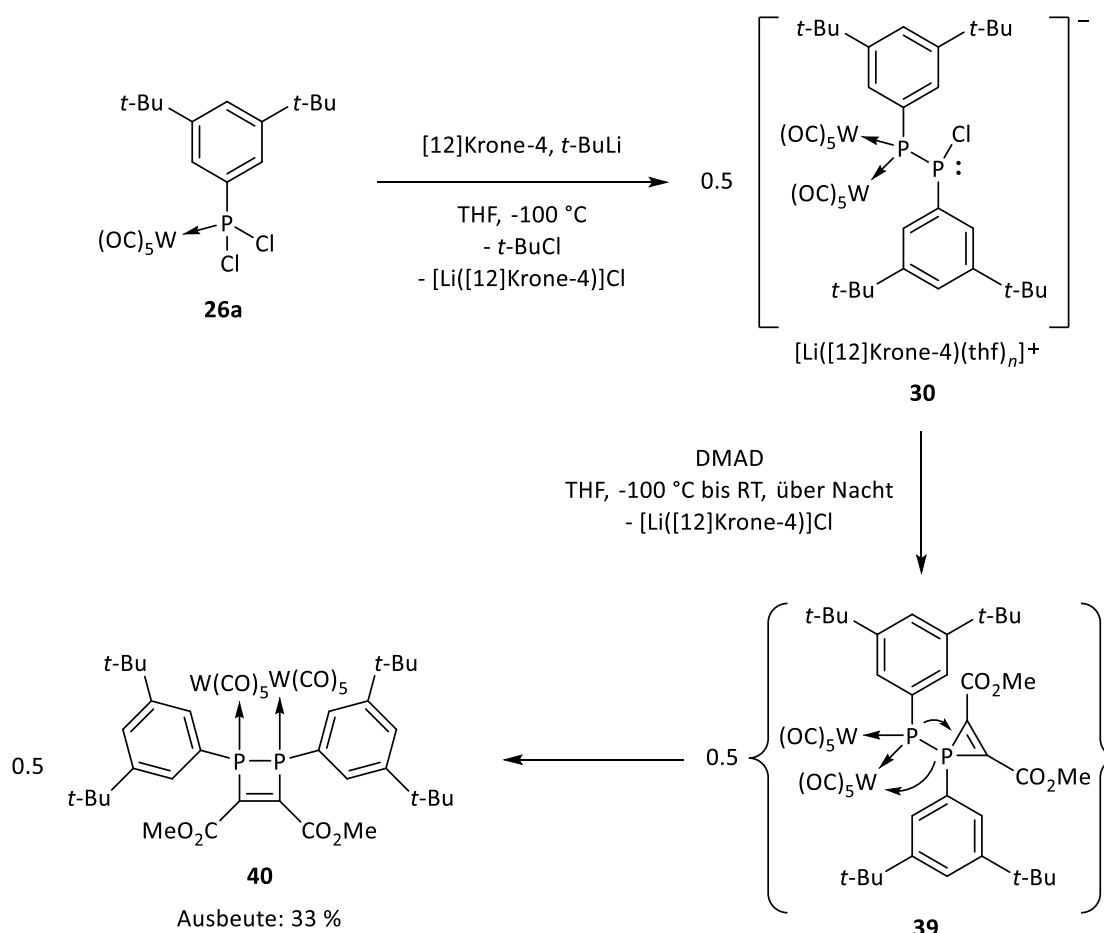


Abbildung 52. Molekülstruktur von **38** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die tert-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

In der Abbildung ist das 2*R*-Enantiomer abgebildet. Die zentrale P-P-Bindung in **38** besitzt eine Länge von 2.226(5) Å und entspricht somit einer klassischen Einfachbindung und genau den Werten nach Pykkö.^[192,201] Auffällig sind die gestreckten aber gleich langen P-W-Bindungen von 2.604(3) Å und 2.606(3) Å. Im Vergleich dazu sind die P-W-Bindungen in **32** ca. 0.5 Å kürzer, aber nichtsdestotrotz in Übereinstimmung mit der Literatur.^[149]

3.3.10. Reaktion des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27a mit DMAD

Alkine sind bewährte Abfangreagenzien für niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen, da die entsprechend gebildeten [2+1]-Cycloadditionsprodukte indirekt die Existenz des reaktiven Intermediates nachweisen. Um auch den Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27a** oder dessen Folgeprodukt **30** in einer Cycloaddition abzufangen, wurden Reaktionen mit Diphenylacetylen, 3-Phenylmethylpropiolat und DMAD durchgeführt, die jeweils eine steigende Elektrophilie aufweisen. Reaktionen mit ersteren beiden Alkinen zeigten keine bzw. unselektive Umsetzungen, jedoch keine Bildung der angestrebten 1*H*-Phosphiren-Komplexe. Für die Reaktion mit DMAD wurde dagegen eine sehr selektive Bildung eines Produktes beobachtet. Dazu wurde zunächst der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27a** bei -100 °C erzeugt und sofort mit einem Überschuss DMAD umgesetzt (Schema 67).

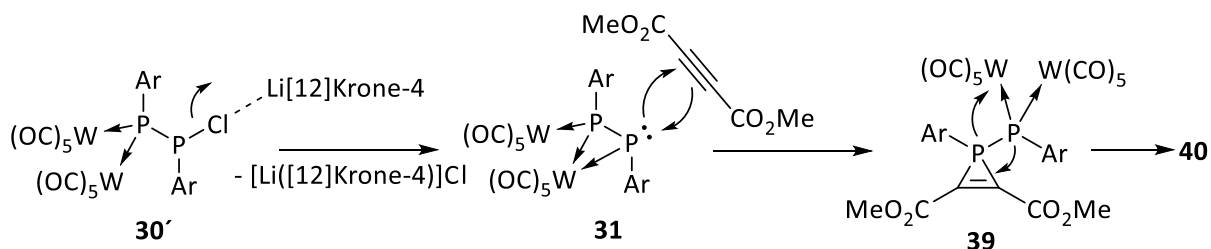


Schema 67. Darstellung des Komplexes **40** via Zwischenstufen **30** und **39**.

Nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde letztendlich ein gelber Feststoff als Produkt erhalten. Überraschenderweise wurde nicht ein 1*H*-Phosphiren-Komplex, sondern der zweikernige 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten-Komplex **40** als Produkt erhalten. Allerdings verläuft vermutlich die Bildung von **40** über den 1*H*-Phosphiren-Komplex **39**. Das Phosphanylidene-Zentrum in **39**

inseriert dabei intramolekular in die P-C-Bindung des Dreirings einhergehend mit einer haptotropen 1,2-Metallverschiebung, um Produkt **40** zu bilden. Wichtig anzumerken ist allerdings, dass zu **39** korrespondierende, bei hohem Feld zu erwartende Resonanzsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nicht beobachtet wurden. Sowohl intermolekulare^[206] als auch intramolekulare^[207] Insertionsreaktionen in die P-C-Bindung von 1*H*-Phosphirenen zu den entsprechenden viergliedrigen Heterocyclen sind in der Literatur bereits beschrieben worden, sodass der mechanistische Vorschlag durchaus überzeugend ist.

Um den Mechanismus aus Schema 67 zu belegen, wurde die beschriebene Reaktion zu **40** von Frontera quantenmechanisch (B3LYP-D3/def2-TZVP) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass zunächst ausgehend von **30** [Li([12]Krone-4)]Cl eliminiert und der μ_2 -(η^1, η^2)-Diphosphen-Komplex **31** als Intermediat gebildet wird (Schema 68).



Schema 68. Theoretischer Mechanismus der Bildung von **40** ausgehend von **30'** (Ar = 3,5-Di-tert-butylphenyl).

Bemerkenswert ist dabei, dass ähnlich wie beim Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27a** (s. Schema 54) zwei unterschiedliche Strukturen für **30** berechnet wurden. Für die Eliminierung von [Li([12]Krone-4)]Cl ist die Struktur **30'** verantwortlich, bei der eine signifikante Cl-Li-Interaktion berechnet wurde, wodurch die Eliminierung des Salzes bevorzugt wird. Der Reaktionsschritt zu **31** besitzt keine Barriere und ist mit 8 kcal/mol endergonisch (Abbildung 53).

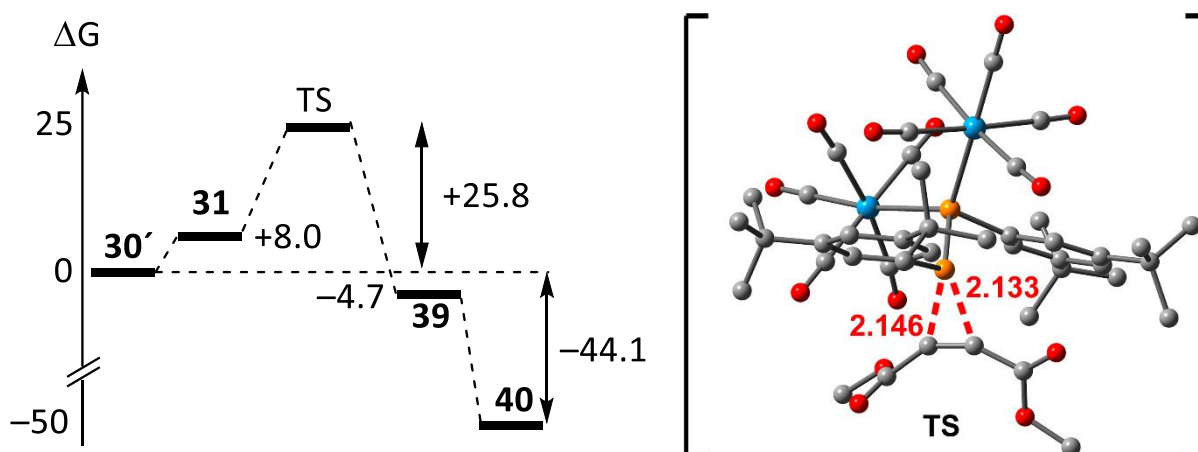


Abbildung 53. Energieprofil (B3LYP-D3/def2-TZVP) (Energien in kcal/mol) und der Übergangszustand zwischen **31** und **39** (Abstände in Å).

Anschließend erfolgt eine konzertierte [2+1]-Cycloaddition des Diphosphen-Komplexes **31** mit DMAD, wobei im Übergangszustand zwei vergleichbare P-C-Kontakte von 2.146 Å und 2.133 Å beobachtet werden (Abbildung 53). Als Barriere wurde eine moderate Energie von 17.8 kcal/mol berechnet. Die Bildung von **39** ausgehend von **30'** ist dabei mit -4.7 kcal/mol geringfügig exergonisch. Abschließend wurde für die Umlagerung zum Endprodukt **40** eine stark exergonische Reaktion von -44.1 kcal/mol festgestellt. Diese lässt sich vermutlich wesentlich auf die Verminderung der Ringspannung beim Übergang von **39** zu **40**, d.h. durch Bildung des weniger gespannten Vierrings, zurückführen. Die Verbindungsklasse der 1,2-Dihydro-1,2-diphosphete wurde zuvor sowohl von Mathey als auch von Regitz und Bertrand intensiv untersucht. Die Darstellung von entsprechenden von 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten-Komplexen erfolgte bisher über [2+2]-Cycloaddition von Alkinen mit Diphosphen-Komplexen^[208] oder über Insertion von elektrophilen terminalen Phosphiniden-Komplexen in 1*H*-Phosphiren-Komplexe.^[209] Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind die Resonanzsignale für **40** bei 43.1 ppm und 45.3 ppm zu finden, da das Produkt als zwei Diastereomere in einem Verhältnis von 75:25 anfiel (Abbildung 54).

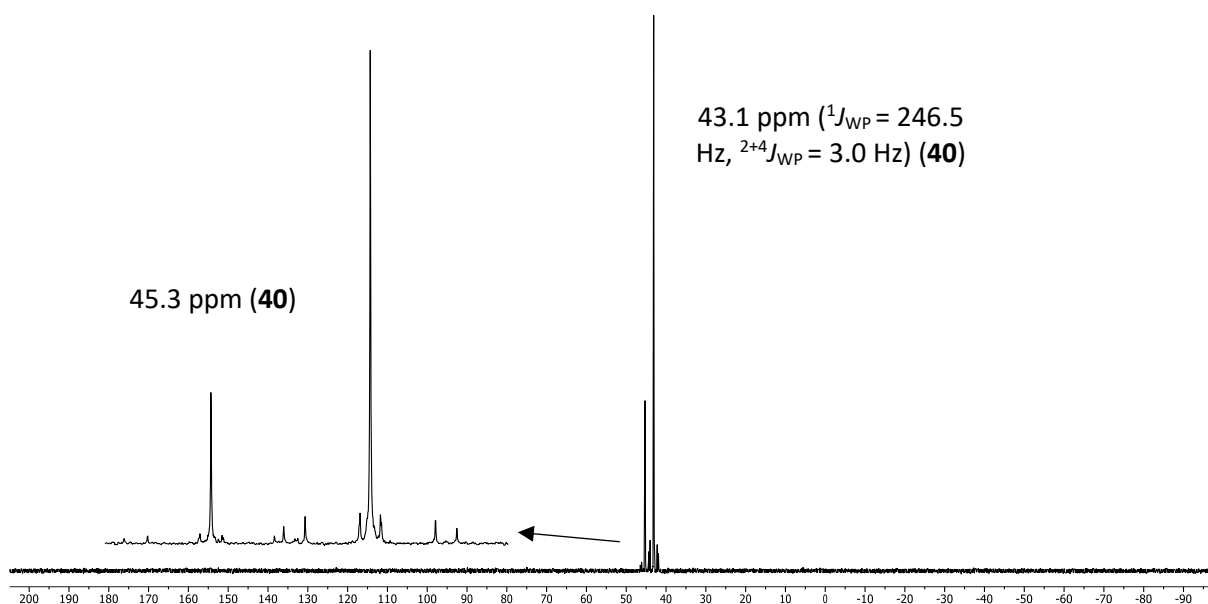


Abbildung 54. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃) der Verbindung **40**.

Zusätzlich wurden auch wenig intensive Signale beobachtet. Der Ursprung der Signale und des Kopplungsmusters resultiert aus der Überlagerung der drei Spinsysteme A₂, ABX and AA'XX', wobei das A₂- und ABX-Spinsystem dominieren. Weiterhin ist das ³¹P{¹H}-Spektrum von höherer Ordnung. Aus diesem Grund wurde dieses mithilfe von dem Programm gNMR^[184] simuliert (Abbildung 55). Mithilfe der Simulation konnten die P-W- und P-P-Kopplungskonstanten des ABX-Systems bei 43.1 ppm simuliert werden, wodurch Werte von ¹J_{WP} = 246.5 Hz, ²⁺⁴J_{WP} = 3.0 Hz und ¹J_{PP} = 35.5 Hz erhalten wurden. Dieselben Werte gelten auch für das AA'XX'-System, wobei die W-W-Kopplung auf null gesetzt wurde. Für das Diastereomer bei 45.3 ppm war die Simulation der P-W-Kopplungskonstanten nicht erfolgreich, da die Satelliten eine zu schwache Intensität aufwiesen.

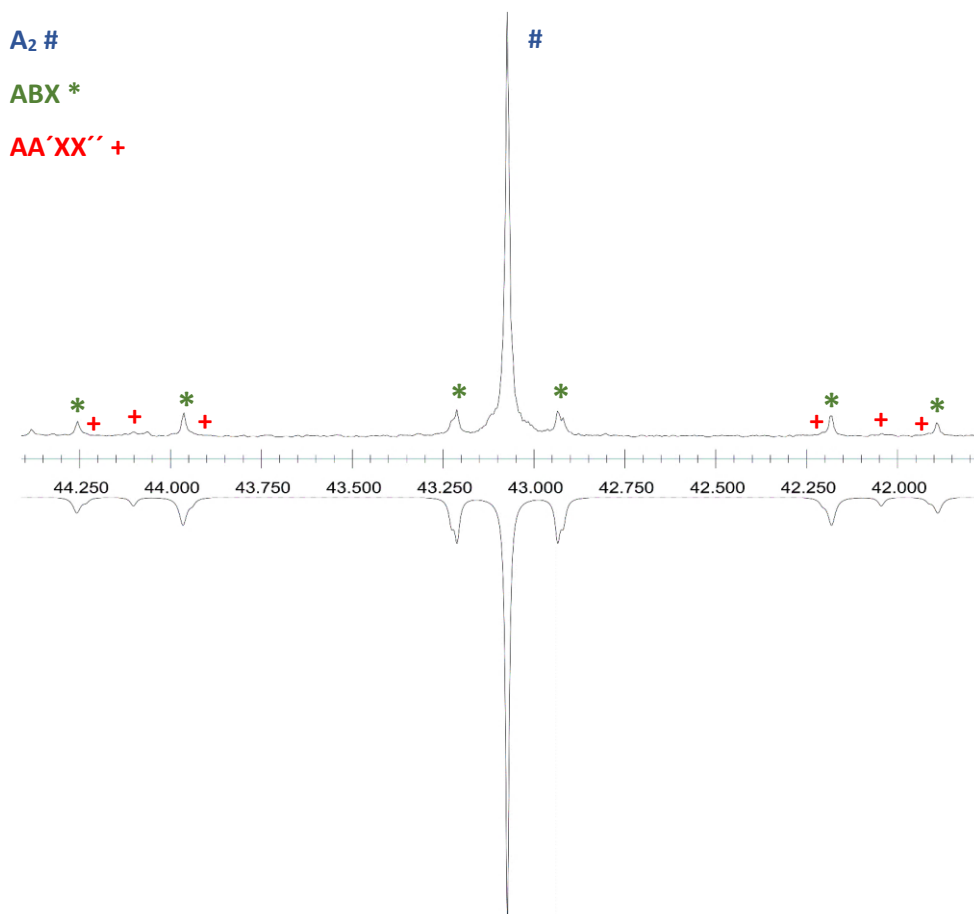


Abbildung 55. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40**.

Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten von **40** stimmen mit Literaturwerten überein.^[205] Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Methylester-Funktion bei 3.92 ppm und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 53.3 ppm sowie 162.2 ppm zu erkennen. Die Kohlenstoffatome im Vierring weisen eine chemische Verschiebung von 133.2 ppm auf. Im Infrarot-Spektrum ist die korrespondierende Absorptionsbande für die Ester-Funktion bei 1726 cm^{-1} (s) und für die C-C-Doppelbindung bei 1240 cm^{-1} (s) zu finden.

Gelbe Einkristalle von **40** konnte durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Diese wurden anschließend erfolgreich vermessen und gelöst (Abbildung 56). Die Molekülstruktur von **40** zeigt das *S,R*-Diastereomer, welches trotz der chiralen Zentren insgesamt achi-ral ist, da es eine Spiegelebene orthogonal zu der P1-P2- bzw. C1-C2-Bindung besitzt und somit eine *meso*-Verbindung darstellt. Der viergliedrige nicht-aromatische Heterocyclus ist (fast) perfekt planar, da die Torsionswinkel der zentralen Ringatome zwischen $+2.1\text{ }^\circ$ und -2.7 ° betragen. Die P1-C1- bzw. P2-C2-Bindungen von $1.842(16)\text{ \AA}$ und $1.795(16)\text{ \AA}$ sind in der typischen Ordnungsgröße von P-C-Einfachbindungen. Die C1-C2-Bindung mit einer Länge von $1.35(2)\text{ \AA}$ entspricht dagegen einer klassischen nicht konjugierten Doppelbindung. Auffällig ist die gedehnte P1-P2-Einfachbindung mit $2.299(6)\text{ \AA}$, was auf eine signifikante sterische Repulsion der Substituenten an den Phosphorzentren zurückschließen lässt.

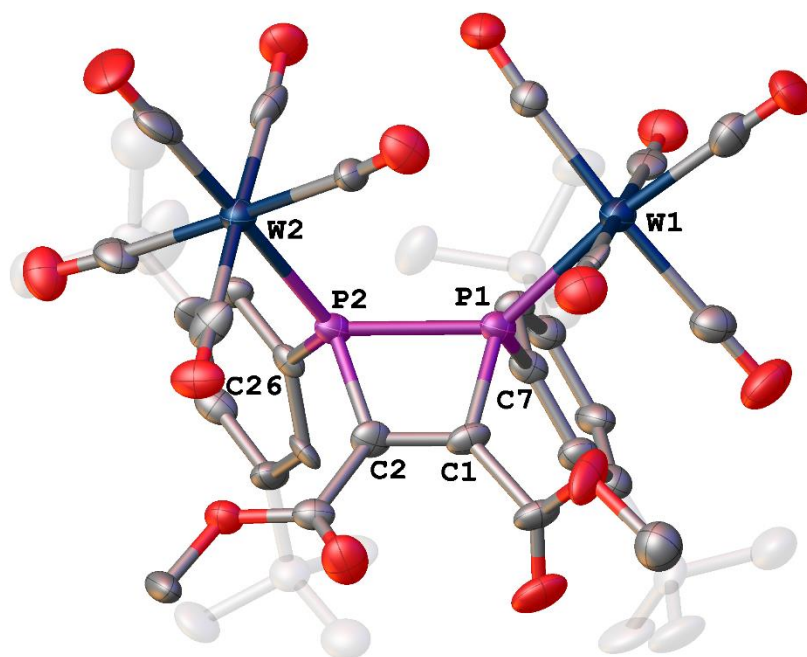
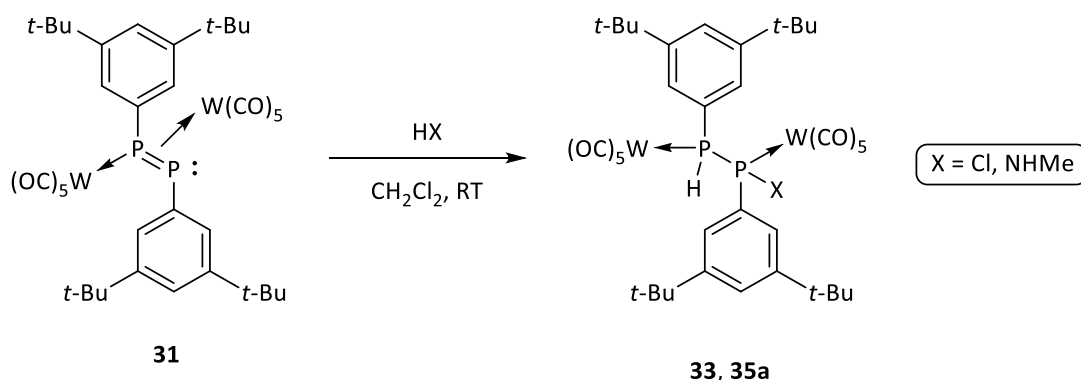


Abbildung 56. Molekülstruktur von **40** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die tert-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Unter Berücksichtigung der Repulsion sind die P-W-Bindungen mit 2.467(4) Å und 2.497(4) Å kürzer als erwartet. Bis auf Ausnahme der P-P-Bindungslänge sind alle anderen Längen in Übereinstimmung mit der Literatur.^[209,210] Der C2-C1-P1- und C1-C2-P2-Bindungswinkel beträgt 104.0(11) ° bzw. 106.2(12) ° und sind damit beide beinahe identisch. Gleiches gilt auch für die C2-P2-P1- und C1-P1-P2-Bindungswinkel mit 75.4(6) ° sowie 74.4(5) °. Auch diese Parameter sind in Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten.^[209,210]

3.3.11. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes **31** mit HCl, MeNH₂ oder t-BuNH₂

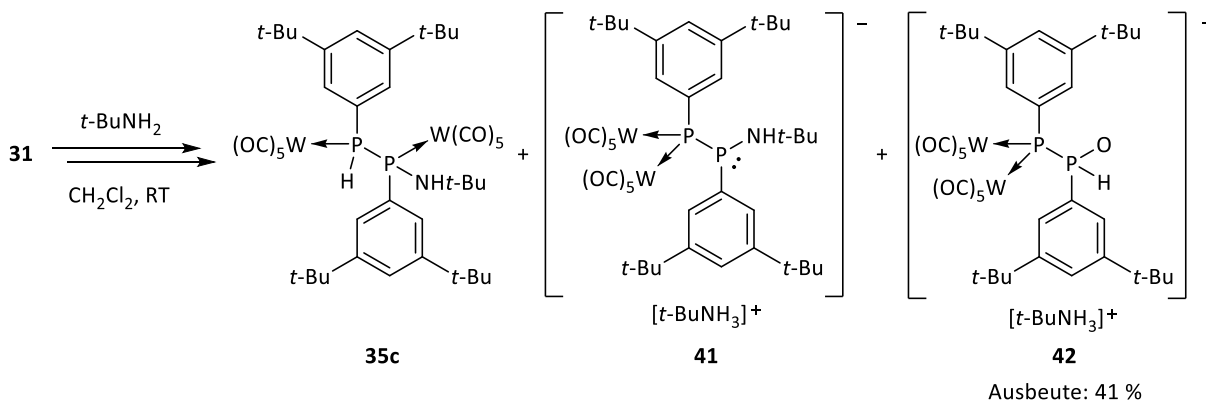
Diphosphene und deren Komplexe weisen eine charakteristische Reaktivität gegenüber protischen Reagenzien wie beispielsweise HCl^[211] oder Alkoholen auf.^[212] Für Komplexe mit der gleichen Bindungssituation wie in **31** sind bisher lediglich zwei Beispiele von Additionsreaktionen bekannt, die allerdings formal zu einer 1,1-Addition führten.^[114,213] Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen von Additionsreaktionen von protischen Reagenzien an **31** durchgeführt. Dazu wurde Komplex **31** in CH₂Cl₂ mit HCl oder MeNH₂ bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei sich die Lösungen augenblicklich von orange nach gelb verfärbten (Schema 69). Nach Reaktionskontrolle per ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde eindeutig die Bildung der bereits bekannten Diphosphan-Komplexe **33** und **35a** via 1,2-Addition beobachtet (s. Kapitel 3.3.7 und 3.3.8). In der Literatur ist eine strenge *trans*-Selektivität bei der 1,2-Addition an μ₂-(η¹,η¹)-Diphosphen-Komplexen beschrieben worden.^[212] Dieselbe Selektivität wurde für **31** nicht beobachtet, da beide Produkte **33** und **35a** in zwei Diastereomeren (83:17 für **33**) anfielen.



Schema 69. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes **31** mit HCl oder MeNH₂.

Durch diese Abweichung kann ein interessanter Unterschied in der Reaktivität zwischen μ_2 -(η^1, η^1)- und μ_2 -(η^1, η^2)-Komplexen festgehalten werden. Weiterhin kann daraus geschlossen werden, dass (teilweise) Komplex **31** und nicht **E-31** zur Reaktion gebracht wurde, da sonst eine strenge Stereoselektivität beobachtet werden müsste. Wie in Kapitel 3.3.5 gezeigt, ist die Barriere der Isomerisierung von **31** zu **E-31** sehr gering wodurch bei Raumtemperatur beide Isomere vorliegen können. Durch dieses vorgelagerte Gleichgewicht kann die beobachtete Reaktion theoretisch nur über **E-31** stattfinden. Anhand dieser Reaktionen konnte gezeigt werden, dass 1,2-Additionen an *side-on* koordinierten Diphosphenen erfolgen können und stellen damit die ersten dieser Art dar.

Um den Einfluss des sterischen Anspruches des verwendeten Amins auf die 1,2-Addition an **31** zu überprüfen, wurde **31** mit t-BuNH₂ in CH₂Cl₂ umgesetzt (Schema 70).



Schema 70. Reaktion des Diphosphen-Komplexes **31** mit t-BuNH₂.

In der Tat wurde im Fall von t-BuNH₂ eine andere Produktbildung erzielt, die eindeutig auf die Sterik des Amins zurückgeführt werden kann. Es wurden insgesamt drei Produkte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung beobachtet, die als **35c** (19 %), **41** (64 %) und **42** (17 %) identifiziert wurden (Abbildung 57). Bei **35c** handelt es sich um das 1,2-Additionsprodukt von t-BuNH₂ an **31**, welches in Kapitel 3.3.9 nicht beobachtet wurde. Sowohl die chemische Verschiebung bei 4.8 ppm und 38.8 ppm als auch die Kopplungskonstanten mit ¹J_{PP} = 103.4 Hz, ¹J_{PW} = 268.0 Hz und ¹J_{PW} = 220.3 Hz, ¹J_{PH} = 327.2 Hz stimmen mit der Struktur von **35c** und den anderen Derivaten **35a** und **35b** überein.

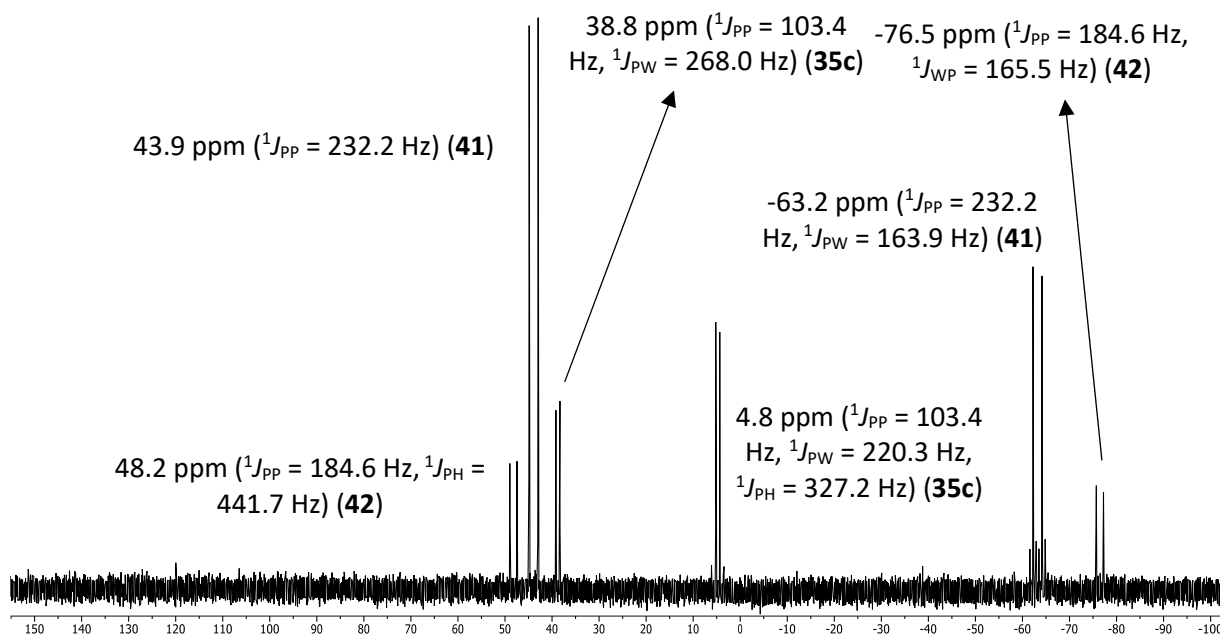
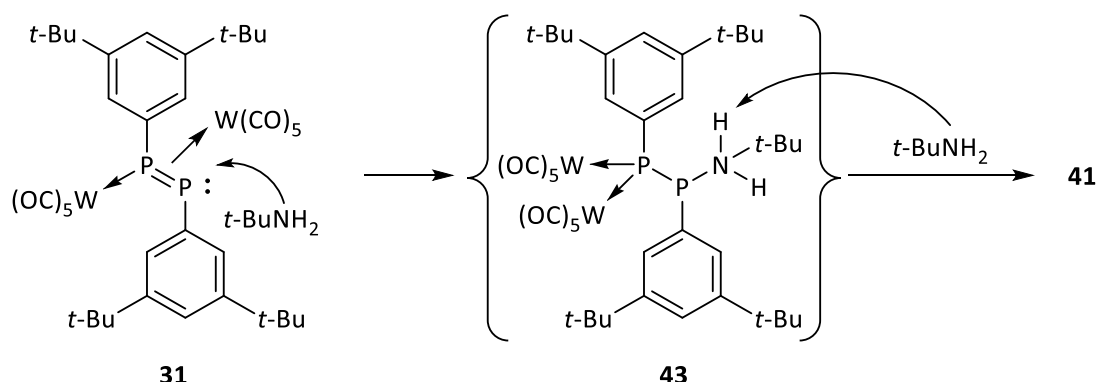


Abbildung 57. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2) der Reaktionsmischung von **35c**, **41** und **42**.

Das zweite Produkt **41** ähnelt der Verbindung **36c** stark, jedoch ist in diesem Fall das $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})]$ -Kation durch das Ammoniumion $[\text{t-BuNH}_3]^+$ ausgetauscht. Nichtsdestotrotz ist die chemischen Verschiebungen von **41** bei -63.2 ppm und 43.9 ppm beinahe identisch mit der von **36c** (-60.7 ppm, 42.9 ppm). Zusätzlich sind auch die Kopplungskonstanten mit $^1J_{\text{PP}} = 232.2$ Hz und $^1J_{\text{PW}} = 163.9$ Hz vergleichbar mit **36c** ($^1J_{\text{PP}} = 230.4$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 163.1$ Hz), sodass zusammenfassend die Struktur von **41** als bestätigt angesehen werden kann. Die Bildung von **41** lässt sich eventuell zunächst durch eine P-N Addukt-Bildung^[174] von **31** und t-BuNH_2 zu **43**, ähnlich wie es von Mathey für ein Phosphiniden-Komplex-Addukt berechnet wurde,^[170] beschreiben. Spezies **43** wird anschließend durch ein zweites Äquivalent t-BuNH_2 deprotoniert, wodurch **41** gebildet wird (Schema 71).



Schema 71. Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von **41**.

Bei der Addukt-Bildung von **43** kann der Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms auf das π^* -Orbital (LUMO) von **31** als primäre Aktion angesehen werden, wodurch die π -Bindung verändert

wird und dadurch das Metallfragment umlagert. Da die Reaktion mit einem Überschuss an Amin durchgeführt wurde, ist der Reaktionsweg von **43** zu **41** durchaus überzeugend. Bei Verwendung von nur einem Äquivalent Amin wurde eine sehr langsame Reaktion zu **35c** ohne Bildung von **41** beobachtet. Jedoch blieb der Anteil an Startmaterial immer sehr hoch. Ein Erhitzen der Reaktionsmischung auf 50 °C führte zu keiner signifikant gesteigerten Umsetzung. Noch höhere Reaktionstemperaturen wurden vermieden, um eine vollständige Isomerisierung von **31** zu **E-31** auszuschließen. Zusätzlich wurde eine Abfangreaktion von **41** mit Mel untersucht, um die enge Verwandtschaft zu **36c** zu bestätigen. So wurde tatsächlich nach Zugabe von Mel zu einer **41** enthaltende Mischung die Umsetzung zu **38** beobachtet.

Das dritte Produkt **42** ähnelt der Struktur von **32**, wobei auch hier das Kation durch [*t*-BuNH₃]⁺ ausgetauscht ist. Die Zuordnung erfolgte hier ebenfalls mithilfe der ³¹P-NMR-Daten. Verbindung **42** weist eine chemische Verschiebung von -76.5 ppm und 48.2 ppm auf und ist vergleichbar mit **32** (-73.6 ppm, 52.2 ppm). Ebenso sind die Kopplungskonstanten von **42** mit ¹J_{WP} = 165.5 Hz, ¹J_{PP} = 184.6 Hz und ¹J_{PH} = 441.7 Hz identisch mit denen von **32** (¹J_{PP} = 188.2 Hz, ¹J_{PH} = 442.4 Hz, ¹J_{PW} = 166.0 Hz). Die Bildung von **42** lässt sich durch Hydrolyse von **41** erklären, die insbesondere bei der Aufarbeitung beobachtet wurde. Aus diesem Grund war es nach Aufarbeitung möglich **42** in einer Ausbeute von 41 %, mehr als zunächst in der Reaktionsmischung vorhanden, zu isolieren. Die beiden anderen Komplexe wurden durch Waschen mit *n*-Pentan entfernt oder reagierten durch Hydrolyse zu **42** weiter. So konnte anschließend Komplex **42** vollständig charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ist die Verbindung deutlich an den Signalen für die Ammoniumgruppe bei 1.51 ppm und 7.51 ppm zu erkennen. Die P-H-Funktion ist bei 8.39 ppm als Duplett von Duplett (¹J_{PH} = 449.8 Hz, ²J_{PH} = 24.0 Hz) lokalisiert. Im Infrarot-Spektrum sind drei Absorptionsbanden der NH-Streckschwingungen bei 3302 cm⁻¹ (w), 3254 cm⁻¹ (w), 3196 cm⁻¹ (w) zu sehen. Die Absorptionsbande der PH-Streckschwingung ist schwach bei 2307 cm⁻¹ (w) zu erkennen, letztere befindet sich in derselben Größenordnung wie **32** (2354 cm⁻¹ (w)).

Von **42** konnten Einkristalle durch Verdampfung einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung bei 4 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von **42** in Abbildung 58 gibt sehr gut die zwitterionische Verbindung wieder. Die *t*-Butylgruppen der aromatischen Reste weisen eine Splitlage von 56:44 auf. Die zentrale P-P-Bindung mit 2.1762(11) Å ist um ca. 0.5 Å kürzer als eine klassische P-P-Einfachbindung und ist vergleichbar mit **32**. Die P-W-Bindungen mit Längen von 2.6053(7) Å und 2.5981(7) Å sind symmetrisch und decken sich mit den Bindungsparametern von **32** und der Literatur.^[149] Ebenso ist die P2-O1-Bindung mit einer Länge von 1.501(2) Å vergleichbar mit Literaturdaten.^[199,200] Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1 und HA besitzt einen Abstand von 2.678(1) Å sowie einen fast linearen O1-HA-N-Winkel von 171.20(7) °, was eine typische Größenordnung ist.^[214] Die verbleibenden Bindungslängen und Bindungswinkel weisen keine Unregelmäßigkeiten auf und werden aus diesem Grund nicht weiter diskutiert.

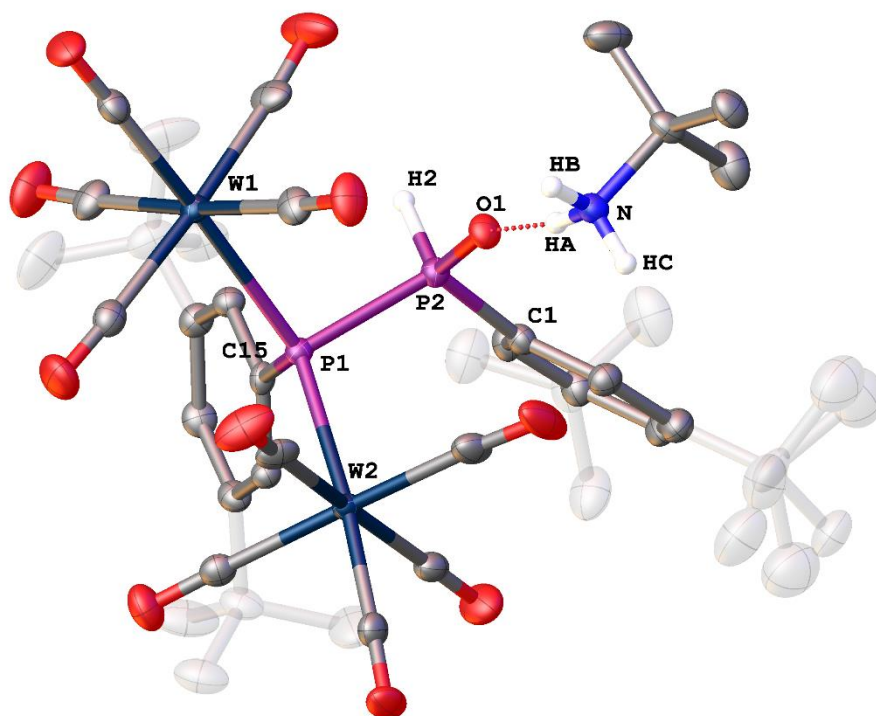
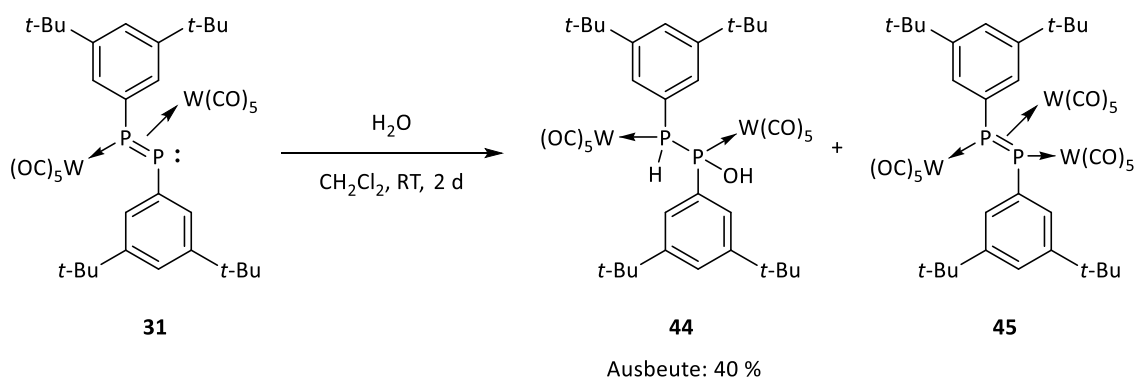


Abbildung 58. Molekülstruktur von **42** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die tert-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt. Splitlage (56:44) der t-Butylgruppen, welche transparent dargestellt sind.

3.3.12. Reaktion des Diphosphen-Komplexes 31 mit H₂O

In Analogie zu den Reaktionen von **31** mit HCl und den Aminen aus Kapitel 3.3.11, wurden ebenfalls Untersuchungen zur Reaktion von **31** mit H₂O durchgeführt. Dazu wurde der Komplex **31** in CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an H₂O zur Reaktion gebracht (Schema 72).



Schema 72. Darstellung des Diphosphan-Komplexes **44**.

Nach Zugabe von H₂O wurde keine direkte Farbänderung der Lösung von orange nach gelb oder farblos beobachtet. Dies steht im Kontrast zu den Reaktionen von **31** mit HCl oder MeNH₂, wo eine sofortige Reaktion bereits optisch beobachtet werden konnte. Die langsame Reaktionszeit wurde auch durch

eine Reaktionskontrolle per ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bestätigt, da erst nach zwei Tagen eine vollständige Umsetzung von **31** festgestellt wurde. In der Reaktionslösung wurden die zwei Verbindungen **44** (95 %) und **45** (5 %) als Produkte nachgewiesen, wobei ersteres durch Waschen mit *n*-Pentan und anschließender Extraktion mit Et₂O in einer Ausbeute von 40 % isoliert werden konnte. Komplex **44** stellt das einfache 1,2-Additionsprodukt von H₂O an **31** dar. Verbindung **45** wurde hingegen über einen komplizierten Mechanismus gebildet. Auch in diesem Fall bestand keine strenge *trans*-Stereoselektivität, da **44** als zwei Diastereomere in einem Verhältnis von 91:9 anfiel. Somit verlief die 1,2-Addition auch über Komplex **31** und nicht (ausschließlich) über *E*-**31**, da sonst nur das *trans*-Diastereomer beobachtet werden müsste.^[212] Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist in Abbildung 59 gezeigt.

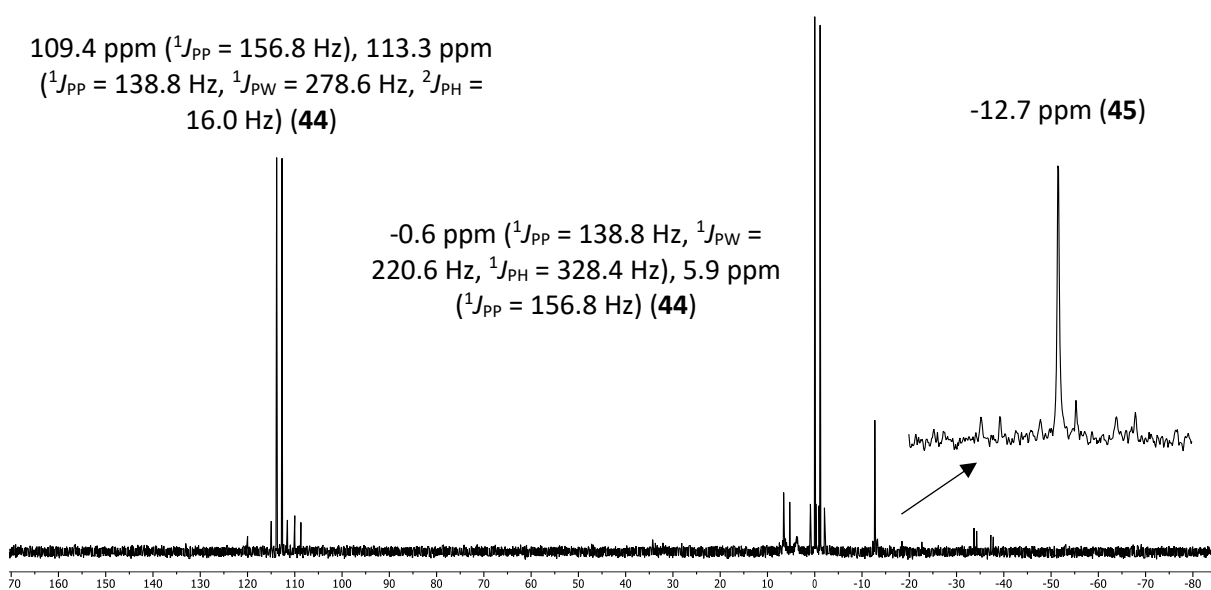


Abbildung 59. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂) der Reaktionsmischung von **44** und **45**.

Die Resonanzsignale von **44** sind bei -0.6 ppm und 113.3 ppm bzw. 5.9 ppm und 109.4 ppm mit einer typischen P-P-Kopplungskonstante von 138.8 Hz respektive 156.8 Hz zu finden. Weiterhin können, dem Substitutionsmuster entsprechende, P-W-Kopplungen von 220.6 Hz und 278.6 Hz beobachtet werden. Dem gekoppelten Spektrum sind zusätzlich die P-H-Kopplungen von 328.4 Hz und 16.0 Hz zu entnehmen, sodass zusammenfassend die ³¹P-NMR-Daten sehr gut mit der Struktur von **44** und der Literatur übereinstimmen.^[212] Das Nebenprodukt **45** weist ein Resonanzsignal bei -12.7 ppm auf. Zusätzlich werden vermehrt intensitäts-schwache Signale beobachtet, die auf weitere Spinsysteme von **45** hindeuten. Da der Komplex **45** drei ¹⁸³W-Kerne besitzt, resultiert ein Gemisch von Spinsystemen wie A₂, ABX, AA'XX' und AA'XX'X''. Eine Simulation des Resonanzsignales und der Kopplungskonstanten von **45** wurde nicht angestrebt. Die chemische Verschiebung von **45** ist ebenso in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[108,110,208] Zusätzlich konnte die Struktur von **45** mithilfe von Röntgenkristallographiestudien bestätigt werden, die weiter unten in Abbildung 60 aufgeführt sind.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **44** zeigt die P-H-Funktion bei 6.23 ppm als Duplett von Duplett (¹J_{PH} = 328.4 Hz, ²J_{PH} = 16.0 Hz). Die O-H-Funktion ist hingegen im typischen Bereich bei 3.65 ppm als breites Signal zu erkennen. Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte im ESI-Spektrum (negativer Modus) der [M-H]-Peak bei m/z 1105.132 (100 %) gefunden werden. Die Absorptionsbanden der OH- und PH-Streckschwingungen sind im Infrarot-Spektrum bei 3495 cm⁻¹ (m) bzw. 2372 cm⁻¹ (w) bestimmt worden. Geeignete Einkristalle konnten von **44** nicht erhalten werden. Stattdessen kristallisierte das Nebenprodukt **45** in Form oranger Platten aus, die anschließend vermessen und gelöst wurden (Abbildung 60).

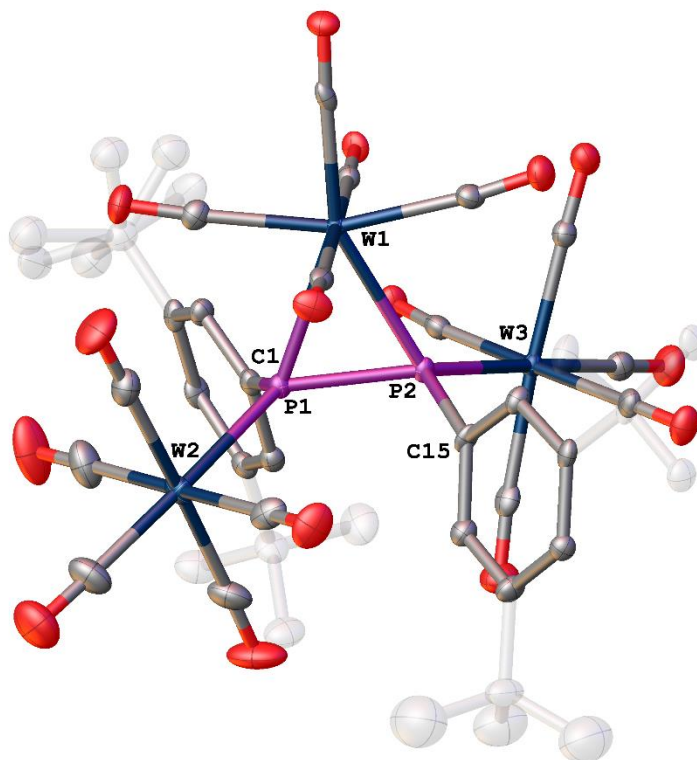
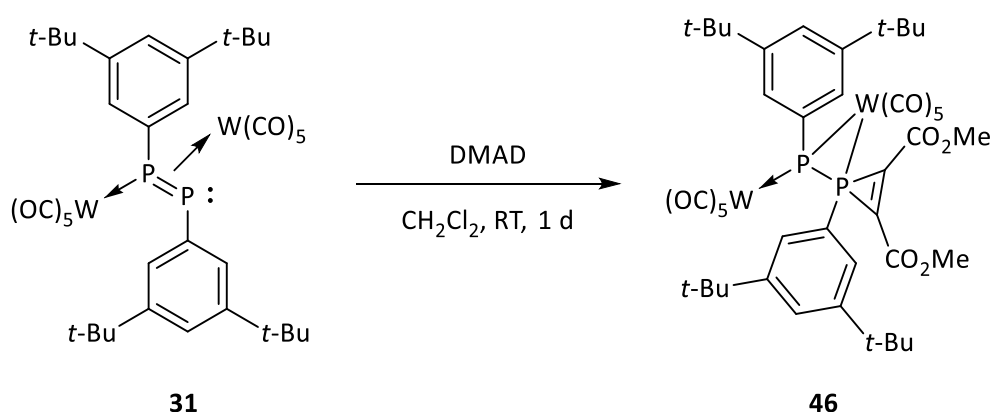


Abbildung 60. Molekülstruktur von **45** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die tert-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt. Splitlage (56:44) der t-Butylgruppen.

Zur besseren Übersicht sind die t-Butylgruppen transparent dargestellt, wobei eine dieser Gruppen eine Splitlage von 56:44 aufweist. Die *side-on* und *end-on* Koordination der drei Metallfragmente ist in der Abbildung sehr gut zu erkennen. Die organischen Substituenten nehmen dabei eine *E*-Konfiguration (Torsionswinkel C1-P1-P2-C15 145.3 °) zur Bildung des thermodynamisch stabilsten Isomers ein. Die Bindungswinkelsummen beider P-Atome, ohne Berücksichtigung des *side-on* gebundenen Fragmentes, betragen jeweils 348 ° und unterscheiden sich somit nur minimal zum dinuklearen Diphosphen-Komplex **31** (351 °). Die zentrale P-P-Bindung mit 2.136(2) Å besitzt eine ähnliche Länge wie **31** und entspricht somit einer Bindungsordnung von 1.5. In der Literatur sind eine Handvoll weiterer Beispiele beschrieben worden, weshalb die verbleibenden Bindungsparameter nicht weiter erläutert werden sollen.^[108,110,208]

3.3.13. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes 31 mit DMAD und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Neben den 1,2-Additionen von protischen Reagenzien an die P-P-Doppelbindung von **31**, waren insbesondere Cycloadditionen mit Alkinen von Interesse, da in der Literatur keine Beispiele dazu bekannt sind. Analoge Reaktionen sind lediglich an dreikernigen oder (η^1, η^1) -Komplexen erfolgreich durchgeführt worden.^[212] Aus diesem Grund wurde **31** zunächst mit Diphenylacetylen oder 3-Phenylmethylpropiolat umgesetzt, wobei unselektive und langsame Reaktionen beobachtet wurden. Beim Wechsel zu dem deutlich reaktiveren und elektrophileren DMAD wurde eine selektive Reaktion bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur festgestellt (Schema 73).



Schema 73. Reaktion des Diphosphen-Komplexes **31** mit DMAD zum postuliertem Komplex **46**.

Nach Reaktionskontrolle per $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde nicht die Bildung des [2+2]-Cycloadditionsproduktes, sondern einer Verbindung mit deutlich abweichendem chemischen Shift beobachtet (Abbildung 61).

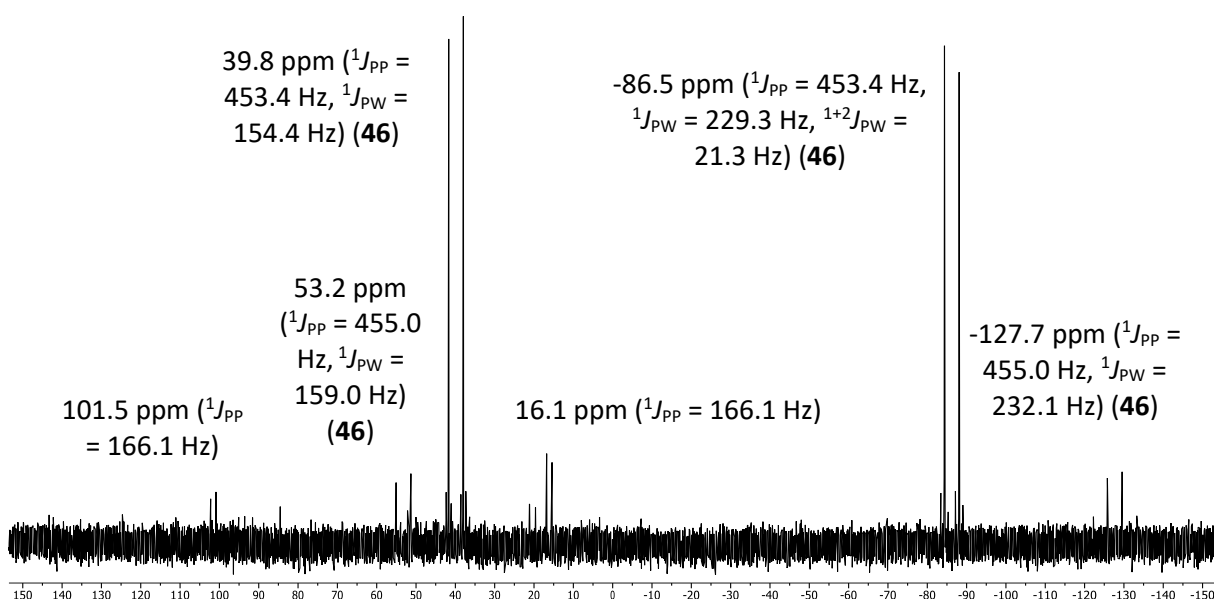
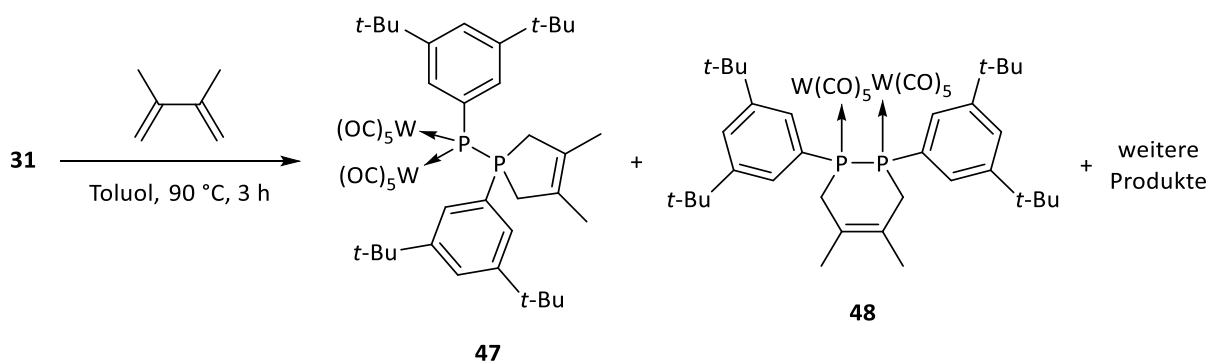


Abbildung 61. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2) der Reaktionsmischung von **31** mit DMAD.

Erwähnenswert ist, dass eine [2+2]-Cycloaddition zwischen **31** und DMAD theoretisch symmetrie-verboden ist, da bei der Überlappung der Orbitale verschiedene Vorzeichen miteinander interagieren.^[215] Aufgrund der ³¹P-NMR-Daten und des AB-Systems wurde – unter Vorbehalt – auf die Konstitution von **46** geschlossen. **46** sollte sich durch [2+1]-Cycloaddition aus **31** und DMAD bilden, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass das HOMO-Orbital in **31** am freien Elektronenpaar des Phosphoratoms lokalisiert ist. Auffällig ist, dass **46** strukturell sehr eng mit Komplex **39** (s. Schema 68) verwandt ist. Die Hochfeld-Verschiebung bei -86.5 ppm stimmt mit dem 1*H*-Phosphiren-Motiv überein.^[32,42,216] Weiterhin sind zwei unterschiedliche P-W-Kopplungen mit 232.1 Hz und 21.3 Hz zu erkennen. Eine hohe P-P-Kopplungskonstante von 455.0 Hz ist ebenfalls festzustellen. Das andere Resonanzsignal bei 39.8 ppm stimmt ebenso mit der postulierten Struktur überein, da die kleine P-W-Kopplung von 154.4 Hz auf ein Phosphanyliden-Zentrum hinweist. Widersprüchlich ist allerdings die experimentelle Beobachtung, dass keine Folgereaktion von **46** zu **40** beobachtet wurde, selbst wenn LiCl, [12]Krone-4 oder THF zugegeben wurde, um vergleichbare Reaktionsbedingungen zur Situation in Kapitel 3.3.10 (s. Schema 67) nachzustellen. Somit bleibt eine eindeutige Zuordnung der Signale in Abbildung 61 einer zugehörigen Verbindung letztendlich offen. Neben dem Hauptprodukt **46** (78 %) ist eine weitere Verbindung (12 %) bei -127.7 ppm und 53.2 ppm zu sehen, die aufgrund der ähnlichen Kopplungskonstanten ein Diastereomer von **46** repräsentieren könnte. Ein anderes Nebenprodukt (10 %) bei 16.1 ppm und 101.5 ppm kann nicht näher zugeordnet werden. Die angestrebte Isolierung des Produktes **46** scheiterte, da sich die Verbindung in Lösung innerhalb weniger Stunden unselektiv zersetzte. Ebenso blieben Aufarbeitungen mittels Säulenchromatographie bei -20 °C oder Kristallisationsversuche erfolglos.

Außer der Reaktion mit DMAD, war auch die Reaktion von **31** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien annähernd selektiv und die Hauptprodukte **47** und **48** im Verhältnis von 10:90 konnten im ³¹P-NMR-Spektrum identifiziert werden. Die Reaktion unter Angabe der Reaktionsbedingungen ist in Schema 74 gegeben.



Schema 74. Reaktion des Komplexes **31** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.

Produkt **47** stellt das [4+1]-Cycloadditionsprodukt der Reaktion des freien Elektronenpaares am Phosphor mit dem π -System des Butadiens dar. Das andere Produkt **48** hingegen entstand durch [4+2]-

Cycloaddition von **31** mit dem Butadien oder ausgehend von **47** durch eine intramolekulare Insertion des Phosphanlyden-Zentrums in die P-C-Bindung des Fünfrings. Bei Betrachtung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung lässt sich diese Zuordnung sehr gut treffen (Abbildung 62).

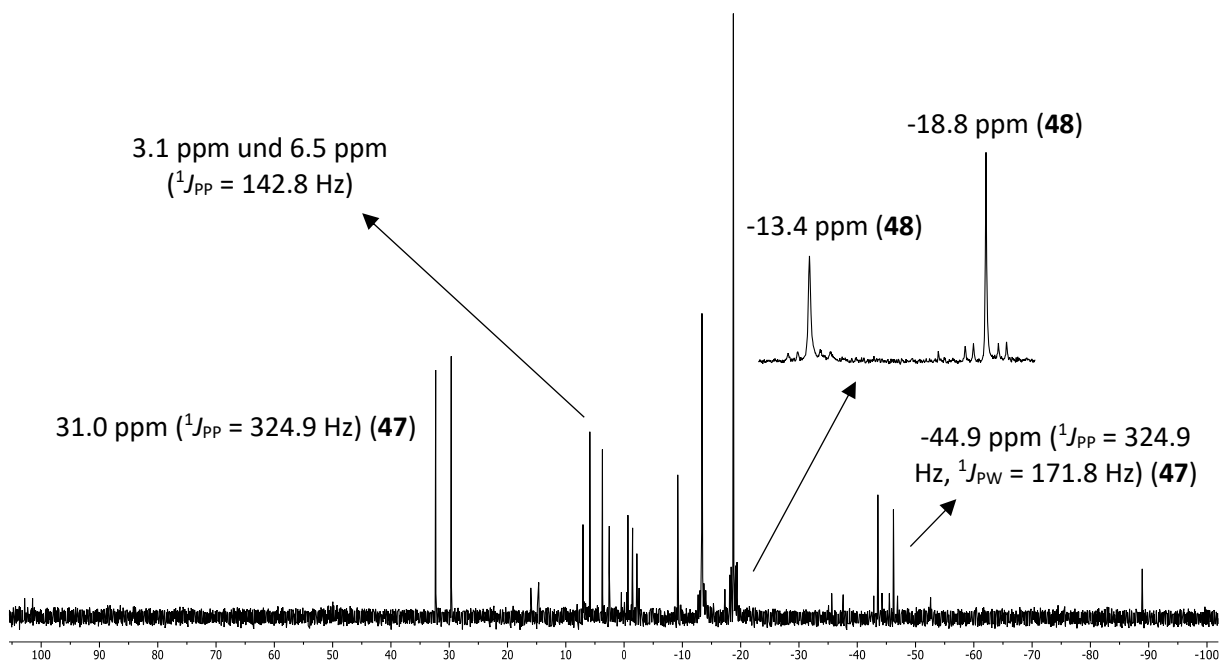


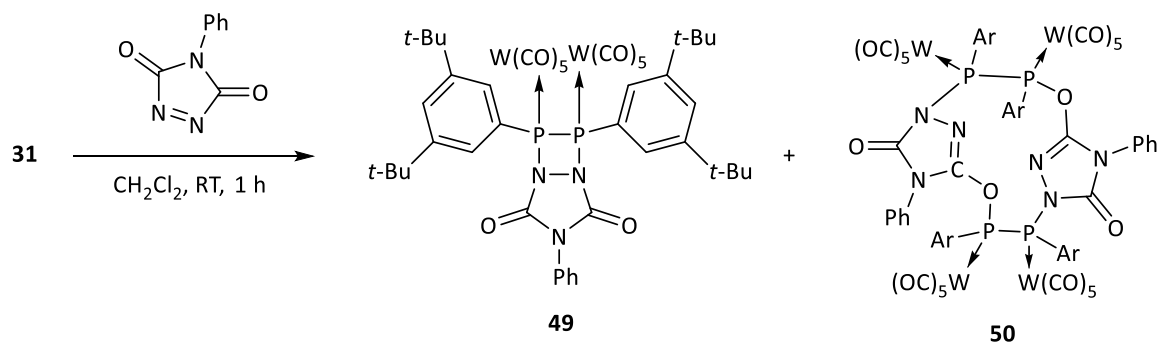
Abbildung 62. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol) der Reaktionsmischung von **47** und **48**.

Der Komplex **47** (16 %) lässt sich eindeutig an den Resonanzsignalen bei -44.9 ppm und 31.0 ppm mit einer P-P-Kopplungskonstante von 324.9 Hz nachweisen, insbesondere bei Betrachtung von Literaturdaten.^[34] Zusätzlich lässt sich anhand der P-W-Kopplung von 171.8 Hz das Phosphanlyden-Zentrum in **47** erkennen. Das Hauptprodukt **48** (55 %) fällt in zwei Diastereomeren in einem Verhältnis von 51:49 an, was auf die *cis*- und *trans*-Isomerie des sechsgliedrigen Rings beruht. Die entsprechenden Resonanzsignale für **48** bei -18.8 ppm und -13.4 ppm zeigen aufgrund der Symmetrie der Verbindung ein Singulett als Hauptsignal. Wie bereits in Kapitel 3.3.10 deutlich aufgeführt, beruhen die anderen intensitäts-schwachen Signale auf der Überlappung der verbleibenden Spinsysteme. Die chemische Verschiebung von **48** deckt sich zudem sehr gut mit literaturbekannten Derivaten.^[110] Dem dritten Produkt bei 3.1 ppm und 6.5 ppm kann keine genaue Struktur zugewiesen werden. Aufgrund der geringen Selektivität der Reaktion, war es nicht möglich die Hauptprodukte **47** und **48** per Säulenchromatographie bei -20 °C zu trennen. Zudem zersetzte sich **47** während der Aufarbeitung.

3.3.14. Reaktionen des Diphosphen-Komplexes **31** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion und DEAD

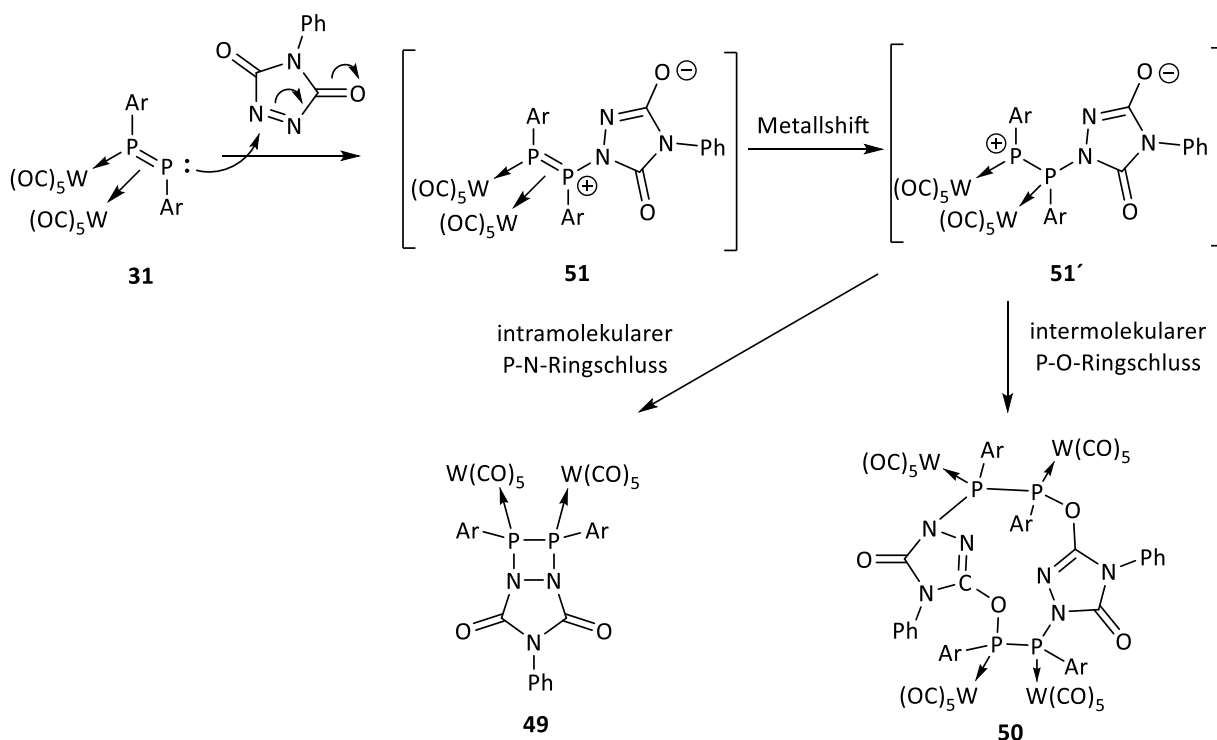
Es wurde gezeigt, dass die Reaktionen des Diphosphen-Komplexes **31** mit Alkinen teilweise erfolgreich waren, jedoch wurde nur eine geringe Selektivität erzielt. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen auf Diazene ausgeweitet, da diese eine höhere Reaktivität aufweisen. Als naheliegendes Reagenz

wurde zunächst 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion ausgewählt. Komplex **31** wurde in CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur mit dem Diazen umgesetzt (Schema 75).



Schema 75. Darstellung der Komplexe **49** und **50** (Ar = 3,5-Di-tert-butylphenyl).

Bereits nach einer Stunde wurde festgestellt, dass die Reaktion abgeschlossen war. Als (mögliche) Reaktionsprodukte wurden per $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Komplexe **49** und **50** identifiziert. Vergleichbare Verbindungen wurden bereits von Weber durch Reaktionen von Metallodiphosphenen mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion erhalten, sodass die Strukturvorschläge durchaus überzeugend sind.^[217] Komplex **49** wurde dabei wahrscheinlich durch einen schrittweisen ionischen Mechanismus gebildet (Schema 76).



Schema 76. Postulierter Mechanismus zur Bildung von **49** und **50** über die ionischen Zwischenstufen **51** und **51'** (Ar = 3,5-Di-tert-butylphenyl).

Zunächst erfolgt ein nukleophiler Angriff des Diphosphen-Komplexes (HOMO am freien Elektronenpaar des Phosphoratoms) auf das elektrophile Triazol, wodurch die Zwischenstufe **51** und nach Metallshift die Spezies **51'** gebildet wird. Anschließend findet ein intramolekularer P-N-Ringschluss zu **49** statt. Alternativ kann auch ein intermolekularer P-O-Ringschluss erfolgen, sodass als Produkt der Komplex **50** erhalten wird. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist in Abbildung 63 dargestellt und zeigt insgesamt drei Produkte.

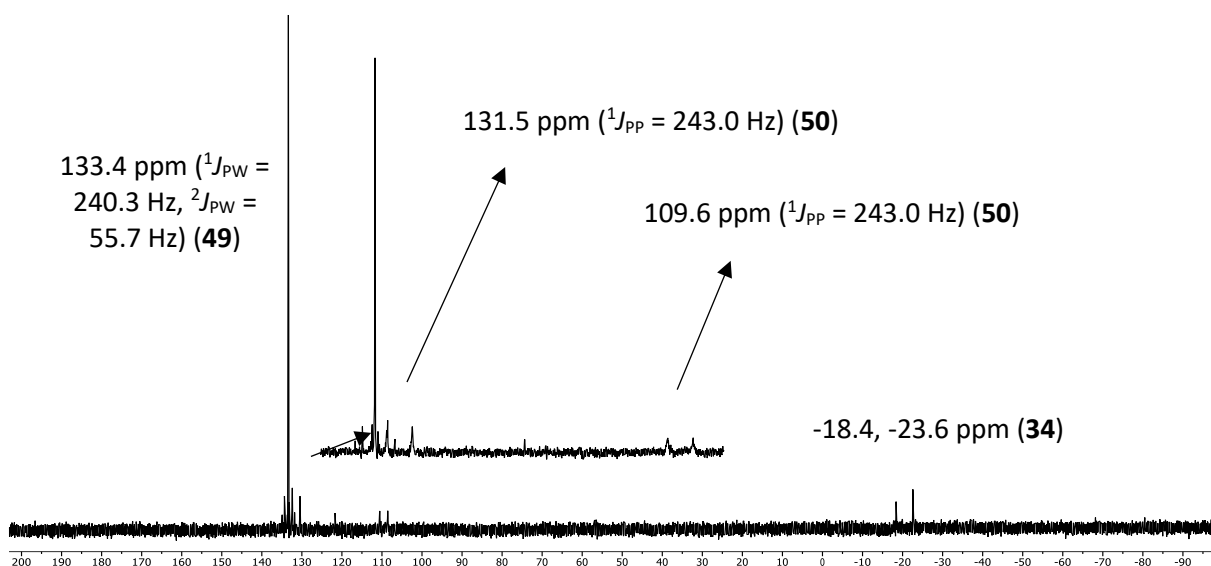
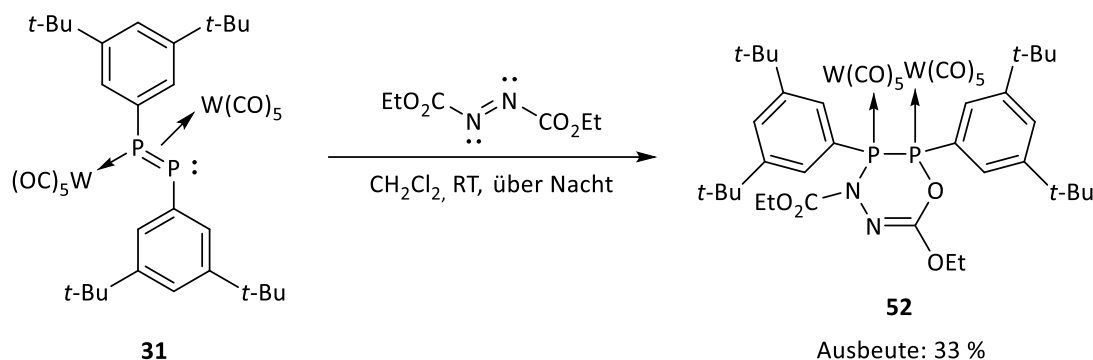


Abbildung 63. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (CH_2Cl_2) von **49** und **50**.

Das Nebenprodukt (15 %) bei -23.6 ppm und -18.4 ppm kann den beiden Diastereomeren des Diphosphan-Komplexes **34** zugeordnet werden. Hauptprodukt (53 %) bildet das Signal bei 133.4 ppm und wird aufgrund des charakteristischen Resonanzsignals (Singulett mit mehreren intensiv schwachen Signalen) der Verbindung **49** zugeordnet, was auch ein Vergleich mit verwandten Verbindungen der Literatur zeigt.^[217] Bei genauerer Betrachtung ist ein weiteres Produkt (32 %) mit verbreiterten Signalen bei 109.6 ppm und 131.5 ppm und einer P-P-Kopplungskonstante von 243.0 Hz zu erfassen, das der Struktur von **50** zugeordnet werden kann, wobei auch in diesem Fall die ^{31}P -NMR-Daten mit denen literaturbekannter Verbindungen übereinstimmen.^[217] Das theoretische Reaktionsprodukt einer [2+1]-Cycloaddition ähnlich wie **46** kann nicht beobachtet werden, da entsprechende Resonanzsignale bei hohem Feld, die für Diazaphosphiridinderivate sprechen würden, nicht identifiziert wurden.^[83,218] Produkt **49** wurde per Säulenchromatographie bei -20 °C (Al_2O_3) aufgereinigt und zum Schluss in einer Reinheit von 94 % (mit geringer Verunreinigung durch **34**) als gelber Feststoff erhalten. Die Charakterisierung des Rohproduktes erfolgte nur per ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Weitere analytische Methoden wurden aufgrund der geringen Menge an Substanz und der enthaltenen Verunreinigung der Probe nicht durchgeführt.

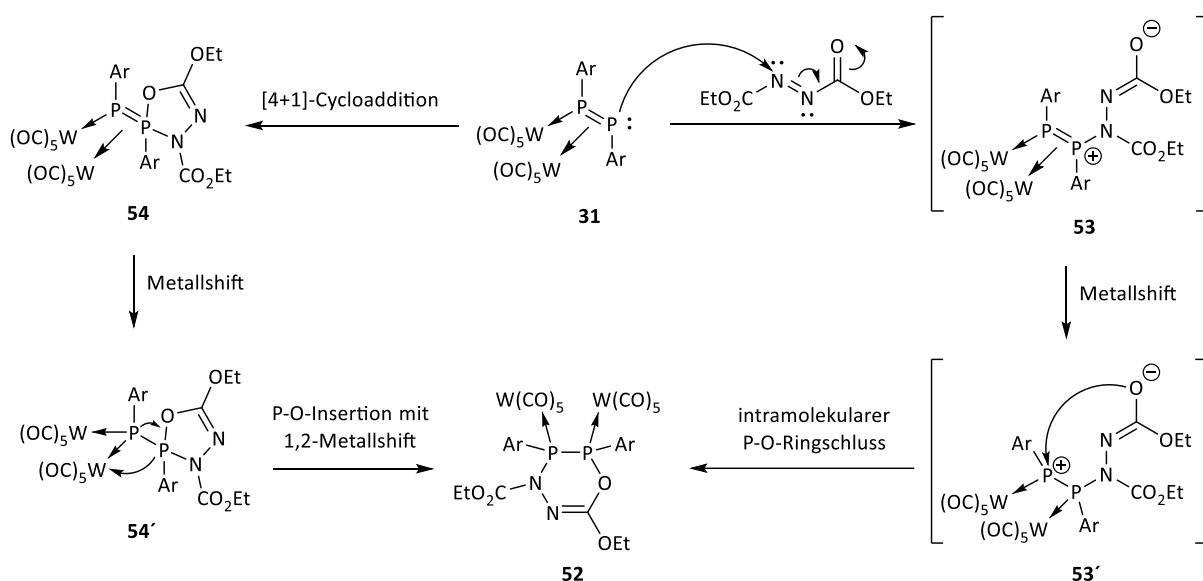
3.3.14 | Reaktionen des Diphosphen-Komplexes **31** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion und DEAD

Die Reaktivität von **31** wurde ebenfalls gegenüber Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) untersucht. Hierfür wurde **31** in CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an DEAD umgesetzt, wobei eine vollständige Umsetzung von **31** erst nach mehreren Stunden gegeben war (Schema 77).



Schema 77. Darstellung des heterocyclischen Komplexes **52**.

Erwartungsgemäß wurde nicht das [2+2]- oder [2+1]-Cycloadditionsprodukt, sondern der sechsgliedrige Heterocyclus **52** in einer selektiven Reaktion erhalten. Die Bildung von **52** kann dabei, wie bereits in Schema 76 skizziert, als schrittweise Reaktion ausgehend von einem Angriff des niederkoordinierten Phosphoratoms (HOMO am freien Elektronenpaar) auf das elektrophile Stickstoffatom angenommen werden, wodurch zunächst **53** und nach Metallshift **53'** erhalten wird (Schema 78).



Schema 78. Möglicher Mechanismus der Bildung von **52** über die ionischen Zwischenstufen **53** und **53'** bzw. **54** und **54'** (Ar = 3,5-Di-tert-butylphenyl).

Die Bildung des Endproduktes **52** erfolgt dabei durch einen intramolekularen P-O-Ringschluss. Alternativ wäre auch eine [4+1]-Cycloaddition zu Komplex **54** denkbar, der anschließend zu **54'** umlagert. Abschließend könnte eine Insertion des Phosphanylidens-Zentrums in die P-O-Bindung des Fünfrings erfolgen, wodurch, nach 1,2-Metallshift **52**, gebildet wird. Letzterer mechanistischer Vorschlag basiert

auf einer bekannten Reaktion eines Metallodiphosphens mit DEAD, wodurch eine verwandte^[219] Verbindung zu **54** erhalten wurde. Die Ringstruktur von **52** ist soweit einzigartig, da nach bestem Wissen kein weiteres Beispiel in der Literatur bekannt ist.

Verbindung **52** konnte nach Säulenchromatographie bei -20 °C (Al₂O₃) als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 33 % isoliert werden. Für **52** sind im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei Dupletts bei 68.0 ppm und 135.0 ppm mit jeweils P-W-Satelliten von 278.6 Hz bzw. 290.0 Hz aufzufinden. Dem Spektrum ist zudem eine P-P-Kopplung von 139.4 Hz zu entnehmen (Abbildung 64).

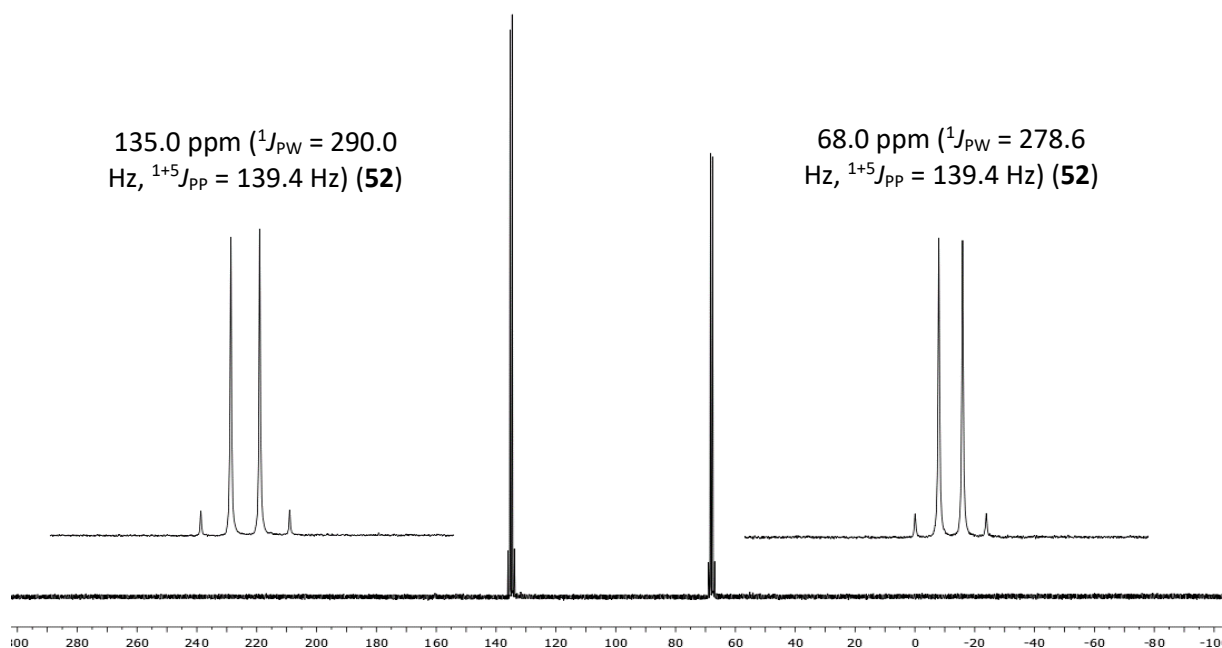


Abbildung 64. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃) der Verbindung **52**.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Ethoxy-Gruppen eindeutig bei 1.09, 1.45, 4.11, 4.23, 4.42 und 4.43 ppm zu finden, wobei die Wasserstoffatome der Methylenheiten diastereotop sind. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms im Heterocyclus beträgt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum 142.5 ppm und weist eine geminale Kopplung von 3.4 Hz zum Phosphoratom auf. Das Infrarot-Spektrum zeigt die Absorptionsbanden der Carbonylschwingung des Esters bei 1705 cm⁻¹ und die CN-Doppelbindung ruft eine Absorptionsbande bei 1670 cm⁻¹ und die CO-Bindungen Absorptionsbanden bei 1296 cm⁻¹ und 1259 cm⁻¹ hervor.

Es war ebenso möglich farblose Einkristalle von **52** durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C zu erhalten. Die Molekülstruktur von **52** und eine reduzierte Struktur des Sechsrings ist in Abbildung 65 gezeigt. In der Molekülstruktur ist der sechsgliedrige Heterocyclus sehr gut wiedergegeben, wobei der Ring sehr stark verzerrt ist und eine twist-ähnliche Konformation annimmt. Der N1-P2-P1-O1-Torsionswinkel beträgt 59.4 °. Die anderen Ringatome N1, N2, C1 und O1 liegen dagegen beinahe in einer Ebene und weisen einen Torsionswinkel von 5.4 ° auf. Die endocyclischen Winkel dieser Atome weisen Werte zwischen 116.9 ° und 131.2 ° auf.

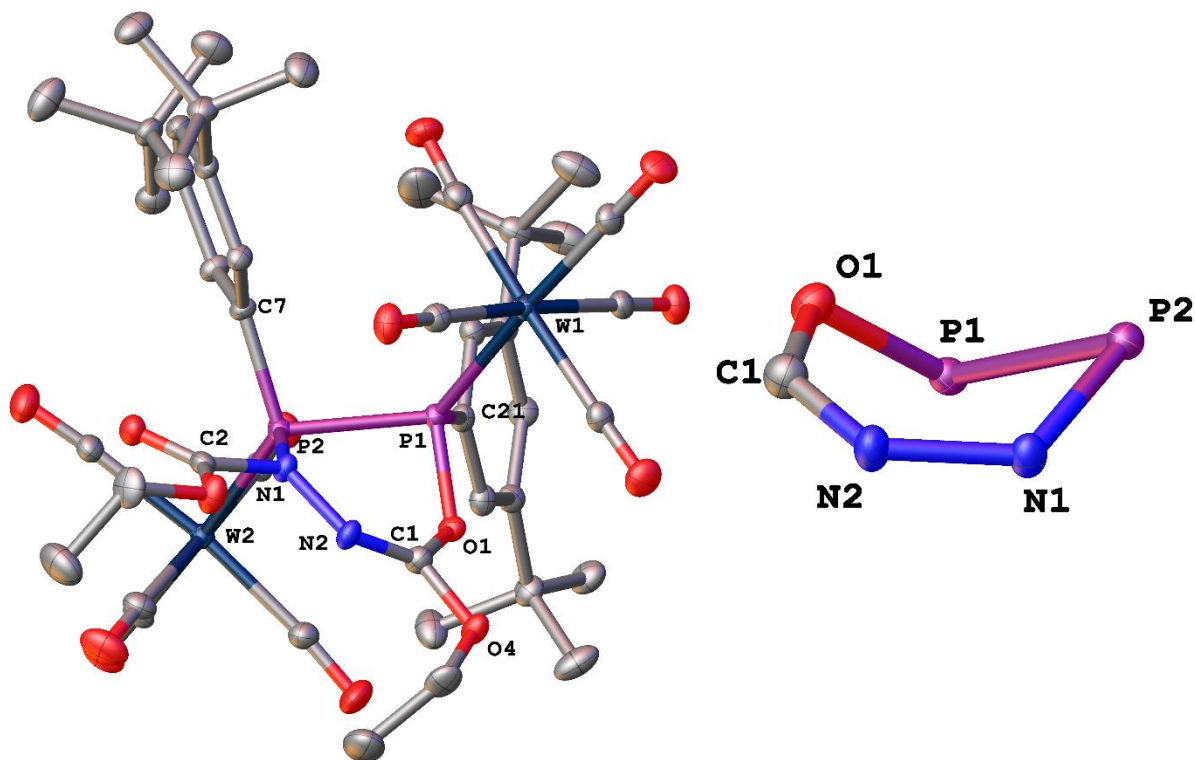
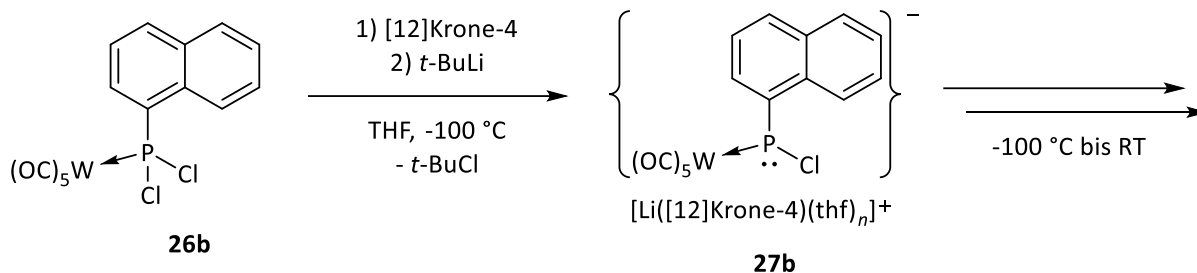


Abbildung 65. Molekülstruktur von **52** im Einkristall und eine reduzierte Struktur von **52**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Dagegen sind die N1-P2-P1- und P2-P1-O1-Winkel mit $91.08(17)^\circ$ sowie $92.77(16)^\circ$ deutlich kleiner. Die Bindungswinkelsumme des N1-Atoms beträgt 354.7° und ist damit beinahe planar. Gleiches gilt für das C1-Atom, dessen Bindungswinkel sich zu 360.0° summieren. Diese Beobachtungen deuten auf eine Bindungsverstärkung zwischen den Ringatomen hin. Dem widersprechen jedoch die N1-N2- und N2-C1-Bindungslängen von $1.408(7) \text{ \AA}$ bzw. $1.267(7) \text{ \AA}$, die eine klassische Länge für N-N-Einfachbindungen sowie C-N-Doppelbindungen aufweisen.^[173] Die C1-O1-Bindung ist mit $1.354(7) \text{ \AA}$ kürzer als erwartet. Da für die anderen Bindungslängen und Bindungswinkel keine besonderen Auffälligkeiten vorliegen, werden diese nicht näher diskutiert.

3.3.15. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27b

Neben dem Komplex **26a** wurde auch der naphthyl-substituierte Komplex **26b** auf die Darstellung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27b** untersucht. Dieser weist ein größeres π -System und eine höhere Sterik durch das *peri*-ständige Wasserstoffatom auf und sollte dadurch eine höhere Lebenszeit als **27a** besitzen. Der Chlor/Lithium-Austausch in **26b** wurde durch Zugabe von *t*-BuLi bei -100°C in THF in Gegenwart von [12]Krone-4 initiiert, wobei eine Farbänderung von beige zu gelb/rot beobachtet wurde (Schema 79).



Schema 79. Darstellung des Li/Cl-Phosphinidenoid Komplexes **27b** durch Chlor/Lithium-Austausch.

Bei der Reaktionsverfolgung mittels VT-NMR-Spektroskopie im Bereich von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Vielzahl von P-haltigen Intermediaten beobachtet, die ohne jeglichen erkennbaren Trend gebildet wurden und auch weiterreagierten. Da sowohl die Intermediate als auch die Endprodukte nur spekuliert werden können, soll an dieser Stelle das VT-NMR-Experiment nicht vorgestellt werden. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Intermediate vor allem im Hochfeld-Bereich von ca. -90 ppm bis -100 ppm festgestellt wurden. Neben AB-Systemen mit direkten P-P-Bindungen sind auch mononukleare Phosphane beobachtet worden. Ein charakteristisches Resonanzsignal für den Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27b** im tiefen Bereich zwischen $200\text{--}300\text{ ppm}$ mit einer kleinen P-W-Kopplungskonstante kleiner 100 Hz konnte nicht identifiziert werden. Daraus lässt sich vorerst schließen, dass **27b** bei den gegebenen Temperaturen ähnlich wie **27a** thermisch und kinetisch nicht stabil ist und dadurch weiterreagiert hatte. Um einen Überblick über die Endprodukte der Reaktion zu erhalten, ist in Abbildung 66 das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach dem Auftauen auf Raumtemperatur gezeigt.

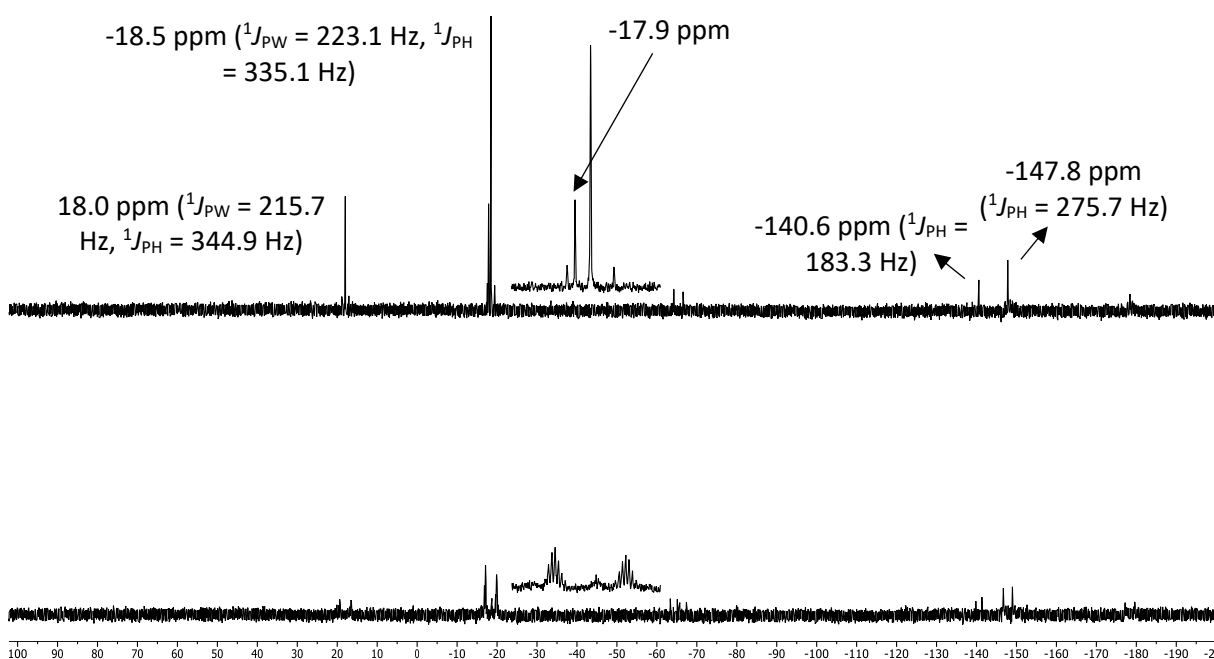
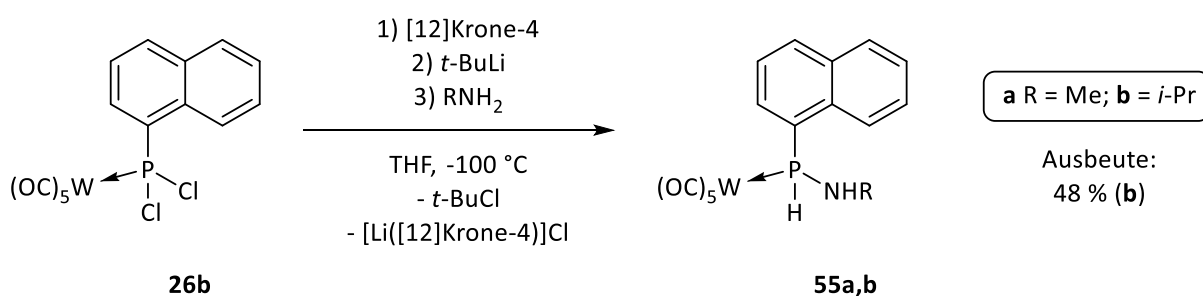


Abbildung 66. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektrum (THF) der Reaktionsmischung von **26b** mit *t*-BuLi in Gegenwart von [12]Krone-4.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist bei -18.5 ppm mit einer P-W- und P-H-Kopplungskonstante von 223.1 Hz bzw. 335.1 Hz zu finden. Aufgrund der feinen Aufspaltung (ca. 15.6 Hz) im entkoppelten Spektrum zu einem formalen Heptett ist eine Substitution mit *tert*-Butyl oder einer weiteren Naphtyl-Gruppe wie beispielsweise für $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{ArP}(\text{H})t\text{-Bu})]$ oder $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Ar}_2\text{PH})]$ denkbar. Gleiches gilt für das Resonanzsignal bei 18.0 ppm. Ein Isomer zu dem Produkt bei -18.5 ppm stellt vermutlich das Signal bei -17.9 ppm dar. Die Nebenprodukte bei -140.6 ppm und -147.8 ppm weisen ebenfalls P-H-Funktionen auf und sind auffällig weit im Hochfeld-Bereich gelegen. Weiterhin sind die kleinen P-H-Kopplungen von 275.7 Hz bzw. 183.3 Hz sehr unüblich. Ein Strukturvorschlag für diese Nebenprodukte kann nicht gegeben werden. Die verbleibenden Nebenprodukte sollen aufgrund der geringen Intensität nicht erläutert werden. Insgesamt ist die Produktbildung sehr unselektiv und liefert (vermutlich) verschiedene Substanzklassen, die nicht näher identifiziert werden konnten.

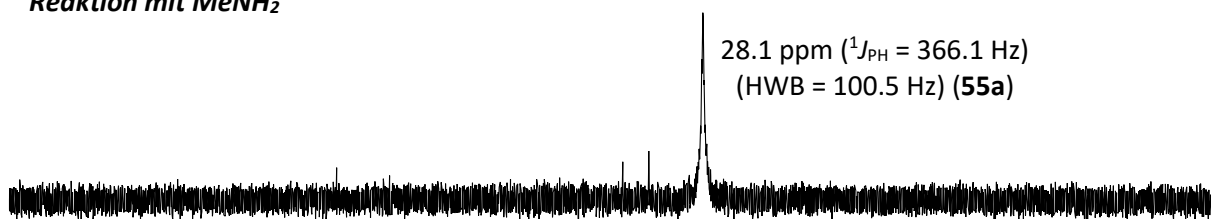
Nichtsdestotrotz, um **27b** indirekt nachzuweisen, wurden etablierte „klassische“ Abfangreaktionen mit Aminen analog zu den Untersuchungen zu **27a** durchgeführt. Als geeignete Amine wurden erneut MeNH_2 und *i*- PrNH_2 ausgewählt, da sie einen geringen sterischen Anspruch aufweisen und dadurch die Aktivierungsbarriere der Reaktion gering genug sein sollte. Wie vorher beschrieben, wurde daher **27b** bei -100 °C erzeugt und innerhalb einer Minute das jeweilige Amin hinzugegeben (Schema 80).



Schema 80. Darstellung der Aminophosphan-Komplexe **55a** und **55b**.

In beiden Fällen war die Reaktion überraschenderweise erfolgreich und die gewünschten Aminophosphan-Komplexe **55a** und **55b** konnten selektiv erhalten und insofern die Existenz des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27b** indirekt bestätigt werden. Eine Bildung von Phosphanyliden-Phosphoranen oder Diphosphanen wie im Fall von **27a** wurde jedoch nicht beobachtet. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen von beiden Reaktionen sind in Abbildung 67 gezeigt und verdeutlichen die Selektivität der Abfangreaktionen. Das geringe Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren ist durch die große Halbwertsbreite (HWB) von **55a** mit 100.5 Hz bzw. **55b** mit 340.4 Hz begründet. Die breiten Resonanzsignale sind für Aminophosphan-Komplexe sehr untypisch und vergleichbare Signale wurden für die zahlreichen anderen Derivate bisher nicht beobachtet, sodass die Ursache der Verbreiterung größtenteils auf den Naphtyl-Substituenten zurückgeführt werden kann. Eine Begründung für letzteres Phänomen wird weiter unten diskutiert.

Reaktion mit MeNH₂



Reaktion mit i-PrNH₂

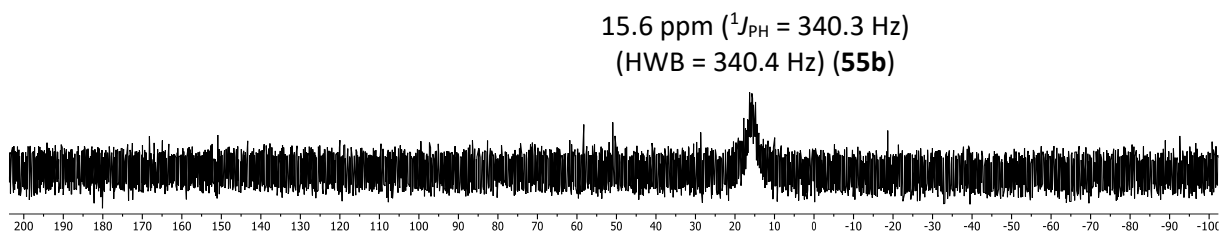


Abbildung 67. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (THF) der Reaktionsmischung von **55a** (oben) und **55b** (unten).

Die chemische Verschiebung für **55a** und **55b** mit 28.1 ppm und 15.6 ppm ist im erwarteten Bereich für Aminophosphan-Komplexe, aber dennoch um ca. 30 ppm bzw. 80 ppm weiter ins Hochfeld verschoben als die *P*-CPh₃-substituierten Wolfram- und Eisen-Derivate.^[60–62] Kopplungen zwischen dem Phosphoratom und dem Wolframatom können aufgrund der Verbreiterung nicht festgestellt werden. Weiterhin ist es schwierig die P-H-Kopplungen auf einen eindeutigen Wert festzulegen (ca. 366.1 Hz für **55a**, ca. 359.4 Hz für **55b**). Beide Komplexe fielen bei der Aufarbeitung als Öle an, wodurch sich die Aufarbeitung als schwierig erwies. Ein Auskristallisieren war nach Säulenchromatographie nur für **55b** möglich, da die Isopropylgruppe die Kristallisationsfähigkeit verbessert. **55b** wurde zum Schluss als leicht grüner Feststoff in einer Reinheit von 97 % und einer Ausbeute von 48 % erfolgreich isoliert, wobei die ungewöhnliche Farbe der Probe durch die verbleibende Verunreinigung hervorgerufen wird. Komplex **55a** konnte dagegen nicht isoliert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Protonen der Isopropylgruppe für **55b** durch drei Signale bei 0.55, 0.69 und 2.55 ppm zu erkennen; die Methyl-Gruppen sind dabei diastereotop. Die N-H- und die P-H-Funktion rufen Resonanzsignale bei 1.68 ppm bzw. 7.41 ppm hervor. Absorptionsbanden für die charakteristische NH- sowie PH-Streckschwingung waren bei 3420 cm⁻¹ (m) bzw. 2367 cm⁻¹ (w) aufzufinden. Farblose Einkristalle von **55b** konnten durch Verdampfung einer gesättigten Diethylether-Lösung bei 4 °C erhalten werden. Die Struktur wurde vermessen und erfolgreich gelöst. Das Ergebnis, gezeigt in Abbildung 68, bestätigt die Struktur von **55b**, wobei die Abstände, wie z.B. die W-P- 2.4919(13) Å, P-N- 1.657(5) Å und P-C1-Bindung 1.823(5) Å im erwarteten Bereich der Bindungslängen liegen. Bei Vergleich mit Literaturdaten von CPh₃-Derivaten sind alle zentralen Bindungen in **55b** kürzer, was auf die stärkere C(sp²)-P-Bindung und den kleineren Naphthyl-Liganden zurückzuführen ist.^[60,61] Auffällig ist, dass das N-Atom eine Planarisierung mit einer Winkelsumme von exakt 360.0 ° aufweist.

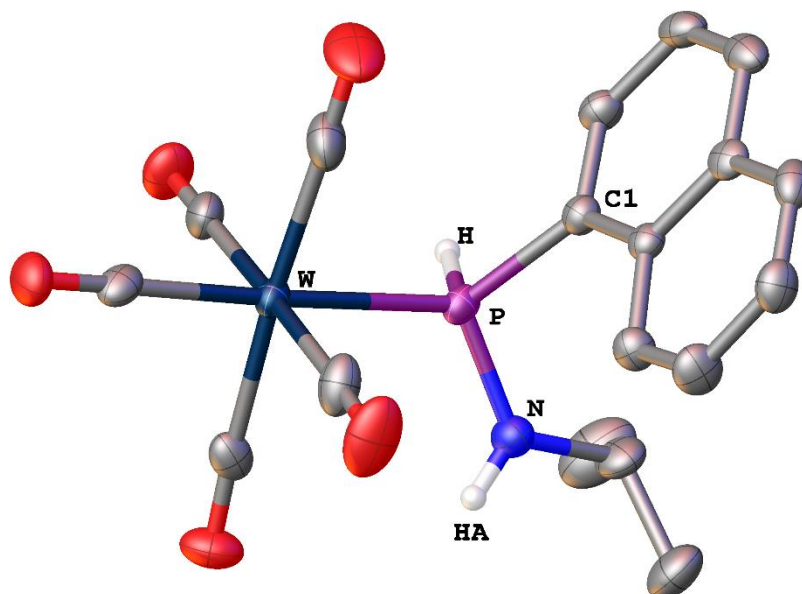


Abbildung 68. Molekülstruktur von **55b** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Hierdurch ist auf eine P-N-Bindungsverstärkung bzw. auf dative π -Bindungen ausgehend von N zurückzuschließen. Einhergehend führt dies zu einer P-N-Atropisomerie, wodurch eine freie Rotation der P-C-Bindung und damit die Rotationen des Naphtyl-Substituenten eingeschränkt ist. Dadurch ergeben sich mehrere Konformere, die unter den Bedingungen nicht in einander überführt werden können, und letztendlich zu einer Verbreiterung der Resonanzsignale von **55b** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führen. Insbesondere sollte es zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem *peri*-ständigem Wasserstoffatom und dem N-Atom bzw. dem Isopropylrest führen. Diese Atropisomerie wurde weiterhin mithilfe eines VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimentes in CH_2Cl_2 in einem Temperaturintervall von 25 °C bis -80 °C näher untersucht. Eine Übersicht der Spektren ist in Abbildung 69 gegeben. Anhand der Übersicht ist eine deutliche Veränderung des Resonanzsignals beim Abkühlen zu tiefen Temperaturen zu erkennen. Das Signal verbreitert sich zunächst weiter (bis 0 °C) und spaltet dann in zwei weitere breite Signale auf (zwischen -10 °C und -20 °C). Erst unterhalb von -50 °C sind scharfe Resonanzsignale für **55b** zu erkennen. An dieser Stelle sind nun die P-W-Kopplungen von 241.6 Hz und 241.8 Hz abzulesen, welche insgesamt kleiner sind als erwartet, da üblicherweise Werte von 260 Hz oder größer beobachtet wurden.^[60,61] Die Aktivierungsbarriere ΔG für den Rotationsprozess lässt sich anhand der Abbildung 69 und mithilfe der Eyring Gleichung^[220] berechnen. Dafür wird zum einen der Abstand der separierten Signale $\Delta\nu$ in Hz und zum anderen die Koaleszenztemperatur T_c benötigt.

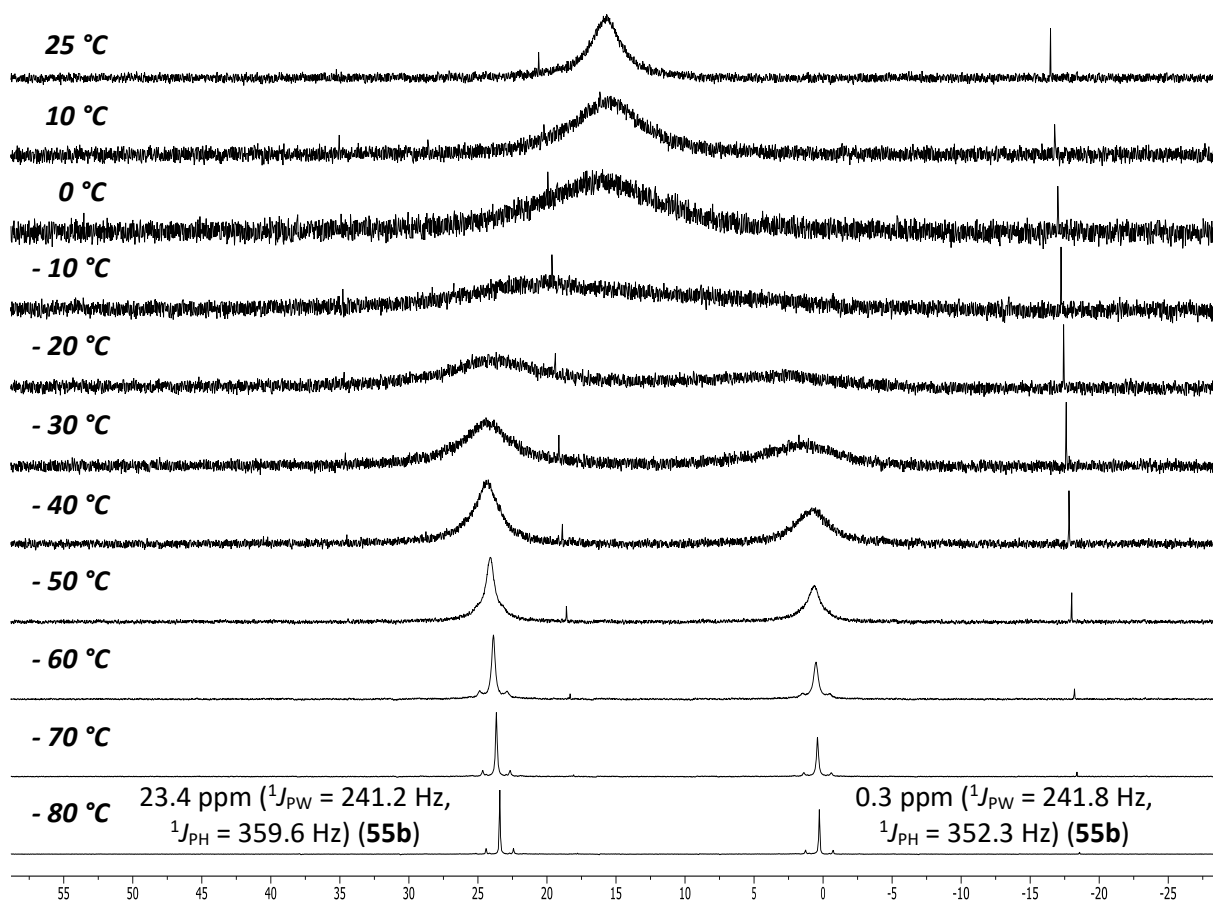


Abbildung 69. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CH_2Cl_2) von **55b** (-80 °C bis 25 °C).

Durch Einsetzen der Koaleszenztemperatur T_c , die mit Hilfe des Spektrums auf 268.15 K (-5 °C) festgelegt wurde, und der Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu$ mit 2814 Hz in Gleichung 1, wird für die Aktivierungsbarriere ein Wert von 10.6 kcal/mol erhalten.^[221]

$$\text{Gl. 1} \quad \Delta G \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] = 1.9872 * T_c * (22.269 + \ln(T_c/\Delta\nu))$$

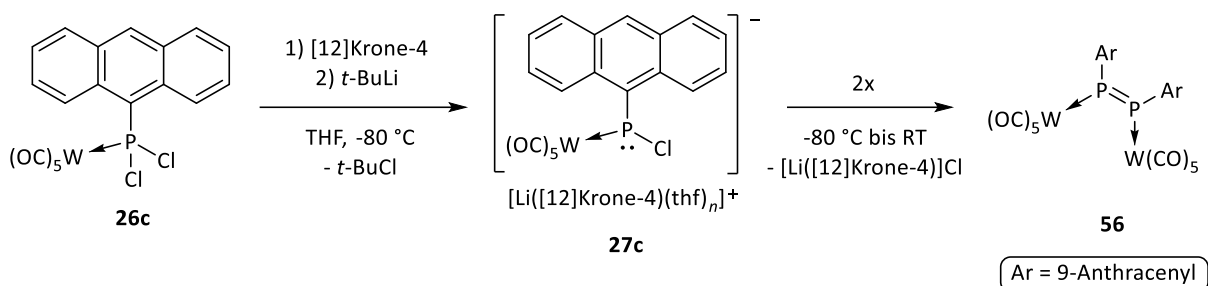
Die Höhe der Rotationsbarriere ist dabei durchaus plausibel, da die Barriere bei Raumtemperatur überwunden werden kann. Als Beispiel beträgt die Rotationsbarriere in Ethan zwischen der gestaffelten und ekliptischen Konformation lediglich 2.7 kcal/mol,^[222] was auf eine Hyperkonjugation innerhalb des Moleküls zurückzuführen ist.^[223]

3.3.16. Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes 27c

Als letztes Beispiel für Studien zur Genese und Reaktivität von P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen, werden im Folgenden die Untersuchungen bezüglich des anthracenyl-substituierten Komplexes **26c** vorgestellt. Dabei könnte der gewünschte Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27c** eine höhere Stabilität als **27a** und **27b** aufweisen, da **27c** einen größeren sterischen Anspruch durch

3.3.16 | Untersuchungen zur Darstellung und Eigenschaften des P-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27c**

die zwei *peri*-ständigen Wasserstoffatome besitzt. Die Bildung von **27c** wurde durch Reaktion von **26c** mit *t*-BuLi bei -80 °C in THF in Gegenwart von [12]Krone-4 initiiert (Schema 81).



Schema 81. Darstellung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27c** durch Chlor/Lithium-Austausch und die Folgereaktion zu Diphosphen-Komplex **56**.

Bei Zugabe von *t*-BuLi zu der Lösung von **26c** war eine Farbänderung von gelb zu kirschrot zu beobachten. Die Reaktion wurde ähnlich wie für die beiden anderen Derivate **27a** und **27b** mithilfe eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiments in dem Temperaturintervall von -80 °C bis 10 °C verfolgt. Eine entsprechende Übersicht der aufgenommenen Spektren ist in Abbildung 70 gezeigt.

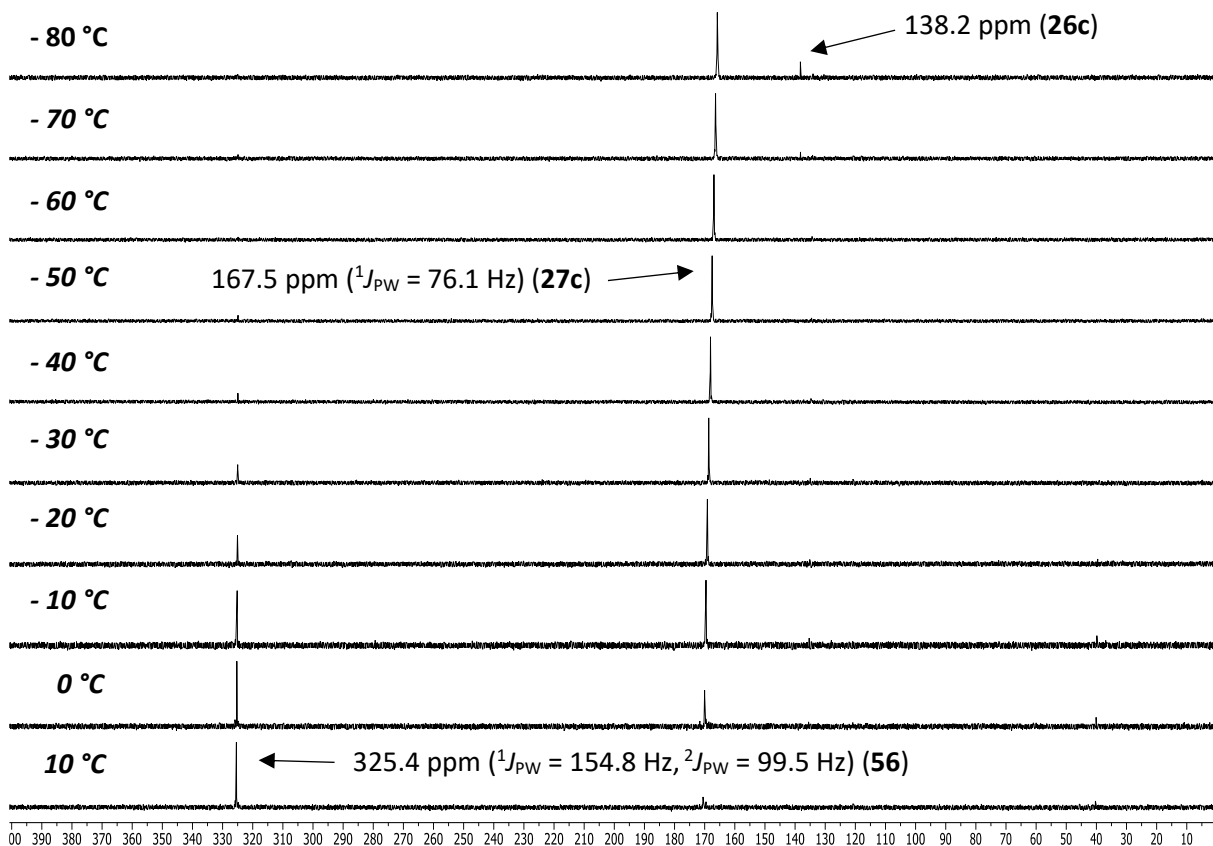
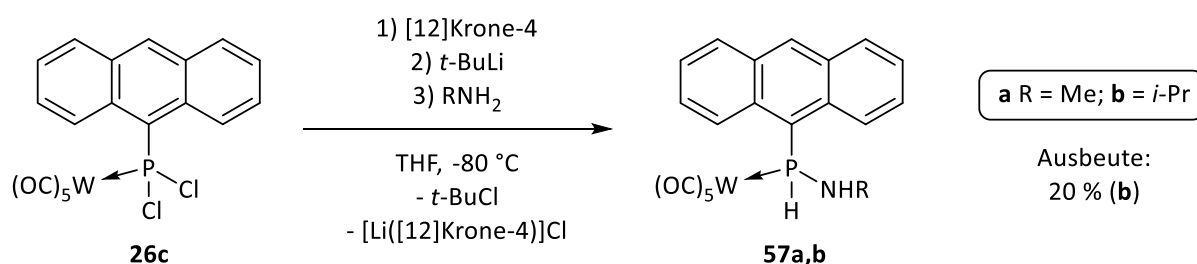


Abbildung 70. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (THF) des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27c** (-80 °C bis 10 °C).

Zunächst ist auffällig, dass die Reaktion sehr selektiv ablief und neben dem Startmaterial **26c** nur ein Produkt bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ identifiziert werden konnte. Dieses weist eine chemische Verschiebung von 167.5 ppm auf und besitzt zudem eine kleine P-W-Kopplungskonstante von 76.1 Hz . Aufgrund der charakteristischen P-W-Kopplung kann das Produkt versuchsweise dem Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27c** zugeordnet werden, wenngleich die Hochfeldverschiebung Zweifel erzeugt, da üblicherweise die chemische Verschiebung in einem Bereich zwischen 200 ppm und 300 ppm liegt.^[59,66] Dennoch wurde eine vergleichbare Hochfeldverschiebung bereits bei den Startkomplexen **26a-d** (s. Kapitel 3.3.1) im Vergleich zu analogen Dichlorphosphan-Komplexen festgestellt, sodass auch hier derselbe Effekt für Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe auftreten kann. Aufgrund der Hochfeldverschiebung könnte man spektroskopisch eher auf einen phosphanid-artigen Charakter des Phosphorzentrums in **27c** schließen. Dies konnte jedoch im Anschluss durch die Abfangreaktionen mit Aminen widerlegt werden (s. unten). Interessant ist, dass K/NR₂-Phosphinidenoid-Komplexe Signale in einem vergleichbaren chemischen Verschiebungsbereich aufweisen.^[60-62] Insofern kann hier festgehalten werden, dass die oben getroffene Annahme, dass **27c** stabiler als die Derivate **27a** und **27b** ist, durch diesen Versuch bestätigt werden. Verbindung **27c** ist ab ca. $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ das einzige beobachtbare Produkt und ist über eine längere Zeit in einem großen Temperaturintervall (-80 ° bis $-0\text{ }^{\circ}\text{C}$) thermisch recht stabil. Jedoch ist die kinetische Stabilität viel geringer, da eine langsame Folgereaktion ab $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem neuen Produkt stattfindet, das als Z-Diphosphen-Komplex **56** identifiziert wurde (Schema 81). Die Zuordnung von **56** wurde anhand der chemischen Verschiebung bei 325.4 ppm , des symmetrischen Kopplungsmusters und der P-W-Kopplungskonstante von 154.8 Hz und 99.5 Hz getroffen. Generell weisen E-Diphosphen-Komplexe größere P-W-Kopplungskonstanten von über 200 Hz und Komplexe mit Z-Konfiguration Werte von kleiner 200 Hz auf.^[107,224] Die Bildung von **56** lässt sich durch formale Dimerisierung von **27c** unter Eliminierung von $[\text{Li}([12]\text{Krone-4})]\text{Cl}$ beschreiben. Erwähnenswert ist, dass dieser Reaktionsweg bereits für Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe beobachtet wurde.^[224]

Weiterhin wurden für **27c** Abfangreaktionen mit Aminen durchgeführt, um die Existenz der Spezies indirekt experimentell zu bestätigen und gleichzeitig den phosphanid-artigen Charakter zu widerlegen. Dazu wurde auf analoge Weise der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27c** erzeugt und nach wenigen Minuten mit MeNH_2 oder $i\text{-PrNH}_2$ umgesetzt (Schema 82).



Schema 82. Darstellung der Aminophosphan-Komplexe **57a** und **57b**.

In beiden Fällen wurde eine selektive Umsetzung zu den gewünschten Aminophosphan-Komplexen **57a** und **57b** beobachtet. Abbildung 71 zeigt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Reaktionsmischungen.

Reaktion mit MeNH₂

11.3 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 243.5$ Hz,
 $^1J_{\text{PH}} = 376.1$ Hz) (**57a**)

Reaktion mit *i*-PrNH₂

-6.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 243.3$ Hz,
 $^1J_{\text{PH}} = 369.4$ Hz) (**57b**)

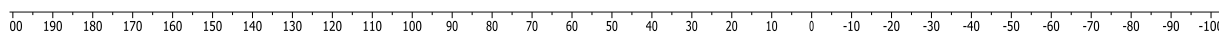


Abbildung 71. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (THF) der Reaktionsmischung von **57a** (oben) und **57b** (unten).

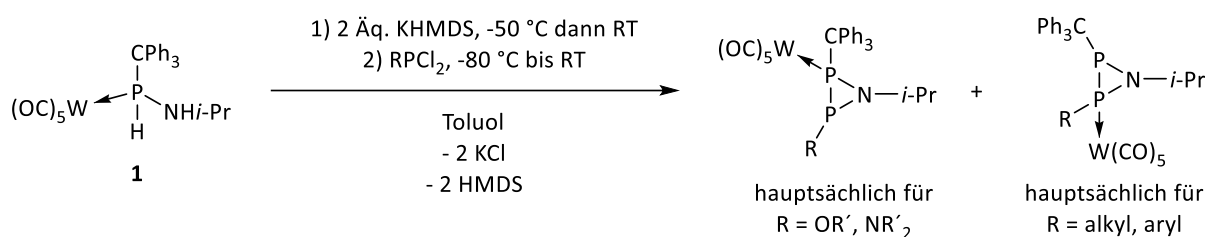
Die Komplexe **57a** und **57b** weisen chemische Verschiebungen von 11.3 ppm und -6.0 ppm mit P-W-Kopplungskonstanten von 243.5 Hz bzw. 243.3 Hz auf. Bei Vergleich mit den Aminophosphan-Komplexen **55a** und **55b** (28.1 ppm und 15.6 ppm) sind **57a** und **57b** um ca. 20 ppm weiter ins Hochfeld verschoben. Überraschenderweise sind auch die P-W-Kopplungskonstanten kleiner als für solche Komplexe erwartet, aber decken sich mit den Werten für **55a** (241.2 Hz) und **55b** (241.8 Hz).^[60,61] Die P-H-Kopplungen mit 376.1 Hz und 369.4 Hz weisen deutlich höhere Werte als üblicherweise auf.^[60–62] Leider konnte nur der Aminophosphan-Komplex **57b** erfolgreich per Extraktion mit Et₂O und Waschen mit *n*-Pentan isoliert werden (blass-gelber Feststoff, Ausbeute 20 %). Im ^1H -NMR-Spektrum ruft die Isopropylgruppe in **57b** drei Signale bei 0.40, 0.58 und 2.37 ppm hervor. Das Resonanzsignal für die N-H-Funktion liegt dagegen bei 1.68 ppm als Duplett von Duplett von Duplett vor. Bei tiefem Feld ist das Signal für das P-H-Proton (8.68 ppm) zu finden. Charakteristische Absorptionsbanden für die NH- bzw. PH-Streckschwingungen sind bei 3402 cm⁻¹ (w) und 2370 cm⁻¹ (w) identifiziert worden und damit fast identisch zu **55b** (3420 cm⁻¹ und 2367 cm⁻¹).

Die Darstellung des Vorläufer-Komplexes **26d** hätte umfangreiche Optimierungsarbeiten benötigt, da die erhaltene Ausbeute mit gerade mal 2 % sehr gering ausfiel. Daher wurden, aus zeitlichen Gründen, keine Untersuchungen zur Bildung des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27d** unternommen.

4. ZUSAMMENFASSUNG

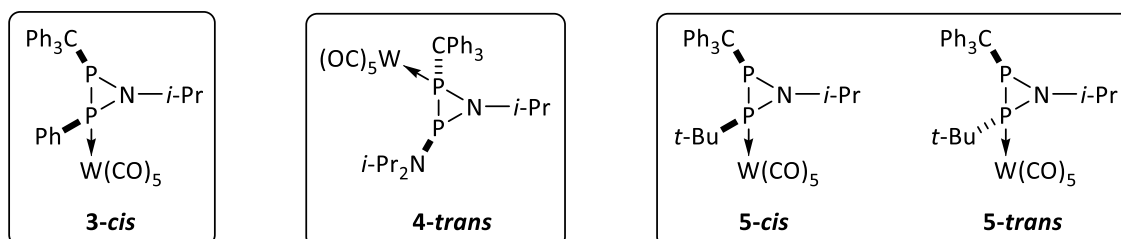
In dieser Dissertation wurden Untersuchungen zur Darstellung von neuen dreigliedrigen heterocyclischen Liganden des N,P,E-Ringsystems und die Erzeugung sowie Reaktivität von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen mit elektronenreichen Übergangsmetall-Fragmenten und/oder aromatischen P-Substituenten durchgeführt.

Kapitel 3.1 behandelt Studien zur Verwendung von 1,1-bifunktionellen Amino(organo)phosphan-Komplexen zur gezielten Darstellung von Komplexen mit heterocyclischen N,P,E-Liganden (E = B, Si, P). Überraschenderweise gelang es nur, dieses Ziel für das Element Phosphor zu erreichen, d.h. die gewünschten Azadiphosphiridin-Komplexe darzustellen. Hierzu wurde der Aminophosphan-Komplex **1** zunächst mit KHMDS zur Reaktion gebracht und anschließend bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit verschiedenen Dichloro(organo)phosphanen $\text{R}(\text{P}(\text{Cl})_2)$ umgesetzt (Schema 83).



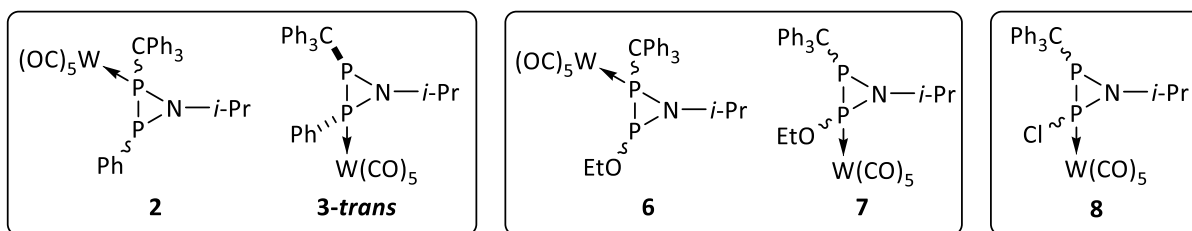
Schema 83. Methode zur Darstellung von Azadiphosphiridin-Komplexen.

Dabei wurde beobachtet, dass abhängig von $\text{R}(\text{P}(\text{Cl})_2)$ zwei unterschiedliche Komplexe erhalten wurden, die sich durch die Koordinationsorte des Metallfragmentes unterschieden. Bei der Verwendung von $\text{R}(\text{P}(\text{Cl})_2)$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) wurden hauptsächlich Komplexe erhalten, die einen 1,2-Metallshift vollzogen hatten. Im Unterschied dazu wurden im Fall von heteroatom-substituierten Derivaten $\text{R}(\text{P}(\text{Cl})_2)$ ($\text{R} = \text{Ni-Pr}_2, \text{OEt}$) Produkte erhalten, die keinen haptotropen Metallshift zeigten. Die so dargestellten Komplexe konnten in moderaten Ausbeuten von 22-46 % isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 84).



Schema 84. Isolierte Azadiphosphiridin-Komplexe.

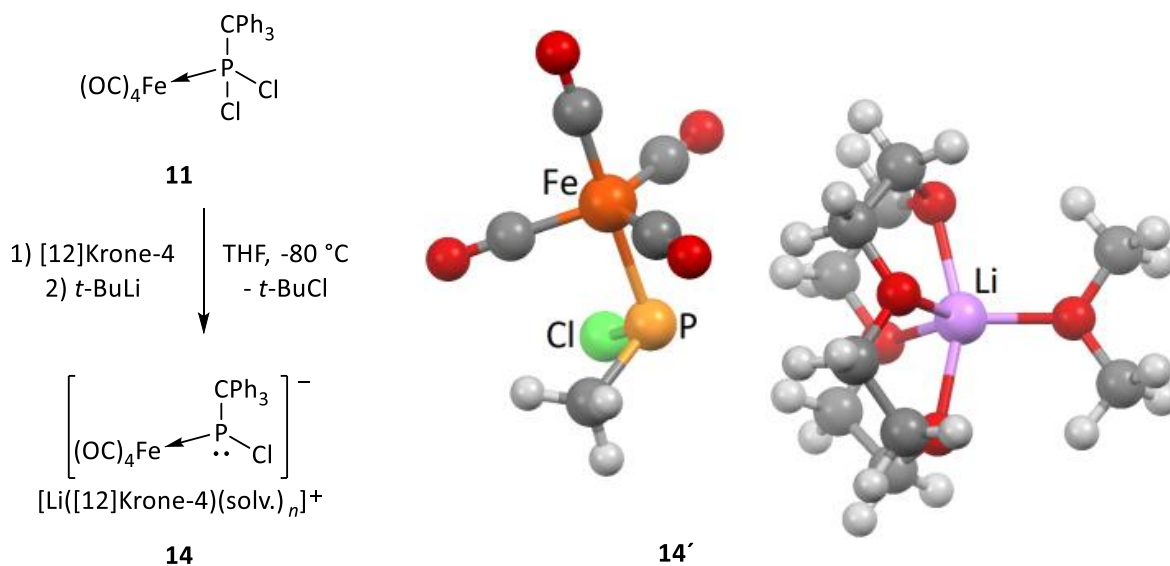
Neben diesen Komplexen wurden mehrere Verbindungen lediglich spektroskopisch beobachtet, da diese nicht isoliert werden konnten; Letztere sind in Schema 85 abgebildet.



Schema 85. Spektroskopisch beobachtete und nicht isolierte Azadiphosphiridin-Komplexe.

Die relative Konfiguration der isolierten sowie nur spektroskopisch beobachteten Komplexe konnte durch mehrere Methoden nachgewiesen werden, darunter zählen NOESY- und ^{31}P -NMR-Untersuchungen sowie röntgenkristallographische Studien an Einkristallen. Vor allem wurden Produkte, bei dem der CPh_3 -Substituent *trans* gegenüber dem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Rest stand, in hohen Produktanteilen beobachtet. Insofern stellen diese Isomere die thermodynamisch Bevorzugten dar. Anhand von **4-trans** konnten bereits erfolgreiche erste Reaktivitätsstudien zur exocyclischen P-N-Bindungsspaltung durchgeführt werden, die die Synthese von dem *P*-Chlor Derivat **8** erlaubten. Der direkte Zugang zu **8** über die Methode nach Schema 83 durch Reaktion von **1** mit KHMDS und PCl_3 war hingegen nicht möglich.

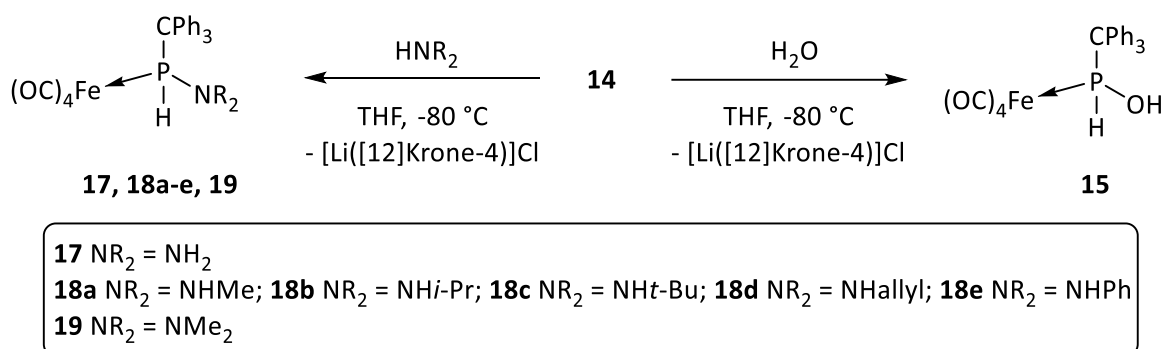
Die zweite Fragestellung, d.h. die Darstellung und Reaktivität von neuartigen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -funktionalisierten Phosphinidenoid-Komplexen, wurde in Kapitel 3.2 bearbeitet. Hierbei konnte ausgehend von dem Vorläufer-Komplex **11** mittels Chlor/Lithium-Austausch der Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **14** dargestellt werden (Schema 86).



Schema 86. Erfolgreiche Synthese des Li/Cl-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **14** und die gerechnete Modelverbindung **14'** ($\text{COSMO}_{\text{THF}}/\text{B3LYP-D3}/\text{def2-TZVP}$).

Die hochreaktive Verbindung **14** konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen und bei tiefen Temperaturen charakterisiert werden. Zudem wurde für **14** eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt. Oberhalb dieser Temperatur wurde jedoch eine Folgereaktion mit Wasser unter

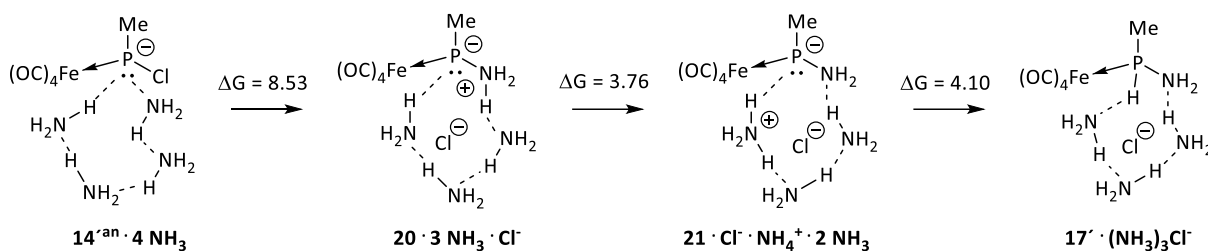
Insertion in die O-H-Bindung zu Komplex **15** beobachtet (s. Schema 87). Von Espinosa Ferao wurden quantenmechanische Untersuchungen zu der Modelverbindung $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})(\text{Me}_2\text{O})][\text{P}(\text{Me})\text{Cl}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ **14'** durchgeführt, die ein vollständig dissoziiertes Ionenpaar mit einem P-Li-Bindungsabstand von 5.311 Å aufzeigten. Mit Hilfe des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **14** konnten zahlreiche Reaktionen mit Wasser, Ammoniak und Aminen durchgeführt werden, wodurch ein breites Spektrum an 1,1'-bifunktionellen Phosphan-Eisenkomplexen erhalten wurde (Schema 87).



Schema 87. Reaktion von **14** mit Wasser, Ammoniak und Aminen.

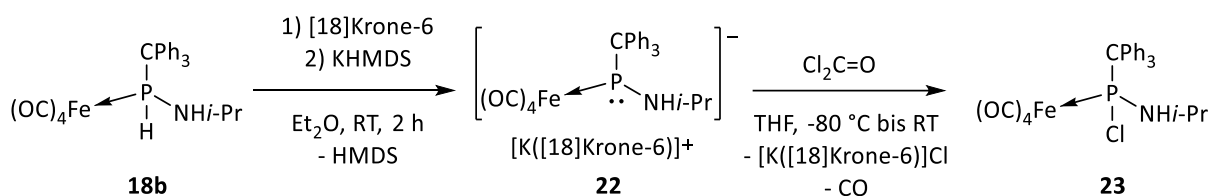
Erwähnenswert ist, dass **15** nur in Lösung stabil war und insofern zwar in Lösung charakterisiert, aber nicht rein isoliert werden konnte. Es gelang jedoch eine Derivatisierung von **15** mittels base-induzierter Kondensation mit Me_3SiCl unter Bildung des Siloxyphosphan-Komplexes **16**, welcher problemlos isoliert wurde.

Der Mechanismus der formalen Insertionsreaktionen von Komplex **14** wurde von Espinosa Ferao mittels quantenmechanischer Berechnungen untersucht. Hier zeigte sich, dass bei der formalen O-H-Insertion im Fall von Wasser ein schrittweiser Mechanismus vorliegt, wobei der Initialschritt der Reaktion eine Protonierung des P-Anions gefolgt von Protonentransfer-Reaktionen unter Generierung von OH⁻ ist; Letzteres verdrängt im finalen Schritt den P-Cl-Substituenten und bildet das Endprodukt **15'**. Weitere Rechnungen zeigten, dass der günstige Übergangszustand (Barriere von 10.72 kcal/mol) nur erreicht wird, wenn mindestens vier Wassermoleküle beteiligt sind. Im Falle von nur zwei Wassermolekülen wächst die Reaktionsbarriere auf den Wert von 20.97 kcal/mol an. Zu beachten ist, dass nur ΔE und nicht ΔG berechnet wurde, und somit der Entropiebeitrag nicht mitberücksichtigt wurde. Für den Mechanismus der formalen N-H-Insertion wurde ein ähnliches qualitatives Ergebnis erhalten, d.h. vier Ammoniakmoleküle sind für ein Absenken der Aktivierungsenergien entscheidend (8.53 kcal/mol, 3.76 kcal/mol und 4.10 kcal/mol). Initiiert wird die Reaktion durch eine nukleophile Substitution der P-Chlor-Funktion durch NH_3 unter Bildung des Phosphiniden-Addukts **20**, welches sich aus NH_3 , Cl^- und der P-Spezies zusammensetzt (Schema 88). Anschließend erfolgt eine Protonentransfer-Reaktion, wodurch **20** deprotoniert und Phosphinidenoid-Komplex **21** erzeugt wird. Die Gesamtreaktion ist mit -18.48 kcal/mol exothermisch.



Schema 88. Mechanismus der formalen N-H-Insertionsreaktion von 14^{an} mit vier Ammoniakmolekülen. Die Zahlenwerte geben die Aktivierungsenergien in kcal/mol an.

Weiterhin wurde mithilfe des Aminophosphan-Komplexes **18b** der K/NR₂-Phosphinidenoid-Eisenkomplex **22** hergestellt, der zwar in Lösung zur Zersetzung neigte, aber als Feststoff unter inerten Bedingungen lagerbar war (Schema 89).



Schema 89. Darstellung des K/NR₂-Phosphinidenoid-Eisenkomplexes **22** und die Umpolung zu **23**.

Ein herausragender Erfolg war dabei, dass die erste Molekülstruktur dieser Substanzklasse erhalten werden konnte, die analog zu den Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen ein vollständig separiertes Ionenpaar mit einem P-K-Abstand von 8.016 Å aufzeigte (Abbildung 72). Eine Umpolung der P-H-Funktion in **18b** wurde durch Reaktion von **22** mit Phosgen unter Darstellung des P-Chlor Komplexes **23** realisiert.

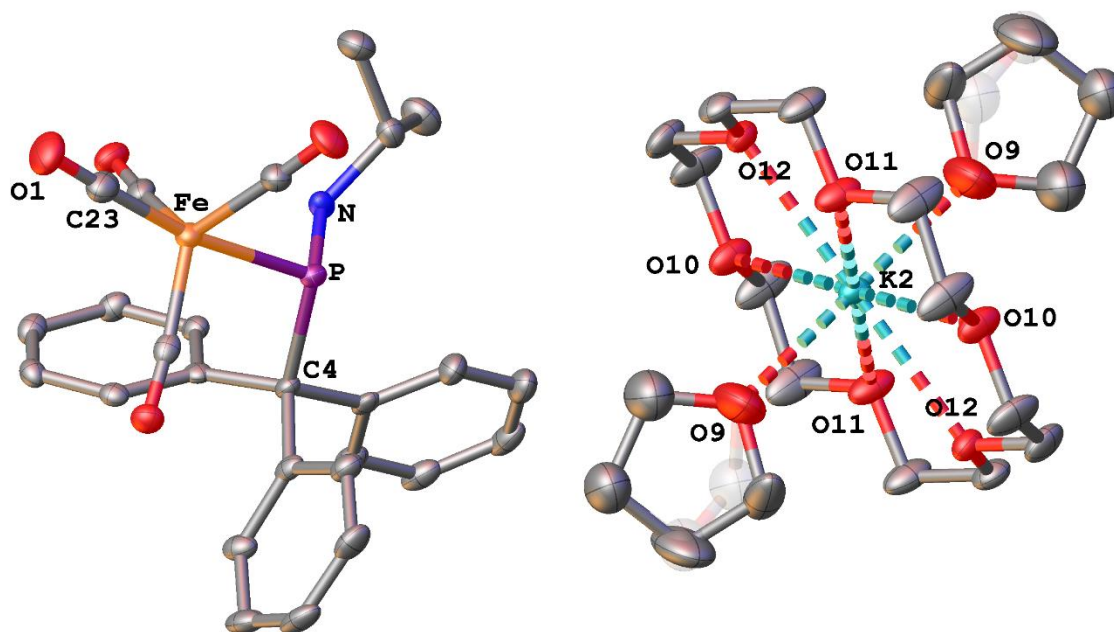
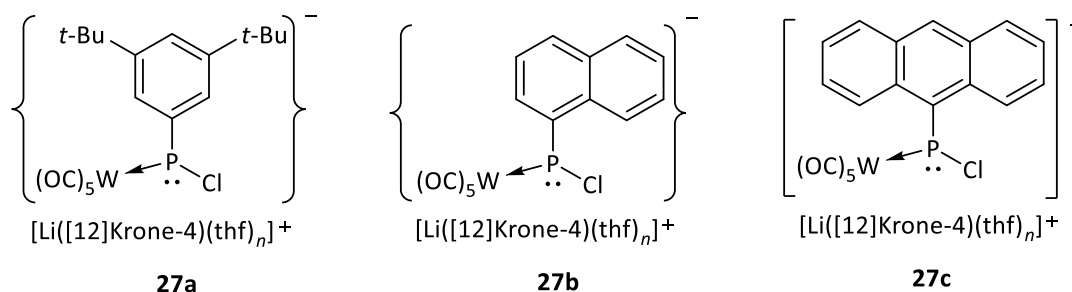


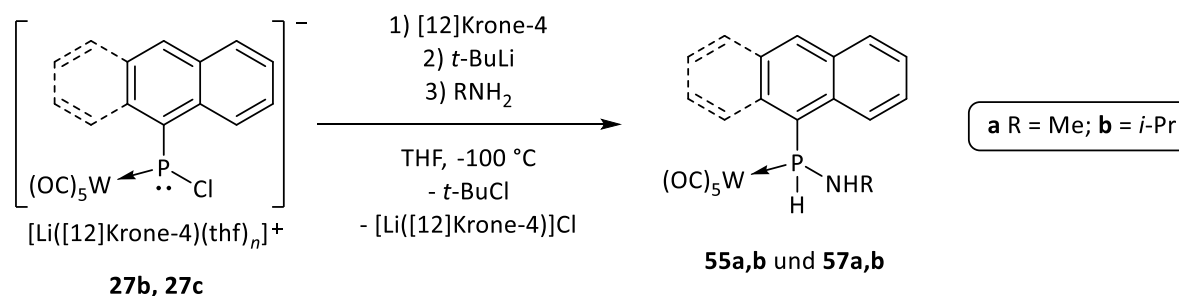
Abbildung 72. Molekülstruktur von **22** im Einkristall. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

In Kapitel 3.3 wurden Möglichkeiten zur Darstellung von neuartigen *P*-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen untersucht. Es war möglich, das Auftreten der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe **27a-c** entweder NMR spektroskopisch oder auch experimentell mittels Abfangreaktionen zu belegen (Schema 90).



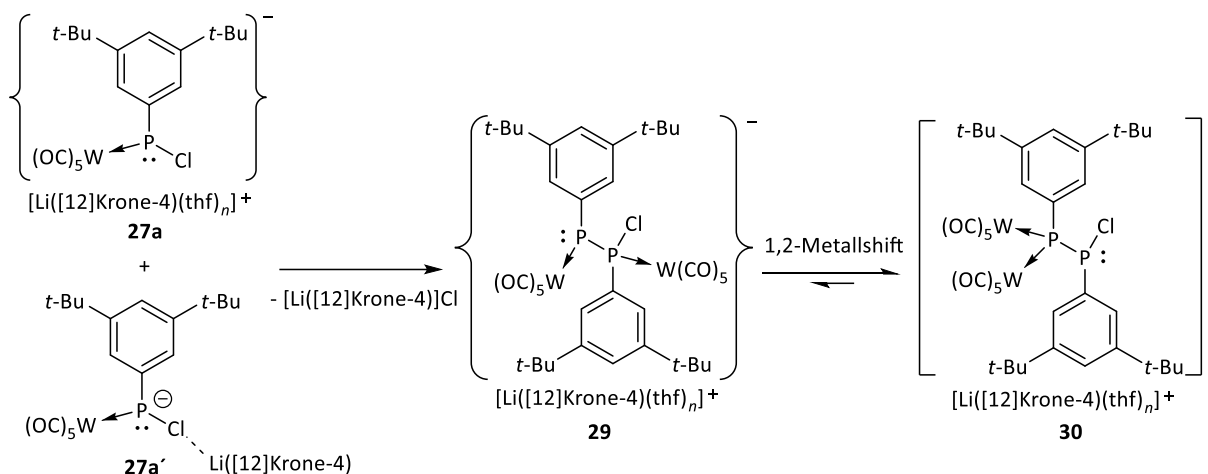
Schema 90. NMR spektroskopisch und/oder experimentell nachgewiesenen *P*-Aryl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe **27a-c**.

Dabei wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass der sterische Anspruch des Aryl-Substituten einen gravierenden Einfluss auf die Stabilität und Reaktivität der gewünschten Spezies ausübte. So konnte Komplex **27a** weder spektroskopisch noch durch eine „direkte“ Abfangreaktion nachgewiesen werden. **27b** wies ebenfalls eine zu geringe thermische Stabilität auf, um spektroskopisch beobachtet werden zu können, konnte aber durch Abfangreaktionen mit MeNH₂ und *i*-PrNH₂ unter Bildung der entsprechenden Aminophosphan-Komplexen **55a** und **55b** nachgewiesen werden (Schema 91).



Schema 91. Abfangreaktionen der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe **27b** und **27c**.

Im Falle von **27c** gelang es, mittels eines VT-³¹P{¹H}-NMR-Experimentes, diese Verbindung bei 167.5 ppm (¹J_{PW} = 76.1 Hz) spektroskopisch zu beobachten. Bemerkenswert ist hier die chemische Verschiebung des Signals, welches signifikant zu hohem Feld verschoben ist, d.h. einen signifikanten Unterschied zu früher beschriebenen Derivaten darstellt. Auch die Reaktionen mit Aminen unter Bildung von **57a** und **57b** verliefen erfolgreich (Schema 91). Ein hochspannender, wenngleich auch überraschender Befund war, dass der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex **27a** eine ganz andere Reaktivität und eine bislang einzigartige Folgechemie zeigte. So konnte, nicht nur NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur, sondern auch unterstützend durch DFT-Rechnungen eine Dimerisierung von **27a** zu dem Phosphanyliiden-Phosphoran-Komplex **30** festgestellt werden (Schema 92).



Schema 92. Dimerisierung der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexe **27a** und **27a'** zu **29** und **30**.

Der Zweikernkomplex **30** weist die präzedenzlose 1,1'-Bifunktionalität eines gemischtvalenten P=P-Bindungssystems auf, d.h. konstituiert somit die neuartige Substanzklasse der Phosphanyliden-Phosphinidenoid-Komplexe. Bemerkenswert ist weiterhin, dass nach theoretischen Rechnungen von Frontera zwei mögliche Koordinationsmoden des Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexes **27a** vorliegen können (Schema 92 und Abbildung 73), d.h. das „klassische“, vollständig separierte Ionenpaar wie **27a** und eine Spezies mit engem Cl-Li-Kontakt (2.378 Å) wie **27a'**, die einen nur sehr geringen Energieunterschied von 0.7 kcal/mol aufweisen, wobei **27a'** das bevorzugtere Koordinationsisomer ist.

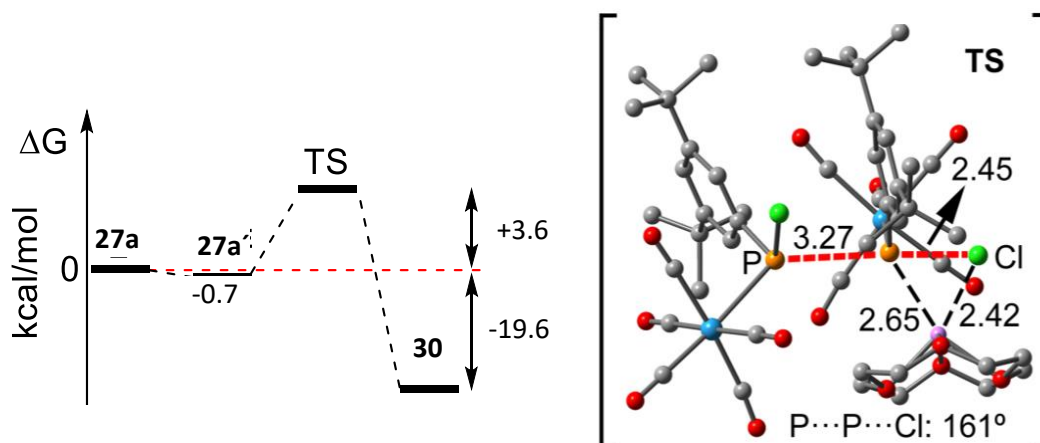
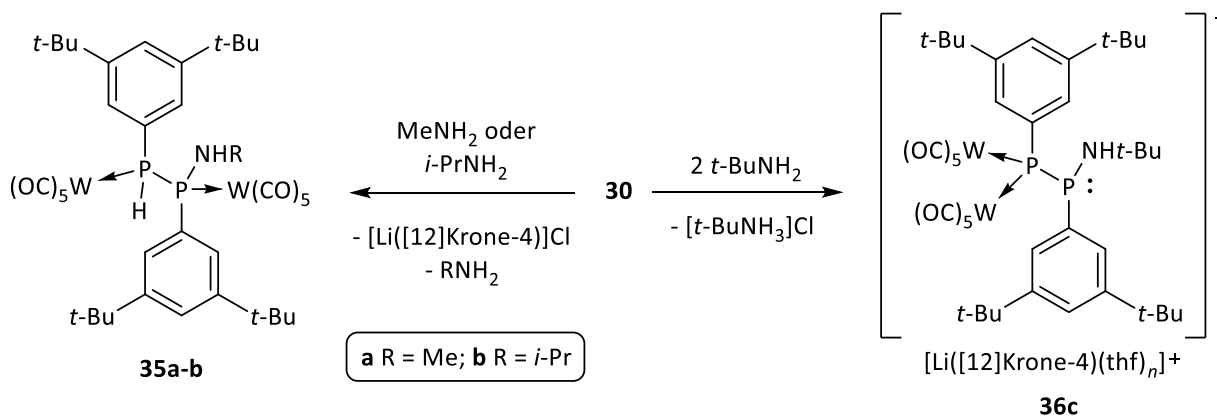


Abbildung 73. Berechnetes ($\text{COSMO}_{\text{THF}}/\text{B3LYP-D3}/\text{def2-TZVP}$) Energieprofil und der geometrie-optimierte Übergangszustand (Abstände in Å) der Reaktion zu **30**.

Beide Isomere erklären so auch den ambiphilen Charakter von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen, was im Übergangszustand der Dimerisierung zu **29** dazu führt, dass man ein nukleophiles (**27a**) und elektrophiles (**27a'**) Verhalten der beiden Phosphorzentren erkennen kann. Der nachfolgende 1,2-Metallshift verläuft ausgehend von **29** ohne (erkennbare) Barriere zu **30**.

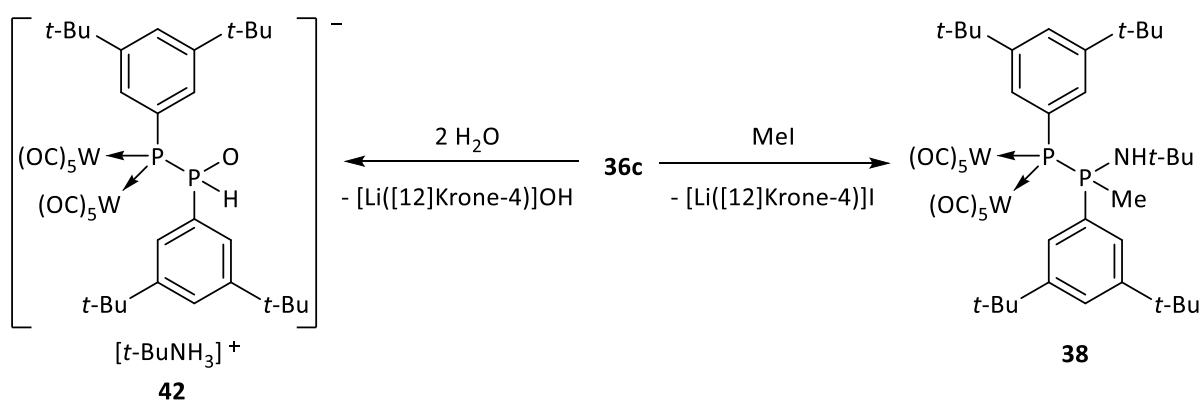
Sehr bemerkenswert verliefen auch die Abfangreaktionen von **27a** mit Aminen, die jedoch einen anderen Ausgang als die entsprechenden Reaktionen von **27b** und **27c** ergaben. Hierbei zeigte sich, dass

nicht die entsprechenden Aminophosphan-Komplexe, sondern Produkte mit prinzipiell anderer Konstitution erhalten wurden, die nur auf Reaktionen von **30** zurückgeführt werden konnten. Für die Reaktionen mit MeNH_2 und $i\text{-PrNH}_2$ wurden als Endprodukte die Diphosphan-Komplexe **35a** und **35b** erhalten, die sich aus spektroskopisch nachgewiesenen anionischen Phosphanylid-Phosphoran-Komplexen wie **36c** oder Diphosphanid-Komplexen bildeten (Schema 93).



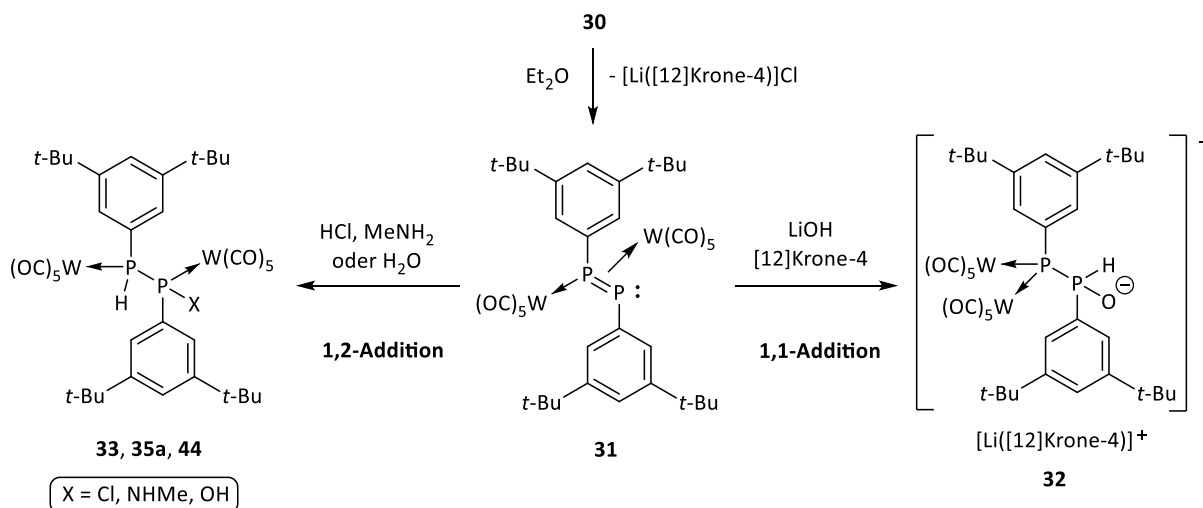
Schema 93. Reaktionen von **30** mit MeNH_2 , $i\text{-PrNH}_2$ und $t\text{-BuNH}_2$.

Eine Schlüsselreaktion war die von **30** mit $t\text{-BuNH}_2$, da in diesem Fall ausschließlich **36c** ohne Folgereaktion zu einem analogen Diphosphan-Komplex **35c** beobachtet wurde. Ursächlich für die unterschiedliche Produktbildung ausgehend von **30** wurde der sterische Anspruch der verwendeten Amine festgemacht. Erwartungsgemäß erwies sich der Phosphanylid-Phosphoran-Komplex **36c** als äußerst hydrolyseempfindlich, wodurch eine Isolierung nicht möglich war. Dennoch gelang der eindeutige Nachweis der Identität von **36c** (neben den typischen spektroskopischen Daten) durch eine Abfangreaktion mit MeI, die zu **38** führte (Schema 94); auch das Hydrolyseprodukte **42** wurde in diesem Fall nachgewiesen.



Schema 94. Nachweis des Komplexes **36c** durch Reaktionen mit MeI und H_2O .

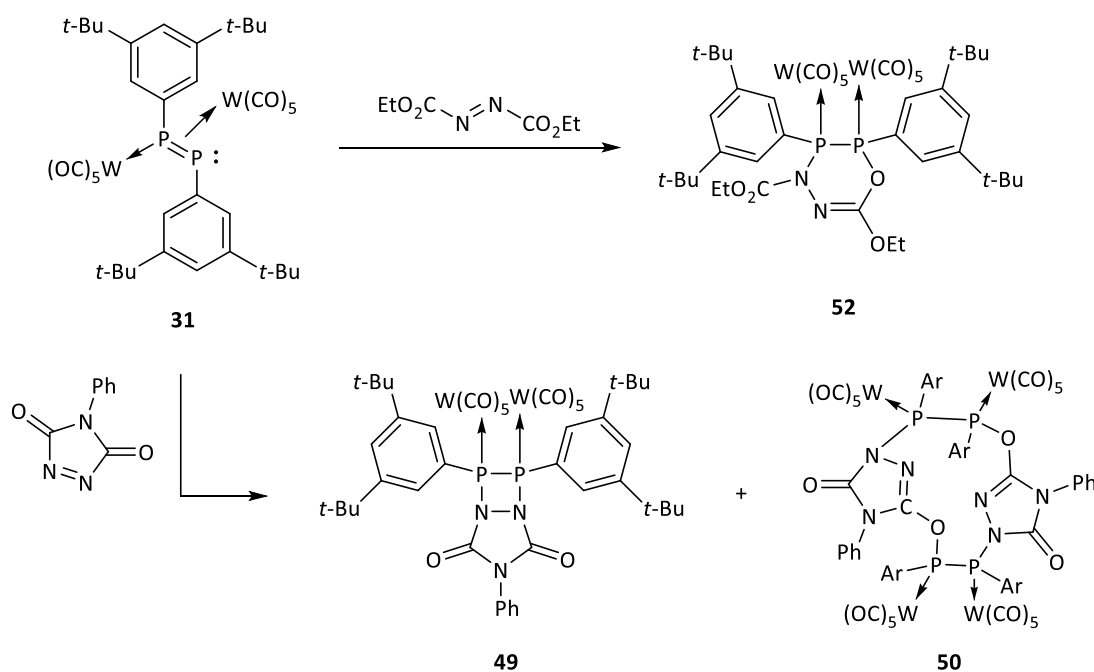
Weiterhin konnte sowohl spektroskopisch als auch experimentell und quantenmechanisch die Umsetzung von **30** zu dem Diphosphan-Komplex **31** nachgewiesen werden, der bei tiefer Temperatur isoliert, charakterisiert und auch strukturell abgesichert werden konnte (Schema 95).



Schema 95. Folgereaktionen des Komplexes **30** und des Diphosphen-Komplexes **31**.

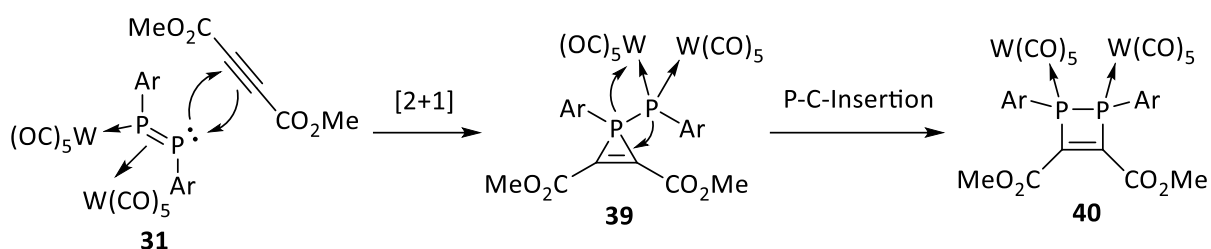
Dieser Komplex stellt ein sehr untypisches Beispiel eines zweikernigen Diphosphen-Komplexes mit Metallcarbonylen der sechsten Gruppe dar, da bislang nur ein nicht isoliertes Derivat bekannt war. Auch Komplex **31** wies eine neuartige Chemie auf und ermöglichte so den Zugang zu einer Vielzahl neuartiger Ligandstrukturen. Besonders bemerkenswert war, dass Komplex **31**, je nach Art des protischen Reagenzes, z.B. 1,2- oder 1,1-Additionsreaktionen zeigte, die zu den Diphosphan-Komplexen **33**, **35a** und **44** oder dem Phosphanyliden-Phosphoran-Komplex **32** führten (Schema 95).

Im Fall der Reaktionen von **31** mit Diazenen wurde eine enge Verwandtschaft der Reaktivität mit der von Metallodiphosphenen festgestellt. Während die Komplexe **49** und **50** nur spektroskopisch eindeutig nachgewiesen wurden, konnte Komplex **52** isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 96); Letzterer ist nach bestem Wissen das erste Derivat dieser heterocyclischen Substanzklasse.



Schema 96. Cycloadditionsreaktionen des Diphosphen-Komplexes **31** mit Diazenen.

Die ungewöhnliche Reaktivität des neuartigen Komplexes **31**, der *in situ* aus **30** erzeugt wurde, konnte zusätzlich durch eine Reaktion mit DMAD bestätigt werden, wobei der 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten-Komplex **40** entstand (Schema 97).



Schema 97. Reaktion des Komplexes **31** mit DMAD und der Bildung des 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten-Komplexes **40** (Ar = 3,5-Di-tert-butylphenyl).

Um dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis zu hinterfragen, wurden von Frontera quantenmechanische Studien des Reaktionsweges auf hohem Niveau durchgeführt. Diese zeigten, dass eine konzertierte [2+1]-Cycloaddition von **31** mit DMAD zum 1H-Phosphiren-Komplex **39** stattfindet, wobei für diese Reaktion eine moderate Aktivierungsenergie von 17.8 kcal/mol berechnet wurde. Bemerkenswert ist auch, dass eine anschließende zweifache Umlagerung von **39** stattfindet, insofern als ein intramolekularer Einschub des Phosphanyliden-Zentrums in die P-C-Bindung des Dreirings gekoppelt mit einer 1,2-Metall-Verschiebung abläuft, und 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten-Komplex **40** als Endprodukt gebildet wird. Die Gesamtreaktion ist mit -44.1 kcal/mol hoch exergonisch (Abbildung 74).

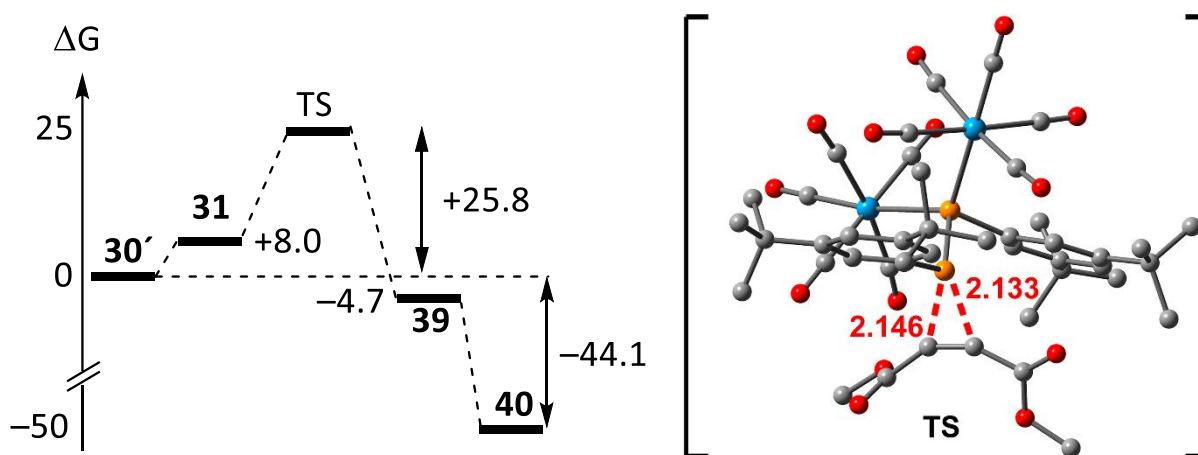


Abbildung 74. Energieprofil (B3LYP-D3/def2-TZVP) (Energien in kcal/mol) und der Übergangszustand zwischen **31** und **39** (Abstände in Å).

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Die durchgeführten Versuche, Synthesen und Untersuchungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, in Glasapparaturen mit Hilfe der Schlenktechnik oder innerhalb der Glovebox unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Gloveboxen (*UniLab LMF*) der Firma *Mbraun* standen dabei zur Verfügung, bei denen der Anteil an Sauerstoff und Wasser in der Atmosphäre unter 0.1 ppm betrug. Die Schläufe und Hähne wurden mit Silikonfett (OKS 1112) gefettet. Die Apparaturen wurden vor Gebrauch mittels Heizluftpistole (ca. 500 °C) und/oder Bunsenbrenner unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt. Der Unterdruck wurde mit Hilfe einer Drehschiebervakuumpumpe der Firma *Vacuubrand* (mind. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) erzeugt. Das verwendete Argon der Firma *Air Liquid* (Marke *Arcal Prime*, ≥ 99.998 % Reinheit) wurde getrocknet und von jeglichem Sauerstoff befreit, indem es vorher durch zwei Trockentürme mit CaCl_2 , Silicagel, P_4O_{10} und beheiztem BTS-Katalysator (100-130 °C, *BASF AG*) durchgeleitet wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Destillationsapparaturen über CaH_2 für Dichlormethan und Natriumdraht/Benzophenon für Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluol und Petrolether destilliert, getrocknet und vor der Reaktion frisch entnommen. Die Lösungsmittel wurden von den Firmen *Fischer* und *VWR* bezogen.

Für alle Versuche, ausgenommen sind Reaktionen, die im NMR-Rohr durchgeführt wurden, wurden Magnetrüher mit Magnetrüherkernen (mit Teflon beschichtet) verwendet. Sofern nicht anders beschrieben, wurde jeder Reaktionsschritt unter Rühren durchgeführt. Für erhöhte Temperaturen wurden Paraffinölbäder verwendet. Tiefe Temperaturen bis zu -100 °C wurden durch Kältebäder aus Ethanol und flüssigem Stickstoff erzeugt. Säulenchromatographische Aufarbeitungen wurden, sofern nicht anders beschrieben, bei tiefer Temperatur (-20 °C) mittels eines Kühlmantels durchgeführt, welcher über einen Kryostaten mit technischem Ethanol gefüllt wurde. Als stationäre Phase wurden Silicagel 60 (Korngröße 0.063 mm bis 0.2 mm, pH-Wert 6.5 bis 7.5) oder Aluminiumoxid 90 (aktiv, neutral) der Firma *Merck* verwendet.

Die Glasgeräte wurden in einem Bad aus Isopropanol, Wasser und Kaliumhydroxid von Verunreinigungen und Schliff fett befreit und anschließend mit Salzsäure, Spülmittel und warmen Leitungswasser behandelt. Anschließend wurden die Glasgeräte mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und bei 75 °C im Ofen über Nacht getrocknet.

5.2. Messmethoden und Geräte

5.2.1. Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren (*nuclear magnetic resonance*) erfolgte mit folgenden Geräten der Firma Bruker: *Avance I* 300 MHz (Oxford Magnet), *Avance I* 400 MHz, *Avance I* 500 MHz (Oxford Magnet) und *Avance III HD Ascend* 500 MHz. Folgende NMR-aktiven Kerne wurden dabei vermessen (Referenzsubstanz und Lösungsmittel in Klammern): ^1H (1 % SiMe₄ in CDCl₃), ^7Li (10.74 mol·L⁻¹ LiCl in D₂O), ^{13}C (1 % SiMe₄ in CDCl₃), ^{29}Si (1 % SiMe₄ in CDCl₃) und ^{31}P (85 % H₃PO₄). Die ^1H - und ^{13}C -Resonanzsignale wurden hierbei auf das Lösungsmittelsignal referenziert. Als deuterierte Lösungsmittel wurden CDCl₃, C₆D₆ und THF-*d*₈ verwendet, die für luftempfindliche Verbindungen zuvor über Molsieb getrocknet wurden. Die chemische Verschiebung (δ) wird in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstante ($^nJ_{XY}$) in Hertz (Hz) angegeben, wobei n die Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen X und Y angibt. Zu jedem Resonanzsignal wurde die Signalmultiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, hex = Hextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = broad) sowie für ^1H -NMR-Spektren die durch Integration bestimmte Anzahl an Kernen angegeben. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (298 K) vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *MestReNova* Version 8.01.

5.2.2. Massenspektrometrie (MS)

Elektronenstoßionisations-Messungen (EI) wurden an den Geräten *MAT 90* und *MAT 95 XL* Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan* und einer Spannung von 70 eV durchgeführt. Die Kalibrierung und Referenzierung erfolgte dabei mit Perfluorkerosin (PFK). Elektrosprayionisations-Messungen (ESI) wurden mit dem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* und mit einem HPLC-Autosampler durchgeführt, wobei Acetonitril als Flussmittel verwendet wurde. MALDI-Spektren (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) wurden auf einem *ultrafleXtreme* TOF/TOF Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* aufgenommen, wobei DCTB (2-[(2*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitril) als Matrix verwendet wurde. Für LIFDI-Messungen (Liquid Injection Field Desorption Ionization) wurde ebenfalls das Sektorfeldgerät *MAT 90* verwendet. Hierbei wurden die festen Proben zuvor in trockenem Toluol aufgenommen. Die in der Auswertung angegebenen Peaks stellen nur eine selektierte Auswahl der detektierten Ionen dar, da diese explizit einem Fragmentierungsschema zugeordnet werden konnten. Die Peaks werden in der Einheit Masse durch Ladung (m/z) angegeben, wobei das Isotopomer mit der größten relativen Häufigkeit repräsentativ ist. Zusätzlich wird in runden Klammern die relative Intensität und in eckigen Klammern das vorgeschlagene Molekülfragment angegeben.

5.2.3. Infrarot-Spektroskopie (IR)

Infrarot-Spektren wurden auf den Geräten *Nicolet 380* mit eingebauter Diamond ATR-Einheit der Firma *Thermo* und *Alpha* ebenfalls mit einer ATR-Einheit der Firma *Bruker* aufgenommen. Auf ersterem wurden luftstabile und auf letzterem luftempfindliche Verbindungen innerhalb der Glovebox vermessen. Die in der Auswertung angegebenen Absorptionsbanden stellen dabei nur eine selektierte Auswahl dar und werden in reziproken Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Intensität der jeweiligen Absorptionsbanden wird dabei in vier Kategorien weak (w, schwach), medium (m, mittel), strong (s, stark) und very strong (vs, sehr stark) angegeben. Zur Auswertung der IR-Daten wurden die Programme *Omnice* der Firma *Fischer Scientific* und *Opus* der Firma *Bruker* benutzt.

5.2.4. Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Vermessung von Einkristallen wurde mit folgenden Geräten durchgeführt: *Nonius-KappaCCD*, *X8-KappaApex II* und *D8-Venture* der Firma *Bruker* sowie mit dem Diffraktometer *STOE IPDS-2T* der Firma *Stoe*. Als Röntgenstrahlungsquelle wurde Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) verwendet. Die Kristalle wurden bei Temperaturen von 100 K oder 123 K vermessen. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen sowie Bildbearbeitungen wurden mit den Programmen *ShelxS-97*, *ShelxL-97*, *ShelxS-2014*, *ShelxL-2014* und *ShelxT-2014* bzw. mit *Olex²* von *OlexSys* durchgeführt. Die Qualität der Kristalle wird durch folgenden hauseigenen Code klassifiziert: A = Strukturlösung und -verfeinerung ohne (erkennbare) Fehler durchführbar (ausgezeichnete Struktur), B = sehr gute Struktur, nur marginale Probleme in der Verfeinerung, C = gute Struktur, wenige Probleme in der Verfeinerung, D = mäßige Struktur, deutliche Probleme in der Verfeinerung, E = nur für den „Hausgebrauch“, publizieren so nicht möglich, Strukturmotiv gesichert, mehr jedoch nicht, 1 = gefundene Struktur war exakt die vom Experimentator vorgeschlagene, 2 = gefundene Struktur war eng mit der vom Experimentator vorgeschlagenen verwandt, jedoch nicht identisch, 3 = gefundene Struktur enthielt Struktur motive, die vom Experimentator vorgeschlagen wurden, war jedoch mit ihr nicht unmittelbar verwandt. Am Ende jeder charakterisierten Verbindung, von der eine Kristallstruktur erhalten wurde, ist ein jeweiliger Code angegeben. Die Kristallstrukturdaten sowie die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel sind für die jeweiligen Verbindungen im Anhang zu finden.

5.2.5. UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit Hilfe des Spektrometers UV-1650PC der Firma *Shimadzu* bei einer Wellenlänge von $\lambda = 190\text{-}900 \text{ nm}$ aufgenommen. Dabei wurden Quarzglas Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

5.2.6. Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gaschromatographen des Typs *Vario EL* der Firma *Elementa* bestimmt.

5.2.7. Cyclovoltammetrie (CV)

Die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen erfolgte durch ein Potentiostat und Galvanostat System der Firma *Pine Research* mithilfe des Modells *WaveNow*[®]. Als Elektroden dienten Gold- oder Platinelektroden, die auf Keramikplatten beschichtet wurden. Diese Platten wurden von der Firma *Pine Research* erworben und beinhalteten die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einem. Als Referenzelektrode diente integriertes Silber. Die verwendeten Zellen wiesen ein maximales Volumen von 2 mL auf. Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel wurde eine Konzentration der Elektrolyt-Lösung von 0.4 mol/L eingestellt. Entsprechende Lösungen für Tetrahydrofuran oder Acetonitril wurden auf 0.2 mol/l bzw. 0.1 mol/L eingestellt. Als Elektrolyt wurde *n*-Bu₄NPF₆ verwendet, welches vorher unter Vakuum für 24 h bei 80 °C getrocknet wurde. Es wurden nur getrocknete, entgaste und umkondensierte Lösungsmittel verwendet. Die Messungen wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Software und zur Datenverarbeitung wurde *Aftermath* genutzt.

5.2.8. Schmelzpunktbestimmung

Der Schmelzpunkt wurde in einseitig abgeschmolzenen und mit Silikonfett abgedichteten Glaskapillaren ($\varnothing=0,1$ mm) mit einem Gerät der Firma *Büchi* (Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli) durchgeführt. Die Werte sind unkorrigiert.

5.3. Liste der verwendeten Chemikalien mit Herstellerangaben

Chemikalie	Hersteller
Aceton (techn.)	Julius Hoesch
Acetonitril	VWR
Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD)	Sigma Aldrich
Allylamin	ABCR
Aluminiumoxid	Merck
Ammoniak in THF 0.5 M	Acros
Benzophenon	Sigma Aldrich
Bis(diethylamino)chlorophosphan	Aus dem Praktikum BCh 5.2
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt	Sigma Aldrich
1-Bromnaphthalin	Acros
1-Brompyren	BLD Pharm

1-Bromo-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzol	BLD Pharm
<i>tert</i> -Butylamin	Janssen
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan 1.6 M	Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan 1.7 M	Sigma Aldrich
Chlortriphenylsilan	Sigma Aldrich
Deuterobenzol	Deutero
Deuteriochloroform	Deutero
Deuterotetrahydrofuran	Deutero
Diethylazodicarboxylat (DEAD)	Fluka
2,3-Dimethyl-1,3-butadien	Alfa Aesar
Dichlormethan	Fischer
Dichlorophenylphosphan	TCI
Dichlorodi- <i>iso</i> -propylaminphosphan	Hergestellt von Dr. Abishek Koner
Dichloro- <i>tert</i> -butylphosphan	ABCR
Dichlorodimethylsilan	Alfa Aesar
Dichlorodiphenylsilan	Acros
Diethylether	VWR
Diethylamin	VWR
Dieisennonacarbonyl	ABCR
9-Bromoanthracen	Sigma Aldrich
Dimethylamin in THF 2 M	Acros
Di- <i>iso</i> -propylamin	Acros
Dichloro(ethoxy)phosphan	Hergestellt von Dr. Abishek Koner
Diphenylethin (Tolan)	Fluka
4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane (2.2.2-Kryptand)	Merck
Kaliumhexamethyldisilazid	Sigma Aldrich
[12]Krone-4	Acros
[18]Krone-6	Acros
Kupferchlorid	Acros
Lithiumdiisopropylamid	Aus dem Praktikum BCh 5.2
Magnesium	Sigma Aldrich
Mesitylbromid	Janssen
Methanol	Alfa Aesar
Methylamin in THF 2 M	Acros

Methyltrifluormethansulfonat	Fluorochem
Methylphenylpropiolat	Acros
Methyliodid	Merck
Natrium	Merck
Nitrosoniumtetrafluoroborat	Acros
<i>n</i> -Pentan	VWR
Petrolether	Julius Hoesch
Phenylamin	Riedel-de Haen
Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dion	unbekannt
Phosgen in Toluol 15 %w	Sigma Aldrich
Phosphortrichlorid	Acros
<i>iso</i> -Propanol (techn.)	Julius Hoesch
<i>iso</i> -Propylamin	Acros
Salzsäure in Dioxan 4M	ABCR
Schwefelsäure 95-97 %	Merck
Silikagel	Merck
Tetrahydrofuran	Fischer
Tetrachlorosilan	Sigma Aldrich
Triethylamin	Acros
Toluol	VWR
Trimethylsilylchlorid	Sigma Aldrich
Trimethylamin- <i>N</i> -oxid-dihydrat	Alfa Aesar
Trimethyloxoniumtetrafluoroborat	TCI
Triphenylcarboniumtetrafluoroborat	Alfa Aesar
Triphenylmethanol	Acros
Wolframhexacarbonyl	ABCR

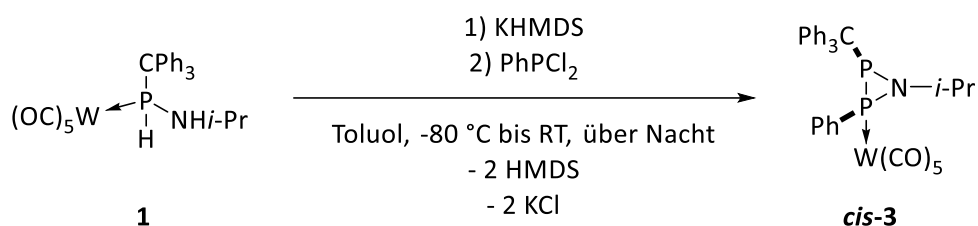
5.4. Entsorgung von Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden ordnungsgemäß auf Basis der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) entsorgt. Lösungsmittel, organischer und anorganischer Müll wurden dabei in die dafür vorgesehenen schwarzen Kanister gegeben. Feststoffe und alle mit Chemikalien kontaminierten Verbrauchsmaterialien (Handschuhe, Tücher etc.) wurden in blaue Betriebsmitteltonnen entsorgt. Reaktive und geruchsbelastende Verbindungen wurden zuvor neutralisiert und unschädlich gemacht. Filter und Aufsaugmassen wurden ebenfalls separat in blaue Betriebsmitteltonnen entsorgt. Alle Abfälle wurden zur Entsorgung an die Abteilung 4.2 Arbeits- und Umweltschutz der Universität Bonn übergeben.

5.5. Synthesen und Charakterisierungen von neuen Verbindungen

Für alle neuen Verbindungen erfolgte eine vollständige Charakterisierung mittels NMR, MS, IR, EA und Schmelzpunkt. Röntgeneinkristallstrukturanalysen wurden durchgeführt, wenn entsprechende Einkristalle erhalten werden konnten. Für intensiv farbige Verbindungen wurden UV/VIS-Spektren aufgenommen.

5.5.1. Synthese von Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-phenyl-3-triphenylmethyl-azadiphosphirdinyl-κP²]wolfram(0) (*cis*-3)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde Aminophosphan-Komplex **1** (329 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (40 mL) gelöst und bei -50 °C eine Lösung aus KHMDS (209 mg, 1.05 mmol, 2.10 Äq.) und Toluol (2.5 mL) unter Rühren zugetropft, wobei eine Färbung der Lösung zu gelb beobachtet werden konnte. Nach 5 min Rühren bei -50 °C wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die gelbe Suspension auf -80 °C heruntergekühlt und PhPCl₂ (72.0 µL, 0.53 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Bei Zugabe konnte ein Farbumschlag von gelb zu rot/braun beobachtet werden. Die Reaktion wurde über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt und der Rückstand mit Toluol (50 mL) über Al₂O₃ (h=1 cm, Ø=1 cm) filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) wurde der Feststoff bei -30 °C mit *n*-Pentan (5 * 1 mL) gewaschen und für 2 h unter Vakuum (5·10⁻² mbar) getrocknet, wodurch ein farbloses Pulver als Produkt erhalten werden konnte.

Reaktionsschiffre: AS-244 (12p5a002.18)

Summenformel und molare Masse: C₃₃H₂₇NO₅P₂W, 763.39 g/mol

Ausbeute: 84.0 mg, 0.11 mmol, 22 %

Schmelzpunkt: 138 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 51.92	H 3.57	N 1.83
	gefunden	C 53.29	H 3.98	N 1.73

Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (C1, GSTR613, GXray5550f), Kristall des 2*R*,3*R*-Diastereomers

MS (LIFDI): m/z (%) = 519.9 (3) $[M-CPh_3]^+$, 243.1 (100) $[CPh_3]^+$.

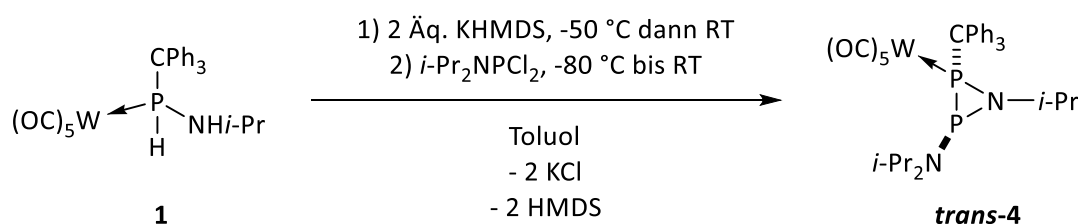
IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 2068 (s, CO), 1986 (m, CO), 1915 (vs, CO).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 0.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 3H, CH_3), 3.05 (dhept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, 1H, CH), 6.65-6.73 (m, 3H, Ph), 6.86-6.95 (m, 9H, CPh_3), 7.07-7.14 (m, 2H, Ph), 7.17-7.20 (m, 6H, CPh_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 22.4 (t, $^3J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, CH_3), 25.7 (s, CH_3), 54.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, CH), 65.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 75.4$ Hz, CPh_3), 127.1 (s, *para*-C), 128.0 (s, *meta*-C), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, *meta*-C), 129.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, *para*-C), 129.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, *ortho*-C), 131.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *ortho*-C), 136.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 19.6$ Hz, *ipso*-C), 142.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, *ipso*-C), 196.2 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.6$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 29.8$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = -16.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 172.8$ Hz, PCPh_3), -30.5 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 172.8$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 268.6$ Hz, PPh).

5.5.2. Synthese von Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-triphenylmethyl-3-di(isopropyl)aminoazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (*trans*-4)



Durchf\u00fchrung

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde Aminophosphan-Komplex **1** (329 mg, 0.50 mmol, 1.00 \u00c4q.) in Toluol (40 mL) gel\u00f6st und bei -50 \u00b0C eine L\u00f6sung aus KHMDS (209 mg, 1.05 mmol, 2.10 \u00c4q.) und Toluol (2.5 mL) unter R\u00fchren zugegeben, wobei eine F\u00e4rbung der L\u00f6sung zu gelb beobachtet werden konnte. Nach 5 min R\u00fchren bei -50 \u00b0C wurde das K\u00e4ltebad entfernt und die Reaktionsmischung f\u00fcr 30 min bei Raumtemperatur r\u00fchren gelassen. Danach wurde die gelbe Suspension auf -80 \u00b0C heruntergek\u00fchlt und $i\text{-Pr}_2\text{NPCl}_2$ (0.10 mL, 0.54 mmol, 1.09 \u00c4q.) zugegeben. Nach 10 min konnte ein Farbumschlag von gelb zu rot/orange beobachtet werden. Die Reaktion wurde \u00fcber Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das L\u00f6sungsmittel und alle fl\u00fcchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der R\u00fcckstand mit Toluol (50 mL) \u00fcber Al_2O_3 ($h=1$ cm, $\varnothing=1$ cm) filtriert. Nach Entfernung des L\u00f6sungsmittels unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde der Feststoff bei -30 \u00b0C mit n -Pentan ($5 \cdot 1$ mL) gewaschen und f\u00fcr 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet, wodurch ein gelbes Pulver als Produkt erhalten werden konnte.

Reaktionsschiffre: AS-241 (10p5a032.18)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{W}$, 786.45 g/mol

Ausbeute: 176 mg, 0.23 mmol, 46 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 786.1 (40) $[M]^+$, 542.9 (30) $[M-CPh_3]^+$, 243.1 (100) $[CPh_3]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2064 (vs, CO), 1974 (w, CO), 1951 (m, CO), 1928 (s, CO), 1913 (vs, CO), 1899 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 141 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 50.40	H 4.61	N 3.56
	gefunden	C 51.65	H 4.76	N 3.34

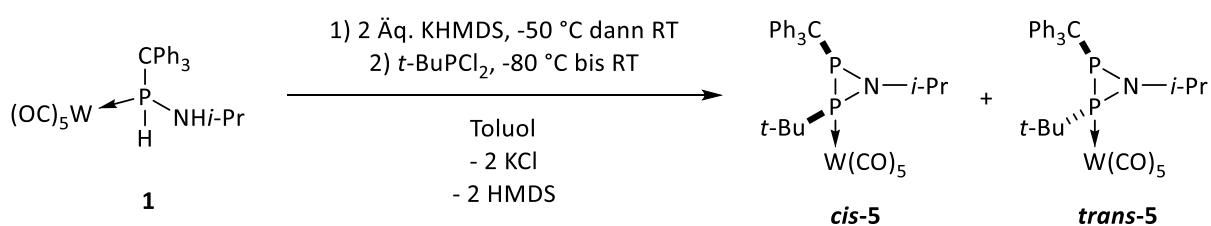
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B1, GSTR612, GXray5575f), Kristall des 2*R*,3*S*-Diastereomers

1H -NMR (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 0.88 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 0.92 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3H, CH_3), 1.13 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 6H, CH_3), 1.47 (d, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, 3H, CH_3), 3.32 (dhept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^3J_{PH}$ = 3.5 Hz, 2H, CH), 3.43 (dhept, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $^3J_{PH}$ = 3.5 Hz, 2H, CH), 7.02-7.08 (m, 3H, *para*-C), 7.11-7.20 (m, 6H, *meta*-C), 7.40-7.61 (m, 6H, *ortho*-C).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 22.4 (d, $^3J_{PC}$ = 7.8 Hz, CH_3), 24.0 (s, CH_3), 24.1 (d, $^3J_{PC}$ = 7.3 Hz, CH_3), 24.6 (dd, $^3J_{PC}$ = 11.5 Hz, $^4J_{PC}$ = 2.2 Hz, CH_3), 44.8 (d, $^2J_{PC}$ = 8.5 Hz, CH), 50.7 (d, $^2J_{PC}$ = 4.6 Hz, CH), 70.8 (d, $^1J_{PC}$ = 36.8 Hz, CPh_3), 127.3 (s, *para*-C), 128.4 (s, *meta*-C), 132.0 (br s, *ortho*-C), 143.4 (br s, *ipso*-C), 198.2 (d, $^2J_{PC}$ = 32.8 Hz, *trans*-CO), 198.5 (d_{sat}, $^2J_{PC}$ = 6.7 Hz, $^1J_{WC}$ = 127.0 Hz, *cis*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = -44.6 (d_{sat}, $^1J_{PP}$ = 200.5 Hz, $^1J_{WP}$ = 253.3, $PCPh_3$), -20.8 (d, $^1J_{PP}$ = 200.5 Hz, $PNiPr_2$).

5.5.3. Synthese von Pentacarbonyl[1-isopropyl-3-triphenylmethyl-2-*tert*-butylazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (*cis*-5 und *trans*-5)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkcolben wurde Aminophosphan-Komplex **1** (329 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (40 mL) gelöst und bei -50 °C eine Lösung aus KHMDS (209 mg, 1.05 mmol, 2.10 Äq.) und Toluol (2.5 mL) unter Rühren zugetropft, wobei eine Färbung der Lösung zu gelb beobachtet werden konnte. Nach 5 min Rühren bei -50 °C wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die gelbe Suspension auf -80 °C heruntergekühlt und *t*-BuPCL₂ (84.0 mg, 0.53 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Bei Zugabe konnte ein Farbumschlag von gelb zu

rot/orange beobachtet werden. Die Reaktion wurde über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Toluol (50 mL) über Al_2O_3 ($h=1$ cm, $\varnothing=1$ cm) filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde der Feststoff bei -30 °C mit *n*-Pentan ($5 \cdot 1$ mL) gewaschen und für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet, wodurch ein gelbes Pulver als Produkt erhalten werden konnte.

Reaktionsschiffre: AS-243 (11p5a005.18)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_5\text{P}_2\text{W}$, 743.38 g/mol

Ausbeute: 173 mg, 0.23 mmol, 46 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 499.9 (10) $[\text{M-CPh}_3]^+$, 243.1 (100) $[\text{CPh}_3]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2070 (s, CO), 1916 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 140 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 50.09	H 4.20	N 1.88
	gefunden	C 50.24	H 4.42	N 1.71

Isomer 1: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 0.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.05 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, 9H, tBu), 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 3H, CH_3), 3.27 (dhept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 1H, CH), 7.00-7.05 (m, 3H, CPh_3), 7.10-7.17 (m, 6H, CPh_3), 7.33-7.39 (m, 6H, CPh_3).

Isomer 2: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 0.76 (d, $^3J_{\text{PH}} = 18.2$ Hz, 9H, tBu), 0.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.93 (m, 1H, CH), 6.95-7.08 (m, 3H, CPh_3), 7.10-7.17 (m, 6H, CPh_3), 7.33-7.39 (m, 6H, CPh_3).

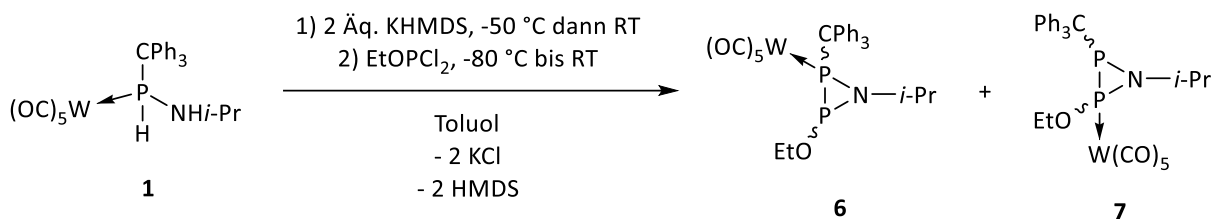
Isomer 1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 23.3 (s, CH_3), 24.2 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH_3), 29.8 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, tBu), 45.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, tBu), 52.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, CH), 64.1 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 84.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, CPh_3), 127.3 (s, *para*-C), 128.7 (s, *meta*-C), 131.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, *ortho*-C), 143.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, *ipso*-C), 197.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 33.6$ Hz, *trans*-CO), 197.0 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.7$ Hz, *cis*-CO).

Isomer 2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): 21.4 (s, CH_3), 25.3 (s, CH_3), 28.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, tBu), 41.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, tBu), 56.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, CH), 127.2 (s, *para*-C), 127.4 (s, *meta*-C), 131.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz, *ortho*-C), restliche Signale nicht zu sehen.

Isomer 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = -26.6 (d, $^1J_{\text{PP}} = 167.9$ Hz, PCPh_3), -21.4 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 167.9$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 273.0$, PtBu).

Isomer 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 30.9 (d, $^1J_{\text{PP}} = 183.4$ Hz, PCPh_3), 41.4 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 183.4$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 244.9$, PtBu).

5.5.4. Synthese von Pentacarbonyl[3-ethoxy-1-isopropyl-2-triphenylmethyl-azadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (6) und Pentacarbonyl[2-ethoxy-1-isopropyl-3-triphenylmethylazadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (7)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde Aminophosphan-Komplex **1** (329 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (20 mL) gelöst und bei -50 °C eine Lösung aus KHMDS (209 mg, 1.05 mmol, 2.10 Äq.) und Toluol (2.5 mL) unter Rühren zugetropft, wobei eine Färbung der Lösung zu gelb beobachtet werden konnte. Nach 5 min Rühren bei -50 °C wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die gelbe Suspension auf -80 °C heruntergekühlt und EtOPCl₂ (0.10 mL, 0.54 mmol, 1.09 Äq.) zugegeben. Nach 1 min konnte ein Farbumschlag von gelb dunkelbraun beobachtet werden. Die Reaktion wurde über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt. Der Rückstand wurde sowohl mit Toluol (50 mL) über Al₂O₃ (h=1 cm, Ø=1 cm) filtriert als auch säulenchromatographisch (Al₂O₃, -20 °C, Petrolether/Diethylether) aufgereinigt, wobei jedoch kein Produkt im Filtrat bzw. in der Fraktion erhalten werden konnte.

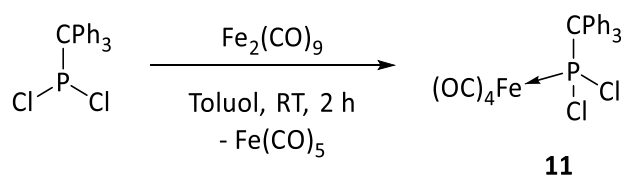
Reaktionsschiffe: AS-245 und AS-246 (12p5a010.18, 14m3b009.18)

Summenformel und molare Masse: C₂₉H₂₇NO₆P₂W, 731.32 g/mol

Für **6**: ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, 298 K, THF): δ / ppm = -46.9 (d_{sat}, ¹J_{PP} = 138.9 Hz, ¹J_{WP} = 268.3, PCPh₃), -14.8 (d, ¹J_{PP} = 138.9 Hz, POEt).

Für **7**: ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, 298 K, THF): δ / ppm = -51.9 (d, ¹J_{PP} = 182.7 Hz, PCPh₃), -10.7 (d, ¹J_{PP} = 156.9 Hz, PCPh₃), -2.9 (d, ¹J_{PP} = 182.7 Hz, POEt), 20.0 (d, ¹J_{PP} = 156.9 Hz, POEt).

5.5.5. Synthese von Tetracarbonyl[dichloro(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (11)



Durchführung

In einem 500 mL Schlenkcolben wurde Ph_3CPCl_2 (6.90 g, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (3.64 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in Toluol (190 mL) gelöst. Die Lösung wurde für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde säulenchromatographisch (Al_2O_3 , RT, Diethylether, $h=35$ cm, $\varnothing=5$ cm) aufgereinigt und das Produkt in einer gelben Fraktion aufgefangen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein gelbes Pulver als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-130 (07p5a038.17)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{FeO}_4\text{P}$, 513.09 g/mol

Ausbeute: 3.23 g, 6.30 mmol, 32 % auf Ph_3CPCl_2 bezogen

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 339.9 (45) $[\text{M}-4\text{CO}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2075 (CO), 1990 (CO), 1972 (CO), 1946 (CO), 1923 (CO).

Schmelzpunkt: 128 °C

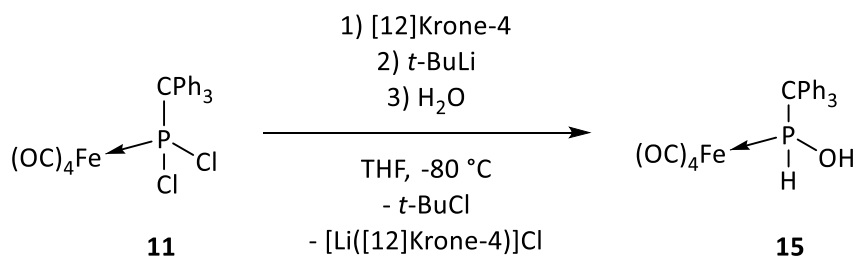
Elementaranalyse:	berechnet	C 53.84	H 2.95
	gefunden	C 53.89	H 3.01

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, THF-d_8): δ / ppm = 7.42 (m, 15H, CPh_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, THF-d_8): δ / ppm = 78.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, CPh_3), 128.8 (s, *para*-C), 129.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 24.8$ Hz, *meta*-C), 132.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, *ortho*-C), 141.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, *ipso*-C), 214.2 (s, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, THF-d_8): δ / ppm = 219.3 (s).

5.5.6. Synthese von Tetracarbonyl[hydroxy(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (**15**)

**Durchführung**

In einem 10 mL Schlenkrohr wurde Dichlorphosphan-Komplex **11** (33.5 mg, 0.07 mmol, 1.00 Äq.) in THF-d_8 (2 mL) gelöst und [12]Krone-4 (10.0 μL , 0.06 mmol, 0.89 Äq.) hinzugegeben. Bei -80°C wurde $t\text{-BuLi}$ (1.7 M in $n\text{-Hexan}$) (0.05 mL, 0.09 mmol, 1.29 Äq.) hinzugegeben, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 20 min Rühren wurde destilliertes Wasser (3.00 μL , 0.17 mmol, 2.38 Äq.)

hinzugegeben das Kältebad entfernt und die gelbe Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Anschließend wurde eine Probe für die NMR-Spektroskopie entnommen und eine Charakterisierung in Lösung vorgenommen. Für ein Infrarot-Spektrum wurde die Reaktionslösung auf dem Spektrometer aufgetragen. Für Massenspektren wurde als Probe ebenfalls die Reaktionsmischung der Massenspektrometrie-Abteilung übergeben.

Reaktionsschiffre: AS-221 (51p5a014.17)

Summenformel und molare Masse: C₂₃H₁₇FeO₅P, 460.20 g/mol

MS (-ESI): m/z (%) = 459.010 (100) [M-H]⁻.

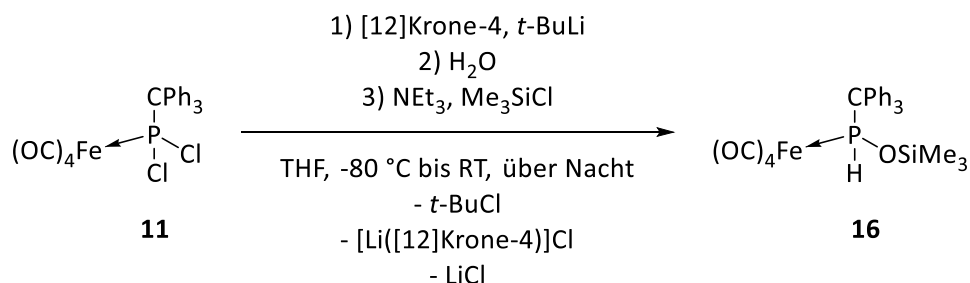
IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3412 (w, OH), 2238 (w, PH), 2028 (s, CO), 1908 (vs, CO).

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, THF-d₈): δ / ppm = 7.14 (m, 9H, *para*-C, *ortho*-C), 7.45 (m, 6H, *meta*-C), 8.40 (d, ¹J_{PH} = 344.3 Hz, 1H, PH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, THF-d₈): δ / ppm = 67.0 (d, ¹J_{PC} = 19.1 Hz, CPh₃), 126.7 (d, ⁵J_{PC} = 1.8 Hz, *para*-C), 128.1 (s, *meta*-C), 132.2 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz, *ortho*-C), 146.7 (s, *ipso*-C), 217.4 (d, ²J_{PC} = 19.1 Hz, CO).

³¹P-NMR (202.5 MHz, 298 K, THF-d₈): δ / ppm = 118.1 (d, ¹J_{PH} = 344.3 Hz).

5.5.7. Synthese von Tetracarbonyl[trimethylsiloxy(trimethylphenyl)methyl]phosphan-κP]eisen(0) (16)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **11** (516 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.16 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 20 min Rühren wurde destilliertes Wasser (36 µL, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben, das Kältebad entfernt und die gelbe Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Dann wurde bei -50 °C zunächst NEt₃ (1.39 mL, 10.0 mmol, 10.0 Äq.) und anschließend Me₃SiCl (1.30 mL, 100 mmol, 100 Äq.) zugetropft. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck

($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether/Diethylether, $h=4$ cm, $\varnothing=3.5$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbe Fraktion bei einem Eluentenverhältnis von 3:2 aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt, das erhaltene rote Öl in *n*-Pentan (2 mL) gelöst und bei -70 °C zur Kristallisation angesetzt. Nach 1 Woche fiel das Produkt in nicht kristalliner Form aus. Die Lösung wurde vom Feststoff abgetrennt und der verbleibende Feststoff mit *n*-Pentan ($5 \cdot 0.5$ mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-225 (07p5a007.18)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{FeO}_5\text{PSi}$, 532.38 g/mol

Ausbeute: 85.0 mg, 0.16 mmol, 16%

MS (+ESI): m/z (%) = 533.0669 (5) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2321 (w, PH), 2052 (vs, CO), 1977 (s, CO), 1950 (s, CO), 1926 (s, CO).

Schmelzpunkt: 126 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 58.66	H 4.73
	gefunden	C 58.82	H 4.83

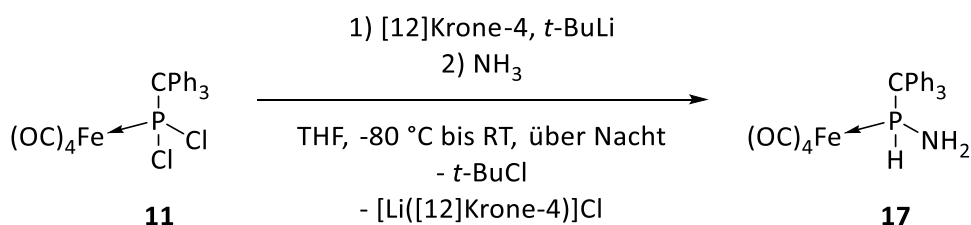
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ/ppm = -0.09 (s, 9H, CH_3), 7.01 (m, 3H, *para*-C), 7.07 (m, 6H, *meta*-C), 7.36 (m, 6H, *ortho*-C), 8.28 (d, $^1J_{\text{PH}} = 356.9$ Hz, 1H, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ/ppm = 0.0 (s, CH_3), 66.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.6$ Hz, CPh_3), 127.5 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, *para*-C), 128.6 (s, *meta*-C), 130.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, *ortho*-C), 142.4 (s, *ipso*-C), 213.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, CO).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, 298 K, C_6D_6): δ/ppm = 23.7 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 15.6$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ/ppm = 147.1 (d, $^1J_{\text{PH}} = 356.9$ Hz).

5.5.8. Synthese von Tetracarbonyl[amino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (**17**)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **11** (300 mg, 0.59 mmol, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und [12]Krone-4 (94.0 μL , 0.585 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.10 Äq.) hinzugetropft, wobei eine

rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde NH_3 (0.5 M in THF) (2.34 mL, 1.17 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Diethylether (60 mL) gelöst und über Al_2O_3 ($h=3$ cm, $\varnothing=2$ cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Diethylether (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der gelbe Rückstand bei -30 °C mit *n*-Pentan ($3 \cdot 2$ mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein beigefarbener Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-7 (16p5a020.17)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{FeNO}_4\text{P}$, 459.22 g/mol

Ausbeute: 188 mg, 0.41 mmol, 70 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 459.1 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 3430 (w, NH), 3344 (w, NH), 2304 (w, PH), 2049 (vs, CO), 1976 (s, CO), 1924 (s, CO).

Schmelzpunkt: 140 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 60.16	H 3.95	N 3.05
	gefunden	C 58.35	H 4.44	N 2.62

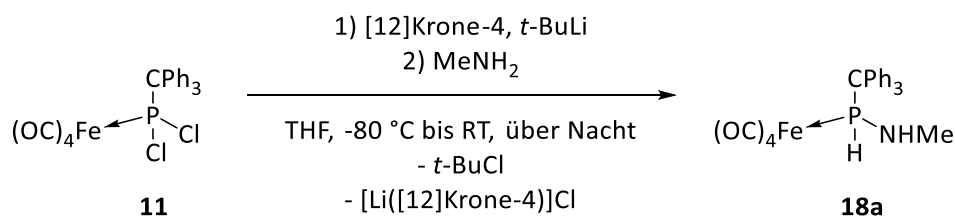
Einkristallstrukturanalyse: ausgezeichnete Struktur (AA1, GSTR565, GXraymo_5155f)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 1.27 (s, 2H, NH), 7.03 (m, 9H, CPh_3), 7.05 (d, $^1J_{\text{PH}} = 368.1$ Hz, 1H, PH), 7.26 (m, 6H, CPh_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 62.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 28.0$ Hz, PC), 127.6 (s, *para*-C), 128.7 (s, *meta*-C), 130.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, *ortho*-C), 142.4 (s, *ipso*-C), 213.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.6$ Hz, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 88.2 (d, $^1J_{\text{PH}} = 368.1$ Hz).

5.5.9. Synthese von Tetracarbonyl[methylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18a)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **11** (200 mg, 0.39 mmol, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (27 mL) gelöst und [12]Krone-4 (62.4 μL , 0.39 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80

°C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.25 mL, 0.43 mmol, 1.10 Äq.) hinzuge tropft, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde MeNH₂ (2 M in THF) (0.39 mL, 0.78 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (30 mL) gelöst und über Al₂O₃ (h=3 cm, Ø=2 cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der gelbe Rückstand bei -30 °C mit *n*-Pentan (3 * 0.5 mL) und einigen Tropfen Diethylether gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein beige farbenes Pulver als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-58 (33m3b029.17)

Summenformel und molare Masse: C₂₄H₂₀FeNO₄P, 473.25 g/mol

Ausbeute: 101 mg, 0.21 mmol, 55 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 473.1 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3343 (w, NH), 2263 (w, PH), 2047 (m, CO), 1975 (m, CO), 1937 (s, CO).

Schmelzpunkt: 88 °C

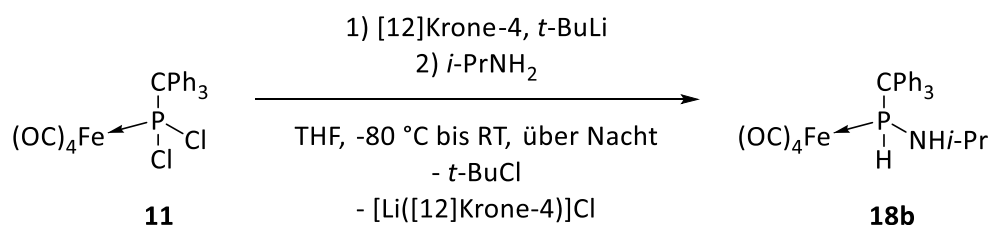
Elementaranalyse:	berechnet	C 60.91	H 4.26	N 2.96
	gefunden	C 60.60	H 4.32	N 2.87

¹H-NMR (300.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 1.20 (s, 1H, NH), 1.92 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 7.04 (s, 9H, CPh₃), 7.24 (d, ¹J_{PH} = 352.9 Hz, 1H, PH), 7.33 (s, 6H, CPh₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 31.9 (d, ²J_{PC} = 2.8 Hz, CH₃), 63.2 (d, ¹J_{PC} = 23.6 Hz, PC), 127.2 (d, ⁵J_{PC} = 2.0 Hz, *para*-C), 128.2 (d, ⁴J_{PC} = 0.7 Hz, *meta*-C), 130.4 (d, ³J_{PC} = 6.6 Hz, *ortho*-C), 142.0 (s, *ipso*-C), 213.8 (d, ²J_{PC} = 16.9 Hz, CO).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 106.8 (d, ¹J_{PH} = 352.9 Hz).

5.5.10. Synthese von Tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphan-κP]eisen(0) (**18b**)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorphosphan-Komplex **11** (300 mg, 0.59 mmol, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und [12]Krone-4 (94.0 µL, 0.585 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80

°C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde *i*-PrNH₂ (0.10 mL, 1.17 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt und der Rückstand in Diethylether (60 mL) gelöst und über Al₂O₃ (h=3 cm, Ø=2 cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Diethylether (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt und der gelbe Rückstand bei -30 °C mit *n*-Pentan (3 * 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum (5·10⁻² mbar) wurde ein hellgelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-4 (16t4a017.17)

Summenformel und molare Masse: C₂₆H₂₄FeNO₄P, 501.30 g/mol

Ausbeute: 174 mg, 0.35 mmol, 59 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 501.1 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3321 (s, NH), 2271 (s, PH), 2050 (vs, CO), 1985 (vs, CO), 1922 (s, CO).

Schmelzpunkt: 106 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 62.30	H 4.83	N 2.79
	gefunden	C 62.05	H 4.96	N 2.66

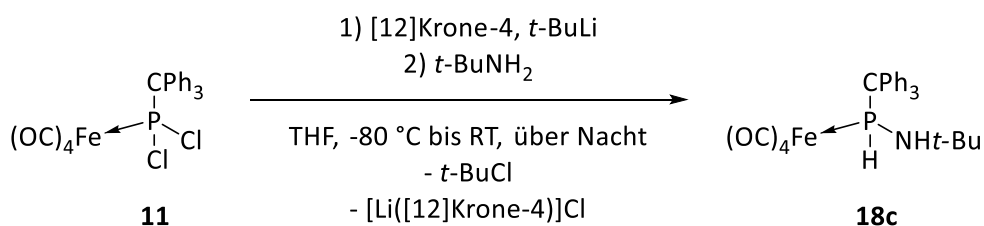
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (A1, GSTR567, GXray5152)

¹H-NMR (400.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 0.66 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 3H, CH₃), 0.77 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 3H, CH₃), 1.19 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 1H, NH), 3.18 (m, 1H, CH), 7.03 (m, 9H, CPh₃), 7.39 (m, 6H, CPh₃), 7.40 (d, ¹J_{PH} = 354.6 Hz, 1H, PH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 23.7 (d, ³J_{PC} = 2.9 Hz, CH₃), 25.0 (d, ³J_{PC} = 8.9 Hz, CH₃), 47.5 (d, ²J_{PC} = 2.7 Hz, CH), 63.2 (d, ¹J_{PC} = 27.0 Hz, PC), 127.6 (d, ⁵J_{PC} = 1.5 Hz, *para*-C), 128.5 (s, *meta*-C), 130.9 (d, ³J_{PC} = 6.6 Hz, *ortho*-C), 142.5 (s, *ipso*-C), 214.2 (d, ²J_{PC} = 17.3 Hz, CO).

³¹P-NMR (162.0 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 97.6 (dm, ¹J_{PH} = 342.5 Hz).

5.5.11. Synthese von Tetracarbonyl[triphenylmethyl(*tert*-butylamino)phosphan-κP]eisen(0) (18c)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorphosphan-Komplex **11** (300 mg, 0.59 mmol, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und [12]Krone-4 (94.0 µL, 0.585 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde *t*-BuNH₂ (0.12 mL, 1.17 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (60 mL) gelöst und über Al₂O₃ (h=3 cm, Ø=2 cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der orangene Rückstand bei -30 °C mit *n*-Pentan (3 * 1 mL) und wenigen Tropfen Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein hellgelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-21 (22p5b002.17)

Summenformel und molare Masse: C₂₇H₂₆FeNO₄P, 515.33 g/mol

Ausbeute: 136 mg, 0.26 mmol, 45 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 515.1 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3391 (s, NH), 2397 (w, PH), 2043 (vs, CO), 1959 (s, CO), 1921 (s, CO).

Schmelzpunkt: 132 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 62.93	H 5.09	N 2.72
	gefunden	C 61.49	H 5.13	N 2.54

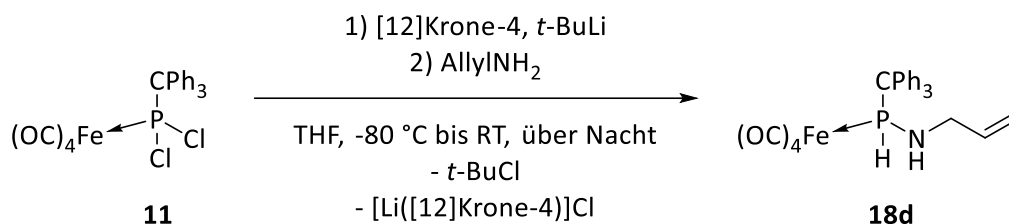
Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (B1, GSTR570, GXraymo_5223f)

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 0.89 (s, 9H, CH₃), 3.48 (s, 1H, NH), 7.06 (m, 9 H, CPh₃), 7.43 (m, 6H, CPh₃), 7.30 (dd, ¹J_{PH} = 353.5 Hz, ²J_{PH} = 8.0 Hz, 1H, PH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 30.7 (d, ³J_{PC} = 3.6 Hz, CH₃) 54.0 (d, ²J_{PC} = 6.9 Hz, PC), 65.6 (d, ¹J_{PC} = 18.6 Hz, PC), 127.7 (d ⁵J_{PC} = 1.3 Hz, *para*-C), 128.5 (s, *meta*-C), 131.2 (d, ³J_{PC} = 6.8 Hz, *ortho*-C), 142.4 (s, *ipso*-C), 214.6 (d, ²J_{PC} = 17.1 Hz, CO).

³¹P-NMR (202.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 86.0 (d, ¹J_{PH} = 353.5 Hz).

5.5.12. Synthese von Tetracarbonyl[allylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (**18d**)



Durchführung

In einem 200 mL Schlenkrohr wurde Dichlorphosphan-Komplex **11** (926 mg, 1.81 mmol, 1.00 Äq.) in THF (90 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.29 mL, 1.81 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (1.17 mL, 1.99 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde Allylamin (0.27 mL, 3.62 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (55 mL) gelöst und über Al₂O₃ (h=3 cm, \varnothing =2 cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der orangene Rückstand bei -30 °C mit *n*-Pentan (3 * 1 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein klebriger gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-48 (30m3b015.17, 30p5a038.17)

Summenformel und molare Masse: C₂₆H₂₂FeNO₄P, 499.28 g/mol

Ausbeute: 605 mg, 1.21 mmol, 67 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 499.1 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3343 (w, NH), 2283 (s, PH), 2049 (vs, CO), 1983 (vs, CO), 1919 (s, CO).

Schmelzpunkt: 89 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 62.55	H 4.44	N 2.81
	gefunden	C 61.67	H 4.57	N 2.66

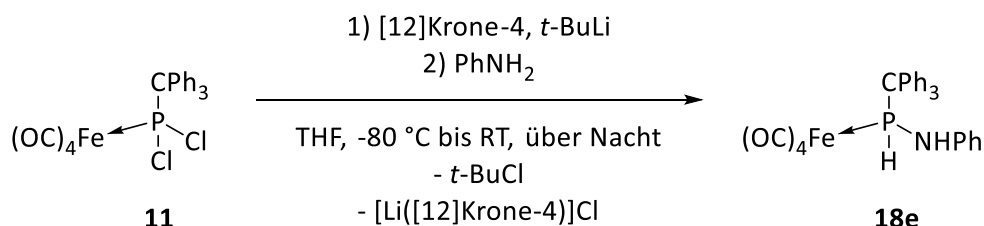
Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (B1, GSTR590, GXray5322f_res)

¹H-NMR (300.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 1.53 (m, 1H, NH), 3.11 (m, 2H, CH₂), 4.8 (d, ³J_{HH} = 13.8 Hz, 2H, CH₂), 5.42 (m, 1H, CH), 7.03 (m, 9H, CPh₃), 7.36 (m, 6H, CPh₃), 7.36 (d, ¹J_{PH} = 350.0 Hz, 1H, PH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 48.1 (m, CH₂) 63.5 (d, ¹J_{PC} = 24.8 Hz, PC), 115.7 (s, CH₂), 127.7 (d, ⁵J_{PC} = 2.0 Hz, *para*-C), 128.6 (s, *meta*-C), 130.9 (d, ³J_{PC} = 6.6 Hz, *ortho*-C), 135.8 (d, ⁴J_{PC} = 5.7 Hz, CH), 142.4 (s, *ipso*-C), 214.2 (d, ²J_{PC} = 16.7 Hz, CO).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 102.1 (dt, ¹J_{PH} = 350.0 Hz, ³J_{PH} = 10.7 Hz).

5.5.13. Synthese von Tetracarbonyl[phenylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (**18e**)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **11** (300 mg, 0.59 mmol, 1.00 Äq.) in THF (30 mL) gelöst und [12]Krone-4 (94.0 μL , 0.585 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80°C wurde $t\text{-BuLi}$ (1.7 M in $n\text{-Hexan}$) (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.10 Äq.) hinzugetropft, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde PhNH_2 (0.11 mL, 1.17 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (60 mL) gelöst und über Al_2O_3 ($h=3$ cm, $\varnothing=2$ cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der braune Rückstand bei -30°C mit $n\text{-Pentan}$ ($3 \cdot 1$ mL) und wenigen Tropfen Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein beigefarbener Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-16 (19p5a014.17)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{FeNO}_4\text{P}$, 535.32 g/mol

Ausbeute: 177 mg, 0.33 mmol, 56 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 535.0 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 3351 (m, NH), 2049 (vs, CO), 1981 (vs, CO), 1937 (s, CO).

Schmelzpunkt: 116°C

Elementaranalyse:	berechnet	C 65.07	H 4.14	N 2.52
	gefunden	C 65.00	H 4.25	N 2.53

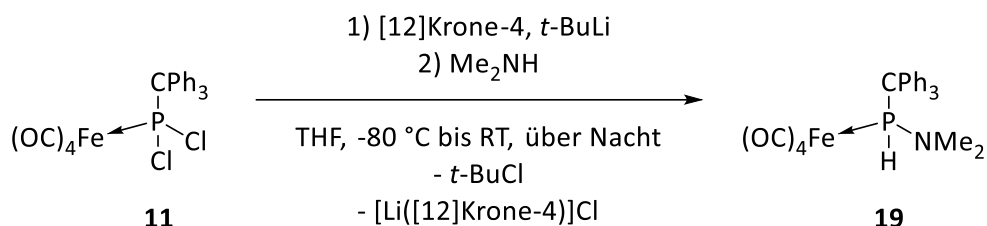
Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (B1, GSTR578, GXraymo_5177f)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 3.54 (s, 1H, NH), (m, 20 H, CPh_3 , NPh) 7.75 (d, $^1J_{\text{PH}} = 358.9$ Hz, 1H, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 64.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, PC), 120.1 (s, *ortho*-C), 122.3 (s, *para*-C), 128.0 (s, *para*-C), 128.9 (s, *meta*-C), 129.1 (s, *meta*-C), 130.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, *ortho*-C), 142.1 (s, *ipso*-C), 142.4 (s, *ipso*-C), 214.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 97.1 (d, $^1J_{\text{PH}} = 358.9$ Hz).

5.5.14. Synthese von Tetracarbonyl[dimethylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (**19**)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **11** (300 mg, 0.59 mmol, 1.00 Äq.) in THF (30 mL) gelöst und [12]Krone-4 (94.0 μL , 0.585 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei -80 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben, wobei eine rote Lösung beobachtet werden konnte. Nach 15 min Rühren wurde Me_2NH (2 M in THF) (0.59 mL, 1.17 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand in Diethylether (60 mL) gelöst und über Al_2O_3 ($h=3$ cm, $\varnothing=2$ cm) filtriert. Die feste Phase wurde zusätzlich mit Diethylether (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der gelb-orangene Rückstand bei -30 °C mit *n*-Pentan (3 * 1 mL) und wenigen Tropfen Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein hellgelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-14 (19p5a003.17)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{FeNO}_4\text{P}$, 487.27 g/mol

Ausbeute: 111 mg, 0.23 mmol, 39 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 487.0 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2385 (s, PH), 2045 (vs, CO), 1966 (s, CO), 1919 (s, CO).

Schmelzpunkt: 99 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 61.62	H 4.55	N 2.87
	gefunden	C 61.61	H 4.65	N 2.71

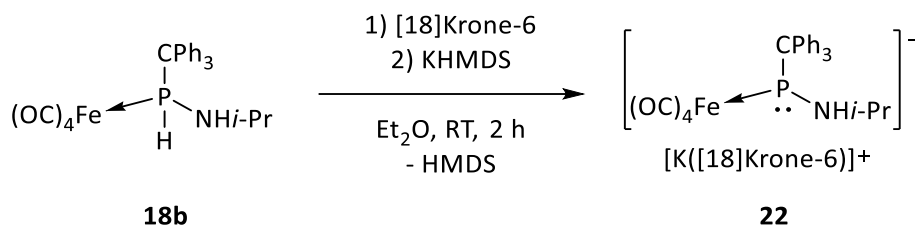
Einkristallstrukturanalyse: mäßige Struktur (D1, GSTR587, GXray5178)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 2.09 (s, 6H, CH_3), 7.06 (d, $^1J_{\text{PH}} = 371.5$ Hz, 1H, PH), 7.07 (m, 9H, CPh_3), 7.34 (m, 6H, CPh_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 43.8 (s, CH_3), 67.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8.4$ Hz, PC), 127.5 (s, *para*-C), 128.3 (s, *meta*-C), 131.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, *ortho*-C), 142.6 (s, *ipso*-C), 215.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 128.2 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 371.5$ Hz).

5.5.15. Synthese von {Kalium[18]Krone-6}tetracarbonyl[isopropylamino(tri-phenylmethyl)phosphanido-κP]eisen(0) (22)



Durchführung

In einem 200 mL Schlenkrohr wurde Aminophosphan-Komplex **18b** (800 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylether (70 mL) gelöst und [18]Krone-6 (422 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus KHMDS (319 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.) und Diethylether (20 mL) hinzugegeben und die Lösung für 2 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-29 (26p5a029.17)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{NO}_{10}\text{KPF}_e$, 803.71 g/mol

Ausbeute: 1.07 g, 1.33 mmol, 83 %

IR (ATR Diamant): $\nu / \text{cm}^{-1} = 1984$ (vs, CO), 1899 (s, CO), 1858 (s, CO).

Schmelzpunkt: 105 °C Zersetzung

Elementaranalyse:	berechnet	C 56.79	H 5.89	N 1.60
	gefunden	C 53.95	H 6.09	N 1.67

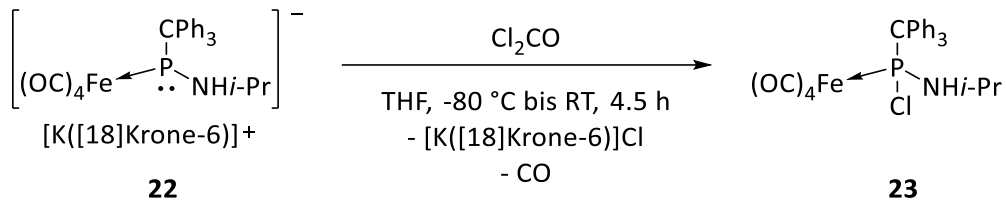
Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (C1, GSTR593, GXray5399f)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, THF- d_8): $\delta / \text{ppm} = 0.94$ (s, 6H, CH_3), 2.97 (s, 1H, CH), 3.61 (s, 24H, Krone), 7.01 (m, 9H, CPh_3), 7.65 (s, 6H, CPh_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, THF- d_8): $\delta / \text{ppm} = 6.6$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, CH_3), 49.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.1$ Hz, CH), 65.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 54.7$ Hz, PC), 71.4 (s, Krone) 124.4 (s, *para*-C), 127.2 (s, *meta*-C), 132.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, *ortho*-C), 149.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, *ipso*-C), 221.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, THF- d_8): $\delta / \text{ppm} = 114.9$ (s).

5.5.16. Synthese von Tetracarbonyl[chloro(isopropylamino)triphenylmethylphosphan-κP]eisen(0) (23)



Durchführung

In einem 200 mL Schlenkrohr wurde K/NH*i*-Pr-Phosphinidenoid-Komplex **22** (672 mg, 0.84 mmol, 1.00 Äq.) in THF (60 mL) gelöst. Bei -80 °C wurde Phosgen (15 % Massenprozent in Toluol) (2.39 mL, 3.35 mmol, 4.00 Äq.) zugetropft und die Reaktionsmischung über 4.5 h auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt und Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, -20 °C, Petrolether/Toluol (9:1), h=6 cm, Ø=3 cm) aufgereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt und das Rohprodukt bei -50 °C mit *n*-Pentan (4 * 0.3 mL) und wenigen Tropfen Diethylether gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum (5·10⁻² mbar) wurde ein gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: TT-60 (34p5a022.17)

Summenformel und molare Masse: C₂₆H₂₃ClNO₄PFe, 535.04 g/mol

Ausbeute: 32.6 mg, 0.06 mmol, 7 %

MS (LIFDI): *m/z* (%) = 535.0 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): *v*/cm⁻¹ = 3318 (m, NH), 2070 (vs, CO), 2000 (vs, CO), 1934 (s, CO).

Schmelzpunkt: 117 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 58.29	H 4.33	N 2.61
	gefunden	C 57.68	H 4.52	N 2.58

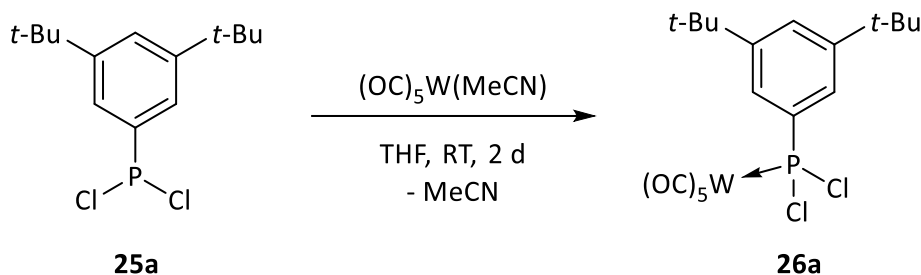
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (A1, GSTR604, GXraymo_5327g)

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 0.81 (s, 3H, CH₃), 1.05 (s, 3H, CH₃), 3.23 (s, 1H, CH), 3.90 (s, 1H, NH), 7.09 (m, 9H, CPh₃), 7.69 (m, 6H, CPh₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 4.7 (s, CH₃), 24.8 (s, CH₃), 48.0 (s, CH), 73.0 (d, ¹J_{PC} = 12.5 Hz, PC), 130.5 (s, *para*-C), 131.1 (s, *meta*-C), 131.8 (s, *ortho*-C), 142.1 (s, *ipso*-C), 216.0 (s, CO).

³¹P-NMR (202.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 174.4 (s).

5.5.17. Synthese von Pentacarbonyl[dichloro{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}phosphan-κP]wolfram(0) (26a)



Durchführung

Für diese Reaktion wurde **25a** als Rohprodukt verwendet. Dichlorophosphan **25a** wurde als gelbes Öl (22.1 mmol, 1.00 Äq.) zusammen mit $(\text{OC})_5\text{W}(\text{MeCN})$ (8.07 g, 22.1 mmol, 1.00 Äq.) in THF (230 mL) gelöst und für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das erhaltene grüne Öl säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether, $h=5$ cm, $\varnothing=6$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farblose Fraktion nach 500 mL reinem Petrolether aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Noch vorhandene Verunreinigungen wurden durch Sublimation bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar und 80 °C entfernt. Das Produkt schmilzt bei dieser Temperatur und kristallisiert beim Abkühlen zu farblosen Kristallen aus.

Reaktionsschiffre: AS-360 (46m3b037.18, 45c5a003.18, 45m3a018.18)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PW}$, 615.09 g/mol

Ausbeute: 6.77 g, 11.0 mmol, 50 % über 4 Stufen

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 614.0 (15) $[\text{M}]^+$, 474.0 (100) $[\text{M}-5\text{CO}]^+$, 255.1 (30) $[\text{Ar}-\text{P}-\text{Cl}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2082 (s, CO), 1996 (s, CO), 1975 (m, CO), 1922 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 78 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 37.10	H 3.44
	gefunden	C 37.38	H 3.41

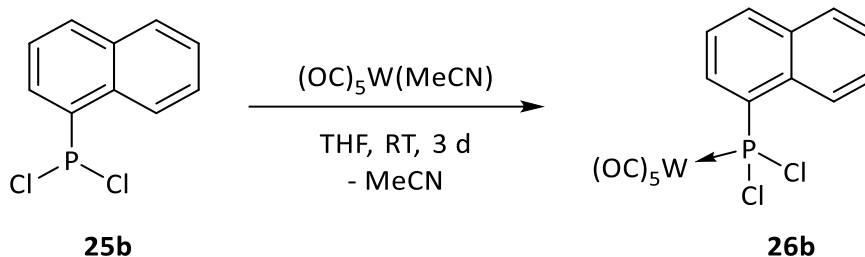
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B1, GSTR646, GXray5794_0m0)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 1.21 (s, 18H, tBu), 7.58 (dt, $^4J_{\text{HH}} = 1.74$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 1.70$ Hz, 1H, *para*-H), 7.98 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 15.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.74$ Hz, 2H, *ortho*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 31.2 (s, tBu), 35.4 (s, tBuC), 123.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.4$ Hz, *ortho*-C), 127.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, *para*-C), 141.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 27.0$ Hz, *ipso*-C), 152.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, *meta*-C), 195.2 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.7$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 44.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 131.3 (t_{sat}, $^1J_{\text{WP}} = 339.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.6$ Hz).

5.5.18. Synthese von Pentacarbonyl[κ P]wolfram(0) (26b)



Durchführung

Dichlorophosphan **25b** (1.15 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit $(OC)_5W(MeCN)$ (1.82 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (100 mL) gelöst und für 3-4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der grüne Rückstand über Al_2O_3 (h=2 cm, $\varnothing=4$ cm) mit Toluol (80 mL) filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Petrolether und wenigen Tropfen Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein beiger Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-186 (36m3a011.17, 35p5a011.17)

Summenformel und molare Masse: $C_{15}H_7Cl_2O_5PW$, 552.93 g/mol

Ausbeute: 1.34 g, 2.42 mmol, 48 %

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 551.8 (30) $[M]^+$, 516.9 (8) $[M-Cl]^+$, 475.9 (8) $[M-2CO]^+$, 467.9 (12) $[M-3CO]^+$, 439.9 (14) $[M-4CO]^+$, 411.9 (82) $[M-5CO]^+$, 375.9 (61) $[M-5CO-HCl]^+$, 193.0 (100) $[M-W(CO)_5-Cl]^+$, 157.1 (38) $[M-W(CO)_5-Cl-HCl]^+$, 128.1 (41) $[Naphthalin]^+$.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 2080 (s, CO), 1914 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 106 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 32.58	H 1.28
	gefunden	C 33.37	H 1.58

Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (A1, GSTR586, GXray5346n)

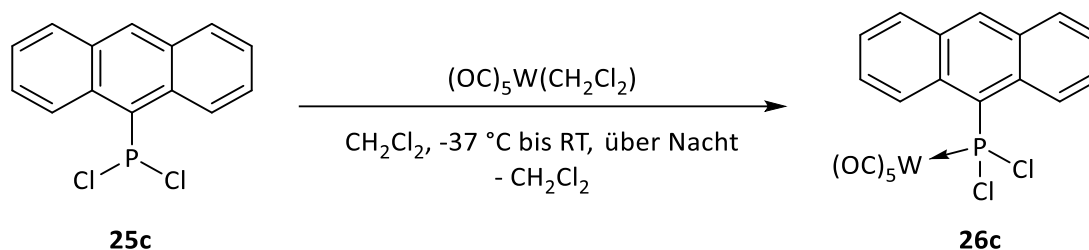
1H -NMR (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 6.92 (ddd, $^3J_{H_3H_4} = 8.2$ Hz, $^3J_{H_3H_2} = 7.4$ Hz, $^4J_{PH} = 2.7$ Hz, 1H, H-3), 7.15 (dd, $^3J_{H_6H_5} = 8.2$ Hz, $^3J_{H_6H_7} = 6.9$ Hz, 1H, H-6), 7.34 (ddd, $^3J_{H_7H_8} = 8.5$ Hz, $^3J_{H_7H_6} = 6.9$ Hz, $^4J_{H_7H_5} = 1.4$ Hz, 1H, H-7), 7.41 (dd, $^3J_{H_4H_3} = 8.2$ Hz, $^4J_{H_4H_2} = 1.2$ Hz, 1H, H-4), 7.45 (dd, $^3J_{H_5H_6} = 8.2$ Hz, $^3J_{H_5H_7} = 1.4$ Hz, 1H, H-5), 7.99 (ddd, $^3J_{PH} = 16.3$ Hz, $^3J_{H_2H_3} = 7.4$ Hz, $^4J_{H_2H_4} = 1.2$ Hz, 1H, H-2), 8.81 (d, $^3J_{H_8H_7} = 8.5$ Hz, 1H, H-8).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 124.5 (d, $^3J_{PC} = 11.2$ Hz, C-3), 126.0 (d, $^3J_{PC} = 9.6$ Hz, C-8), 127.1 (s, C-6), 127.4 (s, C-7), 129.1 (d, $^2J_{PC} = 13.3$ Hz, C-2), 130.0 (d, $^4J_{PC} = 2.3$ Hz, C-5), 130.4 (d, $^2J_{PC}$

= 16.4 Hz, C-8a), 134.4 (d, $^3J_{PC} = 7.9$ Hz, C-4a), 134.6 (d, $^4J_{PC} = 1.7$ Hz, C-4), 136.6 (d, $^1J_{PC} = 20.5$ Hz, C-1), 195.4 (d_{sat}, $^1J_{WC} = 127.3$ Hz, $^2J_{PC} = 7.8$ Hz, *cis*-CO), 198.3 (d_{sat}, $^1J_{WC} = 140.2$ Hz, $^2J_{PC} = 44.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 127.3 (d_{sat}, $^1J_{WP} = 337.9$ Hz, $^3J_{PH} = 16.2$ Hz).

5.5.19. Synthese von Pentacarbonyl[9-anthracenyl(dichloro)phosphan-κP]wolfram(0) (26c)



Durchf\u00fchrung

In einem UV-Reaktor wurde $\text{W}(\text{CO})_6$ (400 mg, 1.10 mmol, 1.02 \u00c4q.) in Dichlormethan (110 mL) gel\u00f6st und die L\u00f6sung f\u00fcr 45 min bei -37°C unter R\u00fchren bestrahlt. W\u00e4hrend der Bestrahlung wurde Argon per \u00dcberdruck durch die L\u00f6sung geleitet. Die Temperatur der L\u00f6sung darf -30°C nicht \u00fcbersteigen. Dann wurde Dichlorphosphan **25c** (300 mg, 1.08 mmol, 1.00 \u00c4q.) bei -37°C dazugegeben und die L\u00f6sung f\u00fcr 30 min im Reaktor ger\u00fchrt. Anschließend wurde die K\u00fchlung abgestellt und die Reaktionsl\u00f6sung \u00fcber Nacht auftauen gelassen. Die gr\u00fcne L\u00f6sung wurde per Transferkan\u00f6le in ein 250 mL Schlenkrohr \u00fcberf\u00fchrt und das L\u00f6sungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Ein zweiter Ansatz wurde am n\u00e4chsten Tag angesetzt ($\text{W}(\text{CO})_6$ 700 mg, 1.92 mmol, Phosphan 500 mg, 1.79 mmol). Eine Erh\u00f6hung des Ansatzes f\u00fchrt zu einer schlechteren Umsetzung. Beide Ans\u00e4tze wurden vereint und gemeinsam aufgearbeitet. Der gr\u00fcne R\u00fcckstand wurde \u00fcber SiO_2 ($h=4$ cm, $\varnothing=6$ cm) mit Toluol (150 mL) filtriert, wodurch ein gelbes Filtrat erhalten wurde. Das L\u00f6sungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der gelbe R\u00fcckstand in Toluol (50 mL) gel\u00f6st. Die L\u00f6sung wurde bei -30°C zur Kristallisation angesetzt. \u00dcber Nacht bildeten sich gelbe Kristalle, die von der Mutterl\u00f6sung abgetrennt wurden. Nach Trocknen der Kristalle f\u00fcr 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-154 (20p5a016.17, 26p5a031.17), AS-476 (39t4a063.19) und AS-477 (41p5a012.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PW}$, 602.99 g/mol

Ausbeute: 300 mg, 0.50 mmol, 17 %

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 601.9 (1.5) $[\text{M}]^+$, 567.9 (2) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 461.9 (8) $[\text{M}-5\text{CO}]^+$, 425.9 (12) $[\text{M}-5\text{CO}-\text{HCl}]^+$, 278.0 (60) $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 243.0 (100) $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{Cl}]^+$, 207.0 (48) $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{Cl}-\text{HCl}]^+$, 178.0 (55) $[\text{Anth}-\text{H}]^+$.

IR (ATR Diamant): $\nu / \text{cm}^{-1} = 2081$ (s, CO), 1999 (w, CO), 1980 (m, CO) 1918 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 159 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 37.85	H 1.50
	gefunden	C 38.00	H 1.58

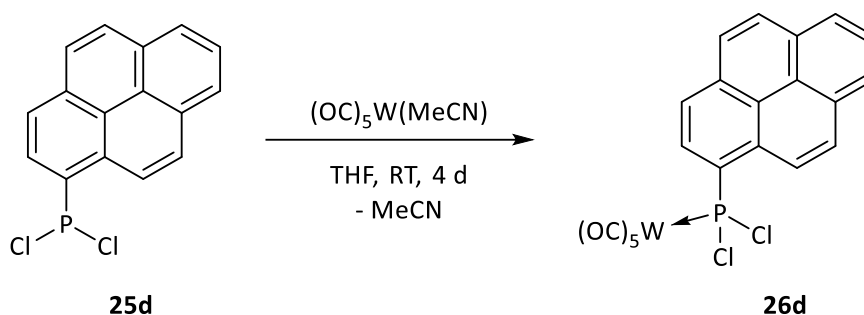
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (A1, GSTR574, GXray5187f)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta / \text{ppm} = 7.07$ (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H, H-3,6), 7.26 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2,7), 7.54 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, H-4,5), 7.94 (br s, 1H, H-10), 8.91 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, H-1,8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta / \text{ppm} = 125.0$ (s, C-3), 126.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, C-1), 126.1 (s, C-2), 129.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, C-4), 131.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, C-10a,4a), 131.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, C-9a,1a), 131.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C-10), 134.9 (s, C-10), 195.2 (d_{sat} , $^1J_{\text{WC}} = 127.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, *cis*-CO), 198.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 43.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta / \text{ppm} = 136.5$ (s_{sat} , $^1J_{\text{WP}} = 335.6$ Hz).

5.5.20. Synthese von Pentacarbonyl[dichloro(1-pyrenyl)phosphan- κP]wolfram(0) (26d)



Durchführung

Für diese Reaktion wurde **25d** als Rohprodukt verwendet. Dichlorophosphan **25d** (2.44 g, 8.06 mmol, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit $(\text{OC})_5\text{W}(\text{MeCN})$ (2.94 g, 8.06 mmol, 1.00 Äq.) in THF (120 mL) gelöst und für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der erhaltene grüne Rückstand säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether/Dichlormethan, $h=5$ cm, $\varnothing=6$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbe Fraktion mit reinem Dichlormethan aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt, wodurch das Produkt als gelber Feststoff erhalten wurde.

Reaktionsschiffre: AS-400 (09p5a032.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PW}$, 627.01 g/mol

Ausbeute: 128 mg, 0.20 mmol, 2 %

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 628.0 (8) $[M]^+$, 488.0 (25) $[M-5CO]^+$, 450.0 (20) $[M-5CO-HCl]^+$, 267.0 (100) $[M-W(CO)_5-Cl]^+$.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 2082 (s, CO), 1993 (m, CO), 1975 (m, CO), 1955 (m, CO), 1917 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 197 °C Zersetzung

Elementaranalyse:	berechnet	C 40.23	H 1.45
	gefunden	C 40.66	H 1.51

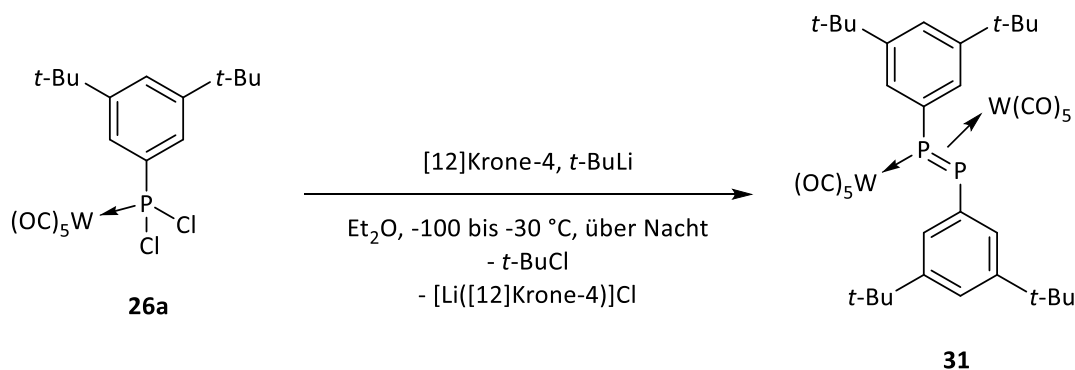
Einkristallstrukturanalyse: ausgezeichnete Struktur (A1, GSTR664, GXray5924f)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 8.13 (m, 2H), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$, 1H), 8.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 2.6 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 8.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3 \text{ Hz}$, 1H), 8.73 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 9.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3 \text{ Hz}$, 1H, H-10).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 124.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.8 \text{ Hz}$, C-3), 124.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.9 \text{ Hz}$, C-10), 125.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.0 \text{ Hz}$), 126.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.2 \text{ Hz}$, C-2), 127.6 (m, 4C), 128.9 (s), 130.2 (s), 130.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.7 \text{ Hz}$), 130.7 (s), 131.3 (s), 133.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21.3 \text{ Hz}$, C-1), 135.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 1.5 \text{ Hz}$), 195.2 (d_{sat}, $^1J_{\text{PW}} = 127.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 7.8 \text{ Hz}$, *cis*-CO), 198.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 44.6 \text{ Hz}$, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 129.5 (d_{sat}, $^1J_{\text{WP}} = 339.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 14.5 \text{ Hz}$).

5.5.21. Synthese von Bis(pentacarbonyl)[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}diphosphenyl- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (31)



Durchf\u00fchrung

In einem 250 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (1.23 g, 2.00 mmol, 1.00 \u00c4q.) in Diethylether (80 mL) gel\u00f6st und [12]Krone-4 (0.30 mL, 2.00 mmol, 1.00 \u00c4q.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (1.24 mL, 2.10 mmol, 1.05 \u00c4q.) zugetropft, wobei eine gelbe Suspension beobachtet wurde. Die L\u00f6sung wurde auf -30 °C auftauen gelassen, wobei ein Farbwechsel von gelb nach orange erfolgte. Das L\u00f6sungsmittel wurde bei -30 °C unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Ein zweiter Ansatz (3.00 mmol) wurde nach dem gleichen Protokoll durchgef\u00fchrt. Die orangenen R\u00fcckst\u00e4nde aus beiden Ans\u00e4tzen wurden vereinigt und s\u00e4ulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, $h=4 \text{ cm}$, $\varnothing=5 \text{ cm}$, Petrolether/Dichlormethan) aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensiv gelbe und orangene Fraktion ab einem Eluentenverh\u00e4ltnis von 1:3 bis hin zu reinem Dichlormethan aufgefangen.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das orangene Pulver mit *n*-Pentan ($4 \cdot 6$ mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Produkt als ein orangenes Pulver erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-445 (24ma030.19) und AS-446 (24m3b022.19), Charakterisierung bei -60 °C (23m3mTT1.19)

Summenformel und molare Masse: $C_{38}H_{42}O_{10}P_2W_2$, 1088.37 g/mol

Ausbeute: 1.23 g, 1.13 mmol, 45 %

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1089.2 (10) $[M+H]^+$, 1005.9 (10) $[M+H-3CO]^+$, 976.1 (10) $[M-4CO]^+$, 948.0 (10) $[M-5CO]^+$, 892.0 (10) $[M-7CO]^+$, 864.0 (10) $[M-8CO]^+$, 807.9 (10) $[M-10CO]^+$.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 2090 (s, CO), 2066 (s, CO), 1990 (s, CO), 1914 (vs, CO), 560 (vs, P=P).

Schmelzpunkt: 173 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 41.94	H 3.89
	gefunden	C 41.28	H 3.96

Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (C2, GSTR667, GXray5959f)

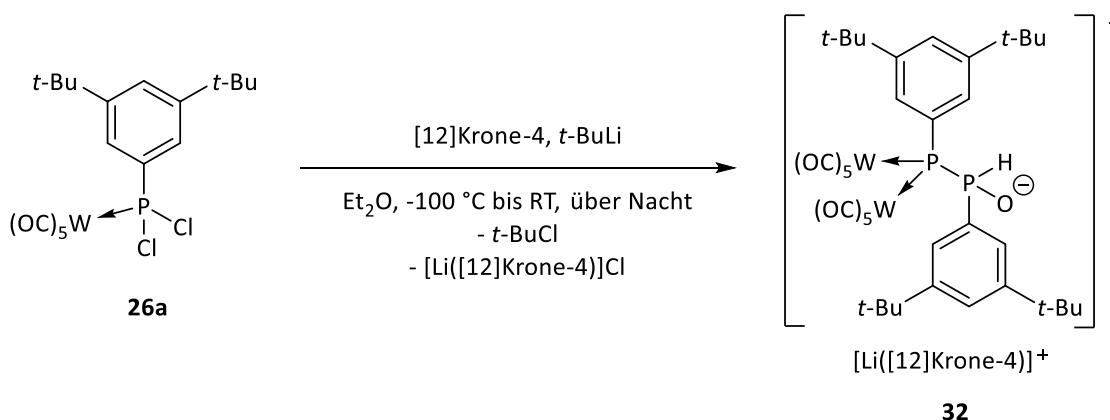
UV-VIS (CH_2Cl_2 , $c = 8.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L): 307 nm ($\epsilon = 1638$ m²/mol), 425 nm ($\epsilon = 495$ m²/mol), 464 nm ($\epsilon = 449$ m²/mol).

¹H-NMR (300.1 MHz, 213 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.28 (br s, 18H, tBu), 1.30 (br s, 18H, tBu), 7.42 (m, 4H, *ortho*-H), 7.56 (m, 2H, *para*-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 213 K, CDCl_3): δ / ppm = 31.1 (s, tBu), 35.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, tBu), 124.8 (br m, *para*-C), 130.4 (br m, *ortho*-C), 150.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *ipso*-C), 151.4 (s, *meta*-C), 196.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *cis*-CO), 199.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 28.2$ Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 213 K, CDCl_3): δ / ppm = -2.25 (d, $^1J_{\text{PP}} = 476.4$ Hz), 8.85 (d_{sat}, $^1J_{\text{PP}} = 476.4$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 226.9$ Hz, $^{1+2}J_{\text{WP}} = 28.7$ Hz, PW).

5.5.22. Synthese von {Lithium[12]Krone-4}bis(pentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-2-oxidophosphanylidenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (32)



Durchführung

In einem 250 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (615 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (40 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.16 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.64 mL, 1.09 mmol, 1.09 Äq.) zugetropft, wobei eine rote Lösung beobachtet wurde. Dann wurde die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel von der gelben Suspension unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) befreit und der Rückstand zunächst mit *n*-Pentan (60 mL) gewaschen und dann mit Diethylether (60 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Produkt als gelbes Pulver erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-418 (13p5b051.19), AS-492 (46m3a044.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{46}\text{H}_{59}\text{LiO}_{15}\text{P}_2\text{W}_2$, 1288.53 g/mol

Ausbeute: 231 mg, 0.18 mmol, 36 %

MS (-ESI): m/z (%) = 1105.120 (100) $[\text{M-Li}([\text{12}]\text{Krone-4})]^-$; (+ESI) m/z (%) = 199.094 (100) $[\text{Na}([\text{12}]\text{Krone-4})]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2354 (w, PH), 2065 (m, CO), 2052 (m, CO), 1917 (vs, CO).

Schmelzpunkt: >200 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 42.88	H 4.62
	gefunden	C 42.40	H 4.80

Einkristallstrukturanalyse: mäßige Struktur (D2, GSTR695, GXray6174)

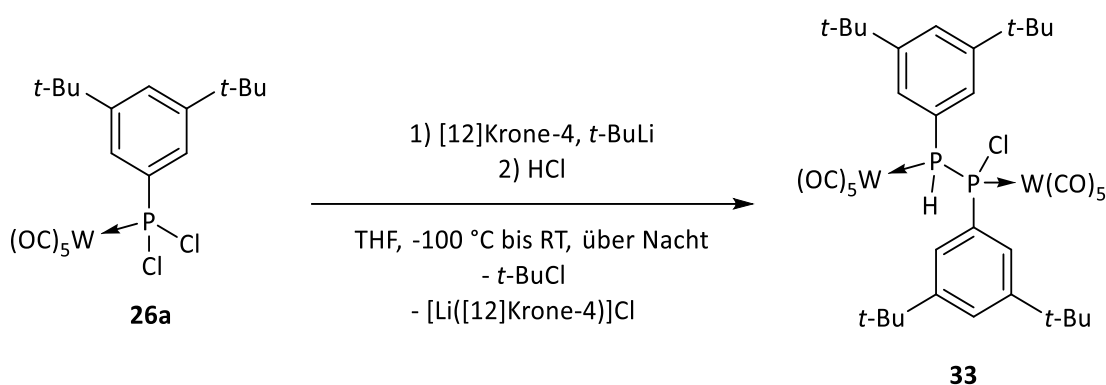
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, THF- d_8): δ / ppm = 1.14 (s, 18H, tBu), 1.34 (s, 18H, tBu), 3.63 (s, 16H, Krone), 7.24 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.35 (m, 1H, *para*-H), 7.51 (m, 1H, *para*-H), 7.90 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz, 2H, *ortho*-H), 8.04 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 442.3$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 32.7$ Hz, 1H, PH).

$^7\text{Li-NMR}$ (194.4 MHz, 298 K, THF- d_8): δ / ppm = -0.29.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, THF- d_8): δ / ppm = 31.8 (s, tBu), 32.0 (s, tBu), 35.8 (s, tBu), 36.0 (s, tBu), 71.0 (s, Krone), 123.2 (s, *para*-C), 126.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, *ortho*-C), 127.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, *para*-C), 131.8 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, *ortho*-C), 134.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 75.3$ Hz, *ipso*-C), 139.0 (s, $^1J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *ipso*-C), 150.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *meta*-C), 151.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, *meta*-C), 200.8 (m, *cis*-CO), 201.1 (m, *cis*-CO), 202.2 (m, *trans*-CO), 202.3 (m, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, THF- d_8): δ / ppm = -73.6 (ddt_{sat}, $^1J_{\text{PP}} = 188.2$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 32.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 166.0$ Hz, PW), 52.2 (ddt, $^1J_{\text{PP}} = 188.2$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 442.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, PH).

5.5.23. Synthese von Bis(pentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1-chlorodiphosphan- $\kappa\text{P}^{1,2}$)]wolfram(0) (33)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (615 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.16 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.74 mL, 1.26 mmol, 1.26 Äq.) zugetropft, wobei eine rote Lösung beobachtet wurde. Nach 2 min wurde HCl (4 M in 1,4-Dioxan) (0.6 mL, 2.40 mmol, 2.40 Äq.) hinzugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach wenigen Minuten wurde die Bildung einer gelben Suspension beobachtet. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Diethylether (80 mL) extrahiert. Die Lösung wurde solange unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) eingeengt bis an der Glaswand die Bildung von kleinen Kristallen beobachtet werden konnte. An diesem Punkt wurde das Einengen gestoppt und die konzentrierte Lösung bei -60 °C zur Kristallisation angesetzt. Nach 2-3 Tagen wurden die Kristalle von der Mutterlösung abgetrennt und wiederholt bei -60 °C in Diethylether zur Kristallisation angesetzt. Die Kristallisation wurde ein drittes Mal wiederholt. Nach Trocknen der Kristalle für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein farbloses Pulver als Produkt (isomerenrein) erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-387 (05p5a004.19, 04t4a107.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{ClO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$, 1124.83 g/mol

Ausbeute: 76 mg, 0.07 mmol, 7 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 1123.9 (100) $[M]^+$.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 2381 (w, PH), 2070 (s, CO), 2007 (w, CO), 1996 (w, CO), 1930 (vs, CO), 1906 (vs, CO).

Schmelzpunkt: > 200 °C

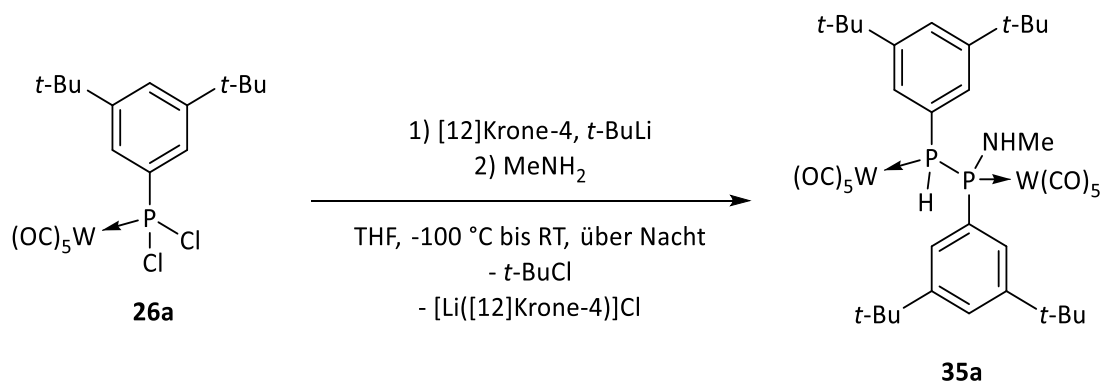
Elementaranalyse:	berechnet	C 40.58	H 3.85
	gefunden	C 40.46	H 3.86

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 1.27 (s, 18H, tBu), 1.28 (s, 18H, tBu), 6.92 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 320.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 19.4$ Hz, 1H, PH), 7.60 (m, 1H, *para*-H), 7.63 (m, 1H, *para*-H), 7.70 (br d, $^3J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz, 2H, *ortho*-H (PH)), 7.76 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 13.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.65$ Hz, 2H, *ortho*-H (PCL)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 31.2 (s, tBu), 31.2 (s, tBu), 35.3 (s, tBu), 35.4 (s, tBu), 123.6 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 15.0$ Hz, *ortho*-C), 127.2 (m, *para*-C), 127.3 (m, *para*-C), 127.9 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, *ortho*-C), 152.8 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, *meta*-C), 153.0 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, *meta*-C), 195.2 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.4$ Hz, *cis*-CO), 195.6 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.4$ Hz, *cis*-CO), 197.9 (m, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 15.6 (d_{sat} , $^1J_{\text{WP}} = 235.5$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 166.2$ Hz, PH), 102.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{WP}} = 277.8$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 166.2$ Hz, PCL).

5.5.24. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-1-methylaminodiphosphan- $\kappa\text{P}^{1,2}$]wolfram(0) (35a)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (421 mg, 0.68 mmol, 1.00 Äq.) in THF (27 mL) gelöst und [12]Krone-4 (109 μL , 0.68 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.40 mL, 0.68 mmol, 1.00 Äq.) zugetropft, wobei eine rote/orangene Lösung beobachtet wurde. Nach 1 min wurde MeNH₂ (2 M in THF) (0.68 mL, 1.36 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach wenigen Minuten wurde die Bildung einer Suspension beobachtet. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand über Al₂O₃ ($h=5$ cm, $\varnothing=6$ cm) mit Dichlormethan (100 mL)

filtriert, wodurch ein fast farbloses Filtrat erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan (3 * 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein farbloses Pulver als Produkt (2 Isomere, 92:8 Verhältnis) erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-358 (46p5a021.18)

Summenformel und molare Masse: $C_{39}H_{47}NO_{10}P_2W_2$, 1119.43 g/mol

Ausbeute: 252 mg, 0.45 mmol, 66 %

MS (+ESI): m/z (%) = 1119.172 (2) $[M]^+$, (-ESI) m/z = 1118.163 (100) $[M-H]^-$.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 3432 (w, NH), 2306 (w, PH), 2066 (s, CO), 1981 (w, CO), 1907 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 184-186 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 41.85	H 4.23	N 1.25
	gefunden	C 41.86	H 4.30	N 1.28

Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B1, GSTR645, GXray5820f), Kristall des 1*R*,2*R*-Diastereoisomers

Isomer 1: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.35 (s, 36H, tBu), 2.49 (qd, $^2J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 1H, NH), 3.10 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 3H, NMe), 6.32 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 320.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz, 1H, PH), 7.31 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.46 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.49 (m, 1H, *para*-H), 7.53 (m, *para*-H).

Isomer 2: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.15 (s, 36H, tBu), 2.49 (m, 1H, NH), 3.06 (m, 3H, NMe), 6.62 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 330.2$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 19.3$ Hz, 1H, PH), 6.98 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.08 (dm, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, *ortho*-H), 7.46 (dm, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.30 (m, 1H, *para*-H), 7.30 (m, *para*-H).

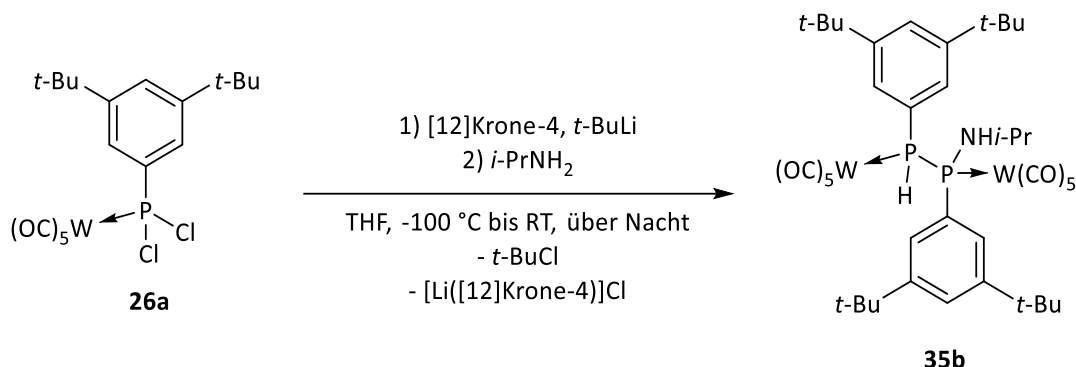
Isomer 1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 31.3 (s, tBu), 31.4 (s, tBu), 33.3 (s, NMe), 35.3 (s, tBu), 122.2 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, *ortho*-C), 125.7 (m, *para*-C), 125.9 (m, *para*-C), 127.5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, *ortho*-C), 152.2-152.4 (m, *ipso*-C u. *meta*-C), 195.8 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 124.4$ Hz, *cis*-CO), 195.9 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.6$ Hz, *cis*-CO), 198.1 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 25.0$ Hz, *trans*-CO), 198.6 (d_{sat} , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, *trans*-CO).

Isomer 2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 31.3 (s, tBu), 31.3 (s, tBu), nicht zu sehen (s, NMe), 35.1 (s, tBu), 124.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz, *ortho*-C), 124.6 (m, *para*-C), 125.7 (m, *ortho*-C), 130.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 34.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, *ipso*-C), 138.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 41.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, *ipso*-C).

Isomer 1: $^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = -14.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 153.5$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 216.4$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 320.1$ Hz, PH), 67.1 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 153.5$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 266.0$ Hz, P-N).

Isomer 2: $^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = -10.0 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 201.2$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 212.8$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 330.2$ Hz, PH), 66.3 (d_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 201.3$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 260.4$ Hz, P-N).

5.5.25. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-1-isopropylaminodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (35b)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (492 mg, 0.80 mmol, 1.00 Äq.) in THF (32 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.13 mL, 0.81 mmol, 1.01 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.52 mL, 0.88 mmol, 1.10 Äq.) zugetropft, wobei eine rote/orangene Lösung beobachtet wurde. Nach 1 min wurde *i*-PrNH₂ (0.14 mL, 1.6 mmol, 2.04 Äq.) hinzugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur über Nacht auftauen gelassen. Nach wenigen Minuten wurde die Bildung einer Suspension beobachtet. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (180 mL) und Diethylether (60 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan (5 * 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein farbloses Pulver als Produkt (isomerenrein) erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-419 (14p5a027.19)

Summenformel und molare Masse: C₄₁H₅₁NO₁₀P₂W₂, 1147.48 g/mol

Ausbeute: 77 mg, 0.07 mmol, 18 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 1147 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 3382 (w, NH), 2326 (w, PH), 2067 (s, CO), 1980 (m, CO), 1906 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 181-182 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 42.92	H 4.48	N 1.18
	gefunden	C 41.73	H 4.58	N 1.17

Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B1, GSTR666, GXray5958f), Kristall des 1*S*,2*S*-Diastereoisomers

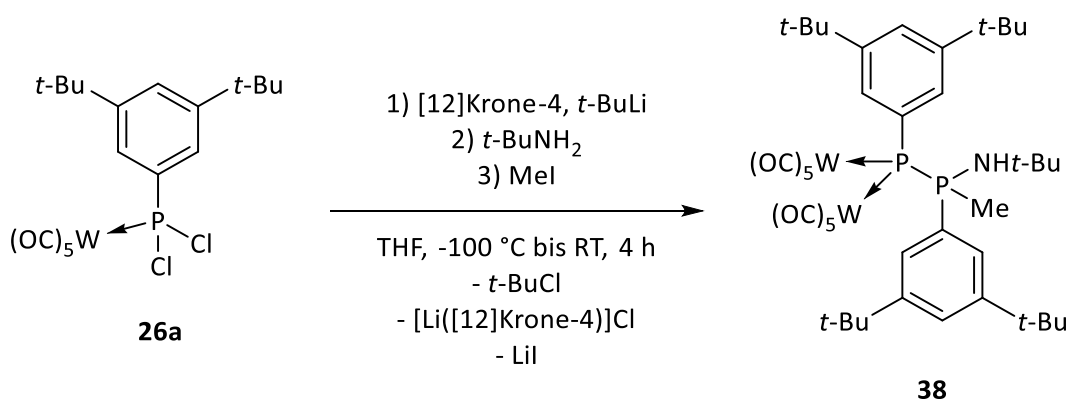
¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 1.30 (s, 18H, *t*Bu), 1.33 (s, 18H, *t*Bu), 1.33-1.36 (m, 6H, Me), 2.52 (dd, ²*J*_{PH} = 6.1 Hz, ³*J*_{HH} = 9.5 Hz, 1H, NH), 3.67 (m, 1H, CH), 6.54 (dd, ¹*J*_{PH} = 324.7 Hz, ²*J*_{PH} = 16.0

Hz, 1H, PH), 7.55 (m, 1H, *para*-H), 7.61 (br d, $^3J_{\text{PH}} = 11.7$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.61 (m, 1H, *para*-H), 7.68 (br d, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz, 2H, *ortho*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 26.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, Me), 27.7 (m, Me), 31.3 (s, tBu), 31.3 (s, tBu), 35.3 (s, tBu), 35.4 (s, tBu), 49.1 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, CH), 122.9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, *ortho*-C), 125.9 (m, *para*-C), 126.6 (m, *para*-C), 127.9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, *ortho*-C), 130.8 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 33.4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, *ipso*-C), 141.4 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 29.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz, *ipso*-C), 152.3 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, *meta*-C), 152.6 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, *meta*-C), 196.0 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.0$ Hz, *cis*-CO), 196.3 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.9$ Hz, *cis*-CO), 197.7 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 18.7$ Hz, *trans*-CO), 197.9 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 21.1$ Hz, *trans*-CO).

^{31}P -NMR (202.5 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = -3.7 (dd_{sat}, $^1J_{\text{PP}} = 113.4$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 218.9$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 324.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, PH), 58.8 (dm_{sat}, $^1J_{\text{PP}} = 113.4$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 266.6$ Hz, P-N).

5.5.26. Synthese von Bis(pentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-2-methyl-2-*tert*-butylaminophosphanylidenphosphoran- $\kappa^{\text{P}1,1}$]wolfram(0) (38)



Durchführung

In einem 250 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (615 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.16 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.21 mL, 1.09 mmol, 1.09 Äq.) zugetropft, wobei eine rote Lösung beobachtet wurde. Dann wurde *t*-BuNH₂ (0.21 mL, 2.01 mmol, 2.01 Äq.) zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Anschließend wurde zu der gelben Suspension MeI (0.20 mL, 3.24 mmol, 3.24 Äq.) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (60 mL) extrahiert. Das *n*-Pentan wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Pentan (3 * 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-401 (08t4b077.19)

Summenformel und molare Masse: C₄₃H₅₅NO₁₀P₂W₂, 1175.54 g/mol

Ausbeute: 301 mg, 0.26 mmol, 52 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 1174.9 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3387 (w, NH), 2966 (m, CH), 2069 (s, CO), 2056 (s, CO), 1975 (m, CO), 1892 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 88-92 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 43.94	H 4.72	N 1.19
	gefunden	C 43.91	H 4.75	N 1.08

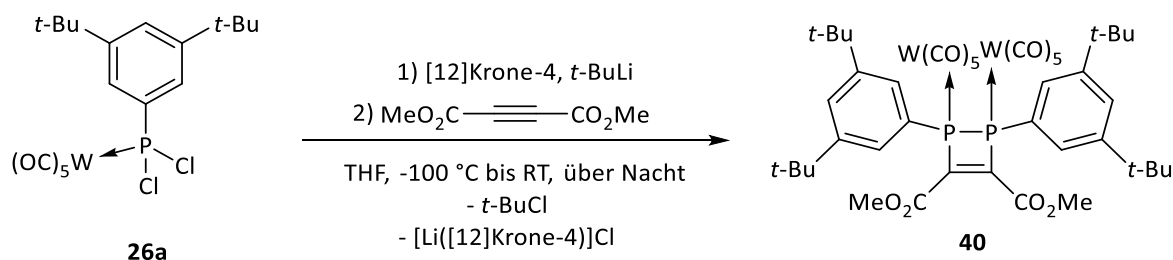
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B3, GSTR659, GXray5908g)

¹H-NMR (400.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ /ppm = 0.94 (s, 9H, tBuN), 1.09 (s, 18H, tBu), 1.35 (s, 18H, tBu), 2.15 (dd, ³J_{PH} = 11.4 Hz, ²J_{PC} = 3.6 Hz, 3H, CH₃), 3.10 (d, ²J_{PH} = 9.2 Hz, 1H, NH), 7.24 (dd, ³J_{PH} = 13.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, *ortho*-H), 7.47 (m, 1H, *para*-H), 7.54 (m, 1H, *para*-H), 8.05 (dd, ³J_{PH} = 11.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2H, *ortho*-H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 14.7 (dd, ¹J_{PC} = 50.3 Hz, ²J_{PC} = 6.7 Hz, PCH₃), 31.1 (s, tBu), 31.6 (s, tBu), 32.0 (d, ³J_{PC} = 3.4 Hz, tBuN), 35.2 (s, tBu), 35.5 (s, tBu), 56.5 (d, ²J_{PC} = 10.8 Hz, NtBu), 124.6 (s, *para*-C), 126.4 (d, ²J_{PC} = 10.5 Hz, *ortho*-C), 128.4 (s, *para*-C), 132.0 (dd, ²J_{PCs} = 5.6 Hz, ³J_{PC} = 12.8 Hz, *ortho*-C), 151.2 (dd, ³J_{PC} = 7.7 Hz, ⁴J_{PC} = 1.6 Hz, *meta*-C), 151.2 (dd, ³J_{PC} = 11.8 Hz, *meta*-C), 199.7 (m, *cis*-CO), 200.3 (m, *trans*-CO).

³¹P-NMR (162.0 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = -28.7 (br d_{sat}, ¹J_{PP} = 290.3 Hz, ¹J_{WP} = 171.5 Hz, PW), 42.3 (d, ¹J_{PP} = 290.3 Hz, PN).

5.5.27. Synthese von Bis(pentacarbonyl[3,4-bis(methylcarboxylat)-1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1,2-diphospheten- κ P^{1,2}]wolfram(0) (40)



Durchführung

In einem 250 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26a** (743 mg, 1.21 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.20 mL, 1.25 mmol, 1.03 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.93 mL, 1.58 mmol, 1.31 Äq.) zugetropft, wobei eine rote Lösung beobachtet wurde. Danach wurde sofort DMAD (0.44 mL, 3.59 mmol, 2.97 Äq.) hinzugegeben und die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Diethylether (80 mL) extrahiert. Der Diethylether wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der ölige rote Rückstand säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether/Dichlormethan, $h=3$ cm, $\varnothing=3.5$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer gelben Fraktion ab einem Eluentenverhältnis von 3:1 bis hin zu reinem Dichlormethan aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und nach Trocknen des Rückstandes für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein orangenes Pulver als Produkt (Isomerenmisch 75:25) erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-370 (49m3b044.18, 50p5a003.18)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_{14}\text{P}_2\text{W}_2$, 1230.48 g/mol

Ausbeute: 243 mg, 0.20 mmol, 33 %

MS (MALDI TOF, Matrix DCTB): m/z (%) = 1230.155 (70) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2067 (s, CO), 1989 (w, CO), 1919 (vs, CO), 1726 (s, CO Ester), 1587 (m, C=C), 1240 (s, COC Ester).

Schmelzpunkt: 148-150 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 42.95	H 3.93
	gefunden	C 43.45	H 4.21

Einkristallstrukturanalyse: mäßige Struktur (D1, GSTR652, GXray5863f), Kristall des 1*R*,2*S*-Diastereoisomers

Isomer 1: ^1H -NMR (300.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.34 (s, 36H, tBu), 3.92 (s, 6H, OMe), 7.48 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, 4H, *ortho*-H), 7.59 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, *para*-H).

Isomer 2: ^1H -NMR (300.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.12 (s, 36H, tBu), 3.92 (s, 6H, OMe), 7.03 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz, 4H, *ortho*-H), 7.28 (m, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, *para*-H).

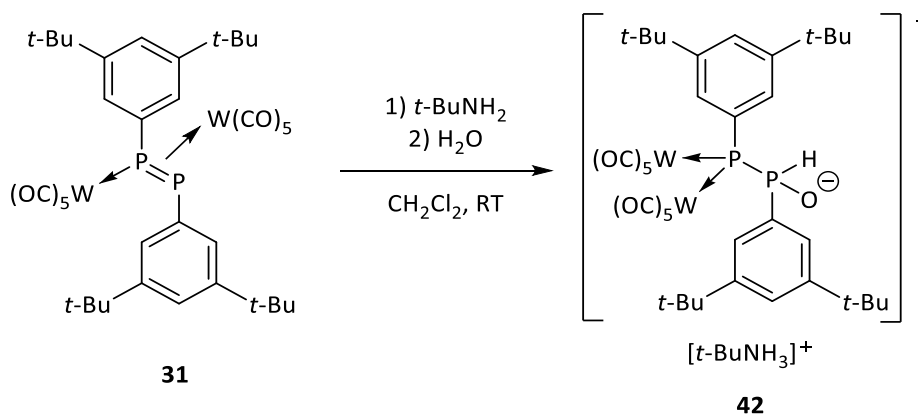
Isomer 1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 31.3 (s, tBu), 35.4 (s, tBu), 53.3 (s, OMe), 126.1 (br s, *ortho*-C), 127.4 (s, *para*-C), 133.2 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, C=C), 147.7 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz, *ipso*-C), 152.4 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, *meta*-C), 162.2 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, CO_2Me), 194.8 (dd_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.9$ Hz, *cis*-CO), 195.9 (dd_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, *trans*-CO).

Isomer 2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 31.3 (s, tBu), 35.1 (s, tBu), 53.4 (s, OMe), 125.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, *ortho*-C), 126.0 (s, *para*-C), 133.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C=C), 149.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, *ipso*-C), 151.5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, *meta*-C), 162.4 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, CO_2Me), 197.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, *cis*-CO), 198.0 (dd_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, *trans*-CO).

Isomer 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 43.1 (m, $^1J_{\text{WP}} = 246.5$ Hz, $^{2+4}J_{\text{WP}} = 3.0$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 35.5$ Hz).

Isomer 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 45.3 (m, $^1J_{\text{PP}} = 38.6$ Hz).

5.5.28. Synthese von {*tert*-Butylamino}bis(pentacarbonyl)[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-2-oxidophosphanylidenphosphoranido- $\kappa^{\text{P}1,1}$]wolfram(0) (42)



Durchführung

In einem 10 mL Schlenkrohr wurde μ^2 -(η^1, η^2)-Diphosphen-Komplex **31** (74.0 mg, 0.07 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (4 mL) gelöst und *t*-BuNH₂ (0.5 mL, 4.76 mmol, 70.0 Äq.) bei Raumtemperatur zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2 * 1 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-457 (30t4a111.19)

Summenformel und molare Masse: C₄₂H₅₅NO₁₁P₂W₂, 1179.53 g/mol

Ausbeute: 33 mg, 0.26 mmol, 41 %

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1104.9 (0.4) [M-*t*BuNH₃]⁺, 490.0 (100) [M-*t*BuNH₃-W(CO)₅-Ar]⁺.

IR (ATR Diamant): ν / cm⁻¹ = 3302 (w, NH), 3254 (w, NH), 3196 (w, NH), 2307 (w, PH), 2067 (m, CO), 2053 (s, CO), 1896 (vs, CO), 1864 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 128 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 42.72	H 4.70	N 1.19
	gefunden	C 42.10	H 5.18	N 1.27

Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B3, GSTR677, GXray6131), Kristall des *R*-Enantiomers

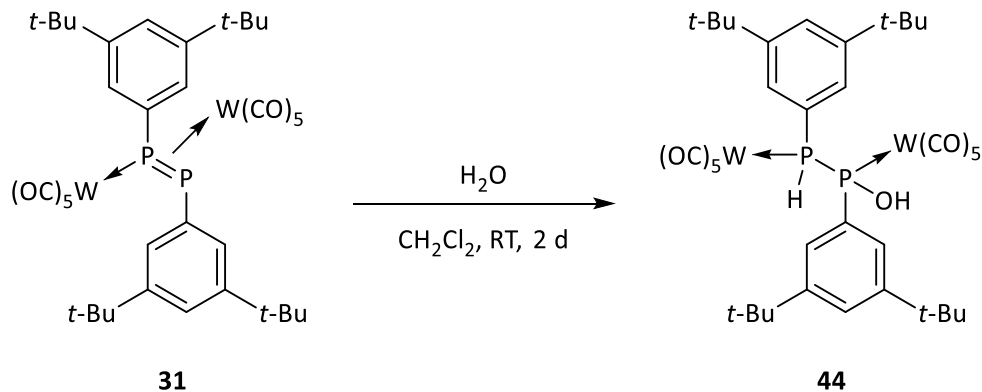
¹H-NMR (400.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.11 (s, 18H, *t*Bu), 1.32 (s, 18H, *t*Bu), 1.51 (s, 9H, *t*BuN), 7.03 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.33 (br s, 1H, *para*-H), 7.43 (br s, 1H, *para*-H), 7.51 (br s, 3H, NH₃), 7.74 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz, 2H, *ortho*-H), 8.39 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 449.8$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 24.0$ Hz, 1H, PH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 28.1 (s, *t*BuN), 31.4 (s, *t*Bu), 31.6 (s, *t*Bu), 35.1 (s, *t*Bu), 35.3 (s, *t*Bu), 54.3 (s, *t*BuN), 123.1 (s, *para*-C), 124.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, *ortho*-C), 126.6 (s, *para*-C),

131.3 (m, *ortho*-C), 127.3 (dd, $^2J_{PC} = 11.1$ Hz, $^3J_{PC} = 2.6$ Hz, *ortho*-C), 150.4 (d, $^3J_{PC} = 7.4$ Hz, *meta*-C), 151.0 (d, $^3J_{PC} = 11.5$ Hz, *meta*-C), 199.6 (m, *cis*-CO), 200.8 (m, *cis*-CO), 201.4 (d, $^2J_{PC} = 15.9$ Hz, *trans*-CO), 202.4 (d, $^2J_{PC} = 14.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = -77.2 (dm_{sat} , $^1J_{\text{PP}} = 188.5$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 165.7$ Hz, PW), 47.5 (ddt, $^1J_{\text{PP}} = 188.5$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 449.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, PH).

5.5.29. Synthese von Bis(pentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1-hydroxydiphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (44)



Durchführung

In einem 10 mL Schlenkrohr wurde μ^2 -(η^1, η^2)-Diphosphen-Komplex **31** (163 mg, 0.15 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (4 mL) gelöst und destilliertes Wasser (0.11 mL, 6.11 mmol, 40.7 Äq.) bei Raumtemperatur zugegeben. Die orangene trübe Lösung wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und anschließend mit Diethylether (20 mL) extrahiert. Der Ether wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der rosafarbene Rückstand mit *n*-Pentan (2 * 1 mL) gewaschen. Nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Produkt als rosafarbenes Pulver erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-509 (49p5a024.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$, 1106.39 g/mol

Ausbeute: 72 mg, 0.06 mmol, 40 %

MS (-ESI): m/z (%) = 1105.132 (100) $[\text{M-H}]^-$.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 3495 (m, OH), 2372 (w, PH), 2068 (s, CO), 1917 (vs, CO).

Schmelzpunkt: >200 °C

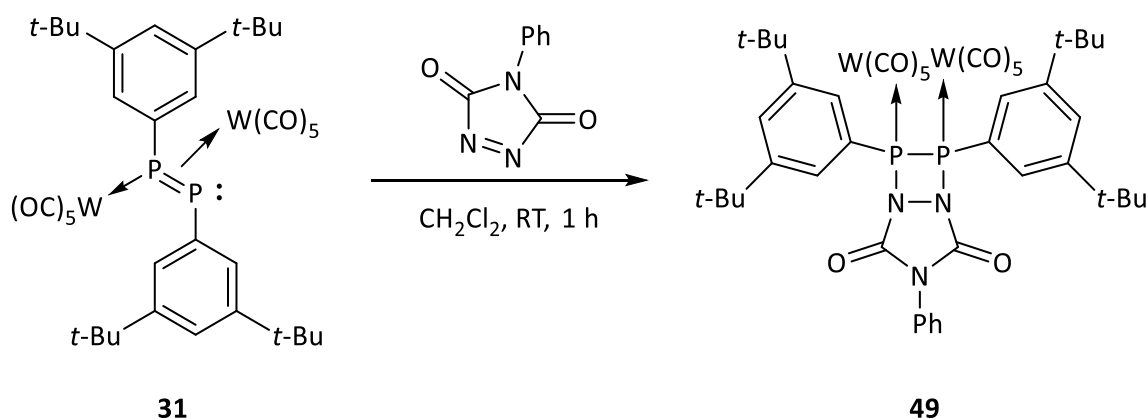
Elementaranalyse:	berechnet	C 41.25	H 4.01
	gefunden	C 41.12	H 3.90

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.33 (s, 18H, tBu), 1.35 (s, 18H, tBu), 3.65 (br s, 1H, OH), 6.23 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 327.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 16.0$ Hz, 1H, PH), 7.36 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.38 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.55 (br s, 1H, *para*-H), 7.56 (br s, 1H, *para*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 31.3 (s, tBu), 31.4 (s, tBu), 122.1 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *ortho*-C), 122.1 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *ortho*-C), 126.6 (s, *para*-C), 127.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, *ortho*-C), 129.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 33.4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, *ipso*-C), 138.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 33.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, *ipso*-C), 152.1 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, *meta*-C), 152.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, *meta*-C), 195.2 (d_{sat}, $^1J_{\text{WC}} = 126.1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *cis*-CO), 195.2 (d_{sat}, $^1J_{\text{WC}} = 125.6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *cis*-CO), 198.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 25.6$ Hz, *trans*-CO), 198.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 30.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 0.2 (dd_{sat}, $^1J_{\text{PH}} = 327.0$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 144.7$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 222.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, PH), 115.9 (dtd_{sat}, $^1J_{\text{PP}} = 144.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 16.0$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 279.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, POH).

5.5.30. Synthese von Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-3,4-(4-phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion)-1,2,3,4-diazadiphosphetidino- $\kappa\text{P}^{1,2}$]wolfram(0) (**49**)



Durchführung

In einem 25 mL Schlenkrohr wurde μ^2 -(η^1, η^2)-Diphosphen-Komplex **31** (119 mg, 0.11 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (4 mL) gelöst und bei Raumtemperatur 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (21.4 mg, 0.11 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die Lösung für eine Stunde rühren gelassen. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether/Dichlormethan, $h=3$ cm, $\varnothing=1$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbe Fraktion bei einem Eluentenverhältnis von 1:3 aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Rohprodukt als gelbes Pulver erhalten.

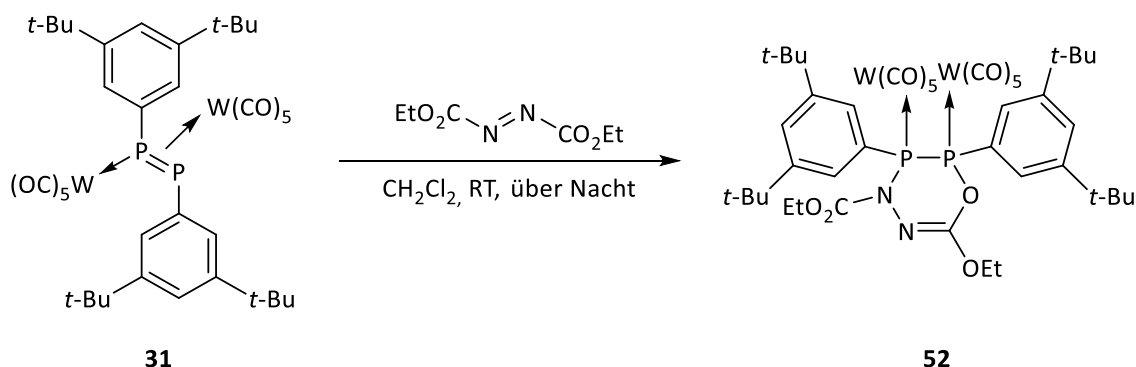
Reaktionsschiffre: AS-443, AS-458 (23p5a051.19, 31p5a006.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}_2\text{W}_2$, 1263.52 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.36 (s, 36H, tBu), 7.33 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.45 (m, 5H, *ortho*-H, NPh), 7.53 (m, 2H, NPh), 7.82 (m, 2H, *ortho*-H), 7.69 (br s, 2H, *para*-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 134.0 (s_{sat}).

5.5.31. Synthese von Bispentacarbonyl[5,6-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-4-ethylcarboxylat-2-ethoxy-1-oxa-5,6-diphospha-3,4-diazin- $\kappa\text{P}^{1,2}$]wolfram(0) (**52**)



Durchführung

In einem 25 mL Schlenkrohr wurde μ^2 -(η^1, η^2)-Diphosphen-Komplex **31** (161 mg, 0.15 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (6 mL) gelöst und bei Raumtemperatur DEAD (0.03 mL, 0.19 mmol, 1.27 Äq.) zugegeben und die Lösung über Nacht rühren gelassen. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether/Diethylether, $h=3$ cm, $\varnothing=3.5$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde als leicht grüne Fraktion bei einem Eluentenverhältnis von 5:2 aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und nach Trocknen für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-448 (25p5a024.19)

Summenformel und molare Masse: $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_2\text{W}_2$, 1262.53 g/mol

Ausbeute: 62 mg, 0.05 mmol, 33 %

MS (MALDI TOF, Matrix DCTB): m/z (%) = 982.2 (100) $[\text{M}-10\text{CO}]^+$.

IR (ATR Diamant): ν/cm^{-1} = 2069 (s, CO), 1997 (w, CO), 1988 (w, CO), 1936 (vs, CO), 1918 (vs, CO), 1705 (m, $\text{NC}(\text{O})\text{O}$), 1670 (w, C=N), 1296 (m, C-O), 1259 (s, C-O).

Schmelzpunkt: 181-182 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 41.86	H 4.15	N 2.22
	gefunden	C 42.60	H 4.70	N 2.00

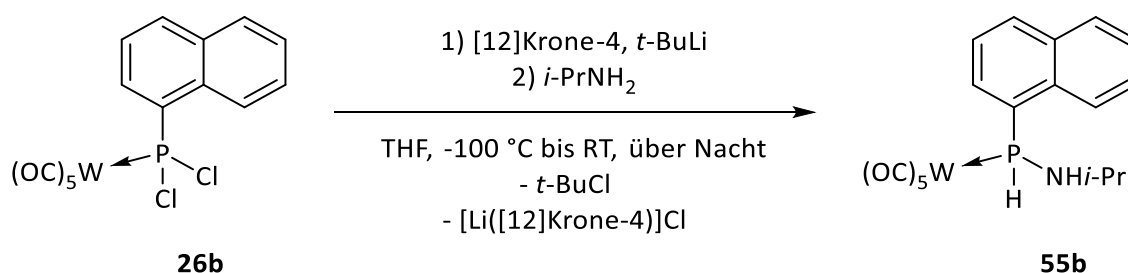
Einkristallstrukturanalyse: gute Struktur (B1), Kristall des 1*S*,2*S*-Diastereoisomers

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 1.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, COCH_2CH_3), 1.31 (s, 18H, tBu), 1.35 (s, 18H, tBu), 1.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_3$), 4.11 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, COCH_2CH_3), 4.23 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, COCH_2CH_3), 4.42 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_3$), 4.43 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_3$), 7.33 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.47 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, 2H, *ortho*-H), 7.60 (br s, 1H, *para*-H), 7.64 (br s, 1H, *para*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ / ppm = 14.1 (s, CH_2CH_3), 31.4 (s, tBu), 31.5 (s, tBu), 35.5 (s, tBu), 63.9 (s, CH_2CH_3), 66.6 (s, CH_2CH_3), 124.4 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, *ortho*-C), 127.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, *ortho*-C), 127.8 (br s, *para*-C), 127.9 (br s, *para*-C), 130.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 27.6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, *ipso*-C), 133.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 35.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, *ipso*-C), 142.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, N=COO), 151.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, *meta*-C), 152.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, *meta*-C), 154.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, NC(O)OEt), 194.5 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.6$ Hz, *cis*-CO), 195.1 (d_{sat}, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.6$ Hz, *cis*-CO), 197.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, *trans*-CO), 197.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ / ppm = 68.0 (dt_{sat}, $^{1+5}J_{\text{PP}} = 139.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 278.6$ Hz, PN), 135.0 (dt_{sat}, $^{1+5}J_{\text{PP}} = 139.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 290.0$ Hz, PO).

5.5.32. Synthese von Pentacarbonyl[isopropylamino(1-naphthyl)phosphan- κP]wolfram(0) (**55b**)



Durchführung

In einem 100 mL Schlenkrohr wurde Dichlorphosphan-Komplex **26b** (558 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) gelöst und [12]Krone-4 (0.16 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Bei -100 °C wurde $t\text{-BuLi}$ (1.7 M in $n\text{-Hexan}$) (0.76 mL, 1.29 mmol, 1.28 Äq.) zugetropft, wobei eine dunkel rote Lösung beobachtet wurde. Danach wurde sofort $i\text{-PrNH}_2$ (0.17 mL, 1.98 mmol, 1.97 Äq.) hinzugegeben und die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Al_2O_3 , -20 °C, Petrolether/Dichlormethan, $h=5$ cm, $\varnothing=4$ cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde als leicht grüne Fraktion bei einem Eluentenverhältnis von 5:1 und 5:2 aufgefangen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes für 2 h unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein leicht grüner Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-474 (39p5a025.19)

Summenformel und molare Masse: C₁₈H₁₆NO₅PW, 541.14 g/mol

Ausbeute: 260 mg, 0.48 mmol, 48 %

MS (LIFDI): m/z (%) = 540.9 (100) [M]⁺.

IR (ATR Diamant): ν /cm⁻¹ = 3420 (m, NH), 2367 (w, PH), 2072 (s, CO), 1984 (m, CO), 1908 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 92 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C 39.95	H 2.98	N 2.59
	gefunden	C 40.35	H 3.31	N 2.40

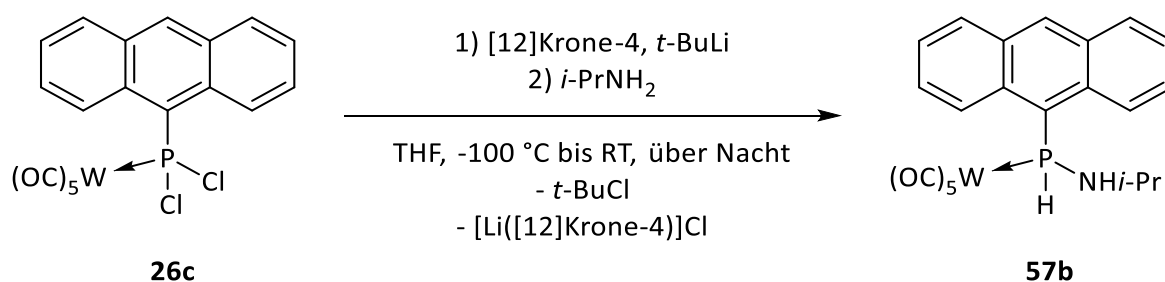
Einkristallstrukturanalyse: sehr gute Struktur (B1, GSTR694, GXray6153)

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 0.55 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.69 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃), 1.68 (ddd, ²J_{PH} = 23.1 Hz, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, NH), 2.55 (m, 1H, CH), 7.08 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H-3), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H-6), 1H, H-6), 7.41 (dd, ¹J_{PH} = 356.3 Hz, ³J_{HH} = 3.3 Hz, 1H, PH), 7.44 (m, 2H, H-7,2), 7.51 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H-4), 7.55 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H-5), 8.42 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, H-8).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 23.0 (d, ³J_{PC} = 2.7 Hz, CH₃), 24.5 (d, ³J_{PC} = 5.5 Hz, CH₃), 49.3 (d, ³J_{PC} = 9.9 Hz, CH), 124.7 (d, ³J_{PC} = 9.7 Hz, C-8), 125.2 (d, ³J_{PC} = 10.7 Hz, C-3), 126.9 (d, ²J_{PC} = 19.0 Hz, C-2), 128.5 (s, C-6), 128.6 (s, C-7), 129.7 (d, ⁴J_{PC} = 1.6 Hz, C-5), 131.8 (d, ⁴J_{PC} = 2.0 Hz, C-4), 131.9 (d, ¹J_{PC} = 49.8 Hz, C-1), 132.7 (d, ²J_{PC} = 10.9 Hz, C-8a), 134.2 (d, ³J_{PC} = 9.7 Hz, C-4a), 196.8 (d_{sat}, ¹J_{WC} = 125.2 Hz, ²J_{PC} = 7.2 Hz, *cis*-CO), 199.6 (d_{sat}, ¹J_{WC} = 144.1 Hz, ²J_{PC} = 21.0 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 17.6 (br s).

5.5.33. Synthese von Pentacarbonyl[9-anthracenyl(isopropylamino)phosphan- κ P]wolfram(0) (57b)



Durchf\u00fchrung

In einem 50 mL Schlenkrohr wurde Dichlorophosphan-Komplex **26c** (120 mg, 0.20 mmol, 1.00 \u00c4q.) in THF (8 mL) gel\u00f6st und [12]Krone-4 (0.04 mL, 0.25 mmol, 1.25 \u00c4q.) zugegeben. Bei -100 °C wurde *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Hexan) (0.15 mL, 0.26 mmol, 1.30 \u00c4q.) zugetropft, wobei eine rote Suspension beobachtet wurde. Nach 5 min wurde *i*-PrNH₂ (0.06 mL, 0.70 mmol, 3.50 \u00c4q.) hinzugegeben und die L\u00f6sung \u00fcber Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Am n\u00e4chsten Tag wurde das L\u00f6sungsmittel unter vermindertem Druck (5·10⁻² mbar) entfernt und der R\u00fcckstand mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Das

Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan (3 * 2 mL) gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurde ein blass gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Reaktionsschiffre: AS-480 (39p5a025.19)

Summenformel und molare Masse: C₂₂H₁₈NO₅PW, 591.20 g/mol

Ausbeute: 23 mg, 0.04 mmol, 20 %

MS (+ESI): m/z (%) = 592.0502 (2) [M+H]⁺.

IR (ATR Diamant): ν / cm^{-1} = 3402 (w, NH), 2370 (w, PH), 2070 (s, CO), 1982 (m, CO), 1895 (vs, CO).

Schmelzpunkt: 109 °C

¹H-NMR (500.1 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 0.40 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 0.58 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃), 1.68 (ddd, ²J_{PH} = 23.1 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, NH), 2.37 (m, 1H, CH), 7.16 (m, 1H, H-6), 7.21 (m, 1H, H-3), 7.31 (m, 1H, H-7), 7.41 (m, 1H, H-2), 7.68 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, H-5), 7.71 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, H-4), 8.09 (s, 1H, H-10), 8.21 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 1H, H-8), 8.46 (dd, ¹J_{PH} = 369.4 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 1H, PH), 9.13 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, H-1).

³¹P-NMR (202.5 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 17.6 (ddd_{sat}, ¹J_{WP} = 244.5 Hz, ¹J_{PH} = 369.4 Hz, ²J_{PH} = 23.1 Hz, ³J_{PH} = 9.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 298 K, C₆D₆): δ / ppm = 22.4 (d, ³J_{PC} = 2.8 Hz, CH₃), 23.8 (d, ³J_{PC} = 5.4 Hz, CH₃), 49.1 (d, ²J_{PC} = 10.2 Hz, CH), 122.6 (d, ⁴J_{PC} = 12.1 Hz, C-8), 125.2 (d, ¹J_{PC} = 40.8 Hz, C-9), 125.3 (s, C-3), 125.3 (s, C-1), 126.1 (s, C-2), 127.3 (s, C-7), 128.0 (s, C-6), 129.8 (s, C-4), 130.0 (s, C-5), 131.0 (m, C-4a,10a), 131.3 (m, C-1a,9a), 131.8 (d, ⁴J_{PC} = 2.0 Hz, C-10), 196.4 (d_{sat}, ¹J_{WC} = 125.3 Hz, ²J_{PC} = 6.9 Hz, *cis*-CO), 199.0 (d, ²J_{PC} = 21.1 Hz, *trans*-CO).

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046. b) Á. Vivancos, C. Segarra, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493.
- [2] a) E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988. b) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
- [3] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [4] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [5] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [6] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus. The carbon copy; from organophosphorus to phospho-organic chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [7] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147.
- [8] a) M. M. Hansmann, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15885. b) M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8356.
- [9] a) H.-F. Grützmacher, W. Silhan, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3230. b) T. Wong, J. K. Terlouw, H. Keck, W. Kuchen, P. Tommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8208.
- [10] W. J. Transue, A. Velian, M. Nava, C. García-Iriepa, M. Temprado, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10822.
- [11] a) X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899. b) G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3289. c) J. J. Harrison, B. E. Williamson, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1343. d) J. Glatthaar, G. Maier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1294.
- [12] a) K. M. Szkop, M. B. Geeson, D. W. Stephan, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3627. b) M. B. Geeson, W. J. Transue, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13336. c) R. Streubel, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **1990**.
- [13] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673.
- [14] R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 765.
- [15] F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938.
- [16] K. Lammertsma in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 220 (Hrsg.: J.-P. Majoral), Springer, Berlin, **2002**-, S. 95–119.
- [17] H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2148; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102.

-
- [18] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445.
- [19] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831.
- [20] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282.
- [21] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1884.
- [22] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
- [23] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [24] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3643.
- [25] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159.
- [26] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.
- [27] E. Urnezius, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 193.
- [28] a) A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2002**, *21*, 3196. b) A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577.
- [29] F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2003**, *30*, 4228.
- [30] a) A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200. b) R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 5182. c) T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4204.
- [31] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667.
- [32] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484.
- [33] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456.
- [34] 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.
- [35] K. Lammertsma, A. W. Ehlers, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14750.
- [36] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488.
- [37] a) B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2671. b) J. Svara, F. Mathey, *Organometallics* **1986**, *5*, 1159.
- [38] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2427.
- [39] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378.
- [40] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, S. Priemer, U. Rohde, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, *124*, 93.
- [41] R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175.
- [42] A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *90*, 2507.

-
- [43] A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1135.
- [44] R. B. King, F. J. Wu, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7764.
- [45] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 342.
- [46] J. B.M. Wit, G. T. van Eijkel, M. Schakel, K. Lammertsma, *Tetrahedron* **2000**, 56, 137.
- [47] 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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2596.
- [48] J. B. M. Wit, G. B. de Jong, M. Schakel, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2016**, 35, 1170.
- [49] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323.
- [50] a) V. H. Gessner, *Chem. Comm.* **2016**, 52, 12011. b) G. Boche, J. C. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 697.
- [51] a) M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3343. b) M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 17, 1735.
- [52] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587.
- [53] R. Streubel, E. Niecke, M. Nieger, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1992**, 65, 115.
- [54] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 574.
- [55] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 705.
- [56] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 572.
- [57] A. Özbolat, G. von Frantzius, J. M. Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9327.
- [58] S. Fankel, H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, V. Chu, C. Müller, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3472.
- [59] V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12343.
- [60] P. K. Majhi, A. W. Kyri, A. Schmer, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15413.
- [61] R. Streubel, A. Schmer, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2017**, 36, 1488.
- [62] A. Schmer, T. Terschüren, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1604.
- [63] A. W. Kyri, R. Kunzmann, G. Schnakenburg, Z.-W. Qu, S. Grimme, R. Streubel, *Chem. Comm.* **2016**, 52, 13361.
- [64] R. Kunzmann, Y. Omatsu, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, T. Yanagisawa, N. Tokitoh, R. Streubel, *Chem. Comm.* **2020**, 56, 3899.
- [65] L. Duan, V. Nesterov, J. W. Runyon, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 1583.

-
- [66] A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674.
- [67] R. Streubel, A. Özbolat-Schön, G. von Frantzius, H. Lee, G. Schnakenburg, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3313.
- [68] L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3490.
- [69] R. Streubel, A. W. Kyri, L. Duan, G. Schnakenburg, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2088.
- [70] P. K. Majhi, J. M. V. Franco, G. Schnakenburg, T. Sasamori, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 910.
- [71] N. Künemund, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [72] a) A. W. Kyri, F. Gleim, A. García Alcaraz, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 7123. b) A. W. Kyri, F. Gleim, D. Becker, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 1615.
- [73] A. Schmer, N. Volk, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2018**, *48*, 339.
- [74] R. Streubel, P. Junker, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2017**, *36*, 2952.
- [75] a) R. Streubel, M. Klein, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 4711. b) M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 4636. c) R. Streubel, E. Schneider, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 4707. d) J. M. Pérez, M. Klein, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 5636. e) L. Abdrakhmanova, A. Espinosa, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10510. f) M. Klein, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2085. g) J. M. Villalba Franco, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 9648. h) J. M. Villalba Franco, T. Sasamori, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 3878. i) J. M. Villalba Franco, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3727.
- [76] a) V. Nesterov, S. Schwieger, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2012**, *31*, 3457. b) V. Nesterov, A. Özbolat-Schön, G. Schnakenburg, L. Shi, A. Cangönül, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1708.
- [77] P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorous and Sulfur* **1987**, *30*, 475.
- [78] P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 423.
- [79] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045.
- [80] M. Drieß, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1845.
- [81] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 751.
- [82] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034.
- [83] E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 963.

-
- [84] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1981**, *36*, 1566.
- [85] N. G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC recommendations 2005*, RSC Publ, Cambridge, **2005**.
- [86] L. D. Quin, G. S. Quin, *A guide to organophosphorus chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [87] a) E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 834. b) D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2187. c) J. Boeske, E. Niecke, M. Nieger, E. Ocando, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 499. d) D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 565.
- [88] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 29.
- [89] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, H. Severin, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 4627.
- [90] K. Schwedtmann, F. Hengersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Fischer, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6218.
- [91] M. Baudler, G. Kupprat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *533*, 153.
- [92] H. Köhler, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 807.
- [93] a) J. J. DALY, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147. b) J. J. DALY, L. MAIER, *Nature* **1964**, *203*, 1167. c) J. J. DALY, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4789. d) J. J. DALY, L. MAIER, *Nature* **1965**, *208*, 383. e) J. J. DALY, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 428.
- [94] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839.
- [95] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 155.
- [96] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495.
- [97] K. Issleib, W. Grndler, *Theoret. Chim. Acta* **1968**, *11*, 107.
- [98] a) A. M. Caminade, F. E. Khatib, C. Ades, M. Verrier, N. Paillous, M. Koenig, *Phosphorous and Sulfur* **1986**, *26*, 91. b) M. Koenig, G. Etemad-moghadam, C. Tachon, J. Bellan, *Phosphorous and Sulfur* **1987**, *30*, 425. c) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 862. d) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 603.
- [99] a) M. Culcasi, G. Gronchi, J. Escudie, C. Couret, L. Pujol, P. Tordo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3130. b) B. Çetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *0*, 609.
- [100] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Watanabe, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 585.
- [101] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1801.
- [102] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 115.
- [103] J. Escudie, C. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, C76-C78.

-
- [104] M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 287.
- [105] K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2085.
- [106] R. A. Barlett, H. V. R. Dias, K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5693.
- [107] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 293.
- [108] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 309.
- [109] N. H. T. Huy, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3475.
- [110] N. H. Tran Huy, Y. Lu, F. Mathey, *Organometallics* **2011**, *30*, 1734.
- [111] K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460.
- [112] K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7750.
- [113] A. G. del Pozo, A.-M. Caminade, F. Dahan, J.-P. Majoral, R. Mathieu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 574.
- [114] R. Mathieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, S. Attali, M. Sanchez, *Organometallics* **1986**, *5*, 1914.
- [115] R. Pietschnig, E. Niecke, M. Nieger, K. Airola, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 127.
- [116] N. A. Piro, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 934.
- [117] A. Michaelis, H. V. Gimborn, *Ber.* **1894**, *27*, 272.
- [118] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318.
- [119] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim.* **1919**, *2*, 635.
- [120] a) P. Molina, M. J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, *1994*, 1197. b) O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides. Chemistry and Application in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**. c) P. Potin, R. de Jaeger, *Eur. Poly. J.* **1991**, *27*, 341.
- [121] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2388.
- [122] A. H. Cowley, M. C. Cushner, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 515.
- [123] a) D. Weber, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 103. b) F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 83.
- [124] a) M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 1. b) H. Schmidbaur, W. Tronich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1968**, *101*, 3556.
- [125] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 315.
- [126] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 54.
- [127] a) E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1767. b) I. Kovacs, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1819.

-
- [128] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergstraesser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785.
- [129] M. Sanchez, R. Réau, C. J. Marsden, M. Regitz, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 274.
- [130] M. Sanchez, R. Réau, F. Dahan, M. Regitz, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2228.
- [131] M. Sanchez, R. Réau, H. Gornitzka, F. Dahan, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9720.
- [132] B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, P. Kilian, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10150.
- [133] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Comm.* **1998**, 1585.
- [134] R. C. Smith, S. Shah, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 255.
- [135] P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 850.
- [136] S. Shah, M. C. Simpson, R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6925.
- [137] a) A. I. Arkhynchuk, Y. V. Svyaschenko, A. Orthaber, S. Ott, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 6484.. b) A. I. Arkhynchuk, M.-P. Santoni, S. Ott, *Organometallics* **2012**, *31*, 1118. c) K. Esfandiari, A. I. Arkhynchuk, A. Orthaber, S. Ott, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2201.
- [138] J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4539.
- [139] a) S. Shah, G. P.A. Yap, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 12. b) A. B. Burg, K. K. Joshi, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 31.
- [140] A. B. Burg, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1971**, *33*, 1575.
- [141] P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407.
- [142] P. Le Floch, F. Mathey, *Synlett* **1990**, *1990*, 171.
- [143] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 793.
- [144] B. A. Surgenor, B. A. Chalmers, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, M. Bühl, P. Kilian, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6856.
- [145] B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, *20*, 4463.
- [146] T. W. Graham, R. P.-Y. Cariou, J. Sánchez-Nieves, A. E. Allen, K. A. Udachin, R. Regragui, A. J. Carty, *Organometallics* **2005**, *24*, 2023.
- [147] B. T. Sterenberg, O. S. Senturk, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2007**, *26*, 925.
- [148] D. V. Partyka, M. P. Washington, J. B. Updegraff, R. A. Woloszynek, J. D. Protasiewicz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7599; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7489.
- [149] M. Stubenhofer, C. Kuntz, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Organometallics* **2013**, *32*, 3521.

-
- [150] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 188.
- [151] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Organometallics* **1986**, *5*, 2376.
- [152] M. Baudler, G. Kupprat, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1982**, *37*, 527.
- [153] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie. Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Pearson, München, Harlow, Amsterdam, Madrid, Boston, San Francisco, Don Mills, Mexico City, Sydney, **2012**.
- [154] H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627.
- [155] A. Schmer, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [156] T. Heurich, N. R. Naz, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2018**, *37*, 3670.
- [157] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 23.
- [158] K. Evertz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 937.
- [159] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [160] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [161] J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3493.
- [162] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [163] B. T. Kilbourn, U. A. Raeburn, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., A* **1969**, 1906.
- [164] J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 241.
- [165] A. Özbolat, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [166] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [167] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [168] a) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270. b) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 151.
- [169] Y. Inubushi, N. H. T. Huy, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1996**, 1903.
- [170] F. Mathey, Z. Duan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1804.
- [171] J. Faßbender, N. Künemund, A. Espinosa Ferao, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2018**, *37*, 1331.
- [172] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [173] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [174] A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8632.
- [175] E. Kounalis, M. Lutz, D. L. J. Broere, *Organometallics* **2020**, *39*, 585.

-
- [176] a) V. Nesterov, T. Heurich, R. Streubel, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *85*, 829. b) V. Nesterov, L. Duan, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 567.
- [177] K. Diemert, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 17.
- [178] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, *3*, 730.
- [179] a) D. Dailier, R. Rocaboy, O. Baudoin, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7218. b) S. A. Reiter, S. D. Nogai, K. Karaghiosoff, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15833. c) A. Tsurusaki, N. Nagahora, T. Sasamori, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Y. Watanabe, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 456. d) C. J. Chua, Y. Ren, T. Baumgartner, *Organometallics* **2012**, *31*, 2425.
- [180] F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 349.
- [181] a) M. A. Zayed, H. Fischer, *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, *61*, 897. b) E. O. Fischer, J. K. R. Wanner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 175.
- [182] S. L. Matthews, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2615.
- [183] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483.
- [184] P. Budzelaar, *gNMR*, IvorySoft, **2006**.
- [185] K.-H. Zirzow, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1987**, *42*, 1083.
- [186] a) K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, A. Toshimitsu, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 118. b) K. Tamao, A. Kawachi, M. Asahara, A. Toshimitsu, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 393.
- [187] G. Fritz, B. Mayer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 19.
- [188] R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2653.
- [189] M. Yoshifuji, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 607.
- [190] T. Sasamori, M. Sakagami, M. Niwa, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 8562.
- [191] A. J. Bard, A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. K. Leland, N. C. Norman, M. Pakulski, G. A. Heath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 249.
- [192] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 954.
- [193] L. J. Guggenberger, R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3779.
- [194] T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450.
- [195] M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 211.
- [196] K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *J. Mol. Struct.* **2001**, *595*, 139.
- [197] H.-L. Peng, J. L. Payton, J. D. Protasiewicz, M. C. Simpson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7054.
- [198] S.-S. Asami, M. Okamoto, K. Suzuki, M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13019; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12827.

-
- [199] L. Duan, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 3246.
- [200] V. Kinzhybalov, A. Mermer, T. Lis, P. Starynowicz, *Acta Cryst.* **2013**, *69*, 344.
- [201] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [202] A. H. Cowley, M. K. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1491.
- [203] A. Bartmann, K. Diemert, W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 65.
- [204] a) M. P. Duffy, L. Y. Ting, L. Nicholls, Y. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2012**, *31*, 2936. b) R. Tian, Y. Mei, Z. Duan, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, *32*, 5615.
- [205] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2003**, *22*, 1346.
- [206] a) A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5001. b) B. Wang, K. A. Nguyen, G. N. Srinivas, C. L. Watkins, S. Menzer, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **1999**, *18*, 796.
- [207] a) S. Haber, R. Boese, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1436. b) S. Haber, M. Schmitz, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1581.
- [208] N. H. Tran Huy, Y. Inubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 2506.
- [209] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4501.
- [210] F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandl, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, *18*, 2021.
- [211] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, J. L. Atwood, M. Pakulski, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4845.
- [212] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 53.
- [213] A. M. Caminade, J. P. Majoral, M. Sanchez, R. Mathieu, S. Attali, A. Grand, *Organometallics* **1987**, *6*, 1459.
- [214] F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 79; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 75.
- [215] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., De Gruyter, Berlin, **1995**.
- [216] R. Streubel, H. Wilkens, U. Rohde, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1567.
- [217] L. Weber, H. Bastian, R. Boese, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1778.
- [218] a) J. Navech, H. Germa, S. Mathieu, *Phosphorous and Sulfur* **1988**, *35*, 247. b) E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 185.
- [219] L. Weber, H. Bastian, A. Mueller, H. Boegge, *Organometallics* **1991**, *10*, 2.
- [220] H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *3*, 107.
- [221] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411.
- [222] A. G. Császár, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751.

[223] P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3579.

[224] L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2314.

7. ANHANG

7.1. Kristallstrukturdaten

7.1.1. Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-phenyl-3-triphenylmethyl-azadiphosphirdinyl- κP^2]wolfram(0) (*cis-3*)

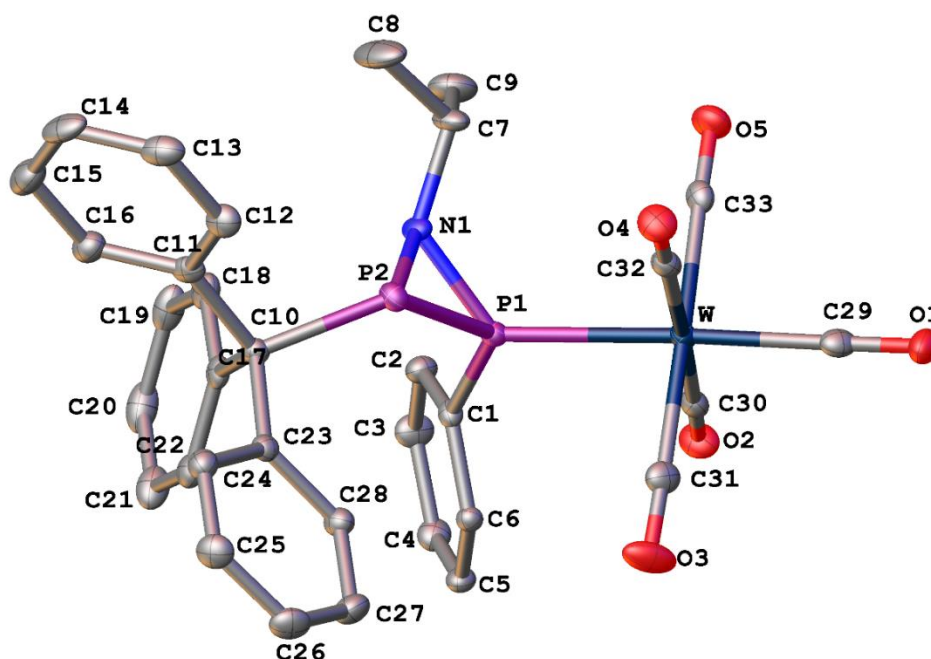


Abbildung 7.1. Molekülstruktur im Einkristall von *cis-3*. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.1. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für *cis-3*.

Identifikationscode	GSTR613, GXray5550f
Kristallhabitus	Klare farblose Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₇₀ H ₆₄ N ₂ O ₁₁ P ₄ W ₂
Einheitsformel	2(C ₃₃ H ₂₇ N O ₅ P ₂ W), C ₄ H ₁₀ O
Molare Masse	1600.81
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	9.2415(5)
b / Å	13.4649(8)
c / Å	14.4358(8)
α / °	86.110(4)
β / °	76.077(3)
γ / °	72.024(4)

Volumen / Å ³	1658.41(17)
Z	1
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.603
μ / mm ⁻¹	3.623
F(000)	794.0
Kristallgröße / mm ³	0.22 × 0.09 × 0.05
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.4717; 0.7461
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	6.362 to 55.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.997
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexionen gesammelt	50896
Unabhängige Reflexionen	7983 [R _{int} = 0.0574, R _{sigma} = 0.0402]
Daten/Einschränkung/Parameter	7983/3/415
Goodness-of-fit an F ²	1.022
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0260, wR ₂ = 0.0528
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0357, wR ₂ = 0.0569
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.55/-1.30

Tabelle 7.2. Bindungslängen *d* für *cis*-3.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
W	P1	2.4743(7)	C10	C17	1.531(4)
W	C29	2.028(3)	C10	C23	1.539(4)
W	C30	2.048(3)	C11	C12	1.402(4)
W	C31	2.047(3)	C11	C16	1.395(4)
W	C32	2.053(3)	C12	C13	1.388(4)
W	C33	2.054(3)	C13	C14	1.384(5)
P1	P2	2.1577(11)	C14	C15	1.384(5)
P1	N1	1.703(3)	C15	C16	1.392(5)
P1	C1	1.807(3)	C17	C18	1.399(4)
P2	N1	1.752(3)	C17	C22	1.395(4)
P2	C10	1.935(3)	C18	C19	1.385(4)
O1	C29	1.133(4)	C19	C20	1.391(5)
O2	C30	1.138(4)	C20	C21	1.379(5)
O3	C31	1.134(4)	C21	C22	1.393(4)
O4	C32	1.143(4)	C23	C24	1.395(4)
O5	C33	1.135(4)	C23	C28	1.393(4)
N1	C7	1.488(4)	C24	C25	1.386(4)
C1	C2	1.390(4)	C25	C26	1.383(5)
C1	C6	1.394(4)	C26	C27	1.385(5)
C2	C3	1.390(4)	C27	C28	1.390(4)
C3	C4	1.380(4)	O6	C34	1.278(9)

C4	C5	1.387(4)	O6	C34 ¹	1.278(9)
C5	C6	1.385(4)	O6	C34S	1.617(9)
C7	C8	1.511(5)	O6	C34S ¹	1.617(9)
C7	C9	1.512(5)	C34	C35	1.596(10)
C10	C11	1.546(4)	C34S	C35	1.4978(10)

Tabelle 7.3. Bindungswinkel φ für *cis-3*.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C29	W	P1	177.66(9)	C17	C10	P2	114.16(19)
C29	W	C30	90.48(12)	C17	C10	C11	111.8(2)
C29	W	C31	92.29(12)	C17	C10	C23	114.1(2)
C29	W	C32	91.76(12)	C23	C10	P2	101.08(18)
C29	W	C33	89.30(12)	C23	C10	C11	110.4(2)
C30	W	P1	88.24(8)	C12	C11	C10	120.6(3)
C30	W	C32	177.35(12)	C16	C11	C10	121.8(3)
C30	W	C33	87.34(12)	C16	C11	C12	117.5(3)
C31	W	P1	85.74(9)	C13	C12	C11	121.3(3)
C31	W	C30	89.10(12)	C14	C13	C12	120.3(3)
C31	W	C32	92.23(12)	C15	C14	C13	119.1(3)
C31	W	C33	176.11(12)	C14	C15	C16	120.7(3)
C32	W	P1	89.56(8)	C15	C16	C11	121.0(3)
C32	W	C33	91.27(12)	C18	C17	C10	120.0(3)
C33	W	P1	92.59(8)	C22	C17	C10	122.1(3)
P2	P1	W	120.99(4)	C22	C17	C18	117.8(3)
N1	P1	W	125.50(9)	C19	C18	C17	120.8(3)
N1	P1	P2	52.38(9)	C18	C19	C20	120.7(3)
N1	P1	C1	110.37(13)	C21	C20	C19	119.1(3)
C1	P1	W	113.33(9)	C20	C21	C22	120.3(3)
C1	P1	P2	120.96(9)	C21	C22	C17	121.2(3)
N1	P2	P1	50.35(8)	C24	C23	C10	122.0(3)
N1	P2	C10	107.53(12)	C28	C23	C10	120.1(3)
C10	P2	P1	116.21(10)	C28	C23	C24	117.8(3)
P1	N1	P2	77.27(11)	C25	C24	C23	120.7(3)
C7	N1	P1	125.8(2)	C26	C25	C24	120.9(3)
C7	N1	P2	124.8(2)	C25	C26	C27	119.2(3)
C2	C1	P1	120.3(2)	C26	C27	C28	119.9(3)
C2	C1	C6	119.5(3)	C27	C28	C23	121.5(3)
C6	C1	P1	118.5(2)	O1	C29	W	179.4(3)
C3	C2	C1	119.5(3)	O2	C30	W	178.9(3)
C4	C3	C2	120.8(3)	O3	C31	W	177.7(3)
C3	C4	C5	120.0(3)	O4	C32	W	179.5(3)
C6	C5	C4	119.5(3)	O5	C33	W	177.5(3)
C5	C6	C1	120.7(3)	C34 ¹	O6	C34	180.0

N1	C7	C8	109.5(2)	C34S ¹	O6	C34S	180.0
N1	C7	C9	108.2(3)	O6	C34	C35	117.2(8)
C8	C7	C9	112.5(3)	C35	C34S	O6	104.1(5)
C11	C10	P2	104.41(18)				

7.1.2. Pentacarbonyl[1-isopropyl-2-triphenylmethyl-3-di(isopropyl)aminoazadiphosphirdinyl-κP²]wolfram(0) (*trans*-4)

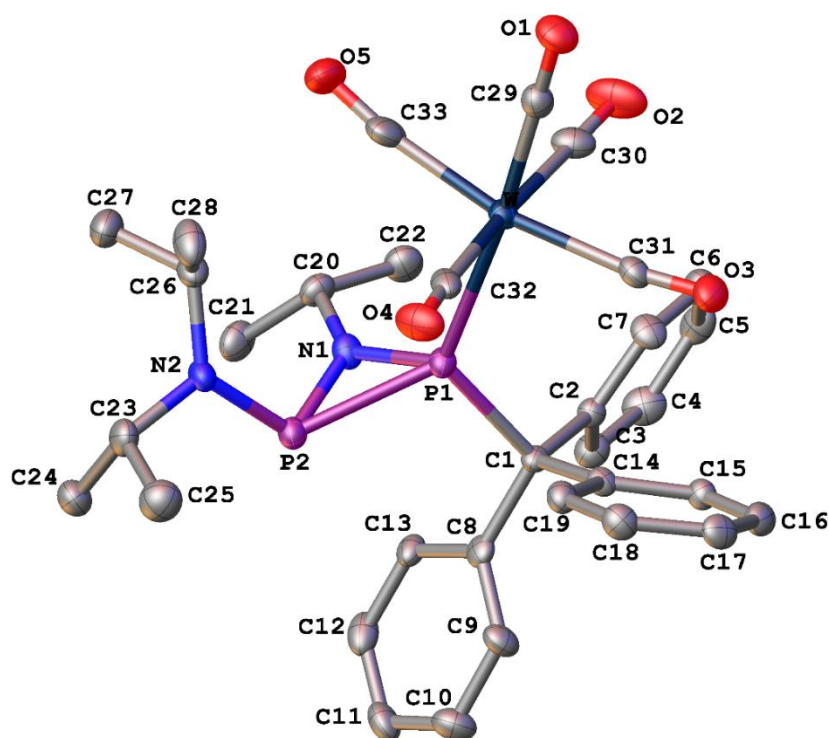


Abbildung 7.2. Molekülstruktur im Einkristall von *trans*-4. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.4. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für *trans*-4.

Identifikationscode	GSTR612, GXray5575f
Kristallhabitus	Klare hellgelbe Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₃₃ H ₃₆ N ₂ O ₅ P ₂ W
Einheitsformel	C33 H36 N2 O5 P2 W
Molare Masse	786.43
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	10.5675(6)
b / Å	16.9702(11)
c / Å	18.6599(10)
α / °	100.746(4)

$\beta / ^\circ$	90.409(3)
$\gamma / ^\circ$	97.893(4)
Volumen / \AA^3	3254.7(3)
Z	4
Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g/cm}^3$	1.605
μ / mm^{-1}	3.690
F(000)	1568.0
Kristallgröße / mm^3	$0.09 \times 0.09 \times 0.04$
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}; T_{\text{max}}$	0.6152; 0.7461
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2θ Grenzen für Datensammlung / $^\circ$	3.62 to 55.998 $^\circ$
Vollständigkeit zu Theta	0.997
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -22 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 24$
Reflexionen gesammelt	139084
Unabhängige Reflexionen	15651 [$R_{\text{int}} = 0.0979, R_{\text{sigma}} = 0.0590$]
Daten/Einschränkung/Parameter	15651/0/787
<i>Goodness-of-fit</i> an F^2	1.027
Finale R Indexe [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0352, wR_2 = 0.0668$
Finale R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0584, wR_2 = 0.0749$
Größte Differenz Signal/Loch / $e \text{\AA}^{-3}$	1.31/-1.52

Tabelle 7.5. Bindungslängen d für *trans-4*.

Atom	Atom	$d / \text{\AA}$	Atom	Atom	$d / \text{\AA}$
W	P1	2.6042(11)	C2	C7	1.385(6)
W	C29	1.980(5)	C3	C4	1.384(6)
W	C30	2.041(5)	C4	C5	1.365(6)
W	C31	2.040(4)	C5	C6	1.380(6)
W	C32	2.040(5)	C6	C7	1.383(6)
W	C33	2.026(5)	C8	C9	1.386(6)
P1	P2	2.2824(15)	C8	C13	1.400(6)
P1	N1	1.700(4)	C9	C10	1.386(6)
P1	C1	1.972(4)	C10	C11	1.381(6)
P2	N1	1.694(4)	C11	C12	1.378(7)
P2	N2	1.671(3)	C12	C13	1.384(6)
O1	C29	1.151(5)	C14	C15	1.393(5)
O2	C30	1.139(5)	C14	C19	1.397(5)
O3	C31	1.144(5)	C15	C16	1.385(6)
O4	C32	1.134(5)	C16	C17	1.383(6)
O5	C33	1.153(6)	C17	C18	1.386(6)
N1	C20	1.475(5)	C18	C19	1.395(6)
N2	C23	1.491(5)	C20	C21	1.513(6)
N2	C26	1.472(5)	C20	C22	1.507(6)

C1	C2	1.539(5)	C23	C24	1.538(6)
C1	C8	1.537(5)	C23	C25	1.524(6)
C1	C14	1.534(5)	C26	C27	1.515(6)
C2	C3	1.397(5)	C26	C28	1.526(6)

Tabelle 7.6. Bindungswinkel φ für *trans-4*.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C29	W	P1	174.73(12)	C7	C2	C1	119.8(3)
C29	W	C30	85.79(18)	C7	C2	C3	116.4(4)
C29	W	C31	87.35(17)	C4	C3	C2	121.3(4)
C29	W	C32	90.56(17)	C5	C4	C3	120.9(4)
C29	W	C33	82.74(18)	C4	C5	C6	119.1(4)
C30	W	P1	97.98(13)	C5	C6	C7	120.0(4)
C31	W	P1	96.47(12)	C6	C7	C2	122.3(4)
C31	W	C30	87.47(18)	C9	C8	C1	121.2(4)
C31	W	C32	87.59(17)	C9	C8	C13	116.4(4)
C32	W	P1	85.99(12)	C13	C8	C1	122.3(4)
C32	W	C30	173.98(18)	C8	C9	C10	121.7(4)
C33	W	P1	93.75(13)	C11	C10	C9	120.8(4)
C33	W	C30	86.94(19)	C12	C11	C10	118.7(4)
C33	W	C31	168.95(17)	C11	C12	C13	120.3(4)
C33	W	C32	97.35(19)	C12	C13	C8	122.1(4)
P2	P1	W	129.64(5)	C15	C14	C1	122.2(3)
N1	P1	W	120.71(13)	C15	C14	C19	118.0(4)
N1	P1	P2	47.65(12)	C19	C14	C1	119.6(3)
N1	P1	C1	109.33(17)	C16	C15	C14	121.1(4)
C1	P1	W	120.77(12)	C17	C16	C15	120.1(4)
C1	P1	P2	106.79(13)	C16	C17	C18	120.2(4)
N1	P2	P1	47.85(12)	C17	C18	C19	119.3(4)
N2	P2	P1	117.38(13)	C18	C19	C14	121.3(4)
N2	P2	N1	107.46(18)	N1	C20	C21	109.0(4)
P2	N1	P1	84.50(17)	N1	C20	C22	111.0(3)
C20	N1	P1	138.9(3)	C22	C20	C21	113.4(4)
C20	N1	P2	135.9(3)	N2	C23	C24	110.6(4)
C23	N2	P2	116.9(3)	N2	C23	C25	112.1(4)
C26	N2	P2	126.7(3)	C25	C23	C24	112.1(4)
C26	N2	C23	116.5(3)	N2	C26	C27	112.4(4)
C2	C1	P1	108.9(3)	N2	C26	C28	112.1(4)
C8	C1	P1	110.0(3)	C27	C26	C28	111.1(4)
C8	C1	C2	111.9(3)	O1	C29	W	179.1(4)
C14	C1	P1	104.2(2)	O2	C30	W	174.1(4)
C14	C1	C2	111.5(3)	O3	C31	W	171.7(4)
C14	C1	C8	110.0(3)	O4	C32	W	175.7(4)

C3 C2 C1 123.7(4) O5 C33 W 172.3(4)

7.1.3. Tetracarbonyl[amino(triphenylmethyl)phosphan-κP]eisen(0) (17)

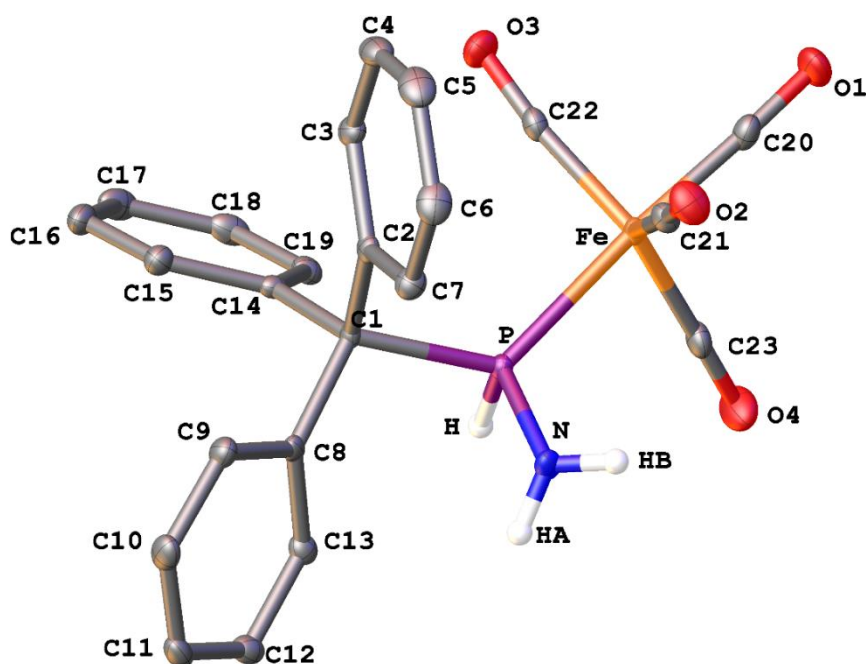


Abbildung 7.3. Molekülstruktur im Einkristall von **17**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.7. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **17**.

Identifikationscode	GSTR565, GXraymo_5155f
Kristallhabitus	Klarer gelber Block
Gerät	Bruker D8-Venture
Summenformel	C ₂₃ H ₁₈ NO ₄ PFe
Einheitsformel	C ₂₃ H ₁₈ Fe N O ₄ P
Molare Masse	459.20
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	10.8757(7)
b / Å	13.7182(9)
c / Å	15.5775(10)
α / °	70.623(3)
β / °	79.213(3)
γ / °	70.768(3)
Volumen / Å ³	2062.2(2)
Z	4
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.479
μ / mm ⁻¹	0.839

F(000)	944.0
Kristallgröße / mm ³	0.22 × 0.2 × 0.16
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.7077; 0.7460
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	4.372 to 56°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexionen gesammelt	85011
Unabhängige Reflexionen	9958 [R _{int} = 0.0464, R _{sigma} = 0.0239]
Daten/Einschränkung/Parameter	9958/0/559
Goodness-of-fit an F ²	1.059
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0295, wR ₂ = 0.0671
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0395, wR ₂ = 0.0719
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	0.47/-0.35

Tabelle 7.8. Bindungslängen *d* für **17**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
Fe	P	2.2366(5)	C3	C4	1.390(2)
Fe	C20	1.7940(18)	C4	C5	1.383(3)
Fe	C21	1.8132(17)	C5	C6	1.386(3)
Fe	C22	1.7893(17)	C6	C7	1.391(2)
Fe	C23	1.7924(18)	C8	C9	1.399(2)
P	N	1.6651(15)	C8	C13	1.401(2)
P	C1	1.8976(16)	C9	C10	1.393(2)
O1	C20	1.141(2)	C10	C11	1.385(3)
O2	C21	1.140(2)	C11	C12	1.390(3)
O3	C22	1.146(2)	C12	C13	1.390(2)
O4	C23	1.148(2)	C14	C15	1.405(2)
C1	C2	1.535(2)	C14	C19	1.394(2)
C1	C8	1.547(2)	C15	C16	1.392(2)
C1	C14	1.542(2)	C16	C17	1.392(3)
C2	C3	1.399(2)	C17	C18	1.377(3)
C2	C7	1.396(2)	C18	C19	1.400(2)

Tabelle 7.9. Bindungswinkel φ für **17**.

Atom	Atom	Atom	φ / °	Atom	Atom	Atom	φ / °
C20	Fe	P	173.83(6)	C4	C5	C6	119.30(16)
C20	Fe	C21	91.63(8)	C5	C6	C7	120.37(17)
C21	Fe	P	92.69(5)	C6	C7	C2	120.99(16)
C22	Fe	P	95.53(5)	C9	C8	C1	121.24(14)
C22	Fe	C20	86.89(8)	C9	C8	C13	117.50(15)
C22	Fe	C21	112.44(8)	C13	C8	C1	121.02(14)

C22	Fe	C23	125.14(8)	C10	C9	C8	121.09(16)
C23	Fe	P	83.34(6)	C11	C10	C9	120.66(17)
C23	Fe	C20	90.62(8)	C10	C11	C12	118.96(16)
C23	Fe	C21	122.41(8)	C13	C12	C11	120.51(16)
N	P	Fe	111.20(6)	C12	C13	C8	121.23(16)
N	P	C1	102.95(7)	C15	C14	C1	117.59(14)
C1	P	Fe	123.68(5)	C19	C14	C1	124.60(15)
C2	C1	P	103.90(10)	C19	C14	C15	117.78(15)
C2	C1	C8	113.41(13)	C16	C15	C14	121.27(17)
C2	C1	C14	112.00(13)	C15	C16	C17	120.03(17)
C8	C1	P	109.03(10)	C18	C17	C16	119.40(16)
C14	C1	P	112.57(11)	C17	C18	C19	120.80(17)
C14	C1	C8	106.05(12)	C14	C19	C18	120.71(16)
C3	C2	C1	120.65(14)	O1	C20	Fe	177.25(16)
C7	C2	C1	121.18(14)	O2	C21	Fe	175.30(15)
C7	C2	C3	117.93(15)	O3	C22	Fe	173.67(15)
C4	C3	C2	120.83(16)	O4	C23	Fe	178.79(18)
C5	C4	C3	120.57(17)				

7.1.4. Tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18b)

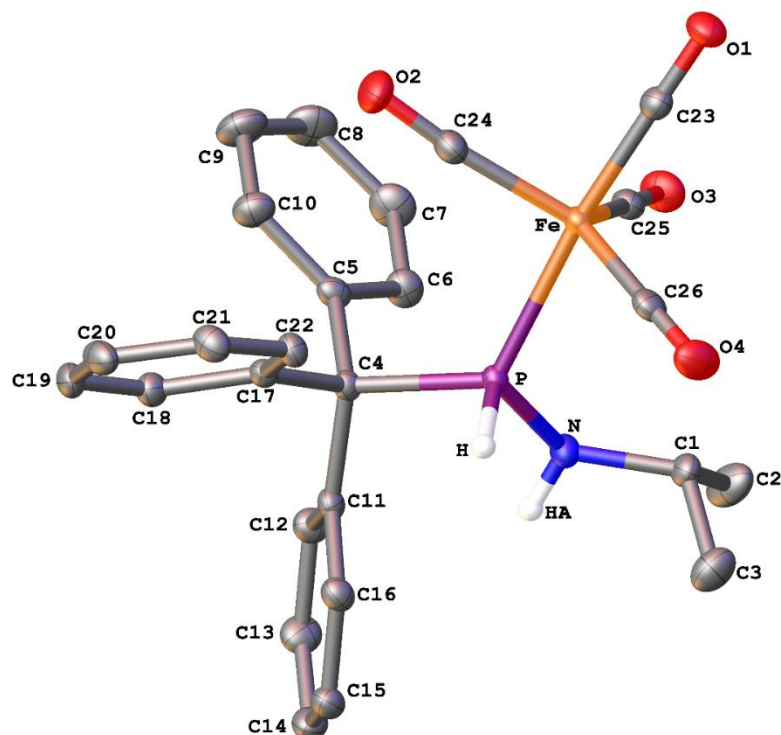


Abbildung 7.4. Molekülstruktur im Einkristall von **18b**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.10. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **18b**.

Identifikationscode	GSTR567, GXray5152
Kristallhabitus	Klarer hellgelber Block
Gerät	STOE IPDS-2T
Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ FeNO ₄ P
Einheitsformel	C26 H24 Fe N O4 P
Molare Masse	501.28
Temperatur / K	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	9.3862(3)
b / Å	9.6259(4)
c / Å	14.6189(6)
α / °	104.541(3)
β / °	95.453(3)
γ / °	107.471(3)
Volumen / Å ³	1198.59(8)
Z	2
Dichte ρ _{calc} / g/cm ³	1.389
μ / mm ⁻¹	0.728
F(000)	520.0
Kristallgröße / mm ³	0.35 × 0.34 × 0.26
Absorptionskorrektur	Integration
T _{min} ; T _{max}	0.8741; 0.9416
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.342 to 55.988°
Vollständigkeit zu Theta	0.976
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexionen gesammelt	16983
Unabhängige Reflexionen	5691 [R _{int} = 0.0258, R _{sigma} = 0.0165]
Daten/Einschränkung/Parameter	5691/0/306
Goodness-of-fit an F ²	1.042
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0244, wR ₂ = 0.0644
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0252, wR ₂ = 0.0648
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	0.37/-0.28

Tabelle 7.11. Bindungslängen *d* für **18b**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
Fe	P	2.2320(3)	C5	C10	1.3947(16)
Fe	C23	1.7936(12)	C6	C7	1.3901(17)
Fe	C24	1.8016(12)	C7	C8	1.383(2)
Fe	C25	1.8005(12)	C8	C9	1.381(2)
Fe	C26	1.7873(12)	C9	C10	1.3935(17)

P	N	1.6700(10)	C11	C12	1.3910(16)
P	C4	1.8997(11)	C11	C16	1.4034(15)
O1	C23	1.1380(15)	C12	C13	1.3945(17)
O2	C24	1.1422(15)	C13	C14	1.3822(18)
O3	C25	1.1414(15)	C14	C15	1.3870(18)
O4	C26	1.1468(15)	C15	C16	1.3892(16)
N	C1	1.4775(14)	C17	C18	1.3986(15)
C1	C2	1.5171(18)	C17	C22	1.3918(15)
C1	C3	1.5209(17)	C18	C19	1.3873(17)
C4	C5	1.5438(15)	C19	C20	1.3890(18)
C4	C11	1.5480(15)	C20	C21	1.3814(17)
C4	C17	1.5414(15)	C21	C22	1.3966(15)
C5	C6	1.3997(16)			

Tabelle 7.12. Bindungswinkel φ für **18b**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C23	Fe	P	173.40(4)	C7	C6	C5	121.02(12)
C23	Fe	C24	90.04(5)	C8	C7	C6	120.41(12)
C23	Fe	C25	91.43(5)	C9	C8	C7	119.34(12)
C24	Fe	P	95.25(4)	C8	C9	C10	120.50(13)
C25	Fe	P	90.09(4)	C9	C10	C5	120.94(12)
C25	Fe	C24	113.34(5)	C12	C11	C4	123.66(10)
C26	Fe	P	84.47(4)	C12	C11	C16	117.91(10)
C26	Fe	C23	89.27(5)	C16	C11	C4	118.43(10)
C26	Fe	C24	124.99(6)	C11	C12	C13	120.63(11)
C26	Fe	C25	121.67(5)	C14	C13	C12	120.99(11)
N	P	Fe	113.36(4)	C13	C14	C15	119.00(11)
N	P	C4	102.60(5)	C14	C15	C16	120.34(11)
C4	P	Fe	122.66(3)	C15	C16	C11	121.10(11)
C1	N	P	122.72(8)	C18	C17	C4	117.48(10)
N	C1	C2	108.29(11)	C22	C17	C4	124.79(10)
N	C1	C3	111.56(10)	C22	C17	C18	117.72(10)
C2	C1	C3	111.65(10)	C19	C18	C17	121.42(11)
C5	C4	P	107.63(7)	C18	C19	C20	120.10(11)
C5	C4	C11	113.64(9)	C21	C20	C19	119.30(11)
C11	C4	P	106.08(7)	C20	C21	C22	120.48(11)
C17	C4	P	110.64(7)	C17	C22	C21	120.95(10)
C17	C4	C5	112.16(9)	O1	C23	Fe	178.66(11)
C17	C4	C11	106.55(8)	O2	C24	Fe	174.30(11)
C6	C5	C4	120.40(10)	O3	C25	Fe	177.73(11)
C10	C5	C4	121.83(10)	O4	C26	Fe	178.69(12)
C10	C5	C6	117.76(11)				

7.1.5. Tetracarbonyl[triphenylmethyl(*tert*-butylamino)phosphan- κP]eisen(0) (18c)

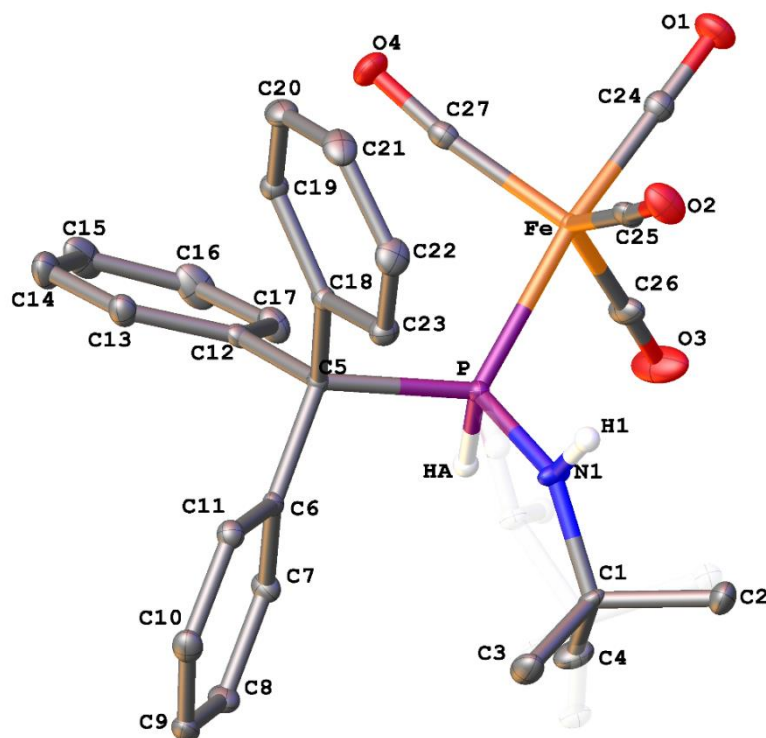


Abbildung 7.5. Molekülstruktur im Einkristall von **18c**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die *t*-BuNH₂-Gruppe zeigt eine Splitlage (91:9). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.13. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **18c**.

Identifikationscode	GSTR570, GXraymo_5223f
Kristallhabitus	Klarer gelber Block
Gerät	Bruker D8-Venture
Summenformel	C ₂₇ H ₂₆ NO ₄ PFe
Einheitsformel	C ₂₇ H ₂₆ Fe N O ₄ P
Molare Masse	515.31
Temperatur / K	100.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ /n
a / Å	9.4565(5)
b / Å	15.1371(8)
c / Å	17.4018(9)
α / °	90
β / °	99.1224(18)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2459.5(2)
Z	4
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.392

μ / mm^{-1}	0.712
F(000)	1072.0
Kristallgröße / mm^3	$0.28 \times 0.24 \times 0.22$
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\min}; T_{\max}$	0.6672; 0.7461
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2θ Grenzen für Datensammlung / $^\circ$	4.624 to 55.998 $^\circ$
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$
Reflexionen gesammelt	72911
Unabhängige Reflexionen	5932 [$R_{\text{int}} = 0.0489, R_{\text{sigma}} = 0.0216$]
Daten/Einschränkung/Parameter	5932/55/368
Goodness-of-fit an F^2	1.060
Finale R Indexe [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0269, wR_2 = 0.0617$
Finale R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0326, wR_2 = 0.0642$
Größte Differenz Signal/Loch / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.45/-0.58

Tabelle 7.14. Bindungslängen d für **18c**.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
Fe	P	2.2519(4)	C5	C12	1.5433(17)
Fe	C24	1.7855(14)	C5	C18	1.5379(17)
Fe	C25	1.8010(14)	C6	C7	1.4016(18)
Fe	C26	1.7891(15)	C6	C11	1.3954(18)
Fe	C27	1.7979(14)	C7	C8	1.3886(19)
P	N1	1.6369(13)	C8	C9	1.386(2)
P	N1S	1.579(11)	C9	C10	1.381(2)
P	C5	1.9164(13)	C10	C11	1.3944(19)
O1	C24	1.1440(17)	C12	C13	1.3999(19)
O2	C25	1.1464(17)	C12	C17	1.3924(19)
O3	C26	1.1474(19)	C13	C14	1.3871(19)
O4	C27	1.1468(17)	C14	C15	1.386(2)
N1	C1	1.4996(18)	C15	C16	1.378(2)
N1S	C1S	1.534(18)	C16	C17	1.398(2)
C1	C2	1.532(2)	C18	C19	1.3958(18)
C1	C3	1.528(2)	C18	C23	1.4050(18)
C1	C4	1.523(2)	C19	C20	1.3941(19)
C1S	C2S	1.53(2)	C20	C21	1.383(2)
C1S	C3S	1.47(2)	C21	C22	1.391(2)
C1S	C4S	1.51(3)	C22	C23	1.3877(19)
C5	C6	1.5414(17)			

Tabelle 7.15. Bindungswinkel φ für **18c**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
------	------	------	--------------------	------	------	------	--------------------

C24	Fe	P	171.41(5)	C18	C5	P	103.73(8)
C24	Fe	C25	92.15(6)	C18	C5	C6	113.81(10)
C24	Fe	C26	88.73(6)	C18	C5	C12	113.05(10)
C24	Fe	C27	89.10(6)	C7	C6	C5	118.86(11)
C25	Fe	P	90.31(4)	C11	C6	C5	123.37(12)
C26	Fe	P	83.22(5)	C11	C6	C7	117.59(12)
C26	Fe	C25	127.11(7)	C8	C7	C6	121.41(12)
C26	Fe	C27	120.47(7)	C9	C8	C7	120.11(13)
C27	Fe	P	97.57(4)	C10	C9	C8	119.27(13)
C27	Fe	C25	112.42(6)	C9	C10	C11	120.77(13)
N1	P	Fe	112.93(5)	C10	C11	C6	120.75(13)
N1	P	C5	111.25(6)	C13	C12	C5	117.97(11)
N1S	P	Fe	126.2(4)	C17	C12	C5	124.47(12)
N1S	P	C5	112.8(4)	C17	C12	C13	117.46(12)
C5	P	Fe	118.18(4)	C14	C13	C12	121.38(13)
C1	N1	P	134.61(12)	C15	C14	C13	120.34(14)
C1S	N1S	P	135.0(12)	C16	C15	C14	119.16(14)
N1	C1	C2	105.40(12)	C15	C16	C17	120.60(14)
N1	C1	C3	109.55(13)	C12	C17	C16	120.98(13)
N1	C1	C4	112.09(13)	C19	C18	C5	122.51(12)
C3	C1	C2	109.66(14)	C19	C18	C23	117.49(12)
C4	C1	C2	109.19(13)	C23	C18	C5	119.94(11)
C4	C1	C3	110.78(14)	C20	C19	C18	121.01(13)
N1S	C1S	C2S	107.8(11)	C21	C20	C19	120.86(13)
C3S	C1S	N1S	112.3(13)	C20	C21	C22	118.85(13)
C3S	C1S	C2S	108.2(16)	C23	C22	C21	120.52(13)
C3S	C1S	C4S	112.5(13)	C22	C23	C18	121.23(13)
C4S	C1S	N1S	104.8(15)	O1	C24	Fe	178.66(13)
C4S	C1S	C2S	111.1(14)	O2	C25	Fe	177.32(12)
C6	C5	P	109.48(8)	O3	C26	Fe	177.74(15)
C6	C5	C12	105.79(10)	O4	C27	Fe	172.90(12)
C12	C5	P	111.05(8)				

7.1.6. Tetracarbonyl[allylamino(triphenylmethyl)phosphan-κP]eisen(0) (18d)

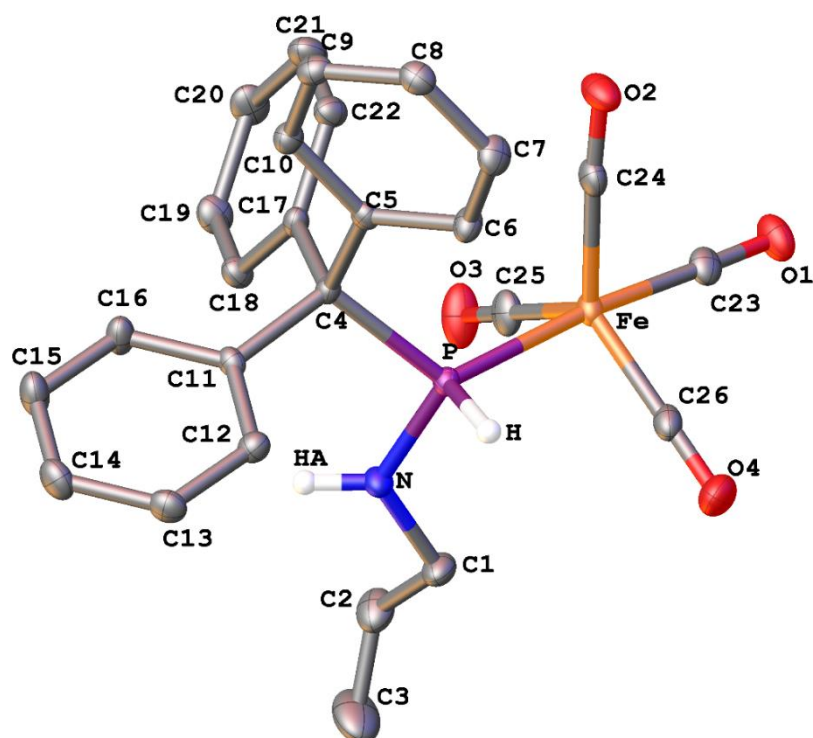


Abbildung 7.6. Molekülstruktur im Einkristall von **18d**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.16. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **18d**.

Identifikationscode	GSTR590, GXray5322f_res
Kristallhabitus	Klarer gelber Block
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₅₇ H ₅₆ Fe ₂ N ₂ O ₈ P ₂
Einheitsformel	2(C ₂₆ H ₂₂ Fe N O ₄ P), C ₅ H ₁₂
Molare Masse	1070.67
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a / Å	10.6596(5)
b / Å	14.2744(6)
c / Å	16.9873(7)
α / °	90
β / °	97.233(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2564.21(19)
Z	2
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.387
μ / mm ⁻¹	0.686

F(000)	1116.0
Kristallgröße / mm ³	0.6 × 0.4 × 0.24
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.6324; 0.7460
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.614 to 55.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.996
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexionen gesammelt	28326
Unabhängige Reflexionen	6165 [R _{int} = 0.0385, R _{sigma} = 0.0357]
Daten/Einschränkung/Parameter	6165/60/348
Goodness-of-fit an F ²	1.101
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0519, wR ₂ = 0.1630
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0600, wR ₂ = 0.1719
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	2.10/-2.07

Tabelle 7.17. Bindungslängen *d* für **18d**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
Fe	P	2.2376(7)	C7	C8	1.384(4)
Fe	C23	1.800(3)	C8	C9	1.386(4)
Fe	C24	1.810(3)	C9	C10	1.383(3)
Fe	C25	1.800(3)	C11	C12	1.395(3)
Fe	C26	1.789(3)	C11	C16	1.397(3)
P	N	1.678(2)	C12	C13	1.395(3)
P	C4	1.893(2)	C13	C14	1.393(4)
O1	C23	1.137(3)	C14	C15	1.378(4)
O2	C24	1.140(3)	C15	C16	1.393(4)
O3	C25	1.144(3)	C17	C18	1.402(3)
O4	C26	1.150(3)	C17	C22	1.394(3)
N	C1	1.472(3)	C18	C19	1.386(4)
C1	C2	1.488(4)	C19	C20	1.388(4)
C2	C3	1.312(5)	C20	C21	1.390(4)
C4	C5	1.541(3)	C21	C22	1.396(4)
C4	C11	1.548(3)	C27	C28	1.452(8)
C4	C17	1.539(3)	C28	C29	1.469(8)
C5	C6	1.393(3)	C29	C30	1.483(8)
C5	C10	1.397(3)	C30	C31	1.433(9)
C6	C7	1.396(4)			

Tabelle 7.18. Bindungswinkel φ für **18d**.

Atom	Atom	Atom	φ / °	Atom	Atom	Atom	φ / °
C23	Fe	P	173.35(8)	C7	C8	C9	119.4(2)
C23	Fe	C24	90.58(11)	C10	C9	C8	120.5(2)

C24	Fe	P	96.07(8)	C9	C10	C5	121.0(2)
C25	Fe	P	89.41(8)	C12	C11	C4	120.0(2)
C25	Fe	C23	87.62(11)	C12	C11	C16	118.2(2)
C25	Fe	C24	115.89(12)	C16	C11	C4	121.3(2)
C26	Fe	P	84.84(8)	C13	C12	C11	121.2(2)
C26	Fe	C23	92.14(12)	C14	C13	C12	120.0(2)
C26	Fe	C24	117.72(12)	C15	C14	C13	119.1(2)
C26	Fe	C25	126.38(12)	C14	C15	C16	121.1(2)
N	P	Fe	113.55(8)	C15	C16	C11	120.4(2)
N	P	C4	102.03(10)	C18	C17	C4	120.3(2)
C4	P	Fe	120.98(7)	C22	C17	C4	121.6(2)
C1	N	P	121.19(17)	C22	C17	C18	118.0(2)
N	C1	C2	112.1(2)	C19	C18	C17	121.0(2)
C3	C2	C1	123.8(3)	C18	C19	C20	120.5(2)
C5	C4	P	111.30(15)	C19	C20	C21	119.4(2)
C5	C4	C11	105.29(18)	C20	C21	C22	120.1(2)
C11	C4	P	110.65(15)	C17	C22	C21	121.1(2)
C17	C4	P	103.76(15)	O1	C23	Fe	177.7(2)
C17	C4	C5	112.43(19)	O2	C24	Fe	175.3(2)
C17	C4	C11	113.56(18)	O3	C25	Fe	175.6(2)
C6	C5	C4	124.3(2)	O4	C26	Fe	179.4(3)
C6	C5	C10	118.0(2)	C27	C28	C29	110.6(7)
C10	C5	C4	117.6(2)	C28	C29	C30	103.1(8)
C5	C6	C7	120.9(2)	C31	C30	C29	108.3(7)
C8	C7	C6	120.1(2)				

7.1.7. Tetracarbonyl[phenylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (18e)

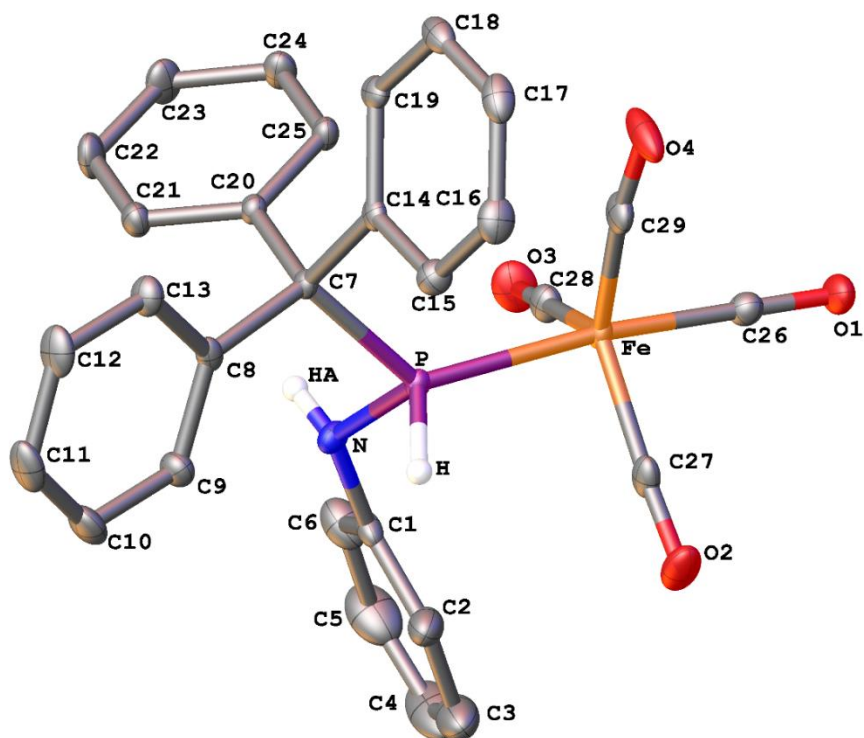


Abbildung 7.7. Molekülstruktur im Einkristall von **18e**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.19. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **18e**.

Identifikationscode	GSTR578, GXraymo_5177f
Kristallhabitus	Klare gelbe Platte
Gerät	Bruker D8-Venture
Summenformel	C ₂₉ H ₂₂ NO ₄ PFe
Einheitsformel	C ₂₉ H ₂₂ Fe N O ₄ P
Molare Masse	535.29
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a / Å	14.2700(11)
b / Å	11.3655(9)
c / Å	15.9419(13)
α / °	90
β / °	104.528(3)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2502.9(3)
Z	4
Dichte ρ _{calc} / g/cm ³	1.421

μ / mm^{-1}	0.703
F(000)	1104.0
Kristallgröße / mm^3	$0.32 \times 0.25 \times 0.12$
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\min}; T_{\max}$	0.4243; 0.7460
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2θ Grenzen für Datensammlung / $^\circ$	4.424 to 55.994 $^\circ$
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Reflexionen gesammelt	80034
Unabhängige Reflexionen	6031 [$R_{\text{int}} = 0.1210, R_{\text{sigma}} = 0.0539$]
Daten/Einschränkung/Parameter	6031/36/331
Goodness-of-fit an F^2	1.027
Finale R Indexe [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0458, wR_2 = 0.1153$
Finale R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0573, wR_2 = 0.1249$
Größte Differenz Signal/Loch / $e \text{ \AA}^{-3}$	1.10/-0.68

Tabelle 7.20. Bindungslängen d für **18e**.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
Fe	P	2.2389(6)	C7	C20	1.537(3)
Fe	C26	1.791(2)	C8	C9	1.395(3)
Fe	C27	1.796(2)	C8	C13	1.397(3)
Fe	C28	1.792(2)	C9	C10	1.393(3)
Fe	C29	1.804(2)	C10	C11	1.385(4)
P	N	1.7021(19)	C11	C12	1.385(4)
P	C7	1.907(2)	C12	C13	1.392(3)
O1	C26	1.138(3)	C14	C15	1.399(3)
O2	C27	1.147(3)	C14	C19	1.389(3)
O3	C28	1.147(3)	C15	C16	1.385(3)
O4	C29	1.145(3)	C16	C17	1.388(4)
N	C1	1.406(3)	C17	C18	1.380(4)
C1	C2	1.389(4)	C18	C19	1.398(3)
C1	C6	1.398(3)	C20	C21	1.396(3)
C2	C3	1.389(4)	C20	C25	1.403(3)
C3	C4	1.391(6)	C21	C22	1.385(3)
C4	C5	1.375(6)	C22	C23	1.386(3)
C5	C6	1.370(4)	C23	C24	1.382(3)
C7	C8	1.547(3)	C24	C25	1.392(3)
C7	C14	1.538(3)			

Tabelle 7.21. Bindungswinkel φ für **18e**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C26	Fe	P	172.48(8)	C9	C8	C7	124.77(19)

C26	Fe	C27	87.79(10)	C9	C8	C13	117.79(19)
C26	Fe	C28	88.85(10)	C13	C8	C7	117.40(19)
C26	Fe	C29	89.29(10)	C10	C9	C8	121.0(2)
C27	Fe	P	87.91(7)	C11	C10	C9	120.5(2)
C27	Fe	C29	118.30(11)	C12	C11	C10	119.3(2)
C28	Fe	P	88.20(7)	C11	C12	C13	120.3(2)
C28	Fe	C27	121.98(11)	C12	C13	C8	121.2(2)
C28	Fe	C29	119.56(11)	C15	C14	C7	117.83(19)
C29	Fe	P	98.19(7)	C19	C14	C7	123.51(19)
N	P	Fe	115.27(7)	C19	C14	C15	118.6(2)
N	P	C7	99.37(9)	C16	C15	C14	121.0(2)
C7	P	Fe	126.01(7)	C15	C16	C17	120.0(2)
C1	N	P	123.00(15)	C18	C17	C16	119.6(2)
C2	C1	N	120.7(2)	C17	C18	C19	120.6(2)
C2	C1	C6	120.1(2)	C14	C19	C18	120.2(2)
C6	C1	N	119.2(2)	C21	C20	C7	121.67(18)
C3	C2	C1	119.3(3)	C21	C20	C25	118.07(19)
C2	C3	C4	120.0(3)	C25	C20	C7	120.15(18)
C5	C4	C3	120.3(3)	C22	C21	C20	121.1(2)
C6	C5	C4	120.3(3)	C21	C22	C23	120.4(2)
C5	C6	C1	120.1(3)	C24	C23	C22	119.4(2)
C8	C7	P	112.57(14)	C23	C24	C25	120.6(2)
C14	C7	P	105.61(13)	C24	C25	C20	120.46(19)
C14	C7	C8	107.64(16)	O1	C26	Fe	179.7(2)
C20	C7	P	105.18(13)	O2	C27	Fe	176.2(2)
C20	C7	C8	111.26(16)	O3	C28	Fe	177.7(2)
C20	C7	C14	114.54(17)	O4	C29	Fe	171.8(2)

7.1.8. Tetracarbonyl[dimethylamino(triphenylmethyl)phosphan- κP]eisen(0) (19)

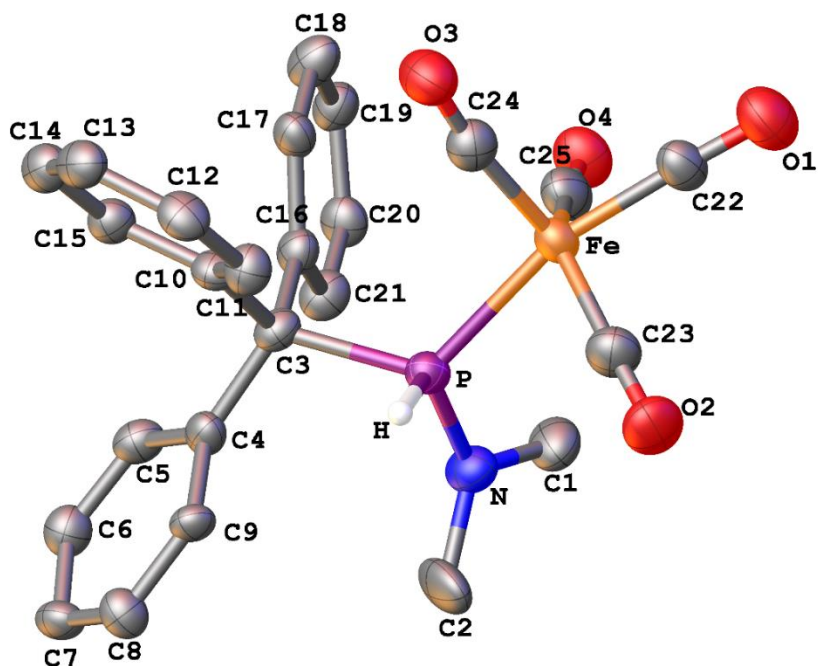


Abbildung 7.8. Molekülstruktur im Einkristall von **19**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.22. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **19**.

Identifikationscode	GSTR587, GXray5178
Kristallhabitus	Klare hellgelbe Platte
Gerät	STOE IPDS-2T
Summenformel	C ₂₅ H ₂₂ NO ₄ PFe
Einheitsformel	C25 H22 Fe N O4 P
Molare Masse	487.25
Temperatur / K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a / Å	8.7162(4)
b / Å	15.8277(6)
c / Å	32.7925(16)
α / °	90
β / °	94.850(4)
γ / °	90
Volumen / Å ³	4507.8(3)
Z	8
Dichte ρ_{calc} g/cm ³	1.436
μ / mm ⁻¹	0.772
F(000)	2016.0

Kristallgröße / mm ³	0.21 × 0.18 × 0.01
Absorptionskorrektur	Integration
T _{min} ; T _{max}	0.6320; 0.8803
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.148 to 55.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.996
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -43 ≤ l ≤ 43
Reflexionen gesammelt	37259
Unabhängige Reflexionen	10786 [R _{int} = 0.1274, R _{sigma} = 0.1073]
Daten/Einschränkung/Parameter	10786/45/600
Goodness-of-fit an F ²	1.185
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1051, wR ₂ = 0.2665
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.1396, wR ₂ = 0.3257
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.15/-1.32

Tabelle 7.23. Bindungslängen *d* für **19**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
Fe	P	2.258(2)	C5	C6	1.374(13)
Fe	C22	1.763(9)	C6	C7	1.412(12)
Fe	C23	1.766(10)	C7	C8	1.389(12)
Fe	C24	1.786(10)	C8	C9	1.369(12)
Fe	C25	1.798(11)	C10	C11	1.375(11)
P	N	1.659(8)	C10	C15	1.396(12)
P	C3	1.921(8)	C11	C12	1.406(12)
O1	C22	1.168(12)	C12	C13	1.393(13)
O2	C23	1.167(13)	C13	C14	1.367(13)
O3	C24	1.148(13)	C14	C15	1.413(12)
O4	C25	1.146(13)	C16	C17	1.393(13)
N	C1	1.476(13)	C16	C21	1.390(12)
N	C2	1.424(15)	C17	C18	1.417(12)
C3	C4	1.529(12)	C18	C19	1.381(13)
C3	C10	1.535(11)	C19	C20	1.374(14)
C3	C16	1.544(11)	C20	C21	1.402(12)
C4	C5	1.399(12)	C4	C9	1.438(11)

Tabelle 7.24. Bindungswinkel φ für **19**.

Atom	Atom	Atom	φ / °	Atom	Atom	Atom	φ / °
C22	Fe	P	165.0(4)	C6	C5	C4	122.5(8)
C22	Fe	C23	87.7(5)	C5	C6	C7	120.7(8)
C22	Fe	C24	93.7(5)	C8	C7	C6	118.1(8)
C22	Fe	C25	87.6(4)	C9	C8	C7	121.1(8)
C23	Fe	P	82.3(4)	C8	C9	C4	121.8(8)
C23	Fe	C24	113.9(5)	C11	C10	C3	125.4(8)

C23	Fe	C25	135.8(5)	C11	C10	C15	117.7(8)
C24	Fe	P	100.6(3)	C15	C10	C3	116.6(7)
C24	Fe	C25	110.3(5)	C10	C11	C12	121.7(8)
C25	Fe	P	91.8(3)	C13	C12	C11	120.0(8)
N	P	Fe	115.0(3)	C14	C13	C12	119.0(8)
N	P	C3	107.9(4)	C13	C14	C15	120.8(9)
C3	P	Fe	120.6(3)	C10	C15	C14	120.7(8)
C1	N	P	122.4(7)	C17	C16	C3	120.0(8)
C2	N	P	123.4(7)	C21	C16	C3	120.9(8)
C2	N	C1	113.7(9)	C21	C16	C17	119.1(8)
C4	C3	P	111.2(5)	C16	C17	C18	120.7(9)
C4	C3	C10	105.4(6)	C19	C18	C17	119.3(9)
C4	C3	C16	113.7(7)	C20	C19	C18	119.7(9)
C10	C3	P	112.3(5)	C19	C20	C21	121.6(9)
C10	C3	C16	112.2(7)	C16	C21	C20	119.4(9)
C16	C3	P	102.2(5)	O1	C22	Fe	177.2(10)
C5	C4	C3	123.4(7)	O2	C23	Fe	179.0(10)
C5	C4	C9	115.6(8)	O3	C24	Fe	172.4(9)
C9	C4	C3	120.5(7)	O4	C25	Fe	172.5(9)

7.1.9. {Kalium[18]Krone-6}tetracarbonyl[isopropylamino(triphenylmethyl)phosphanido- κP]eisen(0) (**22**)

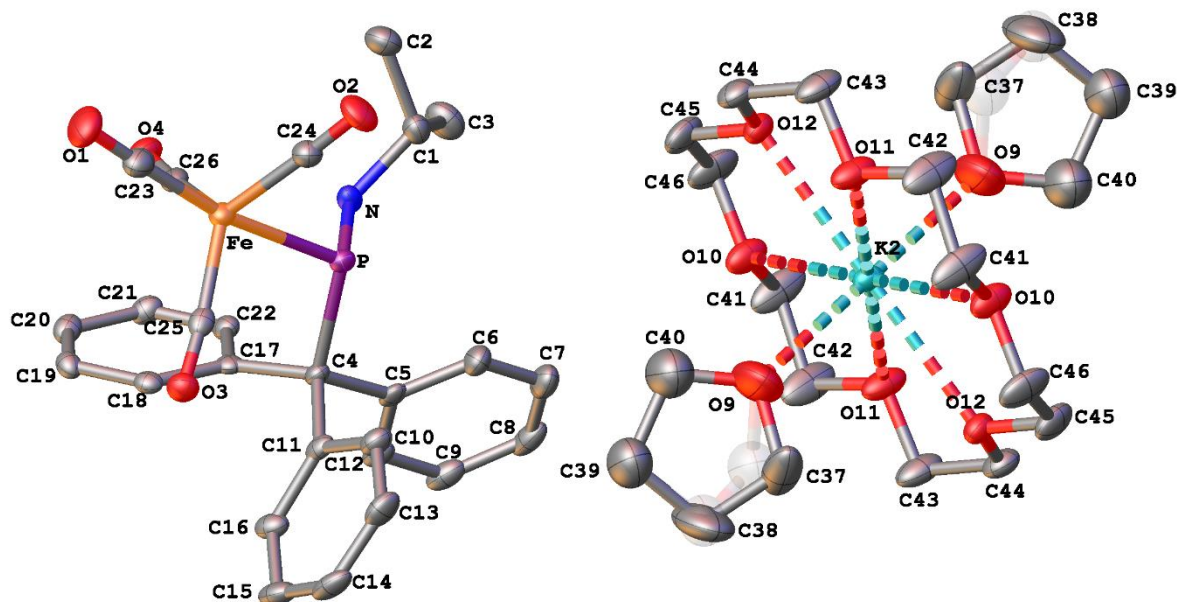


Abbildung 7.9. Molekülstruktur im Einkristall von **22**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die THF-Einheit zeigt eine Splitlage (68:32). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.25. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **22**.

Identifikationscode	GSTR593, GXray5399f
---------------------	---------------------

Kristallhabitus	Klare gelbe Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₉₆ H ₁₃₄ Fe ₂ K ₂ N ₂ O ₂₅ P ₂
Einheitsformel	2(C ₂₆ H ₂₃ Fe N O ₄ P), 2(C ₂₀ H ₄₀ K O ₈), C ₄ H ₈ O
Molare Masse	1967.88
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	11.1058(6)
b / Å	12.3345(7)
c / Å	19.3175(12)
α / °	91.286(3)
β / °	103.701(4)
γ / °	101.379(3)
Volumen / Å ³	2513.7(3)
Z	1
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.300
μ / mm ⁻¹	0.475
F(000)	1044.0
Kristallgröße / mm ³	0.25 × 0.21 × 0.03
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.5980; 0.7460
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	2.176 to 52°
Vollständigkeit zu Theta	0.996
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexionen gesammelt	59810
Unabhängige Reflexionen	9837 [R _{int} = 0.0782, R _{sigma} = 0.0575]
Daten/Einschränkung/Parameter	9837/98/631
Goodness-of-fit an F ²	1.018
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1218
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0818, wR ₂ = 0.1399
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.16/-0.75

Tabelle 7.26. Bindungslängen *d* für **22**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
Fe	P	2.3894(8)	O6	C31	1.426(4)
Fe	C23	1.770(3)	O6	C36	1.424(4)
Fe	C24	1.784(3)	O7	C32	1.421(4)
Fe	C25	1.791(3)	O7	C33	1.427(4)
Fe	C26	1.780(3)	O8	C34	1.424(4)
P	N	1.699(3)	O8	C35	1.414(4)
P	C4	1.960(3)	C27	C28	1.508(5)

O1	C23	1.156(4)	C28	C29	1.504(6)
O2	C24	1.148(4)	C29	C30	1.513(4)
O3	C25	1.153(3)	C31	C32	1.498(5)
O4	C26	1.151(4)	C33	C34	1.486(5)
N	C1	1.468(4)	C35	C36	1.495(5)
C1	C2	1.521(4)	C36	O6	1.424(4)
C1	C3	1.519(5)	K2	O9	2.668(3)
C4	C5	1.547(4)	K2	O9	2.668(3)
C4	C11	1.537(4)	K2	O10	2.771(2)
C4	C17	1.520(4)	K2	O10	2.771(2)
C5	C6	1.384(4)	K2	O11	2.757(2)
C5	C10	1.396(4)	K2	O11	2.757(2)
C6	C7	1.392(4)	K2	O12	2.8168(19)
C7	C8	1.381(5)	K2	O12	2.8169(19)
C8	C9	1.386(5)	K2	C37S	3.356(12)
C9	C10	1.392(4)	K2	C37S	3.356(12)
C11	C12	1.389(4)	O9	C37	1.420(7)
C11	C16	1.397(4)	O9	C37S	1.740(17)
C12	C13	1.396(4)	O9	C40	1.344(5)
C13	C14	1.382(5)	O10	C41	1.426(4)
C14	C15	1.381(5)	O10	C46	1.423(4)
C15	C16	1.387(4)	O11	C42	1.428(5)
C17	C18	1.403(4)	O11	C43	1.423(4)
C17	C22	1.396(4)	O12	C44	1.419(4)
C18	C19	1.382(4)	O12	C45	1.412(4)
C19	C20	1.386(4)	C37	C38	1.4999(10)
C20	C21	1.379(4)	C38	C39	1.4996(10)
C21	C22	1.386(4)	C37S	C38S	1.469(10)
K1	O5 ¹	2.725(2)	C38S	C39	1.489(9)
K1	O5	2.725(2)	C39	C40	1.489(7)
K1	O6	2.801(2)	C41	C42	1.502(5)
K1	O6	2.801(2)	C43	C44	1.492(5)
K1	O7	2.823(2)	C45	C46	1.494(5)
K1	O7	2.823(2)	C46	O10	1.423(4)
K1	O8	2.7502(19)	O13	C47	1.463(8)
K1	O8	2.7502(19)	O13	C50	1.466(8)
K1	C27	3.506(4)	C47	C48	1.567(9)
K1	C27	3.506(4)	C48	C49	1.490(8)
O5	C27	1.429(4)	C49	C50	1.412(8)
O5	C30	1.428(4)			

Tabelle 7.27. Bindungswinkel φ für **22**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
------	------	------	--------------------	------	------	------	--------------------

C23	Fe	P	170.61(11)	C36	O6	K1	113.36(18)
C23	Fe	C24	92.17(14)	C36	O6	C31	112.1(2)
C23	Fe	C25	94.09(14)	C32	O7	K1	110.69(16)
C23	Fe	C26	92.58(14)	C32	O7	C33	111.4(2)
C24	Fe	P	82.34(10)	C33	O7	K1	111.93(18)
C24	Fe	C25	114.59(14)	C34	O8	K1	116.18(17)
C25	Fe	P	95.12(9)	C35	O8	K1	118.57(17)
C26	Fe	P	84.07(9)	C35	O8	C34	113.6(2)
C26	Fe	C24	122.52(14)	O5	C27	K1	46.41(15)
C26	Fe	C25	122.11(14)	O5	C27	C28	107.6(3)
N	P	Fe	111.62(9)	C28	C27	K1	128.5(3)
N	P	C4	97.13(13)	C29	C28	C27	105.0(3)
C4	P	Fe	111.37(9)	C28	C29	C30	103.8(3)
C1	N	P	120.6(2)	O5	C30	C29	104.9(3)
N	C1	C2	112.1(3)	O6	C31	C32	107.8(3)
N	C1	C3	109.4(3)	O7	C32	C31	109.0(3)
C3	C1	C2	111.1(3)	O7	C33	C34	109.0(2)
C5	C4	P	108.52(19)	O8	C34	C33	108.1(2)
C11	C4	P	108.9(2)	O8	C35	C36	108.9(2)
C11	C4	C5	105.8(2)	O6	C36	C35	107.9(3)
C17	C4	P	107.29(17)	O9	K2	O9	180.0
C17	C4	C5	111.5(2)	O9	K2	O10	88.68(11)
C17	C4	C11	114.6(2)	O9	K2	O10	91.32(11)
C6	C5	C4	122.8(3)	O9	K2	O10	91.32(11)
C6	C5	C10	117.6(3)	O9 ²	K2	O10	88.68(11)
C10	C5	C4	119.5(3)	O9	K2	O11	82.77(11)
C5	C6	C7	121.5(3)	O9	K2	O11	97.23(11)
C8	C7	C6	120.7(3)	O9	K2	O11	97.23(11)
C7	C8	C9	118.5(3)	O9	K2	O11	82.77(11)
C8	C9	C10	120.7(3)	O9	K2	O12	84.00(9)
C9	C10	C5	120.9(3)	O9	K2	O12	95.99(9)
C12	C11	C4	120.3(3)	O9	K2	O12	95.99(9)
C12	C11	C16	117.3(3)	O9	K2	O12	84.01(9)
C16	C11	C4	122.2(3)	O9	K2	C37S	31.0(2)
C11	C12	C13	121.4(3)	O9	K2	C37S	31.0(2)
C14	C13	C12	120.3(3)	O9	K2	C37S	149.0(2)
C15	C14	C13	119.1(3)	O9	K2	C37S	149.0(2)
C14	C15	C16	120.5(3)	O10	K2	O10	180.00(6)
C15	C16	C11	121.4(3)	O10	K2	O12	120.05(6)
C18	C17	C4	122.5(3)	O10	K2	O12	59.95(6)
C22	C17	C4	120.3(2)	O10	K2	O12	59.95(6)
C22	C17	C18	116.9(3)	O10	K2	O12	120.05(6)
C19	C18	C17	121.5(3)	O10	K2	C37S	78.0(3)

C18	C19	C20	120.4(3)	O10	K2	C37S	102.0(3)
C21	C20	C19	119.2(3)	O10	K2	C37S	78.0(3)
C20	C21	C22	120.4(3)	O10	K2	C37S	102.0(3)
C21	C22	C17	121.6(3)	O11	K2	O10	61.99(7)
O1	C23	Fe	178.5(3)	O11	K2	O10	118.01(7)
O2	C24	Fe	176.7(3)	O11	K2	O10	61.99(7)
O3	C25	Fe	173.7(2)	O11 ²	K2	O10	118.01(7)
O4	C26	Fe	176.2(3)	O11	K2	O11	180.0
O5	K1	O5	180.00(10)	O11	K2	O12	59.50(6)
O5	K1	O6	102.91(7)	O11	K2	O12	120.49(6)
O5	K1	O6	77.09(7)	O11	K2	O12	120.50(6)
O5	K1	O6	77.09(7)	O11	K2	O12	59.51(6)
O5	K1	O6	102.91(7)	O11	K2	C37S	66.3(2)
O5	K1	O7	86.37(6)	O11	K2	C37S	113.7(2)
O5	K1	O7	93.63(6)	O11	K2	C37S	113.7(2)
O5	K1	O7	93.63(6)	O11	K2	C37S	66.3(2)
O5	K1	O7	86.37(6)	O12	K2	O12	180.00(5)
O5	K1	O8	88.31(6)	O12	K2	C37S	68.0(3)
O5	K1	O8	88.31(6)	O12	K2	C37S	112.0(3)
O5	K1	O8	91.69(6)	O12	K2	C37S	68.0(3)
O5	K1	O8	91.69(6)	O12	K2	C37S	112.0(3)
O5	K1	C27	157.68(8)	C37S	K2	C37S	180.0
O5	K1	C27	22.32(8)	C37	O9	K2	119.1(3)
O5	K1	C27	22.32(8)	C37S	O9	K2	96.9(3)
O5	K1	C27	157.68(8)	C40	O9	K2	128.8(3)
O6	K1	O6	180.0	C40	O9	C37	109.2(4)
O6	K1	O7	60.69(6)	C40	O9	C37S	96.2(6)
O6	K1	O7	119.31(6)	C41	O10	K2	111.6(2)
O6	K1	O7	119.31(6)	C46	O10	K2	115.7(2)
O6	K1	O7	60.69(6)	C46	O10	C41	110.8(3)
O6	K1	C27	83.80(8)	C42	O11	K2	114.3(2)
O6	K1	C27	83.81(8)	C43	O11	K2	117.5(2)
O6	K1	C27	96.20(8)	C43	O11	C42	111.9(3)
O6	K1	C27	96.19(8)	C44	O12	K2	115.64(17)
O7	K1	O7	180.0	C45	O12	K2	115.03(18)
O7	K1	C27	105.85(8)	C45	O12	C44	111.5(2)
O7	K1	C27	74.15(8)	O9	C37	C38	103.2(4)
O7	K1	C27	74.15(8)	C39	C38	C37	100.7(4)
O7	K1	C27	105.85(8)	O9	C37S	K2	52.1(3)
O8	K1	O6	59.84(6)	C38S	C37S	K2	140.3(13)
O8	K1	O6	59.84(6)	C38S	C37S	O9	89.0(11)
O8	K1	O6	120.16(6)	C37S	C38S	C39	105.0(9)
O8	K1	O6	120.16(6)	C40	C39	C38	103.1(4)

O8	K1	O7	60.70(6)	C40	C39	C38S	101.9(6)
O8	K1	O7	119.30(6)	O9	C40	C39	108.7(4)
O8	K1	O7	119.29(6)	O10	C41	C42	109.0(3)
O8	K1	O7	60.71(6)	O11	C42	C41	108.4(3)
O8	K1	O8	180.00(9)	O11	C43	C44	108.4(3)
O8	K1	C27	88.56(8)	O12	C44	C43	108.5(3)
O8	K1	C27	91.44(8)	O12	C45	C46	108.3(3)
O8	K1	C27	91.44(8)	O10	C46	C45	108.8(3)
O8	K1	C27	88.56(8)	C47	O13	C50	105.6(7)
C27	K1	C27	180.0	O13	C47	C48	102.7(6)
C27	O5	K1	111.3(2)	C49	C48	C47	106.1(6)
C30	O5	K1	131.95(19)	C50	C49	C48	104.7(7)
C30	O5	C27	107.1(3)	C49	C50	O13	106.3(7)
C31	O6	K1	115.42(18)				

7.1.10. Tetracarbonyl[chloro(isopropylamino)triphenylmethylphosphan- κP]eisen(0) (**23**)

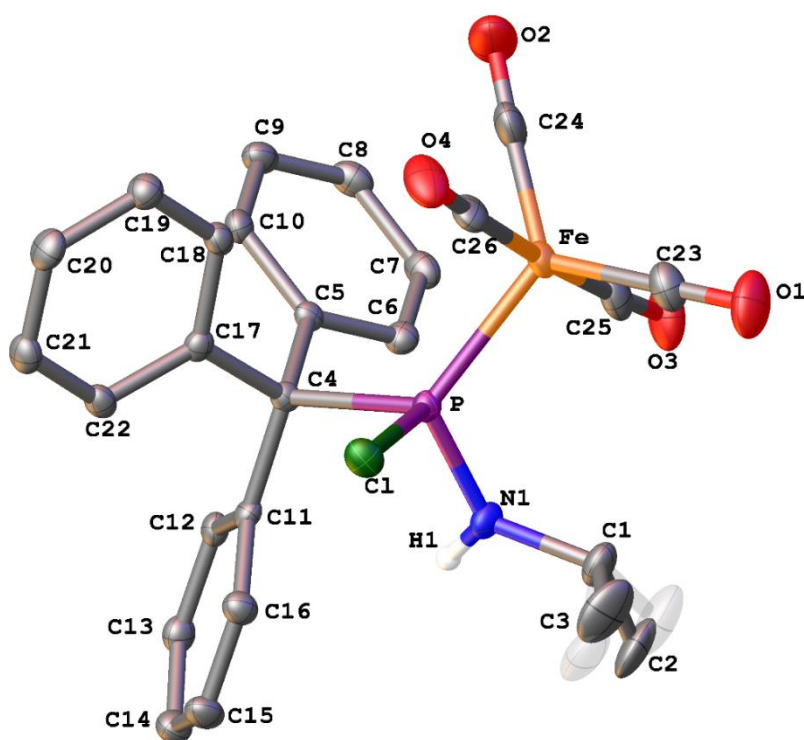


Abbildung 7.10. Molekülstruktur im Einkristall von **23**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die *iso*-Propylgruppe zeigt eine Splitlage (55:45). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.28. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **23**.

Identifikationscode	GSTR604, GXraymo_5327g
Kristallhabitus	Klare gelbe Platte
Gerät	Bruker D8-Venture

Summenformel	C ₂₆ H ₂₃ NO ₄ PClFe
Einheitsformel	C26 H23 Cl Fe N O4 P
Molare Masse	535.72
Temperatur / K	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a / Å	9.1330(13)
b / Å	12.0904(16)
c / Å	22.825(3)
α / °	90
β / °	96.932(5)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2502.0(6)
Z	4
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.422
μ / mm ⁻¹	0.806
F(000)	1104.0
Kristallgröße / mm ³	0.6 × 0.12 × 0.04
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.5342; 0.7460
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	4.492 to 51.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.951
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 28
Reflexionen gesammelt	26273
Unabhängige Reflexionen	4676 [R _{int} = 0.0650, R _{sigma} = 0.0548]
Daten/Einschränkung/Parameter	4676/24/330
Goodness-of-fit an F ²	1.118
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.1307
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0688, wR ₂ = 0.1397
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	0.52/-0.66

Tabelle 7.29. Bindungslängen *d* für **23**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
Fe	P	2.2143(10)	C4	C17	1.529(5)
Fe	C23	1.779(4)	C5	C6	1.406(5)
Fe	C24	1.779(4)	C5	C10	1.380(5)
Fe	C25	1.792(5)	C6	C7	1.379(5)
Fe	C26	1.808(5)	C7	C8	1.385(6)
Cl	P	2.1119(12)	C8	C9	1.385(6)
P	N1	1.650(3)	C9	C10	1.382(5)
P	C4	1.949(3)	C11	C12	1.397(5)
O1	C23	1.149(5)	C11	C16	1.403(5)

O2	C24	1.152(5)	C12	C13	1.384(5)
O3	C25	1.139(6)	C13	C14	1.383(5)
O4	C26	1.135(5)	C14	C15	1.382(6)
N1	C1	1.480(5)	C15	C16	1.385(5)
C1	C2	1.50(6)	C17	C18	1.391(5)
C1	C2S	1.51(5)	C17	C22	1.388(5)
C1	C3	1.57(2)	C18	C19	1.385(5)
C1	C3S	1.511(18)	C19	C20	1.390(5)
C4	C5	1.543(4)	C20	C21	1.383(6)
C4	C11	1.539(5)	C21	C22	1.386(5)

Tabelle 7.30. Bindungswinkel φ für **23**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C23	Fe	P	115.20(14)	C6	C5	C4	119.5(3)
C23	Fe	C24	123.60(18)	C10	C5	C4	122.7(3)
C23	Fe	C25	89.19(19)	C10	C5	C6	117.7(3)
C23	Fe	C26	90.72(19)	C7	C6	C5	120.9(3)
C24	Fe	P	121.18(13)	C6	C7	C8	120.4(3)
C24	Fe	C25	88.0(2)	C7	C8	C9	119.1(3)
C24	Fe	C26	89.1(2)	C10	C9	C8	120.3(3)
C25	Fe	P	91.15(13)	C5	C10	C9	121.6(3)
C25	Fe	C26	176.48(18)	C12	C11	C4	121.4(3)
C26	Fe	P	92.07(12)	C12	C11	C16	117.0(3)
Cl	P	Fe	110.18(5)	C16	C11	C4	121.6(3)
N1	P	Fe	114.79(11)	C13	C12	C11	121.3(3)
N1	P	Cl	105.25(11)	C14	C13	C12	120.9(3)
N1	P	C4	102.19(15)	C15	C14	C13	118.8(4)
C4	P	Fe	122.35(10)	C14	C15	C16	120.6(3)
C4	P	Cl	99.97(11)	C15	C16	C11	121.4(3)
C1	N1	P	124.5(3)	C18	C17	C4	119.6(3)
N1	C1	C2	112(2)	C22	C17	C4	122.7(3)
N1	C1	C2S	107.5(14)	C22	C17	C18	117.7(3)
N1	C1	C3	109.2(9)	C19	C18	C17	121.5(3)
N1	C1	C3S	114.3(8)	C18	C19	C20	120.1(3)
C2	C1	C3	108.5(19)	C21	C20	C19	118.9(4)
C2S	C1	C3S	113.6(16)	C20	C21	C22	120.7(3)
C5	C4	P	105.9(2)	C21	C22	C17	121.1(3)
C11	C4	P	111.6(2)	O1	C23	Fe	178.2(4)
C11	C4	C5	110.1(3)	O2	C24	Fe	178.1(4)
C17	C4	P	105.9(2)	O3	C25	Fe	177.1(4)
C17	C4	C5	111.0(3)	O4	C26	Fe	177.9(4)
C17	C4	C11	112.1(3)				

7.1.11. Pentacarbonyl[dichloro{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}phosphan- κP]wolfram(0) (**26a**)

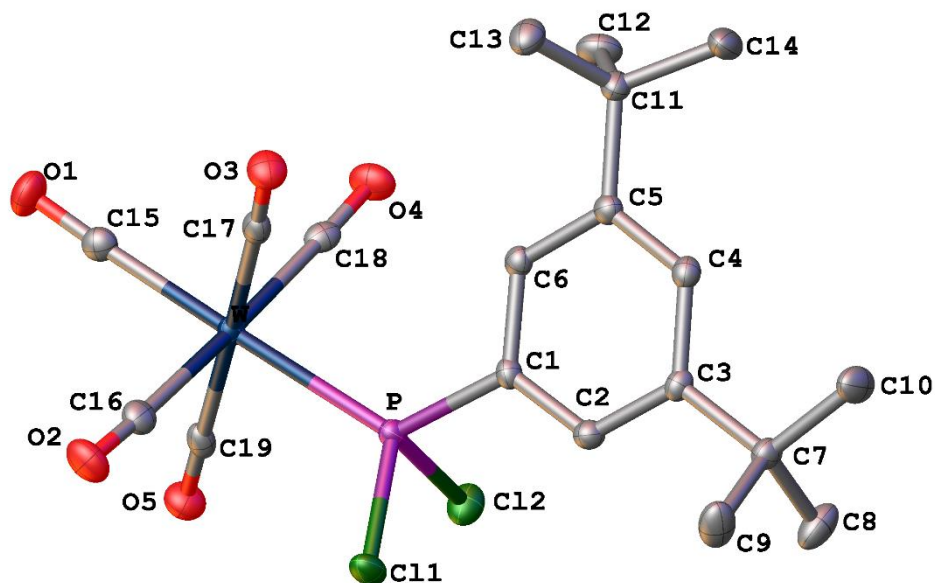


Abbildung 7.11. Molekülstruktur im Einkristall von **26a**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.31. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **26a**.

Identifikationscode	GSTR646, GXray5794_0m0
Kristallhabitus	Klarer farbloser Block
Gerät	Bruker D8-Venture
Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ O ₅ PCl ₂ W
Einheitsformel	C19 H21 Cl2 O5 P W
Molare Masse	615.08
Temperatur / K	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a / Å	6.3280(2)
b / Å	21.6701(7)
c / Å	16.6363(5)
α / °	90.00
β / °	98.4653(16)
γ / °	90.00
Volumen / Å ³	2256.45(12)
Z	4
Dichte ρ_{calc} / g/cm ³	1.811
μ / mm ⁻¹	5.453
F(000)	1192.0
Kristallgröße / mm ³	0.09 × 0.05 × 0.04

Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.378753; 0.745986
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	4.96 to 56°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	-8 $\leq h \leq 8$, 0 $\leq k \leq 28$, 0 $\leq l \leq 21$
Reflexionen gesammelt	5443
Unabhängige Reflexionen	5443 [R _{int} = 0.1042, R _{sigma} = 0.0154]
Daten/Einschränkung/Parameter	5443/0/259
Goodness-of-fit an F ²	1.236
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0246, wR ₂ = 0.0551
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0563
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.97/-0.76

Tabelle 7.32. Bindungslängen d für **26a**.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
W	P	2.4381(7)	C1	C2	1.393(4)
W	C15	2.035(3)	C1	C6	1.392(4)
W	C16	2.050(3)	C2	C3	1.393(4)
W	C17	2.039(3)	C3	C4	1.404(4)
W	C18	2.048(3)	C3	C7	1.531(4)
W	C19	2.068(3)	C4	C5	1.393(4)
Cl1	P	2.0478(10)	C5	C6	1.390(4)
Cl2	P	2.0554(10)	C5	C11	1.538(4)
P	C1	1.808(3)	C7	C8	1.532(4)
O1	C15	1.132(4)	C7	C9	1.538(4)
O2	C16	1.134(4)	C7	C10	1.528(4)
O3	C17	1.139(4)	C11	C12	1.539(4)
O4	C18	1.137(4)	C11	C13	1.541(4)
O5	C19	1.131(4)	C11	C14	1.533(4)

Tabelle 7.33. Bindungswinkel φ für **26a**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C15	W	P	176.89(9)	C2	C3	C4	117.6(3)
C15	W	C16	90.28(12)	C2	C3	C7	120.0(3)
C15	W	C17	90.08(12)	C4	C3	C7	122.4(3)
C15	W	C18	88.62(12)	C5	C4	C3	122.9(3)
C15	W	C19	90.09(12)	C4	C5	C11	122.8(3)
C16	W	P	92.37(9)	C6	C5	C4	117.8(3)
C16	W	C19	91.50(12)	C6	C5	C11	119.4(2)
C17	W	P	91.74(8)	C5	C6	C1	120.9(3)
C17	W	C16	85.63(12)	C3	C7	C8	108.8(2)
C17	W	C18	91.33(11)	C3	C7	C9	109.9(2)

C17	W	C19	177.13(11)	C8	C7	C9	109.3(3)
C18	W	P	88.82(8)	C10	C7	C3	112.2(2)
C18	W	C16	176.76(11)	C10	C7	C8	108.3(3)
C18	W	C19	91.54(11)	C10	C7	C9	108.3(3)
C19	W	P	88.22(8)	C5	C11	C12	109.5(2)
Cl1	P	W	115.36(4)	C5	C11	C13	108.6(2)
Cl1	P	Cl2	98.30(4)	C12	C11	C13	109.9(3)
Cl2	P	W	114.12(4)	C14	C11	C5	112.2(2)
C1	P	W	122.63(10)	C14	C11	C12	108.4(3)
C1	P	Cl1	102.73(10)	C14	C11	C13	108.3(3)
C1	P	Cl2	100.00(10)	O1	C15	W	177.7(3)
C2	C1	P	122.5(2)	O2	C16	W	176.7(3)
C6	C1	P	117.3(2)	O3	C17	W	177.6(3)
C6	C1	C2	120.2(3)	O4	C18	W	177.6(3)
C3	C2	C1	120.7(3)	O5	C19	W	179.6(3)

7.1.12. Pentacarbonyl[dichloro(1-naphthyl)phosphan-κP]wolfram(0) (26b)

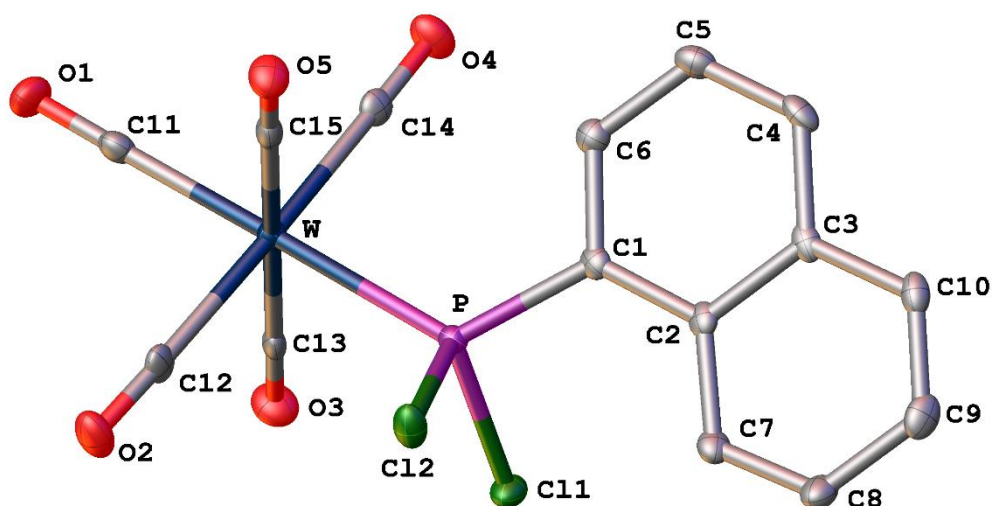


Abbildung 7.12. Molekülstruktur im Einkristall von **26b**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.34. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **26b**.

Identifikationscode	GSTR586, GXray5346n
Kristallhabitus	Klarer farbloser Block
Gerät	Bruker X8-KappaApex II
Summenformel	C ₁₅ H ₇ O ₅ PCl ₂ W
Einheitsformel	C15 H7 Cl2 O5 P W
Molare Masse	552.93
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c

a / Å	13.7730(6)
b / Å	6.9765(3)
c / Å	17.5561(8)
α / °	90
β / °	99.279(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	1664.85(13)
Z	4
Dichte ρ_{calc} g/cm ³	2.206
μ / mm ⁻¹	7.377
F(000)	1040.0
Kristallgröße / mm ³	0.48 × 0.12 × 0.1
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.5664; 0.7460
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	7.134 to 50.49°
Vollständigkeit zu Theta	0.960
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 8, -19 ≤ l ≤ 21
Reflexionen gesammelt	45633
Unabhängige Reflexionen	2897 [R _{int} = 0.0325, R _{sigma} = 0.0150]
Daten/Einschränkung/Parameter	2897/0/217
Goodness-of-fit an F ²	1.154
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0155, wR ₂ = 0.0313
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0176, wR ₂ = 0.0319
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	0.60/-0.37

Tabelle 7.35. Bindungslängen d für **26b**.

Atom	Atom	d / Å	Atom	Atom	d / Å
W	P	2.4585(8)	O5	C15	1.140(4)
W	C11	2.031(3)	C1	C2	1.439(4)
W	C12	2.055(3)	C1	C6	1.385(4)
W	C13	2.060(3)	C2	C3	1.424(4)
W	C14	2.050(3)	C2	C7	1.423(4)
W	C15	2.049(3)	C3	C4	1.428(4)
Cl1	P	2.0625(10)	C3	C10	1.417(4)
Cl2	P	2.0659(10)	C4	C5	1.360(4)
P	C1	1.810(3)	C5	C6	1.402(4)
O1	C11	1.138(4)	C7	C8	1.362(4)
O2	C12	1.137(4)	C8	C9	1.404(5)
O3	C13	1.138(4)	C9	C10	1.368(4)
O4	C14	1.142(4)			

Tabelle 7.36. Bindungswinkel φ für **26b**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C11	W	P	175.97(8)	C2	C1	P	126.4(2)
C11	W	C12	87.97(12)	C6	C1	P	113.7(2)
C11	W	C13	90.98(12)	C6	C1	C2	119.9(3)
C11	W	C14	89.11(12)	C3	C2	C1	117.5(3)
C11	W	C15	90.10(12)	C7	C2	C1	125.0(3)
C12	W	P	89.63(8)	C7	C2	C3	117.4(3)
C12	W	C13	88.29(12)	C2	C3	C4	120.3(3)
C13	W	P	92.19(8)	C10	C3	C2	119.9(3)
C14	W	P	93.46(8)	C10	C3	C4	119.8(3)
C14	W	C12	175.66(12)	C5	C4	C3	120.5(3)
C14	W	C13	88.55(11)	C4	C5	C6	120.0(3)
C15	W	P	86.66(9)	C1	C6	C5	121.6(3)
C15	W	C12	90.03(12)	C8	C7	C2	121.0(3)
C15	W	C13	177.97(11)	C7	C8	C9	121.6(3)
C15	W	C14	93.19(12)	C10	C9	C8	119.2(3)
Cl1	P	W	113.57(4)	C9	C10	C3	120.9(3)
Cl1	P	Cl2	99.25(4)	O1	C11	W	178.0(3)
Cl2	P	W	111.17(4)	O2	C12	W	177.8(3)
C1	P	W	124.23(10)	O3	C13	W	179.3(3)
C1	P	Cl1	104.18(9)	O4	C14	W	178.9(3)
C1	P	Cl2	101.02(9)	O5	C15	W	178.5(3)

7.1.13. Pentacarbonyl[9-anthracenyl(dichloro)phosphan- κP]wolfram(0) (26c)

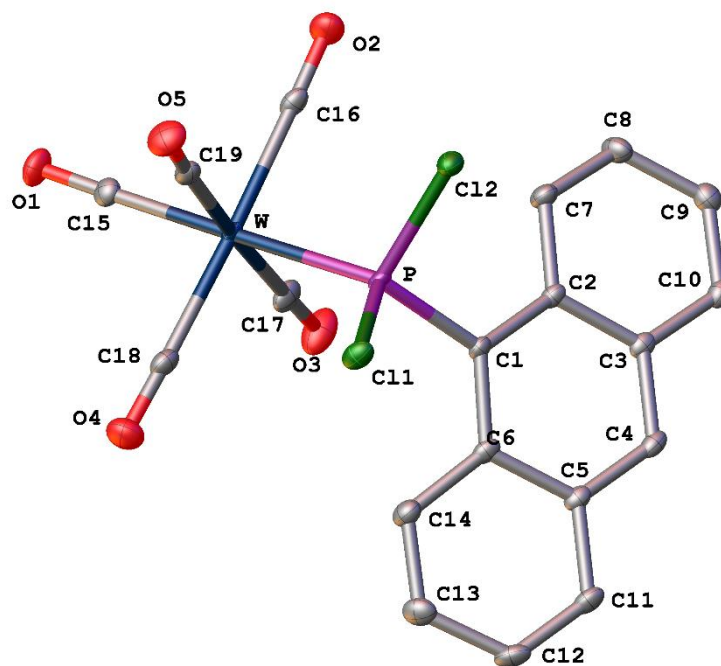


Abbildung 7.13. Molekülstruktur im Einkristall von **26c**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.37. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **26c**.

Identifikationscode	GSTR574, GXray5187f
Kristallhabitus	Klarer gelber Block
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₁₉ H ₉ O ₅ PCl ₂ W
Einheitsformel	C19 H9 Cl2 O5 P W
Molare Masse	602.98
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a / Å	7.2450(2)
b / Å	12.3673(4)
c / Å	21.4846(7)
α / °	90
β / °	94.3839(11)
γ / °	90
Volumen / Å ³	1919.41(10)
Z	4
Dichte ρ _{calc} / g/cm ³	2.087
μ / mm ⁻¹	6.409
F(000)	1144.0
Kristallgröße / mm ³	0.32 × 0.26 × 0.24
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.4645; 0.7460
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	6.532 to 55.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.996
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 15
Reflexionen gesammelt	27603
Unabhängige Reflexionen	4618 [R _{int} = 0.0567, R _{sigma} = 0.0339]
Daten/Einschränkung/Parameter	4618/0/253
Goodness-of-fit an F ²	1.212
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0300, wR ₂ = 0.0691
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0310, wR ₂ = 0.0696
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.30/-2.00

Tabelle 7.38. Bindungslängen *d* für **26c**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
W	P	2.4189(10)	C1	C6	1.419(5)
W	C15	2.034(4)	C2	C3	1.438(5)
W	C16	2.046(4)	C2	C7	1.435(5)
W	C17	2.050(4)	C3	C4	1.396(5)
W	C18	2.053(4)	C3	C10	1.427(5)

W	C19	2.045(4)	C4	C5	1.387(6)
Cl1	P	2.0568(13)	C5	C6	1.437(5)
Cl2	P	2.0553(14)	C5	C11	1.428(5)
P	C1	1.830(4)	C6	C14	1.429(6)
O1	C15	1.143(5)	C7	C8	1.362(6)
O2	C16	1.138(5)	C8	C9	1.420(6)
O3	C17	1.138(5)	C9	C10	1.366(6)
O4	C18	1.139(5)	C11	C12	1.357(6)
O5	C19	1.138(5)	C12	C13	1.418(6)
C1	C2	1.420(5)	C13	C14	1.367(6)

Tabelle 7.39. Bindungswinkel φ für **26c**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C15	W	P	178.75(12)	C1	C2	C7	124.5(3)
C15	W	C16	89.29(16)	C7	C2	C3	116.6(4)
C15	W	C17	91.88(16)	C4	C3	C2	119.3(4)
C15	W	C18	88.61(16)	C4	C3	C10	120.5(4)
C15	W	C19	92.51(16)	C10	C3	C2	120.2(4)
C16	W	P	90.23(11)	C5	C4	C3	121.8(4)
C16	W	C17	90.42(17)	C4	C5	C6	119.8(4)
C16	W	C18	177.75(16)	C4	C5	C11	120.6(4)
C17	W	P	89.28(11)	C11	C5	C6	119.6(4)
C17	W	C18	90.45(17)	C1	C6	C5	118.6(4)
C18	W	P	91.86(12)	C1	C6	C14	124.6(4)
C19	W	P	86.33(12)	C14	C6	C5	116.8(4)
C19	W	C16	89.00(16)	C8	C7	C2	121.8(4)
C19	W	C17	175.57(16)	C7	C8	C9	120.7(4)
C19	W	C18	90.29(16)	C10	C9	C8	119.9(4)
Cl1	P	W	115.00(5)	C9	C10	C3	120.5(4)
Cl2	P	W	113.30(5)	C12	C11	C5	121.2(4)
Cl2	P	Cl1	95.13(6)	C11	C12	C13	119.3(4)
C1	P	W	123.47(12)	C14	C13	C12	121.2(4)
C1	P	Cl1	102.67(13)	C13	C14	C6	121.3(4)
C1	P	Cl2	102.97(13)	O1	C15	W	178.5(4)
C2	C1	P	119.2(3)	O2	C16	W	178.8(4)
C6	C1	P	120.9(3)	O3	C17	W	178.1(4)
C6	C1	C2	119.9(3)	O4	C18	W	178.5(4)
C1	C2	C3	118.9(3)	O5	C19	W	177.2(4)

7.1.14. Pentacarbonyl[dichloro(1-pyrenyl)phosphan- κP]wolfram(0) (26d)

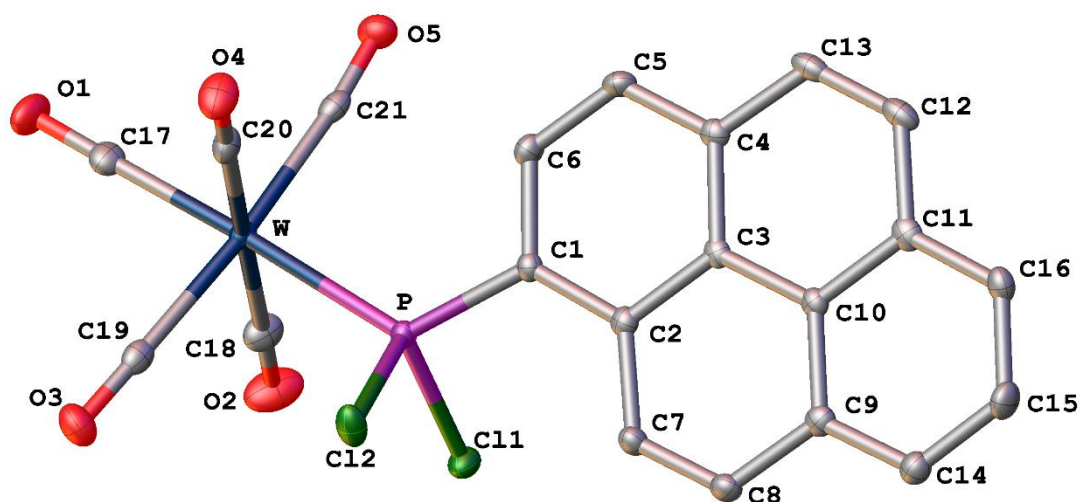


Abbildung 7.14. Molekülstruktur im Einkristall von **26d**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.40. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **26d**.

Identifikationscode	GSTR664, GXray5924f
Kristallhabitus	Klare gelbe Nadel
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{21}H_9O_5PCl_2W$
Einheitsformel	C21 H9 Cl2 O5 P W
Molare Masse	627.00
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
$a / \text{Å}$	6.9348(3)
$b / \text{Å}$	12.7243(5)
$c / \text{Å}$	23.5915(9)
$\alpha / ^\circ$	74.7315(19)
$\beta / ^\circ$	82.7486(19)
$\gamma / ^\circ$	81.0961(18)
Volumen / Å^3	1976.05(14)
Z	4
Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g/cm}^3$	2.108
μ / mm^{-1}	6.230
F(000)	1192.0
Kristallgröße / mm^3	$0.18 \times 0.06 \times 0.03$
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}; T_{\text{max}}$	0.5010; 0.7462
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)

2 θ Grenzen für Datensammlung / °	1.796 to 56°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -31 ≤ l ≤ 31
Reflexionen gesammelt	106240
Unabhängige Reflexionen	9521 [R _{int} = 0.0558, R _{sigma} = 0.0263]
Daten/Einschränkung/Parameter	9521/1/541
Goodness-of-fit an F ²	1.058
Finale R Indexe [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0190, wR ₂ = 0.0387
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0253, wR ₂ = 0.0412
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	0.79/-0.51

Tabelle 7.41. Bindungslängen d für **26d**.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
W	P	2.4682(7)	C2	C7	1.434(4)
W	C17	2.011(3)	C3	C4	1.427(4)
W	C18	2.049(3)	C3	C10	1.426(4)
W	C19	2.050(3)	C4	C5	1.391(4)
W	C20	2.043(3)	C4	C13	1.442(4)
W	C21	2.048(3)	C5	C6	1.378(4)
Cl1	P	2.0541(9)	C7	C8	1.352(4)
Cl2	P	2.0673(9)	C8	C9	1.431(4)
P	C1	1.800(3)	C9	C10	1.416(4)
O1	C17	1.145(3)	C9	C14	1.398(4)
O2	C18	1.137(3)	C10	C11	1.422(4)
O3	C19	1.139(3)	C11	C12	1.435(4)
O4	C20	1.135(3)	C11	C16	1.394(4)
O5	C21	1.141(3)	C12	C13	1.323(4)
C1	C2	1.426(4)	C14	C15	1.384(4)
C1	C6	1.394(4)	C15	C16	1.384(4)
C2	C3	1.423(4)			

Tabelle 7.42. Bindungswinkel φ für **26d**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C17	W	P	177.22(8)	C2	C3	C10	120.4(2)
C17	W	C18	91.20(11)	C10	C3	C4	118.6(2)
C17	W	C19	88.55(11)	C3	C4	C13	119.0(2)
C17	W	C20	91.72(11)	C5	C4	C3	119.0(2)
C17	W	C21	85.60(11)	C5	C4	C13	122.0(2)
C18	W	P	89.14(8)	C6	C5	C4	120.5(2)
C18	W	C19	88.15(11)	C5	C6	C1	122.0(2)
C19	W	P	88.70(8)	C8	C7	C2	121.7(2)
C20	W	P	87.85(8)	C7	C8	C9	121.8(2)
C20	W	C18	176.54(11)	C10	C9	C8	118.1(2)

C20	W	C19	90.06(11)	C14	C9	C8	122.4(2)
C20	W	C21	91.31(11)	C14	C9	C10	119.5(2)
C21	W	P	97.16(7)	C9	C10	C3	120.3(2)
C21	W	C18	90.76(11)	C9	C10	C11	119.3(2)
C21	W	C19	174.03(10)	C11	C10	C3	120.4(2)
C1	P	W	112.36(3)	C10	C11	C12	118.8(2)
C1	P	C12	100.15(4)	C16	C11	C10	119.3(2)
C12	P	W	110.96(3)	C16	C11	C12	121.9(2)
C1	P	W	124.73(9)	C13	C12	C11	121.3(2)
C1	P	C11	103.57(9)	C12	C13	C4	121.8(3)
C1	P	C12	101.95(9)	C15	C14	C9	120.6(3)
C2	C1	P	126.4(2)	C14	C15	C16	120.5(3)
C6	C1	P	113.81(19)	C15	C16	C11	120.8(2)
C6	C1	C2	119.8(2)	O1	C17	W	179.4(3)
C1	C2	C7	124.5(2)	O2	C18	W	177.6(3)
C3	C2	C1	117.8(2)	O3	C19	W	178.1(2)
C3	C2	C7	117.7(2)	O4	C20	W	179.2(2)
C2	C3	C4	121.0(2)	O5	C21	W	174.9(2)

7.1.15. Bis(pentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-diphosphanyl- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (31)

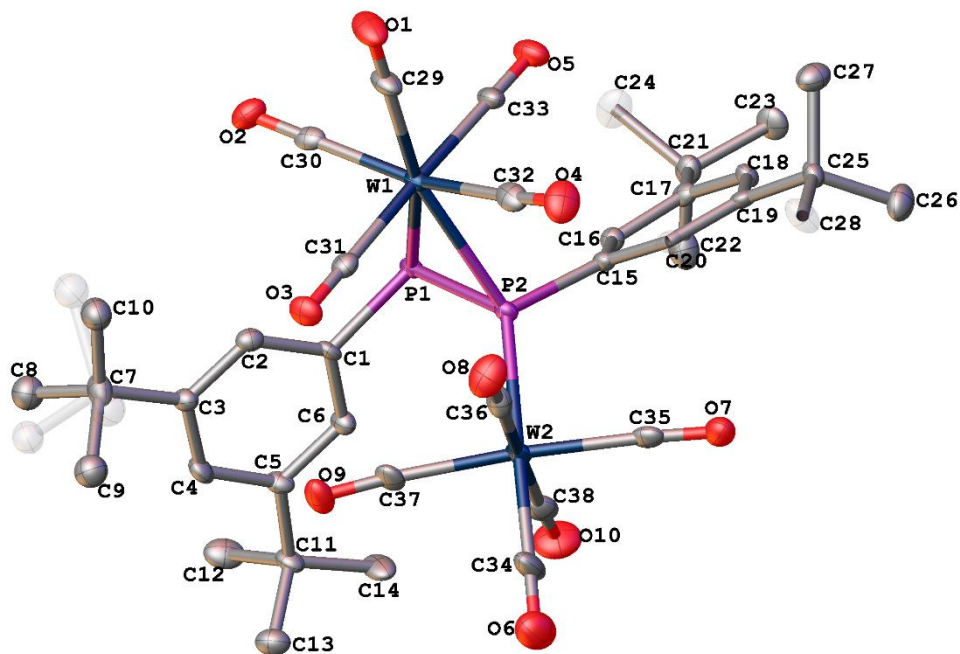


Abbildung 7.15. Molekülstruktur im Einkristall von **31**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die *tert*-Butylgruppe zeigt eine Splitlage (58:42). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.43. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **31**.

Identifikationscode

GSTR667, GXray5959f

Kristallhabitus	Klare gelbe Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₃₈ H ₄₂ O ₁₀ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C38 H42 O10 P2 W2
Molare Masse	1088.35
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a / Å	14.0133(16)
b / Å	12.7833(14)
c / Å	23.791(3)
α / °	90
β / °	105.431(4)
γ / °	90
Volumen / Å ³	4108.1(8)
Z	4
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.760
μ / mm ⁻¹	5.726
F(000)	2112.0
Kristallgröße / mm ³	0.26 × 0.24 × 0.04
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.4330; 0.7461
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	6.032 to 55.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 16, -31 ≤ l ≤ 31
Reflexionen gesammelt	88750
Unabhängige Reflexionen	9901 [R _{int} = 0.1234, R _{sigma} = 0.0690]
Daten/Einschränkung/Parameter	9901/42/512
Goodness-of-fit an F ²	1.025
Finale R Indexe [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0389, wR ₂ = 0.0856
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0585, wR ₂ = 0.0954
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.62/-2.00

Tabelle 7.44. Bindungslängen *d* für **31**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
W1	P1	2.6333(13)	C3	C4	1.387(7)
W1	P2	2.6361(13)	C3	C7	1.539(7)
W1	C29	2.046(5)	C4	C5	1.401(7)
W1	C30	2.055(6)	C5	C6	1.389(7)
W1	C31	2.045(6)	C5	C11	1.542(7)
W1	C32	2.050(7)	C7	C8	1.465(12)
W1	C33	2.076(5)	C7	C9	1.633(12)

W2	P2	2.5242(14)	C7	C10	1.511(11)
W2	C34	1.990(6)	C7	C8S	1.544(16)
W2	C35	2.045(6)	C7	C9S	1.400(16)
W2	C36	2.042(6)	C7	C10S	1.633(16)
W2	C37	2.057(6)	C11	C12	1.544(8)
W2	C38	2.065(6)	C11	C13	1.534(7)
P1	P2	2.123(2)	C11	C14	1.523(8)
P1	C1	1.833(5)	C15	C16	1.405(7)
P2	C15	1.836(5)	C15	C20	1.375(7)
O1	C29	1.130(6)	C16	C17	1.404(7)
O2	C30	1.143(7)	C17	C18	1.379(7)
O3	C31	1.137(6)	C17	C21	1.521(7)
O4	C32	1.137(7)	C18	C19	1.405(7)
O5	C33	1.128(6)	C19	C20	1.390(7)
O6	C34	1.160(7)	C19	C25	1.530(7)
O7	C35	1.139(7)	C21	C22	1.524(8)
O8	C36	1.139(7)	C21	C23	1.543(7)
O9	C37	1.142(7)	C21	C24	1.540(8)
O10	C38	1.134(7)	C25	C26	1.538(7)
C1	C2	1.398(7)	C25	C27	1.525(7)
C1	C6	1.399(7)	C25	C28	1.523(8)
C2	C3	1.386(7)			

Tabelle 7.45. Bindungswinkel φ für **31**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
P1	W1	P2	47.52(4)	C6	C5	C11	123.2(5)
C29	W1	P1	155.87(19)	C5	C6	C1	120.9(5)
C29	W1	P2	156.03(19)	C3	C7	C9	106.9(5)
C29	W1	C30	82.6(2)	C3	C7	C8S	111.1(7)
C29	W1	C32	81.0(2)	C3	C7	C10S	106.4(7)
C29	W1	C33	90.0(2)	C8	C7	C3	111.6(6)
C30	W1	P1	74.42(14)	C8	C7	C9	107.9(7)
C30	W1	P2	121.41(14)	C8	C7	C10	112.7(7)
C30	W1	C33	89.9(2)	C10	C7	C3	113.8(6)
C31	W1	P1	95.40(14)	C10	C7	C9	103.2(7)
C31	W1	P2	87.92(14)	C8S	C7	C10S	101.8(9)
C31	W1	C29	92.0(2)	C9S	C7	C3	111.3(8)
C31	W1	C30	90.8(2)	C9S	C7	C8S	115.8(10)
C31	W1	C32	87.9(2)	C9S	C7	C10S	109.5(9)
C31	W1	C33	178.0(2)	C5	C11	C12	108.3(5)
C32	W1	P1	122.09(15)	C13	C11	C5	109.1(4)
C32	W1	P2	75.01(15)	C13	C11	C12	109.6(5)
C32	W1	C30	163.5(2)	C14	C11	C5	112.7(4)

C32	W1	C33	92.0(2)	C14	C11	C12	108.9(5)
C33	W1	P1	82.93(15)	C14	C11	C13	108.1(5)
C33	W1	P2	90.10(15)	C16	C15	P2	121.2(4)
C34	W2	P2	178.6(2)	C20	C15	P2	119.7(4)
C34	W2	C35	89.1(2)	C20	C15	C16	119.1(5)
C34	W2	C36	87.6(3)	C17	C16	C15	120.4(5)
C34	W2	C37	86.8(2)	C16	C17	C21	117.9(5)
C34	W2	C38	90.7(3)	C18	C17	C16	118.0(5)
C35	W2	P2	90.42(15)	C18	C17	C21	124.1(5)
C35	W2	C37	175.9(2)	C17	C18	C19	123.3(5)
C35	W2	C38	87.5(2)	C18	C19	C25	120.5(5)
C36	W2	P2	93.72(16)	C20	C19	C18	116.5(5)
C36	W2	C35	91.4(2)	C20	C19	C25	122.9(5)
C36	W2	C37	89.0(2)	C15	C20	C19	122.7(5)
C36	W2	C38	178.0(2)	C17	C21	C22	110.2(5)
C37	W2	P2	93.60(15)	C17	C21	C23	111.4(5)
C37	W2	C38	92.0(2)	C17	C21	C24	109.5(4)
C38	W2	P2	87.97(16)	C22	C21	C23	107.6(5)
P2	P1	W1	66.31(5)	C22	C21	C24	110.4(5)
C1	P1	W1	112.04(16)	C24	C21	C23	107.6(5)
C1	P1	P2	104.69(18)	C19	C25	C26	110.0(4)
W2	P2	W1	124.68(5)	C27	C25	C19	108.4(5)
P1	P2	W1	66.17(5)	C27	C25	C26	108.9(5)
P1	P2	W2	129.41(7)	C28	C25	C19	112.1(4)
C15	P2	W1	103.40(16)	C28	C25	C26	107.3(5)
C15	P2	W2	118.11(17)	C28	C25	C27	110.1(5)
C15	P2	P1	103.01(18)	O1	C29	W1	179.6(7)
C2	C1	P1	123.3(4)	O2	C30	W1	177.1(5)
C2	C1	C6	119.3(5)	O3	C31	W1	178.0(5)
C6	C1	P1	116.7(4)	O4	C32	W1	175.0(5)
C3	C2	C1	121.0(5)	O5	C33	W1	179.6(6)
C2	C3	C4	118.5(5)	O6	C34	W2	177.7(6)
C2	C3	C7	120.8(4)	O7	C35	W2	177.2(5)
C4	C3	C7	120.7(5)	O8	C36	W2	177.5(5)
C3	C4	C5	122.3(5)	O9	C37	W2	174.6(5)
C4	C5	C11	118.7(5)	O10	C38	W2	176.1(6)
C6	C5	C4	118.0(4)				

7.1.16. {Lithium[12]Krone-4}bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-2-oxidophosphanylidenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (**32**)

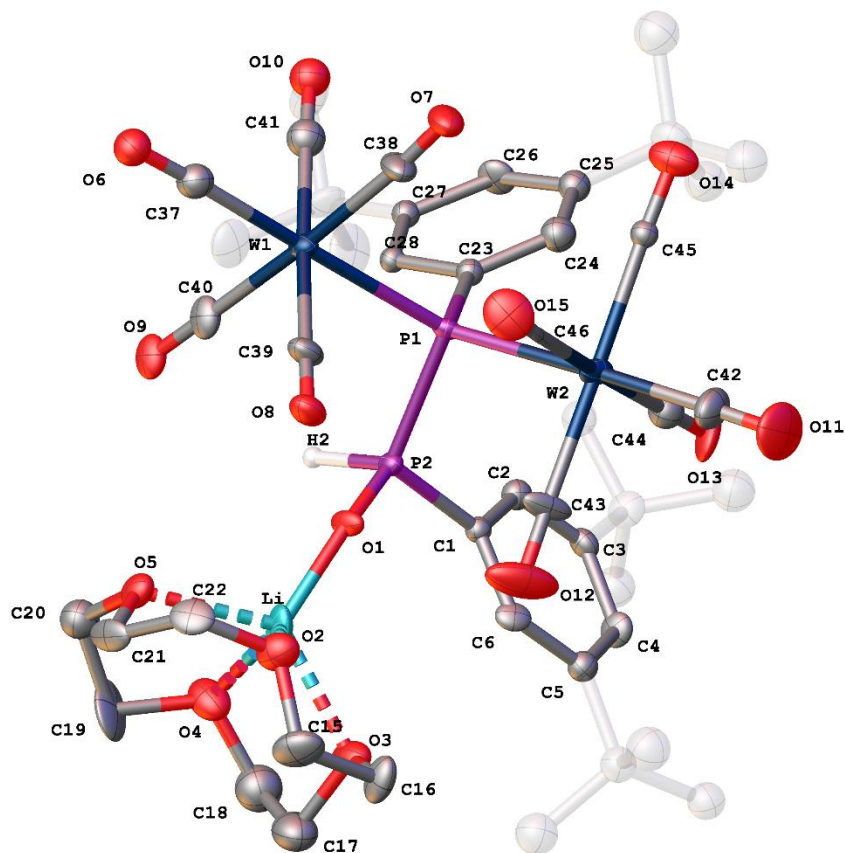


Abbildung 7.16. Molekülstruktur im Einkristall von **32**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die *tert*-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.46. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **32**.

Identifikationscode	GSTR695, GXray6174
Kristallhabitus	Klare farblose Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₅₀ H ₆₉ LiO ₁₆ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C ₄₆ H ₅₉ Li O ₁₅ P ₂ W ₂ , C ₄ H ₁₀ O
Molare Masse	1362.63
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	12.8111(6)
b / Å	20.0384(6)
c / Å	22.5678(7)
α / °	100.106(3)
β / °	98.870(4)
γ / °	99.627(3)

Volumen / Å ³	5521.8(4)
Z	4
Dichte ρ_{calc} g/cm ³	1.639
μ / mm ⁻¹	4.286
F(000)	2712.0
Kristallgröße / mm ³	0.25 × 0.15 × 0.08
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.3853; 0.7460
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	3.09 to 50.5°
Vollständigkeit zu Theta	1.000
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -27 ≤ l ≤ 27
Reflexionen gesammelt	126588
Unabhängige Reflexionen	19977 [R _{int} = 0.1852, R _{sigma} = 0.0949]
Daten/Einschränkung/Parameter	19977/590/1310
Goodness-of-fit an F ²	1.244
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.1337, wR ₂ = 0.2269
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.1588, wR ₂ = 0.2383
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	7.02/-5.37

Tabelle 7.47. Bindungslängen d für **32**.

Atom	Atom	d / Å	Atom	Atom	d / Å
W1	P1	2.557(5)	O13	C44	1.12(3)
W1	C37	1.99(2)	O14	C45	1.12(2)
W1	C38	2.05(2)	O15	C46	1.10(3)
W1	C39	2.02(2)	C1	C2	1.39(3)
W1	C40	2.04(2)	C1	C6	1.39(3)
W1	C41	2.00(2)	C2	C3	1.33(3)
W2	P1	2.546(5)	C3	C4	1.37(3)
W2	C42	1.96(2)	C3	C7	1.51(3)
W2	C43	2.01(2)	C4	C5	1.39(3)
W2	C44	2.01(2)	C5	C6	1.35(3)
W2	C45	2.032(19)	C5	C11	1.55(3)
W2	C46	2.03(3)	C7	C8	1.51(3)
P1	P2	2.176(7)	C7	C9	1.51(3)
P1	C23	1.84(2)	C7	C10	1.53(3)
P2	O1	1.468(13)	C11	C12	1.50(3)
P2	C1	1.78(2)	C11	C13	1.51(3)
O1	Li	1.78(4)	C11	C14	1.49(3)
O2	C15	1.41(3)	C15	C16	1.52(3)
O2	C22	1.39(3)	C17	C18	1.4999(10)
O2	Li	2.12(4)	C19	C20	1.46(4)
O3	C16	1.40(3)	C21	C22	1.50(3)

O3	C17	1.45(3)	C23	C24	1.37(3)
O3	Li	2.09(4)	C23	C28	1.38(3)
O4	C18	1.44(3)	C24	C25	1.38(3)
O4	C19	1.42(3)	C25	C26	1.37(3)
O4	Li	2.09(5)	C25	C29	1.53(3)
O5	C20	1.42(3)	C26	C27	1.39(3)
O5	C21	1.41(3)	C27	C28	1.38(3)
O5	Li	2.10(4)	C27	C33	1.51(3)
O6	C37	1.14(3)	C29	C30	1.50(3)
O7	C38	1.09(3)	C29	C31	1.51(3)
O8	C39	1.10(2)	C29	C32	1.48(3)
O9	C40	1.13(3)	C33	C34	1.51(3)
O10	C41	1.15(3)	C33	C35	1.48(4)
O11	C42	1.14(3)	C33	C36	1.50(3)
O12	C43	1.13(3)			

Tabelle 7.48. Bindungswinkel φ für **32**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C37	W1	P1	177.1(7)	C3	C7	C8	111.9(18)
C37	W1	C38	89.1(9)	C3	C7	C9	112.2(19)
C37	W1	C39	90.6(9)	C3	C7	C10	110.1(18)
C37	W1	C40	89.2(9)	C8	C7	C9	107.8(19)
C37	W1	C41	89.8(9)	C8	C7	C10	108.3(19)
C38	W1	P1	88.6(7)	C9	C7	C10	106(2)
C39	W1	P1	87.6(7)	C12	C11	C5	107.3(19)
C39	W1	C38	90.0(9)	C12	C11	C13	107(2)
C39	W1	C40	92.6(9)	C13	C11	C5	112.5(18)
C40	W1	P1	93.2(6)	C14	C11	C5	108.1(19)
C40	W1	C38	177.0(9)	C14	C11	C12	110(2)
C41	W1	P1	91.8(7)	C14	C11	C13	112(2)
C41	W1	C38	87.5(10)	O2	C15	C16	107.6(19)
C41	W1	C39	177.4(9)	O3	C16	C15	106.8(19)
C41	W1	C40	90.0(9)	O3	C17	C18	106.3(19)
C42	W2	P1	178.1(8)	O4	C18	C17	110.1(19)
C42	W2	C43	87.2(10)	O4	C19	C20	106(2)
C42	W2	C44	87.6(10)	O5	C20	C19	113(2)
C42	W2	C45	90.5(9)	O5	C21	C22	105.6(17)
C42	W2	C46	88.2(10)	O2	C22	C21	110.5(18)
C43	W2	P1	91.6(6)	C24	C23	P1	120.5(16)
C43	W2	C45	174.3(9)	C24	C23	C28	121.3(19)
C43	W2	C46	87.8(9)	C28	C23	P1	117.8(14)
C44	W2	P1	90.9(7)	C23	C24	C25	121(2)
C44	W2	C43	93.0(10)	C24	C25	C29	123(2)

C44	W2	C45	92.2(8)	C26	C25	C24	116(2)
C44	W2	C46	175.8(9)	C26	C25	C29	121.2(19)
C45	W2	P1	90.8(6)	C25	C26	C27	125.4(19)
C45	W2	C46	86.9(8)	C26	C27	C33	122.5(18)
C46	W2	P1	93.2(6)	C28	C27	C26	116.5(18)
W2	P1	W1	120.7(2)	C28	C27	C33	121.0(18)
P2	P1	W1	105.4(2)	C27	C28	C23	119.6(18)
P2	P1	W2	106.2(2)	C30	C29	C25	112.1(19)
C23	P1	W1	109.3(7)	C30	C29	C31	110(2)
C23	P1	W2	115.3(7)	C31	C29	C25	108(2)
C23	P1	P2	96.5(7)	C32	C29	C25	109(2)
O1	P2	P1	111.7(6)	C32	C29	C30	108(2)
O1	P2	C1	111.5(8)	C32	C29	C31	110(2)
C1	P2	P1	112.5(7)	C27	C33	C34	109(2)
P2	O1	Li	151.5(17)	C35	C33	C27	108.7(19)
C15	O2	Li	110.6(18)	C35	C33	C34	109(2)
C22	O2	C15	115.7(18)	C35	C33	C36	109(2)
C22	O2	Li	109.1(17)	C36	C33	C27	112.8(19)
C16	O3	C17	114.9(17)	C36	C33	C34	108(2)
C16	O3	Li	112.8(18)	O6	C37	W1	178(2)
C17	O3	Li	109.7(17)	O7	C38	W1	176(2)
C18	O4	Li	109.3(18)	O8	C39	W1	179(2)
C19	O4	C18	114(2)	O9	C40	W1	180(2)
C19	O4	Li	111.1(18)	O10	C41	W1	178(2)
C20	O5	Li	107.9(18)	O11	C42	W2	178(3)
C21	O5	C20	113.2(17)	O12	C43	W2	175.1(19)
C21	O5	Li	109.7(17)	O13	C44	W2	177(2)
C2	C1	P2	121.8(15)	O14	C45	W2	176.9(19)
C2	C1	C6	117.8(19)	O15	C46	W2	174(2)
C6	C1	P2	120.4(15)	O1	Li	O2	117(2)
C3	C2	C1	121.3(19)	O1	Li	O3	118.3(19)
C2	C3	C4	119.8(19)	O1	Li	O4	115(2)
C2	C3	C7	123.4(19)	O1	Li	O5	112(2)
C4	C3	C7	116.8(19)	O3	Li	O2	77.9(14)
C3	C4	C5	121(2)	O3	Li	O4	80.8(16)
C4	C5	C11	121.2(19)	O3	Li	O5	129.3(18)
C6	C5	C4	117.9(19)	O4	Li	O2	128.7(18)
C6	C5	C11	120.8(19)	O4	Li	O5	79.7(14)
C5	C6	C1	122.0(19)	O5	Li	O2	79.0(14)

7.1.17. Bis(pentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl)diphosphan- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (34)

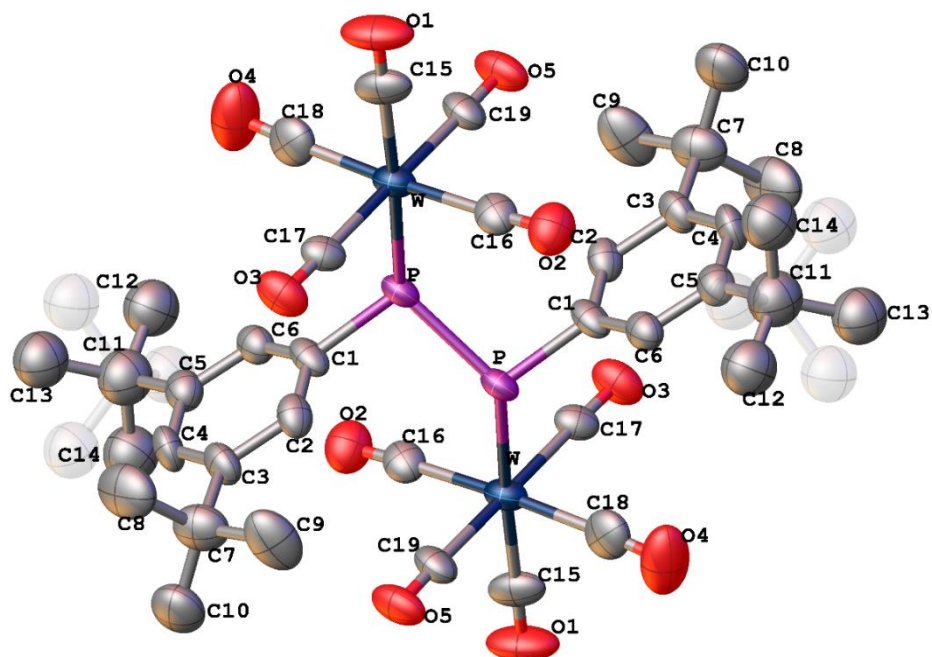


Abbildung 7.17. Molekülstruktur im Einkristall von **34**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die *tert*-Butylgruppe zeigt eine Splitlage (63:37). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.49. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **34**.

Identifikationscode	GSTR680, GXray6053_0m_4
Kristallhabitus	Klare farblose Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ O ₅ PW
Einheitsformel	C ₁₉ H ₂₁ O ₅ P W
Molare Masse	544.18
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a / Å	12.5770(7)
b / Å	10.1862(6)
c / Å	16.4495(8)
α / °	90
β / °	93.591(3)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2103.2(2)
Z	4
Dichte ρ_{calc} / g/cm ³	1.719
μ / mm ⁻¹	5.592
F(000)	1056.0

Kristallgröße / mm ³	0.14 × 0.12 × 0.05
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.387191; 0.746070
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.15 to 55.996°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Unabhängige Reflexionen	5089 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0435]
Daten/Einschränkung/Parameter	5089/90/273
Goodness-of-fit an F ²	1.081
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0602, wR ₂ = 0.1279
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0838, wR ₂ = 0.1370
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	2.73/-1.39

Tabelle 7.50. Bindungslängen *d* für **34**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
W	P	2.491(2)	C1	C6	1.359(13)
W	PS	2.539(19)	C2	C3	1.405(12)
W	C15	2.005(10)	C3	C4	1.386(14)
W	C16	2.033(11)	C3	C7	1.518(15)
W	C17	2.041(10)	C4	C5	1.388(14)
W	C18	2.023(13)	C5	C6	1.378(13)
W	C19	2.041(10)	C5	C11	1.512(17)
P	P ¹	2.213(6)	C7	C8	1.582(17)
P	C1	1.830(9)	C7	C9	1.571(18)
PS	PS ¹	2.12(4)	C7	C10	1.496(17)
PS	C1	1.99(2)	C11	C12	1.49(3)
O1	C15	1.140(12)	C11	C13	1.48(3)
O2	C16	1.138(12)	C11	C14	1.51(3)
O3	C17	1.143(11)	C11	C12A	1.54(4)
O4	C18	1.156(14)	C11	C14A	1.50(4)
O5	C19	1.138(11)	C11	C13A	1.51(4)
C1	C2	1.384(14)			

Tabelle 7.51. Bindungswinkel φ für **34**.

Atom	Atom	Atom	φ / °	Atom	Atom	Atom	φ / °
C15	W	P	174.9(3)	C2	C3	C7	123.1(10)
C15	W	PS	161.6(7)	C4	C3	C2	116.7(9)
C15	W	C16	86.3(4)	C4	C3	C7	120.2(9)
C15	W	C17	90.3(4)	C3	C4	C5	123.1(8)
C15	W	C18	89.6(5)	C4	C5	C11	121.6(10)
C15	W	C19	91.3(4)	C6	C5	C4	118.5(9)
C16	W	P	98.4(3)	C6	C5	C11	119.9(10)
C16	W	PS	81.8(6)	C1	C6	C5	120.1(9)

C16	W	C17	89.7(4)	C3	C7	C8	107.4(10)
C16	W	C19	91.1(4)	C3	C7	C9	111.7(10)
C17	W	P	91.7(2)	C9	C7	C8	104.9(11)
C17	W	PS	75.8(6)	C10	C7	C3	111.3(10)
C18	W	P	85.6(3)	C10	C7	C8	111.1(11)
C18	W	PS	102.2(6)	C10	C7	C9	110.2(11)
C18	W	C16	175.9(4)	C5	C11	C12A	114.0(18)
C18	W	C17	90.5(4)	C12	C11	C5	112.1(14)
C18	W	C19	88.8(4)	C12	C11	C14	105.6(16)
C19	W	P	86.8(2)	C13	C11	C5	111.5(14)
C19	W	PS	102.9(6)	C13	C11	C12	108.3(17)
C19	W	C17	178.3(3)	C13	C11	C14	113.6(17)
P ¹	P	W	122.70(18)	C14	C11	C5	105.6(14)
C1	P	W	116.1(3)	C14A	C11	C5	113.7(19)
C1	P	P ¹	100.7(3)	C14A	C11	C12A	96(2)
PS ¹	PS	W	121.7(16)	C14A	C11	C13A	109(2)
C1	PS	W	108.3(9)	C13A	C11	C5	112.9(19)
C1	PS	PS ¹	93.3(14)	C13A	C11	C12A	110(2)
C2	C1	P	118.9(7)	O1	C15	W	179.3(9)
C2	C1	PS	88.8(10)	O2	C16	W	176.1(8)
C6	C1	P	119.4(7)	O3	C17	W	178.6(8)
C6	C1	PS	149.6(11)	O4	C18	W	177.8(11)
C6	C1	C2	121.6(8)	O5	C19	W	178.3(10)
C1	C2	C3	120.1(9)				

Z	1
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.717
μ / mm^{-1}	5.435
F(000)	546.0
Kristallgröße / mm^3	$0.21 \times 0.06 \times 0.02$
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}; T_{\text{max}}$	0.4878; 0.7461
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Grenzen für Datensammlung / $^\circ$	4.98 to 56°
Vollständigkeit zu Theta	0.998
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$
Reflexionen gesammelt	30838
Unabhängige Reflexionen	5213 [$R_{\text{int}} = 0.1006, R_{\text{sigma}} = 0.0675$]
Daten/Einschränkung/Parameter	5213/6/263
Goodness-of-fit an F^2	1.044
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0420, wR_2 = 0.0880$
Finale R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0561, wR_2 = 0.0944$
Größte Differenz Signal/Loch / $e \text{ \AA}^{-3}$	2.25/-1.97

Tabelle 7.53. Bindungslängen d für 35a.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
W	P	2.4925(18)	C1	C2	1.390(9)
W	C16	2.003(8)	C1	C6	1.388(9)
W	C17	2.029(8)	C2	C3	1.392(8)
W	C18	2.043(6)	C3	C4	1.388(9)
W	C19	2.030(7)	C3	C7	1.530(9)
W	C20	2.023(7)	C4	C5	1.394(9)
P	P ¹	2.248(3)	C5	C6	1.396(8)
P	N	1.811(11)	C5	C11	1.517(9)
P	C1	1.820(6)	C7	C8	1.525(9)
O1	C16	1.148(8)	C7	C9	1.536(10)
O2	C17	1.160(8)	C7	C10	1.530(9)
O3	C18	1.138(8)	C11	C12	1.542(11)
O4	C19	1.140(8)	C11	C13	1.534(10)
O5	C20	1.153(9)	C11	C14	1.530(9)
N	C15	1.470(17)			

Tabelle 7.54. Bindungswinkel φ für 35a.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C16	W	P	172.8(2)	C2	C3	C7	122.2(6)
C16	W	C17	90.2(3)	C4	C3	C2	118.4(6)
C16	W	C18	89.0(3)	C4	C3	C7	119.4(5)
C16	W	C19	91.2(3)	C3	C4	C5	122.9(6)

C16	W	C20	88.5(3)	C4	C5	C6	117.3(6)
C17	W	P	88.98(19)	C4	C5	C11	119.8(6)
C17	W	C18	90.9(3)	C6	C5	C11	122.9(6)
C17	W	C19	178.6(3)	C1	C6	C5	121.1(6)
C18	W	P	83.8(2)	C3	C7	C9	108.5(6)
C19	W	P	89.63(18)	C3	C7	C10	109.9(5)
C19	W	C18	89.3(2)	C8	C7	C3	112.4(5)
C20	W	P	98.7(2)	C8	C7	C9	108.5(6)
C20	W	C17	87.9(3)	C8	C7	C10	107.9(6)
C20	W	C18	177.2(3)	C10	C7	C9	109.7(6)
C20	W	C19	91.9(3)	C5	C11	C12	109.2(6)
P ¹	P	W	122.38(12)	C5	C11	C13	109.4(6)
N	P	W	105.3(4)	C5	C11	C14	112.6(5)
N	P	P ¹	109.0(3)	C13	C11	C12	109.4(6)
N	P	C1	102.9(4)	C14	C11	C12	108.1(6)
C1	P	W	115.0(2)	C14	C11	C13	108.1(6)
C1	P	P ¹	100.8(2)	O1	C16	W	179.2(6)
C15	N	P	128.1(8)	O2	C17	W	178.1(6)
C2	C1	P	120.1(5)	O3	C18	W	179.2(6)
C6	C1	P	119.7(5)	O4	C19	W	178.6(6)
C6	C1	C2	120.1(6)	O5	C20	W	176.1(8)
C1	C2	C3	120.2(6)				

7.1.19. Bis(pentacarbonyl[1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1-isopropylaminodiphosphan- $\kappa P^{1,2}$)]wolfram(0) (35b)

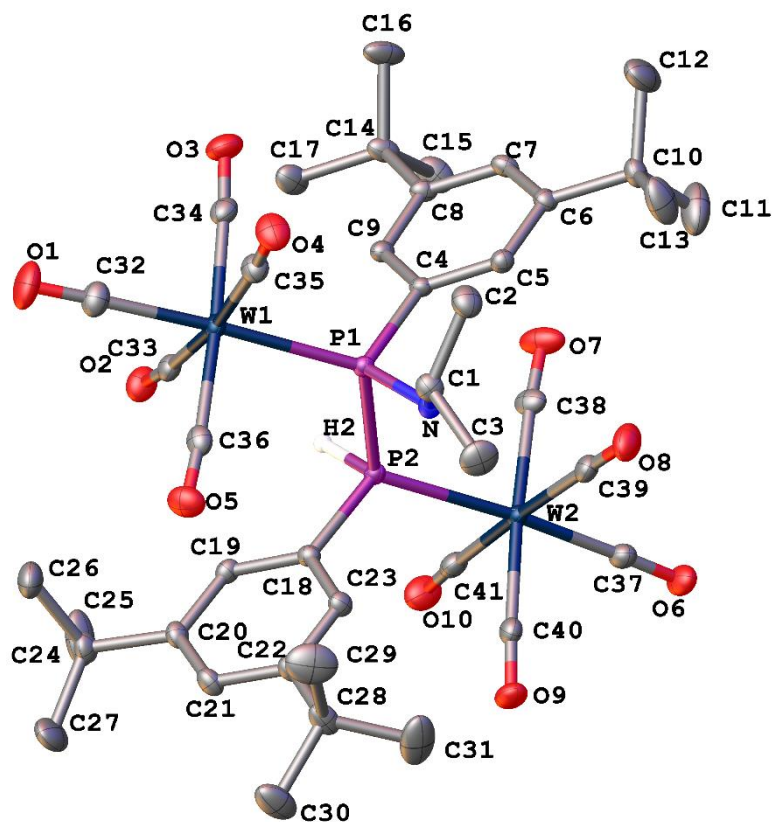


Abbildung 7.19. Molekülstruktur im Einkristall von **35b**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.55. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **35b**.

Identifikationscode	GSTR666, GXray5958f
Kristallhabitus	Klare farbloser Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₄₁ H ₅₁ NO ₁₀ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C ₄₁ H ₅₁ N O ₁₀ P ₂ W ₂
Molare Masse	1147.46
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	10.7995(4)
b / Å	11.9905(4)
c / Å	19.0522(7)
α / °	84.5656(17)
β / °	83.1591(17)
γ / °	67.5443(16)
Volumen / Å ³	2260.54(14)

Z	2
Dichte ρ_{calc} g/cm ³	1.686
μ / mm ⁻¹	5.208
F(000)	1124.0
Kristallgröße / mm ³	0.2 × 0.15 × 0.04
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.5100; 0.7461
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	5.112 to 56°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexionen gesammelt	131211
Unabhängige Reflexionen	10900 [R _{int} = 0.0324, R _{sigma} = 0.0132]
Daten/Einschränkung/Parameter	10900/36/525
Goodness-of-fit an F ²	1.091
Finale R Indexe [$ I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0164, wR ₂ = 0.0394
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0176, wR ₂ = 0.0401
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.17/-0.57

Tabelle 7.56. Bindungslängen d für **35b**.

Atom	Atom	d / Å	Atom	Atom	d / Å
W1	P1	2.5199(5)	C4	C5	1.393(3)
W1	C32	2.006(2)	C4	C9	1.401(3)
W1	C33	2.044(2)	C5	C6	1.397(3)
W1	C34	2.042(2)	C6	C7	1.398(3)
W1	C35	2.044(2)	C6	C10	1.533(3)
W1	C36	2.062(2)	C7	C8	1.401(3)
W2	P2	2.5199(5)	C8	C9	1.389(3)
W2	C37	2.001(2)	C8	C14	1.537(3)
W2	C38	2.057(2)	C10	C11	1.514(3)
W2	C39	2.035(2)	C10	C12	1.540(3)
W2	C40	2.042(2)	C10	C13	1.514(3)
W2	C41	2.052(2)	C14	C15	1.536(3)
P1	P2	2.2438(7)	C14	C16	1.536(3)
P1	N	1.6724(17)	C14	C17	1.531(3)
P1	C4	1.8260(19)	C18	C19	1.397(3)
P2	C18	1.8205(19)	C18	C23	1.397(3)
O1	C32	1.146(3)	C19	C20	1.394(3)
O2	C33	1.139(3)	C20	C21	1.394(3)
O3	C34	1.140(3)	C20	C24	1.539(3)
O4	C35	1.140(3)	C21	C22	1.396(3)
O5	C36	1.134(3)	C22	C23	1.397(3)
O6	C37	1.145(3)	C22	C28	1.539(3)

O7	C38	1.137(3)	C24	C25	1.524(3)
O8	C39	1.143(3)	C24	C26	1.537(3)
O9	C40	1.136(3)	C24	C27	1.530(3)
O10	C41	1.134(3)	C28	C29	1.536(4)
N	C1	1.469(2)	C28	C30	1.528(3)
C1	C2	1.524(3)	C28	C31	1.519(4)
C1	C3	1.526(3)			

Tabelle 7.57. Bindungswinkel φ für **35b**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C32	W1	P1	177.26(7)	C7	C8	C14	119.50(17)
C32	W1	C33	87.39(8)	C9	C8	C7	117.86(17)
C32	W1	C34	89.28(9)	C9	C8	C14	122.64(17)
C32	W1	C35	88.75(9)	C8	C9	C4	120.92(18)
C32	W1	C36	87.33(9)	C6	C10	C12	109.71(18)
C33	W1	P1	90.62(6)	C11	C10	C6	108.05(18)
C33	W1	C36	94.45(8)	C11	C10	C12	108.9(2)
C34	W1	P1	92.43(6)	C13	C10	C6	112.31(18)
C34	W1	C33	85.09(8)	C13	C10	C11	111.0(2)
C34	W1	C35	87.82(8)	C13	C10	C12	106.9(2)
C34	W1	C36	176.59(8)	C15	C14	C8	109.23(18)
C35	W1	P1	93.45(6)	C15	C14	C16	109.07(19)
C35	W1	C33	171.97(8)	C16	C14	C8	109.64(16)
C35	W1	C36	92.40(8)	C17	C14	C8	111.73(17)
C36	W1	P1	90.96(6)	C17	C14	C15	108.53(18)
C37	W2	P2	173.72(6)	C17	C14	C16	108.60(19)
C37	W2	C38	88.72(8)	C19	C18	P2	120.46(14)
C37	W2	C39	90.28(9)	C23	C18	P2	119.59(14)
C37	W2	C40	87.80(8)	C23	C18	C19	119.94(17)
C37	W2	C41	86.10(9)	C20	C19	C18	120.62(17)
C38	W2	P2	92.21(6)	C19	C20	C24	120.32(17)
C39	W2	P2	95.95(6)	C21	C20	C19	118.19(18)
C39	W2	C38	88.93(9)	C21	C20	C24	121.39(18)
C39	W2	C40	90.51(8)	C20	C21	C22	122.60(18)
C39	W2	C41	176.32(8)	C21	C22	C23	118.06(18)
C40	W2	P2	91.31(6)	C21	C22	C28	121.15(18)
C40	W2	C38	176.47(8)	C23	C22	C28	120.71(17)
C40	W2	C41	90.01(8)	C18	C23	C22	120.58(18)
C41	W2	P2	87.69(6)	C25	C24	C20	110.99(18)
C41	W2	C38	90.33(9)	C25	C24	C26	109.5(2)
P2	P1	W1	116.24(2)	C25	C24	C27	108.3(2)
N	P1	W1	119.35(6)	C26	C24	C20	107.56(17)
N	P1	P2	96.87(6)	C27	C24	C20	112.11(18)

N	P1	C4	107.44(9)	C27	C24	C26	108.3(2)
C4	P1	W1	115.50(6)	C29	C28	C22	107.50(19)
C4	P1	P2	98.02(6)	C30	C28	C22	112.24(18)
P1	P2	W2	120.75(2)	C30	C28	C29	108.3(2)
C18	P2	W2	118.42(6)	C31	C28	C22	110.92(18)
C18	P2	P1	103.16(6)	C31	C28	C29	109.7(2)
C1	N	P1	126.96(14)	C31	C28	C30	108.2(2)
N	C1	C2	113.34(17)	O1	C32	W1	178.8(2)
N	C1	C3	107.83(17)	O2	C33	W1	174.28(18)
C2	C1	C3	110.29(18)	O3	C34	W1	176.45(19)
C5	C4	P1	121.25(14)	O4	C35	W1	175.3(2)
C5	C4	C9	119.79(17)	O5	C36	W1	175.55(19)
C9	C4	P1	118.96(14)	O6	C37	W2	178.0(2)
C4	C5	C6	120.95(17)	O7	C38	W2	175.78(19)
C5	C6	C7	117.71(17)	O8	C39	W2	178.98(19)
C5	C6	C10	121.83(17)	O9	C40	W2	176.78(18)
C7	C6	C10	120.42(17)	O10	C41	W2	176.38(19)
C6	C7	C8	122.77(17)				

7.1.20. Bispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-2-methyl-2-*tert*-butylaminophosphanylidenphosphoran- $\kappa^{P^{1,1}}$]wolfram(0) (38)

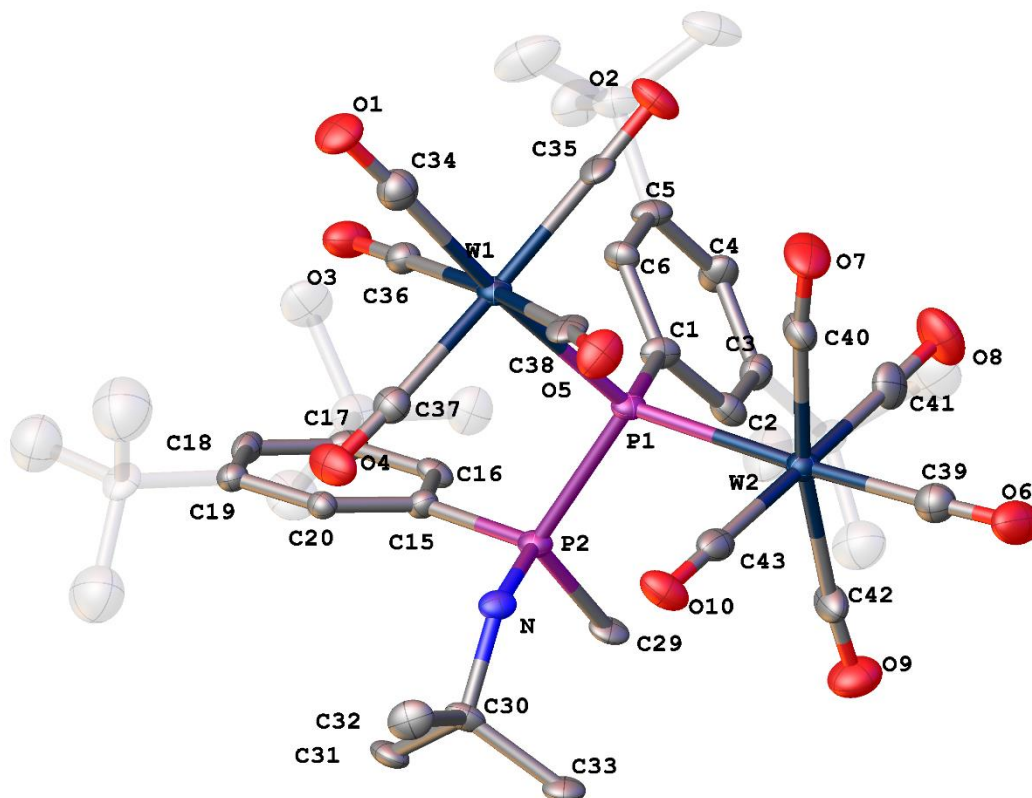


Abbildung 7.20. Molekülstruktur im Einkristall von **38**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die *tert*-Butylgruppen der Aryl-Substituenten transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.58. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **38**.

Identifikationscode	GSTR659, GXray5908g
Kristallhabitus	Klare gelbe Nadel
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₄₇ H ₆₄ NO ₁₁ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C ₄₃ H ₅₅ N O ₁₀ P ₂ W ₂ , C ₄ H ₉ O
Molare Masse	1248.63
Temperatur / K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P ₂ ₁ ₂ ₁
a / Å	9.5701(14)
b / Å	22.718(3)
c / Å	24.433(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Volumen / Å ³	5312.1(12)
Z	4
Dichte ρ _{calc} / g/cm ³	1.561
μ / mm ⁻¹	4.441
F(000)	2476.0
Kristallgröße / mm ³	0.36 × 0.06 × 0.03
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.4928; 0.7462
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.314 to 55.996°
Vollständigkeit zu Theta	0.998
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -29 ≤ k ≤ 30, -32 ≤ l ≤ 32
Reflexionen gesammelt	83420
Unabhängige Reflexionen	12809 [R _{int} = 0.1622, R _{sigma} = 0.1086]
Daten/Einschränkung/Parameter	12809/66/586
Goodness-of-fit an F ²	1.041
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0522, wR ₂ = 0.1002
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0867, wR ₂ = 0.1154
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.58/-2.85

Tabelle 7.59. Bindungslängen d für **38**.

Atom	Atom	d / Å	Atom	Atom	d / Å
W1	P1	2.604(3)	C3	C7	1.562(18)
W1	C34	2.002(14)	C4	C5	1.389(18)

W1	C35	2.043(14)	C5	C6	1.396(17)
W1	C36	2.061(14)	C5	C11	1.537(17)
W1	C37	2.026(14)	C7	C8	1.53(2)
W1	C38	2.016(16)	C7	C9	1.54(2)
W2	P1	2.606(3)	C7	C10	1.56(2)
W2	C39	1.980(15)	C11	C12	1.530(18)
W2	C40	2.016(14)	C11	C13	1.54(2)
W2	C41	2.003(15)	C11	C14	1.505(19)
W2	C42	2.054(14)	C15	C16	1.412(17)
W2	C43	2.008(15)	C15	C20	1.383(16)
P1	P2	2.226(5)	C16	C17	1.386(17)
P1	C1	1.851(13)	C17	C18	1.403(17)
P2	N	1.638(10)	C17	C21	1.52(2)
P2	C15	1.790(13)	C18	C19	1.393(18)
P2	C29	1.807(12)	C19	C20	1.380(16)
O1	C34	1.151(15)	C19	C25	1.546(17)
O2	C35	1.156(16)	C21	C22	1.541(19)
O3	C36	1.135(15)	C21	C23	1.55(2)
O4	C37	1.143(15)	C21	C24	1.55(2)
O5	C38	1.163(17)	C25	C26	1.53(2)
O6	C39	1.167(16)	C25	C27	1.51(2)
O7	C40	1.156(15)	C25	C28	1.52(2)
O8	C41	1.174(16)	C30	C31	1.533(17)
O9	C42	1.118(16)	C30	C32	1.501(17)
O10	C43	1.168(16)	C30	C33	1.544(17)
N	C30	1.494(15)	O11	C45	1.42(2)
C1	C2	1.392(18)	O11	C46	1.41(2)
C1	C6	1.386(17)	C44	C45	1.47(3)
C2	C3	1.376(17)	C46	C47	1.52(3)
C3	C4	1.384(18)			

Tabelle 7.60. Bindungswinkel φ für **38**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C34	W1	P1	174.4(4)	C8	C7	C3	112.9(12)
C34	W1	C35	89.2(5)	C8	C7	C9	107.1(12)
C34	W1	C36	84.6(6)	C8	C7	C10	109.5(14)
C34	W1	C37	85.9(6)	C9	C7	C3	109.2(12)
C34	W1	C38	91.6(5)	C9	C7	C10	110.1(13)
C35	W1	P1	85.6(4)	C10	C7	C3	108.1(11)
C35	W1	C36	94.2(5)	C5	C11	C13	110.4(11)
C36	W1	P1	93.7(4)	C12	C11	C5	107.6(11)
C37	W1	P1	99.5(4)	C12	C11	C13	107.6(12)
C37	W1	C35	172.6(6)	C14	C11	C5	113.4(12)

C37	W1	C36	90.9(5)	C14	C11	C12	110.2(13)
C38	W1	P1	90.6(4)	C14	C11	C13	107.6(12)
C38	W1	C35	91.9(6)	C16	C15	P2	120.2(9)
C38	W1	C36	172.8(5)	C20	C15	P2	120.6(10)
C38	W1	C37	82.7(6)	C20	C15	C16	119.3(11)
C39	W2	P1	176.3(4)	C17	C16	C15	119.9(12)
C39	W2	C40	87.3(6)	C16	C17	C18	118.3(12)
C39	W2	C41	89.2(6)	C16	C17	C21	122.4(12)
C39	W2	C42	84.3(6)	C18	C17	C21	119.3(12)
C39	W2	C43	91.3(5)	C19	C18	C17	123.2(12)
C40	W2	P1	89.0(4)	C18	C19	C25	122.3(11)
C40	W2	C42	171.0(5)	C20	C19	C18	116.6(11)
C41	W2	P1	90.8(4)	C20	C19	C25	121.1(12)
C41	W2	C40	87.0(6)	C19	C20	C15	122.8(12)
C41	W2	C42	89.8(6)	C17	C21	C22	112.9(12)
C41	W2	C43	179.2(6)	C17	C21	C23	109.6(12)
C42	W2	P1	99.4(4)	C17	C21	C24	109.5(13)
C43	W2	P1	88.7(4)	C22	C21	C23	107.3(13)
C43	W2	C40	92.4(6)	C22	C21	C24	108.8(13)
C43	W2	C42	90.9(6)	C23	C21	C24	108.7(12)
W1	P1	W2	118.78(12)	C26	C25	C19	108.3(12)
P2	P1	W1	105.28(14)	C27	C25	C19	112.0(12)
P2	P1	W2	111.76(16)	C27	C25	C26	108.0(13)
C1	P1	W1	113.7(4)	C27	C25	C28	109.1(13)
C1	P1	W2	109.2(4)	C28	C25	C19	109.9(11)
C1	P1	P2	95.6(4)	C28	C25	C26	109.5(14)
N	P2	P1	104.2(4)	N	C30	C31	110.1(10)
N	P2	C15	110.4(6)	N	C30	C32	106.8(10)
N	P2	C29	111.7(6)	N	C30	C33	110.2(10)
C15	P2	P1	112.4(4)	C31	C30	C33	109.6(10)
C15	P2	C29	104.6(6)	C32	C30	C31	110.4(11)
C29	P2	P1	113.6(4)	C32	C30	C33	109.6(11)
C30	N	P2	131.3(8)	O1	C34	W1	177.9(12)
C2	C1	P1	119.4(10)	O2	C35	W1	177.0(13)
C6	C1	P1	122.0(10)	O3	C36	W1	175.5(12)
C6	C1	C2	118.6(12)	O4	C37	W1	173.9(12)
C3	C2	C1	121.6(12)	O5	C38	W1	173.6(12)
C2	C3	C4	118.1(12)	O6	C39	W2	177.0(13)
C2	C3	C7	121.7(12)	O7	C40	W2	174.3(12)
C4	C3	C7	120.2(12)	O8	C41	W2	178.1(14)
C3	C4	C5	122.9(13)	O9	C42	W2	174.4(12)
C4	C5	C6	117.0(12)	O10	C43	W2	179.8(14)
C4	C5	C11	121.8(12)	C46	O11	C45	111.2(15)

C6	C5	C11	121.2(12)	O11	C45	C44	108.6(18)
C1	C6	C5	121.7(12)	O11	C46	C47	106.0(17)

7.1.21. Bis(pentacarbonyl[3,4-bis(methylcarboxylat)-1,2-bis(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1,2-diphospheten- κ P^{1,2}])wolfram(0) (40)

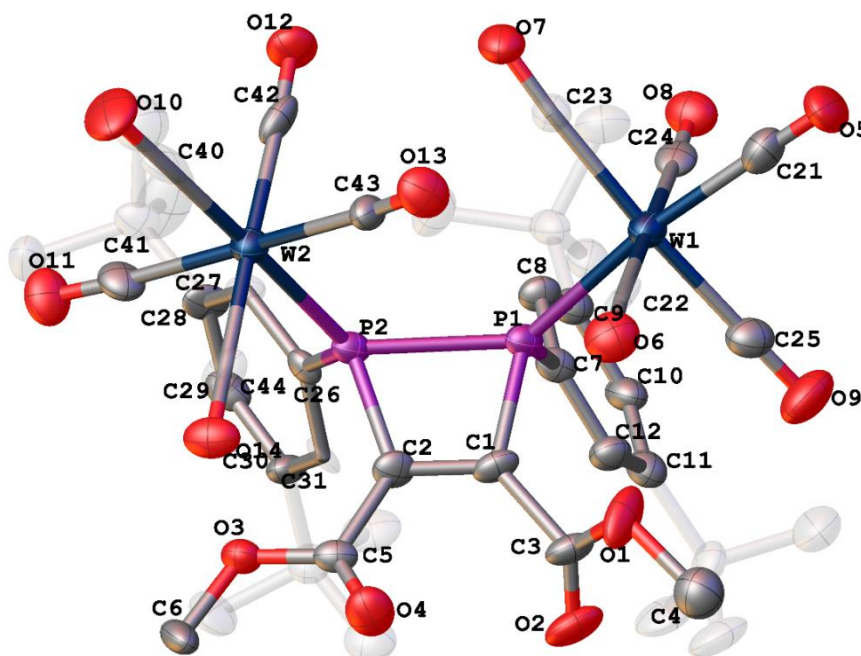


Abbildung 7.21. Molekülstruktur im Einkristall von **40**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die *tert*-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.61. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **40**.

Identifikationscode	GSTR652, Gxray5863f
Kristallhabitus	Klarer gelber Block
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₄₄ H ₄₈ O ₁₄ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C ₄₄ H ₄₈ O ₁₄ P ₂ W ₂
Molare Masse	1230.46
Temperatur / K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	9.838(3)
b / Å	12.198(4)
c / Å	21.758(7)
α / °	89.481(9)
β / °	80.738(9)
γ / °	67.861(9)
Volumen / Å ³	2383.2(13)
Z	2

Dichte ρ_{calc} g/cm ³	1.715
μ / mm ⁻¹	4.952
F(000)	1204.0
Kristallgröße / mm ³	0.25 × 0.09 × 0.08
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.3084; 0.7460
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	4.536 to 55.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.999
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 28
Reflexionen gesammelt	84391
Unabhängige Reflexionen	11480 [R _{int} = 0.2288, R _{sigma} = 0.1514]
Daten/Einschränkung/Parameter	11480/24/573
Goodness-of-fit an F ²	1.067
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0907, wR ₂ = 0.2022
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.1688, wR ₂ = 0.2510
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	5.79/-3.13

Tabelle 7.62. Bindungslängen d für **40**.

Atom	Atom	d / Å	Atom	Atom	d / Å
W1	P1	2.467(4)	O14	C44	1.12(2)
W1	C21	2.04(2)	C1	C2	1.35(2)
W1	C22	2.037(18)	C1	C3	1.52(2)
W1	C23	2.038(17)	C2	C5	1.51(2)
W1	C24	2.02(2)	C7	C8	1.36(2)
W1	C25	2.04(2)	C7	C12	1.41(2)
W2	P2	2.497(4)	C8	C9	1.40(2)
W2	C40	1.96(2)	C9	C10	1.39(2)
W2	C41	2.053(18)	C9	C13	1.54(2)
W2	C42	2.04(2)	C10	C11	1.40(2)
W2	C43	2.062(16)	C11	C12	1.38(2)
W2	C44	2.058(18)	C11	C17	1.53(2)
P1	P2	2.299(6)	C13	C14	1.55(2)
P1	C1	1.842(16)	C13	C15	1.50(2)
P1	C7	1.810(16)	C13	C16	1.59(2)
P2	C2	1.795(16)	C17	C18	1.56(3)
P2	C26	1.808(15)	C17	C19	1.53(3)
O1	C3	1.29(2)	C17	C20	1.54(3)
O1	C4	1.48(2)	C26	C27	1.41(2)
O2	C3	1.19(2)	C26	C31	1.40(2)
O3	C5	1.340(19)	C27	C28	1.40(2)
O3	C6	1.444(19)	C28	C29	1.38(2)
O4	C5	1.187(19)	C28	C32	1.53(2)

O5	C21	1.12(2)	C29	C30	1.41(2)
O6	C22	1.10(2)	C30	C31	1.38(2)
O7	C23	1.139(19)	C30	C36	1.55(2)
O8	C24	1.13(2)	C32	C33	1.55(2)
O9	C25	1.14(2)	C32	C34	1.53(3)
O10	C40	1.18(3)	C32	C35	1.50(3)
O11	C41	1.13(2)	C36	C37	1.50(2)
O12	C42	1.16(2)	C36	C38	1.52(2)
O13	C43	1.129(19)	C36	C39	1.53(2)

Tabelle 7.63. Bindungswinkel φ für 40.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C21	W1	P1	172.7(5)	C8	C7	C12	119.8(15)
C21	W1	C25	88.2(7)	C12	C7	P1	119.1(12)
C22	W1	P1	91.1(5)	C7	C8	C9	121.9(15)
C22	W1	C21	89.4(7)	C8	C9	C13	121.7(14)
C22	W1	C23	93.6(6)	C10	C9	C8	116.8(15)
C22	W1	C25	91.6(7)	C10	C9	C13	121.6(15)
C23	W1	P1	97.3(5)	C9	C10	C11	123.3(17)
C23	W1	C21	90.0(7)	C10	C11	C17	120.9(15)
C23	W1	C25	174.5(7)	C12	C11	C10	117.2(16)
C24	W1	P1	90.3(5)	C12	C11	C17	121.8(15)
C24	W1	C21	89.1(7)	C11	C12	C7	121.0(15)
C24	W1	C22	178.5(7)	C9	C13	C14	107.8(14)
C24	W1	C23	86.2(6)	C9	C13	C16	108.1(14)
C24	W1	C25	88.5(7)	C14	C13	C16	109.2(15)
C25	W1	P1	84.5(5)	C15	C13	C9	112.6(14)
C40	W2	P2	176.0(6)	C15	C13	C14	109.9(15)
C40	W2	C41	87.3(7)	C15	C13	C16	109.2(14)
C40	W2	C42	88.8(8)	C11	C17	C18	110.5(14)
C40	W2	C43	87.5(7)	C11	C17	C20	112.3(14)
C40	W2	C44	91.9(8)	C19	C17	C11	108.7(15)
C41	W2	P2	89.3(5)	C19	C17	C18	107.8(17)
C41	W2	C43	172.9(7)	C19	C17	C20	106.4(17)
C41	W2	C44	87.7(7)	C20	C17	C18	110.9(16)
C42	W2	P2	89.4(5)	O5	C21	W1	177.4(19)
C42	W2	C41	93.5(7)	O6	C22	W1	176.6(15)
C42	W2	C43	91.2(7)	O7	C23	W1	175.7(15)
C42	W2	C44	178.6(7)	O8	C24	W1	175.7(14)
C43	W2	P2	96.1(5)	O9	C25	W1	177.3(18)
C44	W2	P2	90.0(5)	C27	C26	P2	118.3(11)
C44	W2	C43	87.6(7)	C31	C26	P2	122.0(12)
P2	P1	W1	130.5(2)	C31	C26	C27	119.6(14)

C1	P1	W1	119.9(5)	C28	C27	C26	120.3(14)
C1	P1	P2	74.4(5)	C27	C28	C32	120.4(15)
C7	P1	W1	112.6(5)	C29	C28	C27	117.5(14)
C7	P1	P2	107.5(5)	C29	C28	C32	122.0(14)
C7	P1	C1	104.4(7)	C28	C29	C30	123.7(15)
P1	P2	W2	124.29(19)	C29	C30	C36	119.0(15)
C2	P2	W2	116.8(6)	C31	C30	C29	117.5(15)
C2	P2	P1	75.4(6)	C31	C30	C36	123.5(14)
C2	P2	C26	106.1(7)	C30	C31	C26	121.3(15)
C26	P2	W2	119.5(5)	C28	C32	C33	108.6(14)
C26	P2	P1	105.8(5)	C28	C32	C34	111.3(16)
C3	O1	C4	111.5(14)	C34	C32	C33	108.9(17)
C5	O3	C6	113.3(13)	C35	C32	C28	113.0(15)
C2	C1	P1	104.0(11)	C35	C32	C33	106.1(17)
C2	C1	C3	127.6(15)	C35	C32	C34	108.7(18)
C3	C1	P1	128.4(13)	C37	C36	C30	110.8(15)
C1	C2	P2	106.2(12)	C37	C36	C38	110.1(15)
C1	C2	C5	123.1(14)	C37	C36	C39	108.7(15)
C5	C2	P2	130.3(12)	C38	C36	C30	108.3(14)
O1	C3	C1	108.9(14)	C38	C36	C39	109.5(15)
O2	C3	O1	130.4(16)	C39	C36	C30	109.5(14)
O2	C3	C1	120.6(15)	O10	C40	W2	179(2)
O3	C5	C2	109.2(13)	O11	C41	W2	175.4(16)
O4	C5	O3	127.5(15)	O12	C42	W2	177.8(15)
O4	C5	C2	123.2(15)	O13	C43	W2	171.4(16)
C8	C7	P1	120.6(13)	O14	C44	W2	174.4(16)

7.1.22. {*tert*-Butylamino}bis(pentacarbonyl)[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-2-oxidophosphanylidenphosphoranido- $\kappa P^{1,1}$]wolfram(0) (**42**)

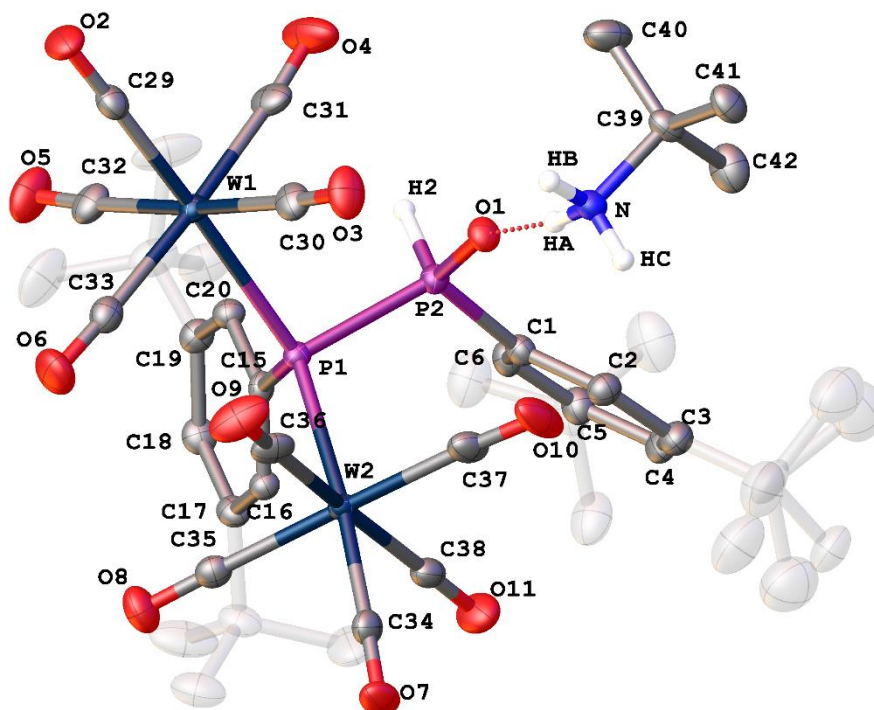


Abbildung 7.22. Molekülstruktur im Einkristall von **42**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die *tert*-Butylgruppen transparent dargestellt. Die *tert*-Butylgruppe zeigt eine Splitlage (56:44). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.64. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **42**.

Identifikationscode	GSTR677, GXray6131
Kristallhabitus	Klare leicht gelbe Planke
Gerät	STOE IPDS-2T
Summenformel	C ₄₇ H ₆₇ NO ₁₁ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C ₃₈ H ₄₃ O ₁₁ P ₂ W ₂ , C ₄ H ₁₂ N, C ₅ H ₁₂
Molare Masse	1251.65
Temperatur / K	123
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	10.9081(5)
b / Å	12.0080(5)
c / Å	21.9058(10)
α / °	78.880(4)
β / °	82.328(4)
γ / °	72.568(3)
Volumen / Å ³	2677.3(2)
Z	2
Dichte ρ_{calc} / g/cm ³	1.553

μ / mm^{-1}	4.406
F(000)	1244.0
Kristallgröße / mm^3	$0.36 \times 0.33 \times 0.18$
Absorptionskorrektur	Integration
$T_{\min}; T_{\max}$	0.3896; 0.6399
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	5.646 to 50.498°
Vollständigkeit zu Theta	0.979
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -26 \leq l \leq 26$
Reflexionen gesammelt	17719
Unabhängige Reflexionen	9493 [$R_{\text{int}} = 0.0323, R_{\text{sigma}} = 0.0249$]
Daten/Einschränkung/Parameter	9493/52/621
Goodness-of-fit an F^2	1.035
Finale R Indexe [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0219, wR2 = 0.0550$
Finale R Indexe [alle Daten]	$R1 = 0.0251, wR2 = 0.0562$
Größte Differenz Signal/Loch / $e \text{ \AA}^{-3}$	1.12/-0.90

Tabelle 7.65. Bindungslängen d für **42**.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
W1	P1	2.6053(7)	C5	C11	1.535(4)
W1	C29	1.997(3)	C7	C8	1.562(11)
W1	C30	2.031(3)	C7	C8S	1.456(12)
W1	C31	2.044(4)	C7	C9	1.529(11)
W1	C32	2.038(3)	C7	C9S	1.561(14)
W1	C33	2.053(4)	C7	C10	1.503(8)
W2	P1	2.5981(7)	C7	C10S	1.538(14)
W2	C34	1.977(3)	C11	C12	1.533(6)
W2	C35	2.049(3)	C11	C13	1.539(5)
W2	C36	2.031(4)	C11	C14	1.530(5)
W2	C37	2.014(4)	C15	C16	1.389(4)
W2	C38	2.054(3)	C15	C20	1.401(4)
P1	P2	2.1762(11)	C16	C17	1.398(4)
P1	C15	1.851(3)	C17	C18	1.385(4)
P2	O1	1.501(2)	C17	C21	1.541(4)
P2	C1	1.802(3)	C18	C19	1.402(4)
O2	C29	1.139(4)	C19	C20	1.384(4)
O3	C30	1.148(4)	C19	C25	1.533(4)
O4	C31	1.140(4)	C21	C22	1.540(5)
O5	C32	1.139(4)	C21	C23	1.526(5)
O6	C33	1.132(4)	C21	C24	1.524(5)
O7	C34	1.153(4)	C25	C26	1.525(6)
O8	C35	1.142(4)	C25	C27	1.524(5)
O9	C36	1.139(4)	C25	C28	1.536(5)

O10	C37	1.155(4)	N	C39	1.518(4)
O11	C38	1.138(4)	C39	C40	1.515(5)
C1	C2	1.381(4)	C39	C41	1.520(4)
C1	C6	1.395(4)	C39	C42	1.511(5)
C2	C3	1.392(5)	C43	C44	1.496(6)
C3	C4	1.387(5)	C44	C45	1.514(7)
C3	C7	1.536(5)	C45	C46	1.415(8)
C4	C5	1.397(5)	C46	C47	1.535(8)
C5	C6	1.388(4)			

Tabelle 7.66. Bindungswinkel φ für **42**.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C29	W1	P1	175.36(10)	C8S	C7	C10S	111.3(8)
C29	W1	C30	89.84(13)	C9	C7	C3	107.5(4)
C29	W1	C31	88.68(13)	C9	C7	C8	112.0(7)
C29	W1	C32	85.87(13)	C10	C7	C3	114.8(4)
C29	W1	C33	89.74(13)	C10	C7	C8	107.0(5)
C30	W1	P1	87.76(9)	C10	C7	C9	106.8(6)
C30	W1	C31	89.27(14)	C10S	C7	C9S	108.5(9)
C30	W1	C32	175.33(13)	C5	C11	C13	109.9(3)
C30	W1	C33	94.40(13)	C12	C11	C5	108.7(3)
C31	W1	P1	95.26(9)	C12	C11	C13	109.4(3)
C31	W1	C33	175.99(13)	C14	C11	C5	111.8(3)
C32	W1	P1	96.65(9)	C14	C11	C12	109.0(3)
C32	W1	C31	88.78(15)	C14	C11	C13	108.0(3)
C32	W1	C33	87.44(14)	C16	C15	P1	121.1(2)
C33	W1	P1	86.49(9)	C16	C15	C20	118.5(3)
C34	W2	P1	175.22(9)	C20	C15	P1	120.4(2)
C34	W2	C35	87.96(12)	C15	C16	C17	121.6(3)
C34	W2	C36	87.52(13)	C16	C17	C21	119.4(3)
C34	W2	C37	88.83(13)	C18	C17	C16	117.8(3)
C34	W2	C38	87.16(13)	C18	C17	C21	122.8(3)
C35	W2	P1	87.28(9)	C17	C18	C19	122.7(3)
C35	W2	C38	93.92(13)	C18	C19	C25	119.5(3)
C36	W2	P1	92.15(9)	C20	C19	C18	117.5(3)
C36	W2	C35	90.85(13)	C20	C19	C25	122.9(3)
C36	W2	C38	172.72(13)	C19	C20	C15	121.9(3)
C37	W2	P1	95.90(9)	C22	C21	C17	108.3(3)
C37	W2	C35	175.54(13)	C23	C21	C17	110.7(3)
C37	W2	C36	85.91(15)	C23	C21	C22	109.2(3)
C37	W2	C38	89.02(14)	C24	C21	C17	112.0(3)
C38	W2	P1	93.57(9)	C24	C21	C22	108.3(3)
W2	P1	W1	120.78(3)	C24	C21	C23	108.3(3)

P2	P1	W1	100.63(3)	C19	C25	C28	110.0(3)
P2	P1	W2	107.61(4)	C26	C25	C19	108.3(3)
C15	P1	W1	112.64(9)	C26	C25	C28	109.9(3)
C15	P1	W2	114.40(10)	C27	C25	C19	112.3(3)
C15	P1	P2	96.46(10)	C27	C25	C26	108.6(4)
O1	P2	P1	111.97(10)	C27	C25	C28	107.7(3)
O1	P2	C1	111.87(14)	O2	C29	W1	178.9(3)
C1	P2	P1	115.13(10)	O3	C30	W1	176.1(3)
C2	C1	P2	118.7(2)	O4	C31	W1	176.0(3)
C2	C1	C6	121.1(3)	O5	C32	W1	175.1(3)
C6	C1	P2	120.0(2)	O6	C33	W1	177.3(3)
C1	C2	C3	120.3(3)	O7	C34	W2	178.6(3)
C2	C3	C7	121.2(3)	O8	C35	W2	177.7(3)
C4	C3	C2	117.7(3)	O9	C36	W2	174.4(3)
C4	C3	C7	121.2(3)	O10	C37	W2	175.2(3)
C3	C4	C5	123.2(3)	O11	C38	W2	174.9(3)
C4	C5	C11	119.1(3)	N	C39	C41	107.9(2)
C6	C5	C4	117.9(3)	C40	C39	N	106.6(3)
C6	C5	C11	122.9(3)	C40	C39	C41	112.2(3)
C5	C6	C1	119.8(3)	C42	C39	N	106.7(3)
C3	C7	C8	108.8(5)	C42	C39	C40	111.6(3)
C3	C7	C9S	106.4(6)	C42	C39	C41	111.5(3)
C3	C7	C10S	107.4(6)	C43	C44	C45	118.6(6)
C8S	C7	C3	113.5(5)	C46	C45	C44	116.1(8)
C8S	C7	C9S	109.5(8)	C45	C46	C47	114.6(8)

7.1.23. Trispentacarbonyl[1,2-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}diphos-phenyl- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (45)

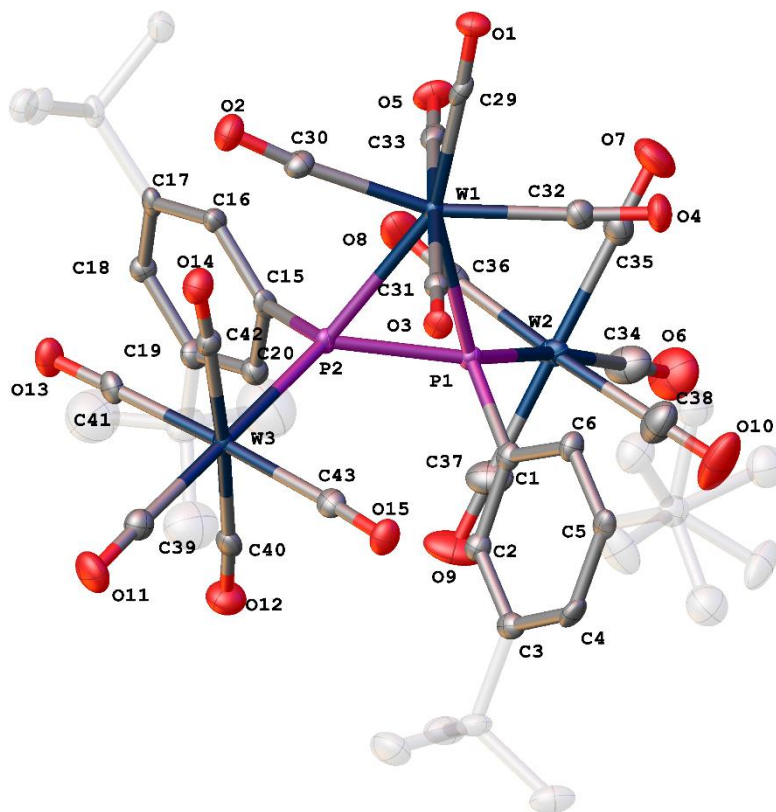


Abbildung 7.23. Molekülstruktur im Einkristall von **45**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die *tert*-Butylgruppen transparent dargestellt. Die *tert*-Butylgruppe zeigt eine Splitlage (56:44). Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.67. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **45**.

Identifikationscode	GSTR692, GXray6230f
Kristallhabitus	Klare orangene Platte
Gerät	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₄₃ H ₄₂ O ₁₅ P ₂ W ₃
Einheitsformel	C ₄₃ H ₄₂ O ₁₅ P ₂ W ₃
Molare Masse	1412.25
Temperatur / K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a / Å	11.8371(8)
b / Å	11.6773(8)
c / Å	35.137(2)
α / °	90
β / °	93.4403(13)
γ / °	90

Volumen / Å ³	4848.0(6)
Z	4
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.935
μ / mm ⁻¹	7.230
F(000)	2688.0
Kristallgröße / mm ³	0.16 × 0.14 × 0.02
Absorptionskorrektur	empirisch
T _{min} ; T _{max}	0.4100; 0.7462
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.338 to 56°
Vollständigkeit zu Theta	0.995
Unabhängige Reflexionen	91480
Daten/Einschränkung/Parameter	11658/90/611
Goodness-of-fit an F ²	1.182
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0429, wR ₂ = 0.0955
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0493, wR ₂ = 0.0983
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	3.50/-1.97

Tabelle 7.68. Bindungslängen *d* für **45**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
W1	P1	2.6175(17)	O13	C41	1.148(9)
W1	P2	2.6050(17)	O14	C42	1.155(9)
W1	C29	2.046(7)	O15	C43	1.137(9)
W1	C30	2.070(7)	C1	C2	1.403(10)
W1	C31	2.046(7)	C1	C6	1.386(9)
W1	C32	2.079(7)	C2	C3	1.385(10)
W1	C33	2.064(7)	C3	C4	1.396(10)
W2	P1	2.5203(17)	C3	C7	1.547(10)
W2	C34	1.998(9)	C4	C5	1.388(10)
W2	C35	2.047(8)	C5	C6	1.391(9)
W2	C36	2.072(8)	C5	C11	1.539(10)
W2	C37	2.041(9)	C7	C8	1.529(11)
W2	C38	2.038(9)	C7	C9	1.533(11)
W3	P2	2.5262(17)	C7	C10	1.549(11)
W3	C39	1.997(8)	C11	C12	1.538(17)
W3	C40	2.036(8)	C11	C12S	1.42(2)
W3	C41	2.041(7)	C11	C13	1.634(16)
W3	C42	2.022(7)	C11	C13S	1.52(2)
W3	C43	2.066(7)	C11	C14	1.471(16)
P1	P2	2.136(2)	C11	C14S	1.64(2)
P1	C1	1.829(7)	C15	C16	1.392(9)
P2	C15	1.825(7)	C15	C20	1.398(10)
O1	C29	1.137(8)	C16	C17	1.405(9)

O2	C30	1.126(9)	C17	C18	1.386(10)
O3	C31	1.142(8)	C17	C21	1.532(10)
O4	C32	1.126(9)	C18	C19	1.414(10)
O5	C33	1.129(9)	C19	C20	1.401(9)
O6	C34	1.149(11)	C19	C25	1.531(10)
O7	C35	1.130(10)	C21	C22	1.536(10)
O8	C36	1.127(10)	C21	C23	1.517(10)
O9	C37	1.145(10)	C21	C24	1.534(10)
O10	C38	1.145(11)	C25	C26	1.520(15)
O11	C39	1.145(9)	C25	C27	1.514(14)
O12	C40	1.157(9)	C25	C28	1.503(17)

Tabelle 7.69. Bindungswinkel φ für 45.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
P2	W1	P1	48.28(5)	C3	C2	C1	120.8(6)
C29	W1	P1	157.61(19)	C2	C3	C4	118.0(6)
C29	W1	P2	154.10(19)	C2	C3	C7	120.9(6)
C29	W1	C30	78.7(3)	C4	C3	C7	120.9(6)
C29	W1	C32	82.3(3)	C5	C4	C3	122.5(6)
C29	W1	C33	91.9(3)	C4	C5	C6	118.1(6)
C30	W1	P1	123.5(2)	C4	C5	C11	121.9(6)
C30	W1	P2	75.7(2)	C6	C5	C11	119.9(6)
C30	W1	C32	160.9(3)	C1	C6	C5	120.9(7)
C31	W1	P1	93.11(19)	C3	C7	C10	110.2(7)
C31	W1	P2	87.28(19)	C8	C7	C3	111.4(6)
C31	W1	C29	89.1(3)	C8	C7	C9	110.2(7)
C31	W1	C30	90.1(3)	C8	C7	C10	107.9(7)
C31	W1	C32	90.9(3)	C9	C7	C3	108.7(6)
C31	W1	C33	178.8(3)	C9	C7	C10	108.4(7)
C32	W1	P1	75.4(2)	C5	C11	C13	106.7(8)
C32	W1	P2	123.4(2)	C5	C11	C14S	102.5(9)
C33	W1	P1	85.73(19)	C12	C11	C5	114.4(8)
C33	W1	P2	92.10(19)	C12	C11	C13	102.9(10)
C33	W1	C30	90.7(3)	C12S	C11	C5	112.8(10)
C33	W1	C32	88.6(3)	C12S	C11	C13S	112.6(13)
C34	W2	P1	172.0(3)	C12S	C11	C14S	113.5(13)
C34	W2	C35	89.4(4)	C13S	C11	C5	110.9(10)
C34	W2	C36	90.3(4)	C13S	C11	C14S	103.8(13)
C34	W2	C37	88.7(4)	C14	C11	C5	113.2(8)
C34	W2	C38	87.9(4)	C14	C11	C12	110.6(11)
C35	W2	P1	94.1(2)	C14	C11	C13	108.2(11)
C35	W2	C36	87.2(3)	C16	C15	P2	121.7(5)
C36	W2	P1	97.1(2)	C16	C15	C20	119.0(6)

C37	W2	P1	87.8(2)	C20	C15	P2	118.0(5)
C37	W2	C35	178.1(3)	C15	C16	C17	121.6(6)
C37	W2	C36	92.3(3)	C16	C17	C21	119.0(6)
C38	W2	P1	84.9(3)	C18	C17	C16	118.1(6)
C38	W2	C35	90.0(4)	C18	C17	C21	122.9(6)
C38	W2	C36	176.7(3)	C17	C18	C19	122.1(6)
C38	W2	C37	90.4(4)	C18	C19	C25	120.7(6)
C39	W3	P2	177.7(2)	C20	C19	C18	117.9(6)
C39	W3	C40	90.7(3)	C20	C19	C25	121.4(7)
C39	W3	C41	92.1(3)	C15	C20	C19	121.2(7)
C39	W3	C42	88.0(3)	C17	C21	C22	108.7(5)
C39	W3	C43	85.1(3)	C17	C21	C24	109.6(6)
C40	W3	P2	87.8(2)	C23	C21	C17	112.7(6)
C40	W3	C41	86.7(3)	C23	C21	C22	108.4(6)
C40	W3	C43	93.3(3)	C23	C21	C24	108.1(6)
C41	W3	P2	86.0(2)	C24	C21	C22	109.4(6)
C41	W3	C43	177.2(3)	C26	C25	C19	112.4(8)
C42	W3	P2	93.4(2)	C27	C25	C19	112.2(8)
C42	W3	C40	176.3(3)	C27	C25	C26	105.9(9)
C42	W3	C41	89.9(3)	C28	C25	C19	107.7(8)
C42	W3	C43	90.0(3)	C28	C25	C26	110.2(10)
C43	W3	P2	96.8(2)	C28	C25	C27	108.3(10)
W2	P1	W1	124.44(7)	O1	C29	W1	177.7(6)
P2	P1	W1	65.55(6)	O2	C30	W1	174.1(6)
P2	P1	W2	130.73(9)	O3	C31	W1	177.4(6)
C1	P1	W1	110.7(2)	O4	C32	W1	176.7(7)
C1	P1	W2	113.1(2)	O5	C33	W1	178.7(7)
C1	P1	P2	103.7(2)	O6	C34	W2	177.4(9)
W3	P2	W1	122.31(7)	O7	C35	W2	179.4(8)
P1	P2	W1	66.16(6)	O8	C36	W2	175.3(7)
P1	P2	W3	128.77(9)	O9	C37	W2	178.6(8)
C15	P2	W1	112.6(2)	O10	C38	W2	178.9(9)
C15	P2	W3	112.5(2)	O11	C39	W3	178.3(7)
C15	P2	P1	106.7(2)	O12	C40	W3	175.2(6)
C2	C1	P1	117.4(5)	O13	C41	W3	179.1(7)
C6	C1	P1	122.8(5)	O14	C42	W3	178.1(6)
C6	C1	C2	119.5(6)	O15	C43	W3	173.6(6)

7.1.24. Bispentacarbonyl[5,6-bis{3,5-di(*tert*-butyl)phenyl}-4-ethylcarboxylat-2-ethoxy-1-oxa-5,6-diphospha-3,4-diazin- $\kappa P^{1,2}$]wolfram(0) (52)

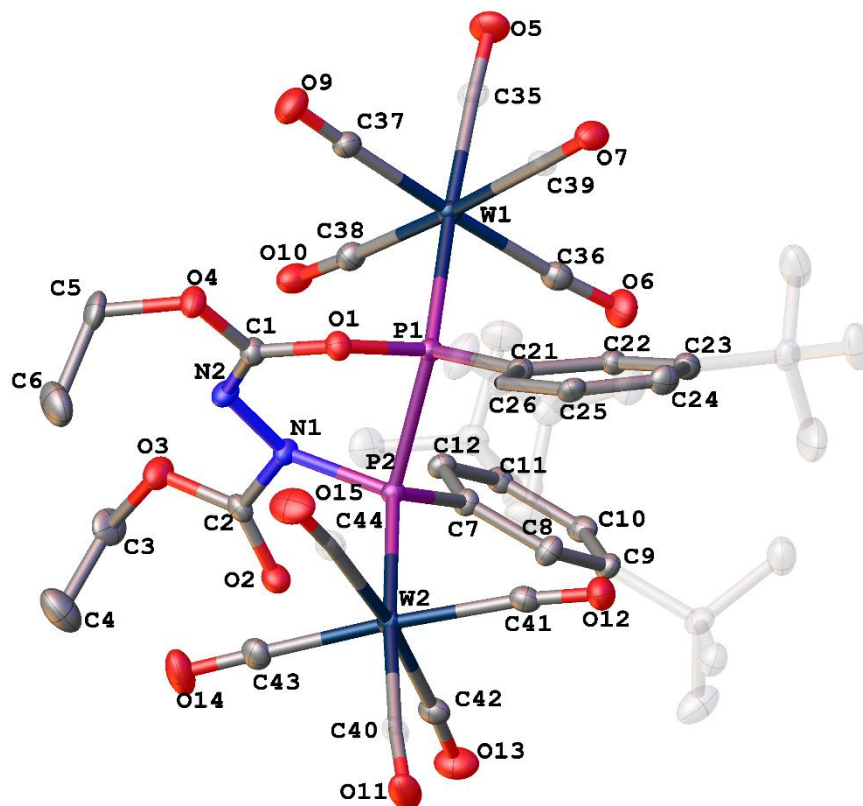


Abbildung 7.24. Molekülstruktur im Einkristall von **52**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die *tert*-Butylgruppen transparent dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.70. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **52**.

Kristallhabitus	Klare farblose Platte
Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ N ₂ O ₁₄ P ₂ W ₂
Einheitsformel	C ₄₄ H ₄₈ O ₁₄ P ₂ W ₂
Molare Masse	1262.51
Temperatur / K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a / Å	11.4333(2)
b / Å	18.8510(3)
c / Å	11.5017(2)
α / °	90
β / °	90.5880(10)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2476.42(7)
Z	2
Dichte ρ_{calc} g/cm ³	1.693

μ / mm^{-1}	4.769
F(000)	1240
Kristallgröße / mm^3	0.398 x 0.242 x 0.108
Absorptionskorrektur	empirisch
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Grenzen für Datensammlung / °	3.273 to 33.217°
Vollständigkeit zu Theta	0.988
Reflexionen gesammelt	17315
Unabhängige Reflexionen	17315
Daten/Einschränkung/Parameter	17315 /1/592
Goodness-of-fit an F^2	1.006
Finale R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0808$
Finale R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.0837$
Größte Differenz Signal/Loch / $e \text{ \AA}^{-3}$	1.683/-2.063

Tabelle 7.71. Bindungslängen d für **52**.

Atom	Atom	$d / \text{Å}$	Atom	Atom	$d / \text{Å}$
W1	C35	2.008(6)	O4	C5	1.449(7)
W1	C38	2.035(6)	O5	C35	1.156(7)
W1	C39	2.045(6)	O6	C36	1.157(8)
W1	C36	2.047(7)	O7	C39	1.133(7)
W1	C37	2.049(6)	O9	C37	1.141(8)
W1	P1	2.4596(15)	O10	C38	1.144(8)
W2	C40	2.004(6)	O11	C40	1.145(7)
W2	C43	2.035(7)	O12	C41	1.136(8)
W2	C44	2.036(6)	O13	C42	1.137(8)
W2	C42	2.046(6)	O14	C43	1.153(8)
W2	C41	2.049(6)	O15	C44	1.157(8)
W2	P2	2.4865(15)	N1	C2	1.388(7)
P1	O1	1.667(4)	N1	N2	1.408(7)
P1	C21	1.794(6)	N2	C1	1.267(7)
P2	P1	2.2416(19)	C3	C4	1.498(10)
P2	N1	1.744(5)	C5	C6	1.507(11)
P2	C7	1.817(5)	C7	C8	1.387(8)
O1	C1	1.354(7)	C7	C12	1.391(7)
O2	C2	1.209(7)	C8	C9	1.378(7)
O3	C2	1.327(7)	C9	C10	1.403(8)
O3	C3	1.457(7)	C9	C13	1.538(8)
O4	C1	1.347(7)	C10	C11	1.538(8)
C11	C12	1.395(7)	C21	C26	1.389(8)
C11	C17	1.544(8)	C21	C22	1.404(8)
C13	C14	1.525(9)	C22	C23	1.394(8)
C13	C16	1.535(9)	C23	C24	1.398(8)

C13	C15	1.553(10)	C23	C27	1.536(9)
C17	C19	1.534(10)	C24	C25	1.402(8)
C17	C18	1.536(9)	C25	C26	1.378(8)
C17	C20	1.545(9)	C25	C31	1.540(8)
C21	C26	1.389(8)	C27	C29	1.522(11)
C27	C29	1.522(11)	C31	C33	1.523(9)
C27	C30	1.524(9)	C31	C34	1.528(9)
C27	C28	1.532(10)	C31	C32	1.557(9)

Tabelle 7.72. Bindungswinkel φ für 52.

Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$	Atom	Atom	Atom	$\varphi / ^\circ$
C35	W1	C38	92.3(3)	C40	W2	P2	176.17(18)
C35	W1	C39	87.8(2)	C43	W2	P2	90.30(18)
C38	W1	C39	176.1(2)	C44	W2	P2	94.20(18)
C35	W1	C36	89.7(3)	C42	W2	P2	88.96(17)
C38	W1	C36	93.7(3)	C41	W2	P2	91.96(17)
C39	W1	C36	90.2(2)	O1	P1	C21	99.3(2)
C35	W1	C37	89.4(2)	O1	P1	P2	92.77(16)
C38	W1	C37	88.7(2)	C21	P1	P2	104.58(19)
C39	W1	C37	87.4(2)	O1	P1	W1	114.98(16)
C36	W1	C37	177.5(3)	C21	P1	W1	116.24(19)
C35	W1	P1	174.78(19)	P2	P1	W1	124.13(7)
C38	W1	P1	92.86(17)	N1	P2	C7	105.2(2)
C39	W1	P1	86.98(16)	N1	P2	P1	91.08(17)
C36	W1	P1	90.80(17)	C7	P2	P1	102.0(2)
C37	W1	P1	89.89(17)	N1	P2	W2	116.70(18)
C40	W2	C43	92.5(2)	C7	P2	W2	119.3(2)
C40	W2	C44	88.6(3)	P1	P2	W2	118.05(7)
C43	W2	C44	85.8(3)	C1	O1	P1	116.9(4)
C40	W2	C42	88.5(3)	C2	O3	C3	115.0(5)
C43	W2	C42	87.9(3)	C1	O4	C5	115.9(5)
C44	W2	C42	172.9(3)	C2	N1	N2	113.9(5)
C40	W2	C41	85.1(2)	C2	N1	P2	116.3(4)
C43	W2	C41	177.0(3)	N2	N1	P2	124.5(1)
C44	W2	C41	96.0(3)	C1	N2	N1	121.4(5)
C42	W2	C41	90.2(3)	N2	C1	O4	121.1(5)
N2	C1	O1	131.2(5)	C22	C23	C27	119.1(5)
O4	C1	O1	107.7(5)	C24	C23	C27	123.6(5)
O2	C2	O3	126.2(5)	C23	C24	C25	122.8(5)
O2	C2	N1	121.3(5)	C26	C25	C24	118.2(5)
O3	C2	N1	112.5(5)	C26	C25	C31	119.8(5)
O3	C3	C4	111.8(6)	C24	C25	C31	122.0(5)
O4	C5	C6	111.6(6)	C25	C26	C21	120.9(6)

C8	C7	C12	119.6(5)	C29	C27	C30	109.3(6)
C8	C7	P2	116.3(4)	C29	C27	C28	110.0(7)
C10	C9	C13	119.9(2)	C30	C27	C28	107.0(6)
C11	C10	C9	122.2(5)	C29	C27	C23	108.6(5)
C10	C11	C12	118.2(5)	C30	C27	C23	112.1(5)
C10	C11	C17	121.6(5)	C28	C27	C23	109.7(5)
C12	C11	C17	120.2(5)	C33	C31	C34	108.8(54)
C7	C12	C11	120.7(5)	C33	C31	C25	112.3(5)
C14	C13	C16	109.1(6)	C34	C31	C25	111.6(5)
C14	C13	C9	112.2(5)	C33	C31	C32	108.7(6)
C16	C13	C9	108.9(5)	C34	C31	C32	108.5(6)
C14	C13	C15	108.0(5)	C25	C31	C32	106.8(5)
C16	C13	C15	109.9(6)	O5	C35	W1	177.6(6)
C9	C13	C15	108.7(5)	O6	C36	W1	175.6(6)
C19	C17	C18	108.3(6)	O9	C37	W1	178.0(6)
C19	C17	C11	110.6(5)	O10	C38	W1	177.7(5)
C18	C17	C11	111.6(5)	O7	C39	W1	178.7(6)
C19	C17	C20	109.7(6)	O11	C40	W2	175.5(5)
C18	C17	C20	108.7(5)	O12	C41	W2	174.5(5)
C11	C17	C20	107.8(5)	O13	C42	W2	176.7(5)
C26	C21	C22	120.0(5)	O14	C43	W2	178.1(6)
C26	C21	P1	122.1(5)	O15	C44	W2	175.0(6)
C22	C21	P1	117.6(4)	C22	C23	C24	117.3(6)
C23	C22	C21	120.7(5)				

7.1.25. Pentacarbonyl[isopropylamino(1-naphthyl)phosphan- κP]wolfram(0) (55b)

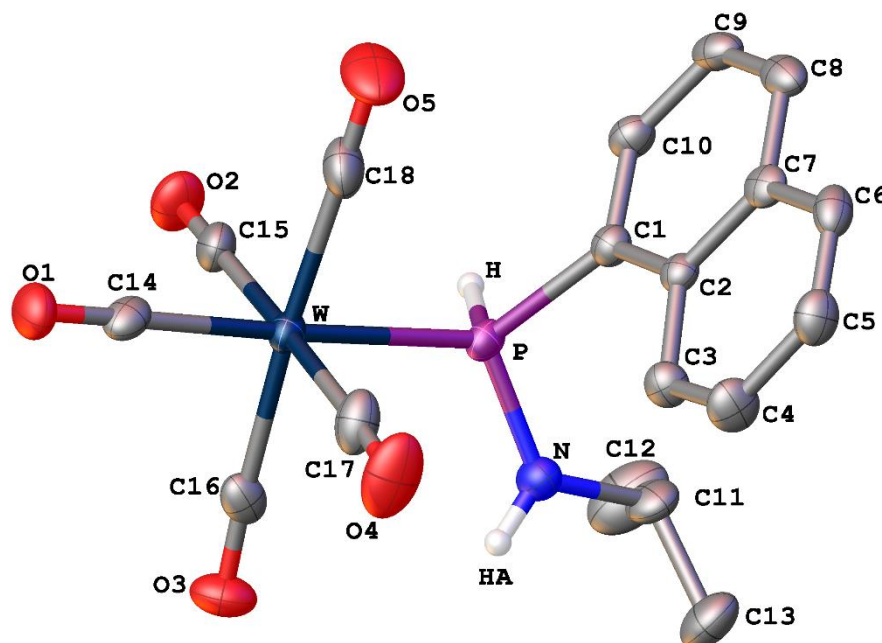


Abbildung 7.25. Molekülstruktur im Einkristall von **55b**. Die strukturell nicht relevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind auf 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

Tabelle 7.73. Einkristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für **55b**.

Identifikationscode	GSTR694, GXray6153
Kristallhabitus	Klare farblose Platte
Gerät	STOE IPDS-2T
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ NO ₅ PW
Einheitsformel	C18 H16 N O5 P W
Molare Masse	541.14
Temperatur / K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a / Å	11.1784(5)
b / Å	23.7095(9)
c / Å	7.7250(4)
α / °	90
β / °	105.596(4)
γ / °	90
Volumen / Å ³	1972.01(16)
Z	4
Dichte ρ _{calc} g/cm ³	1.823
μ / mm ⁻¹	5.965
F(000)	1040.0

Kristallgröße / mm ³	0.12 × 0.03 × 0.03
Absorptionskorrektur	Integration
T _{min} ; T _{max}	0.5697; 0.7318
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Grenzen für Datensammlung / °	5.738 to 53.998°
Vollständigkeit zu Theta	0.998
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -30 ≤ k ≤ 26, -8 ≤ l ≤ 9
Reflexionen gesammelt	15279
Unabhängige Reflexionen	4295 [R _{int} = 0.0688, R _{sigma} = 0.0700]
Daten/Einschränkung/Parameter	4295/0/242
Goodness-of-fit an F ²	0.841
Finale R Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0295, wR ₂ = 0.0509
Finale R Indexe [alle Daten]	R ₁ = 0.0542, wR ₂ = 0.0544
Größte Differenz Signal/Loch / e Å ⁻³	1.27/-1.15

Tabelle 7.74. Bindungslängen *d* für **55b**.

Atom	Atom	<i>d</i> / Å	Atom	Atom	<i>d</i> / Å
W	P	2.4919(13)	C1	C2	1.434(6)
W	C14	2.003(5)	C1	C10	1.375(7)
W	C15	2.052(6)	C2	C3	1.427(7)
W	C16	2.025(6)	C2	C7	1.410(6)
W	C17	2.034(6)	C3	C4	1.364(7)
W	C18	2.045(6)	C4	C5	1.401(7)
P	N	1.657(5)	C5	C6	1.357(8)
P	C1	1.823(5)	C6	C7	1.426(7)
O1	C14	1.157(6)	C7	C8	1.415(7)
O2	C15	1.143(6)	C8	C9	1.374(8)
O3	C16	1.155(7)	C9	C10	1.401(7)
O4	C17	1.137(7)	C11	C12	1.505(9)
O5	C18	1.147(7)	C11	C13	1.511(8)
N	C11	1.475(7)			

Tabelle 7.75. Bindungswinkel φ für **55b**.

Atom	Atom	Atom	φ / °	Atom	Atom	Atom	φ / °
C14	W	P	177.50(17)	C3	C2	C1	123.4(4)
C14	W	C15	91.5(2)	C7	C2	C1	118.9(4)
C14	W	C16	92.4(2)	C7	C2	C3	117.8(4)
C14	W	C17	89.1(2)	C4	C3	C2	121.0(5)
C14	W	C18	91.0(2)	C3	C4	C5	120.8(5)
C15	W	P	86.68(15)	C6	C5	C4	120.0(5)
C16	W	P	89.25(15)	C5	C6	C7	120.8(5)
C16	W	C15	90.7(2)	C2	C7	C6	119.6(5)
C16	W	C17	87.4(2)	C2	C7	C8	119.7(4)

C16	W	C18	176.1(2)	C8	C7	C6	120.7(5)
C17	W	P	92.77(15)	C9	C8	C7	120.6(5)
C17	W	C15	178.0(3)	C8	C9	C10	119.7(5)
C17	W	C18	90.7(2)	C1	C10	C9	121.7(5)
C18	W	P	87.41(16)	N	C11	C12	111.2(5)
C18	W	C15	91.2(2)	N	C11	C13	109.4(5)
N	P	W	116.07(17)	C12	C11	C13	113.3(6)
N	P	C1	108.3(2)	O1	C14	W	179.4(5)
C1	P	W	117.93(16)	O2	C15	W	178.9(5)
C11	N	P	123.7(4)	O3	C16	W	177.0(4)
C2	C1	P	123.6(4)	O4	C17	W	177.0(5)
C10	C1	P	116.7(3)	O5	C18	W	178.4(5)
C10	C1	C2	119.4(4)				

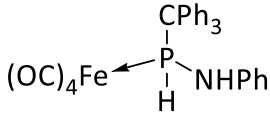
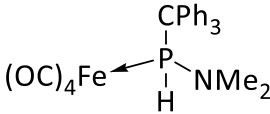
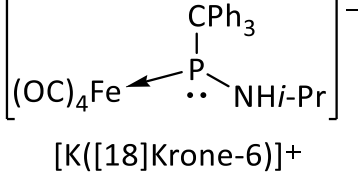
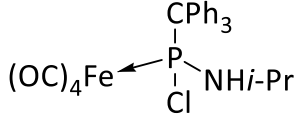
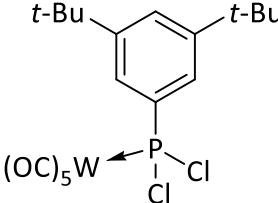
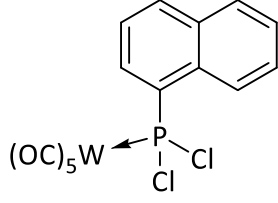
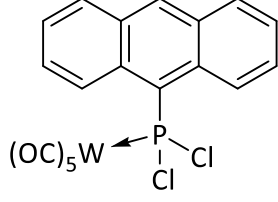
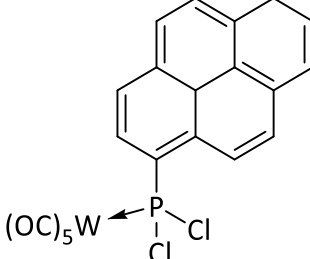
7.2. Abkürzungsverzeichnis

[12]Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
[14]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
Bisyl	Bis(trimethylsilyl)methyl
br	broad
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
Δ	Thermische Energie
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DMAD	Acetylendicarbonsäuredimethylester
Dmp	2,6-Dimesitylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
HMDS	Hexamethyldisilazan

HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
Is	2,4,6-Tris(<i>iso</i> -propyl)phenyl
IR	Infrarot
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LIFDI	<i>liquid injection field desorption ionization</i> , englisch für Flüssigkeit einspritzende Felddesorptions Ionisation
m	Multipllett
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption ionization</i> , englisch für Matrix assistierte Laser Desorption Ionisation
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , englisch für Kernspinresonanz
NRT	<i>natural resonance theory</i> , englisch für natürliche Resonanztheorie
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sat	Satelitt
SET	<i>single electron transfer</i> , englisch für Einelektronenübertragung
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Tms	Trimethylsilyl
Triflat	Trifluormethansulfonat
Trt	Triphenylmethyl
VT	Variable Temperatur

7.3. Verzeichnis isolierter Verbindungen

Verbindung	Reaktionsschiffre	$\delta(^{31}\text{P})$ / ppm	Struktur
<i>cis</i> -3	AS-244	-16.3, -30.5 in C_6D_6	
<i>trans</i> -4	AS-241	-44.6, -20.8 in C_6D_6	
<i>cis</i> -5 und <i>trans</i> -5	AS-243	-26.6, -21.4 (Hauptisomer), 30.9, 41.4 (Nebenisomer) in C_6D_6	
11	AS-130	219.3 in THF- d_8	
15	AS-221	118.1 in THF- d_8	
16	AS-225	147.1 in C_6D_6	
17	TT-7	88.2 in C_6D_6	
18a	TT-58	106.8 in C_6D_6	
18b	TT-4	97.6 in C_6D_6	
18c	TT-21	86.0 in C_6D_6	
18d	TT-48	102.1 in C_6D_6	

Verbindung	Reaktionsschiffre	$\delta(^{31}\text{P})$ / ppm	Struktur
18e	TT-16	97.1 in C_6D_6	
19	TT-14	128.2 in C_6D_6	
22	TT-29	114.9 in THF- d_8	
23	TT-60	174.4 in C_6D_6	
26a	AS-360	131.3 in C_6D_6	
26b	AS-186	127.3 in C_6D_6	
26c	AS-154	136.5 in C_6D_6	
26d	AS-400	129.5 in CDCl_3	

Verbindung	Reaktionsschiffre	$\delta(^{31}\text{P}) / \text{ppm}$	Struktur
31	AS-446	-2.25, 8.85 in CDCl_3 bei -60°C	
32	AS-418	-73.6, 52.2 in THF-d_8	<p style="text-align: center;">[Li([12]Krone-4)]⁺</p>
33	AS-387	15.6, 102.0 in C_6D_6	
35a	AS-358	-14.0, 67.1 (Hauptisomer), -10.0, 66.3 (Neben- isomer) in C_6D_6	
35b	AS-419	-3.7, 58.8 in C_6D_6	

Verbindung	Reaktionsschiffre	$\delta(^{31}\text{P}) / \text{ppm}$	Struktur
38	AS-401	-28.7, 42.3 in C_6D_6	
40	AS-370	43.1 (Hauptisomer) 45.3 (Nebenisomer) in CDCl_3	
42	AS-457	-77.2, 47.5 in CDCl_3	
44	AS-509	0.2, 115.9 in CDCl_3	
52	AS-448	68.0, 135.0 in CDCl_3	

Verbindung	Reaktionsschiffre	$\delta(^{31}\text{P}) / \text{ppm}$	Struktur
55b	AS-474	17.6 in C_6D_6	
57b	AS-480	17.6 in C_6D_6	