

Beiträge zur Chemie
übergangsmetallkoordinierter *P*-Cp*
substituierter Heterocyclen und P,C-
Käfigverbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Maren Bode

aus

Hannover

Bonn, Juni 2009

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

1. Gutachter	Prof. Dr. R. Streubel
2. Gutachter	Prof. Dr. E. Niecke
Eingereicht am:	25.02.2009
Tag der Promotion:	25.06.2009

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/ elektronisch publiziert

Erscheinungsjahr: 2009

Was wir wissen, ist ein Tropfen; was wir nicht wissen, ein Ozean.

Isaac Newton

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

- 1) M. Bode, M. Nieger, R. Streubel: „Synthesis of the first 1,3,4 λ^3 -dioxaphospholane complexes“, *Organometallics* 2007, 26, 245-246.
- 2) R. Streubel, M. Bode, G. von Frantzius, C. Hrib, P. G. Jones, A. Monsees: „Metal-directed synthesis of complexes featuring functional P,C-cage ligands with PP-bonds“, *Organometallics* 2007, 26, 1371-1375.
- 3) M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, „Synthesis of Novel O,P,C-Cage Complexes via Thermal C–O Ring Opening of an Oxaphosphirane W(CO)₅ Complex“, *Organometallics* 2008, 27(11), 2664-2667.
- 4) R. Streubel, M. Bode, J. Marinas Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, „Facile Synthesis of Pentacarbonyl tungsten(0) Complexes with Oxaphosphirane Ligands“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635(8), 1163-1171.

Tagungsbeiträge:

- 1) M. Bode, A. Monsees, R. Streubel, GDCh-Jahrestagung 2003, München/Germany, Oktober 2003: „Efficient syntheses and structures of achiral and chiral P,C-cage compounds“, (Poster, Wöhler-056).
- 2) M. Bode, A. Monsees, R. Streubel, 16th International Conference on Phosphorus Chemistry, Birmingham/Großbritannien, Juli 2004: „Metal-directed syntheses of P,C-cage compounds“, (Poster, PS2-004).
- 3) M. Bode, R. Streubel, GDCh-Jahrestagung 2005, Düsseldorf/Deutschland, September 2005: „New Studies on the Reactivity of *P*-Cp*-substituted Phosphinidene Complexes“, (Poster, P-AC-011).
- 4) M. Bode, R. Streubel, 1st Ph.D. Meeting on Main Group Element Chemistry, Graz/Österreich, 18. April 2006: „Neue Reaktionen *P*-Cp*-substituierter Phosphinidenkomplexe“ (Vortrag).
- 5) M. Bode, G. von Frantzius, M. Nieger, R. Streubel, 4th Ph.D. Meeting on Phosphorus Chemistry, Zandvoort/Niederlande, 12. März 2007: „*P*-C₅Me₅-substituted terminal Phosphinidene Complexes: How do they look like?“ (Vortrag).
- 6) M. Bode, R. Streubel, 2. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop Hauptgruppenelementchemie, Bad Münster am Stein/Deutschland, 28. Oktober 2007; „Synthesis and thermal ring opening of *P*-functional oxaphosphirane complexes: first evidence for radical reactions“ (Vortrag).

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel danke ich für die Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine ständige Diskussionsbereitschaft und zahlreichen Anregungen zu dieser Arbeit, sowie das Ermöglichen meiner Auslandsaufenthalte und der Teilnahme an diversen Tagungen.

Herrn Prof. Dr. Edgar Niecke danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und für die Anregungen und Diskussionen innerhalb und außerhalb der gemeinsamen Arbeitskreiseminare.

Frau Prof. Dr. Angela Marinetti danke ich für die freundliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe am Institut de Chimie des Substances Naturelles (CNRS) sowie für die hervorragende Unterstützung und viele Anregungen und Diskussionen während meines Aufenthalts. Darüberhinaus danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und eine schöne Zeit in Gif-sûr-Yvette (Paris) - während und nach der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Francesc Teixidor und Frau Dr. Clara Viñas danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) sowie für unzählige anregende Diskussionen und für eine erlebnisreiche Zeit an der UAB Barcelona. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Frau Ariadna Pepiol für die Hilfe bei der Vorbereitung und Organisation meines Aufenthaltes in Bellaterra, sowie für den freundlichen Empfang. Aber auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die vielen Diskussionen insbesondere im Rahmen der Kaffeerunden, sowie für eine Menge Spaß im Rahmen meines Aufenthaltes.

Für die Anfertigung von Einkristallröntgenstrukturanalysen gilt mein Dank Herrn Dr. Gregor Schnakenburg, Herrn Dr. Jörg Daniels, Herrn Prof. Dr. Peter Jones und Herrn Dr. Martin Nieger. Insbesondere Herrn Dr. Gregor Schnakenburg danke ich für das schnelle Bearbeiten diverser Kristallproben, sowie für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Zentralanalytik der chemischen Institute. Vor allem geht mein Dank für die Aufnahme zahlreicher Spektren und für die Durchführung der

NMR-Sondermessungen an Frau Karin Prochnicki. Darüberhinaus danke ich Frau Hannelore Spitz, Frau Ulrike Weynand und Herrn Claus Schmidt für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau Christine Sondag und Frau Dr. Marianne Engeser für die Aufnahme von MS-Spektren, sowie Frau Anna Martens für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ein wichtiger Bestandteil zum Gelingen dieser Arbeit war das gute Arbeitsklima in unserem Arbeitskreis. Es hat auch in ergebnislosen Zeiten Spaß gemacht, Forschung zu betreiben. Vielen Dank für die hervorragende Zusammenarbeit Emanuel, Gerd, Holger, Aysel, Janaina, Stefan, Susanne, Lili und Carolin. Mein besonderer Dank gilt, Gerd von Frantzius für die theoretischen Untersuchungen und für die Anregungen und Diskussionen, sowie Holger Helten, Aysel Özbolat-Schön, Stefan Fankel, Janaina Marinas Perez und Carolin Albrecht für die auch außerhalb des Labors vorhandene Unterstützung. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Dr. Nils Hoffmann für das gute Anlernen. Außerdem danke ich auch allen ACF- und Vertiefungspraktikanten, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt ebenso den (früheren) Mitarbeitern und Angestellten des Arbeitskreises von Prof. Dr. Edgar Niecke für die gute Zusammenarbeit bei der Organisation des Phosphorchemie-Workshops und für die vielen interessanten Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft.

Den Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert Glaum danke ich für die sehr gute „Etagennachbarschaft“. Desweiteren danke ich allen anderen Mitarbeitern und Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bonn für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Praktika sowie für diverse schöne gemeinsame Veranstaltungen.

Last but not least danke ich meinen Freunden und meiner Familie die mich immer unterstützt haben und auf die ich mich immer verlassen kann.

INHALTSVERZEICHNIS

I	Einleitung und Zielsetzung	9
I.1	Ausgewählte Konzepte zur Beschreibung der Bindungssituation von Phosphor(III)-Verbindungen	9
I.2	Ausgewählte Syntheserouten und -konzepte für P,C-Käfigverbindungen	17
I.2.1	Phosphaalkine als Precursor	17
I.2.2	Pentamethylcyclopentadienylphosphor-Verbindungen als Precursor	18
I.2.3	Verbrückende Ringschlussreaktion – Synthese von Azaphosphabarbaralanen	22
I.3	Zielsetzung	23
II	<i>P</i> -Cp*-2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe als Precursoren für P,C-Käfigverbindungen	25
II.1	Einleitung: 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexe	25
II.2	Reaktionen von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexen mit Alkinen	31
II.2.1	Versuche zur Synthese von chiralen P,C-Käfigverbindungen	31
II.2.2	Vergleich thermischer Reaktionen von 2 <i>H</i> -Azaphosphirenwolfram- und molybdänkomplexen mit Alkinderivaten	34
II.3	Monocyclische <i>P</i> -Cp*-Phosphirankomplexe	43
II.3.1	Reaktionen von <i>P</i> -Cp*-2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexen mit Alkenen	44
II.3.2	Synthese von Phosphirankomplexen	47
II.3.3	Synthese und Tautomerisierung eines <i>P</i> -Cp*-3,4-Dihydro-1,2-azaphospholkomplex-Diastereomerenpaars	48
II.4	Festkörperstrukturen mono- und polycyclischer-Phosphirankomplexe	54
II.5	Reaktionen der P,C-Käfigverbindungen 12a,b,j	59
II.5.1	Versuche zur Umesterung	59
II.5.2	Dekomplexierung	64
III	Synthese und Reaktionen von <i>P</i> -Cp*-Oxaphosphirankomplexen	67

INHALTSVERZEICHNIS

III.1	Einleitung: Oxaphosphirankomplexe	67
III.2	Reaktionen von <i>P</i> -Cp*-substituierten 2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplexen mit Aldehyden	69
III.2.1	Untersuchungen zum Reaktionsverlauf	69
III.3	Synthese von <i>P</i> -Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexen.....	77
III.3.1	Phosphinidenoidkomplexe – eine neue Synthesemethode	77
III.3.2	Synthese von <i>P</i> -Cp*-substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexen	93
III.3.3	Synthese der ersten <i>P</i> -Cp*-Oxaphosphiran-Molybdän- und Chromkomplexe	101
III.4	O,P,C-Käfigverbindungen.....	104
III.4.1	Einleitung	104
III.4.2	Thermische Reaktionen von Oxaphosphirankomplexen mit Aldehyden	105
III.4.3	Festkörperstrukturen von O,P,C-Käfigverbindungen	110
IV	Zusammenfassung.....	115
V	Experimenteller Teil	125
V.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	125
V.2	Messmethoden und Geräte.....	126
V.2.1	Schmelzpunktbestimmung	126
V.2.2	NMR-Spektroskopie	126
V.2.3	Massenspektren	126
V.2.4	IR-Spektroskopie.....	127
V.2.5	UV/Vis-Spektroskopie	127
V.2.6	Elementaranalyse	127
V.2.7	Röntgenstrukturanalyse.....	127
V.3	Chemikalien.....	127
V.4	Entsorgung	129
V.5	Synthese von {Pentacarbonyl-[3-(phenyl)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2 <i>H</i> -azaphosphiren- κ P]metall(0)} [10a,b].....	130

V.6	Synthese von [1,5,6,7,8-pentamethyl-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]komplexen.....	131
V.6.1	{Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2,3-bis(methoxycarbonyl)-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]wolfram(0)} [12a].....	132
V.6.2	{Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]wolfram(0)} [12b]	133
V.6.3	{Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]wolfram(0)} [12j].....	134
V.6.4	{Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]molybdän(0)} [58j]	135
V.7	Synthese von monocyclischen Phosphirankomplexen	137
V.7.1	{Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxycarbonyl-phosphiran-κP]wolfram (0)} [62a,b]	137
V.7.2	{Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-phenyl-phosphiran-κP]wolfram (0)} [63a,b]	139
V.7.3	{Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxy-phosphiran-κP]wolfram (0)} [64a,b]	142
V.7.4	{Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxy-phosphiran-κP]molybdän (0)} [65a,b].....	144
V.8	Synthese und Reaktion von {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxycarbonyl-5-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,2-aza-phosphol-κP]wolfram (0)} [67a,b; 69]	146
V.9	Reaktionen von [1,5,6,7,8-pentamethyl-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]komplexen	151
V.9.1	Reaktionen mit Lithiumhydroxid.....	151
V.9.2	Synthese von 1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en [81b]	156
V.10	Synthese von P-Cp*-1,3,4-Dioxaphospholankomplexen [87a-c]	158

INHALTSVERZEICHNIS

V.10.1	{Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-diphenyl-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} [87a]	158
V.10.2	{Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-tolyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} [87b]	159
V.10.3	{Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-anisyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} [87c]	161
V.11	Synthese der <i>P</i> -(1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan-komplexe [37a-c, 105-106]	162
V.11.1	{Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]wolfram(0)} [37a]	163
V.11.2	{Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]molybdän(0)} [37b]	164
V.11.3	{Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]-chrom(0)} [37c]	165
V.11.4	{Pentacarbonyl-[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]-wolfram(0)} [105]	167
V.11.5	{Pentacarbonyl-[dichlor-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]-wolfram(0)} [106].....	167
V.12	Erzeugung und Reaktion von Phosphinidenoidkomplexen	169
V.12.1	Reaktion von {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan- κ P]wolfram(0)} [37a] mit Lithiumdiisopropylamid	169
V.12.2	Reaktion von {Pentacarbonyl[dichlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan- κ P]wolfram(0)} [106] mit ^t Butyllithium	170
V.12.3	{Decacarbonyl-[μ -(1,2,3,4,5-Pentamethyl-7-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-6,7-diphosphatricyclo[3.2.0.0 ^{4,6}]hept-2-en- κ P6: κ P7)]di-wolfram(0)} [112]	171
V.13	Synthese von <i>P</i> -Cp*-Oxaphosphirankomplexen	174
V.13.1	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram(0)} [89a].....	176

INHALTSVERZEICHNIS

V.13.2	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methylphenyl)-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89b]	177
V.13.3	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methoxyphenyl)-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89c]	178
V.13.4	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89d]	179
V.13.5	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89e]	181
V.13.6	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89f]	182
V.13.7	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89g]	183
V.13.8	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]molybdän (0)} [118]	185
V.13.9	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]chrom (0)} [119]	187
V.14	Reaktionen von <i>P</i> -Cp*-Oxaphosphirankomplex 89a	189
V.14.1	{Pentacarbonyl[3,4,5,6,10-pentamethyl-7,9-diphenyl-2,8-dioxo-1-phosphatricyclo[4.2.2.0 ^{3,7}]oct-4-en- κ P]wolfram (0)} [120]	189
V.14.2	{Pentacarbonyl[3,4,5,6,7,8-hexamethyl-2-phenyl-9,10-dioxo-1-phosphatricyclo[4.3.1.0 ^{3,7}]non-4-en- κ P]wolfram (0)} [121]	191
VI	Literaturverzeichnis	193
Anhang	201
Verzeichnis der isolierten Verbindungen	203
Daten der Röntgenstrukturanalyse	208

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS UND GLOSSAR

ACEE	: Acetylen <u>carb</u> onsäure <u>ethyl</u> - <u>ester</u> , Propiolsäureethylester	E_{eff}	: elektronischer Einfluss von PR_3
Äq	: Äquivalent	EI	: Elektronenstoß-Ionisation
arom.	: aromatisch	Et	: Ethyl-
Å	: Ångstrom (= 10^{-10} m)	eV	: Elektronenvolt
ber.	: berechnet	g	: Gramm
br.	: breit	gef.	: gefunden
cm	: Zentimeter	Hz	: Hertz
Cp	: Cyclopentadienyl-	IR	: Infrarot
Cp*	: 1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopenta-2,4-dien-1-yl-	KBr	: Kaliumbromid
Cp*-H	: 1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopenta-2,4-dien	m	: Meter
Cp*-PCl ₂	: Dichlor(pentamethylcyclo- pentadienyl)phosphan	m/z	: Masse-Ladungs-Quotient
CSD	: Cambridge Structural Database (Kristallstrukturdatenbank) ^[1]	m_c	: kompliziertes Multiplett zentriert bei
δ	: chemische Verschiebung [ppm]	${}^nJ_{X,Y}$: Kopplungskonstante (von Element X mit Element Y über n Bindungen) [Hz]
d	: Dublett	Me	: Methyl-
DC	: Dünnschichtchromatographie	mg	: Milligramm
DCC	: Dicyclohexylcarbodiimid	mL	: Milliliter
DMAP	: (Dimethylamino)pyridin	mmol	: Millimol
DMAD	: Acetylendicarbonsäure- dimethylester, <u>Di</u> methyl- <u>a</u> cetylen <u>d</u> icarboxylat	mol	: Mol
DPPE	: 1,2-Bis-(<u>d</u> iphenyl <u>p</u> hosphino)- <u>e</u> than	MS	: Massenspektrometrie
EA	: Elementaranalyse	ν	: elektronischer Parameter (nach Tolman ^[2])
VI		$\tilde{\nu}$: Wellenzahl [cm^{-1}]
		nm	: Nanometer

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS UND GLOSSAR

NMR	: Magnetische Kernresonanz Spektroskopie	θ	: Tolmanwinkel ^[2] von PR_3 (auch Kegelwinkel genannt)
Ph	: Phenyl-	t	: Triplett
PhCN	: Benzonitril	THF	: Tetrahydrofuran
ppm	: parts per million		
q	: Quartett	${}^n[\text{E}_x\text{P}_y\text{C}_z]^{\text{R}^{\text{P}}(\text{R})}$	Käfigkurznomenklatur:
quint	: Quintett	n:	Anzahl kondensierter Ringe
R	: organischer Rest	E:	Heteroelement (O, N) {wenn vorhanden}
RT	: Raumtemperatur	x, y, z:	Anzahl der jeweiligen Elemente im (kondensierten) Haupttring/Gerüst
s	: Singulett	R^{P} :	Ringgrößen: Phosphor- heterocyclen (aufsteigende Reihenfolge)
S4'	: symmetrische Winkel- deformationskoordinate	(R):	Ringgrößen: verbleibende kondensierte Ringe
Sdp	: Siedepunkt		
S _{eff}	: sterischer Einfluss von PR_3 ;		
sept	: Septett		
Smp	: Schmelzpunkt		
S _{Sat}	: Singulett mit Satelliten		

I EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Phosphorverbindungen finden in Natur und Technik vielfältige Anwendungen.^[3] Neben der Verwendung in der Landwirtschaft, beispielsweise als Herbizide, oder als Additive bei der Petrolölförderung, spielen phosphororganische Verbindungen sowohl bei der Herstellung von Kunststoffen mit spezifischen Eigenschaften als auch in der Biochemie (z. B. in der DNA-Forschung oder als Neurosteroidanaloga) eine wichtige Rolle. Hierbei kommt Phosphor in den unterschiedlichsten chemischen Umgebungen vor, so dass sich zur eindeutigeren Beschreibung ein Präfixsystem etabliert hat. So gibt σ^n die Koordinationszahl bzw. die Anzahl der von Phosphor ausgehenden σ -Bindungen an, während sich λ^n auf die Wertigkeit bzw. die Gesamtanzahl der von Phosphor ausgehenden Bindungen (incl. π -Bindungen) bezieht.^[3] So werden Phosphorverbindungen, die (σ -gebundene) dreifach koordinierte Phosphorzentren aufweisen als $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphane bezeichnet. Letztere finden u. a. als Liganden in der Katalyse Verwendung. Hierbei ist die Entwicklung oder Verbesserung von Katalysatoren, insbesondere für asymmetrische Synthesen nach wie vor das Objekt intensiver Forschung. Eine Hauptvariationsmöglichkeit besteht in der Modifizierung (oder dem Design) der verwendeten Ligandsysteme. So können oft durch gezielte Veränderungen der Substituenten am Phosphor die sterischen oder elektronischen Eigenschaften der verwendeten Phosphanderivate,^[2] und damit auch die des gesamten Katalysators, in der gewünschten Art und Weise verändert werden.

I.1 Ausgewählte Konzepte zur Beschreibung der Bindungssituation von Phosphor(III)-Verbindungen

Zur Beschreibung und Quantifizierung der elektronischen und sterischen Ligandeigenschaften wurden verschiedene Systeme entwickelt, so stellte 1977 *Tolman*^[2] den elektronischen Parameter ν und den sterischen Parameter θ vor. Bei dem elektronischen Parameter ν handelt es sich um die mittels IR-Spektroskopie bestimmte Frequenz der A_1 -Carbonylstreckschwingung von $Ni(CO)_3L$ -Komplexen. Grundlage hierfür waren Untersuchungen von *Strohmeier*,^[4] der 1967 zeigen konnte, dass die elektronischen Eigenschaften von Phosphorliganden anhand der CO-Streckschwingung in monosubstituierten Übergangsmetallcarbonylkomplexen verglichen und bewertet werden können.

Der sterische Parameter θ – oft auch als Tolmanwinkel bezeichnet – hingegen ist definiert als der Apexwinkel eines zylindrischen Kegels, welcher im Abstand von 2.28 \AA vom Zentrum des Phosphoratoms seinen Ursprung hat und die van-der-Waals-Radien der äußersten Atome tangential einschließt (s. Abbildung 1, links). Er wird aus raumfüllenden („space-filling“) Strukturmodellen berechnet, wobei die Substituenten so angeordnet werden, dass θ den kleinstmöglichen Wert annimmt.

Die Zusammenstellung der Daten verschiedener Phosphanliganden L zeigte, dass sich die Winkel zwischen L und den anderen Liganden am Metall mit wachsendem sterischen Anspruch vergrößern, während der Metall-Phosphor-Bindungsabstand länger wird. Gleichzeitig ist auch die Komplexbildung zunehmend gehemmt, bzw. der Zerfall unter Ligandenaustausch verstärkt. Weiterhin wird hierdurch die Basizität des freien Elektronenpaares erhöht und durch den geringeren s-Charakter des freien Elektronenpaares werden $^1J_{M,P}$ -Kopplungskonstantenbeträge kleiner und es kommt zu einer Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz. Darüberhinaus ist auch zunehmend die Bildung der jeweils am wenigsten sterisch anspruchsvollen Isomere bzw. von Komplexen niedrigerer Koordinationszahl bevorzugt.

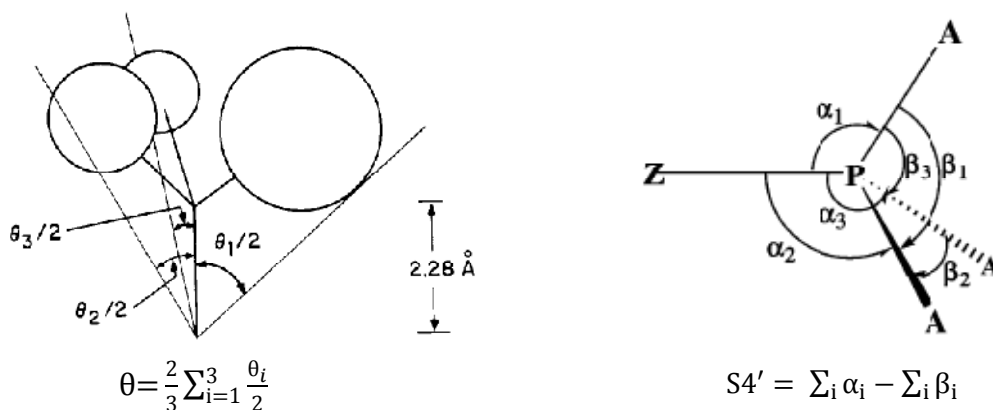


Abbildung 1 Definitionen ausgewählter sterischer Parameter: links: Methode zur Bestimmung des Kegelwinkels θ an Phosphanen mit unsymmetrischem Substitutionsmuster (aus ^[2](Fig. 6)); rechts: Definition der Winkel zur Berechnung der symmetrischen Winkeldeformationskoordinate $S4'$ für einen allgemeinen Phosphankomplex $Z\text{-PA}_3$ (aus ^[5](Fig. 4a); Z: ausgewählte Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle, A: org. Substituent).

Ein Nachteil dieses Konzeptes ist, dass der Parameter θ nicht direkt aus Kristallstrukturen ermittelt werden kann.

1991 wurde von *Orpen*,^[6] unter Verwendung von Daten aus der „Cambridge Structural Database“^[1] (CSD; 1288 Strukturen des Typs Z-PPh₃; 1766 Strukturen des Typs Z-PA₃), eine andere Methode zur Beschreibung der Struktur und Bindungssituation von Phosphankomplexen vorgestellt. Hierzu werden neben den Mittelwerten der C-P-C-Bindungswinkel und P-C-Bindungslängen, die Z-P-Bindungslängen sowie die symmetrische Winkeldeformationskoordinate $S4'$ (C_{3v} ; $S4' = \sum \alpha_i - \sum \beta_i$) vergleichend betrachtet, wobei α_i die Z-P-A- und β_i die A-P-A-Winkel des allgemeinen $\sigma^4\lambda^3$ -Phosphans Z-PA₃ (Z: ausgewählte Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle, A: org. Substituent) repräsentieren (s. Abbildung 1, rechts).

Es zeigt sich eine negative Korrelation zwischen den durchschnittlichen C-P-C-Bindungswinkeln und P-C-Bindungslängen. Die Korrelation mit den Z-P-Bindungslängen hingegen ist weniger eindeutig und zeigt eine erhebliche Abhängigkeit von Z auf.

Vergleiche der für $S4'$ erhaltenen Werte mit bekannten Tolmanwinkeln zeigen erwartungsgemäß einen gegensätzlichen Verlauf. Somit haben Liganden mit kleinem Tolmanwinkeln große Winkeldeformationskoordinaten und umgekehrt, aber die beschriebenen Tendenzen lassen sich auch mit $S4'$ nachvollziehen. 2003 stellte *Cundari*^[7] Untersuchungen an einem inzwischen deutlich größeren Datensatz (5252 Strukturen des Typs Z-PA₃) vor, die gute Übereinstimmungen mit den 1991 ermittelten $S4'$ -Werten zeigten. Ein Problem bei dem Vergleich von Phosphanen mithilfe von $S4'$ ergibt sich aus der Tatsache, dass dieser Wert nur für Komplexe bestimmt werden kann. Im Folgenden soll daher vergleichend auch die A-P-A-Winkelsumme $\sum \beta_i = \sum \angle^\circ \text{PA}_3 = \sum \angle^\circ \text{P}$ betrachtet werden. Entsprechend dieser Definition zeigt die Winkelsumme $\sum \angle^\circ \text{P}$ negative Korrelation zu $S4'$ aber positive zu θ .

Zum Verständnis der Bindungsparameter von Phosphankomplexen trägt eine vergleichende Betrachtung der Molekülorbitale des allgemeinen PA₃-Moleküls mit planarer (D_{3h}) bzw. pyramidaler (C_{3v}) Geometrie am Phosphoratom bei (s. Walsh-Diagramm; Abbildung 2).^[8] So ist bei pyramidaler Anordnung des Moleküls das HOMO ($2a_1$), welches dem freien Elektronenpaar am Phosphor entspricht, energetisch günstiger als bei planarer

Anordnung ($1a_2''$), woraus eine Stabilisierung des Moleküls resultiert. Gleichzeitig sind unter diesen Bedingungen die C-P-C-Bindungswinkel kleiner. Bedingt durch das Heraustreten der am Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome aus der Ebene von $3p_x$ und $3p_y$ nimmt die Bindungsüberlappung ab (Destabilisierung von $1e'$), was zur Verlängerung der P-C-Bindungen führt. Wird nun das HOMO ($2a_1$) durch Komplexierung teilweise depopuliert, so ist die Pyramidalisierung des Moleküls weniger bevorzugt und es kommt zu einer Abflachung des Phosphanliganden, wobei die Ausprägung dieses Effekts abhängig ist von der σ -Akzeptorstärke des Zentralatoms (die u. a. mit zunehmender Elektronegativität zunimmt) bzw. vom verbleibenden Komplexfragment ist.

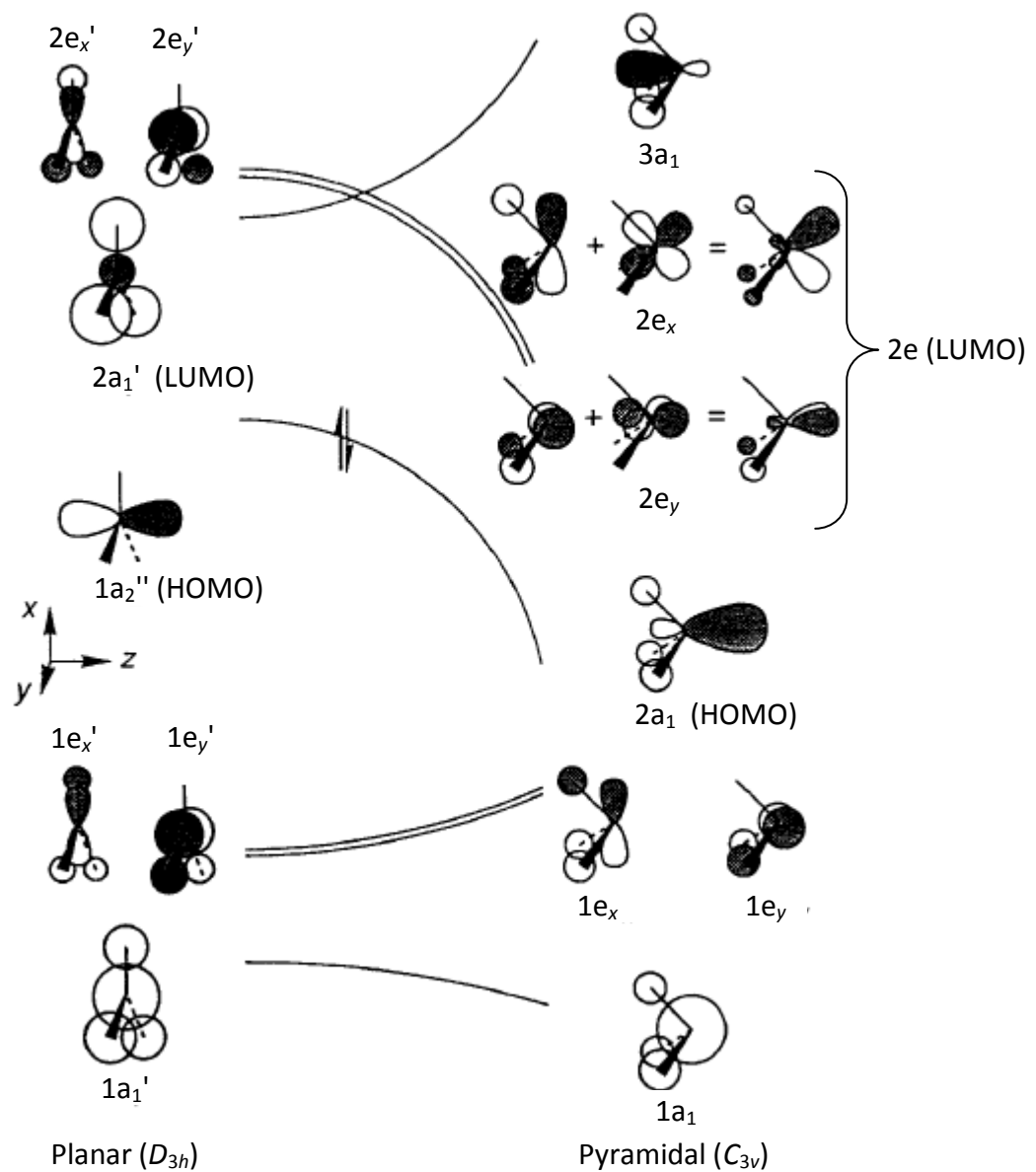
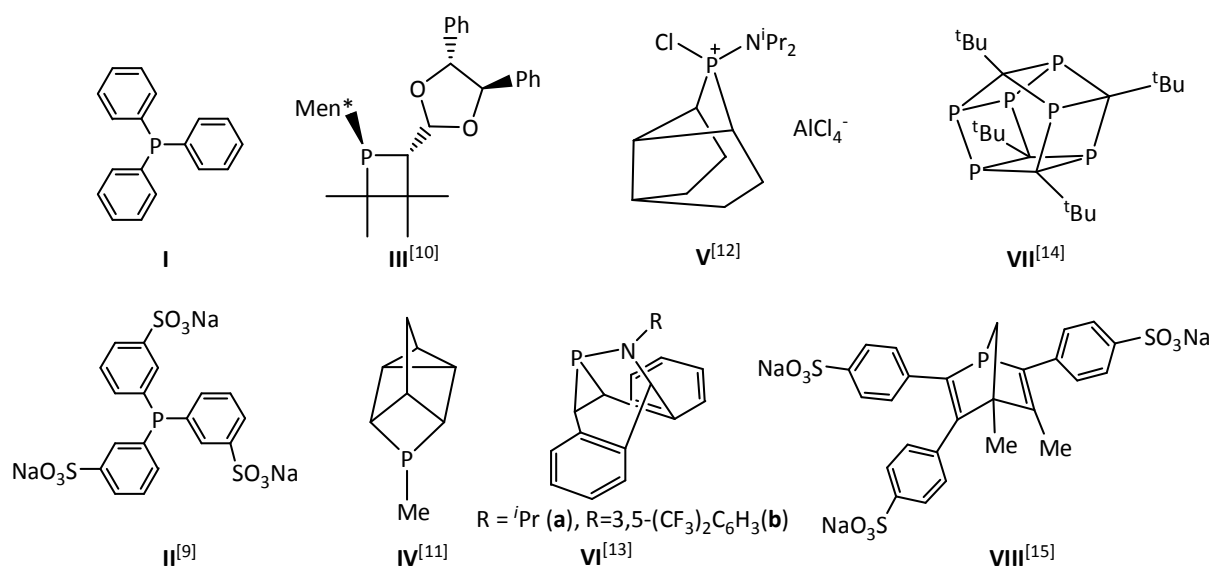


Abbildung 2 Walsh-Diagramm für die Verzerrung eines PA_3 -Moleküls beim Übergang von planarer (D_{3h}) zu pyramidaler (C_{3v}) Geometrie am Phosphoratom (aus^[8] (Fig. 3)).

Gleichzeitig hat das im Komplex an der π -Rückbindung beteiligte LUMO (2e) des freien Phosphans bei pyramidalen Geometrie am Phosphor, neben 3d-Anteilen auch P-C- σ^* -antibindenden Charakter. Wird es durch π -Rückbindung teilweise besetzt, so führt dies zur Destabilisierung und somit zu einer weiteren Verlängerung der P-C-Bindungen und zwar in Abhängigkeit der π -Donorstärke des Komplexfragmentes.

Zusammenfassend kann also auch die Struktur des Phosphanliganden selbst als ein Produkt von ineinander greifenden elektronischen und sterischen Einflüssen der Substituenten am Phosphor rationalisiert werden. So kann beispielsweise durch elektronenschiebende Substituenten eine größere Population des HOMO herbeigeführt werden, wodurch eine stärkere Pyramidalisierung erfolgt (C-P-C wird kleiner). Andererseits führt die Aufweitung dieses Winkels durch sterisch anspruchsvolle Gruppen A zu einer teilweisen Planarisierung des Liganden wodurch das HOMO destabilisiert wird.

Ein weiterer wichtiger Faktor besteht in der Konstitution des Phosphorliganden. So können $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphane hinsichtlich ihrer Bindungssituation am Phosphor topologisch in drei Gruppen von Molekülstrukturtypen unterteilt werden: 1) acyclische Phosphane [z. B. **I-II**^[9]], 2) monocyclische Phosphane mit einer weiteren exocyclischen Bindung [z. B. **III**^[10], **IV**^[11], **V**^[12]] und 3) polycyclische Phosphane ohne weitere exocyclische Bindungen [z. B. **VI**^[13], **VII**^[14], **VIII**^[15]] (Schema 1), wobei bei der 2. Gruppe noch „reine“ Monocyclen [z. B. **III**] und solche mit einem polycyclischen Kohlenstoffgerüst [z. B. **IV,V**] unterschieden werden können.



Schema 1: Beispiele für Phosphan-Liganden verschiedener Strukturtypen.^[9-15]

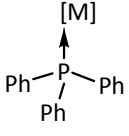
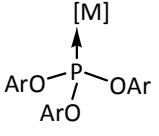
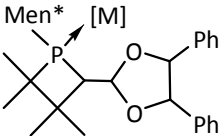
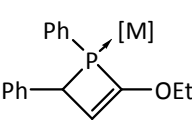
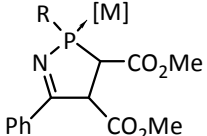
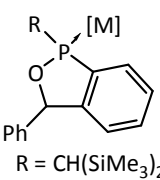
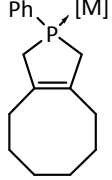
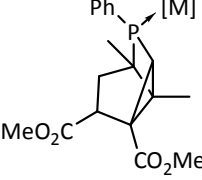
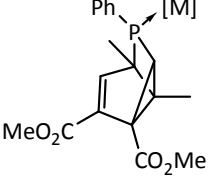
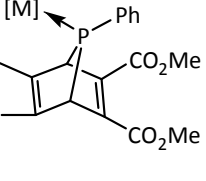
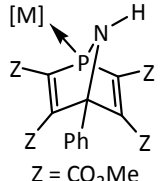
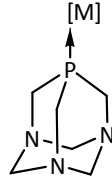
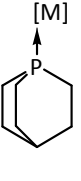
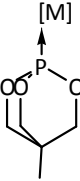
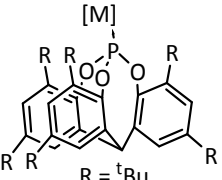
Im Unterschied zu den oben gezeigten cyclischen (**III**) und polycyclischen (**IV-VIII**) Phosphanen wurden acyclische Phosphane, wie **I** und **II**, aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit und leichten Modifizierbarkeit sehr intensiv untersucht. Zum Beispiel findet Triphenylphosphan (**I**), vielfältigen Einsatz in der homogenen Katalyse, u. a. bei der Hydroformylierung von Alkenen^[16], so dass wichtige empirische Werte vorliegen. Daher hat sich dieses Phosphan als Model- und Vergleichsverbindung etabliert. Weiterhin sind seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften im unkoordinierten, wie auch im koordinierten Zustand wohl bekannt, so beträgt der Tolmanwinkel von **I** $145^{\circ[2]}$ und die Winkeldeformationskoordinate $S_4' 28 \pm 12^{\circ[6]}$ ($\Sigma\angle^{\circ}P = 303^{\circ}$). Das Derivat **II** stellt aufgrund seiner Wasserlöslichkeit eine wichtige Weiterentwicklung in der heterogenen Katalyse dar.^[9]

Um gute Ergebnisse in der asymmetrischen Katalyse erzielen zu können, müssen Katalysatoren mit definierter Stereochemie verwendet werden. Dies wird in der Regel durch den Einsatz chiraler Phosphan-Liganden erreicht, d. h. einer der größten Nachteile von Liganden wie **I** und **II** ist das Fehlen eines chiralen Zentrums. Chiralität kann auf unterschiedliche Weisen erzeugt werden, wobei eine gängige Methode der Einbau chiraler Kohlenstoffverbindungen als Auxiliare ist, wie z. B. in **III**. Alternativ oder in Kombination kann der Einbau des Phosphors in ein cyclisches System von Vorteil sein, da sich beim Übergang von acyclischen zu cyclischen Phosphanen die Inversionsbarriere am Phosphor erhöht.

Inversionsstabile zentrale Chiralität kann in Phosphanen durch den Einbau des Phosphoratoms in ein polycyclisches Ringsystem erzielt werden. Insofern ist die dritte Gruppe von Phosphanen, hier repräsentiert durch **VI-VIII**, welche polycyclische Heterocyclenstrukturen aufweisen von besonderem Interesse. Diese Art von Verbindung wird oft auch als Käfig oder Käfig-Ligand bezeichnet, wenngleich „Gäste“ in der Regel weder vorhanden noch plausibel sind. Je nach Zusammensetzung der kondensierten Ringe variieren hierbei die Eigenschaften. So zeigen beispielsweise Polycyclen mit einer Phosphiran-Einheit extrem kleine Winkelsummen ($\Sigma\angle^{\circ}P$) und im Komplex entsprechend große S_4' -Werte und somit auch eine interessante Bindungssituation und daraus resultierende chemische Eigenschaften am Phosphor (vgl. Walsh-Diagramm; Abbildung 2). Ein Beispiel für einen solchen erfolgreich in der Katalyse verwendeten P,C-Käfigliganden ist BABAR-Phos **VIIb**^[17]. Sein Erfolg wurde auf die ungewöhnliche Bindungssituation ($\Sigma\angle^{\circ}P = 247^{\circ}$), bedingt durch den Einbau des PC_2 -Rings in

ein polycyclisches Gerüst und daraus resultierende chemische Eigenschaften, wie z.B. überraschende Stabilität gegenüber Oxidation und Methylierung durch Methyliodid, zurückgeführt.^[17]

Tabelle 1: Ausgewählte Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchungen von *Suresh*^[5]. (S4': symmetrische Winkeldeformationskoordinaten (CSD); S4: berechnete Winkeldeformationskoordinaten von PR₃ (optimierte Geometrien); S_{eff}: sterischer Einfluss von PR₃; E_{eff}: elektronischer Einfluss von PR₃)

		 Ar = 2,6-F ₂ C ₆ H ₃			
Nr./CSD*	IX /ACPMNA ^[18]	X /HAZXOV ^[19]	XI /NESNII ^[10]	XII /GILHOY ^[20]	XIII /RIJLEB ^[21]
Σ∠°P	307	300	299	284	306
S4'/ S4	40/ 40	54/ 68	55/ 63	80/ 88	40/ 22
S _{eff}	5.98	-3.12	-0.04	-5.76	1.71
E _{eff}	-0.13	-12.92	10.73	9.60	-12.29
					
Nr./CSD*	XIV /TUDDUR ^[22]	XV /KANMER ^[23]	XVI /NOHCOC ^[24]	XVII /CIYAF ^[25]	XVIII /BEVLUJ ^[26]
Σ∠°P	300	302	300	297	292
S4'/ S4	51/ 57	49/ 63	52/ 60	57/ 57	70/ 72
S _{eff}	-0.36	2.78	-3.06	-2.30	-0.86
E _{eff}	6.02	8.53	0.31	-0.44	5.71
					
Nr./CSD*	XIX /JOQKIJ ^[27]	XX /DODKAI ^[28]	XXI /KOYGUA ^[29]	XXII /BIYKEZ ^[30]	XXIII /QIVLOW ^[31]
Σ∠°P	272	292	306	306	313
S4'/ S4	101/ 111	68/ 82	43/ 55	42/ 55	31/ 45
S _{eff}	-6.01	2.40	6.79	-2.18	3.30
E _{eff}	0.56	3.07	7.34	-2.89	-15.20
*: In der CSD verwendeter Strukturidentifizierungscode.					

Kürzlich wurde eine umfangreiche theoretische Arbeit zu den stereoelektronischen Eigenschaften von Phosphorliganden verschiedener Topologie vorgestellt. Um Effekte anderer Liganden oder des Metalls auszuschließen stellte *Suresh*^[5] eine Methode zur Berechnung von S₄-Werten für die freien Phosphane vor, die er mit aus der CSD^[1] ermittelten S₄'-Werten ihrer Komplexe verglich. Für die Berechnung von S₄ definierte er die Winkel α' , welche sich auf eine Linie beziehen, welche senkrecht zu der Ebene, die durch die drei direkt am Phosphor gebundenen Atome aufgespannt wird, durch den Phosphor gezeichnet wird. Dies entspricht formal der Position des freien Elektronenpaares (vgl. Definition für S₄': Abbildung 1, rechts (S. 10)). Die Ergebnisse zeigten unterschiedlich gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte (ausgewählte Beispiele s. Tabelle 1), woran allerdings auch die unterschiedlichen Einflüsse der Komplexfragmente in den Festkörperstrukturen bzw. eventuell auch Packungseffekte einen Anteil haben dürften.

Darüberhinaus konnte, trotz der starken Vermischung der sterischen und elektronischen Effekte, unter Verwendung des molekularen elektrostatischen Potentialminimums („molecular electrostatic potential minimum“) V_{\min} ^[32] der elektronische Effekt (E_{eff}) der Liganden berechnet werden. Aus der Korrelation beider Effekte wurde dann der sterische Effekt bestimmt (ausgewählte Ergebnisse s. Tabelle 1). Die so erhaltenen Koordinaten ergaben einen stereoelektronischen Plot (E_{eff} vs. S_{eff}), so dass die Phosphane entsprechend der vier Quadranten in vier Kategorien eingeteilt werden konnten: I) $+E_{\text{eff}}/+S_{\text{eff}}$, II) $+E_{\text{eff}}/-S_{\text{eff}}$, III) $-E_{\text{eff}}/+S_{\text{eff}}$ und IV) $-E_{\text{eff}}/-S_{\text{eff}}$. Hierbei stehen positive Vorzeichen für elektronenschiebendes, negative Vorzeichen für elektronenziehendes Verhalten. Es zeigt sich eine Verteilung der untersuchten Verbindungen über alle vier Quadranten, wobei allerdings der Anteil an Verbindungen im ersten Quadranten (I) $+E_{\text{eff}}/+S_{\text{eff}}$ am größten ist. Interessant ist, dass z. B. der Azaphosphanorbornadienligand in **XIX**^[27] einen leicht donierenden elektronischen Effekt, aber den stärksten elektronenziehenden sterischen Effekt im gesamten Testfeld hatte.

Diese Ergebnisse stellen einen Schritt vorwärts dar bei dem Versuch der allgemeinen Beschreibung von Phosphanliganden und zumindest innerhalb des untersuchten Spektrums wird die Identifizierung der jeweils für ein gegebenes Problem geeigneten Ligandentypen vereinfacht. Allerdings sind bislang nur wenige geschlossene Käfigsysteme und keine Dreiring-Phosphorheterocyclen untersucht worden. Andererseits zeigten theoretische Befunde von *Cundari*^[7], dass cyclische Phosphane mit abnehmender Ringgröße stetig kleinere

stereoeltronische Profile aufweisen. Dies trifft in besonderem Maße auf die untersuchten Dreiringheterocyclen zu. Weitere Studien zum besseren Verständnis dieser Substanzklassen sind daher unabdingbar. Insbesondere stellt sich die Frage, welchen Einfluss der Einbau eines Phosphordreiringheterocyclus in ein geschlossenes Käfigsystem hat. Treffen die von *Cundari* beobachteten Eigenschaften auch auf ein so gebildetes vergleichsweise gespanntes Polycyclengerüst zu? Und welchen Einfluss haben die an den am Phosphor gebundenen Kohlenstoffatomen gebundenen Substituenten auf das Gesamtsystem? Für solche systematischen Untersuchungen ist allerdings eine ausreichende Basis an Vergleichsverbindungen gleicher struktureller Konstitution bei unterschiedlicher Substitution unabdingbar.

I.2 Ausgewählte Syntheserouten und -konzepte für P,C-Käfigverbindungen

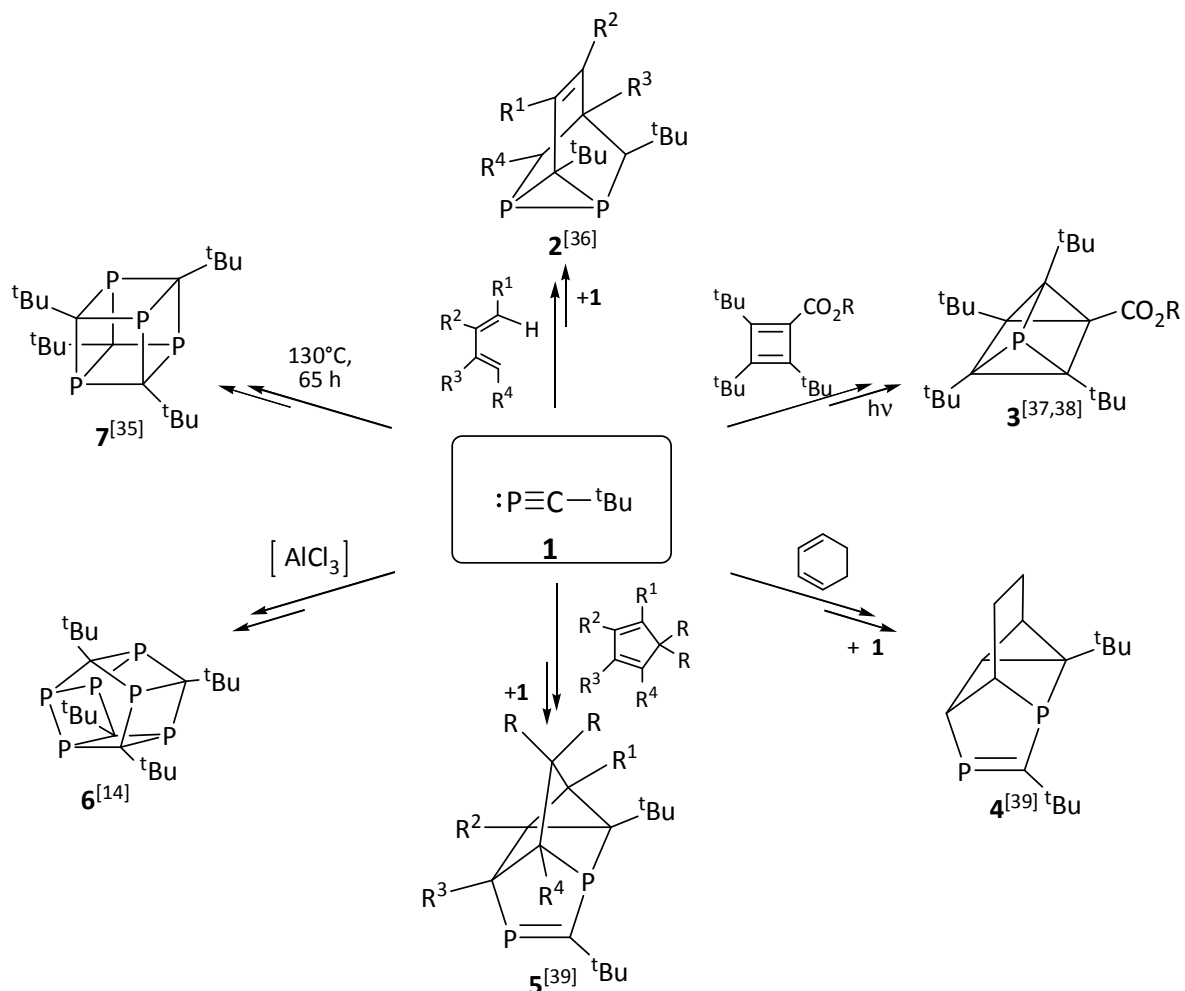
I.2.1 Phosphaalkine als Precursor

Breit einsetzbare und effektive Konzepte für die gezielte Synthese von P,C-Käfigliganden sind bisher nicht bekannt. Viele der bislang dargestellten P,C-Käfigverbindungen wurden allerdings unter Verwendung von Alkylidinphosphanen^[33] (häufig auch einfach Phosphaalkine genannt) als Synthesebausteine erhalten, was in Schema 2 an einigen Beispielen illustriert ist.

In den meisten Untersuchungen wurde das leicht zugängliche, kinetisch stabilisierte C^tBu-substituierte Phosphaalkinderivat **1** verwendet. So geht dieses Derivat z. B. unter thermischer Belastung oder Lewisäure-induziert Cyclooligomerisierungsreaktionen ein und bildet so phosphorreiche P,C-Käfigverbindungen.^[33, 34] Der erste Schritt ist hierbei eine [2+2]-Cycloaddition, wobei das Kopf-Schwanz-Produkt bevorzugt ist. In Abhängigkeit von den Bedingungen kann in thermischen Reaktionen (130°C, 65 Stunden, kein Lösungsmittel) das zwischenzeitlich gebildete 1,3-Diphosphetderivat dimerisieren und in einer weiteren [2+2]-Cycloaddition das Tetraphosphacuban **7**^[35] bilden. In der Aluminiumtrichlorid-induzierten Reaktion entsteht zuerst ein Phosphaalkin-Addukt, welches über mehrere Zwischenstufen unter anderem zu dem Hexaphosphapentaprisman **6** abreagiert.^[14]

Im Unterschied hierzu, entstehen kohlenstoffreichere P,C-Käfigverbindungen (**2**,^[36] **3**,^[37, 38] **4-5**^[39]) in mehrstufigen Cycloadditionsreaktionen des C^tBu-substituierten

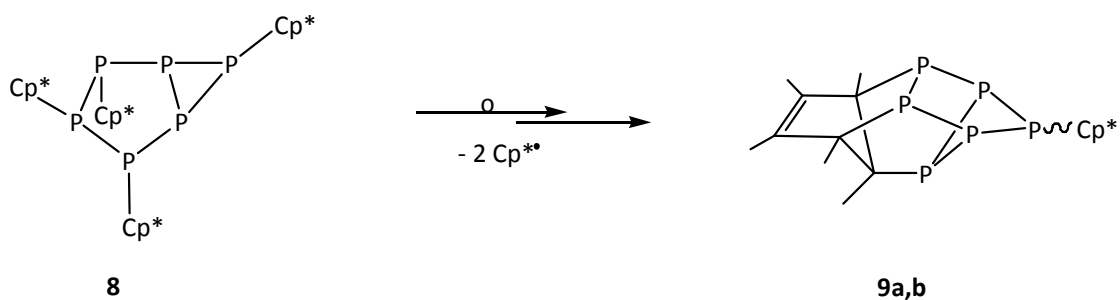
Phosphaalkinderivates an offenkettige (**2**) oder cyclische (**3-5**) Diene (Schema 2). Hierbei werden zunächst monocyclische (bei **2**) oder bicyclische (bei **3-5**) Systeme gebildet, welche in einigen Fällen isoliert werden können (bei **2, 4**). Diese reagieren in der Folge entweder direkt (bei **3**) oder mit einem weiteren Äquivalent Phosphaalkin (bei **2, 4**) unter Käfigbildung.



Schema 2: Ausgewählte Beispiele für die Synthese von P,C-Käfigverbindungen **2-7** unter Verwendung von Phosphaalkinen **1**. [14, 33-39]

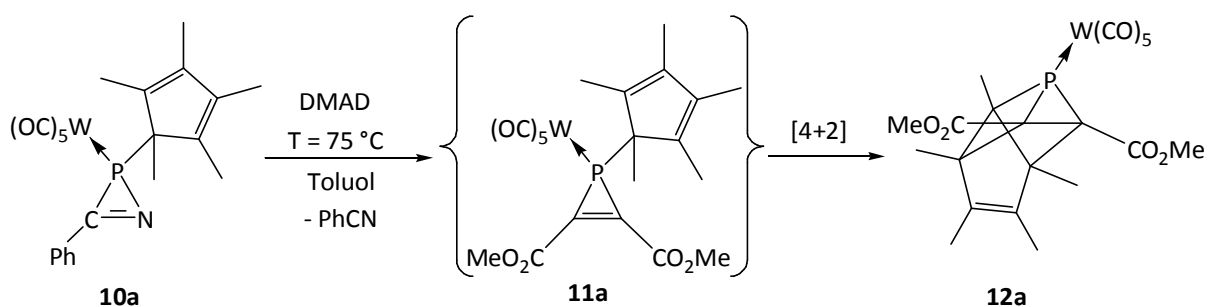
I.2.2 Pentamethylcyclopentadienylphosphor-Verbindungen als Precursor

Als ein vielfältig nutzbarer Baustein der Phosphorchemie hat sich auch die an Phosphor gebundene 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl-Gruppe (kurz: Cp^*) erwiesen, da der Dienteil des Fünfrings mit aktivierten π -Systemen sowohl inter- als auch intramolekular reagieren kann, wodurch bi- oder polycyclische Ringsysteme entstehen.



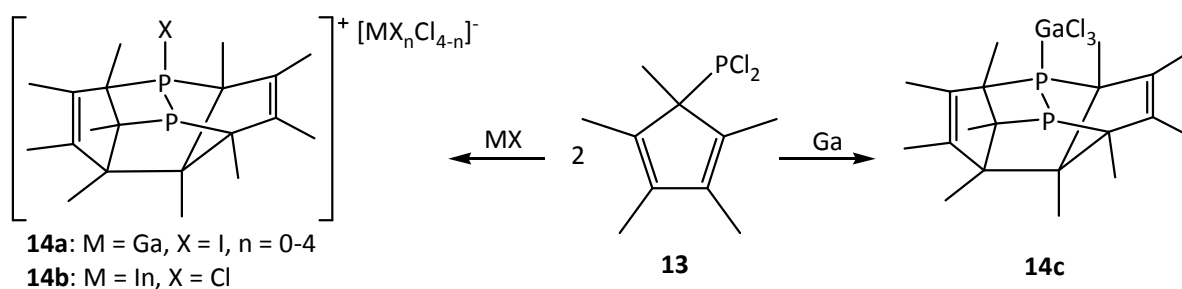
Schema 3: Synthese der isomeren P,C-Käfigverbindungen **9a,b** durch intramolekulare Reaktion des P-Cp*-Polyphosphans **8** nach *Jutzi*.^[40]

Aus dem Cyclopolyphosphan **8** stellte *Jutzi*^[40] 1994 die isomeren phosphorreichen P,C-Käfigverbindungen **9a,b** dar. Diese wurden in einer komplizierten intramolekularen Reaktionskaskade vermutlich über radikalische Zwischenstufen gebildet, wobei es zu verschiedenen homolytischen P-P- und P-Cp*-Bindungsspaltungen kam. Erstmals für ein Cyclopolyphosphan wurde auch eine Cp*-Wanderung innerhalb des Ringsystems vorgeschlagen. Insgesamt verlief die Reaktion unter formalem Verlust zweier Cp*-Radikale.

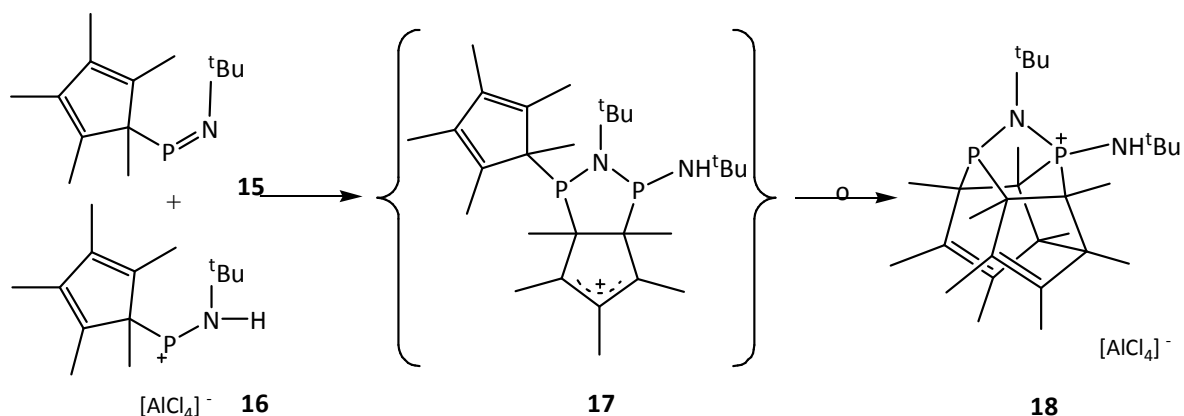


Schema 4: Synthese des P,C-Käfigkomplexes **12a** durch Reaktion des P-Cp*-2H-Azaphosphirenkomplexes **10a** mit DMAD nach *Streubel*.^[27]

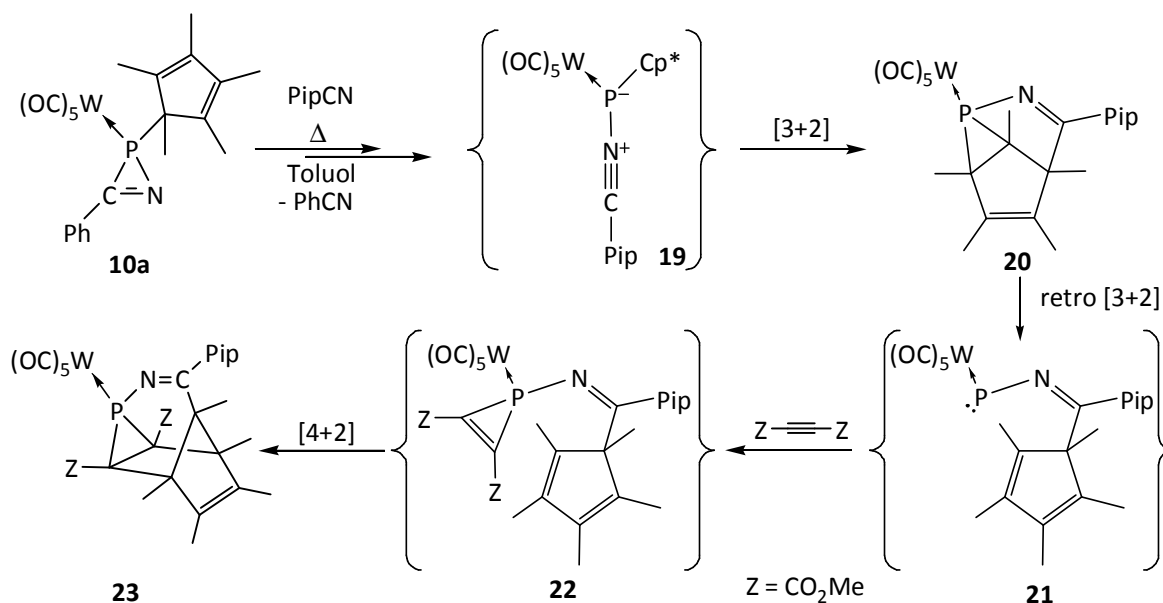
1999 stellte *Streubel* mit **12a**^[27] einen Wolframkomplex eines neuartigen kohlenstoffreichen P,C-Käfigliganden vor, der durch thermische Reaktion des P-Cp*-2H-Azaphosphirenkomplexes **10a**^[41] mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) in Toluol dargestellt wurde. Hierbei wurde die intermediäre Bildung eines 1H-Phosphirenkomplexes im Primärschritt diskutiert, welcher nachfolgend in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition mit dem Diensystem des Cp*-Ringes abreagieren sollte (Schema 4).


 Schema 5: Synthese der P,C-Käfige **14a-c** nach Russell und Scheer.^[42]

Kürzlich gelang *Russell und Scheer* die Darstellung der neuen P,C-Käfigderivate **14** aus Dichlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan (**13**). Zu diesem Zweck wurde das Phosphan mit monovalenten Gruppe 13-Elementhalogenverbindungen zu **14** reduziert, wobei eine komplizierte Reaktionskaskade anzunehmen ist. Interessanterweise kann auf diesem Wege **14** sowohl in kationischer (**a,b**) als auch in neutraler (**c**) Form erhalten werden. In allen Fällen lag eine polycyclische Struktur mit P-P-Bindung vor (Schema 5).^[42]


 Schema 6: Synthese der kationischen N,P,C-Käfigverbindung **18** nach Niecke^[43].

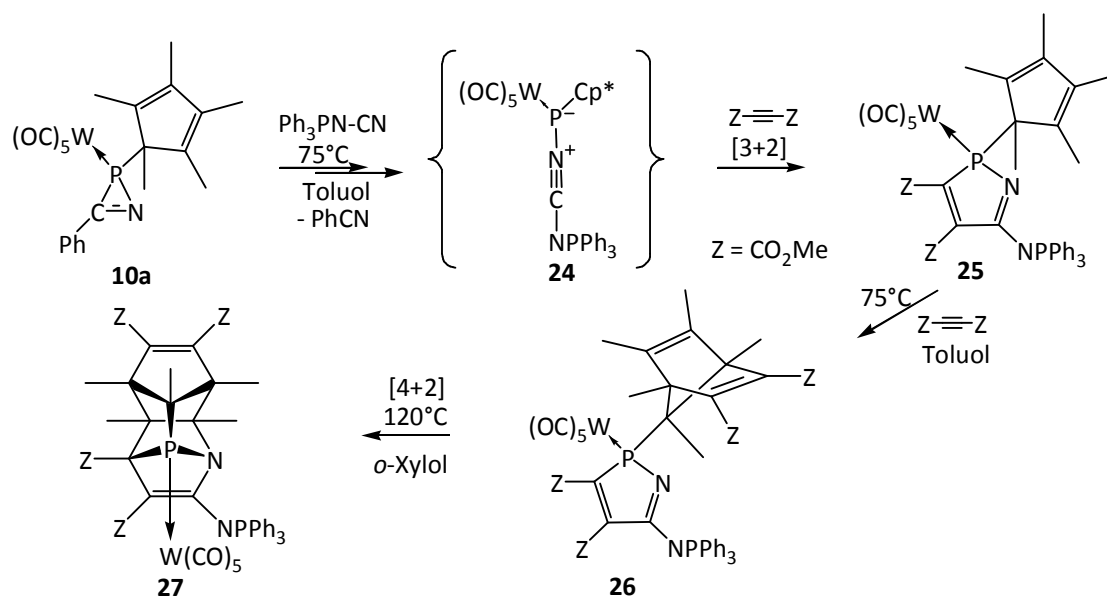
Ein Beispiel für einen aus einer intermolekularen Reaktion zweier P-Cp*-Phosphorverbindungen gebildeten kationischen N,P,C-Käfig (**18**) wurde 1989 von *Niecke*^[43] vorgestellt. Hier reagierte das P-Cp*-substituierte Iminophosphan **15** mit dem ebenfalls P-Cp*-substituierten Phospheniumsalz **16** zu dem bicyclischen Zwischenprodukt **17**, welches in einer intramolekularen Umlagerungsreaktion **18** bildete (Schema 6).



Schema 7: Synthese der N,P,C-Käfigkomplexe **20** und **23** nach *Streubel*.^[44]

Neutrale Käfigliganden mit einem Stickstoffatom als zusätzlichem Heteroatom konnten durch mehrstufige Reaktionen aus **10a** erhalten werden (Schema 7). So reagierte ein aus **10a** und Piperidinonitril thermisch erzeugter Nitriliumphosphanidylidkomplex **19** mit einer C=C-Doppelbindung des Cp*-Ringes in einer intramolekularen [3+2]-Cycloaddition zu dem N,P,C-Käfigkomplex **20**. Wurde der isolierte Käfigkomplex **20** unter den selben Bedingungen mit DMAD umgesetzt, so entstand, vermutlich durch Cycloreversion und anschließende Addition des Alkyns an den entstandenen Phosphinidenkomplex **21**, ein neuer 1*H*-Phosphirenkomplex **22**, der in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition zum N,P,C-Käfigkomplex **23** weiterreagierte.^[44]

Über die Darstellung eines weiteren, komplizierten N,P,C-Käfigliganden **27** berichtete *Streubel* 2003,^[45] wobei hier eine Kombination von inter- und intramolekularen [4+2]-Cycloadditionen ablief. So wurde primär der 2*H*-1,2-Azaphospholkomplexes **25** durch Reaktion des Nitriliumphosphanidylidkomplexes **24** mit DMAD gebildet. Dieser reagierte unter thermischen Bedingungen wiederum mit DMAD zu 2*H*-1,2-Azaphospholkomplex **26**, welcher intramolekular zu **27** abreagierte (Schema 8).

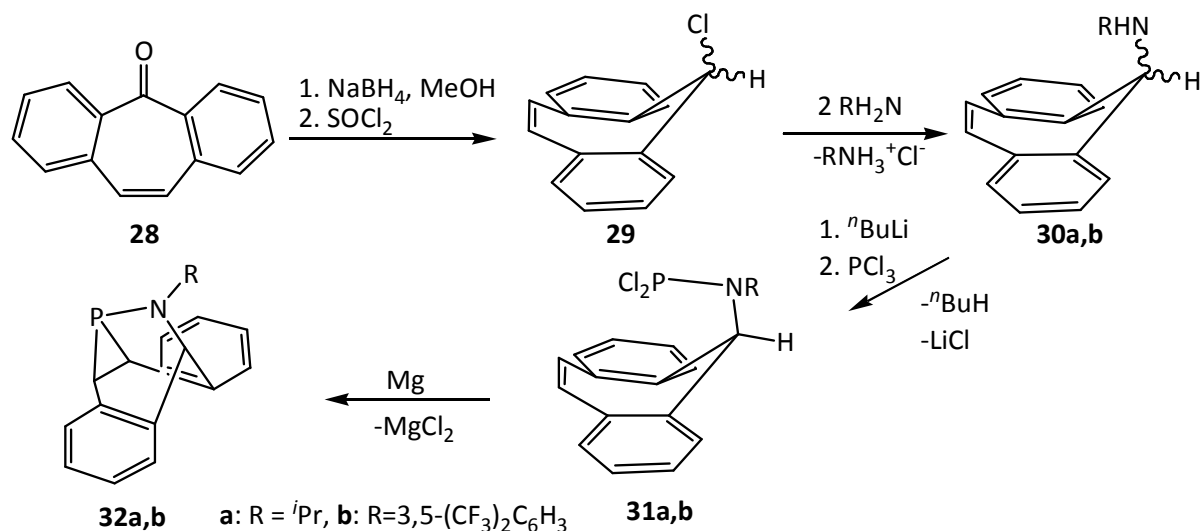


Schema 8: Synthese von N,P,C-Käfigkomplex **27** nach Streubel.^[45]

I.2.3 Verbrückende Ringschlussreaktion – Synthese von Azaphosphabarbaralenen

Wie bereits erwähnt (Kapitel I.1) stellen die Azaphosphabarbaralane **32a,b**, auch „BARBAR-Phos“ genannt, eine Gruppe von P,C-Käfigverbindungen dar, die, wegen ihrer guten Steuereigenschaften in der Katalyse, für Aufsehen gesorgt hat. In diesem Fall basiert die Synthese weder auf Reaktionen von Phosphaalkinderivaten noch von Pentamethylcyclopentadienyl-Derivaten, sondern auf einem intramolekular verbrückenden Ringschluss im letzten Syntheseschritt.

Hierzu werden zunächst schrittweise Aminodichlorphosphane aus einem dibenzannellierten Tropolon **28** aufgebaut (Schema 9). Durch eine anschließende verbrückende Ringschlussreaktion werden die polycyclischen Phosphirane erhalten, wobei es sich hier formal um eine [2+1]-Cycloaddition einer R_2NP -Phosphinideneinheit^[46] an die in der starren Bootkonformation fixierten C=C-Doppelbindung handelt.



Schema 9: Synthese der P,C-Käfigverbindungen **32a,b** nach Grützmacher.^[13]

I.3 Zielsetzung

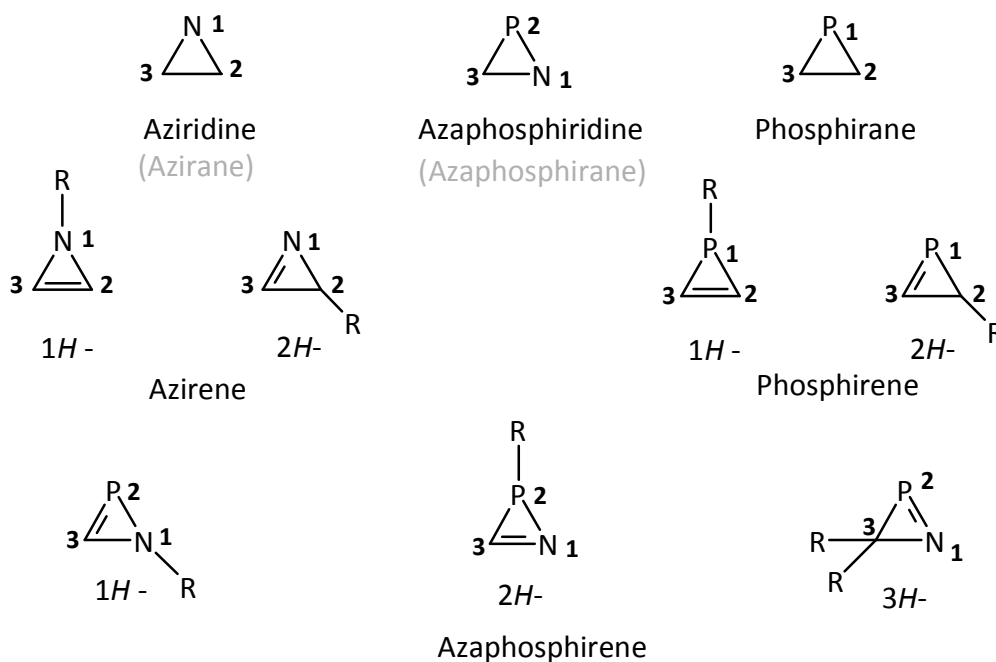
Im Zentrum dieser Arbeit standen Untersuchungen zur Einsetzbarkeit von *P*-Cp*-substituierten cyclischen und acyclischen Phosphankomplexen als Precursoren für neue P,C-Käfigverbindungen. Hierzu sollten zunächst Studien zum Reaktionsverlauf der Käfigbildung durch Reaktion von *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplexen mit Alkinen sowie zu Reaktionen der so gebildeten P,C-Käfigkomplexe durchgeführt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit lag der Fokus auf der Synthese neuer *P*-Cp*-substituierter Oxaphosphiran-Komplexe, wobei auch deren Einsetzbarkeit zur Synthese neuartiger sauerstoffhaltiger P,C-Käfigverbindungen erstmalig getestet werden sollte.

II P-Cp*-2H-AZAPHOSPHIRENKOMPLEXE ALS PRECURSOREN FÜR P,C-KÄFIGVERBINDUNGEN

II.1 Einleitung: 2H-Azaphosphirenkomplexe

Dreigliedrige Heterocyclen, die ein oder mehrere Heteroatome im Ringsystem aufweisen (Schema 10), stellen aufgrund ihrer besonderen Bindungsverhältnisse und hohen Reaktivität eine interessante und vielfältige Gruppe von Substanzklassen dar. Beispielsweise finden Epoxide (Oxirane) vielfältige Anwendungen wie z. B. als Schutzgruppen, bei der Reaktionssteuerung (z.B. Sharpless-Epoxidierung^[47]) oder in der Polymersynthese. Weiterhin haben sich stickstoffhaltige Derivate des Cyclopropan bzw. Cyclopropens, d.h. Aziridine und 1H- oder 2H-Azirene, für den Aufbau größerer heterocyclischer Systeme und auch in der Naturstoffsynthese als nützlich erwiesen.^[48]



Schema 10: Beispiele für stickstoffhaltige und phosphorhaltige dreigliedrige Heterocyclen und ihre Benennung nach der modifizierten *Hantzsch-Widman-Patterson-Nomenklatur*.^[49]

Phosphirane^[50] wurden erstmals 1963 von *Wagner* erwähnt und im Jahr 1967 eindeutig charakterisiert.^[51] Derivate mit zwei Phosphoratomen, die Diphosphirane wiederum wurden 1977 von *Baudler* entdeckt.^[52] Seit Beginn der achtziger Jahre wurde die Forschung über dreigliedrige phosphorhaltige Heterocyclen vertieft. Insbesondere sind hier die Arbeiten von *Niecke*^[53] zur Isomerisierung von Bis(methylen)phosphoranen zu Phosphiranen sowie von *Mathey*^[54] über 1*H*-Phosphirene zu nennen.

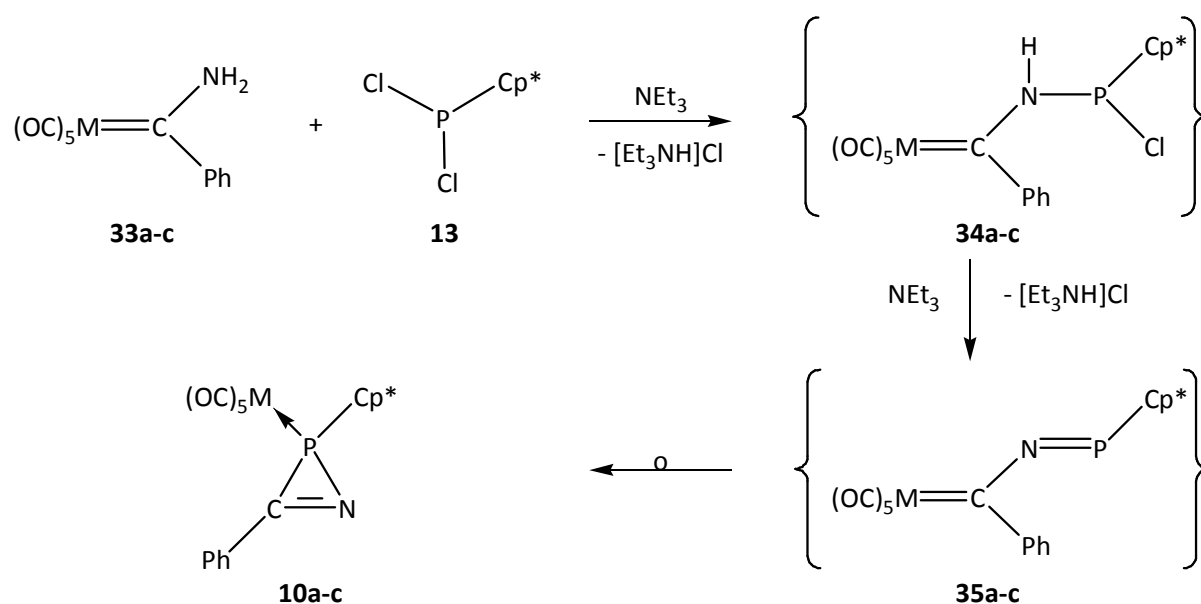
Über die ersten Phosphirankomplexe wurden 1984 von *Marinetti* und *Mathey* berichtet,^[55] welche durch thermische Reaktion eines 7-Phosphanornbadienkomplexes, einem Phosphinidenkomplex-Precursor, mit Alkenen dargestellt wurden. Besonders bemerkenswert war, dass sich die gebildeten Phosphirankomplexe als vergleichsweise labil herausstellten, so dass Sie unter etwas anderen Bedingungen selbst als Phosphinidenkomplex-Precursor genutzt werden konnten.^[56]

1*H*-Phosphirenkomplexe^[50, 57] wurden erstmals 1982 von *Marinetti* und *Mathey*^[58] beschrieben, wobei ihre Synthese wiederum mit Hilfe von 7-Phosphanornbadienkomplexen, die als Phosphinidenkomplex-Precursor fungierten, und Alkinen gelang. Seitdem wurden 1*H*-Phosphirenkomplexe intensiv studiert und eine breite Palette verschiedener Derivate synthetisiert, die z. B. am Phosphor^[59] oder auch am Kohlenstoff^[60] funktionelle Gruppen tragen. Zwei Jahre später gelang die Dekomplexierung des Triphenylderivates und somit die Darstellung des ersten nicht-koordinierten 1*H*-Phosphirens.^[61]

Über 2*H*-Azaphosphirenkomplexe (s. Schema 10) wurde erstmalig in 1994 von *Streubel* berichtet,^[62] die Synthese der ersten *P-Cp*^{*}-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe gelang im Jahr 1997.^[41, 63] Nachfolgende Untersuchungen konzentrierten sich auf deren Verwendung in der Synthese neuer fünfgliedriger Phosphorheterocyclenkomplexe.^[27, 64] Freie, d.h. unkoordinierte 2*H*-Azaphosphirene, sind bis heute unbekannt.

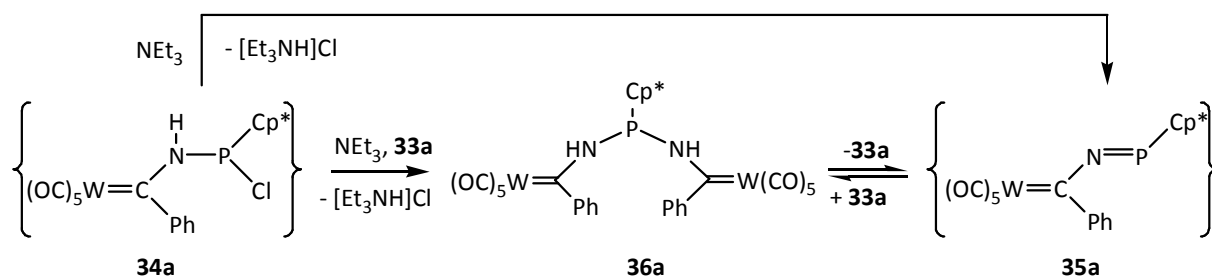
Wenngleich der Mechanismus der Bildung der *P-Cp*^{*}-2*H*-Azaphosphirenkomplexen **10a-c** (Schema 11) nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, so dürften doch die wesentlichen, letzten Schritte denen der Bildung von *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen analog sein. Nach bisherigen Erkenntnissen^[63-65] kommt es zunächst zu einer Base-induzierten Kondensationsreaktion von Amino(aryl)carben-

metallkomplexen (M = W, Mo, Cr) **33a-c** mit Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan **13**, bei der formal ein Äquivalent HCl in Form des Triethylammoniumchlorids abgespalten wird. Aus den Kondensationsprodukten **34a-c** können sich durch Base-induzierte 1,2-Eliminierung einer weiteren Formeleinheit HCl die entsprechenden Metallheterobutadiene **35a-c** bilden, welche dann durch Ringschluss und haptotrope Wanderung des Metallfragments zum Phosphor zu den *P*-Cp*-2H-Azaphosphirenkomplexen **10a-c** reagieren.



Schema 11: Synthese von *P*-Cp*-2H-Azaphosphirenkomplexen **10a-c** der Chrom-Triade.^[63-65]

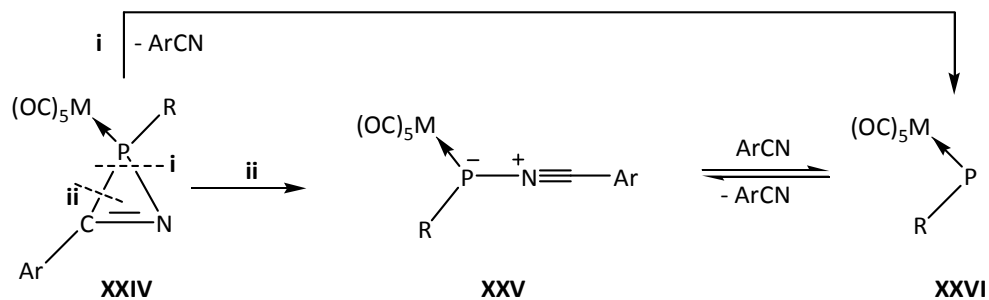
Nachgewiesen und isoliert wurden die *P*-Cp*-verbrückten Biscarbenkomplexe **36a**, wobei ihre Bildung sowohl durch eine Kondensation von **34a** mit einem weiteren Molekül **33a** als auch durch eine 1,2-Addition der N-H-Funktion von **33a** an die P=N-Bindung in **35a** erklärt werden kann (Schema 12). Da die Hyperfläche der Reaktion vermutlich sehr komplex ist, könnten auch noch weitere Intermediate beteiligt sein. Nachgewiesen ist jedoch, dass die Reaktion des isolierten Komplexes **36a** (Ar = Ph) mit **13** und Triethylamin in Dichlormethan bei Raumtemperatur zum entsprechenden 2H-Azaphosphirenkomplex **10a** reagiert.



Schema 12: Mögliche Bildungs- und Folgereaktion des *P*-Cp*-verbrückten Biscarbenkomplexes **36a**.

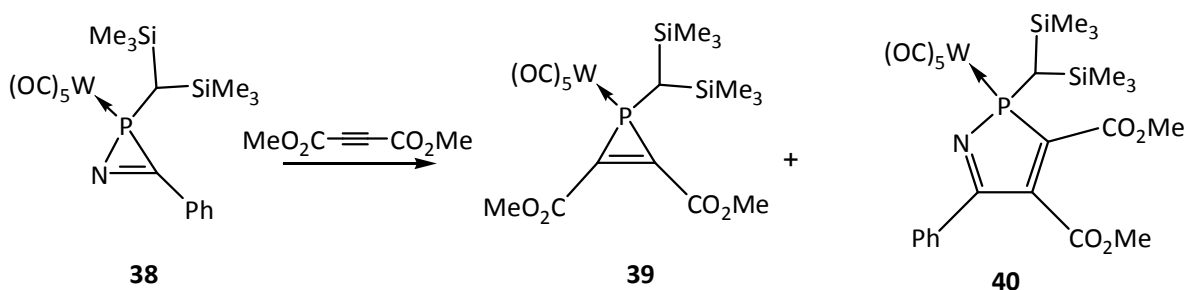
Bekannt ist weiterhin, dass *P*-Cp*-2H-Azaphosphirenkomplexe **10a-c** in Gegenwart von Triethylammoniumchlorid unter Abspaltung von Benzonitril und formaler Addition von HCl zu den Monochlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphankomplexen **37a-c** weiterreagieren (s. Kapitel III.3.1.2, S. 79).^[41] Dies ist von besonderer Bedeutung für die Synthese von **10a,b**, insofern als das eine sorgfältige Reaktionsverfolgung mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie erfolgen muss, um so den richtigen (optimalen) Zeitpunkt für einen Reaktionsabbruch ermitteln zu können; ein Zeitraum von ca. 20 Stunden kann hier als Richtgröße dienen.

Ausführliche Untersuchungen zu Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten von 3-Aryl-2H-azaphosphirenmetallkomplexen der Chrom-Triade zeigten, dass diese, aufgrund der steuerbaren thermischen Zersetzung in Lösung, gute Startmaterialien für neue Phosphorheterocyclen mittlerer Ringgröße darstellen.^[65] Hierbei gelang nicht nur der Nachweis der Intermediate **XXV** und **XXVI**, die sich mittels Ringspaltung (i) oder Ringöffnung (ii) bilden, sondern auch Substituenteneinflüsse zu erkennen. In der Folge konnten Nitriliumphosphanylidkomplexe **XXV** durch Zusatz geeigneter Nitrilderivate gezielt in Lösung generiert, abgefangen und so als neue 1,3-Dipole für die Fünfring-Heterocyclensynthese fest etabliert werden (Schema 13).^[66]



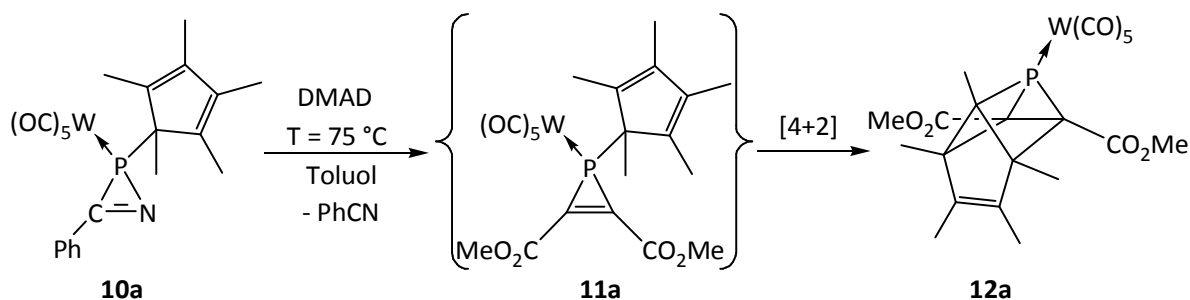
Schema 13: Intermediate der thermischen Ringöffnungs- und Ringspaltungsreaktion von 2H-Azaphosphirenkomplexen.

Im Folgenden wird die thermische Reaktion von 2H-Azaphosphirenmetallkomplexen in Toluol für den Fall der Alkine als Abfangreagenzien noch einmal eingehender betrachtet, wobei zuerst die Befunde zu *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Verbindungen vorgestellt werden sollen. Wie bereits kurz ausgeführt, kommt es durch P-C-Bindungsbruch zur Bildung kurzlebiger Nitriliumphosphanidkomplexe **XXV** (i),^[66] die mit Alkinen in [3+2]-Cycloadditionen zu 2H-1,2-Azaphospholkomplexen reagieren; unsymmetrisch-substituierte Alkine liefern hierbei Regioisomere. Kommt es jedoch in einem vorgelagerten Reaktionsschritt zum P-N-Bindungsbruch, so werden zuerst die bislang spektroskopisch nicht beobachteten elektrophilen terminalen Phosphinidenkomplexe **XXVI**, mit Metallen der Oxidationsstufe 0, erzeugt.^[67] Formal kann man diese gekoppelte Reaktion auch als Ringspaltung betrachten, da beide endocyclischen Bindungen des Phosphors in **XXIV** sukzessiv gebrochen werden. Intermediate des Typs **XXVI** reagieren dann unter diesen Bedingungen mit Alkinen in einer [2+1]-Cycloaddition unter Bildung von 1H-Phosphirenkomplexen. Dies ist am Beispiel der Reaktion des 2H-Azaphosphirenwolframkomplexes **38** mit DMAD in Schema 14 illustriert.



Schema 14: Thermolyse des *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2H-Azaphosphirenkomplexes **38** in Gegenwart von DMAD in Toluol.^[66]

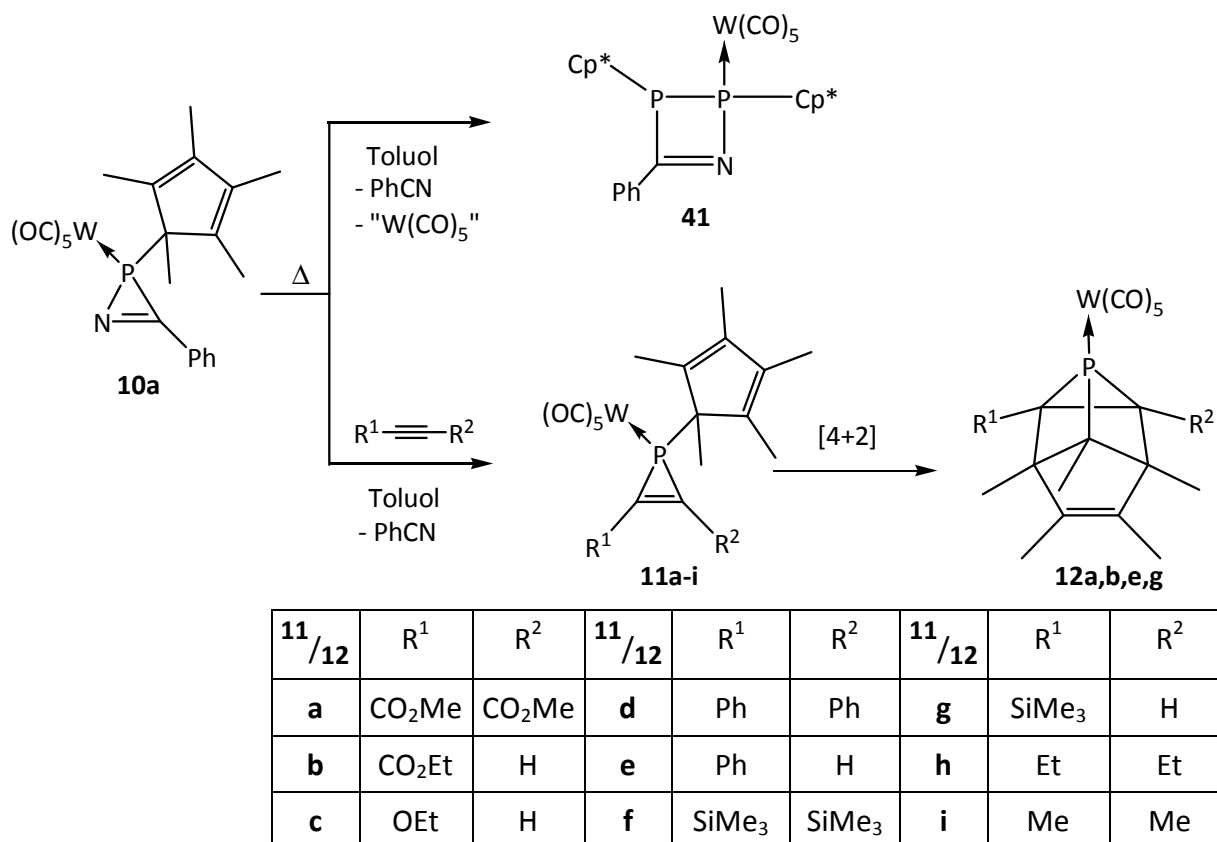
In der Folgezeit wurde die Substanzklasse der 2H-Azaphosphirenwolframkomplexe weiter erforscht, wobei Derivate mit anderen raumerfüllenden Gruppen am Phosphor, wie z.B. *P-Cp*^{*}*-substituierte Verbindungen, verwendet wurden.^[41] Erste Studien unter Verwendung von DMAD als Abfangreagenz ergaben überraschenderweise jedoch nicht den erwarteten 1H-Phosphirenkomplex, sondern einen Wolframkomplex einer Organophosphorverbindung, die einen Polycyclus als besonderes Strukturmerkmal aufweist (vgl. Kapitel I.2.2). Hierbei ist zu beachten, dass, auch wenn in der Struktur von **12a** formal fünf Ringe erkennbar sind (1 Dreiring, 2 Vierringe, 1 Fünfring, 1 Sechsring), es sich nach systematischer Nomenklatur^[49] um eine tetracyclische Verbindung handelt, da nur vier Bindungsbrüche notwendig sind, um die cyclische in eine acyclische Verbindung zu überführen. Um die selektive Bildung von **12a** zu erklären, wurde die primäre Bildung des 1H-Phosphirenkomplexes **11a** vorgeschlagen, welcher in einer raschen intramolekularen [4+2]-Cycloaddition zu **12a** reagiert.^[27]



Schema 15: Thermische Reaktion des *P-Cp*^{*}*-2H-Azaphosphirenkomplexes **10a** mit DMAD.^[27]

Im Rahmen meiner Diplomarbeit (Technische Universität Braunschweig, 2003) konnte ich durch systematische Untersuchungen von Reaktionen des Komplexes **10a** und verschiedenen Alkinen zeigen, dass je nach den stereoelektronischen Eigenschaften des Alkinderivates entweder 1) der entsprechende 1H-Phosphirenkomplex **11** (für $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, SiMe_3 , Et, Me und $R^1 = \text{OEt}$; $R^2 = \text{H}$) oder 2) zunächst der 1H-Phosphirenkomplex **11** und in der Folge der Wolframkomplex **12** der tetracyclischen P,C-Käfigverbindung (für $R^1 = \text{Ph}$, SiMe_3 ; $R^2 = \text{H}$) oder 3) ausschließlich der Komplex **12** (für $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ und $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$; $R^2 = \text{H}$) gebildet wird. Im Falle der Reaktion von **10a** mit dem sterisch anspruchsvollen Diphenylacetylen wurde eine Reaktionshemmung und auch die Bildung eines weiteren Produktes **41** beobachtet, welches jedoch auf unabhängigem Weg durch gezielte Thermolyse von **10a** ohne Abfangreagenz

dargestellt und als der *P*-Cp*-substituierte 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** eindeutig charakterisiert werden konnte (s. Schema 16).^[68]



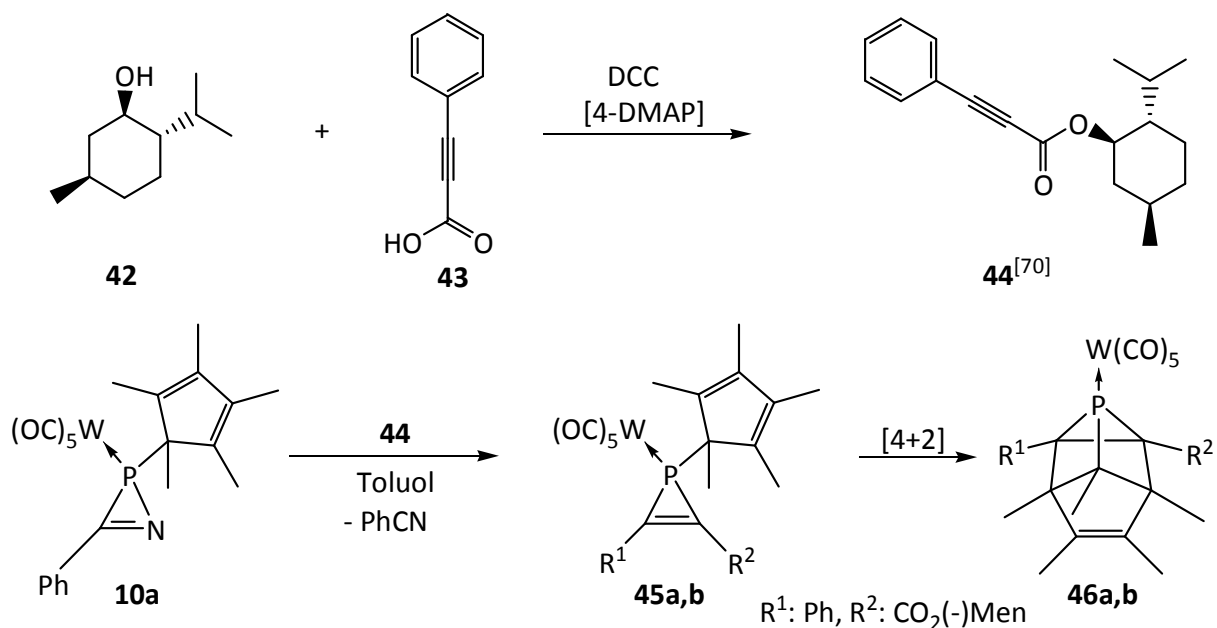
Schema 16: Reaktion des 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **10a** bei thermischer Belastung (65 °C) in Toluol in Gegenwart von Alkinen.

II.2 Reaktionen von 2H-Azaphosphirenkomplexen mit Alkinen

II.2.1 Versuche zur Synthese von chiralen P,C-Käfigverbindungen

Da die Synthese chiraler Phosphorheterocyclen noch immer von großer Bedeutung ist,^[69] und chirale P,C-Käfigverbindungen als ein lohnenswertes Ziel erschienen, wurden im Rahmen dieser Arbeit hierzu einige Versuche unternommen, über die im Folgenden berichtet wird. Grundidee, der hier durchgeführten Pilotstudie, war, die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau des P,C-Käfigs zu verwenden, wobei eine asymmetrische Steuerung mittels einer Estergruppierung aus dem chiralen Pool erzielt werden sollte. Die nachfolgende

Trennung der Diastereomere sollte dann entweder mittels Säulenchromatographie oder durch weitere Derivatisierungen angestrebt werden.



Schema 17: Synthese eines *P,C*-Käfig-Diastereomerenpaares **46a,b**.

Die thermische Umsetzung des als Racemat vorliegenden 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **10a** mit einem chiralen Alkin **44**^[70] folgte dabei dem bewährten Protokoll. Der Phenylpropionsäure(-)menthylester **44** wurde durch Reaktion von (-)-Menthol **42** mit Phenylpropionsäure **43** in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-(Dimethylamino)pyridin (4-DMAP) dargestellt.^[70] Die Reaktion von **44** mit **10a** verlief erwartungsgemäß, d.h. es bildeten sich (im Verhältnis von ca. 1:1.3) zuerst die diastereomeren *1H*-Phosphirenkomplexe **45a** ($\delta = -112.6$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 268.8$ Hz) und **45b** ($\delta = -111.1$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 268.8$ Hz), welche dann eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition zu den diastereomeren *P,C*-Käfigkomplexen **46a** ($\delta = -82.6$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 233.2$ Hz) und **46b** ($\delta = -81.8$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 232.5$ Hz) zeigten (Schema 21).

Allerdings stellte sich heraus, dass die Reaktivität des vergleichsweise sperrig-substituierten Alkins gegenüber **10a** deutlich geringer war als die von DMAD, sodass bei einem Eduktverhältnis von **10a** zum Alkinderivat von 1:3 der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 82.2$ ppm (br. s)) mit ca. 60% das Hauptprodukt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Abschätzung) der Reaktion war. Um das Produktverhältnis zu Gunsten der Komplexe **46a,b** zu verbessern, wurde das Stoffmengenverhältnis von 1:3 auf 1:5 und

schließlich auf 1:10 erhöht. So gelang es die Bildung von **41** zurückzudrängen (Abbildung 3). Versuche, das erhaltene Produktgemisch säulenchromatographisch zu trennen, verliefen jedoch nicht zufriedenstellend, da sich der Phenylpropionsäure(-)menthylester **44** nur sehr schwer abtrennen ließ. Angesichts der auch ökonomisch ungünstigen Verwendung von 10 Stoffmengenäquivalenten des chiralen Alkinesters, wurde nach Wegen gesucht, die benötigte Alkinderivatmenge zu verringern.

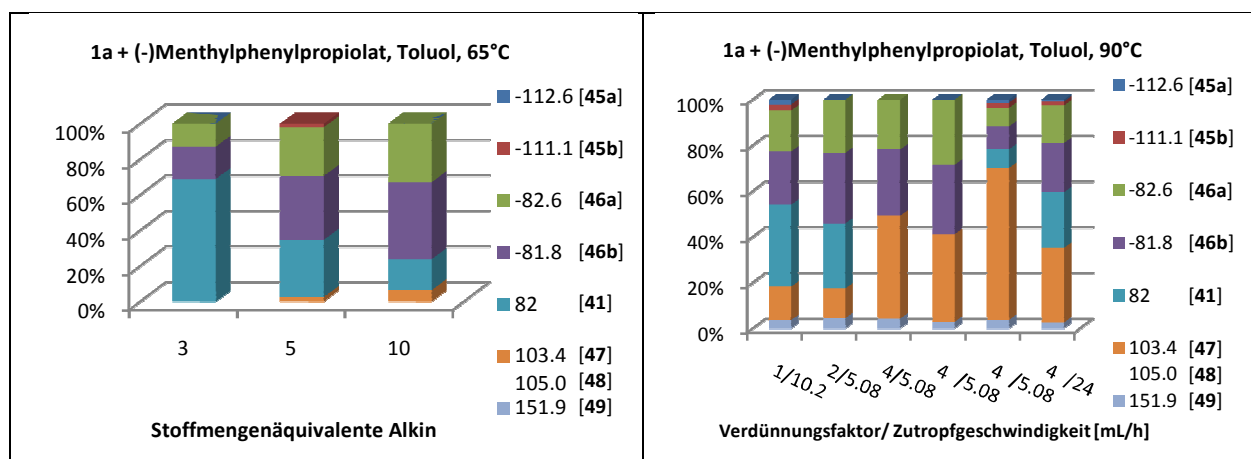


Abbildung 3: Produktverteilung der Reaktion von **10a** mit Phenylpropionsäure(-)menthylester in Abhängigkeit a) vom Eduktverhältnis (**10a** : **Alkin**) (links) bzw. b) von Verdünnung und Zutropfgeschwindigkeit (rechts).

Zur Problemlösung wurde auf einen „Trick“ in der Reaktionsführung zurückgegriffen, der an einem anderen Phosphinidenkomplex-Precursorsystem, den 7-Phosphanorbornadienkomplexen,^[68] erarbeitet wurde. Dort war herausgefunden worden, dass die Selektivität durch eine langsame Zugabe des Precursors, bei raschem Zerfall in den Phosphinidenkomplex, gesteigert werden kann.^[71]

Daher wurde im vorliegenden Fall eine „Spritzenpumpe“ verwendet, mit deren Hilfe verdünnte toluolische Lösungen verschiedener Konzentrationen des *P-Cp*^{*}-2*H*-Azaphosphirenkomplexes **10a** mit einer definierten Geschwindigkeit jeweils in eine heiße konzentriertere Toluollösung des Phenylpropionsäure(-)menthylesters (1 Äq.) getropft wurden. Um sicher zu stellen, dass der 2*H*-Azaphosphirenkomplex sehr rasch abreagieren würde, wurde die Reaktionstemperatur auf 90 °C erhöht. Es stellte sich heraus, dass die Flussrate weit weniger wichtig war, als die Verdünnung (Abbildung 3). Als Nachteil dieses Verfahrens stellte sich die prozentuale erhöhte Bildung von (unerwünschten)

Hydrolyseprodukten von **10a** heraus, d.h. bevorzugt die Komplexe **47** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 103.4$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 274.7$ Hz), **48** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 105.0$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 273.4$ Hz) und **49** (151.9 ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 316.6$ Hz), die jedoch nicht weiter charakterisiert werden konnten.

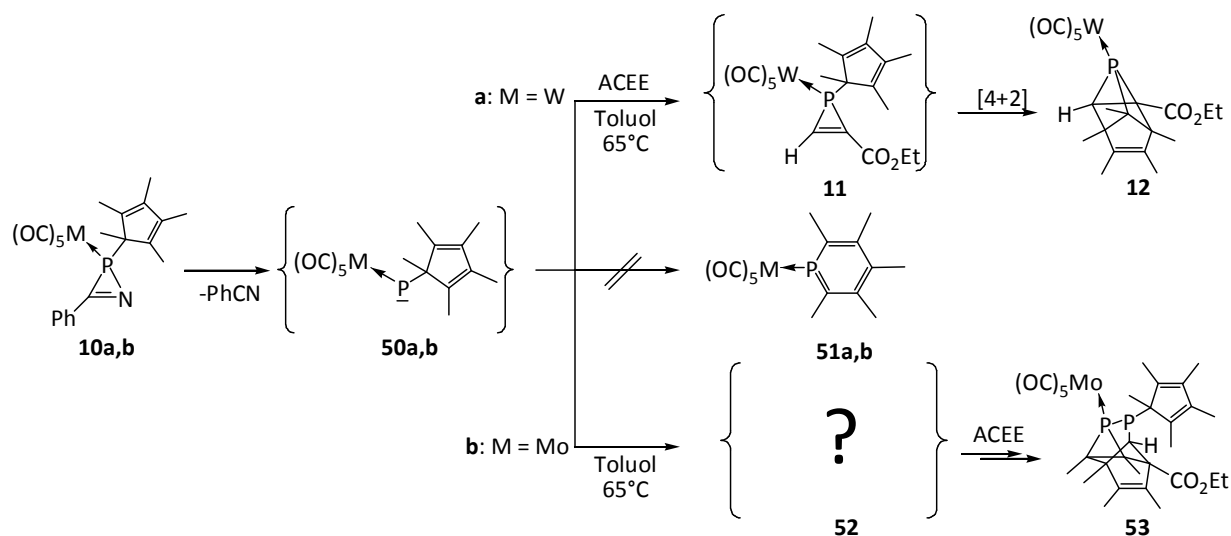
Wie bereits erwähnt gestaltete sich die Trennung des Reaktionsgemisches schwierig. So waren mindestens eine chromatographische Säule oder eine präparative Dünnschichtchromatographie (DC) notwendig um **41** und die Hydrolyseprodukte abzutrennen und eine weitere lange Säule, um die neuen P,C-Käfigverbindungen von nicht abreagiertem Alkin zu trennen. Am Vielversprechendsten war hier die Verwendung einer inversen chromatographischen Säule an „LiChroPrep RP-8“ (Merck, 25-40 μm), welche mit Methanol eluiert wurde. Trotz umfangreicher DC-Untersuchungen, gelang es jedoch nicht das Diastereomerenpaar zu trennen.

II.2.2 Vergleich thermischer Reaktionen von 2H-Azaphosphirenwolfram- und molybdänkomplexen mit Alkinderivaten

Da der 2H-Azaphosphirenmolybdänkomplex **10b** i.R. dieser Arbeit erstmalig mit höheren Ausbeuten dargestellt werden konnte, wurde beschlossen, eine vergleichende Untersuchung zur Reaktion des Wolfram- und Molybdänkomplexes **10a,b** mit Alkinderivaten durchzuführen. Wurden **10a,b** unter denselben Bedingungen (65°C, Toluol) mit Propiolsäureethylester (ACEE) (5 Äq.) zur Reaktion gebracht, so wurden selektiv Komplexe von P,C-Käfigverbindungen erhalten, jedoch mit jeweils verschiedenen Käfiggerüsten. Im Falle des Wolframkomplexes **10a** konnte (wie in Kap. II.1 beschrieben) der tetracyclische Käfigkomplex **12b** isoliert werden, was im Einklang mit früheren Untersuchungen steht.^{cf. [27]} Zwar war es aufgrund des Reaktionsverlaufes (s.o.) nicht möglich den 1H-Phosphirenkomplex **11b** zu isolieren, aber eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Beobachtung ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -129.9$) zeigte, dass dieser intermediär in kleiner Konzentration vorlag, aber sehr schnell weiterreagierte (Schema 18).

Entgegen den Erwartungen (vgl. Reaktivität von **10a,b** gegenüber Alkenen, Kapitel II.3) reagierte der Molybdänkomplex **10b** mit ACEE nicht Wolframkomplex-analog, sondern selektiv zu Komplex **53b**, einem zwar ebenfalls tetracyclischen Käfigkomplex, allerdings hat das P,C-Käfiggerüst die Summenformel P_2C_7 . Hierbei gelang es leider nicht, Intermediate zu

beobachten. Berücksichtigt man jedoch die Konstitution des Endproduktes **53b**, so muss es sich um eine komplizierte und offensichtlich auch rasche Reaktionsabfolge handeln.



Schema 18: Thermische Reaktion der 2H-Azaphosphirenkomplexe **10a,b** mit Propiolsäureethylester (ACEE).

Zur besseren Verständlichkeit beim Vergleich der verschiedenen vorgestellten Heterocyclen soll ab hier eine allgemeine Formel im Sinne einer Kurznamenklatur für polycyclische Organophosphorverbindungen (Käfige) Verwendung finden (Abbildung 4). So können die hier vorgestellten tetracyclischen Käfigliganden in **12** vereinfacht als ${}^4[\text{E}_0\text{P}_1\text{C}_7]^{3,4,4(5)}$ – kurz ${}^4[\text{P}_1\text{C}_7]$ – beschrieben werden, während auf den Liganden in **53** die Kurzbeschreibung ${}^4[\text{E}_0\text{P}_2\text{C}_7]^{3,5,5(5)}$ – kurz ${}^4[\text{P}_2\text{C}_7]$ – zutrifft.

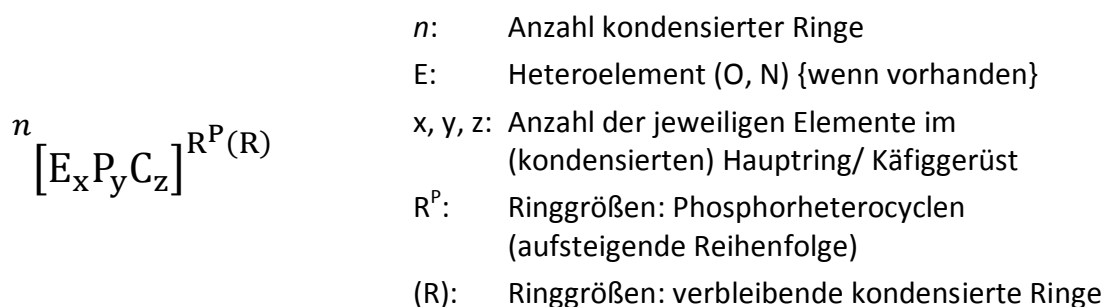


Abbildung 4: Kurzbeschreibung für polycyclische Phosphorverbindungen.

Beide Käfigstrukturtypen konnten im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum leicht von einander unterschieden werden, da **12b** eine Resonanz bei einer chemische Verschiebung von -88.5 ppm (Singulett) und einen ${}^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 231.1 Hz aufweist,

während **53b** ein AB-System mit chemischen Verschiebungen von -106.3 ppm und 23.4 ppm und einem $^1J_{p,p}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 325.7 Hz lieferte. Diagnostisch wertvoll ist auch die Resonanz der CH-Gruppe der beiden Käfiggerüste: Während das CH-Proton der Phosphiranteilstruktureinheit in **12b** ein Dublett bei 2.82 ($^{2+3}J_{p,h} = 4.8$ Hz) liefert, ergibt das CH-Proton der Brückenkopfkohlenstoffatomeinheit in Komplex **53b**, aufgrund der zwei benachbarten Phosphoratome, ein Dublett von Dubletts bei 2.38 ppm ($^2J_{p,h} = 19.3$ Hz, $^3J_{p,h} = 11.4$ Hz).

Da die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionsverfolgung keine Informationen zum Reaktionsverlauf ergab, kann über diesen vorerst nur vorsichtig spekuliert werden. Aufgrund der komplizierten Struktur des $^4[\text{P}_2\text{C}_7]$ -Käfigs von Komplex **53b**, erscheint die Bildung eines kurzlebigen 1H-Phosphirenkomplexes im ersten Schritt als eher unwahrscheinlich.^[72] Auch die Bildung von Phosphininkomplexen **51a,b**, als denkbare Strukturisomere von **50a,b**, kann zumindest im Falle des Wolframkomplexes ausgeschlossen werden, da neben **11b** und **12b** keine weiteren Produkte beobachtet wurden – und also auch nicht **51a**. Wenn allerdings **50a** keine Isomerisierung zu **51a** eingeht, dann erscheint es zumindest als nicht sehr plausibel, dass dies bei **50b** der Fall sein sollte. Um mehr Einsicht in den Reaktionsverlauf zu bekommen, wurden von Gerd von Frantzius^[73, 74] (Arbeitskreis Streubel) DFT-Rechnungen^[75] (B3LYP/6-311g(d,p)/LanL2DZ (Mo, W)^[76]) zu den Strukturen der als Intermediate vermuteten P-Cp*-substituierten terminalen Phosphinidenkomplexe $[(\text{OC})_5\text{MPCp}^*]$ (**50a**: M = W; **50b**: M = Mo) durchgeführt.

Ausgangspunkt der Rechnungen war der von Jutzi *et al.* vor einigen Jahren publizierte zweikernige P-Cp*-substituierte Phosphinidenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Mo}]_2\text{PC}_5\text{Me}_5$ (**54**, Abbildung 5).^[77] Virtuelle Ablösung jeweils eines der beiden $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Fragmente lieferte zwei mögliche isomere Strukturen mit einem am Phosphor σ -gebundenen Cp*-Ring, die als Grundzustandsstrukturen für $[(\text{OC})_5\text{MoPC}_5\text{Me}_5]$ (**50b**) in Frage kommen sollten.

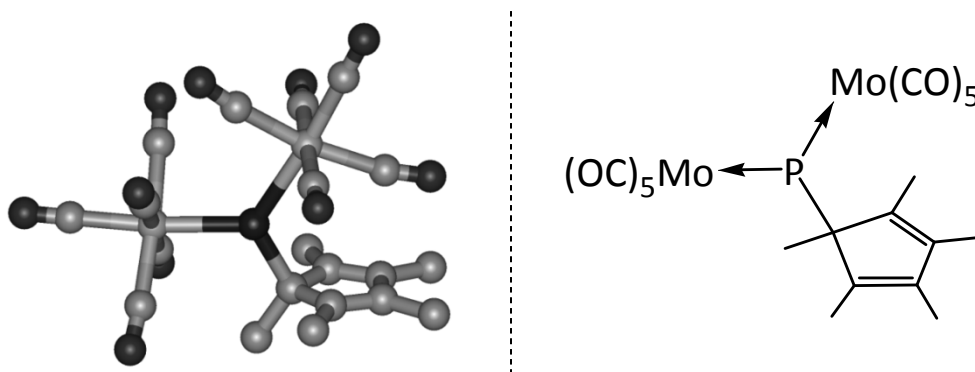


Abbildung 5: DFT-Struktur (Gasphase) von $[(OC)_5Mo]_2PCp^*$ (**54**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-P 2.508, Mo2-P 2.528, P-C 1.920, Mo1-P-Mo2 124.6, Mo1-P-C 116.6, Mo2-P-C 118.8, $\Sigma\angle^{\circ}P$ 360.

Überraschenderweise ergaben die Rechnungen am Ende jedoch statt dieser erwarteten Geometrien, die Strukturisomere **55b**, **50b'** und **56b** (Abbildung 5) als lokale Minima, wobei **50b'** der stabilste Komplex innerhalb dieser Serie war. Die Struktur von **50b'** ähnelt der des erwarteten Komplexes **50b** am meisten, da die beiden äußeren P-C-Bindungen sehr lang sind (2.155 Å, Abbildung 5, Tabelle 2). Um Vergleiche der Verhältnisse bei beiden Metallkomplexen **50a,b** anstellen zu können, wurden auch Rechnungen zur Struktur von **50a** und **50a'**, sowie **55a** und **56a** durchgeführt.

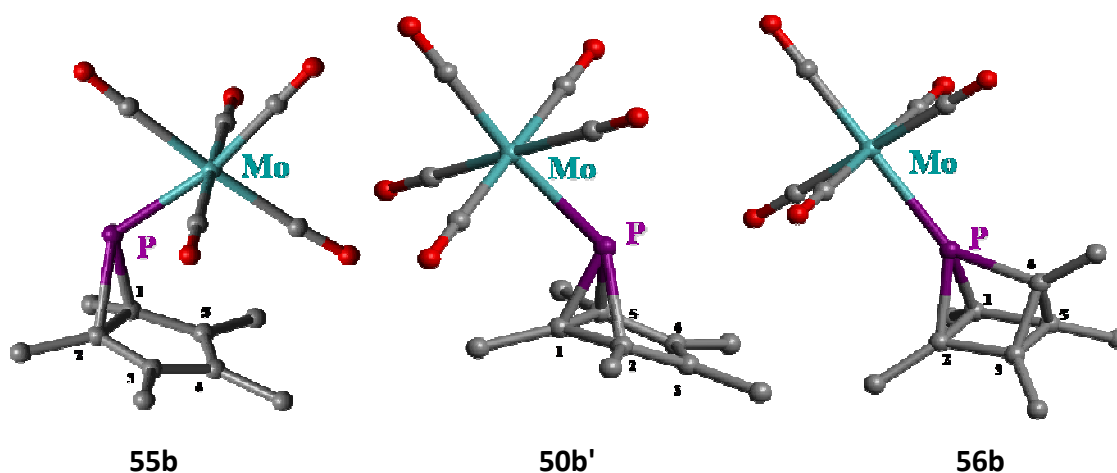
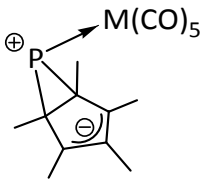
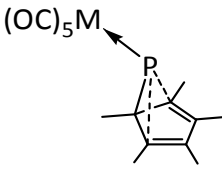
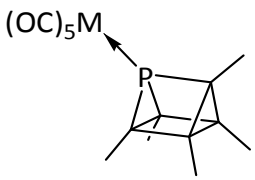


Abbildung 6: DFT-Strukturen für $[(OC)_5Mo]PCp^*$: **50b'**, **55b** und **56b**.

Da die Strukturen, abgesehen von den Phosphormetallbindungen, fast identisch waren, sollen hier die Strukturen nur anhand der Molybdänkomplexe diskutiert werden: Wie bereits erwähnt, zeigt die DFT-Struktur von **50b'** eine lange P-C-Einfachbindung (P-C1 1.920 Å) und zwei sehr lange P-C-Bindungen (P-C2 und P-C5 2.155 Å). Hier findet sich auch der größte

Unterschied zwischen **50b'** und **50a'**, in dem Wolframkomplex sind die entsprechenden Bindungen noch deutlich länger (P-C2 und P-C5 2.245 Å). Nach diesen Ergebnissen kann der Modus der P-Cp*-Bindung in **50'** als zwischen η^1 - und η^3 -Koordination angesehen werden, wobei sie im Falle von **50a'** näher an η^1 ist als bei **50b'** (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: DFT-Strukturen von $[(OC)_5MPCp^*]$ (M = W, Mo). Relative Stabilität (ΔG), sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Wolframkomplexen **50a'**, **55a**, **56a** und Molybdänkomplexen **50b'**, **55b**, **56b** (vgl. Abbildung 5).

						
	55		50'		56	
A: M = W						
Rel. Energie* (ΔG [kJ/mol])	30		0		172	
Ausgewählte Bindungslängen [Å]	W-P	2.539	W-P	2.546	W-P	2.538
	P-C1	1.992	P-C1	1.943	P-C1	1.879
	P-C2	2.077	P-C2	2.245	P-C2	1.879
			P-C5	2.245	P-C4	1.899
Ausgewählte Bindungswinkel [°]	C1-P-C2	42.5	C1-P-C2	40.0	C1-P-C2	48.1
			C2-P-C5	61.7	C1-P-C4	75.8
					C2-P-C4	75.8
B: M = Mo						
Rel. Energie* (ΔG [kJ/mol])	27		0		172	
Ausgewählte Bindungslängen [Å]	Mo-P	2.552	Mo-P	2.578	Mo-P	2.559
	P-C1	1.998	P-C1	1.920	P-C1	1.882
	P-C2	2.058	P-C2	2.155	P-C2	1.882
			P-C5	2.155	P-C4	1.900
Ausgewählte Bindungswinkel [°]	C1-P-C2	42.9	C1-P-C2	41.6	C1-P-C2	47.9
			C2-P-C5	64.1	C1-P-C4	75.6
					C2-P-C4	75.6
*: Nullpunkt-korrigiert						

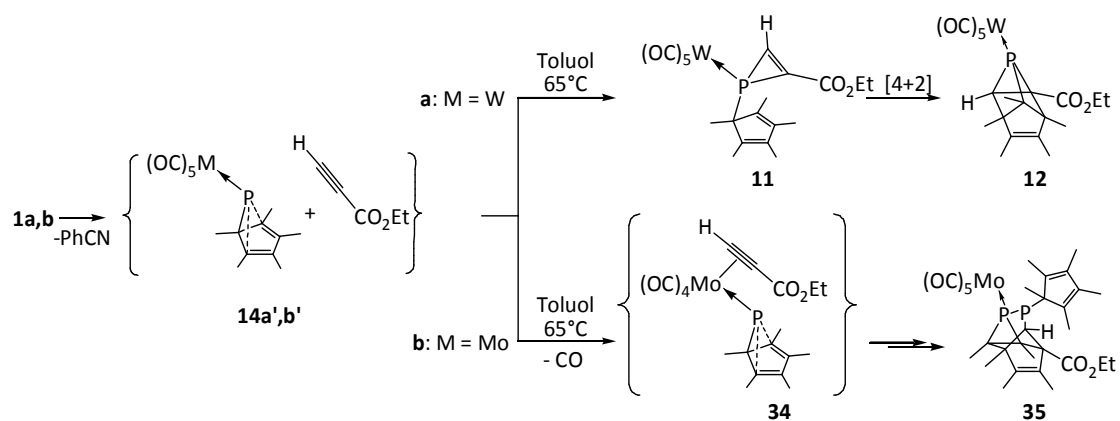
Das nächststabile Isomer ist **55b** mit einem relativen ΔG -Wert von +27 kJ/mol. Der Komplex kann beschrieben werden als aus einer Phosphenium-Einheit und einem Allyl-Anionteil im Ring bestehend, wobei die beiden P-C-Bindungen unterschiedlich lang sind (1.998 Å und 2.058 Å). Die Struktur des Liganden erinnert stark an das 1996 von *Niecke* publizierte 4-Methylen-6-phospha-bicyclo[1.1.0]hex-2-en.^[78]

Interessanterweise sind beide P-C-Bindungen länger als die entsprechenden P-C1- und P-C2-Bindungen (1.882 Å) in dem C_5 -symmetrischen Liganden in **56b**. Letzterer ist deutlich höher in Energie (+172 kJ/mol), was durch Bildung eines hochgespannten P,C-Käfigs ($\Sigma \angle^\circ P = 200$) erklärt werden kann. Hier ist bemerkenswert, dass der freie Ligand (mit anderen Substituenten) vor einigen Jahren durch *Regitz* dargestellt werden konnte.^[38]

Da diese in der Gasphase gefundenen isomeren potentiellen Intermediate – insbesondere **55b** und **50b'** – zusätzliche Stabilisierung des Phosphiniden-Phosphors durch intramolekulare elektronische Wechselwirkungen mit dem π -System des Cp*-Ringes erreichen,^[38] ist es sehr wahrscheinlich, dass diese auch in Lösung vorkommen. Eines dieser Intermediate könnte also an der Bildung von **53** beteiligt sein.

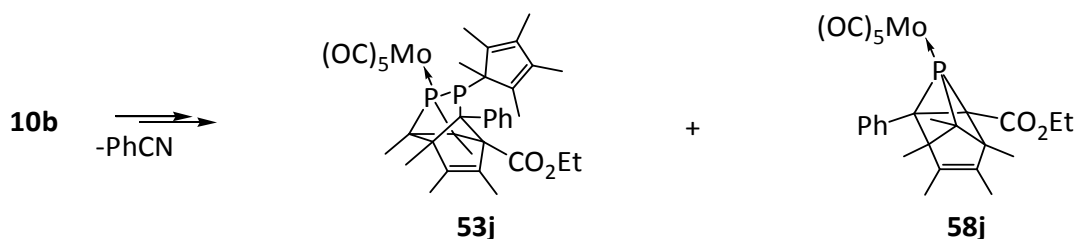
Angenommen Komplexe **50a',b'** sind die tatsächlichen reaktiven Intermediate, dann könnte der entscheidende Unterschied der Reaktionsverläufe in deren Reaktionen mit dem ACEE liegen. Während das mehr η^1 -koordinierte Phosphoratom in **50a'** mit ACEE unter Bildung des 1H-Phosphirenkomplexes **11b** in einer [2+1]-Cycloaddition reagiert, welches dann intramolekular zu **12b** weiterreagiert, könnte in dem Molybdänkomplex stattdessen das Alkin nach Verlust eines CO-Liganden *side-on* an das Metall koordinieren. Ein entsprechender Vorschlag zu einem möglichen Reaktionsverlauf unter Berücksichtigung dieses produkt-differenzierenden Schrittes ist in Schema 19 dargestellt. Allerdings bleiben die nachfolgenden Schritte der Reaktionskaskade, welche das Endprodukt **53** liefert, weiterhin ungeklärt.

Um den Verlauf der metallassistierten P,C-Käfigbildung weiter zu hinterfragen, wurde der kinetische Aspekt untersucht und hierzu ein sterisch anspruchsvoller substituiertes Phenylderivat des Propiolsäureethylesters eingesetzt. Die Umsetzung dieses Derivates mit **10a,b** zeigte, dass der Reaktionsverlauf nicht vom Metall dominiert wurde.



Schema 19: Neuer Vorschlag zu reaktiven Intermediaten der Reaktionen von **10a,b** mit Propiolsäureethylester (ACEE).

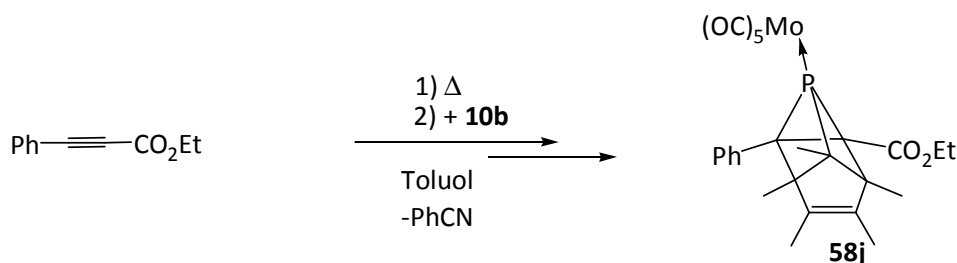
Im Falle von **10a** verlief die Reaktion, wie zuvor beobachtet und in Kapitel II.1 beschrieben, glatt über den 1H-Phosphirenkomplex **11j** zum P,C-Käfigkomplex **12j**. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung von **10b** zeigte neben der Bildung des $^4[\text{P}_2\text{C}_7]$ -Käfigkomplexes **53j** auch die Bildung des 1H-Phosphirenmolybdänkomplexes **57j** und des daraus entstandenen P,C-Käfigmolybdänkomplexes **58j** (Schema 20, Tabelle 3). Da die verschiedenen P,C-Käfigkomplexe im Verhältnis 1:1 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Abschätzung) gebildet wurden, liefen Konkurrenzreaktionen auf beiden Reaktionspfaden ab.



Schema 20: Reaktion von **10b** mit Phenylpropiolsäureethylester.

Darüberhinaus erwies sich der Phenylpropiolsäureethylester als wenig reaktives Abfangreagenz, sodass auch erhebliche Mengen (z.T. bis zu 23% ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)) an 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphet-wolframkomplex **41** (M = W; vgl. Kapitel II.3.1) bzw. Folgeprodukte des instabilen entsprechenden Molybdänkomplexes **59** (Reaktion von **10b** (M = Mo)) gebildet wurden, was den jeweiligen Reaktionsverläufen ohne Abfangreagenz entspricht. Nach verschiedenen Optimierungsversuchen, führte die etwas abgewandelte neue Synthesemethode (vgl. Kapitel II.2.1, Seite 31) zum Erfolg, d.h. durch langsame Zugabe

einer stark verdünnten 2H-Azaphosphirenkomplexlösung (**10a**) zu einem vergleichsweise geringen Überschuss an Phenylpropionsäureethylester (1.2 Äq.) in Toluol bei 90 °C konnte der P,C-Käfigkomplex **12j** dargestellt, isoliert und vollständig charakterisiert werden (Festkörperstruktur siehe Kapitel II.4, S. 54). Interessanterweise wurden unter diesen Bedingungen bei der Reaktion des Molybdänkomplexes **10b** mit Phenylpropionsäureethylester nur Spuren des **53b** entsprechenden ⁴[P₂C₇]-Käfigkomplexes **53j** beobachtet. Hauptprodukt war der ⁴[P₁C₇]-Käfigmolybdänkomplex **58j** (Schema 21). **58j** konnte mittels Tieftemperatursäulenchromatographie isoliert werden. Seine Konstitution konnte analytisch, spektroskopisch und auch röntgendiffraktometrisch gesichert werden; leider hatten die erhaltenen Kristalle keine ausreichend gute Qualität, um alle Daten auswerten zu können.



Schema 21: Reaktion von Phenylpropionsäureethylester mit **10b** nach der veränderten Synthesemethode

NMR-spektroskopische Folgeuntersuchungen zeigten, dass thermische Umsetzungen von *P-Cp*^{*}*-2H-Azaphosphirenkomplex **10b** mit anderen Alkinderivaten nur im Falle der Reaktion mit Propionsäureethylester selektiv unter Bildung von P,C-Käfigverbindungen des Typs **53** abliefen. Stattdessen wurden Produktgemische unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten, die in Tabelle 3 aufgelistet sind. Darüberhinaus ist erwähnenswert, dass DMAD mit Komplex **10b** ein sich ständig veränderndes Produktgemisch lieferte, wobei die Lösungen sich am Ende verfestigten. Dieses Gemisch enthielt unter anderem auch einen Komplex, der ein AB-Spinsystem mit Resonanzen bei -115.8 und 35.6 ppm und einen ¹J_{P,P-}-Kopplungskonstantenbetrag von 322.8 Hz aufwies und insofern **53a** entsprechen könnte.

Tabelle 3: Übersicht der bei der Reaktion von **10a,b** mit Alkinen mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachteten Produkte, d.h. die 1H-Phosphirenkomplexe **11,57**, die $^4\text{P}_1\text{C}_7$ -Käfigkomplexe **12, 58** und den $^4\text{P}_2\text{C}_7$ -Käfigkomplex **53** (Daten aus der Diplomarbeit grau unterlegt).

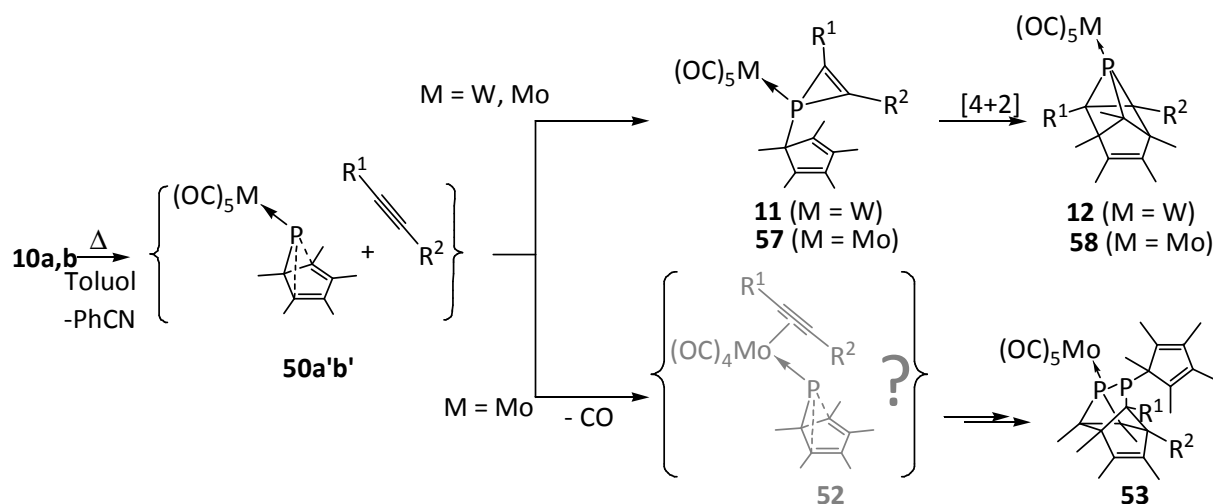
$\text{R}^1\text{---}\equiv\text{---}\text{R}^2$			M = W		M = Mo			
			11	12	57	58	53	57+58:53
	R ¹	R ²	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$, t)	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{P,P}}$)	
a	CO ₂ Me	CO ₂ Me	(-100.8 (--- ^a))	-69.1 (240.5 Hz, 1 h)	--- ^b	--- ^b	(-115.8 35.6 (322.8 Hz)) ^b	--- ^b
b	CO ₂ Et	H	(-129.9 (--- ^a))	-88.6 (230.9, 20 h)	---	---	-106.3 23.4 (325.7 Hz)	-- : 1
c	OEt	H	-84.2 (263.2)	---	-61.4	-75.8	---	1 : --
g	SiMe ₃	H	-156.8 (270.3)	-124.8 (225.8 Hz, 48 h)	-135.7	-103.0	-112.7 20.8 (335.7 Hz)	4 : 1
h	Et	Et	-134.5 (261.8)	---	-112.9	---	---	1 : --
j	CO ₂ Et	Ph	-113.6 (268.3)	- 80.0 (230.4 Hz, -- ^c)	-122.6	-54.5	-113.9 34.2 (323.0 Hz)	1 : 1

t: Reaktionszeit; ^a: nicht bestimmt; ^b: sich veränderndes Produktgemisch; ^c: Reaktionszeit bei 65 °C nicht bestimmt; t(75 °C) = 4h (⇒ t(65 °C) ca. 16 h)

Interessant ist, dass, während der 1H-Phosphiren-Wolframkomplex **11h** stabil ist, der entsprechende Molybdänkomplex **57h** eine Folgereaktion vermutlich zum Komplex **58c**, zeigte. Für diese Interpretation spricht die $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung mit 16.5 Hz, die aufgrund der Quartettmultiplizität auf eine Methylgruppe hinweist und aufgrund der Größe als skalare Kopplung über drei Bindungen auf eine am Brückenkopfkohlenstoffatom gebundene Methylgruppe verweisen könnte, was im Einklang mit den Daten der $^4[\text{P}_1\text{C}_7]$ -Käfigkomplexe **12** steht. Gegen die Annahme von **58c** als Käfigverbindung spricht, dass diese Verbindung

eine ³¹P-NMR-Resonanz bei höherem Feld (-75.8 ppm) als der 1*H*-Phosphiren-molybdän-komplex **57c** (-61.4 ppm) aufweist, was den bisherigen Beobachtungen widerspricht.

Für den bislang diskutierten Reaktionsverlauf scheinen die in Tabelle 3 zusammengefassten Beobachtungen eine nochmalige Bestätigung zu bedeuten. Der kompliziertere Reaktionspfad, der zur Bildung von ⁴[P₂C₇]-Käfigkomplexen wie **53b** führt (Schema 22), ist nur dann bevorzugt, wenn die Konkurrenzreaktion und hierbei vermutlich insbesondere die 1*H*-Phosphirenkomplex-Bildung sehr langsam vonstatten geht. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus und zum besseren Verständnis der Substituenteneinflüsse auf den Reaktionsverlauf sind jedoch weitere Experimente und Rechnungen unverzichtbar, was aber leider im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr möglich war.



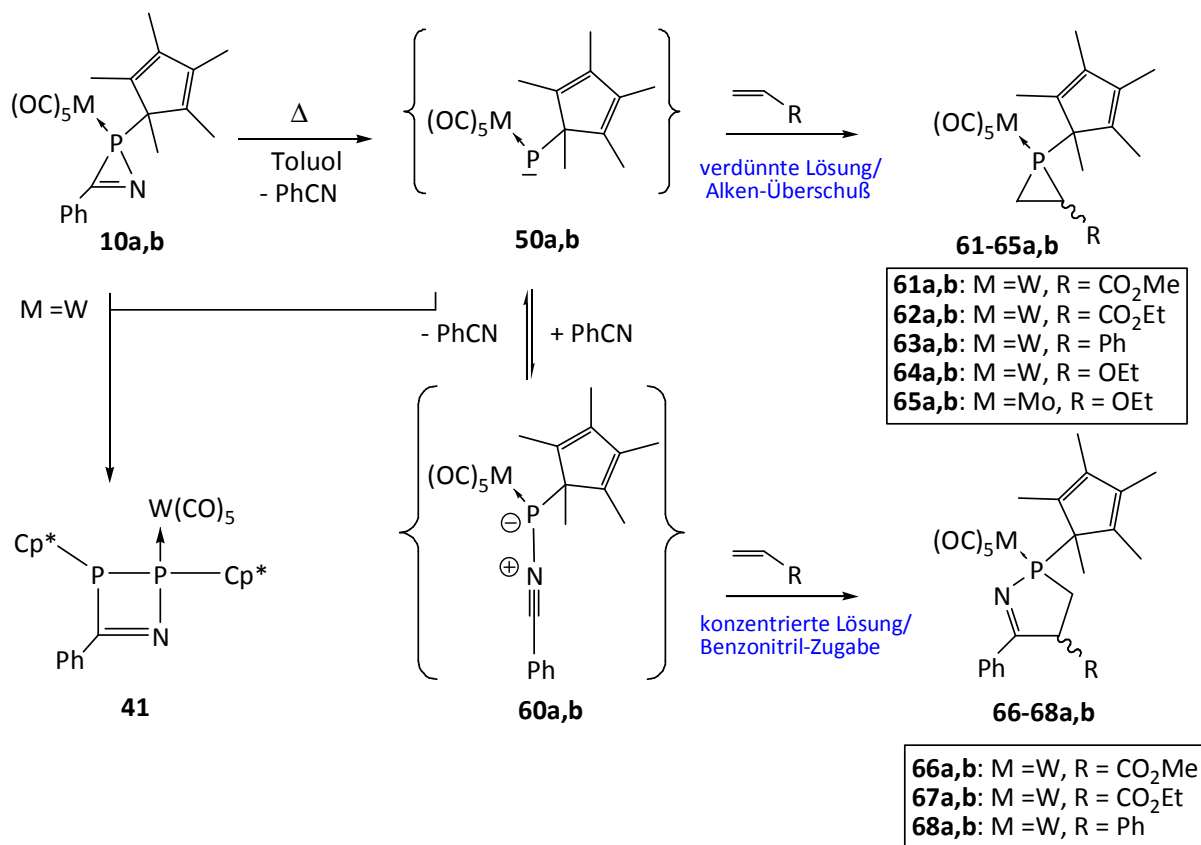
Schema 22: Reaktion von **10a** mit Alkinen und die Konkurrenzreaktion im Fall von **10b**.

II.3 Monocyclische *P-Cp*^{*}*-Phosphirankomplexe

Wie bereits in Kapitel II.1 beschrieben, stellten die Phosphirane die ersten bekannten Dreiring-Phosphorheterocyclen dar. Als solche sind sie mittlerweile sehr gut untersucht, was auch auf ihre Metallkomplexe zutrifft.^[50] Vor diesem Hintergrund überrascht es, dass bis heute keine *P-Cp*^{*}*-substituierten Derivate bekannt waren. Ihre Darstellung stellte daher eine interessante synthetische Herausforderung dar, welche jedoch mittels thermischer Reaktion von *P-Cp*^{*}*-2*H*-Azaphosphirenkomplexen mit Alkenen als lösbar erschien. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im Folgenden berichtet.

II.3.1 Reaktionen von *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplexen mit Alkenen

Die Reaktion der Komplexe **10a,b** mit Alkenen erwies sich als kompliziert, da immer ein Produktgemisch entstand, was mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht wurde. So wurde in der Reaktion von **10a** mit Acrylsäuremethylester (2 Äq.) in Toluol (65°C, 20 Stunden) als Hauptprodukt der bereits bekannte der 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** erhalten.^[68] Dies ist als Zeichen dafür zu werten, dass die Reaktion der terminalen Phosphinidenkomplexe **50a,b** mit Alkenen weniger begünstigt ist als die Reaktion mit Alkinen. Dies wurde auch in Reaktionen des *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-2*H*-Azaphosphirenkomplexes **38** beobachtet.^[79]



Schema 23: Reaktionen von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen **10a,b** mit Alkenen des Typs $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ ($R = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{Ph}, \text{OEt}$).

Die beiden diastereomeren C-CO₂Me-substituierten Phosphirankomplexe **61a,b** stellten mit 5 bzw. 4 % ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) Anteil (s. Abbildung 7) am erhaltenen Reaktionsgemisch unter diesen Bedingungen lediglich Nebenprodukte dar. Weiterhin wurden auch die diastereomeren 3,4-Dihydro-2*H*-1,2-azaphospholkomplexe **66a,b** beobachtet (Schema 23),

wobei anzunehmen ist, dass **66a,b** aus einer [3+2]-Cycloaddition des Nitriliumphosphanylidkomplexes^[66] **60** (vgl. Schema 13) mit dem Alken resultieren. Die Stereoisomerie sowohl von **61a,b** als auch von **66a,b** ist hierbei auf die relative Anordnung des Substituenten am Ringkohlenstoffatom zurückzuführen. Dieser kann, relativ zum Pentacarbonylmetallfragment, auf unterschiedlichen Seiten (*anti*) oder auf derselben Seite (*syn*) des Phosphiran- bzw. des 3,4-Dihydro-2*H*-1,2-azaphospholringes gebunden sein. Eine (teilweise) Optimierung der Reaktion zur Synthese der Phosphirankomplexe **61a,b** gelang durch die Erhöhung des Acrylsäuremethylesteranteils auf 5 Äquivalente unter gleichzeitiger Verdünnung der Reaktionslösung um den Faktor 2.5 und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 90 °C. So konnte gleichzeitig die Reaktionszeit im Testversuch auf 15 Minuten verkürzt werden (Abbildung 7).

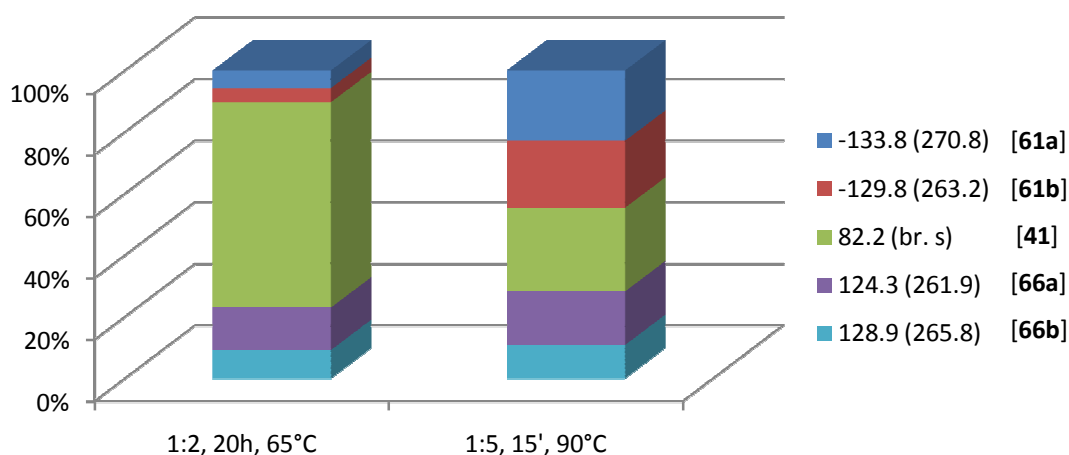
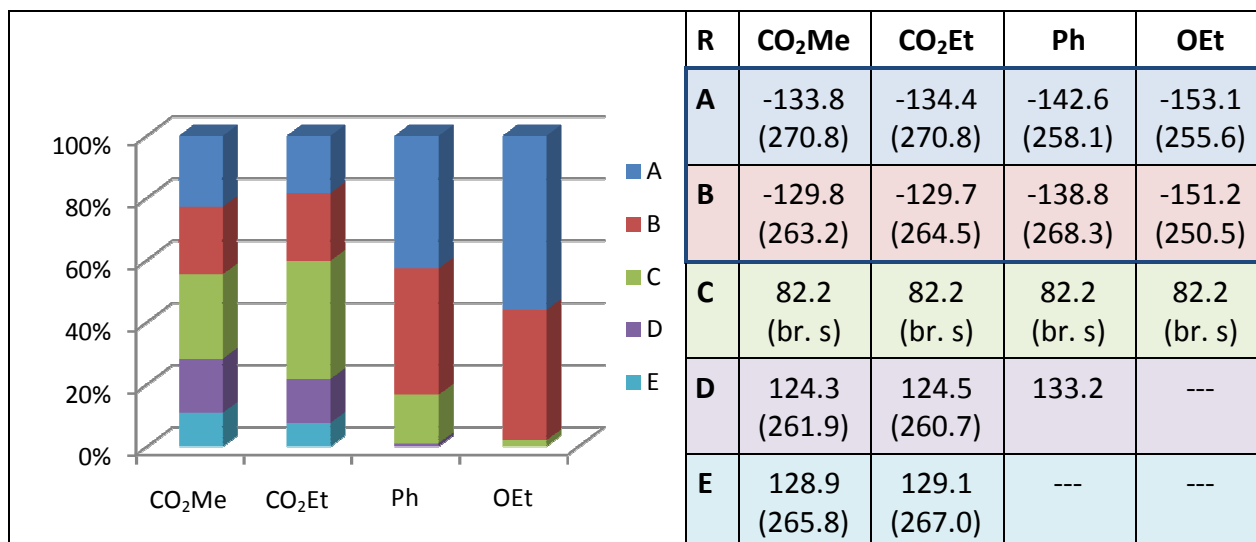


Abbildung 7: Reaktion von **10a** mit Acrylsäuremethylester.

Unter Verwendung dieser neuen Reaktionsbedingungen konnten für die untersuchten Reaktionen des Wolframkomplexes **10a** mit ausgewählten Alkenen Reaktionsgemische mit Gesamtproduktanteilen (³¹P{¹H}-NMR) an Phosphirankomplexen von 37 % (R = CO₂Et) bis zu 98 % (R = OEt) erhalten werden. Die Zusammensetzung der im Rahmen von Testversuchen erhaltenen Reaktionsgemische sind in Tabelle 4 dargestellt, die Synthese und Isolierung der Phosphirankomplexe **62-65a,b** wird anschließend vorgestellt (Kap. II.3.2).

Tabelle 4: Reaktion von **10a** mit Alkenen des Typs H₂C=C(H)R (Toluol, 1:5,15', 90°C); **A,B**: Phosphirankomplexe **61-64a,b**; **C**: 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41**; **D,E**: 3,4-Dihydro-2H-1,2-azaphospholkomplexe **66-68a,b**.



Eine gewisse Ausnahme stellte die Reaktion von **10a,b** mit Ethylvinylether dar, da diese selektiv zu den Phosphirankomplexen **64-65a,b** führte. Weiterhin wurde hier beobachtet, dass die sonst im Verlauf der Reaktionen aufgetretene Farbänderung von gelb zu braunschwarz ausblieb. Um diesen deutlichen Unterschied weiter zu hinterfragen, wurden von Gerd von Frantzius (Arbeitskreis Streubel) aufwendige DFT-Rechnungen (Gasphase) an Realsystemen zur Thermochemie der Reaktion von *P-Cp**-2H-Azaphosphirenkomplexen **10a,b** mit Ethylvinylether durchgeführt (Abbildung 8).

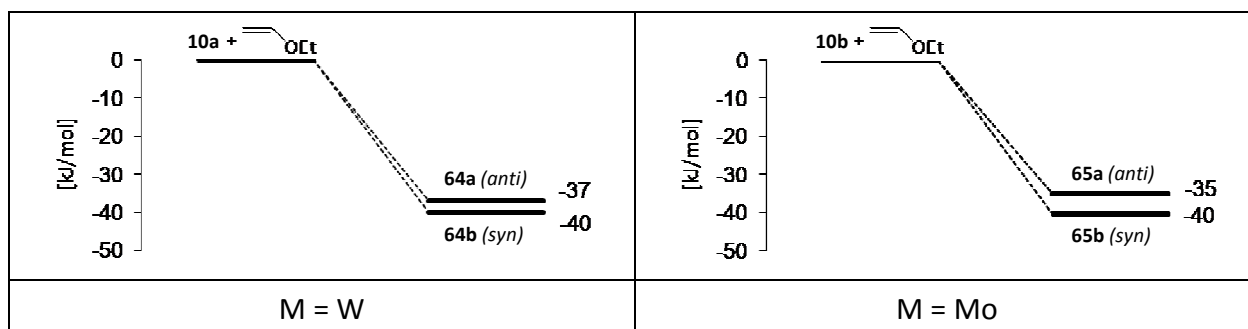


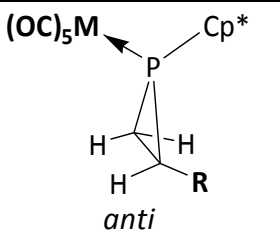
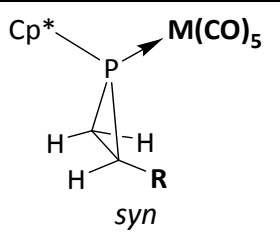
Abbildung 8: DFT-Rechnungen zur Thermochemie der Reaktion von **10a,b** mit Ethylvinylether^[74]

Hierbei trat zu Tage, dass sich die beiden Diastereomere nur wenig in der Energie unterscheiden. Bei den durchgeführten Rechnungen war das *syn*-Isomer um 3 kJ/mol (M = W) bzw. 5 kJ/mol (M = Mo) bevorzugt.^[74] Experimentell wurde in allen Fällen ein Verhältnis von ca. 1:1 gefunden (Abschätzung mittels ³¹P{¹H}-NMR-Integration) und auch keine Metallabhängigkeit der Produktbildung beobachtet (vgl. Tabelle 5).

II.3.2 Synthese von Phosphirankomplexen

Nach einer Vielzahl von Optimierungsversuchen, gelang schlussendlich auch die bevorzugte Bildung der anderen angestrebten *P*-Cp*-substituierten Phosphirankomplexe durch Zugabe eines großen Alken-Überschusses von 10 Äquivalenten bei gleichzeitiger Verdünnung der Reaktionslösungen und Erhitzen auf 90 °C.

Tabelle 5: ³¹P{¹H}-NMR-Daten, Bildungsverhältnis und Gesamtausbeuten der *P*-Cp*-substituierten Phosphirankomplexe **62-65a,b**.

									
	M	R	δ ³¹ P{ ¹ H} ^a [ppm]	¹ J _{W,P} [Hz]	δ ³¹ P{ ¹ H} ^a [ppm]	¹ J _{W,P} [Hz]	Verhältnis <i>anti</i> : <i>syn</i>	Ausbeute ^b [%]	
62a,b	W	CO ₂ Et	-134.6	271	-129.9	263	1 : 1.2	24	
63a,b	W	Ph	-142.7	258	-138.9	268	1 : 1	47	
64a,b	W	OEt	-153.1	256	-151.2	250	1.2 : 1	70	
65a,b	Mo	OEt	-135.9	---	-130.8	---	1.2 : 1	59	

^a: Lösungsmittel Toluol; ^b: Gesamtausbeute von *syn*- und *anti*-Isomer

Neben der bereits erwähnten schlechten Selektivität der Reaktion, war die Trennung der beiden Diastereomere ein großes Problem, da die Adsorptionseigenschaften auf der Festphase sehr ähnlich waren und auch ihre mangelnde Farbigkeit die optische Verfolgung der Chromatographie und damit die Phasen-/Fraktionserkennung erschwerte. Insofern

gelang auch durch mehrfache Tieftemperatursäulenchromatographie (neutrales Aluminiumoxid/Petrolether) nur eine partielle Trennung. Dennoch konnten die einzelnen Isomere der Phosphirankomplexe **62a,b** (M= W; R= CO₂Et) und **63a** (M= W; R= Ph) in geringen (8-10 %) und **64-65a,b** (M= W, Mo; R= OEt) in geringen bis mäßigen Ausbeuten (5-32%) isoliert werden (Gesamtausbeuten aller Mischungen s. Tabelle 5). **63b** (M= W; R= Ph) konnte durch NMR-Datenvergleich unterschiedlicher Mischungen charakterisiert werden.

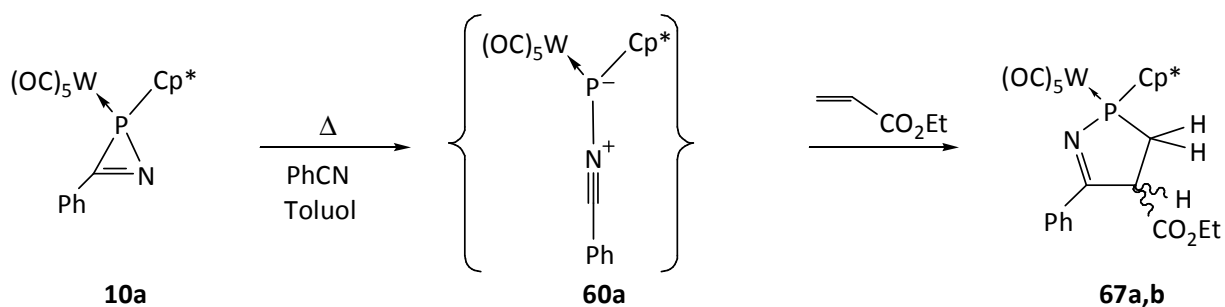
Die *syn*- und *anti*-Zuordnung erfolgte hier anhand und durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **62-65a,b** mit denen der von *Marinetti* und *Mathey*^[55] dargestellten Derivate. Die vorher für *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierte Phosphirankomplexe^[79] beobachteten Befunde wurden ebenfalls berücksichtigt. Darüberhinaus gelang die röntgenographische Bestimmung der Struktur an Einkristallen des *anti-P-Cp*^{*}-C-Ph-substituierten Phosphirankomplexes **63a** (s.u. Kapitel II.4, S. 55), welche aus *n*-Pentan gezüchtet worden waren.

Die Massenspektren der Phosphirankomplexe **62-65a,b** zeigten in unterschiedlichem Maße jeweils eine oder mehrere von drei Zerfallsrouten: 1) sukzessive CO-Abspaltung aus dem Molekül-Radikalkation, 2) Zerfall der terminalen Phosphinidenkomplexe ((OC)₅MPCp^{*})^{•+} (M = W: m/z = 490; M = Mo: m/z = 404) unter sukzessiver Abspaltung von CO und/oder 3) Verlust des Cp^{*}-Rings und sukzessive CO-Abspaltung. Weiterhin wurde die Bildung von (Cp^{*})^{•+} (m/z 135) und dessen Zerfallsprodukten festgestellt.

II.3.3 Synthese und Tautomerisierung eines *P-Cp*^{*}-3,4-Dihydro-1,2-azaphosphol-komplex-Diastereomerenpaars

Um die Konstitutionsvorschläge der aus der Reaktion der Komplexe **10a,b** und Alkenen in 1:1-Umsetzungen erhaltenen Produkte weiter zu untermauern, wurde beispielhaft die Reaktion von Komplex **10a** mit Acrylsäureethylester in Toluol unter Zusatz von Benzonitril untersucht. Die Reaktion nahm einen optimalen Verlauf, wenn Komplex **10a** in Toluol bei 65 °C mit 5 Äquivalenten Benzonitril und 5 Äquivalenten Acrylsäureethylester umgesetzt wurde. Unter diesen Umständen wurden die diastereomeren 3,4-Dihydro-2*H*-1,2-

azaphospholkomplexe **67a,b** in hohen Produktanteilen erhalten (Schema 24); die Komplexe weisen sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch Resonanzen bei 125.0 ppm (**67a**) bzw. 129.9 ppm (**67a**) sowie durch $^1J_{\text{W,P}}$ -Beträge von 260.7 Hz (**67a**) und 265.8 Hz (**67b**) aus. Das Ergebnis kann als Bestätigung für das intermediäre Auftreten des Nitriliumphosphanylidkomplexes **60a** angesehen werden, dessen statistische Lebensdauer durch höhere Benzonitrilkonzentrationen verlängert wird und insofern einer Abfangreaktion leichter zugänglich ist.^[66]

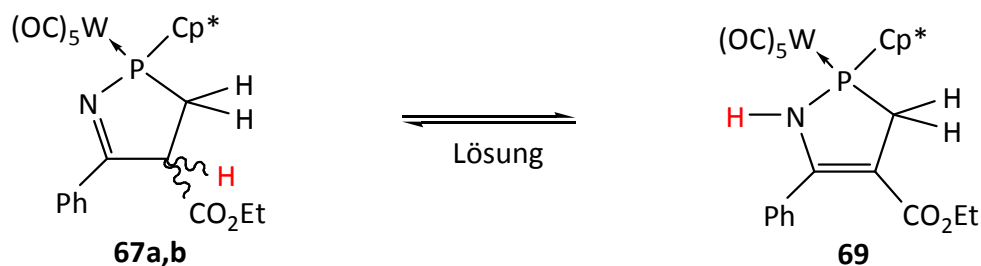


Schema 24: Reaktion des 2H-Azaphosphirenkomplexes **10a** mit Acrylsäureethylester und Benzonitril.

Nachfolgende Versuche, die Diastereomere zu trennen und zu charakterisieren, zeigten, dass **67a,b** in Lösung, z. B. in Diethylether oder deuteriertem Chloroform, ein dynamisches Gleichgewicht mit einem weiteren Produkt **69** ausbilden. Dieses weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 84.9 ppm und einen $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 265.8 Hz auf. Aufgrund dieser Problematik und der fast identischen Eigenschaften von **67a,b** konnten leider nur von **67a** und **69** für eine vollständige Charakterisierung hinreichend saubere Fraktionen gewonnen werden, während **67b** nur NMR-spektroskopisch aus dem Gemisch charakterisiert werden konnte (ausgewählte Daten siehe Tabelle 5).

Die Analyse der NMR-Daten wies Komplex **69** eindeutig als ein 1,3-Umlagerungsprodukt von **67a,b** aus, welches durch 1,3-H-Verschiebung von C^4 - zum N-Zentrum entstanden ist, d.h. aus den 3,4-Dihydro-2H-1,2-azaphospholkomplexen **67a,b** entstand der 2,3-Dihydro-1H-1,2-azaphospholkomplex **69** (Schema 25). Da hierbei das vormals stereogene C^4 -Zentrum des Ester-substituierten Kohlenstoffes verschwindet, entsteht mit **69** ein Racemat. Interessanterweise lag bei Raumtemperatur ein dynamisches Gleichgewicht vor, wobei für

Deuteriochloroform als Lösungsmittel ein **67a** : **67b** : **69**-Verhältnis von 1 : 1: 1.7 bestimmt wurde.



Schema 25: Tautomerisierung der *P*-Cp*-3,4-Dihydro-2H-1,2-azaphosphololkomplexe **67a,b** in Lösung

Tabelle 6: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **67a,b** und **69** in CDCl₃

	69	67a	67b
³¹ P{ ¹ H} [ppm] (¹ J _{W,P} [Hz])	84.9 (265.8)	125.0 (260.7)	129.9 (265.8)
¹ H [ppm] (J _{P,H} [Hz])			
5-Ring-CH ₂	3.75 (18.0, 1H), 4.07 (m _c , 1H)	2.88-3.08 (m _c , 2H)	2.73 (--), 3.18 (--)
5-Ring-NH	4.41 (21.3) ^a	---	---
5-Ring-CH	---	4.52 (2.3)	4.75 (--)
¹³ C{ ¹ H} [ppm] (J _{P,C} [Hz])			
5-Ring-CH ₂	36.6 (22.0)	33.4 (3.6)	31.6 (3.7)
5-Ring-CH-CO ₂ Et	---	55.0 (8.7)	56.3 (5.7)
5-Ring-C-CO ₂ Et	101.3 (3.6)	---	---
5-Ring-C-Ph	156.4 (1.3)	171.4 (10.7)	172.2 (12.3)
Ph (i)	132.6 (4.2)	138.2 (--)	138.1 (1.0)
Cp*-C ¹	61.7 (4.2)	59.2 (7.8)	59.5 (8.2)
OCH ₂	58.7 (--)	60.8 (--)	60.9 (--)
CO ₂	164.6 (7.1)	170.4 (6.5)	169.4 (5.7)
^a : in C ₆ D ₆ : 4.01 ppm (d, ² J _{P,H} = 8.8 Hz)			

Die deutliche Verschiebung der ³¹P{¹H}-Resonanz von Komplex **69** zu hohem Feld zeigt die Veränderung des direkt-gebundenen Stickstoffzentrums als Folge der Wasserstoffwanderung an, sodass aus der (stärker) elektronenziehenden Imin- eine Aminfunktion geworden ist. Interessanterweise erlaubt der ¹J_{W,P}-Kopplungskonstantenbetrag keinen solchen Rückschluss, obwohl dies ansonsten ein sehr struktursensitiver NMR-

Parameter ist, vielmehr weisen **67b** und **69** identische Kopplungskonstantenbeträge von 265.8 Hz auf, während **67a** mit 260.7 Hz deutlich davon abweicht.

Das am Stickstoff gebundene Proton zeigt eine ^1H -Resonanz bei 4.41 ppm, was als deutlich hochfeldverschoben angesehen werden kann. Im selben Wertebereich werden auch die Resonanzen der Fünfring-CH-Protonen (4.52 ppm (**67a**) und 4.75 (**67b**) ppm) beobachtet. Bemerkenswert ist auch der deutliche ASIS-Effekt^[80] („aromatic solvent induced shift“) der für **69** beobachtet wird. Insbesondere die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante zum NH-Proton, zeigt eine sehr deutliche Lösungsmittelabhängigkeit, so beträgt diese in deuteriertem Chloroform 21.3 Hz, während sie in deuteriertem Benzol nur 8.8 Hz aufweist. Die Differenz der jeweiligen chemischen Verschiebung dieses Protons beträgt 0.4 ppm (4.41 ppm (CDCl_3) vs. 4.01 ppm (C_6D_6)).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **69** zeigte sich erwartungsgemäß eine starke Veränderung für die Resonanz des Ester-substituierten Kohlenstoffatoms in Form einer Tieffeldverschiebung von 55.0 (**67a**) bzw. 56.3 (**67b**) zu 101.3 (**69**) ppm, was jedoch mit einer Änderung der sp^3 - in eine sp^2 -Hybridisierung in Einklang steht, und nur eine geringe Veränderung für die Resonanz des benachbarten Methylenkohlenstoffatoms (siehe Tabelle 6). Die Resonanz des Phenyl-substituierten Ringkohlenstoffatoms erfährt eine Hochfeldverschiebung von ca. 15 ppm.

In den Massenspektren von **67a** und **69** konnten identische Zerfallsrouten festgestellt werden, d.h. neben der sukzessiven Abspaltung von CO wird auch die Abspaltung des Cp*-Radikals unter Bildung des Molekülfragmentes (m/z 558) als dem Basispeak beobachtet. Hieran kann sich entweder Benzonitrilabspaltung unter Bildung von (m/z 455) oder sukzessive CO-Abspaltung anschließen. Konsequenterweise lassen sich auch das Benzonitril-Radikalkation (m/z 103) und Cp*-Radikalkation (m/z 135)^{•+} sowie die daraus entstehenden typischen Zerfallsprodukte nachweisen.

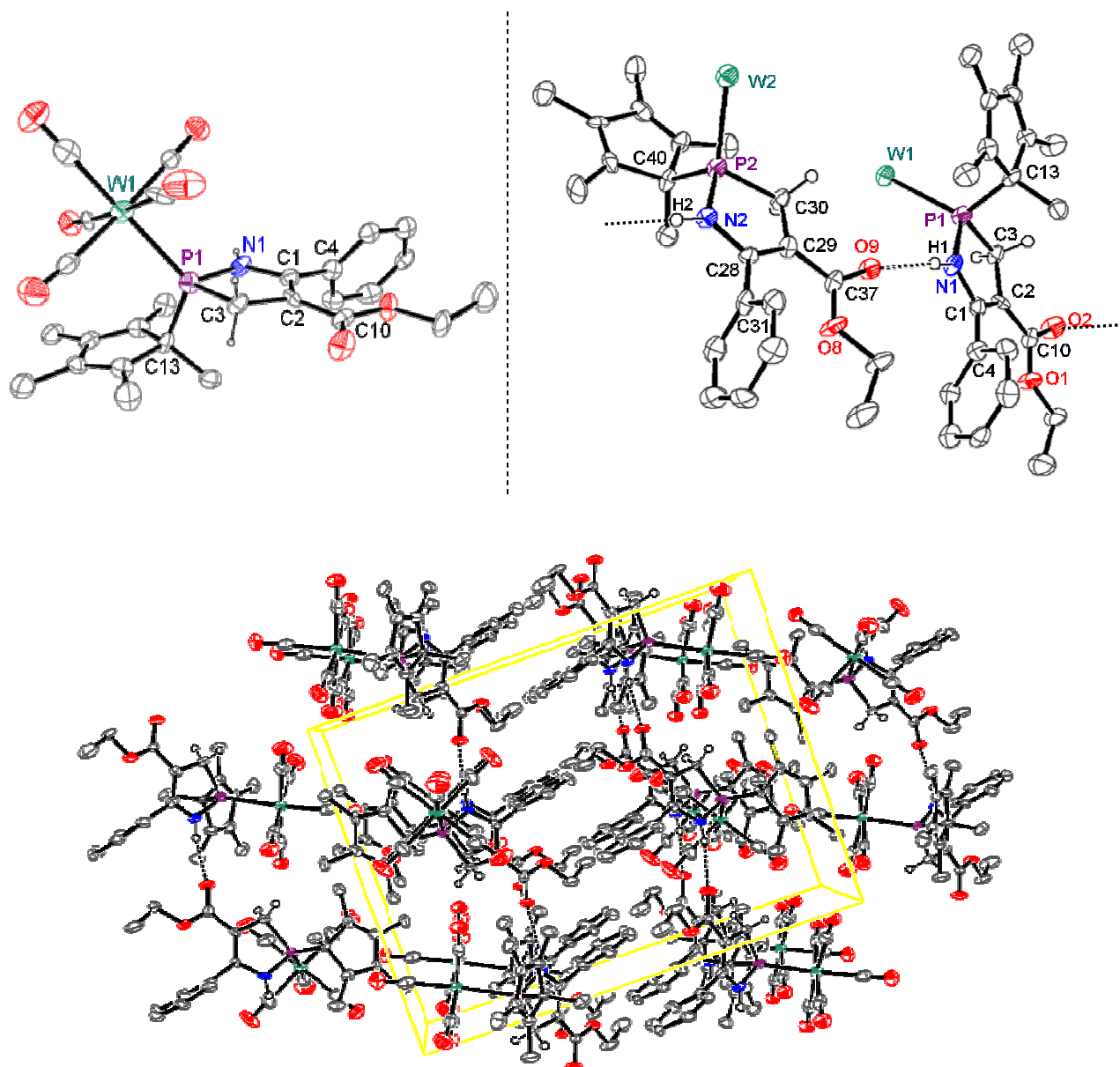


Abbildung 9: Molekülstruktur von **69** im Einkristall (H-Atome (außer H1-3(a,b) und H30a,b) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; oben links: Molekül 1; oben rechts: 2 unabhängige Moleküle, Metall-CO-Gruppen zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; unten: Elementarzelle; Wasserstoffbrückenbindungen gestrichelt dargestellt). (Strukturname: gstr017; weitere Daten im Anhang S. 224)

Aus einer *n*-Pentan-Lösung von **69** konnten bei einer Temperatur von 4 °C Einkristalle gezüchtet werden, die nachfolgend röntgendiffraktometrisch untersucht wurden. Komplex **69**

kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*(-1) mit 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle, wobei 2 unabhängige Moleküle (jeweils als Racemat) vorliegen (Abbildung 9). In der Elementarzelle wurden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N1-H1 (Molekül 1) und O9 (Molekül 2), sowie zwischen N2-H2 (Molekül 2) und O2 eines weiteren benachbarten Moleküls 1 mit N-H...O Abständen von 3.010(7) bzw. 3.030(7) gefunden (s. Abbildung 9 – oben rechts und unten). Sie bilden Stränge parallel der *y*-Achse.

Tabelle 7: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **69**.

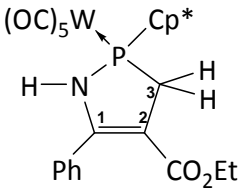
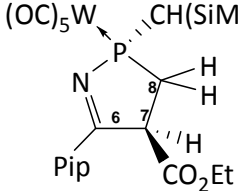
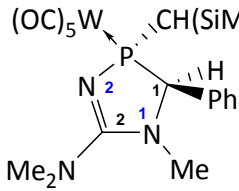
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(1)-H(1)...O(9)	0.88	2.15	3.010(7)	164.4
N(2)-H(2)...O(2) ^{#1}	0.88	2.20	3.030(7)	156.0

Die für die beiden unabhängigen Moleküle bestimmten Atomabstände und –winkel waren innerhalb der dreifachen Standardabweichung („3σ-Kriterium“) identisch. Daher wird im Folgenden nur der Datensatz des Moleküls 1 (Abbildung 9 - oben links) diskutiert.

Der 2,3-Dihydro-1*H*-1,2-azaphospholkomplex **69** zeigte erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem 3,4-Dihydro-1,2-azaphospholkomplex **70**^[81] und dem 1,5-Dihydro-1,3,4-diazaphospholkomplex **71**^[82], allerdings fiel auf, dass der endocyclische Winkel N1-P1-C3 mit 89.7(3)° um etwa 4° bzw. 3° kleiner ist als die entsprechenden Winkel in **70** bzw. **71**.

Die N1-C1-Bindung ist mit 1.371(8) Å vergleichsweise kurz für eine Einfachbindung (vgl. N1-C1 1.458 Å (**71**)), zeigt jedoch gute Übereinstimmung mit der N1-C2-Bindung (1.373 Å) des Ringes in **71**. Da dies mit einer fast genauso langen C1-C2-Bindung einhergeht (1.362(10) Å), liegt der Schluss nahe, dass die Ursache in einer partiellen π-Elektronendelokalisation über diese drei Zentren zu suchen ist. In Übereinstimmung damit ist, dass die Winkelsumme an N1 360° beträgt bzw. der Fünfring in beiden unabhängigen Molekülen fast planar ist (N1-C1-C2-C3 0°/Molekül 1; N2-C28-C29-C30 1.7°/Molekül 2).

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **69** und Vergleichsverbindungen **70**^[81] und **71**^[82]. (Weitere Daten von **69** befinden sich im Anhang auf S. 224)

							
69				70 ^[81]		71 ^[82]	
1. Molekül		2. Molekül					
Bindungslängen [Å]				Bindungslängen [Å]			
P1-W1	2.506(2)	P2-W2	2.506(2)	P-W	2.511	P-W	2.529
P1-N1	1.711(7)	P2-N2	1.701(6)	P-N1	1.698	P-N2	1.700
N1-C1	1.371(8)	N2-C28	1.376(8)	N1-C6	1.280	N2-C2	1.300
C1-C2	1.362(10)	C28-C29	1.349(9)	C6-C7	1.555	C2-N1	1.373
C2-C3	1.495(10)	C29-C30	1.479(10)	C7-C8	1.539	N1-C1	1.458
C3-P1	1.872(6)	C30-P2	1.874(6)	C8-P	1.851	C1-P	1.917
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
N1-P1-C3	89.7(3)	N2-P2-C30	90.6(3)	N1-P-C8	94.1	N2-P-C1	93.2
P1-C3-C2	105.6(5)	P2-C30-C29	104.8(5)	P-C8-C7	105.1	P-C1-N1	100.1
C3-C2-C1	114.3(6)	C30-C29-C28	115.3(6)	C8-C7-C6	105.6	C1-N1-C2	114.0
C2-C1-N1	113.6(7)	C29-C28-N2	114.1(7)	C7-C6-N1	117.8	N1-C2-N2	119.9
C1-N1-P1	116.3(5)	C28-N2-P2	115.0(5)	C6-N1-P	113.7	C2-N2-P	110.1

II.4 Festkörperstrukturen mono- und polycyclischer-Phosphirankomplexe

Die unter II.2 und II.3.2 diskutierten Produkte weisen als Gemeinsamkeit eine Phosphiran-Struktureinheit auf, wobei jedoch z. T. große Unterschiede in der Bindungssituation des Phosphors und im Substitutionsmuster der Dreiringeinheit bestehen. Ein Vergleich ausgewählter Strukturdaten und Bindungsparameter ist in Tabelle 9 gezeigt.

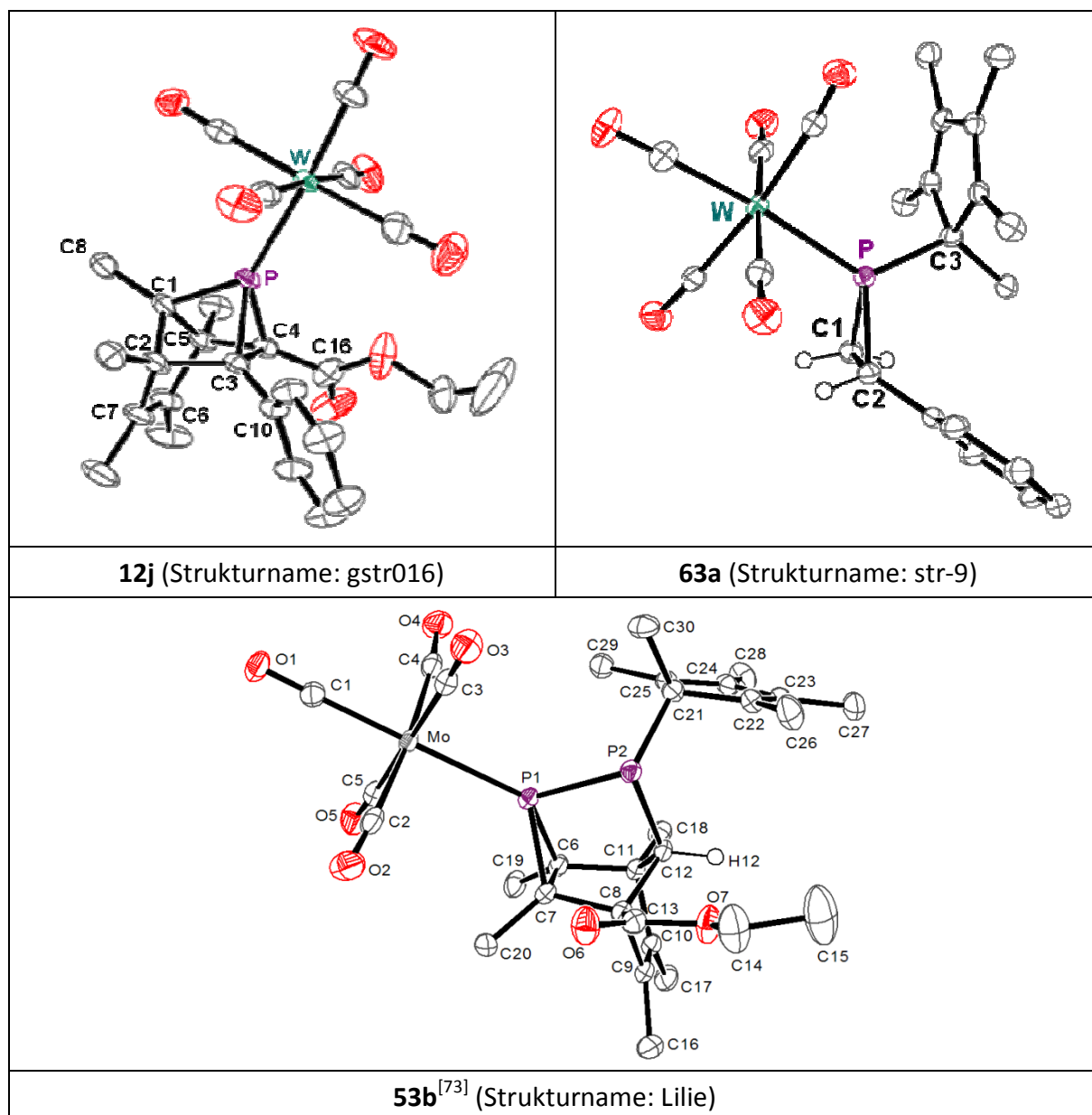


Abbildung 10: Molekülstruktur von **12j**, **63a** und **53b** im Einkristall (H-Atome bis auf H1a,b sowie H2 (**63a**) und H12 (**53b**) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.). (Weitere Daten s. Anhang: **12j**: S.208; **63a**: S. 218; **53b**^[73])

Der monocyclische Phosphirankomplex **18a** kristallisierte *triklin* in der Raumgruppe P(-1) als Racemat mit 2 Molekülen in der Elementarzelle und zeigte eine *syn*-Konfiguration des Dreiringliganden, jedoch eine *anti*-Konfiguration des Phenylsubstituenten und der W(CO)₅-Gruppe am Dreiringsystem. In den tetracyclischen P,C-Käfigliganden **12** und **53** hingegen ist die Phosphiran-Struktureinheit in ein polycyclisches Gerüst eingebaut, wodurch erzwungen wird, dass sich der polycyclische Ligand und die W(CO)₅-Gruppe in der *anti*-Konfiguration befinden, die Substituenten am Kohlenstoff wiederum zeigen zwangsläufig zum

Metallfragment hin (*syn*). Der $^4[P_1C_7]$ -Käfig **12j** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe C 2/c mit 8 Moleküleinheiten in der Elementarzelle und der $^4[P_2C_7]$ -Käfigkomplex **53b** *triklin* in der Raumgruppe P(-1) mit 2 Moleküleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 10).

Tabelle 9: Ausgewählte Strukturdaten und Kurznomenklatur der tetracyclischen und monocyclischen Phosphor-Dreiringheterocyclen **12a**^[27], **12j**, **53b**^[73], **63a** und **11e**^[68] ($^n [E_xP_yC_z]^{R^P(R)}$: s. Abbildung 4 (S. 35); *endo*: im Phosphiranring, *exo*: außerhalb des Phosphiranringes (andere Polycyclen- bzw. P-Cp*-Bindung))

	12j	12a ^[27]	53b ^[73]	11e ^[68]	63a
$^n [E_xP_yC_z]^{R^P(R)}$	$^4[P_1C_7]^{3,4,4(5)}$	$^4[P_1C_7]^{3,4,4(5)}$	$^4[P_2C_7]^{3,5,5(5)}$	$^1[P_1C_2]^3$	$^1[P_1C_2]^3$
Cyclen (ⁿ)	tetra (⁴)	tetra (⁴)	tetra (⁴)	mono (¹)	mono (¹)
Bindungslängen [Å]					
P–W / [P–Mo]	2.464(1)	2.457(8)	[2.538(6)]	2.514 (6)	2.523(6)
<u>P–P</u> /P–C ^{exo}	1.916(3)	1.924(3)	<u>2.185(9)</u>	1.880(3)	1.874(3)
P–C ^{endo}	1.844(3)	1.836(3)	1.876 (2)	1.787(3)	1.856(3)
	1.827(3)	1.830(3)	1.875 (2)	1.797(3)	1.827(3)
C–C ^{endo}	1.560(4)	1.559(3)	1.524 (3)	1.311(3)	1.517(3)
Bindungswinkel [°]					
∠° P ^{endo}	50.3 (1)	50.3(1)	47.9(1)	42.9 (1)	48.6(1)
∠° C ^{endo}	64.3 (2)	64.6(1)	66.0 (1)	68.9 (2)	64.7(1)
	65.4 (2)	65.0(1)	66.1 (1)	68.2 (2)	66.7(1)
Σ∠° PR ₃	196(2)	195(2)	238(2) 314(2)	261(2)	272(2)
S4'	226	225	147	107	90

Wie aus Tabelle 9 gut zu ersehen ist nimmt S4' beim Übergang von dem gespannten hauptsächlich aus Drei- und Vierringen konstituierten $^4[P_1C_7]^{3,4,4(5)}$ -Käfigverbindungen **12a,j** über den $^4[P_2C_7]^{3,5,5(5)}$ -Käfig **53b** zu den monocyclischen Systemen $^1[P_1C_2]^3$ **11e**^[68] und **63a** ab, bzw. die Σ∠° P-Winkelsumme zu. Hierbei zeigt sich auch, dass der ungesättigte 1H-Phosphirenkomplex **11e**, stereoelektronisch zwischen den polycyclischen (**12a,j**, **53b**) und den monocyclischen (**63a**) Phosphirankomplexen anzusiedeln ist. Erwartungsgemäß besteht aber natürlich eine deutlich größere Ähnlichkeit zu **63a**. Grundsätzlich zählen die gefundenen

$\Sigma \angle^\circ$ P-Winkelsummen zu den kleinsten bekannten (vgl. Tabelle 1 (S. 15)). Dies gilt im besonderen Maße für die $^4[\text{P}_1\text{C}_7]$ -Käfigverbindungen **12a,j**. Die gefundenen sehr kleinen $\Sigma \angle^\circ$ P-Winkelsummen ($195(2)^\circ$ (**12a**) bzw. $196(2)^\circ$ (**12j**)), bzw. entsprechend großen Winkeldeformationskoordinaten S_4' (225° (**12a**) bzw. 226° (**12j**)) scheinen für diese Käfigart charakteristisch zu sein. Aber selbst die deutlich größere $\Sigma \angle^\circ$ P-Winkelsumme an dem an Molybdän komplexierten „Phosphiran“-Phosphoratom des $^4[\text{P}_2\text{C}_7]$ -Käfigs **53b** weist mit $238(2)^\circ$ noch einen kleineren Wert auf, als der für den bekannten BARBAR-Phos(**32b**)^[17] ($\Sigma \angle^\circ \text{P} = 247^\circ$) gefundene.

Etwas weniger eindeutig ist der Einfluss des Liganden auf die Phosphor-Wolfram-Bindung. So werden für die Polycyclen **12a,j** ($2.457(8) \text{ \AA}$ (**12a**) bzw. $2.464(1) \text{ \AA}$ (**12j**)) um ca. 0.06 \AA kürzere W-P-Bindungsabstände gefunden als in dem Monocyclus **63a** ($2.523(6) \text{ \AA}$). Ein Vergleich der in der CSD^[1] (Version 5.29, Nov. 2007) für $(\text{OC})_5\text{W}$ -Komplexe mit Phosphiran-Substruktur (55 Strukturen, inkl. **12a**) gefundenen W-P-Bindungsabstände ergab Bindungslängen von 2.454 - 2.554 \AA (unteres Quartil: 2.482 \AA ; oberes Quartil: 2.503 \AA). Somit gehören die W-P-Bindungen von **12a** und **12j** zu den kürzesten, während die von **63a** im oberen Quartil einzuordnen ist.

Wie der Vergleich der Daten von **12a** und **12j** zeigt (vgl. Tabelle 9), weisen die $^4[\text{P}_1\text{C}_7]^{3,4,4(5)}$ -Käfigverbindungen wegen des starren polycyclischen Gerüsts einen hohen Grad an Bindungslängen- und -winkelinvarianz auf. Zwei Besonderheiten springen jedoch ins Auge, das sind erstens, die endocyclischen C-C^{endo}-Bindungen ($1.559(3) \text{ \AA}$ (**12a**) bzw. $1.560(4) \text{ \AA}$ (**12j**)), die im Vergleich zu der entsprechenden Bindung in **63a** ($1.517(3) \text{ \AA}$) um ca. 0.04 \AA länger sind und zweitens, die auffallend lange P-C1-Bindung ($1.924(3) \text{ \AA}$ in **12a**, $1.916(3) \text{ \AA}$ in **12j**), die auf eine hohe Ringspannung im Käfigsystem verweist. Letzteres steht im Einklang mit Befunden der und Schlussfolgerungen aus der DFT-Gasphasenstrukturrechnung des Komplexes **56** (s. S. 38).

Der Vergleich der beiden monocyclischen Verbindungen zeigt, dass der gesättigte Phosphirankomplex **63a** durch seine längere endocyclische C-C-Einfachbindung ($1.517(3) \text{ \AA}$) im Vergleich mit dem ungesättigten 1H-Phosphirenkomplex **11e** (C=C-Doppelbindung: $1.311(3) \text{ \AA}$) auch einen größeren endocyclischen Winkel am Phosphor (um 6° vergrößert) aufweist, während die endocyclischen Winkel an den Ringkohlenstoffatomen entsprechend

kleiner sind. Bemerkenswerterweise wirkt sich das allerdings wenig auf die Phosphor-Wolfram- und die Phosphor-Cp*-Bindung (vgl. Tabelle 9) sowie auf den Winkel zwischen diesen Substituenten ($123.7(1)^\circ$ (**63a**) bzw. $124.4(1)^\circ$ (**11e**)) aus. Interessant ist, dass aber auch hier die beiden endocyclischen P-C^{endo}-Bindungen von **63a** ($1.856(3)$ Å und $1.827(3)$ Å) und **11e** ($1.787(3)$ Å und $1.797(3)$ Å) jeweils kürzer sind als die exocyclischen P-C^{exo}-Bindungen zur Cp*-Gruppe ($1.874(3)$ Å (**63a**) und $1.880(3)$ Å (**11e**)), wobei der Effekt bei **63a** deutlich weniger drastisch ausfällt (Differenz: ca. 0.02 Å (**63a**) vs ca. 0.08 Å (**11e**))

Der tetracyclische ⁴[P₂C₇]-Käfigkomplex **53b** weist trotz der unsymmetrischen Substitution des Gerüsts eine nur leicht verzerrte C₅-Symmetrie auf. So sind z. B. auch die beiden P-C^{endo}-Bindungen (s. Tabelle 9) in der Phosphiran-Einheit mit $1.876(2)$ Å und $1.875(2)$ Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Interessanterweise sind sie auch um ca. 0.04 - 0.05 Å länger (vgl. Tabelle 9), als die entsprechenden P-C-Bindungen (1.83 – 1.84 Å) in den Dreiring-Einheiten von **12a,j** und sogar länger als im monocyclischen **63a** (1.83 - 1.86 Å).

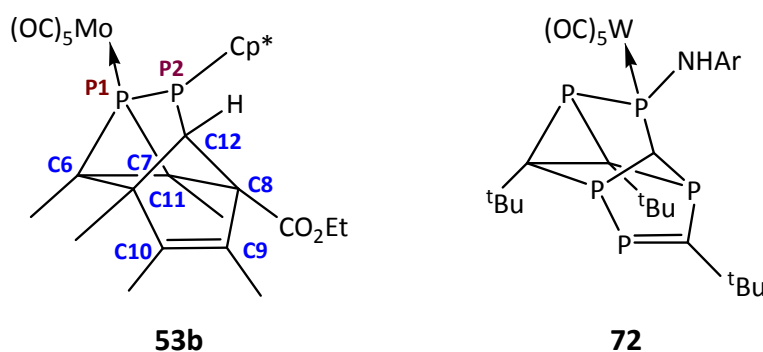


Abbildung 11: ⁴[P₂C₇]-Käfigkomplex **53b** (Atomnummerierung aus der Röntgenkristallstruktur (vgl. Abbildung 10, unten (S.55))) und Vergleichsverbindung **72**.^[83]

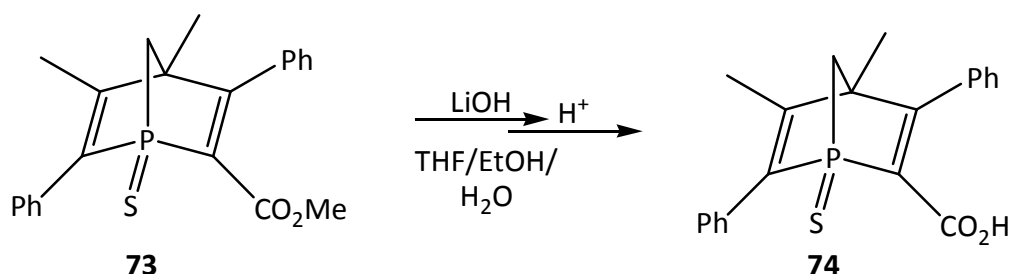
Die Atome P1-C6-C11-C12-C8-C7 ordnen sich in einer Boot-ähnlichen Konformation an, wobei P1 und C12 oberhalb der durch C6-C11-C8-C7 aufgespannten Ebene liegen. Hierbei sind die Winkel P1-C6-C11 und P1-C7-C8 mit $114.2(2)^\circ$ bzw. $114.4(2)^\circ$ größer als C6-C11-C12 ($100.4(2)^\circ$) und C7-C8-C12 ($100.4(2)^\circ$). Diese Winkelaufweitung ist möglicherweise auf den starken sterischen Anspruch des an P1-gebundenen Molybdänpentacarbonyl-Fragmentes zurückzuführen. Die Differenz der Winkelgrößen P2-C12-C8 ($102.8(1)^\circ$) und P2-C12-C11 ($120.9(2)^\circ$) macht deutlich, dass die „Brücke“ P1-P2-C12 über dieser Bootformation nicht gerade ist, sondern sich leicht zur Seite von C7-C8 neigt. Interessant ist auch die

vergleichsweise kurze P1-P2-Einfachbindung mit 2.185(9) Å, was deutlicher kürzer ist als der übliche Standardwert von ca. 2.24 ± 0.2 Å, wie er z.B. im 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **41** vorliegt (P1-P2-Abstand: 2.287(7) Å).^[68] Eine entsprechend kurze P-P-Bindung findet sich allerdings auch in dem phosphorreichen $^4[\text{P}_5\text{C}_4]^{3,5,5,5}$ -Käfig **72**^[83] (2.189(7) Å), der dieselbe Gerüststruktur aufweist. Hierbei handelt es sich also um ein typisches Strukturmerkmal dieses Käfigtyps. Der an P2-gebundene Cp*-Ring weist zur gegenüberliegenden Seite. Er steht wie ein Dach über der durch die Atome C8-C12 gebildeten Fünfring-Einheit.

II.5 Reaktionen der P,C-Käfigverbindungen **12a,b,j**

II.5.1 Versuche zur Umesterung

Da nur Alkinderivate mit bestimmtem Substitutionsmuster und sterisch nicht zu anspruchsvollen Substituenten die Synthese der P,C-Käfigverbindungen **12** ermöglichen (s. Kap. II.1, S. 31), sollte versucht werden, ausgehend von isolierten P,C-Käfigverbindungen Umesterungen durchzuführen.

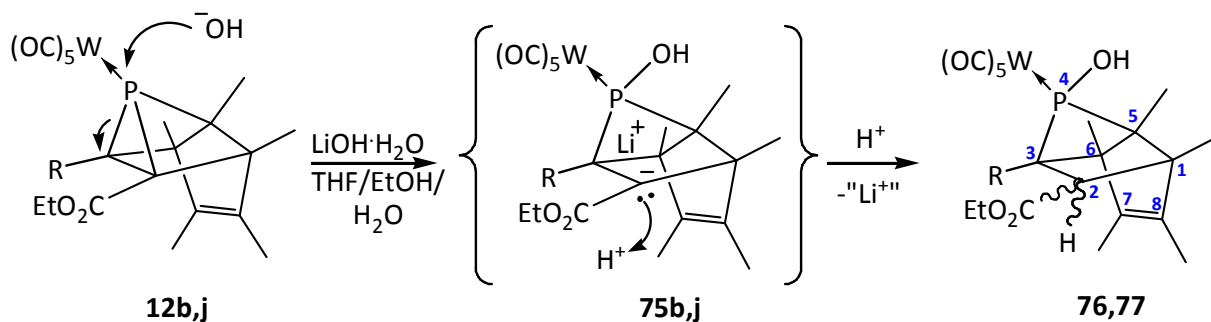


Schema 26: Reaktion von **73** mit Lithiumhydroxid nach *Gilbertson*.^[84]

Gilbertson konnte zeigen, dass die Estergruppe des bicyclischen 1-Phosphanorbornadienesters **73** entweder durch Erhitzen (150 °C) in Pyridin in Gegenwart von trockenem Lithiumiodid oder durch Umsetzung mit Lithiumhydroxidmonohydrat bei tiefer Temperatur (0 °C) in die freie Säure **74** umgewandelt werden kann, welche wiederum nachfolgend leicht in andere Ester überführt werden konnte.^[84] Da aus den Voruntersuchungen zum Komplex **12a** bereits bekannt war, dass der freie Ligand darstellbar ist, wurde versucht, diese Umsetzung hier unter Verwendung von verfügbaren Esterderivaten nachzustellen. Über entsprechende Versuche wird im Folgenden berichtet.

Die Reaktionen der P,C-Käfigkomplexe **12a,b,j** verliefen jedoch völlig unerwartet und teilweise auch überraschend kompliziert, was insbesondere auf den Komplex **12a** zutrifft; daher wird dessen Reaktion erst am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

Aus der Reaktion von Komplex **12b** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat in einem THF-Ethanol-Wasser-Gemisch wurde nach Umsetzung und anschließender Aufarbeitung mit Kaliumhydrogensulfatlösung der Komplex **76** als weißer pulveriger Feststoff in 46-prozentiger Ausbeute erhalten. Die ³¹P-NMR-Daten (CDCl₃: 140.2 ppm, ¹J_{W,P} = 253.0 Hz, J_{P,H} = 43.2 Hz(d), J_{P,H} = 13.2 Hz(q), J_{P,H} = 3.5 Hz(d)) ließen zuerst keine weiteren Rückschlüsse auf die Konstitution zu. Erst die röntgendiffraktometrische Untersuchung (Abbildung 12) ergab ein eindeutiges Ergebnis, d.h. es hatte ein hydroxidvermittelte, anionische, bindungsselektive Phosphiran-Ringöffnung stattgefunden, die durch Protonierung zum Endprodukt führte (Schema 27). Die so gebildete tricyclische Verbindung **76** des Typs ³[P₁C₇]^{4(5,5)} ist am Phosphoratom nur noch monocyclisch, hat aber ein polycyclisches Kohlenstoffgerüst und soll daher im Folgenden als halboffener bzw. teilweise geöffneter Käfig beschrieben werden.



12b, 75b, 76: R = H; **12j, 75j, 77:** R = Ph

Schema 27: Reaktion von **12b,j** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat.

Die Reaktion von **12j** verlief unter diesen Bedingungen sehr ähnlich und es wurde ein Produkt erhalten, was vermutlich eine P-OH-Funktion und ein verwandtes ³[P₁C₇]-Polycyclenstrukturgerüst aufweist. Hierfür sprechen die folgenden Befunde: die ³¹P{¹H}-NMR-Daten zeigen deutlich unterschiedliche Resonanzlagen (δ = 182.1 ppm), jedoch einen sehr ähnlichen ¹J_{W,P}-Kopplungskonstantenbetrag von 256.9 Hz. Weitere Unterstützung konnte aus den ¹H-NMR-Daten abgeleitet werden. So wurden für **76** und **77** breite Singulets bei 2.41 ppm (**76**) bzw. 2.48 ppm (**77**) gemessen, die zwanglos den OH-Gruppen zugeordnet werden können. Desweiteren wurden Resonanzen bei 2.97 ppm (**76**) bzw. 3.33 ppm (**77**) mit

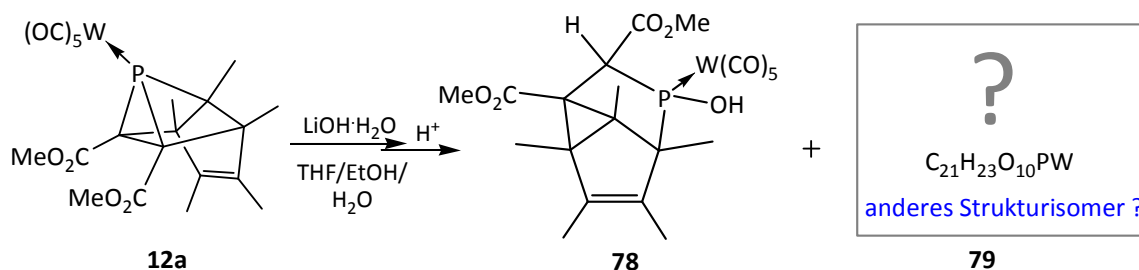
einer relativen Integral von eins gemessen, die den jeweiligen C²-H-Protonen der vormaligen Phosphiranstrukturelemente zugeordnet werden können (Tabelle 10). Der signifikant größere Betrag der ³J_{P,H}-Kopplungskonstante in Komplex **77** könnte durch eine stereochemisch inverse Protonierung des geöffneten anionischen Käfigs gedeutet werden, sodass das Proton in *cisoider*-Stellung zum Phosphor steht, statt in *transoider*, wie in **76** (vgl. Abbildung 12, links).

Tabelle 10: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **76-79**

R ¹	R ²		δ (³¹ P{ ¹ H})[ppm] (¹ J _{W,P} [Hz])	δ (¹ H)[ppm](J _{P,H} [Hz])	
				OH	C ^{Käfig} -H
CO ₂ Et	H	76	140.2 (253.0)	2.41 (--)	2.97 (~ 4)
CO ₂ Et	Ph	77	182.1 (256.9)	2.48 (--)	3.33 (16.3)
CO ₂ Me	CO ₂ Me	78	174.6 (263.2)	--- ^a	3.22 (15.0)
		79	155.7 (273.4)	4.25 (1.9)	8.03 (12.4)

^a: nicht gefunden

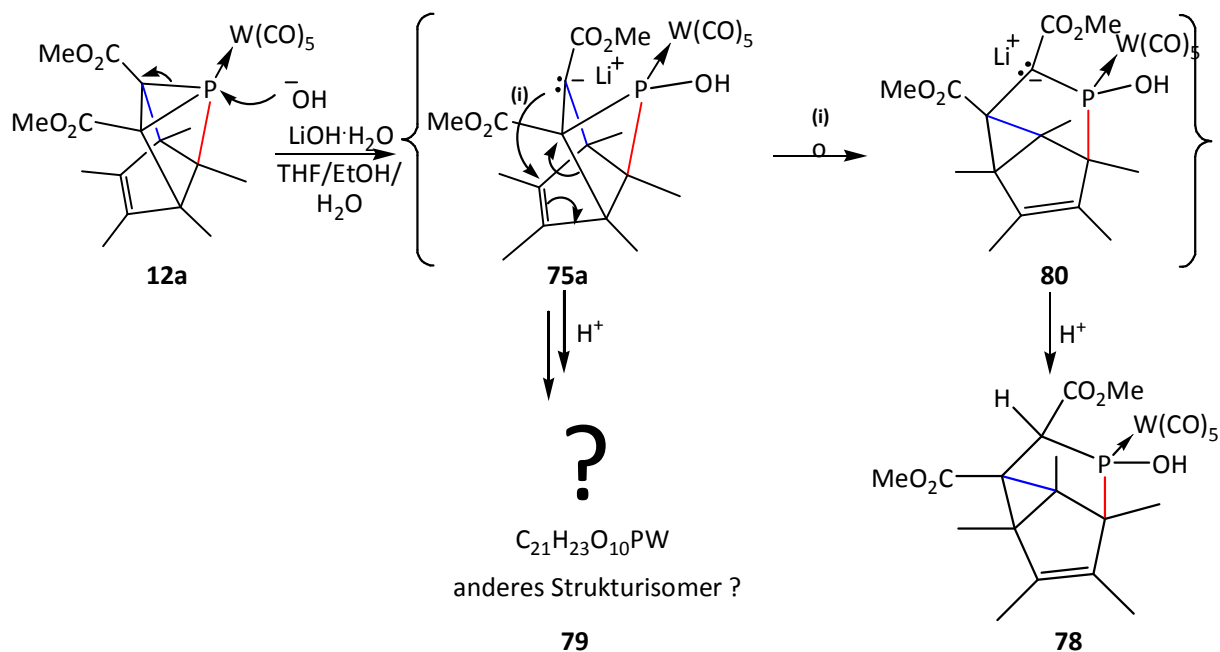
Unerwarteterweise war die Reaktion im Falle des Diesters, des P,C-Käfigkomplexes **12a** weniger selektiv, da sich zwei Hauptprodukte **78** und **79** im Verhältnis 1.3 : 1 bildeten (δ(³¹P{¹H}) = 174.6 ppm, ¹J_{W,P} = 263.2 Hz (**78**)) und δ(³¹P{¹H}) = 155.7 ppm, ¹J_{W,P} = 273.4 Hz (**79**)), welche im protonengekoppelten-NMR-Spektrum jeweils Pseudo-Quintetts aufwiesen. Die eindeutige Strukturaufklärung von Komplex **78**, eines neuen halboffenen ³[P₁C₇]^{5(3,5)}-Käfigs, gelang nur durch eine Einkristallröntgenbeugungsanalyse (s. Abbildung 12).



Schema 28: Reaktion von **12a** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat.

Wie aus Untersuchungen der Reaktion des strukturidentischen, unsubstituierten freien ⁴[C₈]^(3,4,4,5)-Käfigs (Tetracyclo[3.3.0.0^{4,8}.0^{3,6}]oct-7-en) mit HCl bzw. DCl bekannt ist, können bei solchen den Käfig teilweise öffnenden Reaktionen diverse Intermediate auftreten. Hierbei sind nicht nur Reaktionen an den Ecken oder Kanten des Käfigs, sondern auch solche mit

laticyclischen Beiträgen denkbar.^[85] Auf der Basis der bekannten Struktur, kann der Verlauf der Reaktion von der Produktseite aus betrachtet rekonstruiert werden, wie in Schema 29 dargestellt ist.



Schema 29: Postulierter Verlauf der Reaktion von **12a** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat.

Die tricyclischen halboffenen P,C-Käfige **76** und **78** kristallisieren aus Diethylether (**76**) bzw. deuteriertem Chloroform (**78**) *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit jeweils 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle, sowie im Fall von **49** vier Molekülen $CDCl_3$.

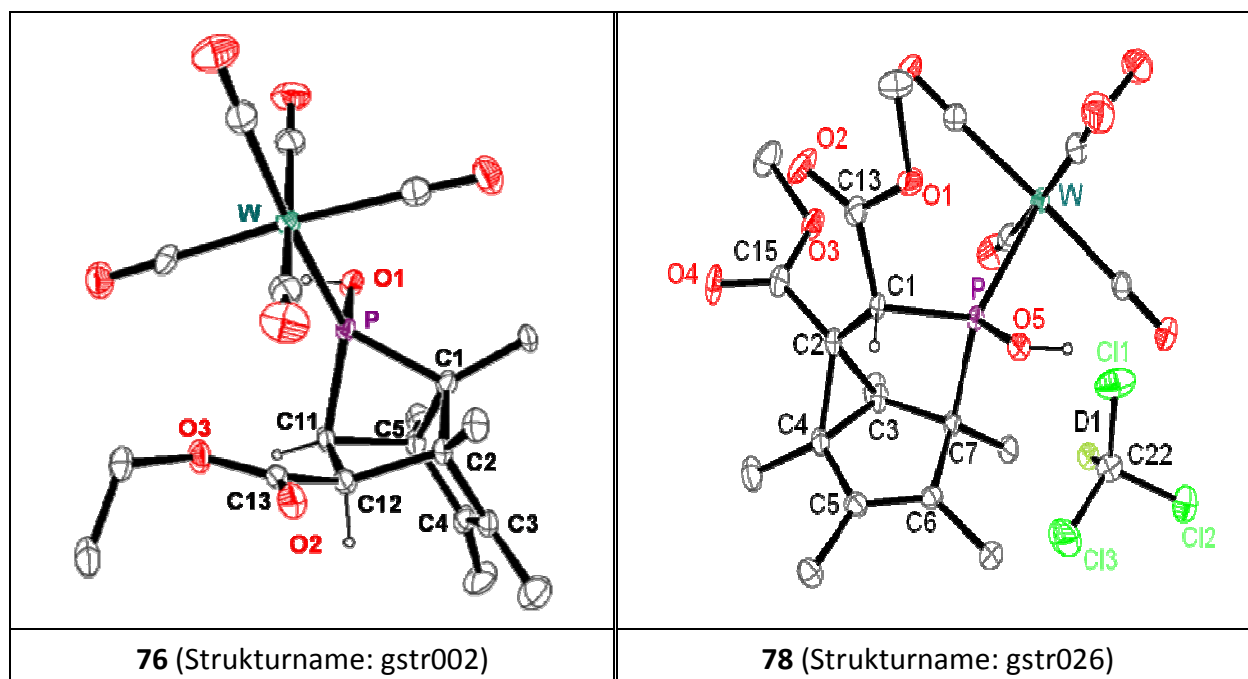
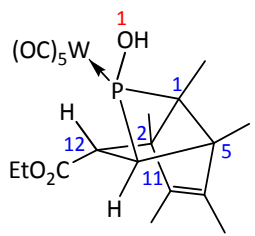
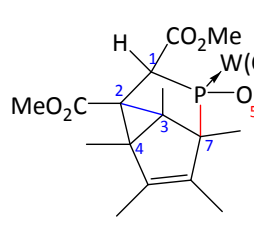


Abbildung 12: Molekülstrukturen von **76** und **78** im Einkristall (H-Atome (außer H1, H11 und H12 (**76**) sowie H1, H5 und H7(**78**)) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). (Weitere Daten im Anhang: **76**: S. 239; **78**: S. 247.)

Die P-W-Abstände dieser *P*-OH-substituierten, teilgeöffneten P,C-Käfigverbindungen sind mit 2.540(1) Å (**76**) bzw. 2.497(1) Å (**78**) deutlich länger als in (2.457(8) Å (**12a**), was insofern bemerkenswert ist, als das in vielen Phosphanderivat-Strukturen der formale Ersatz einer Alkyl- durch eine Hydroxyl- oder Alkoxy-Gruppe zu einer Bindungsverkürzung führt.

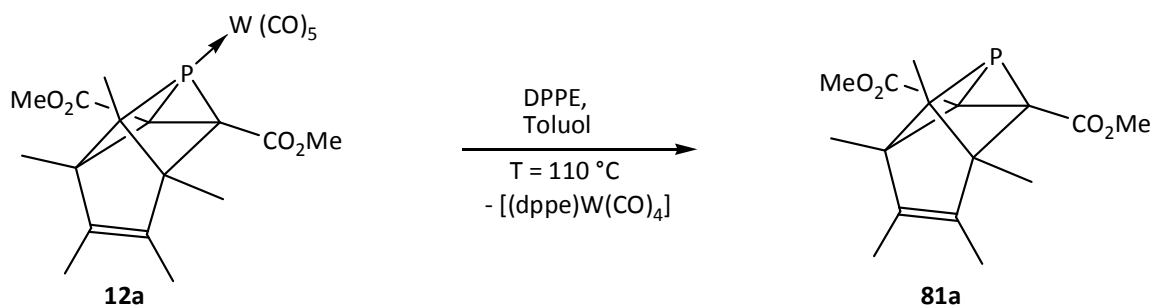
Als Folge der Ringöffnung und im Vergleich zu den Edukten ist die Winkelsumme am Phosphor mit 280(1)° (**76**) bzw. 296(2)° (**78**) um ca. 84° bzw. 100° signifikant größer. Die P-C-Abstände liegen mit 1.85-1.88 Å im erwarteten Bindungslängen-Bereich von P-C-Einfachbindungen (vgl. **12a**: 1.83-1.92 Å; vgl. ^[6]).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der P,C-Käfigverbindungen **76** und **78**
(alle weiteren Daten im Anhang: **76**: S. 239; **78**: S. 247.)

 76	Bindungslängen [Å]	 78	Bindungslängen [Å]
P – W	2.540(1)	P – W	2.497(1)
P – O1	1.609(4)	P – O5	1.616(2)
P – C1	1.846(5)	P – C7	1.873(2)
P – C11	1.880(5)	P – C1	1.854(2)
C11 – C12	1.530(7)	C1 – C2	1.524(3)
C11 – C5	1.622(6)	C2 – C3	1.539(3)
C12 – C2	1.609(6)	C2 – C4	1.543(3)
		C3 – C4	1.516(3)
		C3 – C7	1.554(3)
	Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]
C11 – P – C1	71.9(2)	C7 – P – C1	90.4(1)
P – C11 – C12	99.6(3)	P – C1 – C2	104.7(2)
C5 – C11 – C12	100.4(3)	C3 – C2 – C4	58.9(2)
C2 – C12 – C11	100.3(3)		
$\Sigma \angle^\circ \text{PR}_3$	280(1)	$\Sigma \angle^\circ \text{PR}_3$	296(1)

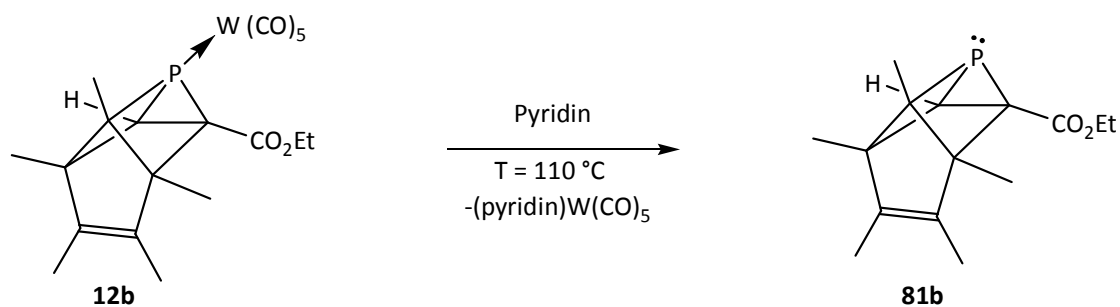
II.5.2 Dekomplexierung

Im Rahmen meiner Diplomarbeit (Technische Universität Braunschweig, 2003) gelang erstmals die Dekomplexierung und Isolierung des tetracyclischen P,C-Käfigliganden **81** aus dem Wolframkomplex **12a**, wobei dieser mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) in Toluol bei 110 °C zur Reaktion gebracht (Schema 30) und anschließend durch Tieftemperatur-säulenchromatographie gereinigt worden war. Die P,C-Käfigverbindung **81a** konnte NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden – eine Festkörper-Strukturbestimmung gelang jedoch nicht.



Schema 30: Dekomplexierung der tetracyclischen P,C-Käfigliganden **81a** aus **12a**.

Um zu prüfen, ob diese Methode auf die hier neu dargestellten Komplexe und der funktionalen Käfigliganden übertragen werden kann, wurde dieser Aspekt hier untersucht. Als intensiv untersuchtes Fallbeispiel wird im Folgenden der Komplex **12b** vorgestellt. Dieser lieferte zwar, in einer analog geführten Umsetzung mit DPPE den freien Liganden als Hauptprodukt, die Isolierung scheiterte jedoch an der zu niedrigen Stabilität von **81b** unter den chromatographischen Randbedingungen. Um dennoch zum Erfolg zu gelangen, wurde, anstelle von DPPE, Pyridin als Dekomplexierungsmittel verwendet. Hierzu wurde eine Lösung von **12b** in Pyridin erhitzt und **81b** konnte so problemlos erhalten werden. Entfernen des Pyridins im Hochvakuum und wiederholtes Ausfällen des gebildeten Pyridinkomplexes,^[86] lieferte **81b** ohne Chromatographie in hinreichend reiner Form (noch ca. 28% $(\text{OC})_5\text{Wpy}$ ($^1\text{H-NMR}$) enthalten, sodass der freie Ligand mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte.

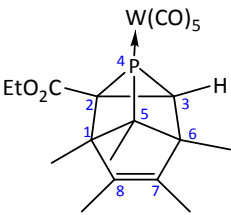
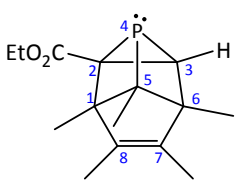


Schema 31: Dekomplexierung der tetracyclischen P,C-Käfigverbindung **81b**.

Den Erwartungen entsprechend spiegelt sich die Dekomplexierung im $^{31}\text{P-NMR}$ durch eine Hochfeldverschiebung von -87.6 ppm (**12b**, Toluol- d_8 , 20°C) auf -127.4 ppm (**81b**, C_6D_6 , 30°C) wider. Gleichzeitig werden im $^{31}\text{P-}$ und $^1\text{H-NMR}$ deutliche Veränderungen der $J_{\text{P,H}}$ –

Kopplungskonstantenbeträge beobachtet. So wird für das an C³-gebundene Methylene proton im Falle von **81b** ein ²⁺³J_{P,H}-Kopplungskonstantenbetrag von ca. 15.2 Hz sowohl aus ³¹P- und ¹H-NMR bestimmt, während der deutlich kleinere Gesamtkopplungsbetrag von 4.8 Hz in **12b** nur aus dem ¹H-NMR-Spektren abgelesen werden kann. Gleichzeitig fällt der Betrag der ³J_{P,H}-Kopplung mit der am Brückenkohlenstoff gebundenen Methylgruppe von 19.2 Hz(**12b**) auf 9.5 Hz (**81b**). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen meiner Diplomarbeit gemachten Beobachtungen für die Dekomplexierung von **12a** (³J_{P,H} = 18.9 Hz(**12a**) und 9.8 Hz (**81a**))^[87] und ist somit vermutlich typisch für diese ⁴[P₁C₇]-Käfigverbindungen.

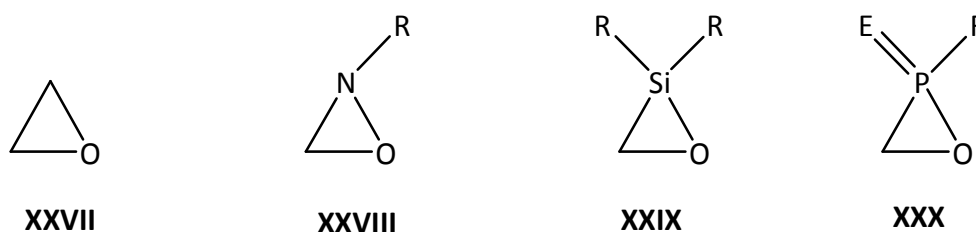
Tabelle 12: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von ⁴[P₁C₇]-Käfig-Wolframkomplex **12b** (Toluol-d₈, 20°C) und dem freien Liganden **81b** (C₆D₆, 30°C).

		
	12b	81b
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz])	-87.6 (--- ^a , 19.2(q))	-127.4 (15.1 (d), 9.5 (q))
$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ($^{2+3}J_{\text{P,H}}$ [Hz])	2.82 (4.8 (d, C ³ -H))	3.16 (15.2 (d, C ³ -H))
^a : nicht bestimmt		

III SYNTHESE UND REAKTIONEN VON $P-Cp^*$ - OXAPHOSPHIRANKOMPLEXEN

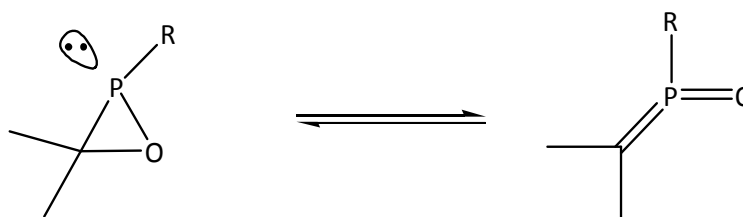
III.1 Einleitung: Oxaphosphirankomplexe

Wie bereits in Kapitel II.1 erwähnt finden Oxirane **XXVII**, besser bekannt als Epoxide, vielfältige Anwendungen.^[88] Oxaziridine **XXVIII** hingegen – Heteroanaloga, in welchen eine Einheit CR_2 (formal) gegen eine NR -Gruppe ausgetauscht wurde – sind weit weniger untersucht. Dasselbe trifft auch auf die entsprechenden Silizium- **XXIX** und Phosphor-Analoga **XXX** zu.



Schema 32: Oxirane **XXVII** und Heteroanaloga **XXVIII-XXX** (R: org. Substituenten; E: freies Elektronenpaar, R_2 , O, NR oder $W(CO)_5$ -Gruppe).

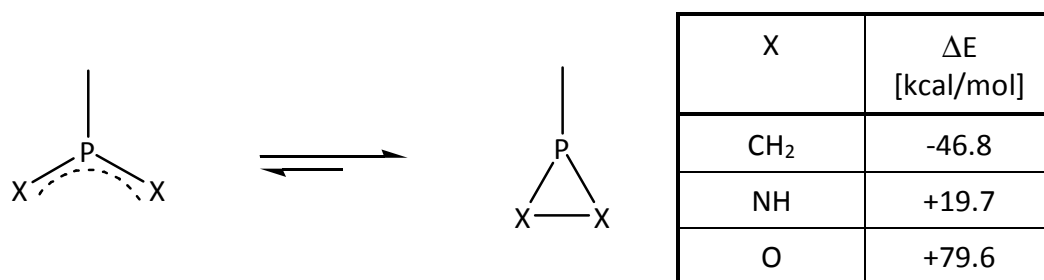
Insbesondere Letztere wurden bislang (zumeist) als reaktive Intermediate beschrieben^[89, 90] und bis jetzt ist nur ein stabiles Derivat von **XXIX**^[89] bekannt; freie Oxaphosphiranderivate **XXX** (E = freies Elektronenpaar) konnten bisher nicht isoliert werden.



Schema 33: Theoretisch vorhergesagte mögliche Valenzisomerisierung von **XXX** (E = freies Elektronenpaar) nach Schoeller.^[91]

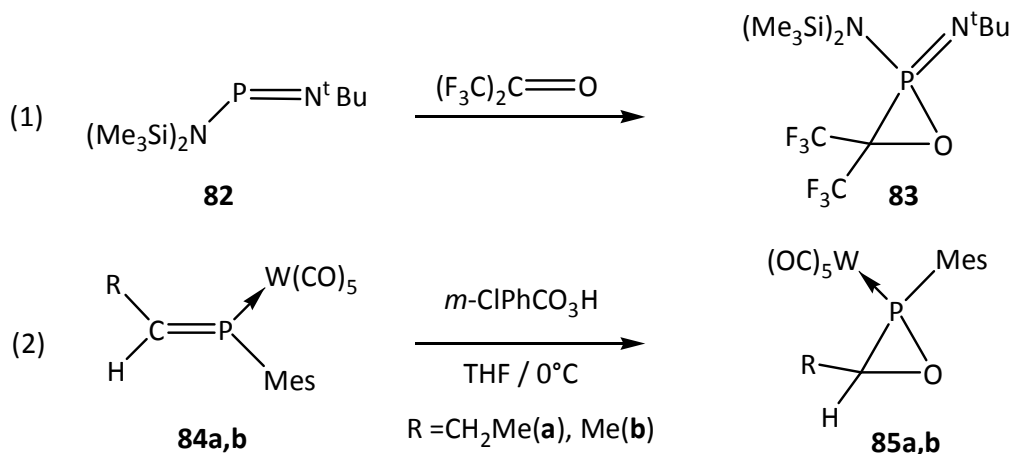
Hierbei ist sicherlich die mögliche Valenzisomerisierung^{vgl. [92]} für $\sigma^3\lambda^3$ -Derivate von **XXX** (E = freies Elektronenpaar) unter Ringöffnung und Bildung der Alkyliden(oxo)phosphorane ein intrinsisches Problem, was mittels *ab-initio*-Methoden berechnet wurde.^[91] Die berechneten Reaktionsenthalpien der allgemeinen Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion zeigten, dass in

Abhängigkeit von der Natur von X (vgl. Schema 34) das Gleichgewicht entweder auf Seite des geschlossenen Dreiringes liegen kann, wie es für Kohlenstoff ($X = CH_2$) der Fall ist (exotherme Reaktion) oder wie im Falle des Sauerstoffs ($X = O$) die offene Form begünstigt ist (endotherme Reaktion). Darüberhinaus wurde in weiteren Berechnungen gezeigt, dass die Energiedifferenz zwischen der offenen und der geschlossenen Form für das System $X = C$ durch die Substituenten beeinflusst wird.^[91, 93] Für das gemischt substituierte System (O-P-C) sollten also in Abhängigkeit von den Substituenten (an Kohlenstoff und Phosphor) beide Strukturen vorliegen können.



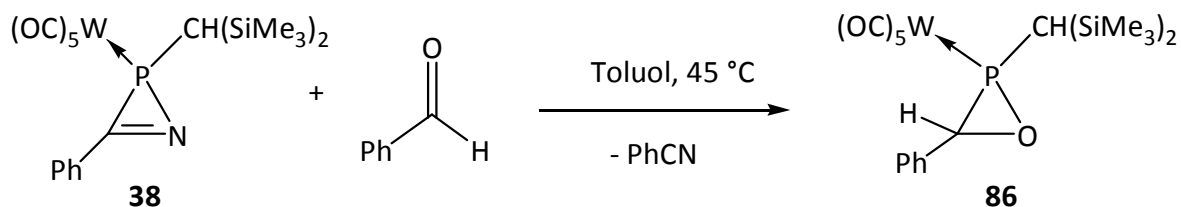
Schema 34: Ringschlussreaktionen verschiedener Verbindungen des Typs PX_2 und berechnete Reaktionsenthalpien (*ab-initio*).^[91]

1978 gelangen *Röschenthaler und Schmutzler* erstmals die Synthese eines σ^{λ^5} -Oxaphosphirans **XXX** ($E = NR$) mittels [2+1]-Cycloaddition eines Iminophosphans mit Hexafluoroaceton (Schema 35, Eintrag (1)).^[94] Oxaphosphirankomplexe **XXX** von Übergangsmetallen ($E = W(CO)_5$), wurden erst einige Jahre später (1990) von *Mathey* beschrieben,^[95] wobei deren Synthese durch Epoxidierung von Phosphaalkenkomplexen mit *meta*-Chlorperoxybenzoesäure gelang (Schema 35, Eintrag (2)).



Schema 35: Erste Oxaphosphiran-Synthesen.

1994 stellte *Streubel* die Synthese durch [2+1]-Cycloaddition eines thermisch aus Komplex **38** erzeugten terminalen Phosphinidenkomplexes mit Aldehyd vor, in dem Fall Benzaldehyd (Schema 36).^[96]



Schema 36: Synthese von *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-Oxaphosphirankomplex **86**.^[96]

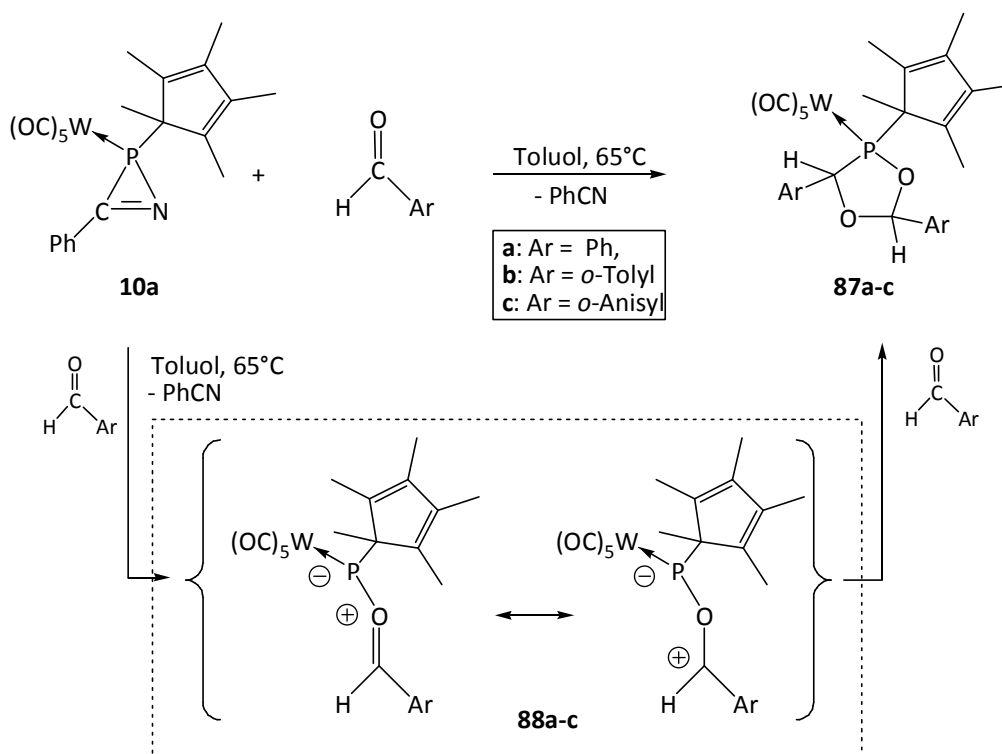
Im Jahr 2007 gelang es *Streubel und Mitarbeitern* eine weitere Methode zu entwickeln, die die Reaktion eines thermolabilen Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes mit Benzaldehyd bei tiefer Temperatur nutzt und so zu Komplex **86** führt (s. auch Kap. III.3.1, S. 79).^[97]

III.2 Reaktionen von *P*-Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexen mit Aldehyden

III.2.1 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Vor dem Hintergrund, dass einerseits bislang keine *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexe bekannt waren und andererseits auch keine experimentellen Untersuchungen zur thermischen Ringöffnung von Oxaphosphirankomplexen vorlagen, erschien es als interessant, dies im Rahmen dieser Arbeit intensiver zu untersuchen. Im Folgenden wird zuerst über die versuchte Synthese mittels thermischer Reaktion und dann über einen neuen Zugang zu *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexen berichtet.

Die thermische Reaktion des *P*-Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **10a** mit Benzaldehyd (Überschuss) in Toluol ergab regio- und diastereoselektiv ein Produkt – jedoch keinen Oxaphosphirankomplex! Stattdessen entstand der 1,3,4λ³-Dioxaphospholankomplex **87a** (Ar = Ph), d.h. ein Produkt, welches unerwarteterweise zwei Äquivalente des Aldehydes im Ringsystem enthielt. Analoge Ergebnisse wurden auch für die Reaktion der anderen hier untersuchten aryl-substituierten Aldehyde mit **10a** erhalten (Schema 37).



Schema 37: Synthese der *P*-Cp*-1,3,4 λ^3 -Dioxaphospholankomplexe **87a-c** sowie mögliche reaktive Zwischenstufen **88a-c**.

Unter diesen Bedingungen wurden leider keine Beobachtungen gemacht, die weitere Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zugelassen hätten, dennoch erscheinen die Phosphacarbylylidkomplexe^[22, 98] **88a-c** als Zwischenprodukte plausibel, auch wenn sie nicht direkt nachgewiesen werden konnten. Als zwitterionische 1,3-Dipolkomplexe können sie mit einem (weiteren) Äquivalent Aldehyd in einer intermolekularen [3+2]-Cycloaddition zu den Endprodukten **87a-c** reagieren. Als gesichert erscheint deren intermediäre Bildung im Falle der Reaktion des *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes **38** mit Benzophenon. Hier entstand neben dem entsprechenden Oxaphosphirankomplex ein Benz[c]-1,2-oxaphospholankomplex, dessen Bildung durch die intramolekulare Reaktion des Phosphacarbylylids mit einem der beiden Phenylringe erklärt wurde.^[22] Die 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **87a-c** konnten mittels Tieftemperatursäulenchromatographie isoliert und charakterisiert werden (s.u.).

Zunächst soll allerdings der Reaktionsverlauf näher betrachtet werden. Weitere Untersuchungen hierzu wurden am Beispiel der Reaktion von *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplex **10a** mit *o*-Tolylaldehyd durchgeführt und mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie

verfolgt. Wurde die Umsetzung mit nur einem Stoffmengenäquivalent Aldehyd durchgeführt, so konnte auch der Oxaphosphirankomplex **89b** (31.0 ppm, $^1J_{W,P} = 307.7$ Hz) in geringen Anteilen (bis max. 40 %) am Produktgemisch nachgewiesen werden. Außerdem zeigte sich, dass die Folgereaktion von **89b** nicht den entsprechenden 1,3,4-Dioxaphospholankomplex **87b** (136.6 ppm, $^1J_{W,P} = 282.3$ Hz), sondern ein neues Produkt **90** (156.3 ppm, $^1J_{W,P} = 334.4$ Hz, $2J_{P,H} = 11.4$ Hz (d), vgl. Kapitel III.4) lieferte, welches nach 15' erst zu 1 % gebildet war und im weiteren Verlauf in dem Maße zunahm in dem **89b** abreagierte (Abbildung 13).

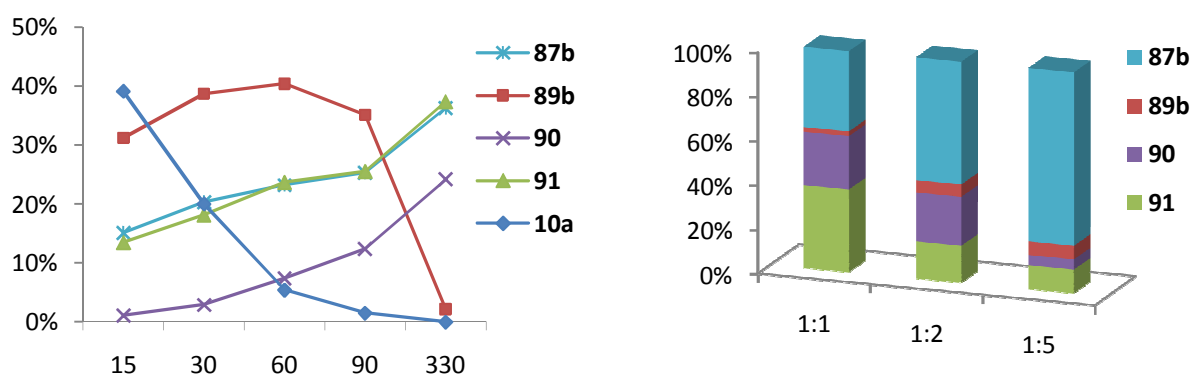


Abbildung 13: Verlauf der Reaktion von *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplex **10a** mit *o*-Tolylaldehyd (1:1) gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (links) und Produktverteilung als Funktion des Eduktverhältnisses (rechts).

Darüberhinaus wurde ein weiteres Nebenprodukt **91** (11.2 ppm, $^1J_{W,P} = 274.7$ Hz, $J_{P,H} = 18$ Hz (sept)) gebildet, dessen Konstitution leider nicht ermittelt werden konnte. Es fiel allerdings auf, dass seine Bildung, genau wie die des Oxaphosphirankomplexes, durch Erhöhung der eingesetzten Aldehydmenge unterdrückt werden konnte. Bei seiner Bildung ist also vermutlich nur 1 Äq. Aldehyd beteiligt. Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei niedrigerer Reaktionstemperatur (40 °C) die Reaktionen sehr viel langsamer waren (Umsetzung mit einem 1:5-Verhältnis, 120 min und $T = 65^\circ\text{C}$: 0% Edukt (**10a**); bei $T = 40^\circ\text{C}$ 82.9% Edukt (**10a**)), ansonsten aber vergleichbar abliefen.

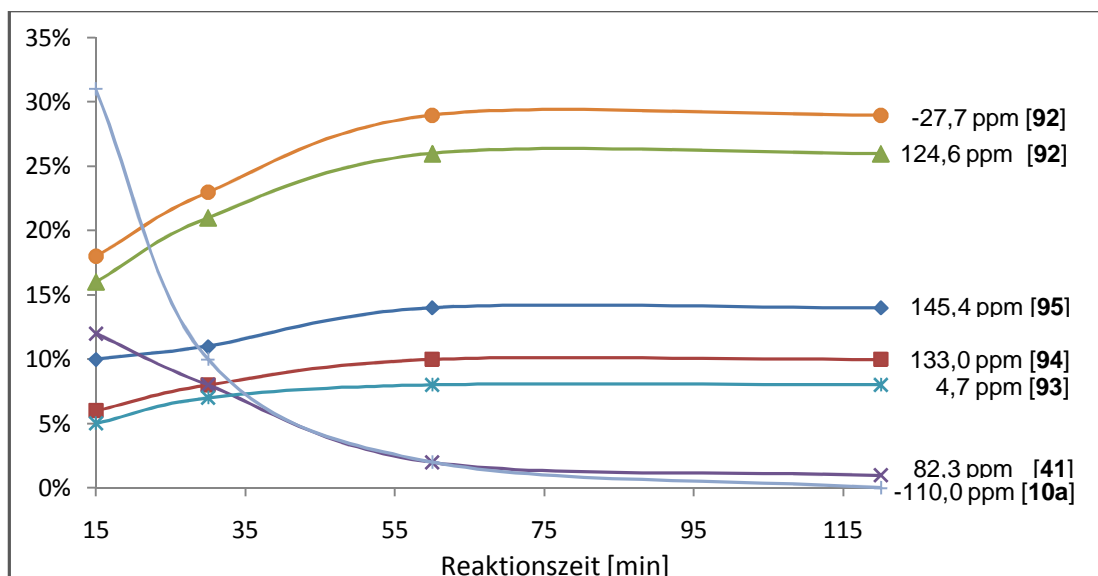
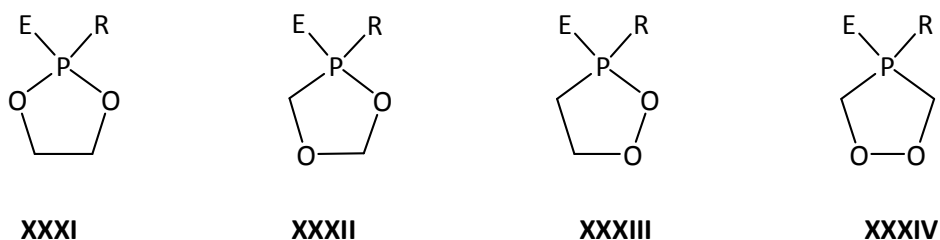


Abbildung 14: Verlauf der Reaktion von *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplex **10a** mit Isobutyraldehyd.

Im Falle der Umsetzungen von **10a** mit alkyl-substituierten Aldehyden zeigten die ^{31}P -NMR-Reaktionsverfolgungen leider keinen selektiven Verlauf, hier beispielhaft an der Reaktion mit Isobutyraldehyd gezeigt. Ein verhältnismäßig großer Teil an **10a** reagierte unter Bildung des bereits bekannten 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplexes **41** (Kapitel II.3.1), welcher im weiteren Verlauf der Reaktion wieder abreagierte. Da mit fortschreitendem Reaktionsverlauf im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zwei Signale parallel und in dem Maße an Intensität (Integration) gewannen, in dem **41** aus der Reaktionsmischung wieder verschwand, handelt es sich hierbei vermutlich um ein Folgeprodukt **92** (-27.7 ppm (max. 29%) und 124.6 ppm $^1J_{\text{W,P}} = 320.4$ Hz (26 %). Darüberhinaus bildeten sich mehrere weitere Produkte (**93**: 4.7 ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 278.5$ Hz, 8% ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR); **94**: 133.0 ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 279.7$ Hz, 10% (^{31}P -NMR)) und **95**: 145.4 ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 278.5$ Hz, 14% ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)) deren Konstitution nicht weiter aufgeklärt werden konnte, da auch mit mehrfacher Tieftemperatursäulenchromatographie keine Trennung erzielt werden konnte.

Bevor die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der neuen Komplexe **87a-c** vorgestellt werden, soll zunächst kurz der Hintergrund der Dioxaphospholane präsentiert werden.

Die seit langem bekannten 1,3,2-Dioxaphospholane **XXXI** (Schema 38) finden vielfältige Anwendungen, insbesondere auch aufgrund flammhemmender oder umweltverträglicher^[99] Eigenschaften und vor allem als Precursoren für polymere und/oder copolymer Materialien.^[100] Folglich haben über die Jahre diverse Forschungsprojekte zur Entwicklung von verschiedenen Synthesemethoden für eine große Anzahl von P^{III}- und P^V-Derivativen dieser Substanzklasse geführt. Im Vergleich hierzu ist das Wissen zu Synthese und Reaktivität von 1,3,4-Dioxaphospholanen **XXXII** mit P^V-Zentren eher gering.^[101] Ebenfalls wenig bekannt sind Derivate von 1,2,3-Dioxaphospholanen **XXXIII**^[102] und P^{III}-Derivate von **XXXII** und 1,2,4-Dioxaphospholane **XXXIV** sind gänzlich unbekannt.



Schema 38: Dioxaphospholane **XXXI-XXXIV** (R: org. Substituenten; E: freies Elektronenpaar, R₂, O oder W(CO)₅-Gruppe).

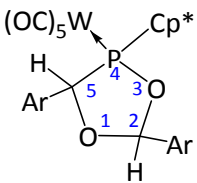
Die Strukturen von Komplex **87a-c** in Lösung und Festkörper konnten durch multinukleare NMR-Studien, Massenspektrometrie und Elementaranalysen sowie durch Einkristallröntgendiffraktometrie bestätigt werden.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten der 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **87a-c** sind von besonderem Interesse, da sie Resonanzen zwischen 136 und 140 ppm (Tabelle 13) zeigten, welche im Vergleich zu den bekannten 1,3,2-Dioxaphospholankomplexen (170 - 195 ppm) deutlich hochfeldverschoben sind und auch deutlich kleinere Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstantenbeträge aufweisen.^[103]

Die beiden Fünfring-Ringkohlenstoffatome zeigen entsprechend ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung unterschiedliche Resonanzen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum. Hierbei liegen die Resonanzwerte für C⁵ im erwarteten Verschiebungsbereich für einen 5-Ringkohlenstoffkern mit einer P-C-O-Konnektivität. Im Vergleich hierzu ist die Resonanz des zwischen zwei Sauerstoffatomen befindlichen C²-Kerns um ca. 8 ppm zu tieferem Feld verschoben. Interessanterweise zeigt C² auch einen größeren Betrag der P-C-

Kopplungskonstante als der direkt an Phosphor gebundene C⁵-Kern. Die Zuordnung erfolgte hier vor allem basierend auf den bei 2D-NMR-Experimenten beobachteten Wechselwirkungen zu den Protonen C⁵-H und C²-H, welche jeweils direkt gebunden sind. Die chemischen Verschiebungen dieser Protonenresonanzen sind sehr ähnlich, weisen aber deutlich unterschiedliche P-H-Kopplungskonstanten auf (C⁵-H: ca. 13-16 Hz, C²-H: 0-2 Hz), welche für ein gesättigtes System der vorgenommenen Zuordnung entsprechen.

Tabelle 13: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **87a-c** (gemessen in CDCl₃, außer *: C₆D₆; Nummerierung C, H vgl. Abbildung 15).

	a (Ar = Phenyl)	b (Ar = <i>o</i> -Tolyl)	c (Ar = <i>o</i> -Anisyl)
δ (³¹ P{ ¹ H}) [ppm] (¹ J _{W,P} [Hz])	140.4 (283.6)	137.4 (282.3)	136.6 (282.3)
δ C ⁵ (¹³ C{ ¹ H}) [ppm] (¹⁺⁴ J _{P,C} [Hz])	94.5 (s)*	92.1 (6.1 (d))	89.8 (3.9 (d))
δ C ² (¹³ C{ ¹ H}) [ppm] (²⁺³ J _{P,C} [Hz])	102.7 (9.4 (d))*	99.5 (8.7 (d))	97.5 (8.7 (d))
δ C ⁵ -H (¹ H) [ppm] (²⁺⁵ J _{P,H} [Hz])	5.93 (13.8 (d))	6.02 (16.4 (d))	6.06 (14.1 (d))
δ C ² -H (¹ H) [ppm] (³⁺⁴ J _{P,H} [Hz])	6.15 (br. s)	6.22 (1.7 (d))	6.38 (1.8 (d))

Bei der Betrachtung des CO-Valenzschwingungsbereichs der IR-Absorptionsspektren fiel auf, dass sich die Phenyl- und *o*-Tolyl-substituierten Komplexe in der Lage der Absorptionsbanden ähnlich sind, während der *o*-Anisyl-substituierte 1,3,4-Dioxaphospholankomplex deutlich davon abweicht (Tabelle 14).

In den Massenspektren von **87a-c** werden neben den jeweiligen Molekülradikalkationen und den Molekülfragmenten, die aus der sukzessiven CO-Abspaltung hieraus resultieren, noch vier weitere Zerfallsrouten beobachtet: 1) Abspaltung des Cp*-Radikals, 2.) Verlust einer Aldehyd-Einheit, 3.) Abspaltung von Cp* und einer Einheit Aldehyd und 4.) Bildung des Phosphinidenkomplexfragmentes ((OC)₅WPcP*, m/z 490). Auch für die durch diese Reaktionen gebildeten Fragmente wird CO-Verlust beobachtet. Ein weiteres interessantes Fragment stellen die jeweiligen Diarylether ((Ar(H)C)₂O) dar. Allerdings konnte weder das

entsprechende Gegenfragment, der Phosphinidenoxidkomplex, noch daraus entstandene Fragmente, die eine P=O-Einheit aufweisen sollten, nachgewiesen werden.

Tabelle 14: Ausgewählte IR-Daten (KBr-Pressling, 25°C; $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}]) von **87a-c**

87a	87b	87c
2070 (m)	2070 (m)	2067 (m)
1988 (m)	1986 (m)	1973 (m)*
1942 (s)*	1943 (s)	1945 (m)
		1932(s)
1916 (s)	1913 (s)	1909 (s)
*: Schulter		

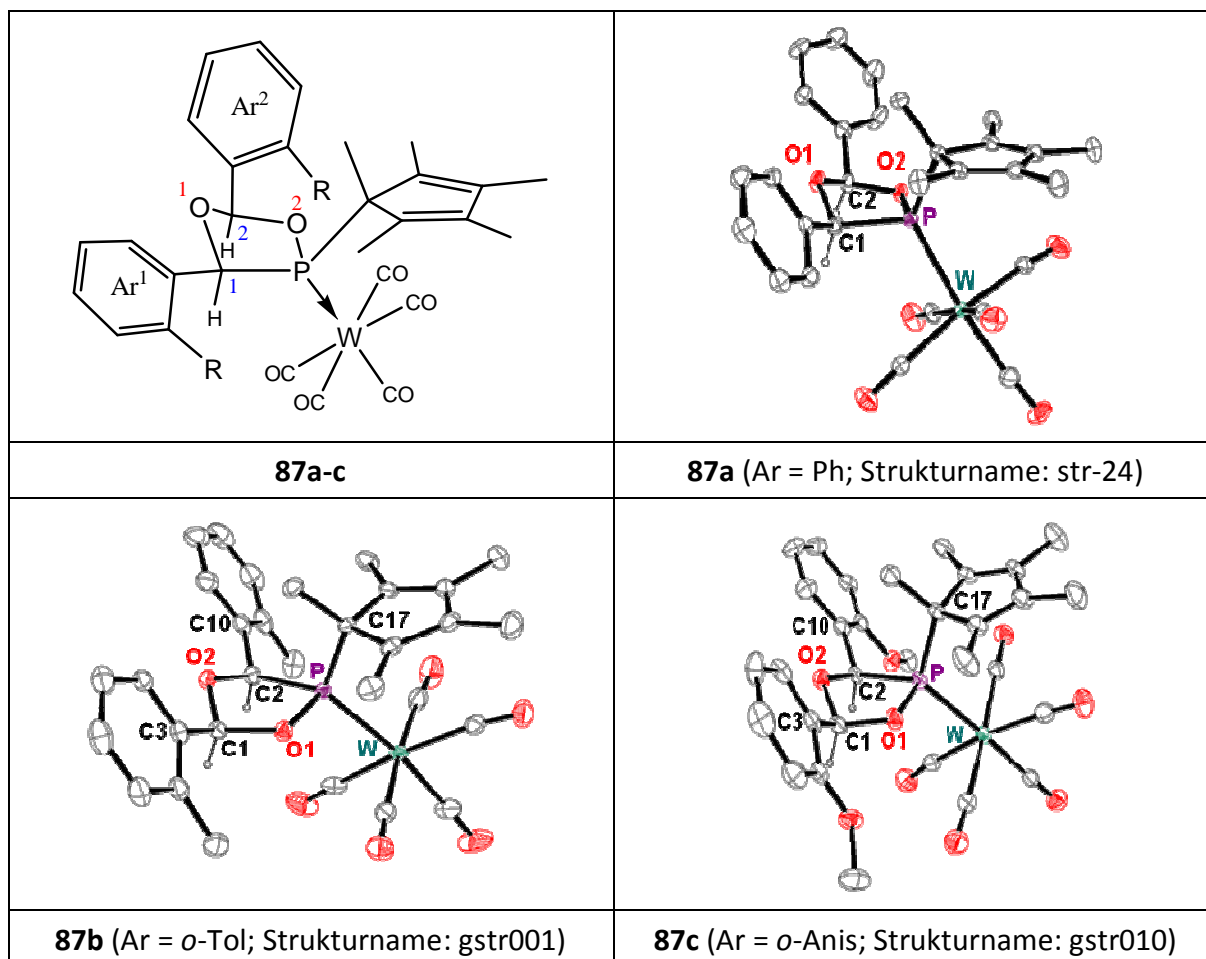
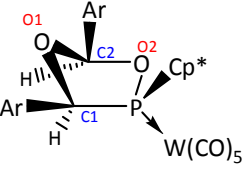


Abbildung 15: Molekülstrukturen von **87a-c** im Einkristall (H-Atome (außer H1 und H2) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.) und allgemeine Nummerierung. (Daten im Anhang: **87a**: S. 256; **87b**: S. 262; **87c**: S. 271.)

Die drei isolierten 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe kristallisieren *triklin* in der Raumgruppe *P*(-1) mit 2 Moleküleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 15). Wie auch bei den spektroskopischen Daten, zeigten die Molekülstrukturen im Festkörper weitgehend übereinstimmende Daten (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **87a-c**. (Nummerierung gemäß chemischer Formel; alle weiteren Daten im Anhang: **87a**: S. 256; **87b**: S. 262; **87c**: S. 271.)

	87a	87b	87c
Bindungslängen [Å]			
W-P	2.497(1)	2.5211(6)	2.5111(8)
P1-C1	1.899(2)	1.922(3)	1.912(3)
P1-O2	1.645(2)	1.6434(16)	1.639(2)
C1-O1	1.423(3)	1.430(3)	1.431(3)
O1-C2	1.416(3)	1.395(3)	1.411(3)
C2-O2	1.447(3)	1.456(3)	1.442(4)
P-Cp*(C1)	1.877(2)	1.864(3)	1.864(4)
Bindungswinkel [°]			
C1-P1-O2	88.9(1)	88.92(10)	89.21(12)
P1-C1-O1	102.7(1)	101.00(15)	101.73(18)
C1-O1-C2	107.5(2)	108.26(18)	108.1(2)
P1-O2-C2	114.4(1)	114.37(14)	114.78(17)
O1-C2-O2	108.2(2)	107.21(18)	107.7(2)
$\Sigma \angle^\circ (\text{PR}_3)$	302 (1)	303 (1)	301 (1)
Torsionswinkel [°]			
C1-P-O2-C2	6.3	4.3	4.4

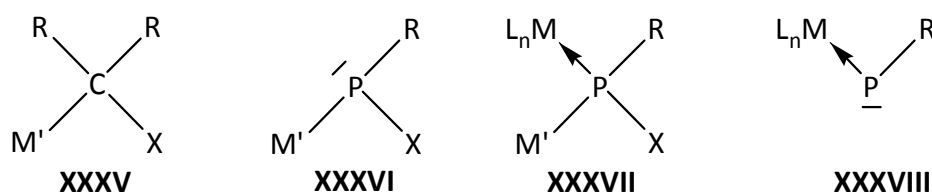
Der zentrale 1,3,4-Dioxaphospholanring liegt jeweils in einer Briefumschlagkonformation vor, wobei die beste Ebene C1-P1-O2-C2 (allg. Nummerierung vgl. Abbildung 1, links oben) ist und einen Faltungswinkel mit C1-O1-C2 von 6.3° (**87a**) bzw. 4.3° (**87b**) oder 4.4° (**87c**) aufweist, O1 hat einen Abstand von 0.57 Å (**87a,c**) bzw. 0.59 Å (**87b**) zu dieser besten Ebene. Besonders interessant war, dass nur jeweils dasjenige Stereoisomer (als Racemat) gebildet

wurde, in dem beide Arylringe und der Cp*-Ring *syn* am zentralen Heterocyclus angeordnet waren. Darüberhinaus ist erwähnenswert, dass die beiden P-C-Bindungen P1-C1 mit 1.899(2) Å und P1-C3 mit 1.877(2) Å eher an der oberen Grenze des Wertebereichs für P-C_{sp3}-Einfachbindungen liegen.^[104] Bemerkenswerterweise ist eine Zunahme des P-W-Abstandes in der Reihe von **87a** über **87b** und **87c** festzustellen, was die Zunahme des sterischen Anspruches des Dioxaphospholanliganden in dieser Reihe unterstreicht.

III.3 Synthese von *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexen

III.3.1 Phosphinidenoidkomplexe – eine neue Synthesemethode

III.3.1.1 Einleitung



Schema 39: Carbeneide (**XXXV**), Phosphinidenoide (**XXXVI**), Phosphinidenoidkomplexe (**XXXVII**) und terminale Phosphinidenkomplexe (**XXXVIII**) (vgl. Schema 13, S. 29) (R: org. Substituenten; M': Hauptgruppenmetall (+ Metalle der Gruppe 11-12); X: Halogen; ML_n: Übergangsmetallkomplexfragment)

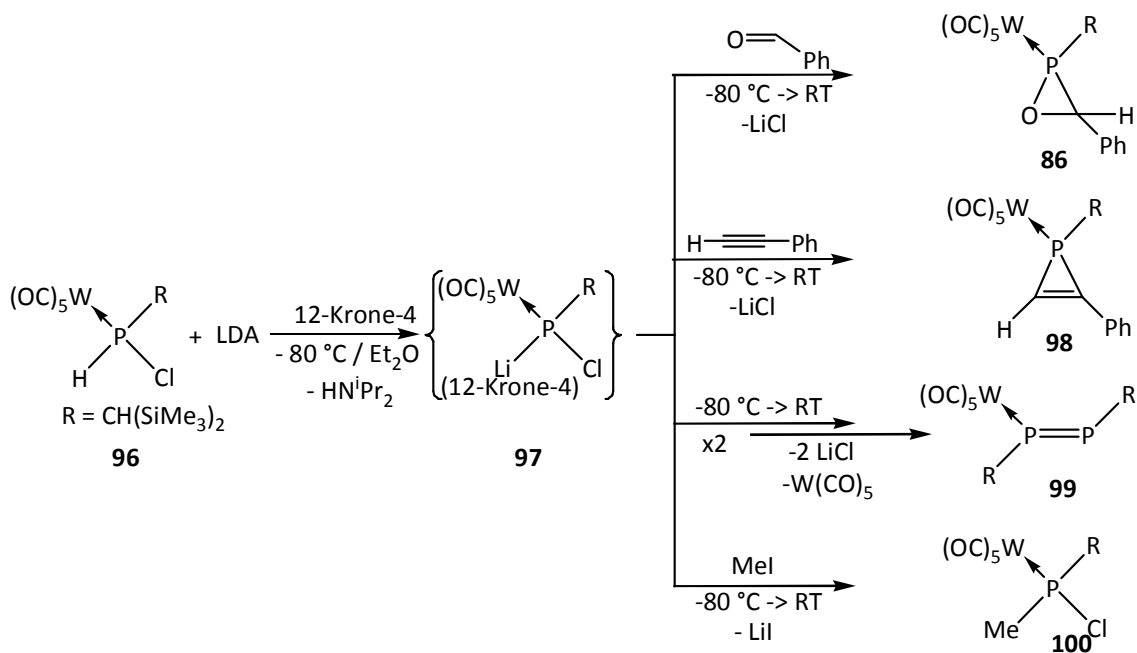
Carbenoide^[105, 106] sind reaktive Intermediate, die Reaktionen wie Carbene eingehen können und haben daher seit ihrer Entdeckung vielerlei Anwendungen in der organischen Synthese gefunden. Ein bekanntes Beispiel stellt die Simmons-Smith-Reaktion, erstmals publiziert 1958, zur Synthese von Cyclopropanen dar.^[107] Das reaktive Zink-/Iod-Carbenoid wird hierbei in Gegenwart eines Olefins (oder eines Alkins) *in-situ* aus Diiodmethan und aktiviertem Zink erzeugt und reagiert unter Bildung des entsprechenden Cyclopropan- (bzw. Cyclopropen-)Derivates ab. Der Vorteil dieses maskierten Carbenoids gegenüber dem Carben besteht darin, dass Nebenreaktionen, wie sie das ungeschützte Carben eingehen würde, vermieden werden.

Seit ihrer Entdeckung ist viel über Carbenoide geforscht worden und so ist mittlerweile die strukturelle Charakterisierung von einigen Derivaten gelungen.^[106] Im Gegensatz dazu ist über ihre Phosphoranaloga, die Phosphinidenoide deutlich weniger bekannt.^[108]

Auch zu terminalen Phosphinidenoid-Übergangsmetallkomplexen, die ein „geschütztes“ freies Elektronenpaar am Phosphor aufweisen, gibt es nur wenige Untersuchungen. *Huttner* berichtete 1975^[109] von der Synthese des trigonal-planaren zweikernigen μ^2 -Phosphinidenkomplexes $\text{PhP}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ mittels Lithium/Chlor-Austausch am einkernigen Mangankomplex von PhPLi_2 . Der vermutlich intermediär gebildete, jedoch so nie postulierte Phosphinidenoidkomplex **XXXVII** (hier: $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{PhP}(\text{Li})\text{Cl})]$) reagierte entweder direkt oder unter Bildung des terminalen Phosphinidenkomplexes **XXXVIII** als einer weiteren reaktiven Zwischenstufe zum Endprodukt. Spätere Experimente zum Chlor-/Lithium-Austausch an Dichlor(organo)phosphankomplexen^[110] lieferten Diphosphen- und Diphosphankomplexe, wie sie formal aus der Dimerisierung von terminalen Phosphinidenkomplexen des Typs **XXXVIII**, bzw. deren Folgereaktionen entstanden sein könnten. Keines dieser Intermediate konnte jedoch nachgewiesen werden.

Kürzlich gelang *Streubel und Mitarbeitern* der chemische Nachweis des *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **97**.^[97] Er wurde durch Deprotonierung (Lithierung) des Bis(trimethylsilyl)methyl(chlor)phosphankomplexes **96**^[63] mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) erzeugt. Wie bereits vorher im Falle der Experimente von *Huttner*, entstanden ohne Abfangreagenzien Diphosphenkomplexe wie **99**, bei Zugabe von π -System wie z. B. Phenylacetylen oder auch Benzaldehyd konnte hingegen die Bildung der (formalen) [2+1]-Cycloadditionsprodukte nachgewiesen werden, d.h. des bekannten 1*H*-Phosphirenkomplexes^[96] **98** und des Oxaphosphirankomplexes **86**^[96] (Schema 40).

Die intermediäre Bildung von **97** wurde durch die Reaktion des Systems ($X = \text{Cl}$) mit Methyljodid bei tiefer Temperatur belegt. Es bildete sich unter Lithiumjodid-Abspaltung der entsprechende Methyl(chlor)phosphankomplex **100**, was als Beleg für die Existenz von **97** gewertet wurde.^{vgl. [111]} In der Folgezeit gelang auch durch eine Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der direkte Nachweis des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **97**^[112] sowie die Isolierung und Charakterisierung des entsprechenden Li/F-Derivates.^[113]

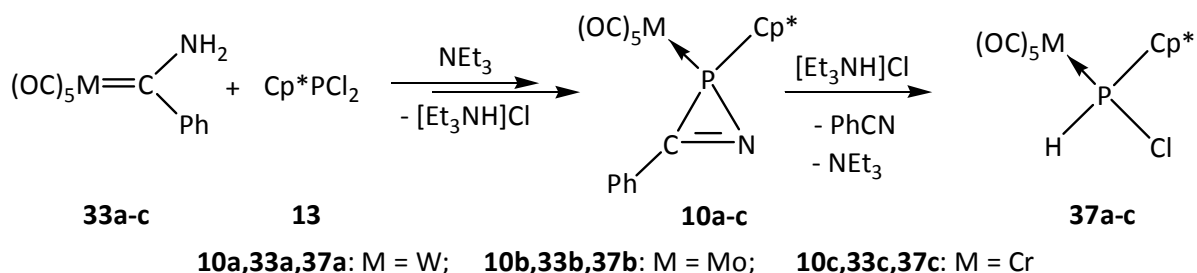


Schema 40: Erzeugung und Reaktionen von *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex 97.^[97]

Ein großer Vorteil der Verwendung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe, die man eventuell auch als „maskierte“ terminale Phosphinidenkomplexe ansehen kann, besteht in den milden Reaktionsbedingungen. So werden die Reaktionen bei tiefer Temperatur (-80 °C) durchgeführt, wohingegen sonst für die Erzeugung bekannter terminaler Phosphinidenkomplexe^[114] mindestens 45 °C, oft aber weitaus höhere Temperaturen benötigt werden. Hierdurch kam es häufig zu unerwünschten Neben- und/oder Folgereaktionen (vgl. Kapitel III.2).

III.3.1.2 Synthese von *P*-Cp*-Phosphankomplexen

Hier soll zunächst die Synthese der als Edukte verwendeten *P*-Cp*-Phosphankomplexe vorgestellt werden.



Schema 41: Synthese von Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphankomplexen 37a-c.

Die Synthese der Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan-Wolfram-,^[41] Molybdän- und Chromkomplexe **37a-c** gelang durch Verlängerung der Reaktionszeiten der in Kapitel II.1 (S. 27f) beschriebenen Reaktion (s. Schema 41). Die Reaktionslösungen aus **33a-c/13** und Triethylamin wurden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die zunächst gebildeten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe vollständig abreagiert hatten (7-10 Tage, ³¹P{¹H}-NMR-Reaktionskontrolle). So konnten **37a**^[41] und **37b-c** in geringen bis mittleren Ausbeuten (W: 53 %; Mo: 19 %, Cr: <14 %) erhalten und charakterisiert werden; ³¹P-NMR-Daten von **37a-c** sowie der Vergleichsverbindungen **101a-c** (R = Ph)^[115, 116] und **102a-c** (R = ^tBu)^[116] sind in Tabelle 16, ausgewählte ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten von **37a-c** in Tabelle 17 zusammengefasst. Darüberhinaus gelang es den Wolframkomplex **37a** röntgenkristallographisch zu untersuchen.

Tabelle 16: ³¹P-NMR-spektroskopische Daten ($\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ($^1J_{\text{P,H}}$ [Hz])) der Chlor(organyl)phosphankomplexe **37a**^[41], **37b-c**, **101a-c** und **102a-c** (CDCl₃).^[116]

			37	101 ^[116]	102 ^[116]
	M	R	Cp*	Ph	^t Bu
a	W		76.0 (337.0), ^[41] [¹ J _{W,P} = 275.3 Hz]	50.9 (364), [¹ J _{W,P} = 282 Hz]	91.3 (336), [¹ J _{W,P} = 260 Hz]
b	Mo		106.5 (319.2)	83.8 (348)	120.5 (318)
c	Cr		137.5 (326.8)	118.50 (355)	153.5 (330)

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstantenbeträge der Chlor(organo)phosphankomplexe **37a-c**, **101a-c** und **102a-c** zeigen neben der typischen Abhängigkeit vom Metall auch eine für acyclische Organophosphorverbindungen charakteristische starke Abhängigkeit vom organischen Substituenten. Hierbei ist die abschirmende Wirkung des Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten zwischen der des Phenyl- und des ^tButyl-Substituenten einzuordnen. Innerhalb der Triaden sind die Tendenzen gleich, auffällig ist lediglich, dass die ¹J_{P,H}-Kopplungsbeträge jeweils für die Molybdänkomplexe **37b**, **101b** und **102b** den kleinsten Wert annehmen.

Ein entsprechender Trend lässt sich auch (wenn auch weniger deutlich) im ¹H-NMR von **37a-c** für die J_{P,H}-Kopplung der am Cp*-C1 gebundenen Protonen erkennen. Die chemischen

Verschiebungen dieser Protonen haben hingegen „identische“ Werte für die Molybdän- und Chromkomplexe, während die des Wolframkomplexes etwas zu tiefem Feld verschoben ist.

Tabelle 17: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphankomplexe **37a-c** (CDCl₃).

	M	$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz])		$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])	
		Cp*-C ¹ -CH ₃	P-H	Cp*-C ¹ -CH ₃	Cp*-C ¹
a	W	1.61 (13.9)	7.40 (337.3)	17.4 (6.8)	59.6 (3.2)
b	Mo	1.59 (12.8)	7.04 (319.3)	17.6 (7.1)	59.5 (1.3)
c	Cr	1.59 (13.4)	7.05 (326.8)	19.8 (7.4)	62.1 (1.3)

In den Massenspektren werden in allen drei Fällen von **37a-c**, neben dem jeweiligen Molekülpeak, das Fragment (Cp*PH)⁺⁺ ($m/z = 167$) als Basispeak, sowie (Cp*)⁺⁺ ($m/z = 135$) und die daraus hervorgehenden Zerfallsprodukte mit $m/z = 119, 105, 91$ beobachtet. Im Falle der Wolfram- und Chromkomplexe **37a,c** wurden außerdem die Bildung des Molekülfragmentes (MCp*PHCl)⁺⁺ durch die Abspaltung aller 5 CO-Gruppen und das Fragment (Cp*PCl)⁺⁺ ($m/z = 201$) detektiert.

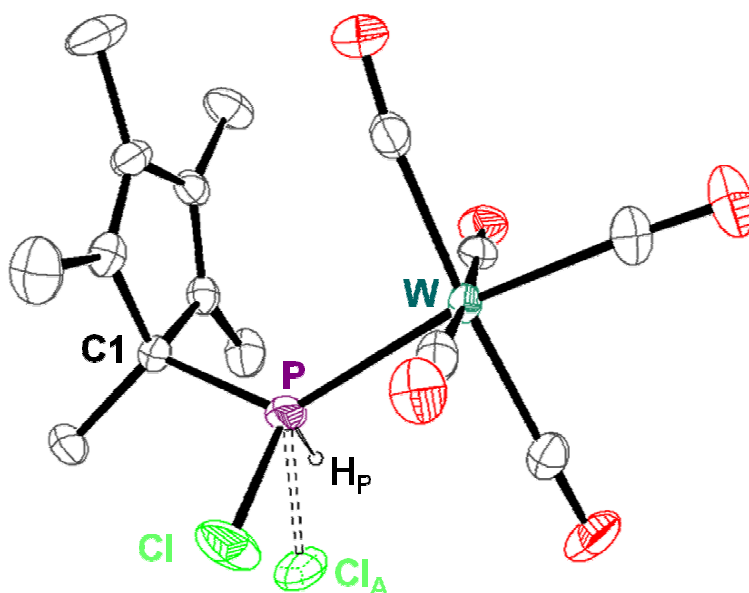


Abbildung 16: Molekülstruktur von **4a** im Einkristall (Nebenlage des fehlgeordneten Cl-Atoms (Cl_A 25%) ist schraffiert dargestellt; H-Atome (außer H_P) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Strukturname: gstr045/joerg123; weitere Daten im Anhang S. 280.)

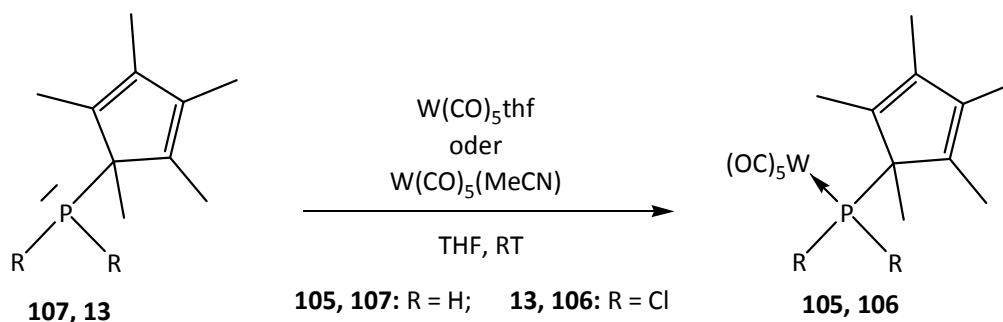
Komplex **37a** kristallisiert – als Racemat aus *n*-Pentan – *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle, wobei sich die Struktur durch eine Fehlordnung des Chloratoms auszeichnet (Besetzungsverhältnis von Haupt- und Nebenlage: 75% : 25%).

Der W-P-Abstand entspricht mit 2.470(1) Å in etwa den Bindungslängen, die für den Dichlor(bis(trimethylsilyl)methyl)phosphankomplex **103** (2.459 Å)^[117] und den Bis(trimethylsilyl)methylphosphankomplex **104** (2.507 Å)^[118] bestimmt wurden. Der P-Cl-Abstand der Hauptlagenkomponente ist mit 2.018(2) Å deutlich kürzer als die beiden P-Cl-Bindungen des Dichlorphosphankomplexes (2.06 Å), liegt aber in der erwarteten Größenordnung (Tabelle 18).

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Haupt- und Nebenlagenkomponente der Molekülstruktur von **37a**. (Weitere Daten im Anhang: S. 280.)

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
W-P	2.470(1)	W-P-C1	127.44(12)
P-Cl	2.018(2)	W-P-Cl	114.28(6)
P-Cl _A	1.868(5)	W-P-Cl _A	118.41(16)
P-C1	1.842(4)	Cl-P-C1	104.78(13)
		Cl _A -P-C1	111.28(19)

Im Vergleich zu der Synthese des Chlorphosphan-Wolframkomplexes **37a**, gestaltete sich die Synthese des Phosphankomplexes **105** und des Dichlorphosphankomplexes **106** weniger aufwendig, insofern als das die 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphane **107** bzw. **13** leicht zugänglich waren. Erstmals wurde 1976 von *Jutzi*^[119] die Synthese von **107** und **13** sowie deren Komplexierung mit Chrompentacarbonyl vorgestellt. Die Synthese der Komplexe gelang durch die Umsetzung der Phosphane mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$.


 Schema 42: Synthese von Pentamethylcyclopentadienylphosphankomplexen **105** und **106**.

Analog dazu konnten im Rahmen dieser Arbeit die Wolframkomplexe **105** und **106** dargestellt werden. Hierzu wurde **107** bzw. **13** mit Wolframpentacarbonyltetrahydrofuran^[120] oder (im Fall von **13**) alternativ auch mit Wolframpentacarbonylacetonitril^[121] umgesetzt und anschließend mittels Tieftemperatursäulenchromatographie gereinigt.

 Tabelle 19: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Pentamethylcyclopentadienylphosphankomplexe **105** und **106** (CDCl₃)

	R	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$ [Hz])	$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz])		$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])	
			Cp*-C ¹ -CH ₃	P-H	Cp*-C ¹ -CH ₃	Cp*-C ¹
105	H	-60.8 (226.3) ^a	1.48 (12.7)	4.84 (316.4)	21.5 (7.4)	51.2 (17.4)
106	Cl	153.2 (329.3)	1.64 (15.9)	---	16.4 (7.1)	72.1 (11.3)

^a: $^1J_{\text{P,H}} = 316.6$ Hz (t), $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz (q), $^5J_{\text{P,H}} = 4.6$ Hz (sept), $^4J_{\text{P,H}} = 0.9$ Hz (sept)

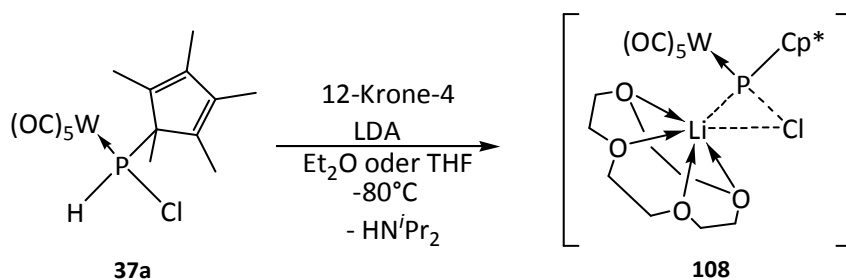
Der Komplex **106** zeichnet sich durch eine Resonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 153.2 ppm aus, was eine Tieffeldverschiebung von ca. 77 ppm zum Monochlorphosphankomplex **37a** ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 76.0$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 275.3$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 337.0$ Hz) bedeutet (Tabelle 17); die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante ist mit 329.3 Hz deutlich größer. Für Komplex **105** wird hingegen erwartungsgemäß der gegenteilige Effekt beobachtet. So wird **105** mit einer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von -60.6 ppm sogar eine fast doppelt so große Hochfeldverschiebung von ca. 137 ppm im Vergleich zu **37a** beobachtet, während der $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag abnahm. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante ist mit 316.6 Hz nur geringfügig kleiner. Darüberhinaus konnten – vermutlich wegen der hohen Symmetrie und des geringen sterischen Anspruchs der am Phosphor gebundenen Protonen – für **105** die $J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstantenbeträge sämtlicher Protonen mit dem Phosphor aufgelöst werden. So waren erwartungsgemäß jeweils die C^{2/5}- und C^{3/4}-Methylgruppen im NMR äquivalent und

das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte folglich ein Triplett-von-Quartett-von-Septett-von-Septett (PH_2 : $^1J_{\text{P,H}} = 316.6 \text{ Hz}$ (t), $\text{C}^1\text{-CH}_3$: $^3J_{\text{P,H}} = 12.7 \text{ Hz}$ (q), $\text{C}^{3/4}\text{-CH}_3$: $^5J_{\text{P,H}} = 4.6 \text{ Hz}$ (sept), $\text{C}^{2/5}\text{-CH}_3$: $^4J_{\text{P,H}} = 0.9 \text{ Hz}$ (sept)).^{vgl. [122]}

Während im Massenspektrum von **106** vor allem die Abspaltung eines Chlorradikals zu Fragment $m/z = 525$ beobachtet wurde, welches das Pentacarbonylwolframfragment unter Bildung von $(\text{Cp}^*\text{PCl})^{*+}$ ($m/z = 201$, Basispeak) verliert, finden sich für den primären Phosphankomplex **105** Fragmente, welche aus sukzessivem CO-Verlust aus dem Molekülradikalkation und/oder Abspaltung eines Cp^* -Radikals gebildet werden. Für beide Komplexe werden $(\text{Cp}^*)^{*+}$ ($m/z = 135$, Basispeak im Falle von **105**) und seine Zerfallsprodukte beobachtet.

III.3.1.3 Erzeugung und Charakterisierung des ersten *P*-Cp*-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes

Unter Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen bot es sich an, diese neue Methode in Hinblick auf die Synthese von *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexen zu testen. Zunächst wurde jedoch die Erzeugung des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **108** untersucht, was durch Reaktion einer Diethylether- oder THF-Lösung von Chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphankomplex **37a** in Gegenwart eines Äquivalents 12-Krone-4 mit einer LDA-Lösung bei tiefer Temperatur problemlos gelang (Schema 43).



Schema 43: Erzeugung des *P*-Cp*-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **108** ausgehend von **37a** und Lithiumdiisoprylamid (LDA).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte bei -80°C die Bildung einer Verbindung mit einer Resonanz bei 276.9 ppm (Et_2O) bzw. 279.0 ppm (THF) mit einer Signalhalbwertsbreite $W_{h/2}$ von 38 Hz (Et_2O) bzw. 37 Hz (THF); was auf temperaturbedingte

Viskositätseffekte zurückzuführen sein könnte. Die Bestimmung der $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante bei -80°C erwies sich unter diesen Bedingungen als nicht möglich, d.h. es gelang erst bei -50°C : $^1J_{W,P} = 78 \text{ Hz}$. Bei schrittweiser Erwärmung der Reaktionslösung zeigte sich bis -40°C keine weitere Veränderung des Signals bzw. waren keine Reaktionen festzustellen. Jedoch wurde eine Temperaturabhängigkeit des Resonanzsignals beobachtet ($\Delta\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 1 \text{ ppm}/10 \text{ K}$; Abbildung 17), welches bei Temperaturerhöhung zu höherem Feld verschoben wurde, bis es bei -30°C zuletzt bei $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 282.5 \text{ ppm}$ beobachtet wurde.

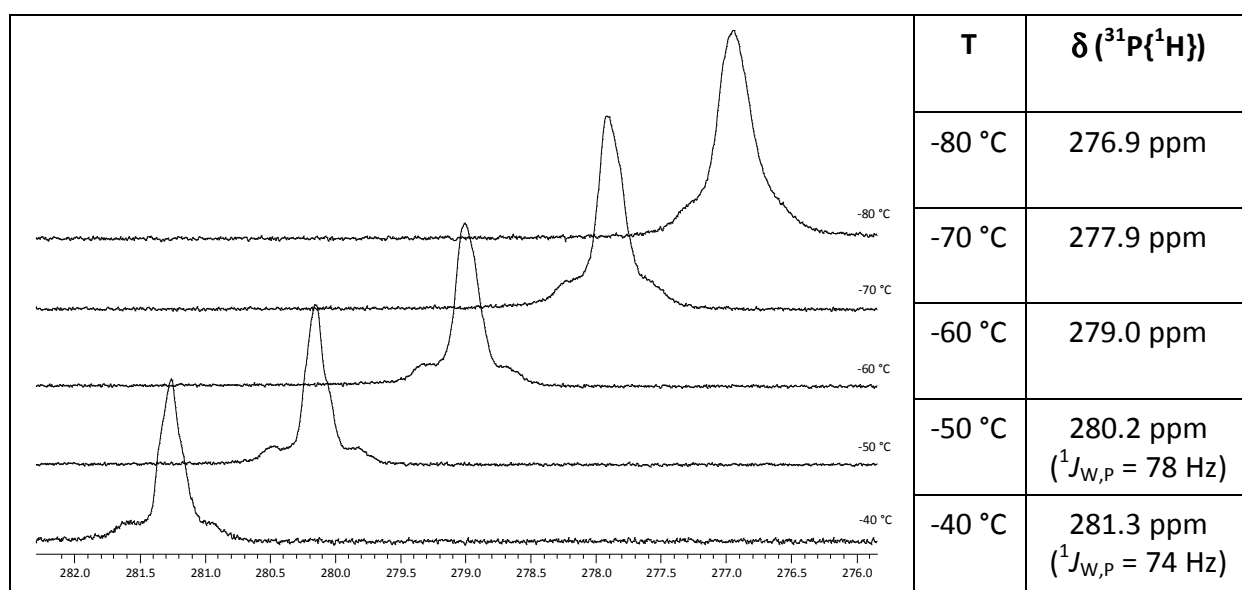


Abbildung 17: NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Reaktion von **37a**/12-Krone-4 mit Lithiumdiisopropylamid ($-80^\circ\text{C} \rightarrow -40^\circ\text{C}$; vergrößerter Spektrenausschnitt)

Vergleichsexperimente an Komplex **37a**, ohne Kronenether (12-Krone-4), zeigten, dass dieser unerlässlich für die Erzeugung und/oder Stabilisierung des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **108** ist, da in Abwesenheit von 12-Krone-4 keine Verbindung mit vergleichbaren Daten beobachtet wurde (siehe auch Kapitel III.3.1.4). Unter Verwendung von THF-d8 gelang die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung von **108** aus der Reaktionslösung (Daten siehe Tabelle 20).

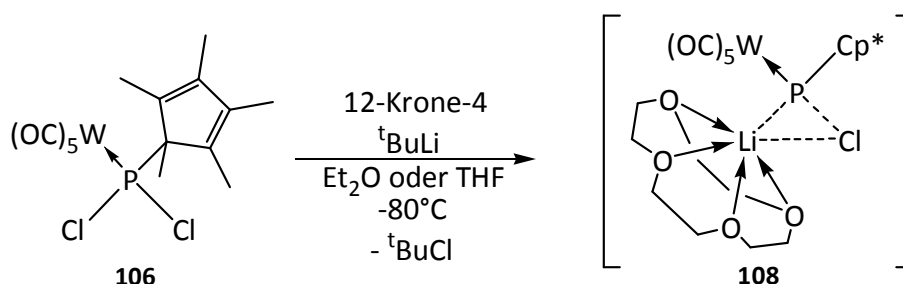
Tabelle 20: Vergleich NMR-spektroskopischer Daten von Phosphinidenoidkomplex **108** (-80 °C, THF-d8, „*in-situ*“) und Phosphankomplex **37a** (30 °C, CDCl₃).

	108	37a
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$)	279.4 (ca. 80)	76.0 (274.7)
$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz])		
Cp*(C ¹)-CH ₃	1.49 (9.25)	1.61 (13.9)
Cp*-CH ₃	1.65 1.73 1.77 2.01	1.83 1.86 1.88 2.01
12-Krone-4	3.81	---
P-H	---	7.40 (337.3)
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])		
Cp*-CH ₃	9.8 (21.0) 10.1 10.8 12.2	9.1 (2.9) 10.4 (1.6) 10.8 (1.6) 10.9 (1.9)
Cp*(C ¹)-CH ₃	20.5 (10.3)	17.5 (6.8)
Cp*(C ¹)	60.6 (57.5)	59.6 (3.2)
12-Krone-4	65.0	---
Cp*	130.6	130.6 (7.1)
Cp*	134.5 (22.6)	137.1 (3.2)
Cp*	135.2 (5.2)	140.6 (7.1)
Cp*	147.7	143.9 (8.7)
<i>cis</i> -CO	201.4 (7.1)	193.9 (7.1)
<i>trans</i> -CO	206.1 (13.9)	196.8 (33.0)

Charakteristisch für den Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex und seine spezifische Bindungssituation, wie sie analog auch für Carbene beobachtet wird,^[106] ist die im Vergleich zum Phosphankomplex **37a** signifikant tieffeldverschobene ³¹P{¹H}-Resonanz bei 279.4 ppm (Phosphankomplex: 76.0 ppm (CDCl₃)), während der Betrag der ¹J_{W,P}-Kopplungskonstante von 247.7 Hz im Phosphankomplex **37a** auf ca. 80 Hz in **108** absinkt. Weiterhin änderte sich der Betrag der ¹J_{P,C}-Kopplungskonstanten zum direkt gebundenen Cp*(C¹)-Kohlenstoffkern, welche von 3.2 Hz (in **37a**) auf 57.5 Hz (in **108**) ansteigt. Wie oben

bereits beschrieben, änderte sich die Ligandeigenschaft beim Übergang vom Phosphan zum Phosphinidenoid insofern, als das eine Abnahme des $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstantenbetrages zum Kohlenstoffkern der *trans*-ständigen Carbonylgruppe von 33.0 Hz (in **37a**) auf 13.9 Hz (in **108**) festgestellt wurde. Solche letzt- genannten Veränderungen wurden auch im Fall von Lithiumphosphanidkomplexen beobachtet und können durch Zunahme der Elektronendichte am Phosphorzentrum – Bildung eines „freien“ Elektronenpaares am Phosphor – erklärt werden, d.h. stehen also in engem Zusammenhang mit dem Charakter der Phosphor-Lithium-Bindung.^[123] Diese Beobachtungen für den Fall des Komplexes **108** sind in guter Übereinstimmung mit den Befunden für den Fall der *P*-Bis(trimethylsilyl)methylsubstituierten Li/X-Phosphinidenoidkomplexe **97**.^[112]

Auf den Einsatz von ^tButyllithium an Stelle von LDA wurde hier im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da von *Özolat* in parallel durchgeführte Untersuchungen am Bis(trimethylsilyl)methyl(chlor)phosphancomplex **96** zeigten, dass dann bevorzugt ein Chlor/Lithium-Austausch auftrat.^[112] Diese Beobachtung wurde aufgegriffen und auf den *P*-Cp*-substituierten Dichlorphosphancomplex **106** übertragen, sodass, unter ansonsten gleichen Bedingungen, der Phosphinidenoidkomplex **108** (T = -60 °C: $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 275.2$ ppm, $^1J_{W,P} = 74$ Hz) auf einem unabhängigen Weg erzeugt werden konnte (Schema 44).



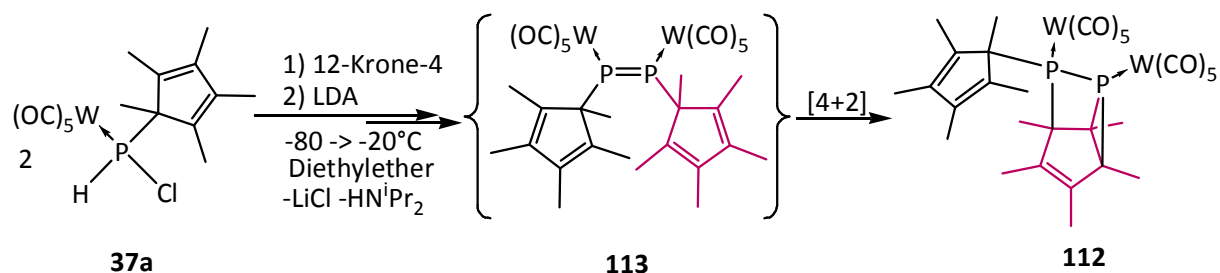
Schema 44: Erzeugung des *P*-Cp*-substituierten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **108** ausgehend von **106** und ^tButyllithium

Die Vorteile dieser Methode liegen in der einfacheren Zugänglichkeit der Startmaterialien, d.h. der Organolithiumverbindung (käuflich) und auch des Phosphancomplexes, da dieser leicht aus dem bekannten Dichlorphosphan gewonnen werden kann. Im Vergleich dazu ist die Synthese von Monochlorphosphancomplexen generell sehr viel schwieriger (vgl. Kapitel III.3.1.2) und auch LDA sollte/muss jeweils vor der Reaktion frisch erzeugt werden. Dennoch muss hier angemerkt werden, dass die Einhaltung der

Stöchiometrie von großer Bedeutung ist, da eventuell auch der Austausch eines zweiten Chloridions möglich ist, was jedoch nicht weiter untersucht wurde. Darüber hinaus zeigte die tieftemperatur-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung, dass der Phosphinidenoidkomplex **108** unter diesen Randbedingungen schon bei ca. $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermisch instabil war, d.h. erste Folge-/Zersetzungsreaktionen einging, während er bei der Erzeugung aus **37a** und LDA bis ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil blieb!

III.3.1.4 Reaktion des *P*-Cp*-Phosphinidenoidkomplexes **108** ohne Abfangreagenz

Wurde die Reaktionslösung über die Zersetzungstemperatur (**37a**/LDA: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; **106**/^tBuLi: $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) hinaus erwärmt, so zeigten sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils diverse Produkte und ein Produktgemisch, welches auch in der prozentualen Produktzusammensetzung variabel war.



Schema 45: Bildung von Komplex **112** durch Reaktion von **37a** mit LDA.

Wurde die Reaktionslösung **37a**/LDA langsam unter ständigem Rühren auf ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt, so wurde selektiv ein phosphorhaltiges Produkt erhalten. Die Bildung des dinuklearen P,C-Käfigkomplexes **112** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -101.6 ppm , $^1J_{\text{W,P}} = 234.0\text{ Hz}$ und 41.4 ppm , $^1J_{\text{W,P}} = 225.1\text{ Hz}$; $^1J_{\text{P,P}} = 142.4\text{ Hz}$ (THF-*d*8)), der eine P-P-Bindung als interessantes Strukturelement aufweist, kann durch eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition eines intermediär gebildeten *P*-Cp*-substituierten zweikernigen Diphosphenkomplexes **113** erklärt werden (Schema 45). Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion des Monochlorphosphankomplexes **37a** mit LDA – jedoch ohne 12-Krone-4 – konnte neben **112** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -102.8 ppm (P^2) und 41.3 ppm (P^1), $^1J_{\text{P,P}} = 138.6\text{ Hz}$ (Et_2O , $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$)) ein weiteres Produkt (**114**) mit sehr ähnlichen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten beobachtet werden

($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -108.8 ppm (P^2) und 35.7 ppm (P^1), $^1J_{\text{P,P}} = 162.8$ Hz (Et_2O , -80 °C)). Hier fiel auf, dass die Beträge der Wolframphosphor-Kopplungskonstanten um ca. 10 Hz von einander abweichen (**112**: P^1 : 226.8 Hz, P^2 : 231.4 Hz und **114**: P^1 : 236.6 Hz, P^2 : 225.1 Hz). Dieses Produkt verschwand allerdings mit der Zeit und fortschreitender Erwärmung wieder, sodass leider keine weiteren Informationen zur Konstitution dieser Verbindung gewonnen werden konnten.

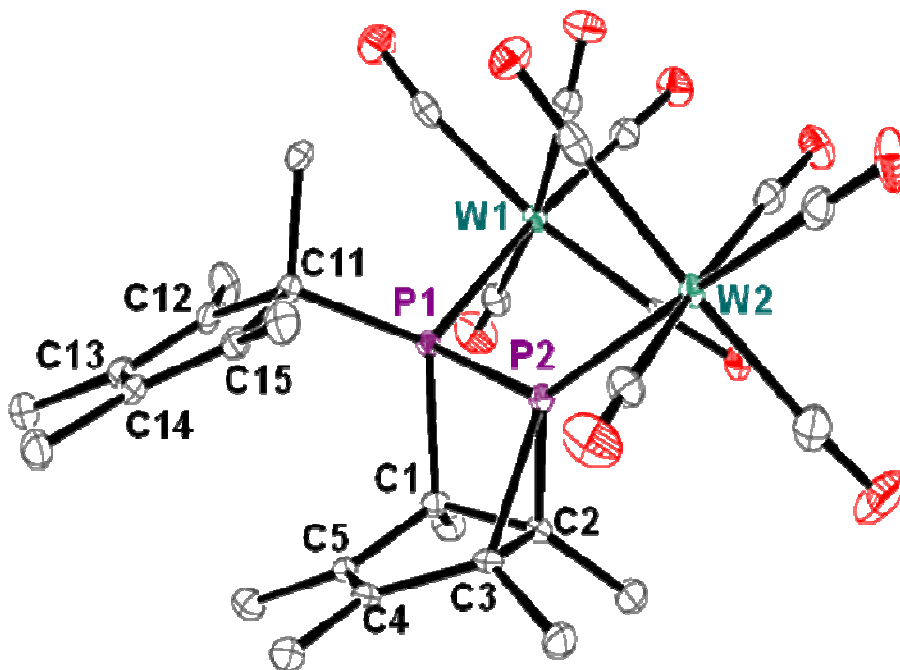
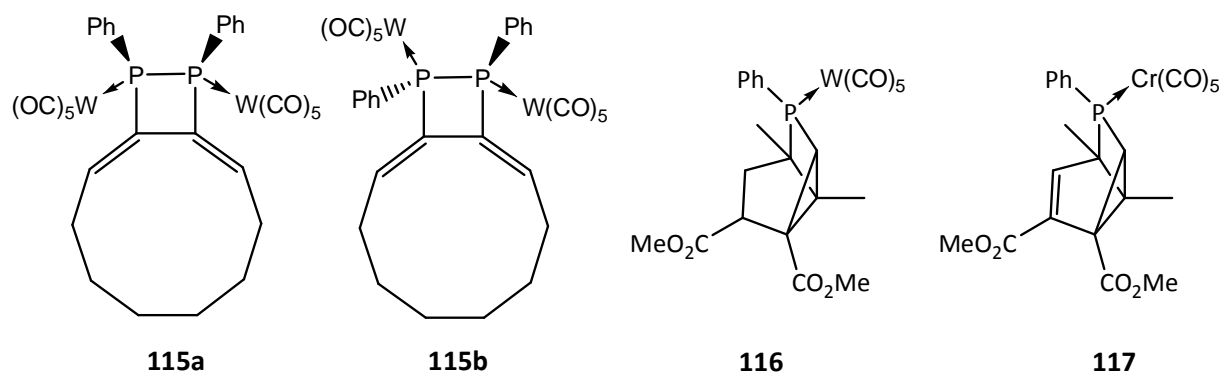


Abbildung 18: Molekülstruktur von **112** im Einkristall (H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Strukturname: joerg158; weitere Daten im Anhang S. 287.)

Die Molekülstruktur von **112** (Abbildung 18) zeigt zwei an den beiden Phosphoratomen benachbarte Wolframpentacarbonylfragmente in einer *syn*-artigen Anordnung. Der P1-P2-Abstand von 2.193(1) Å in diesem halboffenen $^3[\text{P}_2\text{C}_5]^{3,4(5)}$ -Käfig ist überraschend kurz, wie ein Vergleich mit dem 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex (P1-P2 2.287(7) Å)^[68] zeigt. Dies wird von den Ergebnissen einer CSD-Recherche^[1] (Version 5.29, Nov. 2007) zu dinuklearen P-Kohlenstoff-substituierten Diphosphanübergangsmetallkomplexen unterstrichen. So wurden in den insgesamt 41 Strukturen zwar P-P-Bindungslängen von 2.179-2.365 Å gefunden, der Durchschnitt des unteren Quartils beträgt allerdings bereits 2.224 Å (oberes Quartil: 2.291 Å). So zeigen auch die in diesem Datensatz enthaltenen 1,2-Diphosphetandiwolframkomplexe wie z. B. **115a,b**^[124] (Schema 46) P-P-Abstände von 2.284 Å (**115a**) bzw. 2.289 Å (**115b**). Eine

sehr interessante und recht gute Übereinstimmung ergibt sich jedoch, wenn man die Daten von **112** mit denen der anderen P,C-Käfigsysteme mit P-P-Strukturelement vergleicht, wie z. B. mit **53b** (2.185(9) Å; s. Kapitel II.4 (S. 54)) und **14c**^[42] (2.186(9) Å; vgl. Kapitel I.2.2, Schema 5, S. 20).



Schema 46: Vergleichsverbindungen für **112**: **115a,b**,^[124] **116**^[24] und **117**^[25].

Bemerkenswert ist auch, dass der W2-P2-Abstand mit 2.516(1) Å deutlich kürzer ist als der W1-P1-Abstand mit 2.591(1) Å, wodurch die sehr unterschiedliche sterische Belastung, aber auch die ungleichen elektronische Bindungssituationen der beiden Phosphoratome deutlich zu Tage treten. Dies wird besonders offensichtlich, wenn man die Winkelsummen am Phosphor der jeweiligen PR₃-Einheit betrachtet, d.h. $\Sigma \angle^\circ \text{P1} = 310(1)$ und $\Sigma \angle^\circ \text{P2} = 225(1)$. Im ebenfalls *syn*-konfigurierten am Phosphor monocyclische 1,2-Diphosphetanring **115a** ist die sterische Belastung durch die fehlende starre Konfiguration und die länger P-P-Bindung weniger groß und die W-P-Abstände betragen nur 2.480 Å bzw. 2.506 Å, im noch weniger belasteten *anti*-konfigurierten **115b** sind sogar beide W-P-Bindungen nur 2.48 Å lang.

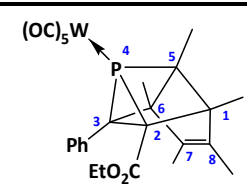
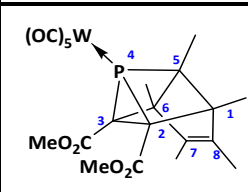
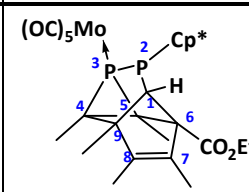
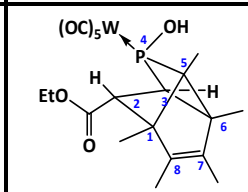
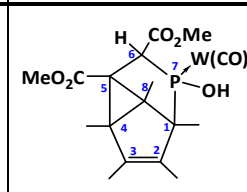
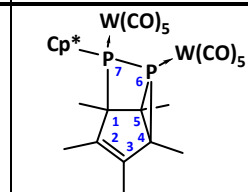
Die P-C-Bindungsabstände in diesem halboffenen P,C-Käfigkomplex sind relativ groß (1.88-1.94 Å) (vgl. **12j**: 1.83-1.91 Å), was insbesondere für den P1-C1-Abstand im Vierringstrukturelement des Käfigs gilt (1.937 Å), und was vermutlich neben der großen sterischen Belastung vor allem auf das starre Käfiggerüst zurückzuführen ist. So weisen auch die nur einfach Komplexierten die ³[P₁C₆]^{4(3,5)}-Käfigkomplexe derselben Struktur **116**^[24] und **117**^[25] in der Vierringeinheit P-C-Bindungslängen von 1.936 Å (**116**) und 1.950 Å (**117**) auf.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des P,C-Käfigkomplexes **112**.
(Weitere Daten im Anhang S. 287.)

Bindungslängen [Å]			
W1-P1	2.591(1)	W2-P2	2.516(1)
P1-P2	2.193(1)	C1-C2	1.571(4)
P1-C1	1.902(3)	C2-C3	1.508(4)
P1-C11	1.937(3)	C3-C4	1.498(4)
P2-C2	1.880(3)	C4-C5	1.330(4)
P2-C3	1.909(3)	C5-C1	1.511(4)
Bindungswinkel [°]			
C2-P2-C3	46.9(1)	P1-P2-C2	78.7(1)
C2-C3-P2	65.5(2)	P1-C1-C2	94.7(2)
P2-C2-C3	67.6(2)	C1-P1-P2	80.7(1)
P1-P2-C3	99.4(1)	C1-C2-P2	101.6(2)
P2-P1-C11	112.6(1)	C1-P1-C11	115.5(1)
C5-C1-C2	103.6(2)	C3-C4-C5	110.3(2)
C1-C2-C3	101.9(2)	C4-C5-C1	110.6(2)
C2-C3-C4	107.2(2)		
Σ∠° P1	310(1)	Σ∠° P2	225(1)
S4' (P1)	33	S4' (P2)	171

Im Folgenden sind nochmals die wichtigsten Strukturdaten aller im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten P,C-Käfigverbindungen zusammengestellt:

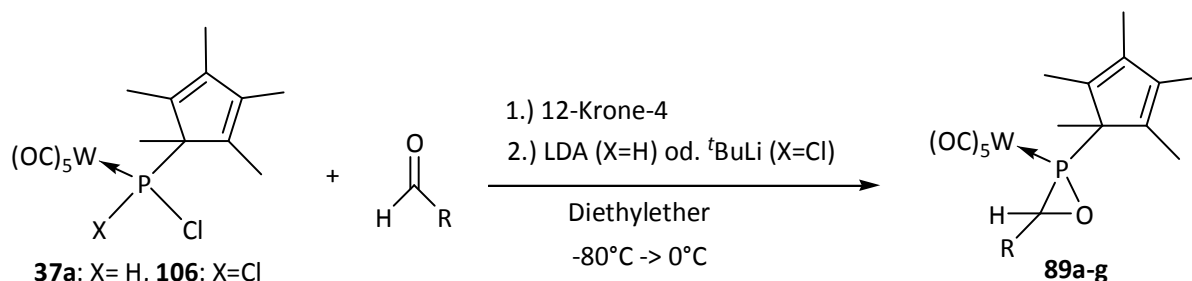
Tabelle 22: Ausgewählte Strukturdaten der P,C-Käfigkomplexe **12a**^[27], **12j**, **53b**^[68], **76**, **78** und **112**.

	tetracyclische („geschlossene“) P,C-Käfigverbindungen			tricyclische („halboffene“) P,C-Käfigverbindungen				
	12j	12a ^[27]	53b ^[68]	76	78	112		
n [E _x P _y C _z] ^{R^P(R)}	$4[P_1C_7]^{3,4,4(5)}$	$4[P_1C_7]^{3,4,4(5)}$	$4[P_2C_7]^{3,5,5(5)}$	$3[P_1C_7]^{4(5,5)}$	$3[P_1C_7]^{5(3,5)}$	$3[P_2C_5]^{3,4(5)}$		
								
Bindungslängen [Å]								
P – W / [P – Mo]	2.464(1)	2.457(8)	[2.538(6)]	2.540(1)	2.497(1)	2.516(1) (P ⁶) 2.591(1) (P ⁷)		
P – P	---	---	2.185(9)	---	---	2.193(1)		
P – C [Å]	1.916(3) (P-C ⁵) 1.844(3) (P-C ²) 1.827(3) (P-C ³)	1.924(3) (P-C ⁵) 1.836(3) (P-C ²) 1.830(3) (P-C ³)	1.855(2) (P ² -C ¹) 1.876(2) (P ³ -C ⁴) 1.875(2) (P ³ -C ⁵)	1.846(5) (C ⁵) 1.880(5) (C ³)	1.873(2) (C ¹) 1.854(2) (C ⁶)	1.902(3) (P ⁷ -C ¹) 1.880(3) (P ⁶ -C ⁵) 1.909(3) (P ⁶ -C ⁴)		
Bindungswinkel [°]								
			p ³	p ²		(P ⁶)	(P ⁷)	
∠° p ^{endo}	R ^P = 3	50.3 (1)	50.3(1)	47.9(1)		46.9(1)		
	R ^P = 4/ [R ^P = 5]	73.4 (1) 72.0 (2)	72.4(1) 72.2(1)	[99.0(1)] [91.1(1)]	[86.3(1)]	71.9(2)	[90.4(1)]	78.7(1) 80.7(1)
Σ∠° PR ₃	196(2)	195(2)	238(2)	314(2)	280(2)	296(2)	225(2)	310(2)
S4'	226	225	147	---	89	75	171	33
IUPAC-Name (Käfiggerüst)	4-Phospha-tetra- cyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]- oct-7-en	4-Phospha-tetra- cyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]- oct-7-en	2,3-Diphospha-tetra- cyclo-[4.3.0.0 ^{3,5} .0 ^{4,9}]- non-7-en	4-Phospha-tricyclo- [3.3.0.0 ^{3,6}]- oct-7-en	7-Phospha-tricyclo- [3.2.1.0 ^{4,8}]- hept-2-en	6,7-Diphospha-tri- cyclo[3.2.0.0 ^{4,6}]- hept-2-en		

III.3.2 Synthese von *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexen

Um erste Untersuchungen zum Synthesepotential des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **108** durchzuführen, wurden Aldehydderivate ausgewählt. Umsetzungen von *in-situ* erzeugtem Komplex **108** mit Alkyl- und Arylderivaten ermöglichte die Darstellung einer breiten Palette von *P*-Cp*-Oxaphosphirankomplexen **89a-g**, wobei entweder das System **A** (**37a**/12-Krone-4/Aldehyd/LDA) oder das System **B** (**106**/12-Krone-4/Aldehyd/^tBuLi) nach einem optimierten Protokoll verwendet wurde.

Hierbei ist besonders die kurze Reaktionszeit, die hohe Selektivität (unter den milden Bedingungen und bei ca. 1:1-Stöchiometrie in Phosphankomplex und Aldehyd) und die leichte Abtrennbarkeit von Lithiumchlorid und 12-Krone-4 zu betonen (Schema 47). So zeigte die tieftemperatur-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung z.B. der Umsetzung des Systems **A** mit Benzaldehyd sehr rasch Feststoffbildung sowie bei der 1. NMR-Messung (nach wenigen Minuten bei -80 °C) ca. 18% **108** und ca. 80 % Oxaphosphirankomplex **89a** in der Reaktionslösung.



89	R	89	R	89	R	89	R
a	Ph	c	<i>o</i> -Anis	d	^t Bu	f	ⁿ Pr
b	<i>o</i> -Tol			e	Me	g	ⁱ Pr

Schema 47: Synthese von *P*-Cp*-Oxaphosphiranwolframkomplexen **89a-g**.

Ein Nachteil dieser Syntheseroute über den Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **108** ist die extrem hohe Hydrolyseempfindlichkeit, was sehr hohe Ansprüche an die Inertgastechnik und die Trocknung der (stets frisch destillierten) Lösungsmittel stellt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Menge an 12-Krone-4 reduziert oder sogar vollständig darauf verzichtet wird. So wurde bei einem Vergleichsexperiment unter Verwendung des Systems **A** und *ohne*

Kronenether, neben dem Oxaphosphirankomplex **89a** (73 % gemäß $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) und Edukt **37a** (25 %), auch Dichlorphosphankomplex **106** (ca. 1 %) sowie Spuren des primären Phosphankomplexes **105** (< 0.1 %) NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der Methodenvergleich der Systeme **A** und **B** in der Synthese zeigte, dass für alle getesteten Derivate grundsätzlich beide Methoden geeignet sind, aber dass **A** in der Regel selektivere Reaktionen ermöglichte, d.h. es war häufig keine säulenchromatographische Reinigung notwendig und durch Waschen in der Kälte konnten die Oxaphosphirankomplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten (71-98 %) erhalten werden. Im Falle von **B** hingegen, bildeten sich zwar nur geringe Mengen an Nebenprodukten, aber es musste immer eine Tieftemperatursäulenchromatographie zur Reinigung durchgeführt werden, was zu geringeren Ausbeuten führte, sodass nur ca. 22-51 % erhalten wurden. Besonders auffällig war dies im Falle des Derivates **89a**, welches nach Methode **A** in 73 % und nach Methode **B** in 22 % Ausbeute erhalten wurde.

Eine interessante Perspektive ergibt sich aus einem weiteren Testversuch: *P*-Cp*-Monochlorphosphankomplex **37a** wurde in Gegenwart von 12-Krone-4 und Benzaldehyd mit ^tButyllithium statt mit LDA versetzt. Das Hauptprodukt war auch hier der Oxaphosphirankomplex **89a** (93 % ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)), Nebenprodukte waren **105** (4 % ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)) und 3 % ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) **112**.

Tabelle 23: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6) der Oxaphosphiranwolframkomplexe **89a-g**.

89	R	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($^1J_{\text{W,P}}$ [Hz])	$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz])		$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])	
			Cp*-C ¹ -CH ₃	POC-H	Cp*-C ¹ -CH ₃	POC-H(R)
a	Ph	31.6 (309.0)	0.83 (11.3)	4.23	12.0 (4.8)	55.5 (17.5)
b	<i>o</i> -Tol	32.1 (307.7)	0.65 (11.3)	3.92	12.2 (4.8)	54.9 (15.5)
c	<i>o</i> -Anis	30.9 (306.4)	0.95 (11.3)	4.46 (2.0)	13.3 (5.0)	54.7 (20.2)
d	^t Bu	11.0 (298.8)	0.74 (10.4)	2.92	13.1 (4.8)	63.0 (19.1)
e	Me	23.0 (297.5)	0.70 (11.3)	2.94 (0.6) ^a	11.7 (4.8)	51.2 (22.0)
f	ⁿ Pr	22.8 (298.8)	0.75 (11.4)	3.00 ^b	11.9 (5.2)	55.2 (20.7)
g	ⁱ Pr	24.7 (298.8)	0.75 (11.3)	2.71 (10.1)	12.0 (5.2)	60.7 (20.0)

^a: $J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz; ^b: $J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz

Betrachtet man die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten von **89a-g**, so fällt auf, dass sich die Oxaphosphirankomplexe in mehrere Gruppen mit jeweils ähnlichen Daten einteilen lassen. So weisen die *C*-Aryl-substituierten Oxaphosphirankomplexe chemische Verschiebungen von 31-32 ppm mit $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten von 306-309 Hz auf, während die meisten *C*-Alkyl-substituierten Oxaphosphirankomplexe Resonanzen zwischen 23-25 ppm zeigen und deutlich kleinere Kopplungskonstantenbeträge um 298-299 Hz haben.

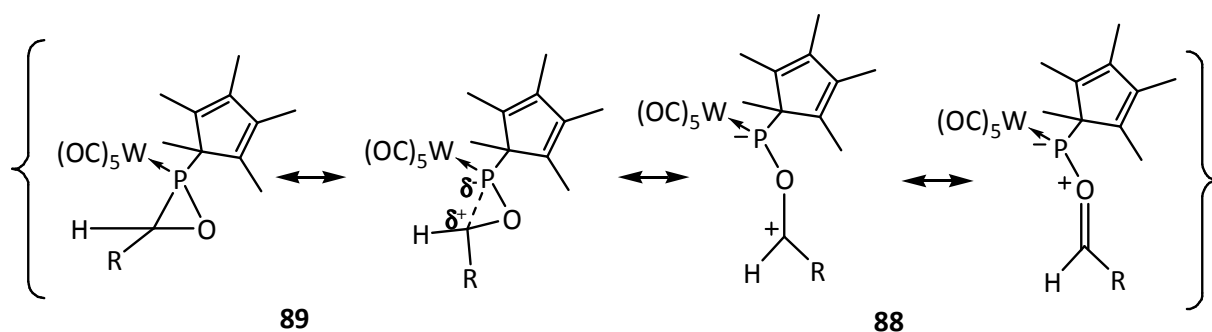
Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass der Pentamethylcyclopentadienyl- im Vergleich zum Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituent^[125] zu einer Hochfeldverschiebung von etwa 10 ppm führt, was z.B. am *C*-Phenyl-Oxaphosphirankomplexderivat nachvollzogen werden kann (**89a**: 31.6 vs. **86**: 40.4 ppm^[96]).

Einen interessanten Fall repräsentiert das *C*-^tBu-substituierte Derivat **89d**, da hier, entgegen der sonst beobachteten sterisch-bedingten Änderung der Bindungssituation durch partielle Umhybridisierung, keine Tieffeld- sondern eine Hochfeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz beobachtet wurde. Dies tritt in der Reihe der *C*-Alkyl-substituierten Oxaphosphirankomplexe **89d-g** deutlich hervor (vgl. Tabelle 23); eine Erklärung für dieses Phänomen ist nicht bekannt.

In den ^1H -NMR-Spektren von **89** fällt auf, dass die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen zum Dreiring-gebundenen Proton klein sind, was eventuell auf entgegengesetzte Vorzeichen und ähnliche Beträge der einzelnen skalaren Kopplungsbeiträge der $^{2+3}J_{\text{P,H}}$ -Kopplung hinweisen könnte. Nur im Falle des *C*-ⁱPr-Oxaphosphirankomplexes **89g** wird ein relativ großer $J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 10.1 Hz beobachtet. Bemerkenswert ist auch der bei den Aryl-substituierten Oxaphosphirankomplexen beobachtete deutliche Einfluss des Aryl-Restes auf die Resonanz der Protonen der Cp*-*C*¹-Methylgruppe, während sie für alle Alkyl-Derivate nahezu identisch ist.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **89** ist bemerkenswert, dass sich die Resonanzen der Oxaphosphiranringkohlenstoffatome der meisten Derivate mit ca. 55 ppm bei hohem Feld finden, verglichen mit den bereits bekannten Derivaten^[95, 96] (z.B. **86**: 59.7 ppm, $^{1+2}J_{\text{P,C}} = 27.3$ Hz); die $^{1+2}J_{\text{P,C}}$ -Kopplungsbeträge liegen zwischen 15 und 22 Hz und sind damit etwas geringer. Die Resonanzlagen von **89d,e** und **g** weichen insofern davon ab, als da für das ^tBu- und das

ⁱPr-substituierte Derivate **89d** bzw. **89g** die chemische Verschiebung bei tieferem Feld (63.0 (**89d**) bzw. 60.7 (**89g**) ppm bestimmt wurden, während im Fall des Methyl-Derivates **89e** die Resonanz bei 51.2 ppm ist. Darüberhinaus fällt auf, dass in der Reihe der *C*-Alkyl-substituierten Derivate (Me (**e**) → ⁿPr(**f**) → ⁱPr (**g**) → ^tBu(**d**)) der Ringkohlenstoff immer stärker entschirmt wird. Eine Erklärung dieser Beobachtung durch den zunehmenden sterischen Anspruch des Substituenten wird allerdings nicht durch die in den Röntgenkristallstrukturen (s. u.) gefundenen geometrischen Daten gestützt, so dass es sich hierbei um elektronische Effekte handeln muss. Unter Berücksichtigung der ungewöhnlichen ³¹P-Resonanzlage von **89d** zeigt dies zusammen mit den ¹³C-NMR-Befunden den partiellen Übergang der Bindungssituation vom Oxaphosphiran- zum Phosphacarbonylylidkomplex in Lösung an, der mit einer Abschirmung des Phosphor- und einer Entschirmung des Kohlenstoffkerns einhergehen sollte.



Schema 48: Mögliche Valenzisomerisierung von **89**.

Massenspektrometrisch wurde bei den Oxaphosphirankomplexen **89** die Molekül-Radikalkationen und nachfolgende sukzessive CO-Abspaltung und/oder die Bildung des Phosphinidenkomplexradikalkations ($((OC)_5WPc^*)^+$, m/z 490) beobachtet. Darüberhinaus stellte der Bindungsbruch der exocyclischen P-C-Bindung und damit (vermutlich) radikalischen Verlust des *Cp**-Fragmentes und/oder des Aldehydfragmentes gefolgt von sukzessiver CO-Abspaltung weitere Fragmentierungskanäle dar. Erwartungsgemäß beobachtete man auch die typischen Zerfallsprodukte des Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten.

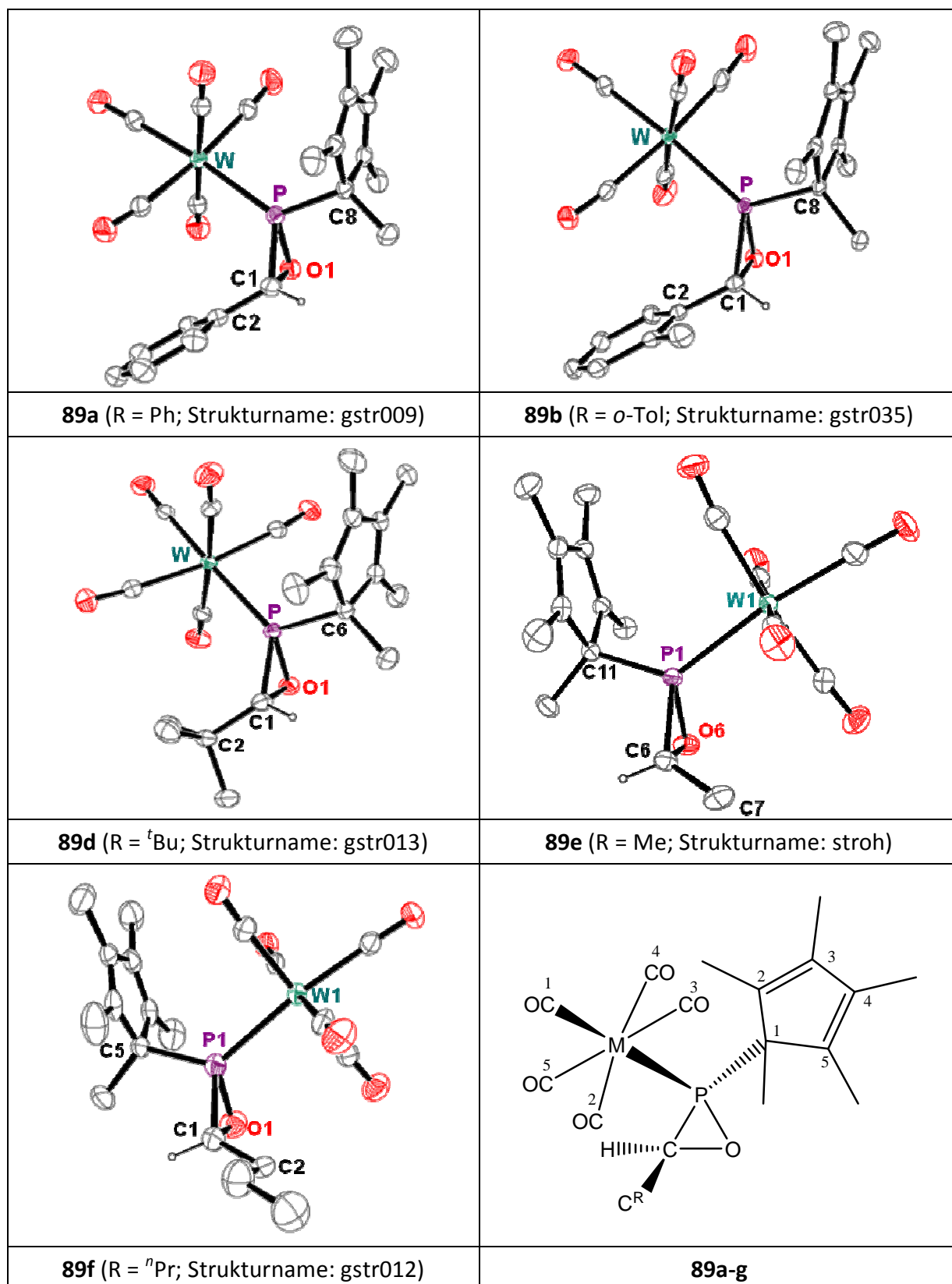


Abbildung 19: Molekülstrukturen von **58a-f** im Einkristall (H-Atome (außer H1 (**89a,b,d,f**) bzw. H6 (**89e**)) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten s. Anhang: **89a**: S.298; **89b**: S. 305; **89d**: S. 313; **89e**: S. 320; **89f**: S. 325.)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sowie Kristalldaten der Oxaphosphirankomplexe **58a-g**. (Weitere Daten im Anhang: **89a**: S.298; **89b**: S. 305; **89d**: S. 313; **89e**: S. 320; **89f**: S. 325; **89g**: S.338.)

89	a	b	d	e	f	g
R	Ph	<i>o</i> -Tol	^t Bu	Me ^a	ⁿ Pr ^b	ⁱ Pr ^c
Kristallsystem, Raumgruppe / Z	Triklin, P (-1) / 2	triklin, P (-1) / 2	monoklin, C 2/c / 8	triklin, P (-1) / 4	triklin, P (-1) / 4	triklin, P (-1) / 2
Bindungslängen [Å]						
W-P	2.469(7)	2.465(6)	2.488(5)	2.469(1)	2.486(1)	2.452(3)
P-O(Ring)	1.667(2)	1.672(2)	1.672(2)	1.666(2)	1.682(3)	1.667(4)
P-C(Ring)	1.805(3)	1.799(3)	1.787(2)	1.786(3)	1.793(4)	1.826(5)
C(Ring)-O(Ring)	1.468(3)	1.473(3)	1.473(3)	1.490(3)	1.522(5)	1.566(6)
C(Ring)-C(R)	1.483(4)	1.488(4)	1.526(3)	1.498(4)	1.504(5)	1.498(5)
P-Cp*(C1)	1.855(3)	1.852(2)	1.858(2)	1.855(2)	1.852(4)	1.849(4)
Cp*(C1)-Cp*(C1)-Me	1.534(4)	1.533(3)	1.544(3)	1.531(3)	1.529(6)	1.526(5)
Bindungswinkel [°]						
C(Ring)-P-O(Ring)	49.8(1)	50.1(1)	50.3(1)	51.0(1)	51.8(2)	53.1(1)
P-C(Ring)-O(Ring)	60.2(1)	60.4(1)	60.8(1)	60.3(1)	60.3(1)	58.3(1)
C(Ring)-O(Ring)-P	70.0(2)	69.5(1)	69.0(1)	68.7(1)	67.9(1)	68.7(1)
^a : 2 unabhängige Moleküle (Daten nahezu identisch, nur Daten des 1. angegeben); ^b : 2 unabhängige Moleküle –Daten des 1. angegeben; das 2. ist fehlgeordnet (ⁿ Pr-Gruppe und 3-Ringsauerstoffatom; Splitlage zu 44% besetzt); ^c : Fehlgeordnet (Cp*-Ring, 3-Ringphosphor- und -sauerstoffatome; Splitlage zu 30% besetzt) (weitere Daten: siehe Abbildung 20, Tabelle 25)						

Alle isolierten *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexen fielen als Racemate an, die, mit Ausnahme des wenig(er) stabilen *C*-*o*-Anisyl-substituierten Derivates, auch in kristalliner Form durch Abkühlung von *n*-Pentan-Lösungen auf 4 °C erhalten werden konnten. An diesen wurde mittels Einkristallröntgendiffraktometrie die Festkörperstruktur bestimmt, wobei sich die vorliegenden Enantiomere jeweils in der relativen Orientierung der C-O-Bindung des Dreirings unterscheiden (vgl. z.B. die Strukturen **89d** und **89e**). Im Folgenden wurde jeweils willkürlich eines ausgewählt und abgebildet. Fast alle untersuchten *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexe kristallisieren *triklin* in der Raumgruppe P(-1) mit 2 (**89a**,

89b, 89f) bzw. 4 (**89e, 89g**) Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Im letzteren Fall finden sich jeweils 2 unabhängige Moleküle (Racemat) in der Elementarzelle, welche allerdings sehr ähnliche Bindungslängen und –winkel aufweisen. Die Ausnahme bildet der *C*-^tBu-substituierte Oxaphosphirankomplex **89d**, welcher *monoklin* in der Raumgruppe *C*2/*c* mit 8 Moleküleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert.

Verglichen mit dem *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-*C*-Phenyl-Oxaphosphirankomplex **86**^[96] weist **89a** im Dreiring mit 1.468 Å eine etwas kürzere C-O-Bindung auf (1.480 Å in **86**), sowie eine kürzere C-C-Bindung zwischen dem Dreiringkohlenstoffatom und dem daran gebundenen Kohlenstoffatom des Substituenten (1.483 Å (**89a**) vs. 1.490 Å (**86**)). Während die Dreiring-P-O-Bindung mit 1.667 Å fast identisch ist (**86**: 1.668 Å), und die Dreiring-P-C-Bindung innerhalb der Fehlergrenzen liegt (1.805 Å (**89a**) vs. 1.802 Å (**86**)) ebenso wie die Wolfram-Phosphor-Bindungen. Beide Bindungsabstände scheinen aber tendenziell für das *P*-Cp*-substituierte Derivat **89a** etwas länger zu sein (2.469 Å (**89a**) vs. 2.462 Å (**86**)).

Ein Vergleich der Dreiring-Geometrien der *P*-Cp*-Oxaphosphirankomplexe **89a-f** zeigt folgendes: 1) die Ring-P-O-Bindungen liegen mit 1.666-1.682 Å genauso wie die Ring-P-C-Bindungen mit 1.786-1.805 Å in den für P-Heterocyclen erwarteten Bereichen. Die Ring-C-O-Bindungen sind mit 1.468-1.522 Å länger als in Epoxidderivaten (Oxiranen), für die C-O-Bindungsabstände von 1.446 Å (Mittelwert aus 498 Strukturen)^[1] bestimmt wurden. Darüberhinaus zeigt sich in der vergleichsweise großen Varianz dieser Bindungslänge der Einfluss des Substituenten mit Abstand am deutlichsten.

Die W-P-Bindungen (2.465-2.488 Å) sind kürzer in **89a-f** als in dem *P*-Cp*-Phosphirankomplex **63a** (2.523 Å) oder dem *P*-Cp*-Phosphirenkomplex **11e**^[68] (2.514 Å) (siehe Kapitel II.4), aber dem Wert des *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplexes **10a** (2.472 Å) sehr ähnlich. Dies zeigt sehr deutlich den bindungsverkürzenden Effekt elektronegativer Atome, wie z.B. Sauerstoff, auf geminale Bindungen des jeweiligen Zentrums, d.h. im vorliegenden Falle des Phosphors. Dieselbe Tendenz gilt auch für die *P*-Cp*(C1)-Bindungen, welche zwischen 1.849-1.858 Å liegen (zum Vergleich: **63a**: 1.874 Å; **11e**: 1.880 Å; **10a**: 1.852 Å).

Die endocyclischen Winkel werden durch den Substituenten wenig beeinflusst, so sind die Winkel am Phosphor mit 49.8-51.8° zwar etwas weniger spitz als in dem *P*-Cp*-

Phosphirankomplex **63a** (48.6°), untereinander allerdings sehr ähnlich. Dies trifft so auch auf die Winkel am Kohlenstoff von $60.2-60.8^\circ$ und am Sauerstoff mit $67.9-70.0^\circ$ zu.

Aus diesem relativ einheitlichen Bild tritt der *C*^tBu-substituierte Oxaphosphirankomplex **89d** etwas hervor. Er weist, zusammen mit dem *o*-Tolyl-Derivat, die zweitlängste P-O-Bindung (1.672 \AA) auf, im Gegensatz zu diesem aber eine deutlich kürzere Dreiring-P-C-Bindung (1.787 \AA (**d**) vs 1.799 \AA (**b**)), während die C-O-Bindungen beider Derivate mit 1.473 \AA zu den Kürzesten zu zählen sind. Weiterhin fällt bei **89d** auf, dass, vermutlich aus sterischen Gründen, alle exocyclischen Bindungen zu den Längsten zählen, was insbesondere auf die C-C-Bindung zum Substituenten zutrifft, die mit 1.526 \AA die deutlich Längste ist; die nächst kürzere wurde für **89f** bestimmt: 1.504 \AA).

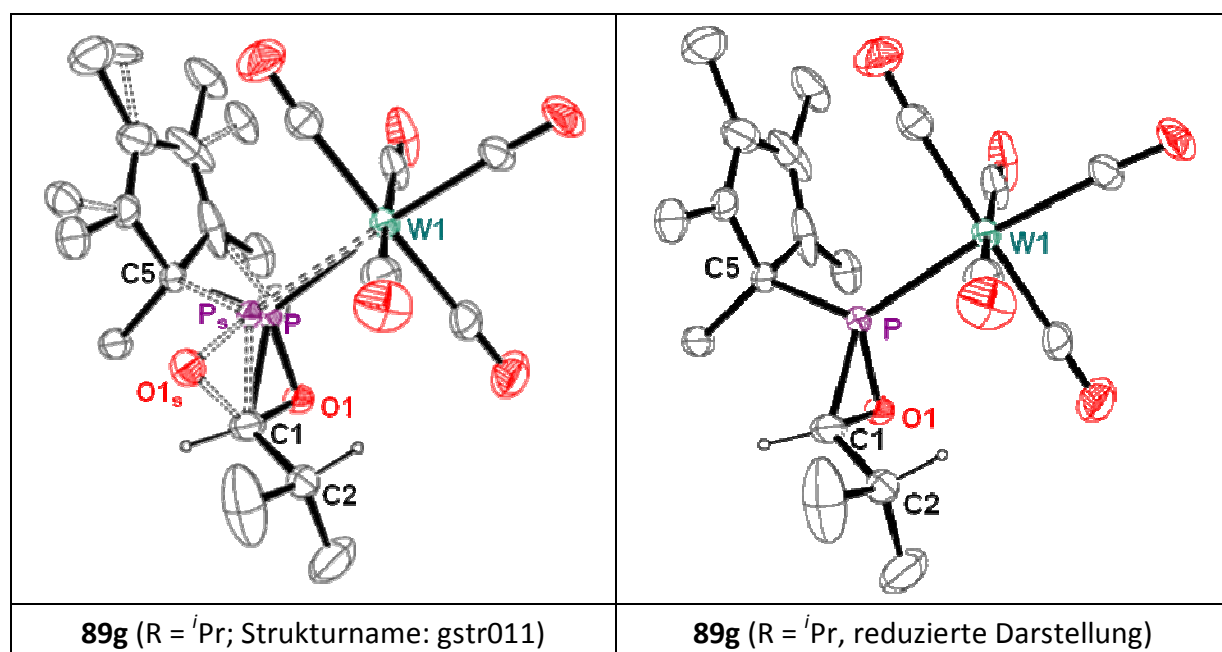


Abbildung 20: Fehlgeordnete Molekülstruktur von **89g** im Einkristall (Hauptlage zu 70%, besetzt, H-Atome (außer H1) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten s. Anhang S. 338)

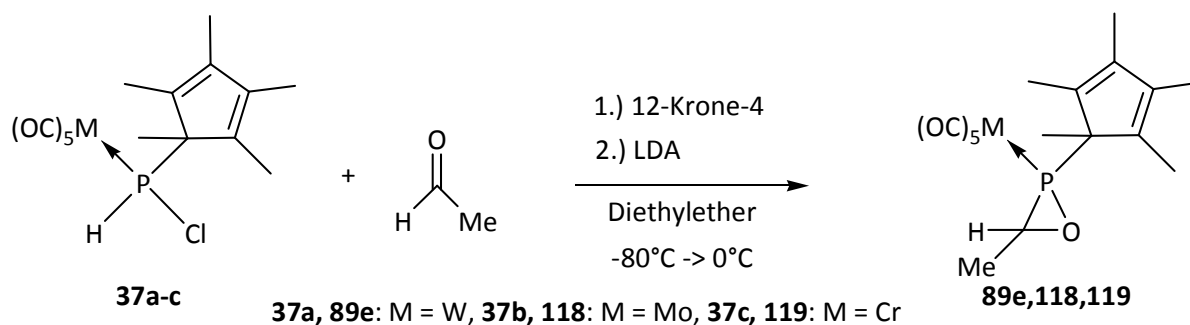
Das *C*ⁱPr-Derivat **89g** stellt insofern einen Sonderfall dar, als da auch nach mehrfachen Kristallisationsversuchen lediglich Kristalle mit Fehlordnung erhalten und nachfolgend vermessen wurden (Abbildung 20). Hierbei wurde die Besetzung der Hauptlage mit 70 % und die der Nebenlage mit 30 % bestimmt; auf eine Diskussion der Geometrien wurde daher auch verzichtet.

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des *P*-Cp*-CⁱPr-Oxaphosphirankomplexes **89g**; Haupt- und Nebenlage. (Weitere Daten im Anhang S. 338)

Hauptlage (70%)		Nebenlage (30%)	
Bindungslängen [Å]			
W-P	2.452(3)	W-P _S	2.538(6)
P-O(Ring)	1.667(4)	P _S -O _S (Ring)	1.696(11)
P-C(Ring)	1.826(5)	P _S -C(Ring)	1.741(7)
C(Ring)-O(Ring)	1.566(6)	C (Ring)-O _S (Ring)	1.717(10)
C(Ring)-C(R)	1.498(5)		
P-Cp*(C1)	1.849(4)	P _S -Cp*(C1)	1.886(7)
Cp*(C1)-Cp*(C1)-Me	1.526(5)		
Bindungswinkel [°]			
C(Ring)-P-O(Ring)	53.05(2)	C(Ring)-P _S -O _S (Ring)	59.9(4)
P-C(Ring)-O(Ring)	58.25(2)	P _S -C(Ring)-O _S (Ring)	58.8(4)
C(Ring)-O(Ring)-P	68.70(2)	C(Ring)-O _S (Ring)-P _S	61.3(4)

III.3.3 Synthese der ersten *P*-Cp*-Oxaphosphiran-Molybdän- und Chromkomplexe

Analog zu der Umsetzung von **37a** konnten auch die entsprechenden Molybdän- (**37b**) und Chromkomplexe (**37c**) mit LDA, 12-Krone-4 und Acetaldehyd zur Reaktion gebracht und so die *P*-Cp*-C-Me-substituierten Oxaphosphiran-molybdän- und –chromkomplexe **118** bzw. **119** dargestellt werden. Mittels *n*-Pentan konnten diese aus den Reaktionslösungen extrahiert und dann in der Kälte (ca. -100 °C) mit *n*-Pentan gewaschen und nachfolgend im Vakuum getrocknet und so isoliert werden ohne das eine Säulenchromatographie notwendig war.



Schema 49: Synthese der *P*-Cp*-C-Me-Oxaphosphirankomplexe **89e**, **118** und **119** (M = W, Mo, Cr).

Der Einfluss des Metalls auf die NMR-Daten des Liganden ist als vergleichsweise gering einzustufen, wobei die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten die erwartete Tieffeldverschiebung der Resonanz um ca. 20-25 ppm zeigten. Die Unterschiede in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten sind jedoch sehr gering. Die Resonanz des Cp*-C¹-Kohlenstoffatoms ist jedoch von Interesse, da diese für den Chromkomplex bei tieferem Feld (63.0 ppm) liegt, während sie im Fall der Wolfram- und Molybdänkomplexe lagekonstant bei 61.8 bzw. 61.6 ppm beträgt. Bemerkenswert ist auch, dass die $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten des Molybdän- und des Chromkomplexes mit 13.9 Hz fast doppelt wie die des Wolframkomplexes (7.8 Hz) sind.

Tabelle 26: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten (C₆D₆) der *P*-Cp*-C-Me-Oxaphosphirankomplexe **89e**, **118** und **119**

	89e	118	119
M	W	Mo	Cr
δ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm])	23.0	42.4	67.2
δ (^1H -NMR [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz]))			
Cp*-C ¹ -CH ₃	0.70 (11.3)	0.70 (10.6)	0.68 (11.1)
POC-CH ₃	1.28 (14.2) ^a	1.31 (13.8) ^a	1.33 (13.4) ^a
POC-H	2.94 (0.6) ^b	2.98 ^c	3.01 ^d
δ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz]))			
Cp*-C ¹ -CH ₃	11.7 (4.8)	11.6 (4.8)	12.2 (5.2)
POC-CH ₃	15.4 (2.9)	15.3 (3.6)	14.7 (2.6)
POCH	51.2 (22.0)	49.8 (17.5)	49.9 (18.8)
Cp*-C ¹	61.8 (7.8)	61.6 (13.9)	63.0 (13.9)
^a : $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz (d); ^b : $^3J_{\text{H,H}} = 5.85$ Hz (q); ^c : $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz (q); ^d : $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz (q).			

Die massenspektrometrischen Untersuchungen von **118** und **119**, zeigten weitgehend übereinstimmende Zerfallsprozesse der Metallkomplex-Radikalkationen, die im Wesentlichen denen der Wolframkomplexe **89a-g** entsprechen. Allerdings wurden hier erstmals Fragmente des Typs (MP(O)Cp*)^{•+} (M = Mo: $m/z = 280$; M = Cr: $m/z = 234$ (Basispeak)) beobachtet (Zusammensetzung bestätigt durch MS-Hochauflösung), welche aus den entsprechenden Phosphinidenoxidkomplexen gebildet worden sein könnten.

Auch die Molybdän- und Chromkomplexe des *P*-Cp*-*C*-Me-substituierten Oxaphosphirans kristallisieren aus *n*-Pentan unter Abkühlung *triklin* in der Raumgruppe *P*(-1) mit 2 unabhängigen Molekülen und 4 Moleküleinheiten in der Elementarzelle aus (Abbildung 21, Tabelle 27). Allerdings wurden hier bessere Kristalle bei -20°C erhalten.

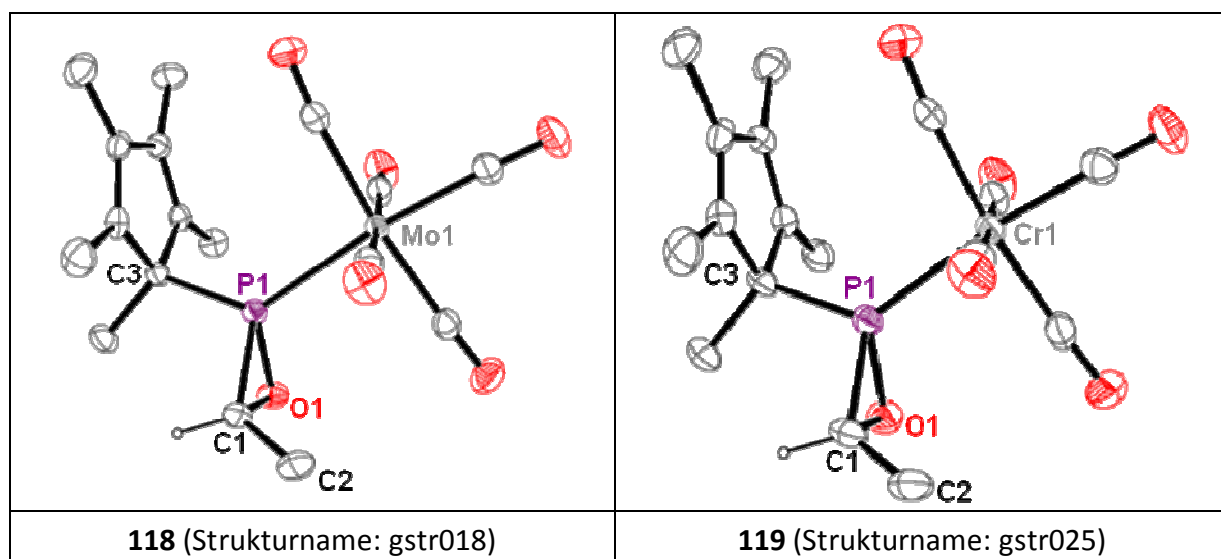


Abbildung 21: Molekülstrukturen von **118** und **119** im Einkristall (H-Atome (außer H1) sowie das jeweils 2. unabhängige Molekül zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang **118**: S. 348, **119**: S. 359).

Die Unterschiede in den Oxaphosphiran-Geometrien sind eher gering. So folgen z.B. die Metall-Phosphor-Bindungslängen demselben Trend wie er z.B. bei *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-2*H*-Azaphosphirenchrom/molybdän/wolframkomplexen beobachtet worden war.^[63] Und auch sonst sind die Unterschiede – vor allem für die Wolfram- und Chromkomplexe – zwischen den beiden unabhängigen Molekülen größer, als zwischen den verschiedenen

Komplexen (vgl. Tabelle 27); dies gilt besonders für die *P-Cp*(C1)*-Bindung und die C-C-Bindung zur daran gebundenen Methylgruppe.

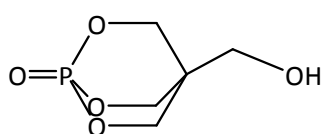
Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der zwei unabhängigen Moleküle (= Mol.) der *P-Cp*-C-Me*-Oxaphosphirankomplexe **89e**, **118** und **119**. (alle weiteren Daten im Anhang: **89e**: S. 320, **118**: S. 348, **119**: S. 359.)

	89e		118		119	
M	W		Mo		Cr	
	1. Mol.	2. Mol.	1. Mol.	2. Mol.	1. Mol.	2. Mol.
Bindungslängen [Å]						
M-P	2.469(1)	2.468(1)	2.476(1)	2.472(1)	2.333(1)	2.336(1)
P-O(Ring)	1.666(2)	1.671(2)	1.672(1)	1.673(1)	1.668(3)	1.664(3)
P-C(Ring)	1.786(3)	1.781(3)	1.786(2)	1.785(2)	1.789(4)	1.789(5)
C(Ring)-O(Ring)	1.490(3)	1.491(3)	1.487(2)	1.487(2)	1.488(5)	1.494(5)
C(Ring)-C(R)	1.498(4)	1.494(4)	1.502(2)	1.501(2)	1.492(6)	1.487(7)
P-Cp*(C1)	1.855(2)	1.858(3)	1.853(2)	1.859(2)	1.850(4)	1.852(4)
Cp*(C1)-Cp*(C1)-Me	1.531(3)	1.542(3)	1.533(2)	1.540(2)	1.520(6)	1.543(6)
Bindungswinkel [°]						
C(Ring)-P-O(Ring)	51.0(1)	51.0(1)	50.8(1)	50.8(1)	50.8(2)	51.1(2)
P-C(Ring)-O(Ring)	60.3(1)	60.7(1)	60.6(1)	60.7(1)	60.4(2)	60.1(2)
C(Ring)-O(Ring)-P	68.7(1)	68.3(1)	68.6(1)	68.5(1)	68.8(2)	68.8(2)

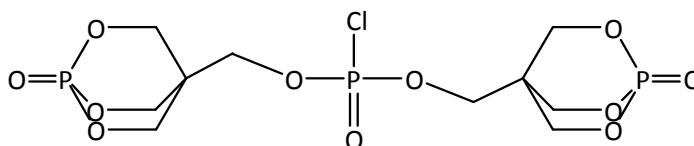
III.4 O,P,C-Käfigverbindungen

III.4.1 Einleitung

Ebenso wie 1,3,2-Dioxaphospholane haben sich polycyclische Phosphite – ein seit langem bekannter Typ von O,P,C-Käfigverbindungen - als gute Reagenzien für Copolymerisationen erwiesen, wobei sie z. B. flammhemmende (**XXXV**)^[126] Eigenschaften zeigten. Darüberhinaus eignen sie sich als Liganden in der Katalyse oder finden Verwendung als Modellverbindungen in der Neurosteroid- oder DNA-Forschung.^[3]



XXXIV



XXXV

Schema 50: Beispiele bekannter O,P,C-Käfigverbindungen.

Die Synthesen beruhen auf Ringschlussreaktionen mehrfach verzweigter Alkohole mit $P(O)Cl_3$ oder $P(OR)_3$, wobei in letzterem Fall bessere Ausbeuten erzielt werden.^[127] Daher sind auch nur sehr wenige Verbindungen bekannt, deren Gerüst prinzipiell von dem im Schema 50 gezeigten Beispiel abweichen. Insofern ist die Entwicklung einer neuen Syntheseroute, die zuverlässig zu asymmetrischen Käfigstrukturen führen könnte, aktuell eine große präparative Herausforderung.

III.4.2 Thermische Reaktionen von Oxaphosphirankomplexen mit Aldehyden

Erste Untersuchungen von Marinas Pérez zur thermischen Stabilität und Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen ergaben die folgenden Befunde: 1) Der *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-*C*-Phenyl-substituierte Oxaphosphirankomplex **86** zeigte bei 90 °C in Pyridin auch nach längerem Erhitzen keine Reaktion. 2) Auch die Verwendung von Toluol und Zugabe von DPPE ergab keinerlei Reaktion bei dieser Temperatur.^[125]

Im Unterschied dazu, zeigte der *P*-Cp*-*C*-Phenyl-substituierte Oxaphosphirankomplex **89a** bei 75 °C in Toluol (ohne Abfangreagenzien) eine uneinheitliche Zersetzung, die nach ca. 4 Stunden abgeschlossen war und ein kompliziertes Produktgemisch lieferte. (Hauptprodukte: $\delta(^{31}P) = 181.7$ (d), $^1J_{P,P} = 82.7$ Hz, $J_{P,H} = 17.1$ Hz (d) und $\delta(^{31}P) = 185.7$ (d), $^1J_{P,P} = 82.7$ Hz, 23 %) Unter den erhaltenen Produkten war jedoch kein Produkt, das dem 1,3,4-Dioxaphospholankomplex **87a** (vgl. Kapitel III.2, S. 74) entsprach. Um die Hypothese zu testen, dass in diesen Umsetzungen Reaktionen mit Aldehyden stattgefunden hatten, wurde der Reaktionsverlauf unter Zugabe von Aldehyden untersucht.

Wurde Komplex **89a** mit 1 Äquivalent Benzaldehyd umgesetzt, so war eine selektive Reaktion zum Komplex **120** festzustellen. Die ^{31}P -NMR-Daten von **120** zeigten eine Resonanz bei 155.1 ppm mit einer $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 334.4 Hz, womit sie den bereits vorgestellten 1,3,4-Dioxaphospholankomplexen ähneln ($\delta \approx 138$ ppm, $^1J_{\text{W,P}}$: 280-285 Hz; Kapitel III.2, Tabelle 13, S. 74) jedoch noch mehr einem von *Marinetti und Mathey* beschriebenen 2,4-Diphenyl-1,3,2-dioxaphospholanwolframpentacarbonylkomplex^[103] (174.2 ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 336.9$ Hz).

Interessanterweise reagierte **89a** auch mit Acetaldehyd innerhalb von 4 Stunden bei 75 °C zu dem Hauptprodukt **121**, wobei dessen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ($\delta = 152.7$ ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 334.4$ Hz) denen von **120** sehr ähnlich waren. Ein signifikanter Unterschied zeigte sich im Protonen-gekoppelten ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Experiment, da hier eine Phosphor-Wasserstoff-Kopplung von 4.5 Hz im Fall von **121** ermittelt wurde, während **120** eine deutlich größere Kopplungskonstante von 12.8 Hz zeigte. Die genaue Analyse des 2D-NMR-Spektrums erlaubte die Zuordnung mit einem C(Ph)H-Proton; ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Unverständlich waren zunächst auch die chemischen Verschiebungen der im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Resonanzen dieser C(Ph)H-Protonen. So war im Falle dieses Protons in **120** der Verschiebungswert mit 5.12 ppm relativ ähnlich dem vergleichbaren PC(Ph)H Proton in **87a** (5.93 ppm (C⁵-H); Kapitel III.2; Tabelle 13; S. 74), wenngleich etwas hochfeldverschoben. Im Falle von **121** hingegen ist diese Resonanz deutlich zu hohem Feld verschoben (2.87 ppm).

Tabelle 28: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **120** und **121** (CDCl_3).

	δ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) [ppm] ($J_{\text{W,P}}$ [Hz])	δ (^1H -NMR) [ppm] ($J_{\text{P,H}}$ [Hz])		δ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) [ppm] ($J_{\text{P,C}}$ [Hz])	
		PC(H)Ph	POC(H)R	C(H)Ph	C(H)Me
120	155.1 (334.4) ^a	5.12 (12.8)	4.08 (---)	56.1 (22.1), 87.6 (13.1)	---
121	152.7 (334.4)	2.87 (4.5)	4.66 (3.0) ^b	54.7 (21.7)	74.9 (6.8)

^a: $^2J_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz; ^b: $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz (q)

Elementaranalyse und Massenspektrometrie bestätigten zwar Zusammensetzungen, wie sie von 1,3,2-Dioxaphospholankomplexen zu erwarten gewesen wären, allerdings zeigten sich in den Massenspektren von **120** und **121** deutliche Abweichungen in den Fragmentierungsmustern zu denen der 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **87a-c**. Zwar konnten auch hier sukzessive CO-Abspaltung aus den Molekül-Radikalkationen und/oder die Abspaltung von Benzaldehyd **120** bzw. Acetaldehyd **121** gefolgt von CO-Abspaltung beobachtet werden, es wurden jedoch keine Molekülfragmente gefunden, die auf eine Abspaltung des Cp*-Ringes hingewiesen hätten. Stattdessen fanden sich neben den üblichen Zerfallsprodukten der Cp*-Gruppe (*m/z* 119, 105, 91), Fragmente, die dem einfach (*m/z* 134, **120**)- oder dem zweifach deprotonierten (*m/z* 133, **121**) Cp*-Ring entsprechen.

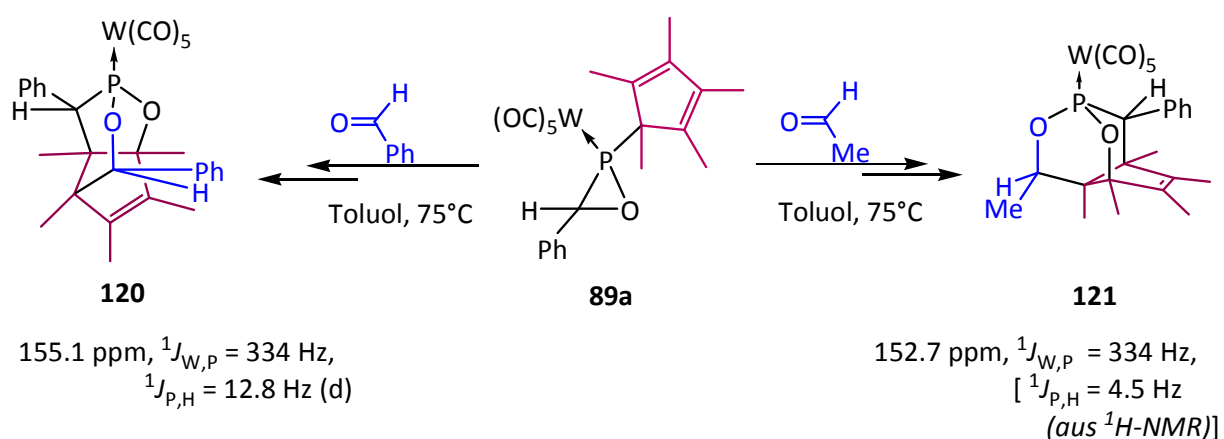
Bemerkenswert war auch, dass im Falle von **120** der Molekülionenpeak der Basispeak war, und im Falle von **121** ein Fragmentkation (*m/z* 556) den Basispeak darstellte, welches durch dreifachen CO-Gruppenverlust aus dem Molekül-Radikalkation entstanden sein musste, was auf vergleichsweise stabile P-Liganden hinwies.

Ein Vergleich der CO-Absorptionsbandenbereiche der IR-Spektren von **120** und **121** mit denen von **87a-c** fiel neben der erwarteten Veränderung der Wellenzahlen der IR-aktiven Valenzschwingungen vor allem auf, dass **120** eine Erniedrigung der lokalen Symmetrie vorliegen musste, da hier deutlich mehr Absorptionsbanden gemessen wurden als für **121** oder **87a-c** (vgl. Tabelle 29).

Tabelle 29: Ausgewählte IR-spektroskopische Daten ($\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}]) von **120**, **121** und **87a**.

120	121	87a
2074 (m)	2075 (m)	2070 (m)
1983 (m)	1992 (m)	1988 (m)
1956 (s)*	1957 (s)	1942 (s)*
1935 (s)		
1928 (s)	1924 (s)	1916 (s)
1912 (m)*		
1890 (m)*		
*: Schulter		

Durch Einkristallröntgendiffraktometrie konnten die Komplexe **120** und **121** als Strukturisomere der Dioxaphospholankomplexe mit unterschiedlichen polycyclischen Käfigstrukturen identifiziert werden (Schema 51; Abbildung 22). Demnach handelt es sich bei dem Liganden in **120** um einen ${}^3[\text{O}_2\text{P}_1\text{C}_7]^{5,6(5)}$ -Käfig, während **121** als ${}^3[\text{O}_2\text{P}_1\text{C}_7]^{6,6(5)}$ -Käfigkomplex beschrieben werden kann.

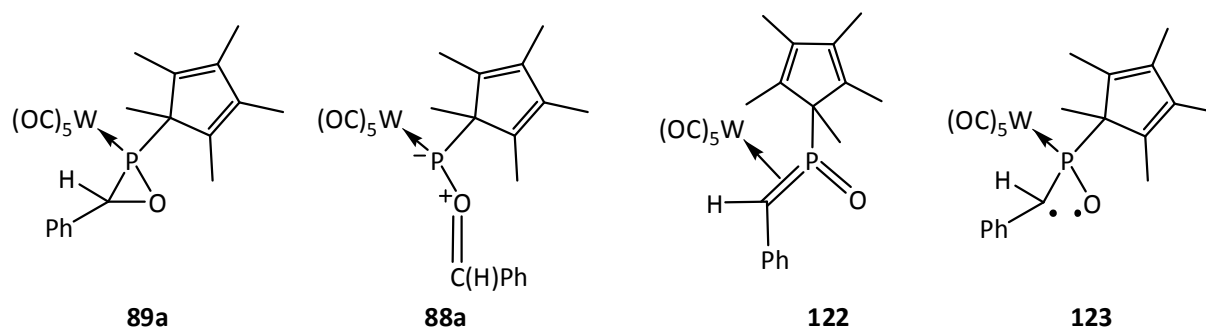


Schema 51: Thermische Ringöffnungsreaktionen von Oxaphosphirankomplex **89a** in Gegenwart von Benz- oder Acetaldehyd.

Die Konstitution dieser neuen O,P,C-Käfigliganden zeigt, dass sich der Oxaphosphirankomplex **89a**, unter C-O-Bindungsbruch geöffnet haben musste und die *P-Cp**-Gruppe in einen, in die Käfiggerüste eingebauten, teilweise gesättigten Ring unter Bruch der ursprünglichen P-C-Bindung transformiert wurde (Schema 52).

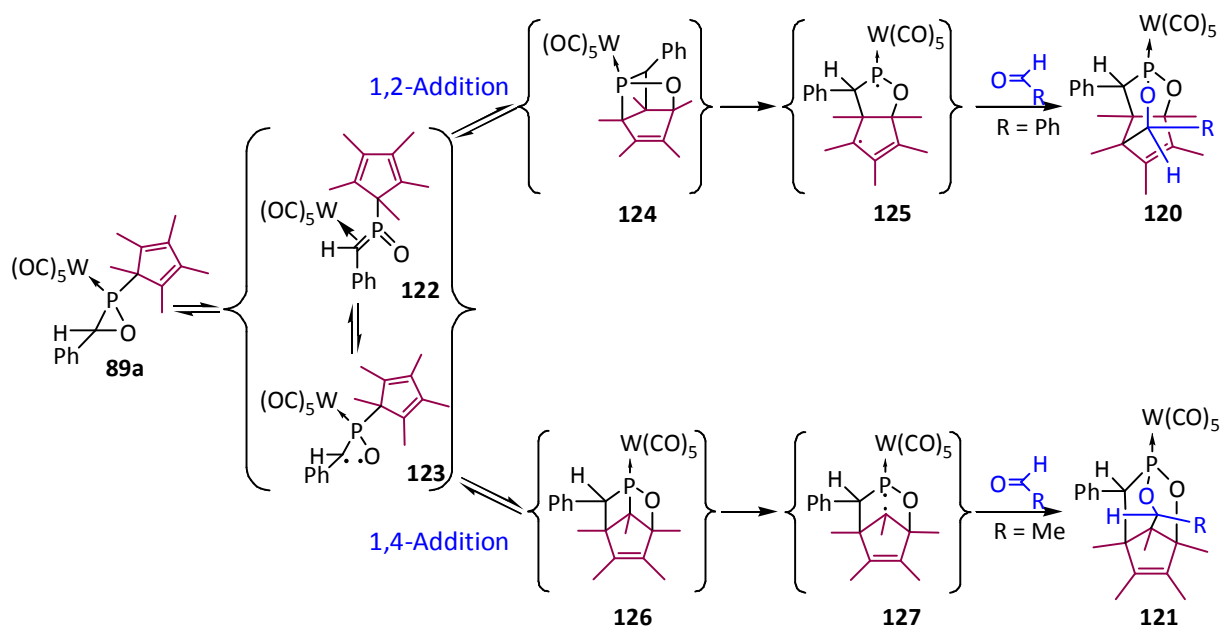
Obwohl spektroskopisch keinerlei Beobachtungen zu den Intermediaten gemacht werden konnten, lässt sich aus der Tatsache, dass kein **87a** gebildet wurde, schließen, dass keine Ringöffnung durch P-C-Bindungsbruch unter Bildung des Phosphacarbonylylidkomplexes **88a** stattfindet. Daher ist ein Bruch der Dreiring-C-O-Bindung in **89a** sehr wahrscheinlich, zumal neuere ab-initio- und DFT-Rechnungen zur Frage der Ringöffnungsreaktion von Oxaphosphirankomplexen^[128] eine geringe kinetische Präferenz für die C-O-Bindungsspaltung gegenüber dem P-O-Bindungsbruch zeigen, während sich die P-C-Bindung als vergleichsweise stabil erwies. Hierbei wird entweder ein η^2 -koordinierter Alkyliden(oxo)phosphorankomplex

122 oder ein acyclischer Diradikalkomplex **123** (Schema 52) gebildet; beide Intermediate könnten schnell mit der *P*-Cp*-Gruppe weiterreagieren.



Schema 52: Oxaphosphirankomplex **89a** und isomere Verbindungen (**88a,122-123**).

An dieser Stelle soll eine kurze Anmerkung zu Alkyliden(oxo)phosphoranen gemacht werden: Diese gehen grundsätzlich verschiedene Cycloadditionsreaktionen ein, allerdings sind bisher nur solche Reaktionen bekannt, die an der P=C-Doppelbindung verlaufen.^[129] Da Alkyliden(oxo)phosphorankomplexe bislang unbekannt sind, ist auch über eine mögliche Isomerisierung von **122** zum Diradikalkomplex **123** nichts bekannt. Die Bildung eines dieser Intermediate könnte eine mögliche Startreaktion für mehrstufige Reaktionskaskaden darstellen, die über unterschiedliche radikalische Zwischenstufen ablaufen und zu den Endprodukten **120** oder **121** führen könnten (Schema 50). Die beiden Reaktionskanäle unterscheiden sich hierbei darin, dass im einen Fall eine 1,2-Addition am Cp*-Ring und im anderen Fall eine 1,4-Addition der Ausgangspunkt der Reaktionskaskade ist. Wieso die beiden Reaktionskanäle allerdings so Substrat-selektiv sind, kann daraus nicht abgeleitet werden; hier könnten eventuell sehr aufwendige Computerberechnungen weiterführen. Andere denkbare Startreaktionen, wie die der homolytischen Spaltung der P-C^{Cp*}-Bindung erscheinen als eher unwahrscheinlich, da eine solche Reaktion bei verwandten dreigliedrigen Ringsystemen, wie Phosphiranen oder 1*H*-Phosphirenen mit *P*-Cp*-Gruppen nicht bekannt sind. Auch intermolekulare [4+2]-Cycloadditionsreaktionen solcher *P*-Cp*-Gruppen wurden bisher nicht berichtet.



Schema 53: Möglicher Bildungsmechanismus der O,P,C-Käfigverbindungen **120** und **121**.

Vergleichsversuche mit dem C-Methyl-substituierten Oxaphosphirankomplex **89e** lieferten leider keine weiteren Erkenntnisse außer, dass dieses unter den Reaktionsbedingungen auch nach 12 Stunden noch keinerlei Reaktion zeigte und weiteres Erhitzen bei höheren Temperaturen (im NMR-Rohr) nur Produktgemische lieferte, die denen der Reaktion von **89a** ohne Abfangreagenz glichen.

III.4.3 Festkörperstrukturen von O,P,C-Käfigverbindungen

Die O,P,C-Käfigverbindungen **120** und **121** kristallisieren *triklin* in der Raumgruppe $P(-1)$ mit 2 Moleküleinheiten in der Elementarzelle (**120**) bzw. *monoklin* in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle (**121**).

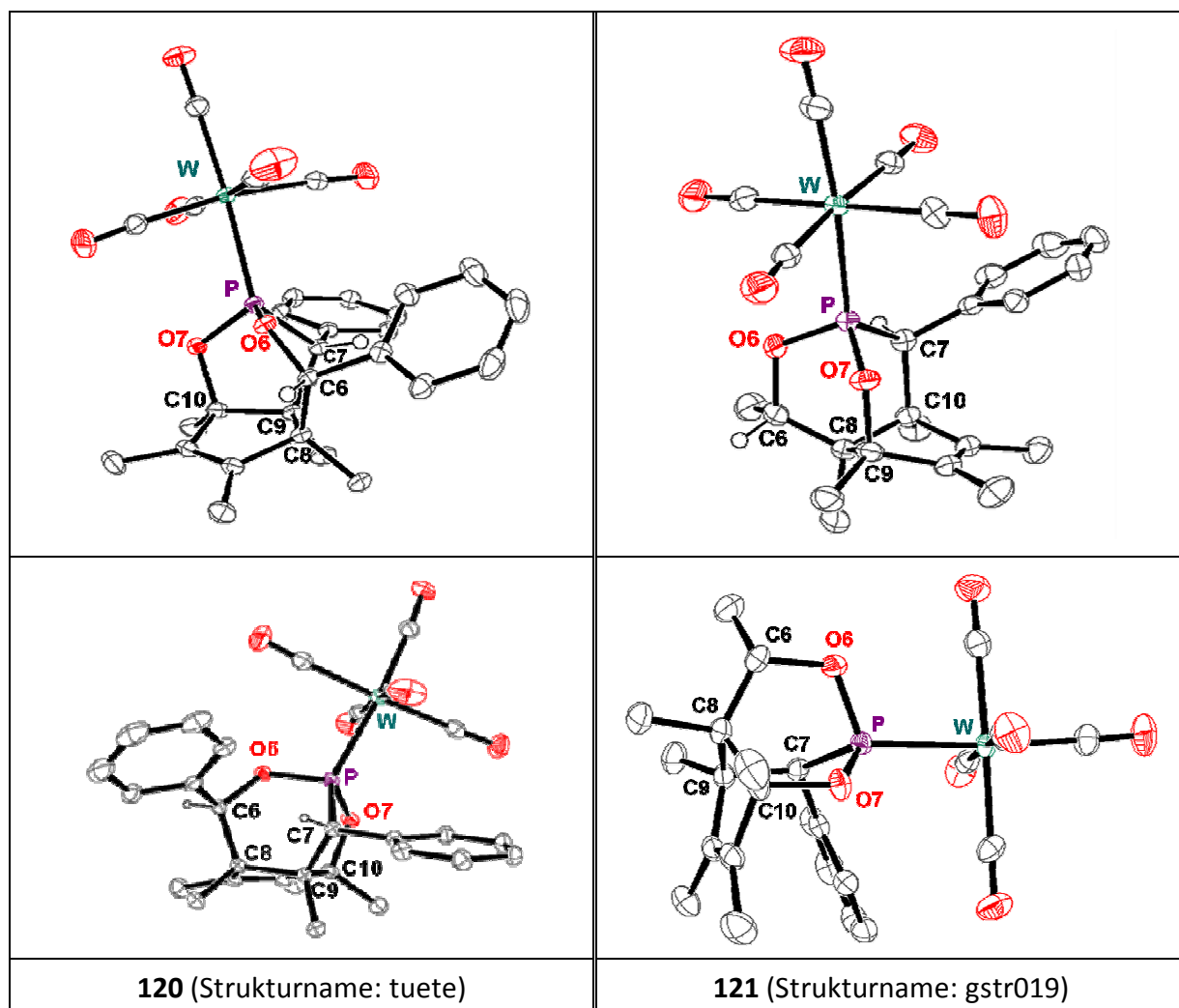


Abbildung 22: Molekülstrukturen von **120** und **121** im Einkristall jeweils in Auf- und Seitenansicht (H-Atome (außer H6 und H7) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Weitere Daten s. Anhang: **120**: S. 370; **121**: S. 374)

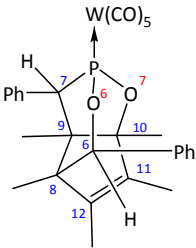
Die Molekülstrukturen von **120** und **121** im Festkörper (Abbildung 22) bestätigen den unterschiedlichen Aufbau der Käfiggerüste, wobei die Konnektivitäten des Phosphors identisch sind, d.h. P-O- von ca. 1.61 Å und P-C-Bindungslängen von ca. 1.83 Å im Wertebereich anderer, vergleichbarer Verbindungen liegen, wie z.B. polycyclischer Phosphite und O,P,C-Käfigverbindungen.^[130-132] Die Bindungswinkelsummen $\sum \angle P$ der PR_3 -Einheiten sind 305.5° (**121**) bzw. 301.3° (**120**) und damit näher an Triphenylphosphan ($\sum \angle P (PPh_3) = 303^\circ$) als an den P,C-Käfigen **12** mit dem Phosphiranstrukturelement ($\sum \angle (PR_3) 195-196^\circ$).

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel und schematische Darstellung von **121** und vergleichbaren Verbindungen (**128-130**)^[130-132] (Weitere Daten zu **121** im Anhang S. 374).

Allg. Schema	128 ^[130]	129 ^[131]	130 ^[132]	121	
$^n [E_x P_y C_z]^{R^P(R)}$	$^2 [O_3 P_1 C_4]^{6,6}$	$^2 [O_3 P_1 C_4]^{6,6}$	$^2 [O_1 P_1 C_6]^{6,6}$	$^3 [O_2 P_1 C_7]^{6,6(5)}$	
Bindungslängen [Å]					
	---	---	---	W-P ¹	2.453(1)
P ¹ -O ²	1.601	1.575	1.579	P ¹ -O ⁹	1.606(2)
P ¹ -E ⁶	1.588	1.556	1.781	P ¹ -O ¹⁰	1.601(1)
P ¹ -E ⁷	1.599	1.556	1.779	P ¹ -C ²	1.845(2)
O ² -C ³	1.460	1.427	1.466	O ⁹ -C ⁸	1.475(3)
E ⁶ -C ⁵	1.450	1.467	1.536	O ¹⁰ -C ⁶	1.501(3)
E ⁷ -C ⁸	1.451	1.467	1.535	C ² -C ³	1.584(3)
C ³ -C ⁴	1.525	1.524	1.513	C ⁸ -C ⁷	1.529(3)
C ⁵ -C ⁴	1.535	1.529	1.525	C ⁶ -C ⁷	1.562(3)
C ⁸ -C ⁴	1.500	1.529	1.515	C ³ -C ⁷	1.573(3)
Bindungswinkel [°]					
O ² -P ¹ -E ⁶	101.66	103.28	102.36	O ⁹ -P ¹ -O ¹⁰	101.92(8)
O ² -P ¹ -E ⁷	101.71	103.28	103.14	O ⁹ -P ¹ -C ²	99.16(9)
E ⁶ -P ¹ -E ⁷	102.20	104.70	102.56	O ¹⁰ -P ¹ -C ²	104.38(9)
P ¹ -O ² -C ³	115.94	114.52	116.24	P ¹ -O ⁹ -C ⁸	115.66(14)
P ¹ -E ⁶ -C ⁵	116.70	115.74	109.24	P ¹ -O ¹⁰ -C ⁶	116.71(12)
P ¹ -E ⁷ -C ⁸	115.05	115.74	108.74	P ¹ -C ² -C ³	109.75(13)
O ² -C ³ -C ⁴	110.51	111.11	111.18	O ⁹ -C ⁸ -C ⁷	112.49(19)
E ⁶ -C ⁵ -C ⁴	110.23	108.53	112.56	O ¹⁰ -C ⁶ -C ⁷	109.63(16)
E ⁷ -C ⁸ -C ⁴	112.16	108.53	113.18	C ² -C ³ -C ⁷	107.45(17)

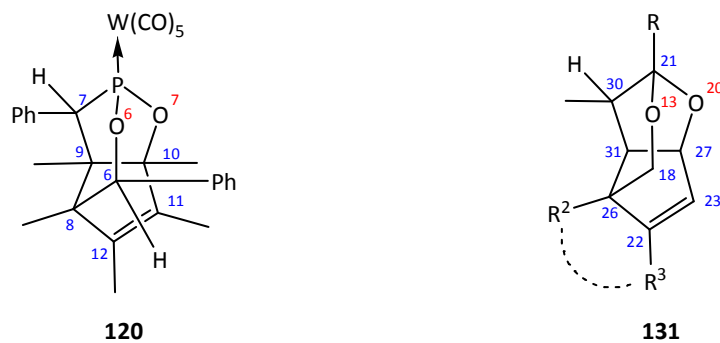
Die im Vergleich zu **120** „symmetrischere“ $^3[O_2P_1C_7]^{6,6(5)}$ -Struktur von **121** erinnert stark an **128**^[130] und **129**^[131] oder **130**^[132]. In diesen drei Verbindungen wurde trotz unterschiedlicher Konnektivität am Phosphor (PO_3 (**128,129**) vs. POC_2 (**130**)) werden fast identische Bindungswinkel am Phosphor bestimmt, d.h. zwischen $102-104^\circ$. Im Falle von **121** ist das – Phenyl-substituierte–Kohlenstoffatom (C7) aus dieser gleichmäßigen Verteilung ausgelenkt. Verglichen mit **130** sind die P-C-Bindung von **121** (1.845 \AA vs 1.781 oder 1.779 \AA) und die C-C-Bindung (1.584 \AA vs 1.535 oder 1.536 \AA) länger, was möglicherweise durch den ankondensierten Fünfring (C9-C8-C10-C11-C12) verstärkt und/oder hervorgerufen wird.

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **120**. (Weitere Daten im Anhang S. 370)

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P-W	2.457(4)	P-O6-C6	124.51(9)
P-O6	1.614(1)	P-C7-C9	98.43(9)
P-O7	1.609(1)	O6-C6-C8	112.16(10)
P-C7	1.829(1)	O7-C10-C9	106.79
O6-C6	1.451(2)	C6-C8-C9	113.53
O7-C10	1.488(2)	C8-C9-C10	103.31
C7-C9	1.564(2)	C9-C8-C12	102.79
C6-C8	1.579(2)	C8-C12-C11	112.33
C9-C8	1.584	C12-C11-C10	111.88
C9-C10	1.571	C11-C10-C9	105.03
C8-C12	1.526	O6-P-O7	106.80(6)
C12-C11	1.331	O6-P-C7	100.24(6)
C11-C10	1.501	O7-P-C7	94.29(6)

Der asymmetrische $^3[O_2P_1C_7]^{5,6(5)}$ -Käfigligand in Struktur **120** hingegen lässt sich gut mit dem O,C-Käfig **131**^[133] vergleichen, in welchem zwischen den Sauerstoffatomen anstelle des Phosphoratoms ein weiteres Kohlenstoffzentrum eingebaut ist. Trotz der unterschiedlichen

Substitutionsmuster, zeigen sich bei größerem Abstand der betrachteten Bindung zum Phosphoratom –nahezu identische Bindungslängen und –winkel.

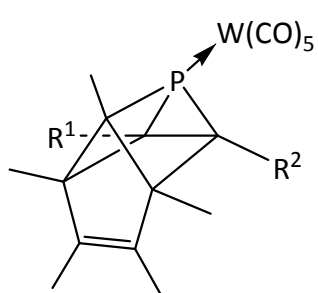


Schema 54: Schematische Darstellung von **120** und Vergleichsverbindung **131**^[133]

IV ZUSAMMENFASSUNG

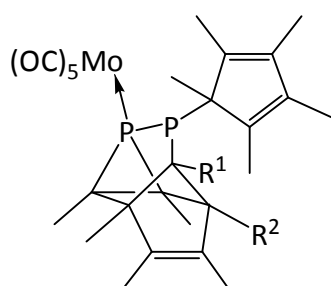
Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Studien zur Synthese Übergangsmetall-kordinierter P,C- und O,P,C-Käfigliganden durchgeführt. Diese werden im Folgenden der Einfachheit halber als Käfigkomplexe benannt.

Im ersten Teil wurde das Potential der *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplexe **10a,b** als Precursor in der Synthese von P,C-Käfigkomplexen weiterführend untersucht und auch erste Reaktionen an ausgewählten polycyclischen Phosphirankomplexen studiert (Kapitel II).



12

Die intensiven Studien zur Synthese der P,C-Käfigverbindungen **12** zeigten, dass, bei geeigneter Wahl der Substituenten, auch sterisch stärker belastete P,C-Käfigwolframkomplexe (z. B. $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$) synthetisiert werden können, wozu jedoch eine signifikante Veränderung des Syntheseprotokolls und Erhöhung der Temperatur notwendig war.



53

Da die thermische Reaktion des *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphiren-molybdänkomplexes **10b** mit Propiolsäureethylester (ACEE) zu einem Produktkomplex (**53b**) mit neuer und unerwarteter P,C-Käfigligandstruktur führte, wurde beschlossen, diese Situation intensiver zu erforschen. Es wurde hierbei festgestellt, dass der erste Reaktionsschritt dieser neuen Reaktionskaskade, nur dann erfolgen kann, wenn die 1*H*-Phosphirenkomplexbildung langsam ist, wie im Fall von Propiolsäureethylester (ACEE), sodass eine Konkurrenzreaktion auftreten kann, die im Falle des Molybdäns rascher verläuft.

Zur besseren Verständlichkeit beim Vergleich der verschiedenen vorgestellten Polycyclen wurde die allgemeine Formel ${}^n [E_x P_y C_z]^{R^P(R)}$ im Sinne einer Kurznamenklatur eingeführt (Abbildung 23). So können die hier vorgestellten Käfigliganden unterschieden werden, z. B. **12**: ${}^4 [E_0 P_1 C_7]^{3,4,4(5)}$ –kurz ${}^4 [P_1 C_7]$; **53**: $[E_0 P_2 C_7]^{3,5,5(5)}$ –kurz ${}^4 [P_2 C_7]$.

ZUSAMMENFASSUNG

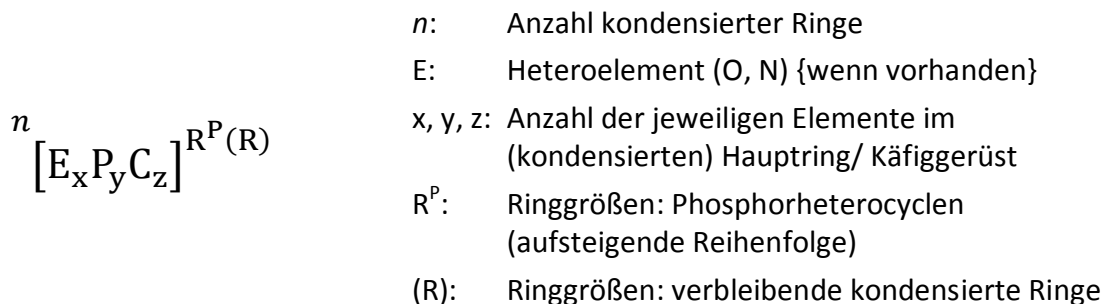
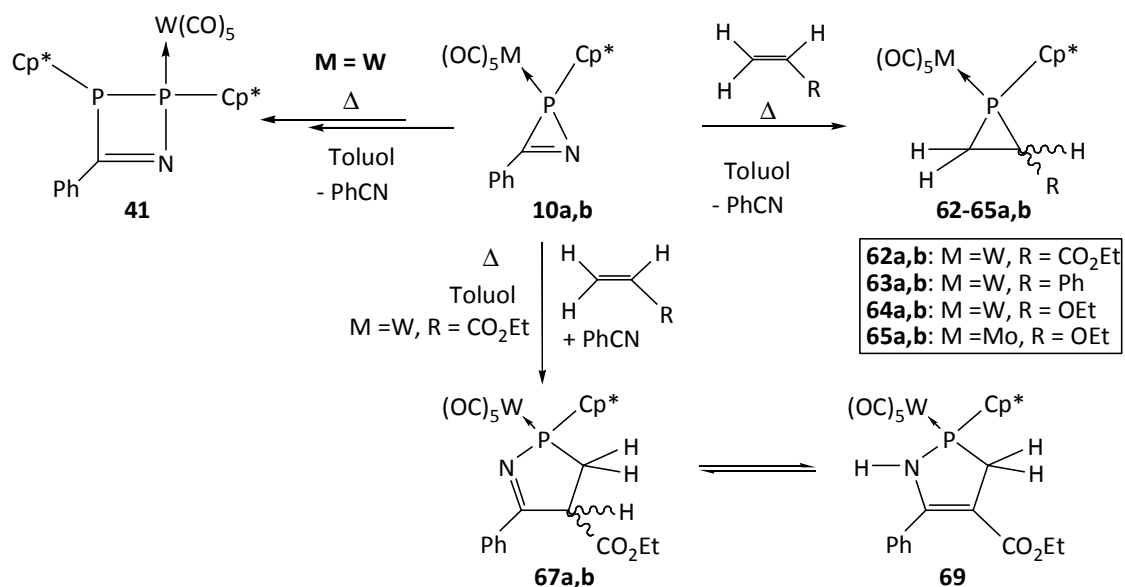


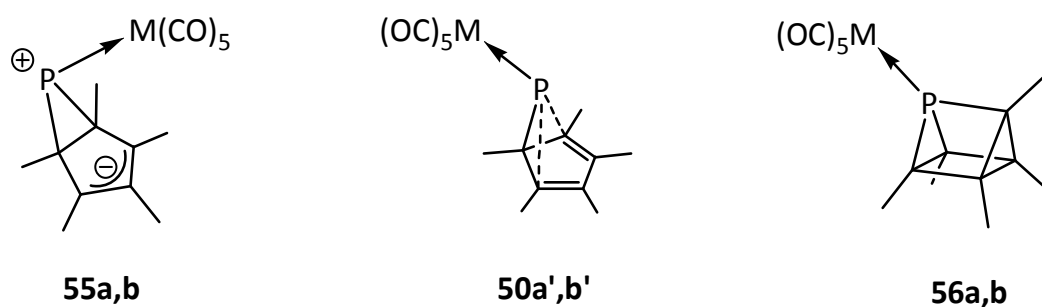
Abbildung 23: Kurzbeschreibung für polycyclische Phosphorverbindungen.

Als Vergleichsverbindungen wurden die monocyclischen *P*-Cp*-substituierten Phosphirankomplexe **62-65a,b** synthetisiert, wobei festgestellt wurde, dass deren Bildung weniger begünstigt verläuft, als die der polycyclischen Derivate. Wurde jedoch dieser Reaktionskanal durchlaufen, dann erhielt man die Komplexe als Mischung zweier Diastereomere. Weiterhin wurde im Falle der Umsetzung von **10a** mit Acrylsäureethylester auch die Konkurrenzreaktion unter Bildung der [3+2]-Cycloadditionsprodukte **67a,b** aufgeklärt sowie deren Tautomerisierung zu **69** festgestellt und das Produkt vollständig charakterisiert. Dieses Gesamtbild ist in Schema 55 dargestellt, wobei auch die Bildung des Nebenproduktes **41** als ein konkurrierender Reaktionspfad mit abgebildet ist.



Schema 55: Reaktion von *P*-Cp*-2*H*-Azaphosphirenkomplex **10a,b** mit monosubstituierten Alkenen H₂C=C(H)R (R= CO₂Et, Ph, OEt).

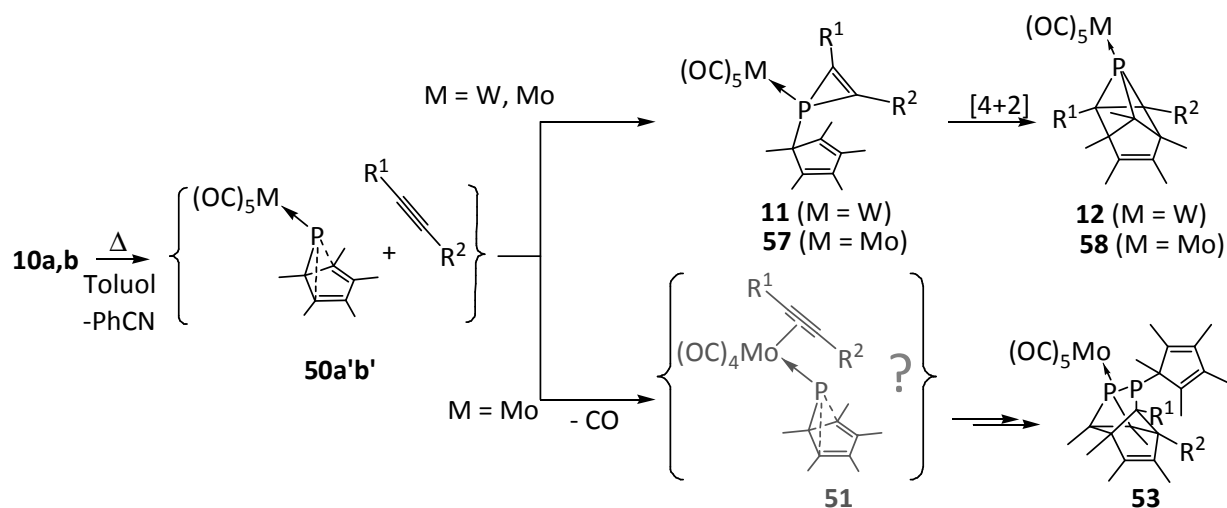
Da über die Strukturen der als Intermediate vermuteten *P*-Cp*-substituierten terminalen Phosphinidenkomplexe [(OC)₅MPCp*] (**50a**: M = W; **50b**: M = Mo) nichts bekannt war, wurden von *Gerd von Frantzius*^[73, 74] DFT-Rechnungen^[75] (B3LYP/6-311g(d,p)/LanL2DZ (Mo, W)^[76]) durchgeführt, die weitere Einblicke ermöglichten und so auch zur Entwicklung eines Erklärungskonzept des Reaktionsverlaufes beitrugen (Kapitel II.2.2).



Schema 56: Schematische Darstellung der gefundenen DFT-Strukturen von [(OC)₅MPCp*] (M = W, Mo) (weitere Daten s. Tabelle 2, S. 38).

Als lokale Minima wurden die Strukturisomere **50a'b'**, **55a,b**, und **56a,b** gefunden, wobei **50a'b'** für die Wolfram- und Molybdänkomplexe energetisch begünstigt sind. Der größte strukturelle Unterschied fand sich bei den Isomeren **50a'b'**, welche eine Bindungssituation des Phosphors zwischen η^1 - und η^3 -Koordination aufweisen, Da hier im Falle des Wolframkomplexes **50a'** die beiden „äußeren“ P-C-Bindungen um 0.11 Å länger waren als im Falle des Molybdänkomplexes **50b'** (vgl. Tabelle 2, S. 38).

Unter der Annahme, dass die tatsächlich in Lösung vorliegende Form des Phosphinidenkomplexes der DFT-Struktur **50a'b'** entspricht, wäre eine mögliche Konkurrenzreaktion die Abspaltung eines CO-Liganden, der dann die *side-on* Komplexierung des Alkins unter Bildung von **51** folgen könnte, was für **50b'** wegen des kürzeren/festeren P-C-Bindungen begünstigt sein könnte. Zusätzlich kann hier auch die generell größere Tendenz von Molybdän-carbonylkomplexen zur Abspaltung von CO-Liganden und π -Komplexbildung von Alkinen argumentativ angeführt werden. Inwieweit auch andere, folgende Umlagerungsreaktionen durch Molybdän (vergleichsweise) begünstigt sind, kann z.Z. nicht beurteilt werden; der derzeitige Erklärungsvorschlag ist in Schema 57 gezeigt.

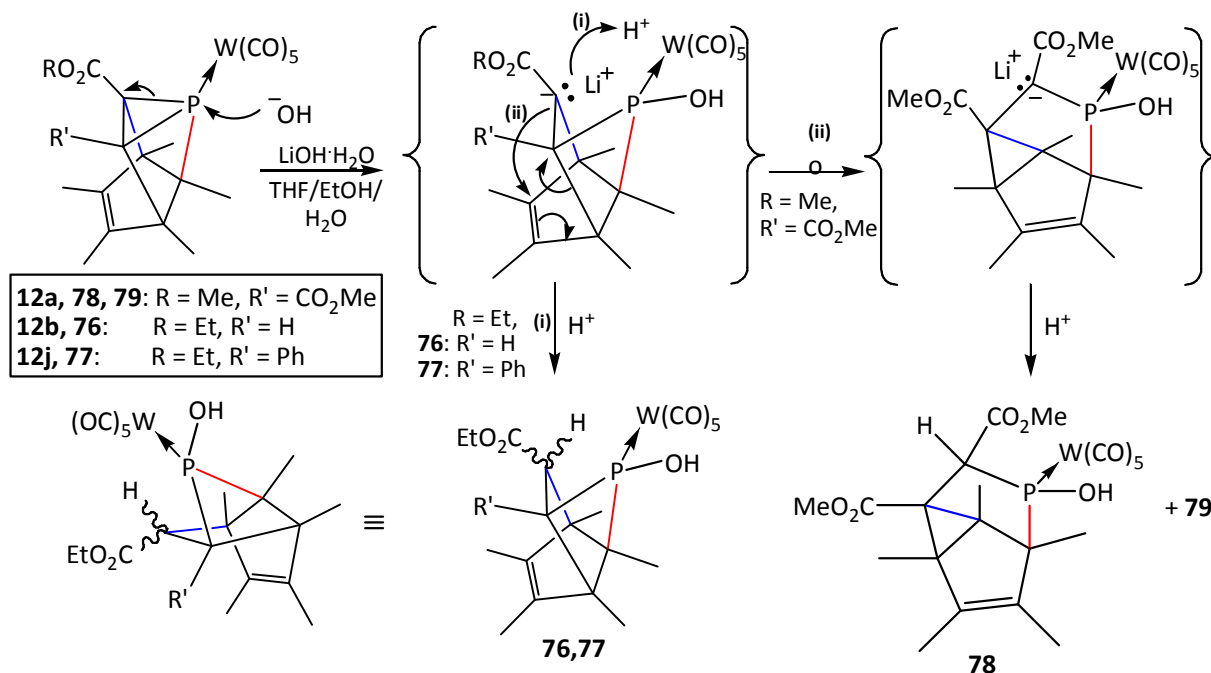


Schema 57: Reaktion von **10a** mit Alkinen und die Konkurrenzreaktion im Fall von **10b**.

Ein interessanter Seitenaspekt war, dass auch ein Einfluss des Metalls auf die Stabilität eines 1*H*-Phosphirenkomplexes nachgewiesen wurde: Der Wolframkomplex **11c** ($R^1 = OEt$, $R^2 = H$) war stabil, während der entsprechende Molybdänkomplex **57c** zu **58c** weiterreagierte. Durch Wahl der richtigen Kombination von Bedingungen und Precursor, gelang so die gezielte Bildung von P,C-Käfigsystemen vom Typ **12/58**.

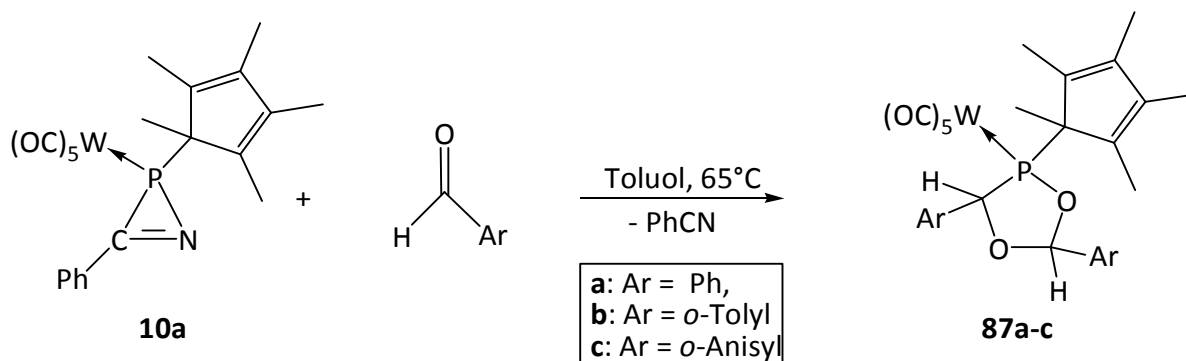
Erste Folgestudien zur Chemie der P,C-Käfigkomplexe am Beispiel von **12** zeigten, dass die Freisetzung des P,C-Käfigliganden durch Erhitzen in Toluol in Gegenwart von DPPE oder durch Erhitzen in Pyridin möglich ist. Unerwarteterweise führte die basenkatalysierte Hydrolyse der C-Ester-substituierten P,C-Käfigkomplexe **12a,b,j** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat zur partiellen P,C-Käfig-Gerüstöffnung, wobei es im Fall der Monoesterverbindungen **12b,j** zur selektiven Öffnung der Phosphiran-P,C-Bindung des Ester-substituierten Kohlenstoffs kommt. In der Reaktion des Bis(ester)-substituierten **12a**, kam es hingegen zu einer Umwandlungen des P,C-Käfigsystems unter mehrfachem Bindungsbruch und Bindungsneubildung (Schema 58). Die Strukturen der Komplexe **76** und **78** wurden eindeutig durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen abgesichert.

ZUSAMMENFASSUNG



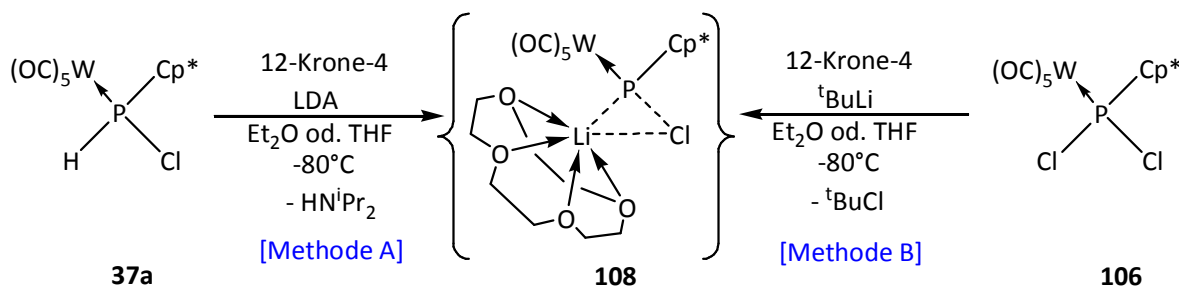
Schema 58: Vorschlag zur Erklärung der Ringöffnungsreaktionen von **12a,b,j** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde schwerpunktmäßig die Synthese von *P*-Cp*-substituierten Oxaphosphorankomplexen untersucht (Kapitel III). Hierbei stellte sich sehr schnell heraus, dass die von den *P*-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Derivaten bekannte Synthesemethode^[96] - die thermische Reaktion eines 2*H*-Azaphosphirenkomplexes in Gegenwart von Aldehyden – nicht für *P*-Cp*-substituierten Derivate anwendbar war. Stattdessen wurden in allen Fällen aus den Umsetzungen des Komplexes **10a** mit Aryl-substituierten Aldehydderivaten selektiv 1,3,4-Dioxaphospholankomplexe **87a-c** erhalten (Schema 59), die strukturell abgesichert sind und die ersten Komplexe dieses Ligandentyps repräsentieren. Im Fall Alkyl-substituierter Aldehydderivate entstanden selbst bei Zugabe eines großen Überschusses an Aldehyd komplizierte Produktgemische, die nicht aufgetrennt werden konnten.



Schema 59: Synthese der 1,3,4 λ^3 -Dioxaphospholankomplexe **87a-c**

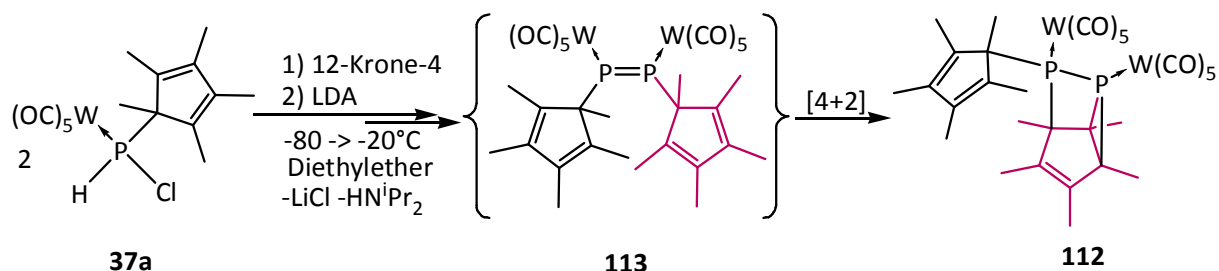
Dennoch gelang es im Rahmen dieser Arbeit ein neues Synthesekonzept für *P*-Cp*-substituierte Oxaphosphirankomplexe zu entwickeln, welches auf der Verwendung des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes **108** basiert. Dieser konnte auf zwei Wegen selektiv bei tiefer Temperatur aus dem Komplex **37a** mittels Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) (1, Methode A) oder durch Chlor-/Lithiumaustausch in **106** mittels ^tButyllithium (2, Methode B) erzeugt und vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Schema 60).



Schema 60: Erzeugung des *P*-Cp*-substituierten Phosphinidenoidkomplexes **108**.

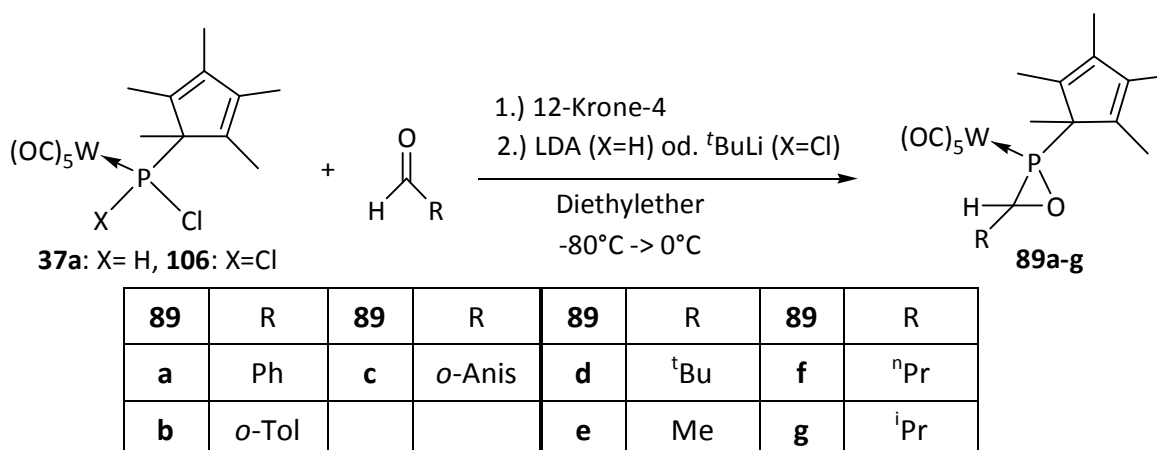
Hierbei lag der Vorteil von Methode A in der höheren thermischen Stabilität von **108**, d.h. es wurden hier erst Folgereaktionen ab -40 °C beobachtet (³¹P{¹H}-NMR-Tieftemperaturverfolgung), während dies bei Methode B bereits ab -60 °C der Fall war. Dennoch sollte auf einen (großen) Vorteil der Methode B hingewiesen werden, da hier die Zugänglichkeit der Edukte bedeutend einfacher ist; erwähnt werden muss hier jedoch auch, dass Schwankungen der Edukt-Stöchiometrie sehr leicht zu unselektiven Reaktionsverläufen führen können.

Die Folgechemie des Komplexes **108** erwies sich als sehr ergiebig, da, beim Erwärmen der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex-Lösung auf Raumtemperatur, selektiv der neue P,C-Käfigkomplex **112** gebildet wurde; die Struktur ist eindeutig durch Röntgendiffraktometrie abgesichert. Formal kann man sich dessen Bildung durch Dimerisierung des unter Lithiumchlorid-Abspaltung gebildeten terminalen Phosphinidenkomplexes **50a** zum zweikernigen Bis(*P*-Cp*)-substituierten Diphosphenkomplex **113** und rascher nachfolgender intramolekularer [4+2]-Cycloaddition erklären (Schema 61).



Schema 61: Synthese und Bildungsvorschlag des polycyclischen P,C-Käfigkomplexes **112**.

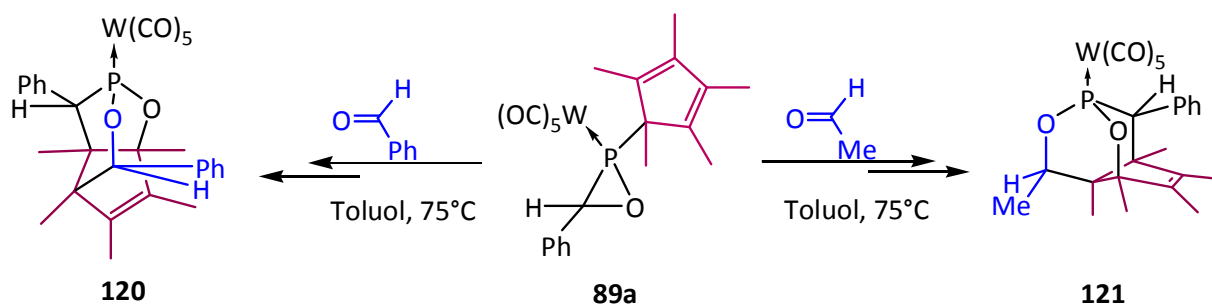
Außerdem gelang unter Verwendung der jeweiligen Precursorsysteme (**37a**/LDA [A] bzw. **106**/^tBuLi [B], 12-Krone-4) und äquimolarer Mengen eines Aldehydderivates problemlos die Synthese der *P*-Cp*-Oxaphosphiranwolframkomplexe **89a-g** (Schema 62) und so erstmals auch die Einführung einer funktionellen Gruppe am Phosphorzentrum.



Schema 62: Synthese von *P*-Cp*-Oxaphosphiranwolframkomplexen **89a-g**.

Die Synthesen nach Methode A verliefen in der Regel in guten bis sehr guten Ausbeuten (71-98 %), da hier auf die säulenchromatographische Reinigung verzichtet werden konnte. Im Falle der Methode B hingegen bildeten sich geringe Mengen an Nebenprodukten, sodass die Oxaphosphirankomplexe mittels Tieftemperatursäulenchromatographie gereinigt werden mussten, was die Ausbeute maßgeblich erniedrigte (22-51 %). Da die oben für **37a** beschriebene Reaktion auch mit den Monochlorphosphanmolybdän- bzw. -chromkomplexen **37b,c**, LDA und Acetaldehyd in Gegenwart von 12-Krone-4 erfolgreich durchgeführt werden konnte, gelang so auch die Darstellung der ersten Oxaphosphiranmolybdän- (**118**) und -chromkomplexe (**119**). Von allen drei Komplexen konnten auch die Festkörperstrukturen bestimmt werden.

Am Beispiel des *P*-Cp*-Oxaphosphirankomplexes **89a** wurde die thermische Stabilität untersucht und auch eine erste Verwendung in der Synthese neuer O,P,C-Käfigverbindungen aufgezeigt, d.h. **89a** reagierte thermisch in Gegenwart von Acet- bzw. Benzaldehyd zu den erhaltenen O,P,C-Käfigkomplexen **120** bzw. **121**, die unterschiedliche Gerüststrukturen aufweisen, was durch Einkristalluntersuchungen abgesichert werden konnte.



Schema 63: Thermische Ringöffnungsreaktionen von Oxaphosphirankomplex **89a** in Gegenwart von Benz- bzw. Acetaldehyd.

Die sehr schnellen Reaktionen verliefen ohne detektierbare Zwischenstufen, sodass über den Reaktionsverlauf nur spekuliert werden konnte. Dennoch konnte aus der Produktkonstitution gefolgert werden, dass eine Öffnung der C-O-Bindung von **89a** in einem

ZUSAMMENFASSUNG

Reaktionsschritt auftreten muss, wobei dies über einen Alkylden(oxo)phosphoranwolframkomplex **122** oder auch biradikalisch über **123** ablaufen könnte. Nachfolgend könnte dann in zwei verschiedenen Ringbildungs-/öffnungsreaktionssequenzen die Bildung der Endprodukte versuchsweise erklärt werden. Weiterführende und prüfende Studien zum Mechanismus und den beteiligten reaktiven Intermediaten konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

V EXPERIMENTELLER TEIL

V.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die beschriebenen Umsetzungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in konventionellen Glasapparaturen unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Hierzu wurden die Apparaturen vor der Benutzung ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Schutzgas belüftet. Als Schutzgas diente Argon, welcher durch beheizten BTS-Katalysator (100-130 °C; BASF AG) und Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentoxid nachgereinigt wurde.

Abgesehen von direkt im NMR-Rohr durchgeführten Versuchen wurden für alle Reaktionen Magnetrüher und entsprechende Rührkerne verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt^[134] und über Natriumdraht bzw. Molsieb in Braunglasflaschen unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Höhere Temperaturen als Raumtemperatur (Thermolyse, Dekomplexierungsreaktionen, usw.) wurden durch Erwärmen der Glasapparaturen mit Hilfe eines Paraffinölbades erreicht. Die Einstellung der Temperatur erfolgte mit einer Abweichung von $\pm 1^\circ\text{C}$ durch einen Ikatron ETS-D4 fuzzy Temperaturregler.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen und -zeiten für die Thermolyse dienten NMR-Rohr-Vorversuche. Hierzu wurden jeweils 45 mg (0.076 mmol (M=W)) bzw. 40 mg (0.079 mmol (M=Mo)) *P*-Cp*-substituierter 2*H*-Azaphosphirenkomplex **10a,b** oder 0.050 mmol *P*-Cp*-substituierter Oxaphosphirankomplex **89a,e** (**89a** (R = Ph): 30 mg; **89e** (R = Me): 27 mg) mit 1-10 Äquivalenten Abfangreagenz in 0.4-0.5 mL Toluol oder unter Verwendung von 0.5 mL des Abfangreagenzes als Lösungsmittel auf 65 bzw. 90 °C erhitzt und die Reaktion mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Säulenchromatographische Trennungen wurden zumeist bei tiefer Temperatur durchgeführt. Die Kühlung erfolgte hierbei mittels Kühlmantel, welcher über einen Kryostaten mit technischem Ethanol befüllt wurde. Der Vorteil dieser Art von Chromatographie liegt darin, dass das in der stationären Phase (neutrales SiO_2 (Merck 60-200) oder Al_2O_3 (Merck 90

aktiv)) adsorbierte Wasser ausgefroren wird und somit kein Problem, wie z.B. durch Hydrolyse des Produktes, erzeugt. Darüberhinaus nimmt auch die chemische Reaktivität des Säulenmaterials ab.

V.2 Messmethoden und Geräte

V.2.1 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden nach Thiele mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur des Typs 535 der Firma Büchi bestimmt.

V.2.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit Spektroskopen vom Typ Bruker Avance 300, DPX 300, DPX 500 oder DRX 500 bei 30 bzw. 25°C aufgenommen.

¹H-NMR: Messfrequenz 300.1 MHz bzw. 500.1 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels

¹³C-NMR: Messfrequenz 75.5 MHz bzw. 125.8 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels

³¹P-NMR: Messfrequenz 121.5 MHz bzw. 202.4 MHz, externer Standard H₃PO₄ (85%)

Die Verschiebungswerte werden in ppm. angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen gegenüber dem Standard durch negative und Tieffeldverschiebungen durch positive Vorzeichen gekennzeichnet werden. Als deuterierte Lösungsmittel standen [D₁]Chloroform, [D₂]Dichlormethan, [D₆]Benzol, [D₈]Toluol und [D₈]THF zur Verfügung.

V.2.3 Massenspektren

Zur Aufnahme von Massenspektren standen Spektrometer des Typs Kratos MS 50 (EI, 70eV) zur Verfügung. Angegeben wird jeweils eine Auswahl der beobachteten Fragmentationen. Für Verbindungen von Elementen, die mehrere Isotope besitzen, wird jeweils

das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit angegeben und die entsprechende Masse als Index aufgeführt.

V.2.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Nicolet 380 gemessen: Feststoffe als KBr-Pressling, Flüssigkeiten als Film zwischen zwei KBr-Platten. Angegeben wird jeweils eine Auswahl der gemessenen Absorptionsbanden.

V.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Spektrometer des Typs Shimadzu UV-1650 PC unter Verwendung von Quarzglasküvetten aufgenommen.

V.2.6 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalyselabor der Chemischen Institute der Universität Bonn ausgeführt, wobei als Gerät ein Gaschromatograph der Firma Elementa (Typ Vario EL) verwendet wurde.

V.2.7 Röntgenstrukturanalyse

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Nonius KappaCCD Diffraktometer bei 123 K (Mo K α -Strahlung ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$); Bonn) bzw. mit einem Bruker Smart 1000 CCD Flächenzählersystem bei 133 K (Prof. Jones, TU Braunschweig) durchgeführt. Datenauswertung und –verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.^[135]

V.3 Chemikalien

Folgende (käufliche) Chemikalien wurden verwendet: (-)-Menthol (Aldrich)

- 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan (DPPE, Aldrich)
- 12-Krone-4 (Merck)
- 4-(Dimethylamino)pyridin (4-DMAP, Aldrich)
- Acetaldehyd (Acros)
- Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD, Aldrich)
- Acrylsäureethylester (Aldrich)

EXPERIMENTELLER TEIL

- Ammoniak (Linde)
- Benzaldehyd (KMF)
- Benzonitril (Aldrich)
- Bortrifluoridetherat (Merck)
- Brombenzol (Aldrich)
- Butyraldehyd (Merck)
- Chromhexacarbonyl (Aldrich)
- Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, Acros)
- Diethylketon (Merck)
- Diisopropylamin (Aldrich)
- Epichlorhydrin (Acros)
- Ethylvinylether (Merck)
- Isobutyraldehyd (Merck)
- Kaliumhydrogensulfat (Riedel)
- Kaliumhydroxid (KMF)
- Lithiumchlorid (Merck)
- Lithiumhydroxidmonohydrat (Acros)
- Lithiumiodid (wasserfrei, Merck)
- Magnesium-Späne (Merck)
- Magnesiumsulfat (Riedel)
- Methyljodid (Merck)
- Molybdänhexacarbonyl (Aldrich)
- ⁿButyllithium (1.6 M *n*-Hexanlösung, Aldrich, Acros)
- Natriumcarbonat (Riedel)
- Natriumchlorid (Riedel)
- *o*-Anisaldehyd (Aldrich)
- *o*-Tolylaldehyd (Aldrich)
- Phenylpropionsäure (Aldrich)
- Phenylpropionsäureethylester (Aldrich)
- Phosphortrichlorid (Aldrich)
- Pivalinaldehyd (Acros)
- Propionsäureethylester (ACEE, Aldrich)
- *p*-Toluolsulfonsäure (Acros)
- Salzsäure (Merck)
- Styrol (Acros)
- ^tButyllithium (1.5 M *n*-Pentanlösung, Aldrich, Acros)
- Triethylamin (Grüssing)
- Wolframhexacarbonyl (Aldrich)

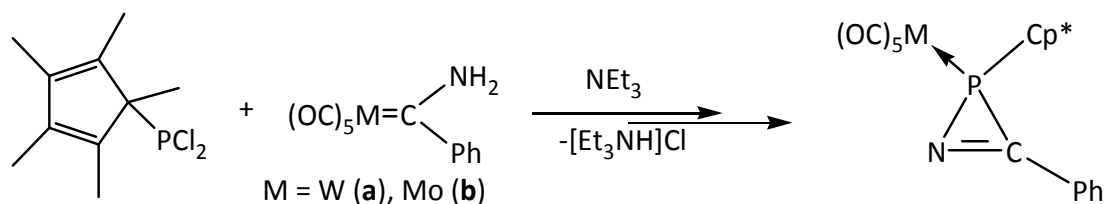
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

- (Triethyloxonium)tetrafluoroborat^[136]
- {[Amino(phenyl)carben]pentacarbonylmetall(0)} (M = W, Mo, Cr)^[137]
- 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien^[138]
- (1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan^[119]
- Dichlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan^[119]
- (-)Menthylpropiolat^[70]
- Acetonitrilwolframpentacarbonyl^[121]

V.4 Entsorgung

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

Die Lösungsmittel wurden in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Rückstände von Alkalimetallen wurden mit Isopropanol in die Isopropanolate überführt, die Lösungen neutralisiert, eingeeengt, und die Feststoffe als organische Salze gesammelt und der Entsorgung übergeben. Schwermetallabfälle wurden nach Trocknung den Feststoffabfällen zur getrennten Entsorgung zugeführt. Verbrauchtes Kieselgel und Aluminiumoxid sowie andere chemisch-verunreinigte Verbrauchsmaterialien wurden ebenfalls gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

V.5 Synthese von {Pentacarbonyl-[3-(phenyl)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2*H*-azaphosphiren- κ P]metall(0)} [10a,b]


In einem 500 mL Dreihalskolben werden 2.4 g (10 mmol) Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (Cp*-PCl₂) **13** in 50 mL Triethylamin vorgelegt. Anschließend werden 10 mmol Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]metall(0) **33** (**a**: M = W: 4.2 g; **b**: M = Mo: 3.4 g) in 100 mL Dichlormethan gelöst und mithilfe eines Tropftrichters langsam unter ständigem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird in einem Wasserbad bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt hierbei mittels ³¹P-NMR. Sobald die Reaktion abgeschlossen ist (W: ca. 22 h; Mo: ca. 17 h), wird die Mischung unter Kühlung durch ein Eisbad im Hochvakuum um etwa ein Drittel eingeeengt und mit 240 mL Petrolether versetzt. Das ausgefällte Triethylammoniumchlorid wird bei 0°C über ca. 2 cm Cellit abgefrittet und das Filtrat im Eisbad im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt.

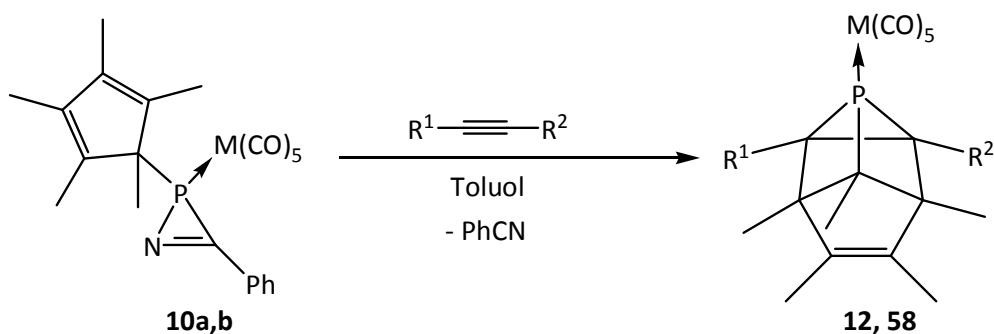
Der Rückstand wird auf eine chromatographische Säule (-20°C; Ø = 3 cm; h = 10 cm Al₂O₃ (neutral)) gegeben, welche mit Petrolether und Diethylether eluiert wird. Hierbei wird mit reinem Petrolether begonnen und dann sehr langsam der Diethyletheranteil erhöht bis zu einem Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 90+10). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das isolierte Produkt mit wenig *n*-Pentan gewaschen, bis das Produkt als (gelbes) Pulver erhalten wird.

Ausbeute: **a**: Wolfram: 2.33 g (39 %); **b**: Molybdän: 1.49 g (29 %)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): **a**: Wolfram: δ = -107.8 (s_{Sat}; ¹J_{W,P} = 287.0 Hz).^[139]

b: Molybdän: δ = -86.1 (s).^[140]

V.6 Synthese von [1,5,6,7,8-pentamethyl-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]-oct-7-en- κ P]komplexen



Protokoll A (M = W; **a**: R¹=R²=CO₂Me; **b**: R¹=H, R²=CO₂Et): In einem Schlenkrohr werden 1.1 g (1.9 mmol) **(a)** bzw. 0.50 g (0.8 mmol) **(b)** {Pentacarbonyl[3-(phenyl)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2*H*-azaphosphiren- κ P]wolfram(0)} **10a** in 7.5 mL bzw. 3.5 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 1.2 mL (9.6 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (DMAD) bzw. 0.5 mL (4.9 mmol) Propiolsäureethylester (ACEE) zugegeben. Die Lösung wird bei 65 °C gerührt [³¹P-NMR-Reaktionskontrolle (**a**: ca. 2 h; **b**: ca. 20 h)], im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und chromatographisch aufgearbeitet (s.u.).

Protokoll B (**c**: M = W, R¹=Ph, R²=CO₂Et; **d**: M = Mo, R¹=Ph, R²=CO₂Et: In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.17 mL (1.0 mmol) **(c)** bzw. 96 μ L (0.58 mmol) **(d)** Phenylpropiolsäureethylester in 13 mL bzw. 7.5 mL Toluol vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. Im Tropftrichter werden 0.50 g (0.84 mmol) **10a** bzw. 0.24 g (0.48 mmol) **10b** in 62 mL bzw. 35 mL Toluol gelöst und dann langsam (ca. 10-20 min) durch den Rückflusskühler zu der Alkinlösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird noch weitere 30 min bei 90 °C gerührt [³¹P-NMR-Reaktionskontrolle], im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und chromatographisch aufgearbeitet (s.u.).

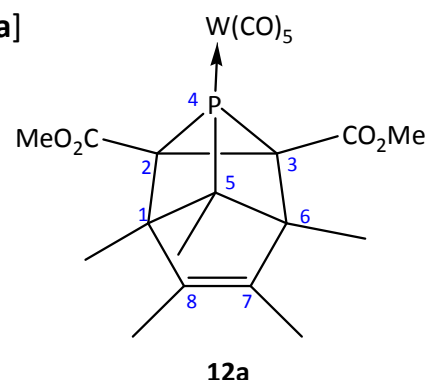
V.6.1 {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2,3-bis(methoxycarbonyl)-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} [**12a**]

Darstellung: Protokoll A

Summenformel: C₂₁H₂₁O₉WP

molare Masse: 632.20 g/mol

Schmelzpunkt: 98 °C



Chromatographische Säule: -20 °C; \varnothing = 2 cm, h = 7.5 cm Al₂O₃ (neutral); eluiert mit 150 mL Petrolether, 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 99+1) und 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 95+5); Produkt in hellgelber Fraktion

Ausbeute: 0.8 g (68 %) [hellgelbes Pulver]

¹H-NMR (200.1 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 0.58 (d, ³J_{P,H} = 18.9 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃(C⁵)), 1.56 (s, 6H, C^{Käfig}-CH₃(C^{1/6})), 1.75 (s, 6H, C^{Käfig}-CH₃(C^{7/8})), 3.66 (s, 6H, OCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (200.1 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 5.6 (d, ³J_{P,C} = 5.7 Hz, C^{Käfig}-C⁵-CH₃), 11.7 (s, C^{Käfig}-C^{1/6}-CH₃), 13.7 (d, ³J_{P,C} = 3.8 Hz, C^{Käfig}-C^{7/8}-CH₃), 51.7 (s, CH₃), 56.2 (d, ²⁺²J_{P,C} = 9.5 Hz, C^{Käfig}-C^{1/6}), 66.1 (d, ³J_{P,C} = 32.3 Hz, C^{Käfig}-C⁵), 70.0 (d, ¹J_{P,C} = 5.7 Hz, C^{Käfig}-C^{2/3}), 141.4 (d, ³J_{P,C} = 10.2 Hz, C^{Käfig}-C^{7/8}), 168.4 (s, CO₂Me), 193.3 (d, ³J_{P,C} = 8.0 Hz, *cis*-CO), 197.1 (d, ³J_{P,C} = 35.3 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (200.1 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = -66.8 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 242.3 Hz) ppm.

³¹P-NMR (200.1 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = -66.8 (br q, ¹J_{W,P} = 242.3 Hz, ³J_{P,H} = 18.9 Hz) ppm.

MS: (Auswahl; ¹⁸⁴W): m/z = 632 [M^{•+}, 35], 604 [(M - CO)^{•+}, 29], 576 [(M - 2CO)^{•+}, 33], 548 [(M - 3CO)^{•+}, 27], 520 [(M - 4CO)^{•+}, 37], 492 [(M - 5CO)^{•+}, 100], 119 [(Cp^{*} - Me - H)^{•+}, 41], 105 [(Cp^{*} - 2Me)^{•+}, 32], 91 [(Cp^{*} - 2Me - CH₂)^{•+}, 31].

IR (Auswahl (ν(CO), KBr): $\tilde{\nu}$ = 2080 (s), 1997 (s), 1946 (vs), 1922 (vs), 1884 (s), 1723 (s) cm⁻¹.

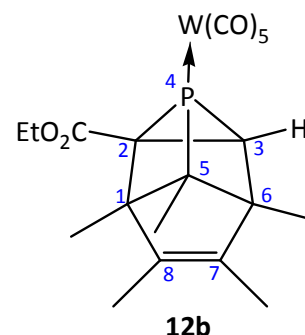
V.6.2 {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-phospha-tetracyclo-
[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} [12b]

Darstellung: Protokoll A

Summenformel: C₂₀H₂₁O₇WP

molare Masse: 588.19 g/mol

Schmelzpunkt: 79 °C



Chromatographische Säule: -20 °C; \varnothing = 2 cm, h = 3 cm Al₂O₃ (neutral); eluiert mit 150 mL Petrolether, 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 99+1), 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 95+5) und 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 75+25); Produkt in hellbrauner Fraktion

Ausbeute: 170 mg (35.0 %) [hellbraunes Pulver].

¹H-NMR (200.1 MHz, 20 °C, Toluol-d₈) : δ = 0.21 (d, ³J_{P,H} = 19.2 Hz, 3H, C^{Käfig}-C⁵-CH₃), 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, Et-CH₃), 1.12 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.21 (m_c, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.51 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.56 (m_c, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 2.82 (d, ²⁺³J_{P,H} = 4.8 Hz, 1H, PCH), 3.77 (dq, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{P,H} = 4.1 Hz, 2H, OCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 20 °C, Toluol-d₈) : δ = 6.0 (d, ³J_{P,C} = 5.1 Hz, C^{Käfig}-C⁵-CH₃), 10.6 (s, C^{Käfig}-CH₃), 11.8 (s, C^{Käfig}-CH₃), 13.7 (d, ³J_{P,C} = 2.3 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 14.1 (s, CH₂CH₃), 15.2 (d, J_{P,C} = 2.6 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 48.5 (d, ¹⁺²J_{P,C} = 11.0 Hz, C^{Käfig}), 49.8 (d, ¹⁺²J_{P,C} = 9.6 Hz, C^{Käfig}), 60.5 (s, C^{Käfig}), 68.0 (m_c, 2C, C^{Käfig} und OCH₂), 68.9 (d, ¹J_{P,C} = 33.0 Hz, C^{Käfig}), 140.3 (d, ³⁺³J_{P,C} = 13.1 Hz, C^{Käfig}(C^{7/8})), 141.9 (d, ³⁺³J_{P,C} = 10.3 Hz, C^{Käfig}(C^{7/8})), 169.6 (s, CO₂Et), 194.3 (d, ²J_{P,C} = 8.0 Hz, cis-CO), 197.9 (d, ²J_{P,C} = 33.5 Hz, trans-CO).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, 20 °C, Toluol-d₈) : δ = -88.5 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 231.1 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = -87.6 (br. q, ¹J_{W,P} = 230.7 Hz, ³J_{P,H} = 19.2 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 588 [M^{•+}, 28]; 560 [(M-CO)^{•+}, 13]; 532 [(M-2CO)^{•+}, 16]; 504 [(M-3CO)^{•+}, 33]; 476 [(M-4CO)^{•+}, 22]; 448 [(M-5CO)^{•+}, 100]; 119 [(Cp^{*}-Me-H)^{•+}, 36]; 105 [(Cp^{*}-2Me)^{•+}, 45]; 91 [(Cp^{*}-2Me-CH₂)^{•+}, 51].

Elementaranalyse:

ber.:	C	39.75 %	H	3.34 %	N	--- %
gef.:	C	41.39 %	H	3.80 %	N	--- %

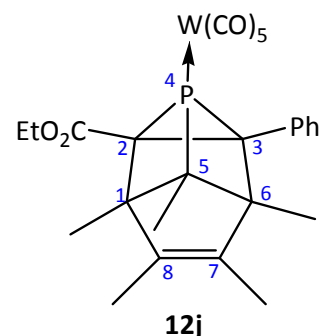
V.6.3 {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} [12j]

Darstellung: Protokoll B

Summenformel: C₂₆H₂₅O₇WP

molare Masse: 664.29 g/mol

Schmelzpunkt: 104 °C



Chromatographische Säule: -20 °C; Ø = 2 cm, h = 8 cm Al₂O₃ (neutral); eluiert mit 200 mL Petrolether, 200 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 98+2) und 70 mL Diethylether); Produkt in leuchtend gelber Fraktion.

Ausbeute: 137 mg (25 %).

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.64 (d, $J_{P,H} = 19.3$ Hz, 3H, C^{Käfig}-C⁵-CH₃), 0.67 (t, $J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.36 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.56 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.65 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.94 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 3.71-3.91 (m_c, ($J_{H,H} = 7.1$ Hz(q)), 2H, OCH₂), 7.10-7.14 ((m_c, 2H, Ph), 7.27-7.32 m_c, 3H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 4.8 (d, $J_{P,C} = 5.8$ Hz, C^{Käfig}-CH₃), 10.9 (s, C^{Käfig}-CH₃), 11.1 (s, C^{Käfig}-CH₃), 12.0 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, C^{Käfig}-CH₃), 12.5 (s, CH₂CH₃), 13.1 (d, $J_{P,C} = 3.6$ Hz, C^{Käfig}-CH₃), 52.6 (d, $J_{P,C} = 6.8$ Hz, C^{Käfig}), 59.0 (s, OCH₂), 63.7 (d, $J_{P,C} = 34.3$ Hz, C^{Käfig}), 65.5 (d, $J_{P,C} = 8.4$ Hz, C^{Käfig}), 67.6 (d, $J_{P,C} = 4.8$ Hz, C^{Käfig}), 72.1 (d, $J_{P,C} = 5.2$ Hz, C^{Käfig}), 126.9 (s, Ph), 127.2 (s, Ph (2x)), 128.3 (d, $J_{P,C} = 7.1$ Hz, Ph (2x)), 131.9 (s, Ph), 138.8 (d, $J_{P,C} = 12.6$ Hz, C^{Käfig}), 142.0 (d, $J_{P,C} = 10.0$ Hz, C^{Käfig}), 168.7 (s, CO₂), 192.9 (d_{sat}, $J_{P,C} = 7.8$ Hz, $J_{W,C} = 125.1$ Hz, *cis*-CO), 196.6 (d, $J_{P,C} = 33.3$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = -76.9$ (s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 232.7$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = -76.9$ (q_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 232.7$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 19$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 664$ [M^{++} , 73], 608 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{++}$, 14], 580 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{++}$, 43], 552 [($\text{M} - 4\text{CO}$) $^{++}$, 12], 524 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{++}$, 100], 496 [($\text{M} - 6\text{CO}$) $^{++}$, 78], 166 [(Cp^*P) $^{++}$, 11.4], 119 [($\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H}$) $^{++}$, 12.4], 105 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me}$) $^{++}$, 9.5] 91 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2$) $^{++}$, 5.3] (Cp^* -Zerfallsprodukte) 119 [($\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H}$) $^{++}$, 36]; 105 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me}$) $^{++}$, 45]; 91 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2$) $^{++}$, 51].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$, KBr): $\tilde{\nu} = 2077$ (m), 1998 (m), 1956 (s, Schulter), 1939 (s), 1927(s), 1920 (s, Schulter), 1712 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 233.00 (1.207), 208.50 (0.921) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr016 (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Splitlage in der Ethyl-Gruppe; Daten im Anhang: S. 208.

Elementaranalyse:

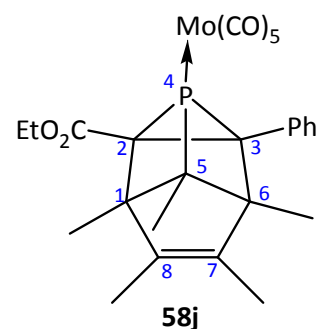
ber.:	C	47.01 %	H	3.79 %	N	--- %
gef.:	C	46.92 %	H	4.08 %	N	--- %

V.6.4 {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]molybdän(0)} [58j]

Darstellung: Protokoll B

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{MoO}_7\text{P}$

molare Masse: 576.39 g/mol



Chromatographische Säule: -20 °C; $\varnothing = 2$ cm, $h = 8$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 150 mL Petrolether, 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 99+1), 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 95+5), 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 90+10), 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether;

80+20) und 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 50+50); Produkt in gelber Fraktion.

Ausbeute: 32 mg (12 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 0.38 (d, $J_{\text{P,H}} = 17.7$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-C}^5\text{-CH}_3$), 0.47 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.14 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 1.33 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 1.58 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 1.87 (dq, $J_{\text{P,H}} = 1.2$ Hz(d), $J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz(q), 3H, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 3.53-3.80 (m_{C} , ($J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz(q)), 2H, OCH_2), 6.94-7.06 (m_{C} , 2H, Ph), 7.16-7.20 (m_{C} , 3H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 4.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 10.6 (s, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 10.6 (s, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 11.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 12.2 (s, CH_2CH_3), 12.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}\text{-CH}_3$), 52.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.4$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 58.7 (s, OCH_2), 62.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 31.0$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 65.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.7$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 67.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 72.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 126.8 (s, Ph), 127.2 (s, Ph (2x)), 128.43 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, Ph (2x)), 132.3 (s, Ph), 138.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.7$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 142.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.4$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 168.2 (s, CO_2Et), 202.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, *cis*-CO), 207.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 33.6$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = -54.2 (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = -54.2 (q, $^3J_{\text{P,H}} = 17.8$ Hz).

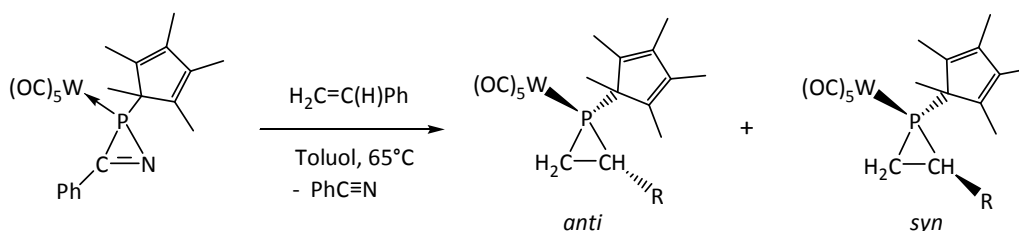
MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 578$ [M^{++} , 22]; 522 [($\text{M} - 2\text{CO}$) $^{++}$, 7]; 494 [($\text{M} - 3\text{CO}$) $^{++}$, 33]; 466 [($\text{M} - 4\text{CO}$) $^{++}$, 16]; 438 [($\text{M} - 5\text{CO}$) $^{++}$, 63]; 410 [($\text{M} - 6\text{CO}$) $^{++}$, 25]; 364 [(überlagerte Signale) $^{++}$, 100]; 166 [(Cp^*P) $^{++}$, 54]; 134 [($\text{Cp}^* - \text{H}$) $^{++}$, 11]; 119 [($\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H}$) $^{++}$, 13]; 105 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me}$) $^{++}$, 7]; 91 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2$) $^{++}$, 5].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2078$ (w), 1944 (s), 1702 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 233.00 (1.207), 208.50 (0.921) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr061/joerg121 [D1 (nicht publizierbar)] (Kristallograph: Jörg Daniels);
Bild im Anhang: S. 217.

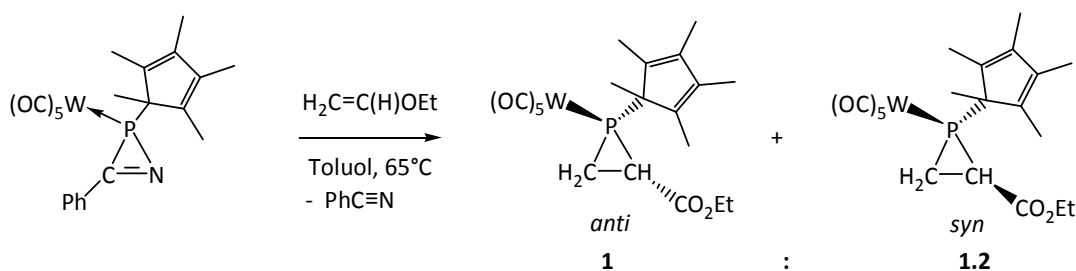
V.7 Synthese von monocyclischen Phosphirankomplexen



	M	R	10a,b m [g] (n [mmol])	Alken V [mL] (n [mmol])	Toluol V [mL]
62a,b	W	CO ₂ Et	0.60 (1.01)	1.10 (10.15)	25
63a,b	W	Ph	0.50 (0.84)	1.00 (8.74)	25
64a,b	W	OEt	1.29 (2.18)	2.58 (22.10)	17
65a,b	Mo	OEt	0.50 (0.99)	0.64 (6.69)	6.5

In einem Schlenkrohr wird *P*-Cp*-2H-Azaphosphirenkomplex **10a,b** in Toluol gelöst und mit einem Überschuss an Alken versetzt (Mengen s. Tabelle). Die Reaktionslösung wird im 90 °C warmen Ölbad gerührt bis die Thermolyse nach ca. 15 Minuten abgeschlossen ist [³¹P{¹H}-NMR].

V.7.1 {Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxycarbonylphosphiran-κP]wolfram (0)} [**62a,b**]



Aufarbeitung: 1. chromatographische Säule: -10 °C; Ø = 1 cm, h = 10 cm SiO₂ (neutral), Aufgabe: 2x 10 mL Petrolether; eluiert mit 50 mL Petrolether, 20 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 99+1), 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 95+5), 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 90+10), 50 mL Diethylether, wobei regelmäßig fraktioniert wurde: die 5. Fraktion enthielt *anti*-Isomer, Fraktion 7 neben *syn*-Isomer 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphetkomplex **15** und die 3. Fraktion beide Isomere (→ 2. Säule); 2. chromatographische Säule: -10 °C; Ø = 1 cm, h = 5 cm SiO₂ (neutral), eluiert

mit 150 mL Petrolether, 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 95+5), 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 90+10); aus den Fraktionen 4-6 konnte das syn-Isomer sauber erhalten werden.

Charakterisierung:

Summenformel: $C_{20}H_{23}O_7PW$

molare Masse: 590.21 g/mol

anti: [62a]

Ausbeute: 46 mg (8 %)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$): δ = 9.5 (d, $J_{P,C}$ = 3.2 Hz, Cp*-CH₃), 9.9 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz, Cp*-CH₃), 10.4 (d, $J_{P,C}$ = 18.4 Hz, PCH₂), 10.4 (d, $J_{P,C}$ = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 10.9 (d, $J_{P,C}$ = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 13.0 (s Et-CH₃), 13.5 (d, $J_{P,C}$ = 5.8 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 21.5 (d, $J_{P,C}$ = 21.0 Hz, PCH), 54.2 (d, $J_{P,C}$ = 2.3 Hz, Cp*-C¹), 60.6 (s, OCH₂), 135.5 (d, $J_{P,C}$ = 4.8 Hz, Cp*), 135.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.2 Hz, Cp*), 140.1 (d, $J_{P,C}$ = 7.8 Hz, Cp*), 140.5 (d, $J_{P,C}$ = 7.1 Hz, Cp*), 169.6 (s, CO₂Et), 193.9 (d, $^2J_{P,C}$ = 8.1 Hz, *cis*-CO), 195.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 31.4 Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$): δ = -133.4 (s_{sat} ; $^1J_{W,P}$ = 270.8 Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$): δ = -133.4 (br. s_{sat} ; $^1J_{W,P}$ = 270.8 Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W)¹: m/z = 590 [(M)^{•+}, 5], 562 [(M - CO)^{•+}, 15], 506 [(M - 3CO)^{•+}, 3], 450 [(M - 5CO)^{•+}, 12], 406 [((OC)₂WPcP*)^{•+}, 51], 371 [(M - Cp* - 3CO)^{•+}, 20], 299 [((OC)₃WP)^{•+}, 12], 271 [((OC)₂WP)^{•+}, 10], 166 [(PCp*)^{•+}, 17], 135 [(Cp*)^{•+}, 33], 119 [(Cp* - Me - H)^{•+}, 30], 105 [(Cp* - 2Me)^{•+}, 20], 91 [(Cp* - 2Me - CH₂)^{•+}, 18].

syn: [62b]

Ausbeute: 53 mg (9 %)

¹ Neben den Fragmenten von **62** wurden bekannte Fragmente von Phtalaten beobachtet: 279 [(C₁₆H₂₃O₄)^{•+}, 17], 167 [(C₈H₇O₄)^{•+}, 33], 149 [(C₈H₅O₃)^{•+}, 100].

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = 0.81 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 12.5 Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 0.95 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 3H, Et- CH_3), 1.30-1.41 (m_c , 1H, "1/2" PCH_2), 1.60-1.64 (m_c , 9H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.78 (br d, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.02-2.15 (m_c , 2H, "1/2" PCH_2 & PCH), 3.84-4.01 (m_c , 2H, OCH_2).

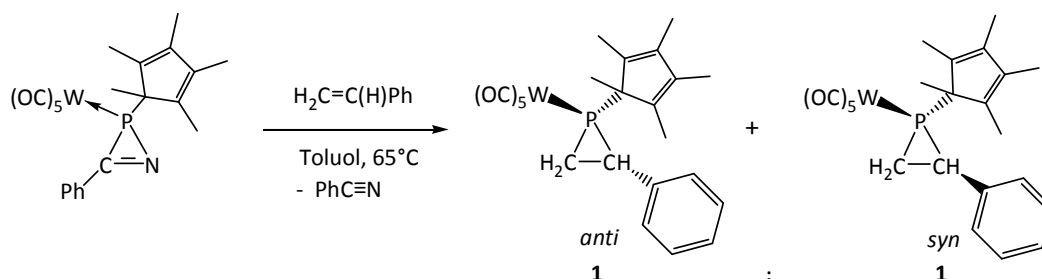
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = 0.81 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 0.95 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 3H, Et- CH_3), 1.29-1.41 (m_c , 1H, "1/2" PCH_2), 1.62 (br d, $J_{\text{H,H}}$ = 0.5 Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.64 (br s, 6H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.78 (br s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.02-2.14 (m_c , 2H, "1/2" PCH_2 & PCH), 3.84-4.01 (m_c , 2H, OCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = 9.2 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 14.2 Hz, PCH_2), 9.3 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 1.6 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 9.3 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.3 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.1 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 1.6 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.4 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 1.4 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 12.8 (s, Et- CH_3), 14.0 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 7.1 Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 25.4 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 27.5 Hz, PCH), 55.9 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 7.4 Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 60.1 (s, OCH_2), 136.6 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 4.4 Hz, Cp^*), 136.8 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 5.2 Hz, Cp^*), 139.7 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 8.3 Hz, Cp^*), 139.9 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 7.4 Hz, Cp^*), 167.3 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 4.6 Hz, CO_2), 194.7 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 7.7 Hz, *cis*-CO), 195.8 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 32.7 Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = -128.5 (s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}}$ = 263.2 Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = -128.5 (br. s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}}$ = 263.2 Hz).

V.7.2 {Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-phenylphosphiran- κ P]wolfram (0)} [63a,b]



Aufarbeitung : 1. chromatographische Säule: -10 °C; \varnothing = 2 cm, h = 10 cm SiO_2 (neutral), Aufgabe: 2x 10 mL Petrolether; eluiert mit 150 mL Petrolether, 250 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 99+1), die leuchtend gelbe Fraktion enthält beide Isomere; 2. chromatographische Säule: -10 °C; \varnothing = 1 cm, h = 8 cm SiO_2 (neutral), Aufgabe: 6 mL Petrolether; eluiert mit 40 mL Petrolether, 60 mL Lösungsmittelgemisch

(Petrolether+Diethylether 99.9+0.1), 30 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 99.5+0.5), 40 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 99+1), wobei jeweils bei Wechsel des Lösungsmittelgemisches fraktioniert wird: die 1. und 2. Fraktion sind leer, die 3. und 4. Fraktion enthalten jeweils beide Isomere, wobei in F3 das anti-Isomer und in F4 das syn-Isomer überwiegt. Die Isomere wurden aus den Gemischen charakterisiert.

Charakterisierung :

Summenformel: $C_{23}H_{23}O_5WP$

molare Masse: 594.24 g/mol

Gesamtausbeute (anti+syn): 0.23g (47 %)

anti: [63a]

Ausbeute: 49 mg (10 %)

1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = 0.15 (d, $J_{P,H}$ = 11.5 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.49 (ddd, $J_{P,H}$ = 1.9 Hz, $J_{H,H}$ = 10.5 Hz, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, "1/2" PCH₂), 1.58-1.63 (m_c, 9H, Cp*-CH₃), 1.71 br s, 3H, Cp*-CH₃), 1.72-1.76 (m_c, 1H, "1/2" PCH₂), 2.62 (dd (fast pseudo t) $J_{H,H}$ = 10.6 Hz, $J_{H,H}$ = 9.7 Hz, 1H, PCH), 7.02-7.09 (m_c, 3H, Ph), 7.17-7.20 (m_c, 2H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = 7.5 (d, $J_{P,C}$ = 13.2 Hz, PCH₂), 9.4 (d, $J_{P,C}$ = 2.8 Hz, Cp*-CH₃), 10.1 (s, Cp*-CH₃), 10.1 (d, $J_{P,C}$ = 4.4 Hz, Cp*-CH₃), 10.4 (d, $J_{P,C}$ = 1.5 Hz, Cp*-CH₃), 14.9 (d, $J_{P,C}$ = 7.0 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 31.0 (d, $J_{P,C}$ = 22.2 Hz, PCH), 56.1 (d, $J_{P,C}$ = 6.3 Hz, Cp*-C¹), 125.7 (d, $J_{P,C}$ = 1.7 Hz, Ph), 127.2 (d, $J_{P,C}$ = 1.5 Hz, Ph (2x)), 128.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz, Ph (2x)), 134.4 (d, $J_{P,C}$ = 5.4 Hz, Cp* od. Ph), 136.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.6 Hz, Cp* od. Ph), 137.1 (d, $J_{P,C}$ = 5.5 Hz, Cp*), 138.8 (d, $J_{P,C}$ = 6.9 Hz, Cp*), 139.1 (d, $J_{P,C}$ = 8.1 Hz, Cp*), 195.3 (d, $J_{P,C}$ = 7.8 Hz, cis-CO), 196.5 (d, $J_{P,C}$ = 31.2 Hz, trans-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = -142.6 (s_{sat}; $^1J_{W,P}$ = 255.6Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : δ = -142.6 (br s_{sat}; $^1J_{W,P}$ = 255.6Hz).

Röntgenstruktur: str9 (Kristallograph: Martin Nieger); Daten im Anhang: S. 218.

syn: [63b]

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 0.51 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 11.7 Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.44-1.50 (m_c , 1H, "1/2" PCH_2), 1.61-1.63 (m_c , 1H, "1/2" PCH_2), 1.65-1.68 (m_c , 6H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ (2x)), 1.71 (br s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.79 (br d, $J_{\text{P,H}}$ = 0.6 Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.60-2.69 (m_c , 1H, PCH), 6.44-6.47 (m_c , 1H, Ph), 6.54-6.59 (m_c , 1H, Ph), 6.93-6.99 (m_c , 1H, Ph), 7.03-7.09 (m_c , 1H, Ph), 7.48-7.51 (m_c , 1H, Ph).

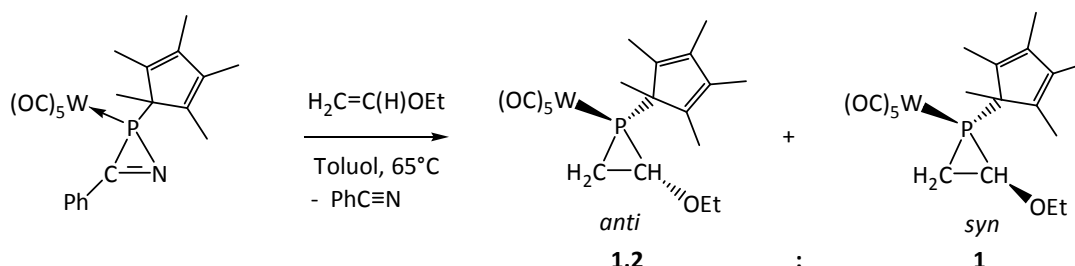
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 8.2 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 17.4 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 9.5 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 3.4 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 9.6 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.5 Hz, PCH_2), 10.1 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 1.2 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.4 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 1.4 Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 13.1 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 5.5 Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 21.9 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 21.6 Hz, PCH), 54.1 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.6 Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 126.2 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.6 Hz, Ph), 127.6 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 4.4 Hz, Ph (2x)), 127.7 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.2 Hz, Ph (2x)), 135.8 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 4.5 Hz, Cp^* od. Ph), 135.8 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 0.8 Hz, Cp^* od. Ph), 136.5 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.7 Hz, Cp^*), 138.7 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 6.5 Hz, Cp^*), 139.6 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 7.5 Hz, Cp^*), 194.2 (d_{Sat} , $J_{\text{P,C}}$ = 8.0 Hz, *cis*-CO), 195.5 (d_{Sat} , $J_{\text{P,C}}$ = 32.5 Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = -138.5 (s_{Sat} ; $^1J_{\text{W,P}}$ = 269.6 Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = -138.5 (br s_{Sat} ; $^1J_{\text{W,P}}$ = 269.6 Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W) (*anti+syn*)²: m/z = 594 [M^{*+} , 17], 510 [$(\text{M} - 3\text{CO})^{*+}$, 5], 490 [$(\text{OC})_5\text{WPCp}^{*+}$, 6], 406 [$(\text{OC})_2\text{WPCp}^{*+}$, 76], 378 [$(\text{OC})\text{WPCp}^{*+}$, 17], 350 [(WPCp^{*+}) , 11], 327 [$(\text{OC})_4\text{WP}^{*+}$, 19], 299 [$(\text{OC})_3\text{WP}^{*+}$, 18], 271 [$(\text{OC})_2\text{WP}^{*+}$, 7], 135 [(Cp^{*+}) , 16], 119 [$(\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H})^{*+}$, 16], 105 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me})^{*+}$, 13], 91 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2)^{*+}$, 8]

² Neben den Fragmenten von **63** wurden bekannte Fragmente von Phtalaten beobachtet: 279 [$(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4)^{*+}$, 25], 167 [$(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)^{*+}$, 36], 149 [$(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)^{*+}$, 100].

V.7.3 {Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxy-
phosphiran- κ P]wolfram (0)} [64a,b]


Aufarbeitung: chromatographische Säule: -10°C , $\varnothing = 2\text{ cm}$, $h = 7\text{ cm}$ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{neutral})$, Petrolether/Diethylether - Der Diethyletheranteil war nur sehr gering und wird in sehr kleinen Schritten erhöht.: F1) *anti*-Isomer, F2) *syn*-Isomer, F3) verunreinigtes *syn*-Isomer.

Charakterisierung :

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{WP}$

molare Masse: 562.20 g/mol

anti: [64a]

Ausbeute: 83 mg (5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30°C , C_6D_6): $\delta = 0.65$ (d, $J_{\text{P,H}} = 11.5\text{ Hz}$, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 0.75 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$, 3H, Et- CH_3), 1.11-1.32 (m_c , 2H, PCH₂), 1.44-1.49 (m, 6H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.63 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.02-3.26 (m_c , 2H, OCH₂), 3.33 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 17.0\text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 8.7\text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$, 1H, PCH).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (300.1 MHz, 30°C , C_6D_6): $\delta = 0.65$ (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 0.76 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$, 3H, Et- CH_3), 1.12-1.31 (m_c , 2H, PCH₂), 1.44-1.49 (m, 6H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.63 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.02-3.26 (m_c , 2H, OCH₂), 3.33 (dd, $J_{\text{H,H}} = 8.7\text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$, 1H, PCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, 30°C , C_6D_6): $\delta = 9.4$ (d, $J_{\text{P,C}} = 2.9\text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 9.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.2\text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 12.9\text{ Hz}$, PCH₂), 10.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6\text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3\text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 13.6 (s, Et- CH_3), 14.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 54.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.9\text{ Hz}$, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 66.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.1\text{ Hz}$, PCH), 66.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3\text{ Hz}$, OCH₂), 136.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.2\text{ Hz}$, Cp^*), 137.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9\text{ Hz}$, Cp^*), 138.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.1\text{ Hz}$, Cp^*), 139.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.1\text{ Hz}$, Cp^*), 195.0 (d_{Sat} , $J_{\text{P,C}} = 7.4\text{ Hz}$, $J_{\text{W,C}} = 125.6\text{ Hz}$, *cis*-CO), 196.5 (d_{Sat} , $J_{\text{P,C}} = 30.1\text{ Hz}$, $J_{\text{W,C}} = 147.3\text{ Hz}$, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = -150.3$ (s_{sat} ; $^1J_{\text{W,P}} = 250.5$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = -150.3$ (br s_{sat} ; $^1J_{\text{W,P}} = 250.5$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 562$ [M^{++} , 9], 490 [((OC)₅WPCp*)⁺⁺, 9], 406 [((OC)₂WPCp*)⁺⁺, 100], 378 [((OC)WPCp*)⁺⁺, 33], 350 [(WPCp*)⁺⁺, 17], 327 [((OC)₄WP)⁺⁺, 27], 299 [((OC)₃WP)⁺⁺, 25], 271 [((OC)₂WP)⁺⁺, 9], 135 [(Cp*)⁺⁺, 22], 119 [(Cp*-Me-H)⁺⁺, 22], 105 [(Cp*-2Me)⁺⁺, 16], 91 [(Cp*-2Me-CH₂)⁺⁺, 8]

syn: [64b]

Ausbeute: 191 mg (15 %)

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 0.36$ (d, $J_{\text{P,H}} = 11.6$ Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.12 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.17 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 4.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 1H, „1/2“ PCH₂), 1.37 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 3.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, „1/2“ PCH₂), 1.61 (br d, $J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 3H, Cp*-CH₃), 1.66 (br s, 3H, Cp*-CH₃), 1.66 (dq, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz(q), 3H, Cp*-CH₃), 1.75 (br s, 3H, Cp*-CH₃), 3.31 (ddq, $J_{\text{P,H}} = 0.9$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz(q), 1H, PCH), 3.55-3.65 (m, 2H, OCH₂).

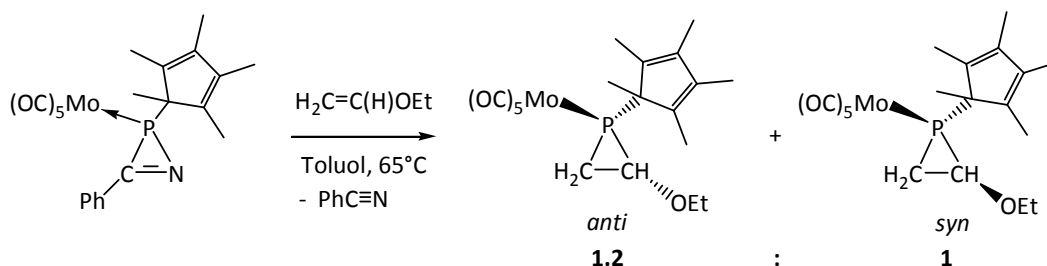
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 0.33$ (s, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.12 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.17 (dd, $J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 1H, „1/2“ PCH₂), 1.34 (dd, $J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, „1/2“ PCH₂), 1.65 (br s, 3H, Cp*-CH₃), 1.66 (dq, $J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz("q"), 6H, Cp*-CH₃), 3.26 (br s, 3H, Cp*-CH₃), 3.29 (dq, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz(q), 1H, PCH), 3.54-3.65 (m, 2H, OCH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 9.2$ (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, Cp*-CH₃), 9.3 (s, Cp*-CH₃), 10.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.0$ Hz, Cp*-CH₃), 10.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, Cp*-CH₃), 12.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 16.5$ Hz, PCH₂), 13.4 (s, CH₂CH₃), 13.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, Cp*-C¹-CH₃), 52.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, Cp*-C¹), 59.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 16.8$ Hz, PCH), 66.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, OCH₂), 135.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, Cp*), 136.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, Cp*), 138.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, Cp*), 138.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp*), 194.9 (d_{sat}, $J_{\text{P,C}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{W,C}} = 125.4$ Hz, *cis*-CO), 196.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 31.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = -152.9$ (s_{sat} ; $^1J_{\text{W,P}} = 255.6$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = -152.9$ (br s_{sat} ; $^1J_{\text{W,P}} = 255.6$ Hz).

V.7.4 {Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxyphosphiran- κ P]molybdän (0)} [65a,b]



Aufarbeitung: chromatographische Säule: -20 °C/-10 °C; $\varnothing = 2$ cm, h = 6 cm Al_2O_3 (neutral);
 Aufgabe: 5 mL Petrolether; eluiert mit 100 mL Petrolether, 60 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 99+1), 60 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 98+2), 60 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 97+3) \rightarrow -10 °C: 40 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 95+5) und 30 mL Diethylether; Fraktionen: F2-4(-20°C): *syn*-Isomer, F5-6 (-10°C): *anti*-Isomer.

Charakterisierung :

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{MoO}_6\text{P}$

molare Masse: 474.30 g/mol

anti: [65a]

Ausbeute: 151 mg (32 %)

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 0.38$ (d, $J_{\text{P,H}} = 10.8$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 0.99-1.11 (m_c , 1H, 1/2 PCH_2), 1.13 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.29 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 2.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1H, 1/2 PCH_2), 1.62 (br d, $J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.67 (d"q", $J_{\text{P,H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz ("q"), 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.68 (br s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.76 (br d, $J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.30 (ddq, $J_{\text{P,H}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz (q), 1H, PCH), 3.56-3.70 (m_c , 2H, OCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 9.2$ (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 9.2 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.0$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.4$ Hz, PCH_2), 13.4 (s,

Et-CH₃), 13.6 (d, $J_{P,C} = 4.5$ Hz, Cp*-C¹-CH₃), 52.4 (d, $J_{P,C} = 7.8$ Hz, Cp*-C¹), 59.5 (d, $J_{P,C} = 19.4$ Hz, PCH), 66.4 (d, $J_{P,C} = 2.9$ Hz, OCH₂), 136.0 (d, $J_{P,C} = 5.2$ Hz, Cp*), 137.0 (d, $J_{P,C} = 1.9$ Hz, Cp*), 137.9 (d, $J_{P,C} = 5.8$ Hz, Cp*), 138.5 (d, $J_{P,C} = 7.1$ Hz, Cp*), 204.2 (d, $J_{P,C} = 10.0$ Hz, *cis*-CO), 207.6 (d, $J_{P,C} = 32.0$ Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = -136.0$ (s).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = -136.0$ (br. s).

syn: [65b]

Ausbeute: 123 mg (26 %)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = 0.87$ (d, $J_{P,H} = 10.6$ Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 0.98 (t, $J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, Et-CH₃), 1.23 (ddd, $J_{P,H} = 4.6$ Hz, $J_{H,H} = 9.6$ Hz, $J_{H,H} = 8.7$ Hz, 1H, 1/2 PCH₂), 1.37-1.45 (m_c, 1H, 1/2 PCH₂), 1.68-1.87 (m_c, 9H, Cp*-CH₃), 3.21-3.53 (m_c, 3H, PCH & OCH₂).

¹H{³¹P}-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = 0.87$ (s, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 0.97 (t, $J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, Et-CH₃), 1.22 (dd, $J_{H,H} = 9.5$ Hz, $J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1H, 1/2 PCH₂), 1.40 (dd, $J_{H,H} = 9.6$ Hz, $J_{H,H} = 7.0$ Hz, 1H, 1/2 PCH₂), 1.67-1.73 (m_c, 9H, Cp*-CH₃), 1.87 (s, 3H, Cp*-CH₃), 3.22-3.50 (m_c, 3H, PCH & OCH₂).

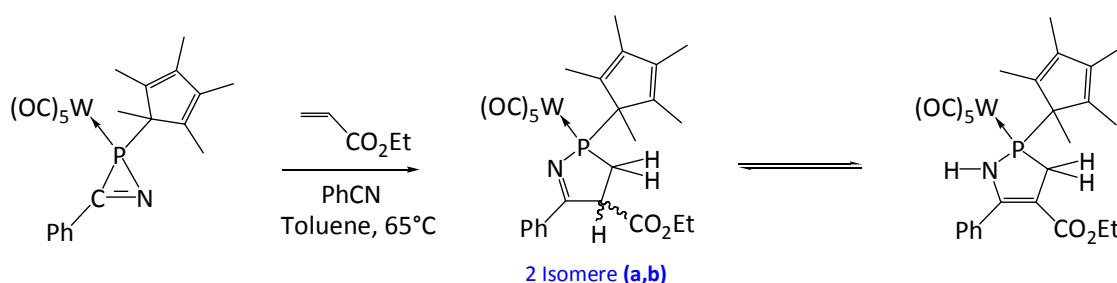
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = 9.4$ (d, $J_{P,C} = 2.9$ Hz, Cp*-CH₃), 9.6 (d, $J_{P,C} = 15.2$ Hz, Cp*-CH₃), 9.6 (d, $J_{P,C} = 3.2$ Hz, PCH₂), 10.1 (d, $J_{P,C} = 1.6$ Hz, Cp*-CH₃), 10.3 (d, $J_{P,C} = 1.3$ Hz, Cp*-CH₃), 13.6 (s, Et-CH₃), 14.8 (d, $J_{P,C} = 6.5$ Hz, Cp*-C¹-CH₃), 54.8 (d, $J_{P,C} = 9.7$ Hz, Cp*-C¹), 65.7 (d, $J_{P,C} = 22.6$ Hz, PCH), 66.7 (d, $J_{P,C} = 1.9$ Hz, OCH₂), 136.9 (d, $J_{P,C} = 5.8$ Hz, Cp*), 137.1 (d, $J_{P,C} = 2.6$ Hz, Cp*), 138.0 (d, $J_{P,C} = 6.8$ Hz, Cp*), 138.7 (d, $J_{P,C} = 7.8$ Hz, Cp*), 204.1 (d, $^2J_{P,C} = 9.7$ Hz, *cis*-CO), 207.7 (d, $^2J_{P,C} = 31.4$ Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = -131.0$ (s).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : $\delta = -131.0$ (br. s).

MS (Auswahl, ^{98}Mo): $m/z = 476$ [M^{*+} , 13], 420 [$(\text{M}-2\text{CO})^{*+}$, 17], 392 [$(\text{M}-3\text{CO})^{*+}$, 7], 320 [$(\text{OC})_2\text{MoPCp}^*$] $^{*+}$, 81], 292 [$(\text{OC})\text{MoPCp}^*$] $^{*+}$, 100], 264 [$(\text{MoPCp}^*)^{*+}$, 65], 241 [$(\text{OC})_4\text{MoP}$] $^{*+}$, 15], 213 [$(\text{OC})_3\text{MoP}$] $^{*+}$, 19], 185 [$(\text{OC})_2\text{MoP}$] $^{*+}$, 12], 166 [$(\text{PCp}^*)^{*+}$, 34], 135 [$(\text{Cp}^*)^{*+}$, 23], 119 [$(\text{Cp}^*-\text{Me}-\text{H})^{*+}$, 24], 105 [$(\text{Cp}^*-\text{2Me})^{*+}$, 17], 91 [$(\text{Cp}^*-\text{2Me}-\text{CH}_2)^{*+}$, 9].

V.8 Synthese und Reaktion von {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxycarbonyl-5-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,2-azaphosphol- κ P]wolfram (0)} [67a,b; 69]



In einen Schlenkkolben werden 1.06 g (1.79 mmol) *P*-Cp * -2*H*-Azaphosphirenkomplex **10a** in 11 mL Toluol gelöst. Dann werden 1.0 mL (8.93 mmol) Acrylsäureethylester und 0.9 mL (8.93 mmol) Benzonitril zugegeben und für 3 Stunden bei 65 °C gerührt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle).

Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch im Hochvakuum getrocknet und dann mit 10 mL eines Lösungsmittelgemischs (Petrolether+Diethylether; 95+5) auf eine chromatographische Säule aufgebracht (-50 °C; $\varnothing = 2$ cm, $h = 8$ cm Al_2O_3 (neutral)). Eluiert wird mit 200 mL Petrolether, 200 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 95+5), 150 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 90+10), 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 80+20), 200 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 50+50) und 100 mL Diethylether. Hierbei wurden die aufgefundenen Fraktionen mit einem Eisbad gekühlt und im Hochvakuum so schnell wie möglich vom Lösungsmittel befreit. Die Fraktionen 1 und 2 enthielten mit Nebenprodukten verunreinigtes *Isomer 67a*, Fraktion 3 enthielt fast nur *Isomer 67a* (verunreinigt mit ca. 3 % ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) **6** (*Umlagerungsprodukt*)) und die übrigen Fraktionen Gemische aller 3 Produkte. Das

Umlagerungsprodukt blieb z. T. als weißer Rückstand bei der Aufgabe auf die Säule zurück und wurde so sauber erhalten.

Charakterisierung :

Summenformel: $C_{27}H_{28}NO_7PW$

molare Masse: 693.33 g/mol

Isomer a: (Fraktion 3) [67a]

Ausbeute: 67 mg (5 %)

1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : δ = 1.19 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, Et- CH_3), 1.28 (d, $J_{P,H}$ = 12.1 Hz, 3H, Cp*- C^1 - CH_3), 1.87-1.89 (m_c , 6H, Cp*- CH_3), 1.91 (d"q", $J_{P,H}$ = 4.4 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 3H, Cp*- CH_3), 2.23 (s, 3H, Cp*- CH_3), 2.88-3.08 (m_c , 2H, 5Ring- CH_2), 4.17 (dq, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, $J_{H,H}$ = 3.6 Hz, 2H, Et- CH_2), 4.52 (dt, $J_{P,H}$ = 2.3 Hz, $J_{H,H}$ = 9.2 Hz, 1H, 5Ring-CH), 7.42-7.51 (m_c , 3H, Ph), 7.91-7.95 (m_c , 2H, Ph).

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR (300.1 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : δ = 1.19 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, Et- CH_3), 1.28 (s, 3H, Cp*- C^1 - CH_3), 1.88 (br s, 6H, Cp*- CH_3), 1.91 ("q", $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 3H, Cp*- CH_3), 2.23 (s, 3H, Cp*- CH_3), 2.90-3.06 (m_c , 2H, 5Ring- CH_2), 4.18 (dq, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, $J_{H,H}$ = 3.6 Hz, 2H, Et- CH_2), 4.52 (t, $J_{H,H}$ = 9.3 Hz, 1H, 5Ring-CH), 7.42-7.51 (m_c , 3H, Ph), 7.91-7.95 (m_c , 2H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : δ = 10.6 (s, Cp*- CH_3), 10.6 (d, $J_{P,C}$ = 3.6 Hz, Cp*- CH_3), 10.9 (d, $J_{P,C}$ = 1.6 Hz, Cp*- CH_3), 11.3 (s, Cp*- CH_3), 12.8 (s, Et- CH_3), 13.0 (d, $J_{P,C}$ = 5.2 Hz, Cp*- C^1 - CH_3), 33.4 (d, $J_{P,C}$ = 3.6 Hz, P CH_2), 55.0 (d, $J_{P,C}$ = 8.7 Hz, C(H)CO₂Et), 59.2 (d, $J_{P,C}$ = 7.8 Hz, Cp*- C^1), 60.8 (s, OCH₂), 127.6 (s, Ph (*o&m*)), 130.8 (s, Ph (*p*)), 133.1 (d, $J_{P,C}$ = 18.8 Hz, Cp*), 133.5 (d, $J_{P,C}$ = 5.2 Hz, Cp*), 138.2 (s, Ph (*i*)), 139.7 (d, $J_{P,C}$ = 6.8 Hz, Cp*), 141.2 (d, $J_{P,C}$ = 6.8 Hz, Cp*), 170.4 (d, $J_{P,C}$ = 6.5 Hz, CO₂), 171.4 (d, $J_{P,C}$ = 10.7 Hz, PNC), 195.2 (d_{Sat} , $J_{P,C}$ = 7.1 Hz, $J_{W,C}$ = 125.8 Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $J_{P,C}$ = 25.5 Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : δ = 125.0 (s_{Sat} , $^1J_{W,P}$ = 260.7 Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : δ = 125.0 (br. s_{Sat} , $^1J_{W,P}$ = 260.7 Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 693$ [M^{++} , 45]; 609 [$(\text{M} - 3\text{CO})^{++}$, 30]; 558 [$(\text{M} - \text{Cp}^*)^{++}$, 100]; 553 [$(\text{M} - 5\text{CO})^{++}$, 28]; 502 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - 2\text{CO})^{++}$, 86]; 474 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - 3\text{CO})^{++}$, 36]; 455 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - \text{PhCN})^{++}$, 68]; 446 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - 4\text{CO})^{++}$, 56]; 418 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - 5\text{CO})^{++}$, 19]; 287.0 [$(\text{W}[(\text{PhCN})]^{++}$, 17]; 135 [$(\text{Cp}^*)^{++}$, 67]; 119 [$(\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H})^{++}$, 23]; 105 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me})^{++}$, 14]; 103 [PhCN, 24]; 91 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2)^{++}$, 7].

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 231.00 (1.241) nm (d-d-Übergang).

Isomer b: (Fraktion 3, nach 24 h bei RT nochmal gemessen, Verhältnis 1 : 1 : 1.7) [67b]

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, $J_{\text{P,H}} = 11.3$ Hz, 3H, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 1.07 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.85-1.92 (m_{C} , 9H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$ (3x)), 2.07 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 2.73 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz, 1H, "1/2" P CH_2), 3.18 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 6.7$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 11.2$ Hz, 1H, "1/2" P CH_2), 4.00-4.23 (m_{C} , 2H, O CH_2), 4.74 ("dt"(ddd), $J_{\text{X,H}} = 4.0$ Hz (pseudo t), $J_{\text{H,H}} = 11.3$ Hz, 1H, C(H)CO $_2$ Et), 7.43-7.53 (m_{C} , 3H, Ph), 8.03-8.07 (m_{C} , 2H, Ph).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 1.08 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.85-1.92 (m_{C} , 9H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$ (3x)), 2.07 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 2.73 (dd, $J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 1H, "1/2" P CH_2), 3.18 (dd, $J_{\text{H,H}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 11.3$ Hz, 1H, "1/2" P CH_2), 4.00-4.23 (m_{C} , 2H, O CH_2), 4.75 (dd, $J_{\text{H,H}} = 11.3$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 1H, C(H)CO $_2$ Et), 7.45-7.54 (m_{C} , 3H, Ph), 8.03-8.07 (m_{C} , 2H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 10.6$ (d, $J_{\text{P,C}} = 1.5$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 10.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.5$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 11.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.7$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 11.5 (s, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 12.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 12.6 (s, Et- CH_3), 31.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.7$ Hz, P CH_2), 56.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.7$ Hz, C(H)CO $_2$ Et), 59.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.2$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1$), 60.9 (s, O CH_2), 127.7 (s, Ph), 128.0 (s, Ph), 131.1 (s, Ph (p)), 132.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.3$ Hz, Cp^*), 133.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, Cp^*), 138.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.0$ Hz, Ph (*i*)), 139.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.2$ Hz, Cp^*), 141.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, Cp^*), 169.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.7$ Hz, CO $_2$), 172.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 12.3$ Hz, PNC), 195.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, *cis*-CO), 198.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 26.2$ Hz, *trans*-CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 129.9$ (s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 265.8$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 129.9$ (br. s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 265.8$ Hz).

Umlagerungsprodukt: {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,2-azaphosphol- κ P]wolfram (0)} (Rückstand) [69]

Ausbeute: 145 mg (12 %)

Schmelzpunkt: 151 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): δ = 1.07 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.50 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.85 (br s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.86 (br s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.98 (s, 6H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.75 (dd, $J_{\text{P,H}} = 18.0$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, "1/2" 5Ring- CH_2), 4.04 (dq, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz (q), $J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz (d), 2H, OCH_2), 4.07 (m_c , 1H, "1/2" 5Ring- CH_2), 4.41 (d, $J_{\text{P,H}} = 21.3$ Hz, 1H, 5Ring-NH), 7.46 (s, 5H, Ph).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 0.77 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.21 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.9$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.58-1.62 (m_c , 12H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.91 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz (q), $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz (d), 2H, OCH_2), 4.01 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 8.79$ Hz, 1H, 5Ring-NH), 4.13 (m_c , 2H, 5Ring- CH_2), 7.08 -7.11 (m_c , 3H, Ph (*o*, *p*)), 7.37 -7.40 (m_c , 2H, Ph (*m*)).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 0.77 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.22 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.58-1.63 (m_c , 12H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.91 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 2H, OCH_2), 4.01 (s, 1H, 5Ring-NH), 4.13 (s, 2H, 5Ring- CH_2), 7.08 -7.11 (m_c , 3H, Ph), 7.37 -7.40 (m_c , 2H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): δ = 10.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 12.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 13.0 (s, Et- CH_3), 36.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 22.0$ Hz, 5-Ring CH_2), 58.7 (s, CH_2CH_3), 61.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 101.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, 5-RingC- CO_2Et), 127.1 (s, Ph(2*x*, *o*)), 127.2 (s, Ph(2*x*, *m*)), 128.8 (s, Ph (*p*)), 132.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz, Ph (*i*)), 133.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp^*), 136.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, Cp^*), 140.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, Cp^*), 141.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, Cp^*), 156.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, 5-RingC-Ph (bzw. PNC-Ph)), 164.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, CO_2Et), 195.1 (d_{sat} , $^1J_{\text{W,C}} = 125.4$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, *cis*-CO), 197.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 26.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 10.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 12.7 (s, Et- CH_3), 36.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 22.0$ Hz, 5-Ring CH_2), 58.3 (s, OCH_2), 61.6 (d, $J_{\text{P,C}} =$

EXPERIMENTELLER TEIL

4.2 Hz, Cp*-C¹), 101.9 (d, $J_{P,C} = 3.6$ Hz, 5-RingC-CO₂Et), 127.0 (s, Ph(2x, o)), 127.2 (s, Ph(2x, m)), 128.4 (s, Ph (p)), 132.9 (d, $J_{P,C} = 4.2$ Hz, Ph (i)), 133.6 (d, $J_{P,C} = 7.4$ Hz, Cp*), 136.0 (d, $J_{P,C} = 1.9$ Hz, Cp*), 140.3 (d, $J_{P,C} = 6.1$ Hz, Cp*), 141.3 (d, $J_{P,C} = 7.4$ Hz, Cp*), 155.6 (d, $J_{P,C} = 1.0$ Hz, 5-RingC-Ph (bzw. „PNC-Ph“)), 163.7 (d, $J_{P,C} = 7.4$ Hz, CO₂Et), 195.1 (d, $^2J_{P,C} = 7.4$ Hz, *cis*-CO), 197.2 (d, $^2J_{P,C} = 26.2$, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): $\delta = 84.9$ (s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 265.8$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆): $\delta = 84.9$ (s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 264.5$ Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆): $\delta = 84.9$ (br s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 264.5$ Hz).

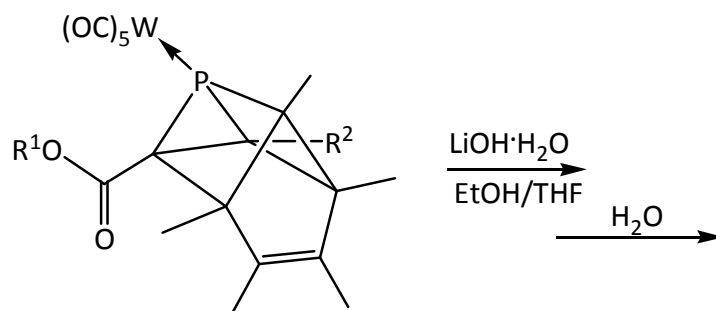
MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 693 [M^{•+}, 18]; 609 [(M -3CO)^{•+}, 5]; 558 [(M -Cp*)^{•+}, 100]; 502 [(M -Cp*-2CO)^{•+}, 26]; 474 [(M -Cp*-3CO)^{•+}, 32]; 446 [(M -Cp*-4CO)^{•+}, 24]; 418 [(M -Cp*-5CO)^{•+}, 4]; 188 [()^{•+}, 12]; 135 [(Cp*)^{•+}, 21]; 119 [(Cp* -Me -H)^{•+}, 7].

UV/Vis (n-Pentan): λ_{\max} (abs.) = 230.60 (2.674), 208.10 (1.560), 203.50 (1.610) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr017 [B1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 224.

V.9 Reaktionen von [1,5,6,7,8-pentamethyl-4-phospha-tetracyclo- [3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]-oct-7-en-κP]komplexen

V.9.1 Reaktionen mit Lithiumhydroxid



0.47 mmol (**12b**) bzw. 0.12 mmol (**12a,j**) 1-Phosphatetracyclo-[4.1.1.1^{3,6}0^{2,7}]-oct-4-enkomplex (**12a**: 74 mg; **12b**: 276 mg; **12j**: 78 mg) werden in 6 mL bzw. 1.5 mL THF gelöst. Die Lösung wird mit 2 mL bzw. 0.5 mL abs. Ethanol versetzt und auf 0 °C (Eisbad) abgekühlt. 100 mg (2.40 mmol) bzw. 25 mg (0.60 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat wird in 1.5 mL bzw. 0.4 mL dest. Wasser gelöst und zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für ca. 3 Stunden bei 0 °C gerührt und dann das Eisbad entfernt und weitere 12 Stunden bei RT weitergerührt.

Die Reaktionsmischung wird mithilfe von 1 molarer Kaliumhydrogensulfatlösung (13.62 g in 100 mL H₂O) auf pH 3 gebracht und dann das THF im Hochvakuum entfernt. Nun wird zunächst mit 2x 10 mL Ethylacetat (gelbe organische Phase oben/farblose wässrige Phase unten) und dann noch einmal mit 10 mL Dichlormethan (farblos; wässrige Phase oben!) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum bleibt ein gelber pastöser Rückstand, welcher mit *n*-Pentan gewaschen (**76**, **77**) bzw. mittels Tieftemperatursäulenchromatographie (**78/79**) gereinigt wird.

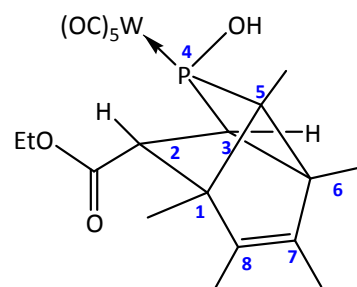
V.9.1.1 Reaktion von {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-phosphatetracyclo-[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en-κP]wolfram(0)} [12b]

{Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-hydroxy-4-phosphatetracyclo-[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en-κP]wolfram(0)}: [76]

Summenformel: C₂₀H₂₃O₈WP

molare Masse: 606.21 g/mol

Schmelzpunkt: 115 °C



Aufarbeitung: pastöser gelber Rückstand - Waschen mit 3 mL *n*-Pentan: fast weißes Pulver.

Ausbeute: 132 mg (46%)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 0.95 (d, *J*_{P,H} = 13.4 Hz, 3H, C^{Käfig}-C⁵-CH₃), 1.26 (t, *J*_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.44 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.51 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.74 (d, *J*_{P,H} = 1.2 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.78 (m, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 2.14 (dd, *J*_{P,H} = 43.3 Hz, *J*_{H,H} = 4.4 Hz, 1H, PCH), 2.41 (br. s, 1H, OH), 2.97 (ps. "t" (= dd), *J* ≈ 4 Hz), *J*_{H,H} = 4.4 Hz, 1H, PCH-C(H)CO₂Et), 4.20 (dq, *J*_{H,H} = 11.1 Hz, *J*_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, OCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 4.8 (d, *J*_{P,C} = 2.9 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 8.9 (d, *J*_{P,C} = 1.6 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 10.7 (s, C^{Käfig}-CH₃), 11.7 (d, *J*_{P,C} = 1.0 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 12.9 (s, CH₂CH₃), 14.7 (d, *J*_{P,C} = 0.6 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 52.1 (d, *J*_{P,C} = 24.9 Hz, C^{Käfig}-C³), 53.1 (d, *J*_{P,C} = 12.3 Hz, C^{Käfig}-C²), 56.8 (d, *J*_{P,C} = 17.8 Hz, C^{Käfig}-C⁵), 59.9 (s, Et-CH₂), 67.4 (d, *J*_{P,C} = 11.6 Hz, C^{Käfig}-C^{1/6}), 71.3 (d, *J*_{P,C} = 25.5 Hz, C^{Käfig}-C^{1/6}), 133.0 (d, *J*_{P,C} = 10.0 Hz, C^{Käfig}-C^{7/8}), 149.5 (d, *J*_{P,C} = 6.5 Hz, C^{Käfig}(C^{7/8}), 169.3 (d, *J*_{P,C} = 6.5 Hz, CO₂Et), 195.8 (d, *J*_{P,C} = 7.4 Hz, *cis*-CO), 197.3 (d, *J*_{P,C} = 28.4 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 140.2 (s_{Sat}, ¹*J*_{W,P} = 253.0 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 140.2 (dq_{Sat}, ¹*J*_{W,P} = 253.0 Hz, ¹*J*_{P,H} = 43.2 Hz (d), *J*_{P,H} = 13.4 Hz (q)).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 606$ [M^{*+} , 29], 578 [$(\text{M} - \text{CO})^{*+}$, 63], 471 [$(\text{M} - \text{Cp}^*)^{*+}$, 47], 466 [$(\text{M} - 5\text{CO})^{*+}$, 42], 443 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - \text{CO})^{*+}$, 23], 415 [$(\text{M} - \text{Cp}^* - 2\text{CO})^{*+}$, 92], 136 [$(\text{Cp}^*\text{H})^{*+}$, 100], 135 [$(\text{Cp}^*)^{*+}$, 68], 119 [$(\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H})^{*+}$, 37], 105 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me})^{*+}$, 27] 91 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2)^{*+}$, 12]

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2070$ (s), 1982 (s), 1964 (s), 1936 (s), 1918 (s, Schulter), 1695 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (n -Pentan): λ_{max} (abs.) = 294.50 (0.223), 232.00 (2.683) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr002 (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 239.

Elementaranalyse:

ber.:	C	39.63 %	H	3.82 %	N	--- %
gef.:	C	39.63 %	H	4.05 %	N	--- %

V.9.1.2 Reaktion von {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κP]wolfram(0)} [**12j**]

P,C-Käfigkomplex **77**:

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PW}$ molare Masse: 682.30 g/mol

Ausbeute: 34 mg (42%)

Aufarbeitung: Rückstand - Waschen mit n -Pentan: fast weißes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.19 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 1.43 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 1.52 (d, $J_{\text{P,H}} = 18.5$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^5\text{-CH}_3}$), 1.82 (s, 6H, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 2.48 (br.s, 1H, OH), 3.33 (d, $J_{\text{P,H}} = 16.3$ Hz, 1H, PC-CH), 3.77-4.08 (m_{C} , 2H, OCH_2), 7.30 (s, 5H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 10.4$ (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 11.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 11.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.6$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 11.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 0.6$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 12.8 (s, Et- CH_3), 15.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 14.5$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-CH}_3}$), 37.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 18.9$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 43.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 27.0$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 46.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 9.2$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 50.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 32.2$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$), 59.4 (s, Et- CH_2), 61.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.2$ Hz,

$C^{K\ddot{a}fig}$), 126.1 (d, $J_{P,C} = 3.2$ Hz, Ph), 127.3 (d, $J_{P,C} = 2.7$ Hz, Ph (2x)), 128.9 (d, $J_{P,C} = 5.0$ Hz, Ph (2x)), 131.5 (d, $J_{P,C} = 5.3$ Hz, Ph), 135.5 (d, $J_{P,C} = 1.8$ Hz, $C^{K\ddot{a}fig}$), 136.9 (d, $J_{P,C} = 7.3$ Hz, $C^{K\ddot{a}fig}$), 168.4 (s, CO_2Et), 195.1 (d, $J_{P,C} = 7.3$ Hz, *cis*-CO), 196.8 (d, $J_{P,C} = 27.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$): $\delta = 182.1$ (s_{Sat} , $^1J_{W,P} = 256.9$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$): $\delta = 182.1$ ((pseudo) $quint_{Sat}$, $^1J_{W,P} = 258$ Hz, $J \approx 17$ Hz (ps. quint)).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 682$ [M^{*+} , 34], 626 [($M - 2CO$) $^{*+}$, 2], 598 [($M - 3CO$) $^{*+}$, 63], 570 [($M - 4CO$) $^{*+}$, 2], 542 [($M - 5CO$) $^{*+}$, 10], 514 [($M - 6CO$) $^{*+}$, 7], 136 [(Cp^*H) $^{*+}$, 29.3], 119 [($Cp^* - Me - H$) $^{*+}$, 5], 105 [($Cp^* - 2Me$) $^{*+}$, 6] 91 [($Cp^* - 2Me - CH_2$) $^{*+}$, 1].

IR (Auswahl ($\nu(CO)$, KBr): $\tilde{\nu} = 2071$ (w), 1990 (w), 1981 (w), 1946 (s), 1927 (s), 1915(s), 1680 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 232.00 (2.173) nm (d-d-Übergang).

V.9.1.3 Reaktion von {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2,3-bis(methoxycarbonyl)-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} [12a]

Aufarbeitung: Es bildeten sich 2 Produkte im Verhältnis (**78** : **79**) 1.3 : 1; chromatographische Säule: -10 °C; $\varnothing = 1$ cm, $h = 5$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 60 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 80 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 50+50), 60 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 20+80) und 50 mL Diethylether; Fraktion 1 (eluiert mit „90+10“) enthielt verunreinigtes **79** (div. NP), Fraktion 2 (eluiert mit ca. 150 mL „50+50“) **79** (ca. 70% $^{31}P\{^1H\}$) und **78**; Fraktion 3 (eluiert mit dem restlichen „50+50“) enthielt **78**.

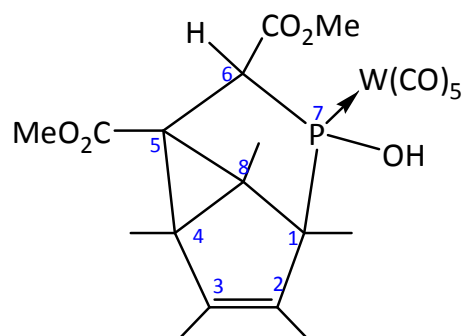
{Pentacarbonyl[5,6-bis(carboxymethyl)-7-hydroxy-1,2,3,4,8-pentamethyl-7-phosphatri-cyclo[3.2.1.0^{4,8}]hept-2-en-κP]wolfram(0)}: [78]

Summenformel: C₂₁H₂₃O₁₀PW

molare Masse: 650.22 g/mol

Ausbeute: 22 mg (28%)

Schmelzpunkt: 106 °C



¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 0.84-0.92 (m_c, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.20 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.31 (d, J_{P,H} = 0.6 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.48 (d, J_{P,H} = 20.0 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.74-1.78 (m_c, 6H, C^{Käfig}-CH₃), 3.22 (d, J_{P,H} = 14.97 Hz, 1H, C^{Käfig}-H), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (d, J_{P,H} = 0.52 Hz, 3H, OCH₃). (OH nicht detektiert)

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 10.0 (d, J_{P,C} = 1.3 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 10.9 (d, J_{P,C} = 7.1 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 11.0 (d, J_{P,C} = 1.9 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 11.3 (s, C^{Käfig}-CH₃), 14.8 (d, J_{P,C} = 16.5 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 36.3 (d, J_{P,C} = 14.2 Hz, C^{Käfig}), 42.9 (d, J_{P,C} = 24.2 Hz, C^{Käfig}), 46.4 (d, J_{P,C} = 7.4 Hz, C^{Käfig}), 50.3 (d, J_{P,C} = 23.9 Hz, CH^{Käfig}), 50.6 (s, OCH₃), 51.5 (s, OCH₃), 62.0 (d, J_{P,C} = 23.6 Hz, C^{Käfig}), 132.6 (d, J_{P,C} = 5.8 Hz, C^{Käfig}), 136.6 (d, J_{P,C} = 7.8 Hz, C^{Käfig}), 167.7 (d, J_{P,C} = 1.6 Hz, CO₂), 169.3 (d, J_{P,C} = 4.8 Hz, CO₂), 194.7 (d, J_{P,C} = 7.4 Hz, *cis*-CO). (*trans*-CO nicht detektiert)

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 174.6 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 264.6 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 174.6 ((pseudo) quint_{Sat}, ¹J_{W,P} = 264.6 Hz, J_{PH} = 19.1 Hz (pseudo quint)).

IR (Auswahl (ν(CO), KBr): $\tilde{\nu}$ = 2078 (s), 1998 (m), 1962 (s, Schulter), 1922 (s), 1712 (s) cm⁻¹.

Röntgenstruktur: gstr026/joerg23 [A2] (Kristallograph: Jörg Daniels); Daten im Anhang: S. 247.

P,C-Käfigkomplex 79:

Summenformel: C₂₁H₂₃O₁₀PW

molare Masse: 650.22 g/mol

Ausbeute: F1gw: 18 mg, F2: 38mg (beide Fraktionen deutlich verunreinigt)

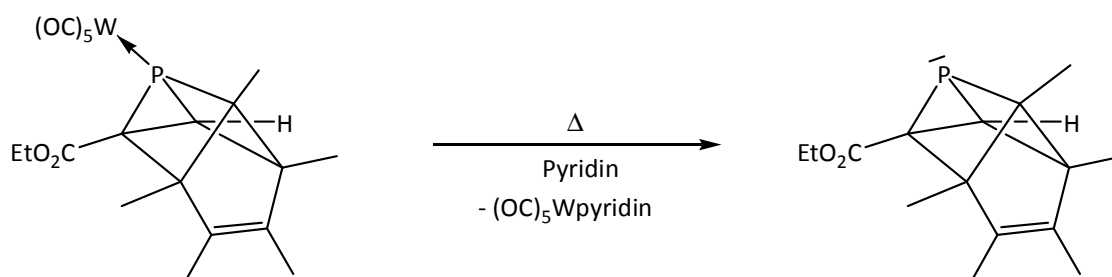
¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 1.42 (s, 6H, C^{Käfig}-CH₃), 1.47 (d, J_{P,H} = 19.0 Hz, 3H, C^{Käfig}-C¹-CH₃), 1.55 (dq, J_{P,H} = 3.5 Hz, J_{H,H} = 1.1 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.60 (dq, J_{P,H} = 1.8 Hz, J_{H,H} = 1.1 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 4.25 (d, J_{P,H} = 1.9 Hz, 1H, OH), 8.03 (d, J_{P,H} = 12.4 Hz, 1H, C^{Käfig}-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 8.2 (s, C^{Käfig}-CH₃), 9.4 (d, J_{P,C} = 5.5 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 11.1 (s, C^{Käfig}-CH₃), 11.2 (d, J_{P,C} = 2.3 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 14.5 (d, J_{P,C} = 15.8 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 39.9 (d, J_{P,C} = 12.0 Hz, C^{Käfig}), 42.2 (d, J_{P,C} = 29.7 Hz, CH^{Käfig}), 49.1 (d, J_{P,C} = 20.4 Hz, C^{Käfig}), 50.5 (d, J_{P,C} = 4.5 Hz, C^{Käfig}), 51.3 (s, OCH₃), 51.7 (s, OCH₃), 63.2 (d, J_{P,C} = 14.5 Hz, C^{Käfig}), 134.6 (d, J_{P,C} = 5.8 Hz, C^{Käfig}), 139.1 (d, J_{P,C} = 7.4 Hz, C^{Käfig}), 168.4 (d, J_{P,C} = 2.9 Hz, CO₂Me), 176.2 (d, J_{P,C} = 5.2 Hz, CO₂Me), 195.3 (d, J_{P,C} = 7.8 Hz, *cis*-CO), 197.2 (d, J_{P,C} = 28.1 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 155.7 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 273.4 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 155.7 (ps. quint_{Sat}, ¹J_{W,P} = 273.4 Hz, ¹J_{P,H} = 15.8 Hz).

V.9.2 Synthese von 1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-phospha-tetracyclo-[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]-oct-7-en [**81b**]



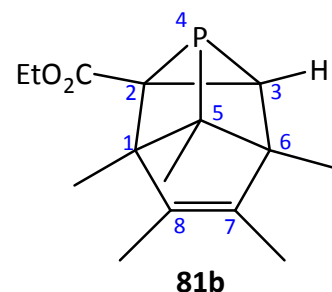
In einem 15 mL Schlenkrohr werden 0.67 g (1.13 mmol) **12b** in 8 mL Pyridin gelöst und dann für 30 min bei 110°C gerührt [³¹P-NMR-Reaktionskontrolle] und anschließend im Hochvakuum so weit wie möglich eingengt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 mL *n*-Pentan

gelöst und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 50 ml kaltem *n*-Pentan der ebenfalls gebildete Pyridinwolframpentacarbonylkomplex $(\text{OC})_5\text{Wpy}$ ausgefällt (ca. 1 Stunde) und dann über ca. 0.3 cm silanisieretes SiO_2 (neutral) abfiltriert. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt, um die Fällung zu vervollständigen.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$

molare Masse: 264.30 g/mol



Ausbeute: 175 mg; sirupös; enthielt noch ca. 28% $(\text{OC})_5\text{Wpy}$ ($^1\text{H-NMR}$)

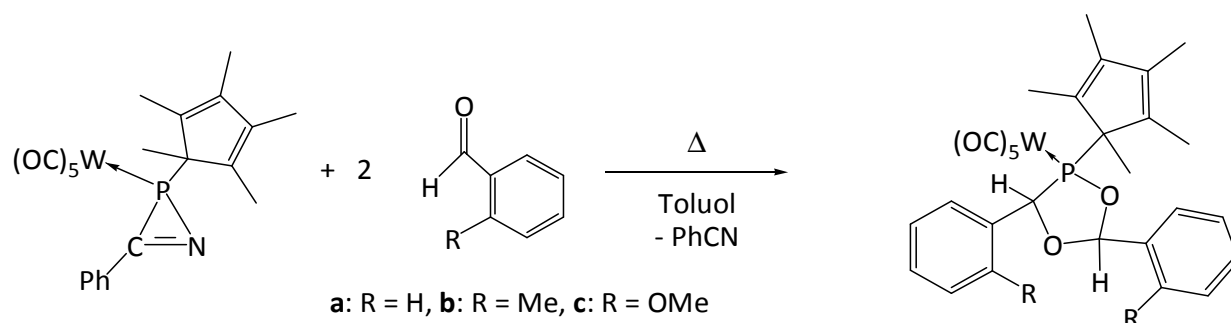
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 0.21$ (d, $J_{\text{P,H}} = 9.5$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^5}\text{-CH}_3$), 0.81 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.24 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^3}\text{-CH}_3$), 1.40 (q, $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^4}\text{-CH}_3$), 1.65 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^6}\text{-CH}_3$), 1.76 (q, $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^7}\text{-CH}_3$), 3.16 (d, $^{2+3}J_{\text{P,H}} = 15.2$ Hz, 1H, PCH), 3.83 (q, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (300.1 MHz, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 0.21$ (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^5}\text{-CH}_3$), 0.81 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, Et- CH_3), 1.24 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^3}\text{-CH}_3$), 1.40 (q, $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^4}\text{-CH}_3$), 1.65 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^6}\text{-CH}_3$), 1.77 (q, $J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 3H, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^7}\text{-CH}_3$), 3.16 (s, 1H, PCH), 3.83 (q, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): $\delta = 5.9$ (d, $J_{\text{P,C}} = 11.2$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^5}\text{-CH}_3$), 9.5 (s, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^3}\text{-CH}_3$), 10.7 (s, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^4}\text{-CH}_3$), 12.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^6}\text{-CH}_3$), 12.8 (s, CH_2CH_3), 13.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-C}^7}\text{-CH}_3$), 48.9 (d, $^{1+2}J_{\text{P,C}} = 25.9$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-CO}_2}$ (C^2)), 49.3 (d, $^{1+2}J_{\text{P,C}} = 31.3$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig-H}}$ (C^3)), 58.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$ (C^5)), 58.5 (s, OCH_2), 66.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$ ($\text{C}^{1/6}$)), 66.2 (s, $\text{C}^{\text{Käfig}}$ ($\text{C}^{1/6}$)), 141.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.0$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$ ($\text{C}^{7/8}$)), 142.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, $\text{C}^{\text{Käfig}}$ ($\text{C}^{7/8}$)), 170.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.7$ Hz, CO_2Et).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): $\delta = -127.4$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_6D_6): $\delta = -127.4$ (dq, $J_{\text{P,H}} = 15.1$ Hz, $J_{\text{P,H}} = 9.5$ Hz).

V.10 Synthese von *P*-Cp*-1,3,4-Dioxaphospholankomplexen [**87a-c**]

In einen Schlenkkolben wird {Pentacarbonyl[3-(phenyl)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2*H*-azaphosphiren- κ P]wolfram(0)} **10a** (**87a**: 96 mg (0.16 mmol), **87b**: 147 mg (0.25 mmol), **87c**: 0.78 g (1.31 mmol) in 1.2 mL (**87a**) 1.7 mL (**87b**), bzw. 9 mL (**c**) Toluol gelöst und dann mit 10 Äq. (**87a,b**) bzw. 5 Äq (**c**) Aldehyd (**87a**: 0.16 mL (1.6 mmol) Benzaldehyd, **87b**: 0.29 mL (2.5 mmol) *o*-Tolylaldehyd, **c**: 0.89 g (6.5 mmol) *o*-Anisaldehyd) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 65 °C gerührt (**87a,b**: 2 h; **c**: 3 h [³¹P-NMR-Reaktionskontrolle]) und dann im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt wird entweder mit *n*-Pentan gewaschen (**87a,b**) oder über eine chromatographische Säule (**87c**) gereinigt.

V.10.1 {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-diphenyl-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} [**87a**]Summenformel: C₂₉H₂₇O₇PWmolare Masse: 702.33 g/molAusbeute: 47 mg (42%) [weißer Feststoff]Schmelzpunkt: 168 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆): δ = 0.87 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.18 (d, ³J_{P,H} = 10.4 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.51 (dd, J_{H,H} = 5.5 Hz, J_{H,H} = 0.9 Hz, 3H, Cp*-CH₃), 1.57 (dd, J_{H,H} = 3.7 Hz, J_{H,H} = 0.9 Hz, 3H, Cp*-CH₃), 1.83 (s, 3H, Cp*-CH₃), 5.64 (d, J_{P,H} = 13.6 Hz, 1H, PCH), 5.71 (s, 1H, POCH), 7.06-7.24 (m_c, 6H, Ph), 7.67 (dm_c, J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, Ph), 7.79 (br. d, J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, C₆D₆): δ = 9.8 (d, J_{P,C} = 1.0 Hz, Cp*-CH₃), 10.2 (d, J_{P,C} = 1.9 Hz, Cp*-CH₃), 10.4 (d, J_{P,C} = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 11.5 (s, Cp*-CH₃), 13.4 (d, J_{P,C} = 5.5 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 65.0 (d, ¹J_{P,C} = 5.5 Hz, Cp*-C¹), 94.5 (s, PC(H)ArO), 102.7 (d, J_{P,C} = 9.4 Hz, OC(H)ArO), 125.1 (s,

EXPERIMENTELLER TEIL

Ph), 125.8 (d, $J_{P,C} = 2.9$ Hz, Ph), 127.2 (d, $J_{P,C} = 2.6$ Hz, Ph), 127.3 (s, Ph), 127.6 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Ph), 128.3 (s, Ph), 132.5 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Ph), 134.3 (d, $J_{P,C} = 10.3$ Hz, Cp*-C^{2/5}), 134.7 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Ph), 137.9 (s, Cp*-C^{2/5}), 141.2 (d, $J_{P,C} = 5.2$ Hz, Cp*-C^{3/4}), 141.7 (d, $J_{P,C} = 9.1$ Hz, Cp*-C^{3/4}), 195.2 (d, $^2J_{P,C} = 7.4$ Hz, $^1J_{W,C} = 125.4$ Hz, *cis*-CO), 196.5 (d, $^2J_{P,C} = 30.1$ Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆): $\delta = 138.6$ (s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 284.8$ Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆): $\delta = 138.6$ (br. s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 284.8$ Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 702 [M⁺, 9]; 567 [(M -Cp*)⁺, 13]; 490 [((OC)₅WPCp*)⁺, 32]; 461[(M -Ph(H)CO -Cp*)⁺, 17]; 456[(M -Ph(H)CO -5CO)⁺, 32]; 433 [(M -Ph(H)CO -Cp* -CO)⁺, 16]; 406 [((OC)₂WPCp*)⁺, 29]; 377 [(M -Ph(H)CO -Cp* -3CO)⁺, 17]; 321 [(M -Ph(H)CO -Cp* -5CO)⁺, 22]; 299 [((OC)₃WP)⁺, 5]; 196 [(C₁₄H₁₂O)⁺, 100] {„(Ph(H)C)₂O“}; 167 [(Cp*PH)⁺, 29]; 135 [(Cp*)⁺, 52]; 119 [(Cp* -Me -H)⁺, 22]; 105 [(Cp* -2Me)⁺, 18]; 91 [(Cp* -2Me -CH₂)⁺, 11]

IR (Auswahl (ν (CO), KBr): $\tilde{\nu} = 2070$ (m), 1988 (m), 1942 (s, Schulter), 1916 (s) cm⁻¹.

UV/Vis (n-Pentan): λ_{\max} (abs.) = 228.00 (2.659) nm (d-d-Übergang).

Röntgenstruktur: str24 (Kristallograph: Martin Nieger); Daten im Anhang: S. 256.

Elementaranalyse:

ber.:	C	49.59 %	H	3.87 %	N	--- %
gef.:	C	49.40 %	H	3.97 %	N	--- %

V.10.2 {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-tolyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} [**87b**]

Summenformel: C₃₁H₃₁O₇PW molare Masse: 730.39 g/mol

Ausbeute: 68 mg (37%) [weißer Feststoff] Schmelzpunkt: 198 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): $\delta = 0.99$ (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.32 (d, $^3J_{P,H} = 10.6$ Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.71-1.75 (m_C, 6H, Cp*-CH₃(2x)), 1.82 (s, 3H, Cp*-CH₃), 2.52 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.75

EXPERIMENTELLER TEIL

(s, 3H, Ar-CH₃), 6.02 (d, ²J_{P,H} = 16.4 Hz, 1H, PCH), 6.22 (d, ³J_{P,H} = 1.7 Hz, 1H, POCH), 7.22 -7.44 (m_C, 6H, Ar), 7.22 -7.44 (m_C, 2H, Ar).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 9.5 (d, J_{P,C} = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 10.4 (d, J_{P,C} = 1.9 Hz, Cp*-CH₃), 11.0 (d, J_{P,C} = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 11.3 (s, Cp*-CH₃), 13.6 (d, J_{P,C} = 5.5 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 18.0 (s, Ar-CH₃), 21.6 (s, Ar-CH₃), 64.7 (d, ¹J_{P,C} = 5.8 Hz, Cp*-C¹), 92.1 (d, J_{P,C} = 6.1 Hz, PC(H)ArO), 99.5 (d, J_{P,C} = 8.7 Hz, OC(H)ArO), 124.4 (s, Ar-CH), 124.7 (d, J_{P,C} = 1.6 Hz, Ar-CH), 124.9 (s, Ar-CH), 126.9 (d, J_{P,C} = 2.3 Hz, Ar-CH), 127.4 (d, J_{P,C} = 2.3 Hz, Ar-CH), 128.6 (s, Ar-CH), 129.7 (d, J_{P,C} = 1.6 Hz, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 132.4 (d, J_{P,C} = 2.9 Hz, Ar), 132.7 (d, J_{P,C} = 3.9 Hz, Ar), 134.0 (d, J_{P,C} = 11.3 Hz, Cp*), 135.0 (d, J_{P,C} = 2.9 Hz, Ar), 136.1 (s, Ar), 138.6 (s, Cp*), 141.4 (d, J_{P,C} = 5.5 Hz, Cp*), 141.5 (d, J_{P,C} = 9.1 Hz, Cp*), 195.6 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, J_{W,C} = 125.8 Hz, *cis*-CO), 196.3 (d, ²J_{P,C} = 29.7 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 137.4 (s_{Sat}, J_{W,P} = 282.3 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 137.4 (br s_{Sat}, J_{W,P} = 282.3 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 730 [M⁺⁺, 2]; 595 [(M -Cp*)⁺⁺, 21]; 490 [((OC)₅W-P-Cp*)⁺⁺, 62]; 475 [(M -Cp*-Ar(H)CO)⁺⁺, 17]; 470 [(M -Ar(H)CO -5CO)⁺⁺, 38]; 447 [(M -Cp*-Ar(H)CO -CO)⁺⁺, 19]; 419 [(M -Cp*-Ar(H)CO -2CO)⁺⁺, 10]; 406 [((OC)₂W-P-Cp*)⁺⁺, 64]; 391 [(M -Cp* -Ar(H)CO -3CO)⁺⁺, 17]; 299 [((OC)₃W-P)⁺⁺, 6]; 224 [(C₁₆H₁₆O)⁺⁺ (=Ar(H)C₂O)⁺⁺, 100]; 135 [(Cp*)⁺⁺, 67]; 119 [(Cp* -Me -H)⁺⁺, 30]; 105 [(Cp* -2Me)⁺⁺, 30]; 91 [(Cp* -2Me -CH₂)⁺⁺, 20].

IR (Auswahl (ν(CO), KBr): $\tilde{\nu}$ = 2070 (m), 1986 (m), 1943 (s), 1913 (s) cm⁻¹.

UV/Vis (n-Pentan): λ_{max} (abs.) = 229.00 (1.673) nm (d-d-Übergang).

Röntgenstruktur: gstr001 [A1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 262.

Elementaranalyse:

ber.:	C	50.98 %	H	4.28 %	N	--- %
gef.:	C	50.46 %	H	4.31 %	N	--- %

V.10.3 {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-anisyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} [87c]

Summenformel: C₃₁H₃₁O₉WP

molare Masse: 762.39 g/mol

Chromatographische Säule: -15°C, d = 2 cm, h = 8 cm, Kieselgel 60; eluiert mit einem Lösungsmittelgemisch (Petrolether-Toluol 2:1); Produkt in 2.-3. Fraktion

Ausbeute: 0.198g (20%) [weißer Feststoff].

Schmelzpunkt: 185 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 1.06 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.36 (d, $J_{P,H}$ = 10.2 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.59-1.61 (m_c, 6H, Cp*-CH₃), 1.86 (s, 3H, Cp*-CH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 6.06 (d, $J_{P,H}$ = 14.1 Hz, 1H, PCH), 6.38 (d, $J_{P,H}$ = 1.8 Hz, 1H, POCH), 6.41 (dd, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, $J_{H,H}$ = 0.8 Hz, 1H, Ar), 6.52 (dd, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, $J_{H,H}$ = 0.8 Hz, 1H, Ar), 6.84-6.90 (m_c, 1H, Ar), 6.97 (ddt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz(t), $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, $J_{H,H}$ = 0.4 Hz, 1H, Ar), 7.02-7.08 (m_c, 1H, Ar), 7.16 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz(t), $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, Ar), 7.94-7.98 (m, 1H, Ar), 8.13 (dd, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, Ar).

¹H{³¹P}-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 1.06 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.36 (s, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.60 (s, 6H, Cp*-CH₃), 1.86 (s, 3H, Cp*-CH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 6.06 (s, 1H, PCH), 6.38 (d, 1H, POCH), 6.41 (dd, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, $J_{H,H}$ = 0.8 Hz, 1H, Ar), 6.52 (dd, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, $J_{H,H}$ = 0.8 Hz, 1H, Ar), 6.87 (ddt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, $J_{H,H}$ = 0.3 Hz, 1H, Ar), 6.97 (ddt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz(t), $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, $J_{H,H}$ = 0.4 Hz, 1H, Ar), 7.05 (ddt, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz(t), $J_{H,H}$ = 1.7 Hz, $J_{H,H}$ = 0.6 Hz, 1H, Ar), 7.16 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz(t), $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, Ar), 7.96 (ddd, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, $J_{H,H}$ = 1.6 Hz, $J_{H,H}$ = 0.9 Hz, 1H, Ar), 8.13 (dd, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1H, Ar).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 9.5 (d, $J_{P,C}$ = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 10.0 (d, $J_{P,C}$ = 1.6 Hz, Cp*-CH₃), 10.7 (d, $J_{P,C}$ = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 11.2 (s, Cp*-CH₃), 13.1 (d, $J_{P,C}$ = 5.5 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 53.2 (s, OCH₃), 53.7 (s, OCH₃), 64.8 (d, $J_{P,C}$ = 5.5 Hz, Cp*-C¹), 89.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.9 Hz, PC(H)ArO), 97.5 (d, $J_{P,C}$ = 8.7 Hz, OC(H)ArO), 108.9 (d, $J_{P,C}$ = 1.6 Hz, Ar-CH), 110.0 (s, Ar-CH), 119.1 (s, Ar-CH (2x)), 122.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.9 Hz, Ar (*ipso*)), 123.0 (d, $J_{P,C}$ = 3.2 Hz, Ar (*ipso*)), 125.6 (s, Ar-CH), 126.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.6 Hz, Ar-CH), 128.0 (d, $J_{P,C}$ = 1.9 Hz, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 134.2 (d, $J_{P,C}$ = 11.0 Hz, Cp*), 138.3 (s, Cp*), 141.0 (d, $J_{P,C}$ = 14.2 Hz, Cp*), 141.0 (s, Cp*), 155.7 (d, $J_{P,C}$ =

2.9 Hz, Ar-COCH₃), 157.2 (s, Ar-COCH₃), 195.6 (d, ²J_{P,C} = 7.8 Hz, *cis*-CO), 197.5 (d, ²J_{P,C} = 30.1 Hz *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 136.6 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 286.1 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 136.6 (br s_{sat}, ¹J_{W,P} = 286.1 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 762 [M⁺⁺, 2], 678 [(M-3CO)⁺⁺, 0.2], 626 [(M -Ar(H)CO)⁺⁺, 27], 542[(M -Ar(H)CO -3CO)⁺⁺, 5], 490[(((OC)₅W-P-Cp*)⁺⁺, 34], 486[(M -Ar(H)CO - 5CO)⁺⁺, 23], 406 [((OC)₂WPCp*)⁺⁺, 98], 378[(((OC)W-P-Cp*)⁺⁺, 14], 299 [((OC)₃W-P)⁺⁺, 10], 286 [(Cp*PC(H)Ar)⁺⁺, 100], 255 [((C₁₆H₁₅O₃)⁺⁺, ((Ar(H)C₂O -H)⁺⁺, 38], 166 [(P-Cp*)⁺⁺, 3.6], 135 [(Cp*)⁺⁺, 14], 119 [(Cp* -Me -H)⁺⁺, 13], 105 [(Cp* -2Me)⁺⁺, 9] 91 [(Cp* -2Me -CH₂)⁺⁺, 10]

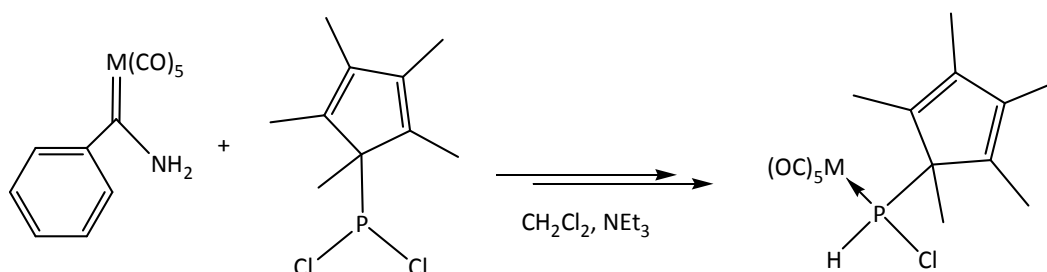
IR (Auswahl (ν(CO), KBr): $\tilde{\nu}$ = 2067 (m), 1945 (m), 1932 (s), 1909 (s) cm⁻¹.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (abs.) = 241.10 (3.612), 218.10 (0.335), 215.50 (0.398), 210.00 (0.374), 203.10 (0.370), 198.10 (0.362), 195.30 (0.379), 191.10 (0.338) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr010 (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 271.

V.11 Synthese der *P*-(1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan-komplexe [37a-c, 105-106]

Allgemeine Synthesevorschrift für die Monochlorphosphankomplexe **37a-c**:



10 mmol (**a**: M = W: 4.2 g) bzw. 4.2 mmol (**b**: M = Mo: 1.43 g; **c**: M = Cr: 1.25 g) Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]metall(0) **33** werden in 100 mL bzw. 40 mL

Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 2.4 g (10 mmol **(a)**) bzw. 1.0 g (4.2 mmol **(b-c)**) Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan ($\text{Cp}^*\text{-PCl}_2$) **13** und 50 mL bzw. 20 mL Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in einem Wasserbad bei Raumtemperatur gerührt bzw. bei 35 °C (zur Beschleunigung). Die Reaktionskontrolle erfolgt hierbei mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. Sobald die Reaktion abgeschlossen ist (nach ca. 7-10 Tagen), wird die Mischung im Hochvakuum bis zur Trockne eingeengt und chromatographisch (s.u.) aufgereinigt. Das so erhaltene Rohprodukt wird (vorsichtig) in der Kälte mit *n*-Pentan gewaschen.

V.11.1 {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]wolfram(0)} [**37a**]

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{WP}$ molare Masse: 526.55 g/mol

Chromatographische Säule: -20 °C; $\varnothing = 3$ cm, $h = 7$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 200 mL Petrolether, 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 95+5), 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 99+1) und 50 mL Diethylether; hellgelbe Fraktion.

Ausbeute: 2.71 g (52.6 %) [fast weißer Feststoff³] Schmelzpunkt: 53 °C

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 1.61$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13.9$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.83 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.86 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.88 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 7.40 (d_{Sat} , $^1J_{\text{P,H}} = 337.3$ Hz, $^1J_{\text{C,H}} = 39.8$ Hz, 1H, PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 9.1$ (d, $J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 17.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 59.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 130.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, Cp^*), 137.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, Cp^*), 140.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, Cp^*), 143.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, Cp^*), 193.9 (d_{Sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 126.1$ Hz, *cis*-CO), 196.8 (d_{Sat} , $^2J_{\text{P,C}} = 33.0$ Hz, $^1J_{\text{W,C}} = 143(.4)$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 76.0$ (s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 274.7$ Hz, $^1J_{\text{P,C}} = 175.5$ Hz).

³ verfärbt sich nach einiger Zeit hellgrünlich

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 76.0$ (d_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 274.7$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 337.0$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 526$ [M^{*+} , 8], 386 [(WCp^*PHCl) $^{*+}$, 19], 201 [(Cp^*PCL) $^{*+}$, 5], 167 [(Cp^*PH) $^{*+}$, 100], 135 [(Cp^*) $^{*+}$, 49], 119 [($\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H}$) $^{*+}$, 19], 105 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me}$) $^{*+}$, 14], 91 [($\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2$) $^{*+}$, 7].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2075$ (m), 1942 (s) cm^{-1} .

Röntgenstruktur: gstr045 (joerg123) [A1] (Kristallograph: Jörg Daniels); Cl zu 25% fehlgeordnet; Daten im Anhang: S. 280.

V.11.2 {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]molybdän(0)} [**37b**]

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClMoO}_5\text{P}$ molare Masse: 438.65 g/mol

Chromatographische Säule: -20 °C; $\varnothing = 2$ cm, $h = 9$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 150 mL Petrolether und 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 95+5); hellrote Fraktion; Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen bis fast weiß.

Ausbeute: 351.8 mg (19.1 %) [fast weißer Feststoff] Schmelzpunkt: 44 °C

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$ Hz, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.81 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.86 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.88 (m_c , 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 2.00 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 7.04 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 319.3$ Hz, 1H, PHCl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 9.1$ (d, $J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 10.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 10.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 10.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 17.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 59.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1$), 130.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, Cp^*), 137.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz, Cp^*), 140.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, Cp^*), 143.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, Cp^*), 202.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.4$ Hz, *cis*-CO), 207.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 34.3$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 106.5$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 106.5$ (dm_c , $^1J_{\text{P,H}} = 319.2$ Hz).

MS (Auswahl, ^{98}Mo): $m/z = 440$ [M^{++} , 6], 167 [$(\text{Cp}^*\text{PH})^{++}$, 100], 135 [$(\text{Cp}^*)^{++}$, 35], 119 [$(\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H})^{++}$, 19], 105 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me})^{++}$, 13] 91 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2)^{++}$, 7].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2077$ (s), 1996 (s), 1938 (s) cm^{-1} .

V.11.3 {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]-chrom(0)} [**37c**]

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClCrO}_5\text{P}$

molare Masse: 394.71 g/mol

Chromatographische Säule: -20 °C; $\varnothing = 2$ cm, $h = 9$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 150 mL Petrolether, 100 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 95+5), 50 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether: 90+10) und 50 mL Diethylether; hellgrüne Fraktion; Rückstand mit n-Pentan gewaschen bis fast weiß.

Ausbeute: 231.9 mg (F1gw: (14 % verunreinigt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$)))

Schmelzpunkt: 57 °C

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13.4$ Hz, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.83 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.86-1.88 (m, 6H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 2.01 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 7.05 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 326.8$ Hz, 1H, PHCl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 10.6$ (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 11.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 12.1-12.2 (m_c , $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$ (2x)), 19.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 62.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1$), 131.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp^*), 138.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, Cp^*), 142.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, Cp^*), 145.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.7$ Hz, Cp^*), 215.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.6$ Hz, *cis*-CO), 220.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, *trans*-CO).

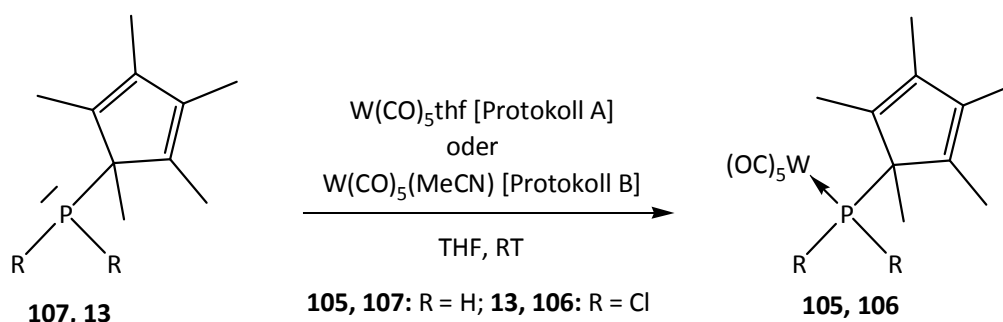
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 137.5$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl_3): $\delta = 137.5$ (dm_c , $^1J_{\text{P,H}} = 326.8$ Hz).

MS (Auswahl): $m/z = 394 [M^{*+}, 24], 254 [(M-5CO)^{*+}, 95], 201 [(Cp^*PCl)^{*+}, 48], 167 [(Cp^*PH)^{*+}, 100], 135 [(Cp^*)^{*+}, 21], 119 [(Cp^* -Me -H)^{*+}, 23], 105 [(Cp^* -2Me)^{*+}, 14], 91 [(Cp^* -2Me -CH_2)^{*+}, 8]$.

IR (Auswahl ($\nu(CO)$, KBr): $\tilde{\nu} = 2070 (m), 1998 (m, \text{Schulter!}), 1942 (s) \text{ cm}^{-1}$.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Phosphankomplexe **105** und **106**:



Protokoll A (**105, 106**): 3.0 g (8.5 mmol) Wolframhexacarbonyl werden in 400 mL Tetrahydrofuran (THF) eine Stunde bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ im Photolysereaktor mit einer 150 W Mitteldruck-Quecksilberdampf-UV-Lampe (TQ150, Heraeus Noblelight, Hanau, Germany) bestrahlt. Die gelbe Reaktionslösung wird nun zu einer Lösung von 1.43 g (8.5 mmol) Pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (Cp^*PH_2) **107** bzw. 2.0 g (8.5 mmol) Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (Cp^*PCl_2) **13** in 40 mL THF getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das hellgrüne Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und chromatographisch aufgereinigt.

Protokoll B (**106**): 3.6 g (9.9 mmol) Acetonitrilwolframpentacarbonyl werden in 50 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und dann 2.4 g (10.0 mmol) Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (Cp^*PCl_2) **13** zugegeben. Hierbei verfärbt sich die Reaktionslösung sofort von leuchtend gelb nach dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wird zunächst bei Raumtemperatur gerührt (ca. 9 Tage) und dann bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ (24 Stunden) [^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle]. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und chromatographisch aufgereinigt.

V.11.4 {Pentacarbonyl-[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]-
wolfram(0)} [105]

Summenformel: C₁₅H₁₇O₅PW

molare Masse: 492.11 g/mol

Chromatographische Säule: -50 °C; Ø = 4 cm, h = 15 cm Al₂O₃ (neutral), Petrolether.

Ausbeute: 1.68 g (40 %)]

Schmelzpunkt: 62 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 1.48 (d, ³J_{P,H} = 12.7 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.84 (d, ⁵J_{P,H} = 4.7 Hz, 6H, Cp*-C^{3/4}-CH₃), 1.86 (d, ⁴J_{P,H} = 0.9 Hz, 6H, Cp*-C^{2/5}-CH₃), 4.84 (d, ¹J_{P,H} = 316.4 Hz, 2H, PH₂).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 9.0 (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, Cp*-C^{2/5}-CH₃), 10.4 (d, ⁴J_{P,C} = 1.3 Hz, Cp*-C^{3/4}-CH₃), 21.5 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 51.2 (d, ¹J_{P,C} = 17.1 Hz, Cp*-C¹), 134.2 (d, ²J_{P,C} = 2.3 Hz, Cp*-C^{2/5}), 139.4 (d, ³J_{P,C} = 6.5 Hz, Cp*-C^{3/4}), 194.2 (d_{Sat}, ²J_{P,C} = 6.8 Hz, ¹J_{W,C} = 124.8 Hz, *cis*-CO), 197.0 (d, ²J_{P,C} = 23.9 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = -60.8 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 226.3 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = -60.8 (tm_{cSat}, ¹J_{W,P} = 226.3 Hz, ¹J_{P,H} = 316.6 Hz).

³¹P-NMR (202.4 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = -59.35 (t q sept sept_{Sat}, ¹J_{W,P} = 226.7 Hz, ¹J_{P,H} = 316.6 Hz, ³J_{P,H} = 12.7 Hz (q), ⁵J_{P,H} = 4.5 Hz (sept), ⁴J_{P,H} = 0.8 Hz (sept)).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 492 [M⁺⁺, 56]; 406 [((OC)₂WPCp*)⁺⁺, 58]; 378 [(OC)WPCp*)⁺⁺, 40]; 299 [((OC)₃WP)⁺⁺, 10]; 271 [((OC)₂WP)⁺⁺, 8]; 135 [(Cp*)⁺⁺, 100]; 119 [(Cp* -Me -H)⁺⁺, 41]; 105 [(Cp* -2Me)⁺⁺, 30]; 91 [(Cp* -2Me -CH₂)⁺⁺, 14].

V.11.5 {Pentacarbonyl-[dichlor-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-
phosphan]-wolfram(0)} [106]

Summenformel: C₁₅H₁₅Cl₂O₅PW

molare Masse: 561.00 g/mol

EXPERIMENTELLER TEIL

Chromatographische Säule: -20 °C; Ø = 2 cm, h = 11 cm Al₂O₃ (neutral), Petrolether.

Ausbeute: 3.22 g (68 %) [A]; 3.15 g (57 %) [B]

Schmelzpunkt: 94-96 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 1.64 (d, ³J_{P,H} = 15.9 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.90 (dm_C, ⁴J_{P,H} = 7.2 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 6H, Cp*-CH₃), 2.00 (dm_C, ⁵J_{P,H} = 2.5 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 6H, Cp*-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 14.6 (d, J_{P,C} = 2.3 Hz, Cp*-CH₃), 15.1 (d, J_{P,C} = 1.0 Hz, Cp*-CH₃), 16.4 (d, ²J_{P,C} = 7.1 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 72.1 (d, ¹J_{P,C} = 11.3 Hz, Cp*-C¹), 137.8 (d, J_{P,C} = 8.4 Hz, Cp*), 148.8 (d, J_{P,C} = 9.7 Hz, Cp*), 197.6 (d_{Sat}, ²J_{P,C} = 7.8 Hz, ¹J_{W,C} = 127.0 Hz, *cis*-CO), 200.1 (d, ²J_{P,C} = 45.6 Hz, *trans*-CO).

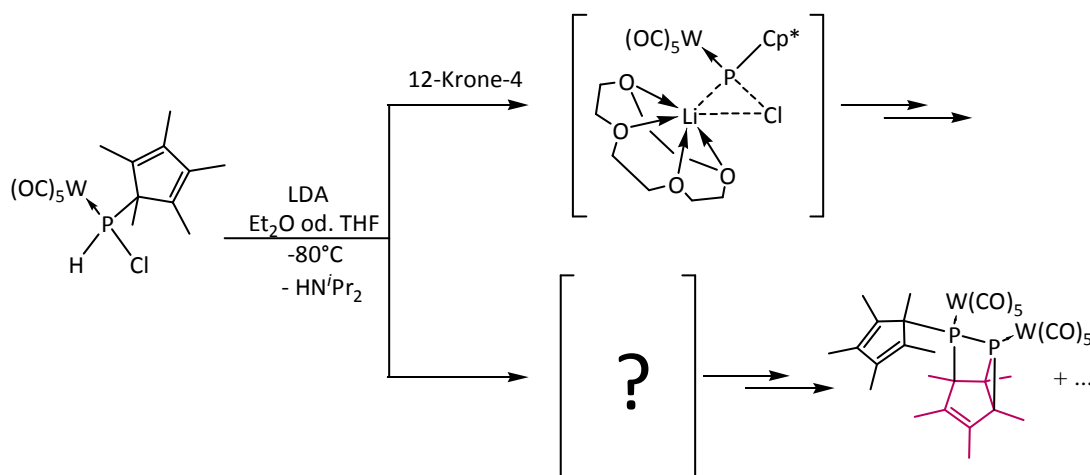
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 153.2 (s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 329.3 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃): δ = 153.2 (br s_{Sat}, ¹J_{W,P} = 329.3 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 561 [M⁺⁺, 3], 525 [((OC)₅WCp*PCI)⁺⁺, 2], 201 [(Cp*PCI)⁺⁺, 100], 135 [(Cp*)⁺⁺, 47], 119 [(Cp* -Me -H)⁺⁺, 18], 105 [(Cp* -2Me)⁺⁺, 13], 91 [(Cp* -2Me -CH₂)⁺⁺, 6].

V.12 Erzeugung und Reaktion von Phosphinidenoidkomplexen

V.12.1 Reaktion von {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]wolfram(0)} [37a] mit Lithiumdiisopropylamid



In einem kleinen Schlenkrohr werden 0.11 mmol Lithiumdiisopropylamid [LDA; hergestellt aus 0.07 mL ⁿButyllithium [1.6 M in Hexan] und 32 µL Diisopropylamin in 0.2 mL Diethylether (-20 °C; EtOH/N₂)] in ca. 0.5-0.7 mL Et₂O/ THF oder THF-d₈ gelöst in ein NMR-Rohr überführt und auf -80 °C abgekühlt. In einem zweiten Schlenkrohr werden 53 mg (0.1 mmol) {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]wolfram(0)} **37a** in ca. 0.5-0.7 mL desselben Lösungsmittels gelöst und je nach Experiment mit 16 µL (0.1 mmol) 12-Krone-4 versetzt, ebenfalls auf ca. -50 °C vorgekühlt und dann mittels einer Doppelkanüle langsam zu der LDA-Lösung getropft. Zur Durchmischung wird das NMR-Rohr kurz geschüttelt und dann so schnell wie möglich bei ca. -80 °C in das vorgekühlte Spektrometer verbracht. Zur Reaktionsverfolgung werden verschiedene Messungen (³¹P{¹H}, ³¹P, ⁷Li) durchgeführt und die Temperatur schrittweise (zumeist in 10 °C Intervallen) erhöht. Zur Charakterisierung wurden in deuteriertem THF-d₈ multinukleare NMR-Experimente bei -80 °C durchgeführt und mit unter denselben Bedingungen aufgenommenen Vergleichsspektren anderer in der Reaktionslösung vorhandener Verbindungen (Diisopropylamin, 12-Krone-4) verglichen.

Charakterisierung:Summenformel: C₂₃H₃₁ClLiO₉PWmolare Masse: 708.69 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 1.49$ (d, $J_{\text{P,H}} = 9.3$ Hz, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.65 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.73 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.77 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.81 (br. s, 16H, 12-Krone-4).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (300.1 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 1.49$ (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.65 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.74 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.77 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.81 (br s, 16H, 12-Krone-4).

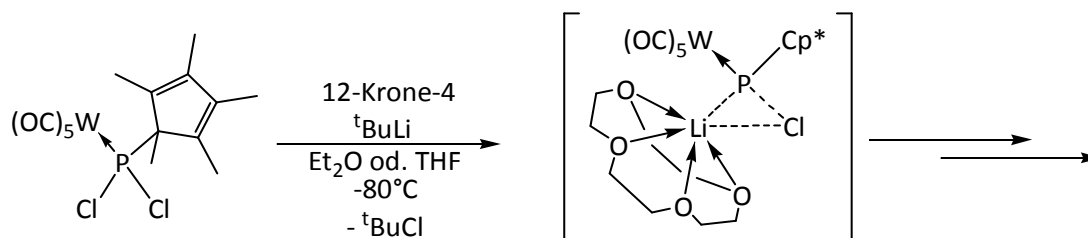
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 9.8$ (d, $J_{\text{P,C}} = 21.0$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.1 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.8 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 12.2 (s, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 20.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 60.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 57.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 65.0 (br. s, 12-Krone-4), 130.6 (s, Cp^*), 134.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 22.6$ Hz, Cp^*), 135.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, Cp^*), 147.7 (s, Cp^*), 201.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, *cis*-CO), 206.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 279.4$ (br s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} \approx 80$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 279.4$ (br s).

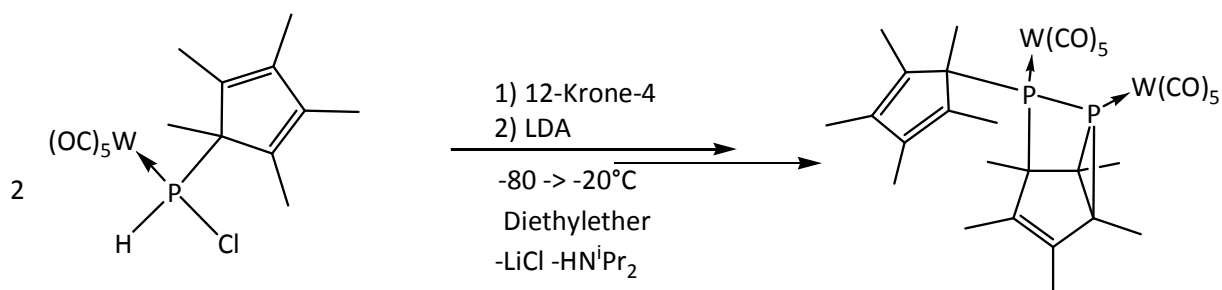
$^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = -1.771$ (br d, $J_{\text{X,Li}} = 31.1$ Hz (oder -1.904 (br s), -1.638 (br s)), -1.196 (d, $J_{\text{X,Li}} = 5.1$ Hz), 0.537 (sehr br s ("Buckel")), 0.851 (dd, $J_{\text{X,Li}} = 24.0$ Hz, $J_{\text{X,Li}} = 6.4$ Hz).

V.12.2 Reaktion von {Pentacarbonyl[dichlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan- κP]wolfram(0)} [**106**] mit $^t\text{BuLi}$



In einem kleinen Schlenkrohr werden 56 mg (0.10 mmol) {Pentacarbonyl[dichlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]-wolfram(0)} **106** in 0.5 mL Diethylether gelöst und mit 16 μL (0.10 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Die Lösung wird mittels einer Doppelkanüle in ein NMR-Rohr überführt und auf -100 °C abgekühlt [EtOH/N₂]. In einem zweiten Schlenkrohr werden 0.07 mL (0.11 mmol) ^tButyllithium [1.5 M in *n*-Pentan] (^tBuLi) in 0.5 mL Diethylether gelöst, ebenfalls auf -100 °C abgekühlt und dann die Lösung mittels einer Doppelkanüle zu der Phosphankomplexlösung getropft. Zur Durchmischung wird das NMR-Rohr kurz geschüttelt und dann so schnell wie möglich bei ca. -80 °C in das vorgekühlte Spektrometer verbracht. Zur Reaktionsverfolgung werden verschiedene Messungen (³¹P{¹H}, ³¹P, ⁷Li) durchgeführt und die Temperatur schrittweise (zumeist in 10 °C Intervallen) erhöht.

V.12.3 {Decacarbonyl-[μ-(1,2,3,4,5-Pentamethyl-7-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-6,7-diphosphatricyclo[3.2.0.0^{4,6}]hept-2-en-κP6:κP7)]diwolfram(0)} [**112**]



In einem 50 mL Schlenkrohr werden bei ca. -20 °C (EtOH/N₂) [Wichtig ist: unter 0 °C!] 0.64 mL (1.0 mmol) ⁿButyllithium in 1.5 mL Diethylether (Et₂O) vorgelegt und dann 0.28 mL (2.0 mmol) *Diisopropylamin* (HNⁱPr₂) mittels einer Spritze zugetropft. Nachdem die Mischung ca. 15 min bei ca. -20 °C gerührt wurde, wird das erzeugte Lithiumdiisopropylamid (LDA) im Hochvakuum getrocknet. Der entstandene weiße Feststoff wird nun in 10 mL Diethylether gelöst und auf -100 °C abgekühlt.

In einem separaten Schlenkrohr werden 442 mg (0.84 mmol) {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]-wolfram(0)} **37a** in nochmals 10 mL Diethylether gelöst und dann 136 μL (0.84 mmol) 12-

Krone-4 zugeben und ebenfalls auf ca. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. (Feststoffbildung, daher wieder aus dem Kältebad entfernt um restliche Lösung zutropfen zu können). Nun wird diese Lösung langsam per Doppelkanüle zu der LDA-Lösung getropft (ca. 10 min) und mit nochmals 10 mL Diethylether verdünnt. Die gelb-orange leicht trübe Reaktionslösung wird langsam (ca. 4h) bis auf ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut und dann die gelb-bräunliche Reaktionsmischung im Hochvakuum getrocknet. $\{^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR-Kontrolle (Et}_2\text{O)}\}$

Die Reaktionsmischung wird mit 20 mL Diethylether extrahiert⁴ und das so erhaltene Rohprodukt über eine chromatographische Säule gereinigt: $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varnothing = 2$, $h = 2\text{ cm}$ Al_2O_3 (neutral), welche bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 30 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether + Diethylether: 50+50) und 50 mL Diethylether eluiert wurde, dann auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut und mit 40 mL THF eluiert wurde. Bei der Aufgabe blieb ein in Diethylether schlecht löslicher hellgelber Rückstand zurück, der sich als (mit "LiCl" verunreinigtes Produkt) erwies. Reines Produkt war in der 2. und 3. Fraktion (eluiert mit Et_2O bzw. THF) enthalten, die 1. Fraktion enthielt neben ca. 51% Produkt u. a. auch 34% Edukt und 6% {Pentacarbonyl[1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl-phosphan- κP]wolfram(0)} ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR-Abschätzung}$).

Charakterisierung :

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$

molare Masse: 980.18 g/mol

Ausbeute: 113.2 mg (27 %); hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 112-114 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 30 $^{\circ}\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 1.16$ (d, $J_{\text{P,H}} = 13.1\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.18 (d, $J_{\text{P,H}} = 19.8\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.39 (ddd, $J_{\text{P,H}} = 5.7\text{ Hz}$, $J_{\text{P,H}} = 2.5\text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.1\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.54 (d, $J_{\text{P,H}} = 22.2\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.69 (dd, $J_{\text{P,H}} = 17.2\text{ Hz}$, $J_{\text{P,H}} = 0.5\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.79-1.82 (m_c , 6H, CH_3), 1.87 (br s, 3H, CH_3), 1.98 (br s, 3H, CH_3), 2.14 (br s, 3H, CH_3).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (300.1 MHz, 30 $^{\circ}\text{C}$, THF- d_8) : $\delta = 1.16$ (s, 3H, CH_3), 1.19 (s, 3H, CH_3), 1.40 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.01\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.55 (s, 3H, CH_3), 1.69 (s, 3H, CH_3), 1.79-1.82 (m_c , 6H, CH_3), 1.87 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.01\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.98 (br s, 3H, CH_3), 2.14 (br s, 3H, CH_3).

⁴ VIELLEICHT BESSER ANDERS WG. LÖSLICHKEIT!

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, THF-d8) : $\delta = 7.3$ (dd, $J_{\text{P,C}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 1.0$ Hz, CH₃), 9.2 (s, CH₃), 10.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, CH₃), 10.1 (s, CH₃), 11.1 (s, CH₃), 11.2 (s, CH₃), 11.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, CH₃), 14.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.3$ Hz, CH₃), 20.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.6$ Hz, CH₃), 25.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, CH₃), 57.4 (pseudo t, $J_{\text{P,C}} = 5.9$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 58.4-58.6 (m_C, Cp* oder C^{Käfig}), 68.5 (dd, $J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 69.0 (dd, $J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 131.4 (dd, $J_{\text{P,C}} = 9.2$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 5.0$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 133.1 (dd, $J_{\text{P,C}} = 11.8$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 8.2$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 133.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 134.9 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4.3$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 3.7$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 137.5 (dd, $J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 0.6$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 139.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, Cp* oder C^{Käfig}), 194.7 (dd, $J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 0.8$ Hz, *cis*-CO), 197.2 (dd, $J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 3.7$ Hz, *cis*-CO). (*trans*-CO nicht detektiert)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, THF-d8) : $\delta = -101.6$ (d_{Sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 234.0$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 142.4$ Hz), 41.4 (d_{Sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 225.1$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 142.4$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, THF-d8) : $\delta = -101.6$ (d(ps.)quint_{Sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 234.0$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 142.4$ Hz (d), $J \approx 20$ Hz), 41.4 (d_{Sat}, $^1J_{\text{W,P}} = 225.1$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 142.4$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 980$ [M⁺⁺, 0.6], 924 [(M - 2CO)⁺⁺, 0.8], 812 [(M - 6CO)⁺⁺, 0.2], 705 [(M - Cp* - 5CO)⁺⁺, 1], 677 [(M - Cp* - 6CO)⁺⁺, 0.6], 649 [(M - Cp* - 7CO)⁺⁺, 0.6], 621 [(M - Cp* - 8CO)⁺⁺, 0.3], 593 [(M - Cp* - 9CO)⁺⁺, 0.4], 521 [(M - (W(CO)₅ - Cp*)⁺⁺, 8], 493 [(M - (W(CO)₅ - Cp* - CO)⁺⁺, 1], 437 [(M - (W(CO)₅ - Cp* - 3CO)⁺⁺, 7], 301 [(Cp*₂P)⁺⁺, 8], 166 [(Cp*P)⁺⁺, 2.2], 135 [(Cp*)⁺⁺, 100], 119 [(Cp* - Me - H)⁺⁺, 19], 105 [(Cp* - 2Me)⁺⁺, 11], 91 [(Cp* - 2Me - CH₂)⁺⁺, 6]

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2075$ (m), 2065 (m), 1987 (m), 1980 (m), 1965 (s), 1941 (s), 1927 (s), 1917 (s), 1908 (s) cm⁻¹.

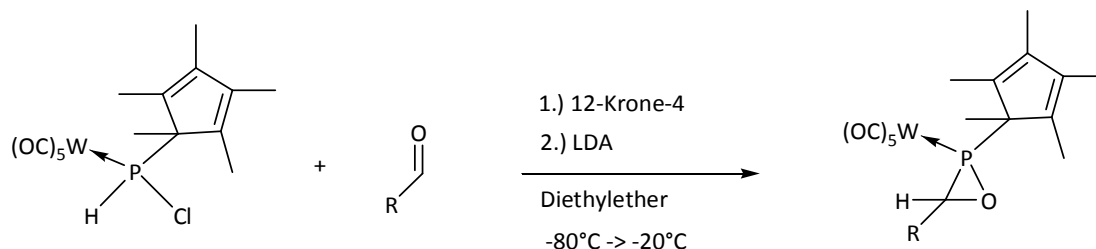
UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 227.0 (1.523) nm (d-d-Übergang).

Röntgenstruktur: gstr054 (joerg158) (Kristallograph: Jörg Daniels); Daten im Anhang: S. 287.

Elementaranalyse:

ber.:	C	36.76 %	H	3.08 %	N	--- %
gef.:	C	38.51 %	H	3.56 %	N	--- %

V.13 Synthese von P-Cp*-Oxaphosphirankomplexen

Allgemeine Synthesevorschriften für P-Cp*-Oxaphosphiranwolframkomplexe:

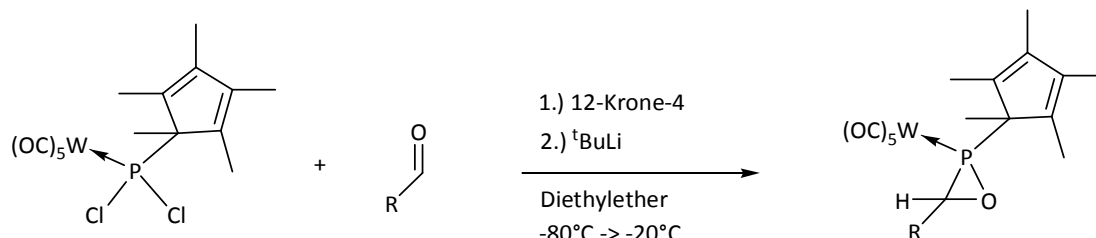
Protokoll A (89a-f): In einem 50 mL Schlenkgefäß wird Lithiumdiisopropylamid [LDA; hergestellt aus ⁿButyllithium [1.6 M in Hexan] und Diisopropylamin in Diethylether (Et₂O) (-20 °C; EtOH/N₂)] in Diethylether (V^{LDA}) gelöst und auf -80 °C abgekühlt.

	R	LDA: n [mmol] (V ^{nBuLi} / V ^{HNiPr₂} [mL])	37a m [mg] (n [mmol])	12-Krone-4 V [μL]	Aldehyd V [μL] od. m* [mg]	Et ₂ O [mL] V ^{LDA} / V ^R
89a	Ph	0.5 (0.32 / 0.07)	221 (0.42)	68	43	5 / 5
89b	<i>o</i> -Tol	1.0 (0.64 / 0.14)	442 (0.84)	136	98	10 / 10
89c	<i>o</i> -Anis	1.0 (0.64 / 0.14)	442 (0.84)	136	115*	10 / 10
89d	^t Bu	1.0 (0.64 / 0.14)	442 (0.84)	136	190	10 / 10
89e	Me	0.6 (0.35 / 0.08)	246 (0.47)	76	ca. 26	2 / 2
89f	ⁿ Pr	0.5 (0.32 / 0.07)	221 (0.42)	68	38	5 / 5

In einem zweiten 50 mL Schlenkgefäß wird {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]wolfram(0)} **37a** ebenfalls in Diethylether (V^R) gelöst und dann mit äquimolaren Mengen an 12-Krone-4 und Aldehyd (siehe Tabelle) versetzt. Die auf ca. -50 °C vorgekühlte Lösung wird dann entweder durch einen (kühlbaren) Tropftrichter (-50 °C) oder mittels einer Doppelkanüle unter schnellem Rühren langsam zu der LDA-Lösung getropft. Die Reaktionslösung wird nun für ca. 2 Stunden langsam von -80 °C auf ca. -20 °C unter ständigem Rühren aufgetaut und schließlich (in der Kälte) im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt {Kontroll-NMR (in *n*-Pentan)}.

Der Rückstand wird bei Raumtemperatur mit 15 mL-40 mL *n*-Pentan extrahiert und dann abfiltriert (Glasfritte oder Kanüle mit Filteraufsatz). Das im Hochvakuum getrocknete

Rohprodukt wird je nach Bedarf mittels Tieftemperatursäulenchromatographie und/ oder vorsichtiges Waschen mit *n*-Pentan in der Kälte gereinigt.



Protokoll B (89a,e,g): In einem 50 mL Schlenkgefäß werden 230 mg (0.41 mmol) {Pentacarbonyl[dichlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]-wolfram(0)} **106** in 5 mL Et₂O gelöst und erst mit 74 μL (0.46 mmol) 12-Krone-4 und schließlich mit 46 μL (0.46 mmol) Benzaldehyd (**a**), (ca.) 0.03 mL⁵ (0.53 mmol) Acetaldehyd (**e**; soll: 26 μL (0.46 mmol)) bzw. 42 μL (0.46 mmol) Isobutyraldehyd (**g**) versetzt und auf -80 °C abgekühlt [EtOH/N₂]

In einem zweiten Schlenkgefäß werden 0.3 mL (0.46 mmol) ^tButyllithium [1.5 M in *n*-Pentan] (^tBuLi) in 5 mL Et₂O gelöst und ebenfalls auf -80 °C abgekühlt. Die ^tBuLi-Lösung wird nun mittels einer Doppelkanüle zu dem Reaktionsgemisch getropft und langsam von -80 °C → -20 °C (ca. 2 Stunden) erwärmt (langsam Kältebad auftauen lassen). Schließlich wird (in der Kälte) im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt {³¹P{¹H}-NMR-Reaktionskontrolle (in Diethylether)}

Der Rückstand wird mit 20 mL *n*-Pentan extrahiert und dann abfiltriert (Glasfritte oder Kanüle mit Filteraufsatz). Das im Hochvakuum getrocknete Rohprodukt wird nach Bedarf mittels Tieftemperatursäulenchromatographie und/ oder waschen mit *n*-Pentan in der Kälte gereinigt.

⁵ Durch die niedrige Siedetemperatur von Acetaldehyd (26 °C) kam es zu Problemen beim genauen Abmessen des benötigten Volumens, so wurde stattdessen ein Überschuss verwendet.

V.13.1 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram(0)} [89a]

Darstellung: Protokoll A und B

Summenformel: $C_{22}H_{21}O_6PW$ molare Masse: 596.21 g/mol

Aufreinigung: durch Waschen mit *n*-Pentan [A] bzw. chromatographische Säule [B]: -10 °C; $\varnothing = 1$ cm, $h = 4$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 20 mL Petrolether 60:40 und 20 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether 95+5) → Produkt in blass gelber Fraktion, vorsichtig bei -70 °C mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 182 mg (73 %) [A] bzw. 54 mg (22 %) [B] Schmelzpunkt: 103 °C (Zersetzung)

1H -NMR (300 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 0.83$ (d, $^3J_{P,H} = 11.3$ Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.65 (m_c, 6H, Cp*-CH₃), 1.68 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.93 (s, 3H, Cp*-CH₃), 4.23 (s, 1H, POC-H), 7.05-7.37 (m_c, 5H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 9.5$ (d, $J_{P,C} = 3.2$ Hz, Cp*-CH₃), 10.1 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Cp*-CH₃), 10.2 (d, $J_{P,C} = 1.3$ Hz, Cp*-CH₃), 10.6 (d, $J_{P,C} = 1.6$ Hz, Cp*-CH₃), 12.0 (d, $J_{P,C} = 4.8$ Hz, Cp*-C¹-CH₃), 55.5 (d, $J_{P,C} = 17.5$ Hz, P-CH(Ph)), 63.0 (d, $^1J_{P,C} = 10.0$ Hz, Cp*-C¹), 125.0 (d, $J_{P,C} = 2.9$ Hz, Ph), 127.2 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Ph), 127.5 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Ph), 131.6 (d, $J_{P,C} = 7.4$ Hz, Cp*), 134.0 (s, Ph), 136.8 (d, $J_{P,C} = 1.6$ Hz, Cp*), 140.7 (d, $J_{P,C} = 6.1$ Hz, Cp*), 143.0 (d, $J_{P,C} = 7.8$ Hz, Cp*), 194.8 (d, $^2J_{P,C} = 8.4$ Hz, $^1J_{W,C} = 125.2$ Hz, *cis*-CO), 197.3 (d, $^2J_{P,C} = 37.5$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 31.6$ (s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 309.0$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 31.6$ (br. s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 309.0$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 596$ [M^{++} , 17], 490 [((OC)₅WPCp*)⁺⁺, 57], 456 [(M-5CO)⁺⁺, 26], 406 [((OC)₂WPCp*)⁺⁺, 100], 378 [((OC)WPCp*)⁺⁺, 22], 299 [((OC)₃WP)⁺⁺, 14], 271 [((OC)₂WP)⁺⁺, 5], 135 [(Cp*)⁺⁺, 22], 119 [(Cp* -Me -H)⁺⁺, 18], 105 [(Cp* -2Me)⁺⁺, 9] 91 [(Cp* -2Me -CH₂)⁺⁺, 5]

IR (Auswahl (ν (CO), KBr): $\tilde{\nu} = 2074$ (s), 1992 (s), 1937 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 288.30 (0.352), 229,00 (2.382) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr009 (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 298.

Elementaranalyse:

ber.:	C	44.32 %	H	3.55 %	N	--- %
gef.:	C	44.39 %	H	3.69 %	N	--- %

V.13.2 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methylphenyl)-oxaphosphiran-κP]wolfram (0)} [**89b**]

Darstellung: Protokoll A

Summenformel: $C_{23}H_{23}O_6PW$

molare Masse: 610.07 g/mol

Aufreinigung: Waschen mit *n*-Pentan

Ausbeute: 420 mg (73 %)

Schmelzpunkt: 108-9 °C (Zersetzung)

1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 0.65 (d, $J_{P,H}$ = 11.3 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.41-1.45 (m_c, 6H, Cp*-CH₃), 1.52 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.75 (s, 3H, Cp*-CH₃ oder Ar-CH₃), 1.92 (s, 3H, Cp*-CH₃ oder Ar-CH₃), 3.92 (s, 1H, POC-H), 6.72 (d, $J_{H,H}$ = 6.99 Hz, 1H, Ar), 6.81-6.91 (m_c, 2H, Ar), 7.40 (d, $J_{H,H}$ = 6.99 Hz, 1H, Ar).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 9.9 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, Cp*-CH₃), 10.0 (d, $J_{P,C}$ = 1.8 Hz, Cp*-CH₃), 10.3 (d, $J_{P,C}$ = 1.2 Hz, Cp*-CH₃), 10.5 (d, $J_{P,C}$ = 1.8 Hz, Cp*-CH₃), 12.2 (d, $J_{P,C}$ = 4.8 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 17.8 (s, Ar-CH₃), 54.9 (d, $J_{P,C}$ = 15.5 Hz, POCH), 63.1 (d, $J_{P,C}$ = 10.1 Hz, Cp*-C¹), 125.0 (d, $J_{P,C}$ = 4.8 Hz, Ar), 125.1 (d, $J_{P,C}$ = 2.4 Hz, Ar), 127.1 (d, $J_{P,C}$ = 2.4 Hz, Ar), 128.8 (d, $J_{P,C}$ = 2.4 Hz, Ar), 132.0 (d, $J_{P,C}$ = 8.3 Hz, Cp* oder Ar), 132.1 (s, Cp* oder Ar), 134.2 (d, $J_{P,C}$ = 1.8 Hz, Cp* oder Ar), 136.5 (s, Cp* oder Ar), 141.0 (d, $J_{P,C}$ = 1.2 Hz, Cp*), 142.8 (d, $J_{P,C}$ = 6.0 Hz, Cp*), 192.8 (d_{Sat}, $^2J_{P,C}$ = 8.3 Hz, $^1J_{W,C}$ = 125.2 Hz, *cis*-CO), 194.2 (d, $^2J_{P,C}$ = 37.6 Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 32.1 (s_{Sat}, $^1J_{W,P}$ = 307.7 Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): δ = 32.1 (br s_{Sat}, $^1J_{W,P}$ = 307.7 Hz).

EXPERIMENTELLER TEIL

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 610$ [M^{++} , 19], 526 [$(\text{M} - 3\text{CO})^{++}$, 13], 490 [$(\text{OC})_5\text{WPCp}^*$] $^{++}$, 12], 406 [$(\text{OC})_2\text{WPCp}^*$] $^{++}$, 25], 299 [$(\text{OC})_3\text{W,P}$] $^{++}$, 3], 135 [$(\text{Cp}^*)^{++}$, 42], 134 [$(\text{Cp}^* - \text{H})^{++}$, 100], 119 [$(\text{Cp}^* - \text{Me} - \text{H})^{++}$, 28], 105 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me})^{++}$, 7] 91 [$(\text{Cp}^* - 2\text{Me} - \text{CH}_2)^{++}$, 3].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2073$ (s), 1990 (s), 1934 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 288.50 (0.466), 228.50 (2.914) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr035/joerg57 [A1] (Kristallograph: Jörg Daniels); Daten im Anhang: S. 305.

Elementaranalyse:

ber.:	C	45.27 %	H	3.80 %	N	--- %
gef.:	C	45.22 %	H	3.97 %	N	--- %

V.13.3 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methoxyphenyl)-oxaphosphiran- κP]wolfram (0)} [**89c**]

Darstellung : Protokoll A

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{PW}$

molare Masse: 626.24 g/mol

Aufreinigung: Waschen mit *n*-Pentan

Ausbeute: 391 mg (74 %)

Schmelzpunkt: 78-80 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 0.95$ (d, $J_{\text{P,H}} = 11.3$ Hz, 3H, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 1.68-1.70 (m, 6H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.92 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 1.98 (s, 3H, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 3.34 (s, 3H, Ar-OCH₃), 4.46 (d, $J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz, 3H, POC-H), 6.46 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H, Ar), 6.88 ("t", $J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, Ar), 7.09 ("t", $J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, Ar), 7.60 (d"q", $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz (d), $J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz (q), 1H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 10.5$ (d, $J_{\text{P,C}} = 3.0$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 11.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 11.6 (s, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 12.1 (s, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$), 13.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.0$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1 - \text{CH}_3$), 54.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 20.2$ Hz, POCH), 54.8 (s, Ar-OCH₃), 64.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{C}^1$), 110.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz,

m-Ar-H), 121.0 (d, $J_{P,C} = 2.0$ Hz, m-Ar-H), 124.1 (s, *i*-Ar), 127.3 (d, $J_{P,C} = 4.0$ Hz, *o*-Ar-H), 129.5 (d, $J_{P,C} = 2.0$ Hz, *p*-Ar-H), 133.6 (d, $J_{P,C} = 7.0$ Hz, Cp*), 138.2 (s, Cp*), 141.9 (d, $J_{P,C} = 6.0$ Hz, Cp*), 144.1 (d, $J_{P,C} = 8.0$ Hz, Cp*), 157.9 (s, *o*-Ar-OCH₃), 194.4 (d, $J_{P,C} = 8.0$ Hz, *cis*-CO), 195.9 (d, $J_{P,C} = 36.9$ Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (202.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): $\delta = 30.9$ (s_{Sat} , $^1J_{W,P} = 306.4$ Hz).

³¹P-NMR (202.4 MHz, 25 °C, C₆D₆): $\delta = 30.9$ (br. s_{Sat} , $^1J_{W,P} = 306.4$ Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): $m/z = 626$ [M⁺, 17], 542 [(M-3CO)⁺, 14], 135 [(Cp*)⁺, 100], 119 [(Cp*-Me-H)⁺, 32], 105 [(Cp*-2Me)⁺, 19], 91 [(Cp*-2Me-CH₂)⁺, 27].

IR (Auswahl (ν (CO), KBr): $\tilde{\nu} = 2078$ (s), 1989 (m/s), 1935 (m/s) cm⁻¹.

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 285.50 (0.198), 229.00 (1.214) nm (d-d-Übergänge).

Elementaranalyse:

ber.:	C	44.11 %	H	3.70 %	N	--- %
gef.:	C	43.46 %	H	4.03 %	N	--- %

V.13.4 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89d]

Darstellung : Protokoll A

Summenformel: C₂₀H₂₅O₆PW

molare Masse: 576.22 g/mol

Aufreinigung: Chromatographische Säule: -20 °C; $\varnothing = 1$ cm, $h = 3$ cm Al₂O₃ (neutral); eluiert mit 50 mL Petrolether 60:40; Produkt in hellgelber Fraktion; hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 418 mg (86 %)

Schmelzpunkt: 104 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆): $\delta = 0.74$ (d, $^3J_{P,H} = 10.4$ Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.08 (s, 9H, ^tBu-CH₃), 1.61-1.64 (m_c, 9H, Cp*-CH₃), 1.88 (s, 3H, Cp*-CH₃), 2.92 (s, 1H, POC-H).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 0.75$ (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 1.09 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.61 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.63 (s, 6H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.88 (s, 3H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 2.92 (s, 1H, POC-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 9.3$ (d, $J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.0$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 13.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 26.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, $^t\text{Bu-CH}_3$ (3x)), 31.1 (s, ^tBu), 62.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 63.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 19.1$ Hz, POCH), 132.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.1$ Hz, Cp^*), 138.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, Cp^*), 140.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, Cp^*), 142.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp^*), 194.2 (d_{Sat} , $J_{\text{P,C}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{W,C}} = 125.8$ Hz, *cis*-CO), 194.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 35.9$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 11.0$ (s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 298.8$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 11.0$ (br. s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 298.8$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 576$ [M^{*+} , 7], 490 [((OC)₅WPCp*)^{*+}, 42], 406 [((OC)₂WPCp*)^{*+}, 100], 378 [((OC)WPCp*)^{*+}, 19], 299 [((OC)₃WP)^{*+}, 13], 271 [((OC)₂WP)^{*+}, 5.8], 166 [(PCp*)^{*+}, 7], 135 [(Cp*)^{*+}, 30], 119 [(Cp* -Me -H)^{*+}, 15], 105 [(Cp* -2Me)^{*+}, 11] 91 [(Cp* -2Me -CH₂)^{*+}, 5].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$), KBr): $\tilde{\nu} = 2074$ (m), 1991 (m), 1947 (s), 1921 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 286.50 (0.194), 233.50 (1.405) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr013 [A1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 313.

Elementaranalyse:

ber.:	C	41.69 %	H	4.37 %	N	--- %
gef.:	C	41.76 %	H	4.39 %	N	--- %

V.13.5 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [89e]

Darstellung : Protokoll A und B

Summenformel: $C_{17}H_{19}O_6PW$ molare Masse: 534.14 g/mol

Ausbeute: 240 mg (98 %) [A] bzw. 112 mg (51 %) [B] Schmelzpunkt: 108 °C

Aufreinigung: durch Waschen mit *n*-Pentan [A] bzw. chromatographische Säule [B]: -10 °C; $\varnothing = 0.5$ cm, $h = 5$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 60 mL Petrolether 60:40, 40 mL Lösungsmittelgemisch (Petrolether+Diethylether; 95+5) und 80 mL Diethylether; Produkt in hellgelber Fraktion; hellgelber Feststoff.

1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 0.70$ (d, $^3J_{P,H} = 11.3$ Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.28 (dd, $^3J_{P,H} = 14.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 3H, POC-CH₃), 1.55 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.63 (m_C, 3H, Cp*-CH₃), 1.65 (m_C, 3H, Cp*-CH₃), 1.86 (m_C, 3H, Cp*-CH₃), 2.94 (q, $J_{P,H} = 0.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 1H, POC-H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 9.3$ (d, $J_{P,C} = 2.9$ Hz, Cp*-CH₃), 10.0 (d, $J_{P,C} = 1.6$ Hz, Cp*-CH₃), 10.1 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, Cp*-CH₃), 10.6 (d, $J_{P,C} = 1.6$ Hz, Cp*-CH₃), 11.7 (d, $J_{P,C} = 4.8$ Hz, Cp*-C¹-CH₃), 15.4 (d, $J_{P,C} = 2.9$ Hz, POC-CH₃), 51.2 (d, $J_{P,C} = 22.0$ Hz, POCH), 61.8 (d, $J_{P,C} = 7.8$ Hz, Cp*-C¹), 131.9 (d, $J_{P,C} = 7.1$ Hz, Cp*), 137.1 (d, $J_{P,C} = 1.9$ Hz, Cp*), 140.2 (d, $J_{P,C} = 5.8$ Hz, Cp*), 142.7 (d, $J_{P,C} = 7.8$ Hz, Cp*), 193.5 (d_{sat}, $^2J_{P,C} = 8.7$ Hz, $^1J_{W,C} = 125.3$ Hz, *cis*-CO), 195.0 (d, $^2J_{P,C} = 35.6$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 23.0$ (s_{sat}, $^1J_{W,P} = 297.5$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6) : $\delta = 23.0$ (br s_{sat}, $^1J_{W,P} = 297.5$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 534$ [M^{*+} , 15], 490 [((OC)₅WPCp*)^{*+}, 48], 406 [((OC)₂WPCp*)^{*+}, 100], 378 [((OC)WPCp*)^{*+}, 33], 299 [((OC)₃WP)^{*+}, 16], 271 [((OC)₂WP)^{*+}, 9], 135 [(Cp*)^{*+}, 23], 119 [(Cp* -Me -H)^{*+}, 18], 105 [(Cp* -2Me)^{*+}, 14], 91 [(Cp* -2Me -CH₂)^{*+}, 6].

IR (Auswahl (ν (CO), KBr): $\tilde{\nu} = 2076$ (s), 1990 (s), 1931 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{\max} (abs.) = 232.50 (3.205) nm (d-d-Übergang).

Röntgenstruktur: stroh (Kristallograph: Peter Jones, TU Braunschweig); Daten im Anhang: S. 320.

Elementaranalyse:

ber.:	C	38.23%	H	3.59 %	N	--- %
gef.:	C	38.01 %	H	3.66 %	N	--- %

V.13.6 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*n*-propyloxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} [**89f**]

Darstellung : Protokoll A

Summenformel: C₁₉H₂₃O₆PW molare Masse: 562.20 g/mol

Aufreinigung: Waschen mit *n*-Pentan; hellgelber Feststoff

Ausbeute: 171 mg (72 %)

Schmelzpunkt: 62 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 0.75 (d, ³J_{P,H} = 11.4 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, ⁿPr-CH₃), 1.36-1.48 (m_c, 2H, ⁿPr-CH₂), 1.61-1.72 (m_c, 11H, 3x Cp*-CH₃ + ⁿPr-CH₂), 1.88 (s, 3H, Cp*-CH₃), 3.00 (t, J_{H,H} = 6.7 Hz, 1H, POC-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 9.3 (d, J_{P,C} = 3.2 Hz, Cp*-CH₃), 10.0 (d, J_{P,C} = 1.6 Hz, Cp*-CH₃), 10.1 (d, J_{P,C} = 2.3 Hz, Cp*-CH₃), 10.6 (d, J_{P,C} = 1.9 Hz, Cp*-CH₃), 11.9 (d, J_{P,C} = 5.2 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 12.5 (s, POC(H)CH₂CH₂-CH₃), 18.9 (d, J_{P,C} = 4.8 Hz, POC(H)CH₂-CH₂), 31.7 (d, J_{P,C} = 2.6 Hz, POC(H)-CH₂), 55.2 (d, J_{P,C} = 20.7 Hz, POCH), 61.8 (d, J_{P,C} = 7.8 Hz, Cp*-C¹), 131.8 (d, J_{P,C} = 7.1 Hz, Cp*), 137.2 (d, J_{P,C} = 1.6 Hz, Cp*), 140.2 (d, J_{P,C} = 6.1 Hz, Cp*), 142.7 (d, J_{P,C} = 7.8 Hz, Cp*), 193.6 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 125.4 Hz, ²J_{P,C} = 8.4 Hz, *cis*-CO), 194.9 (d, ²J_{P,C} = 35.6 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 22.8 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 298.8 Hz).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 22.8$ (br s_{Sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 298.8$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 562$ [M^{*+} , 10], 490 [((OC) $_5$ WPCp*) $^{*+}$, 39], 406 [((OC) $_2$ WPCp*) $^{*+}$, 100], 378 [(OC)WPCp*) $^{*+}$, 20], 299 [(OC) $_3$ WP) $^{*+}$, 11], 271 [(OC) $_2$ WP) $^{*+}$, 6], 135 [(Cp*) $^{*+}$, 30], 119 [(Cp* -Me -H) $^{*+}$, 14], 105 [(Cp* -2Me) $^{*+}$, 10] 91 [(Cp* -2Me -CH $_2$) $^{*+}$, 4].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$, KBr): $\tilde{\nu} = 2075$ (m), 1994 (m), 1965 (s, Schulter), 1939 (s), 1923 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (n -Pentan): λ_{max} (abs.) = 233.00 (1.017) nm (d-d-Übergang).

Röntgenstruktur: gstr012 [A1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); 2 unabhängige Moleküle, Fehlordnung im 2. Molekül: Sauerstoff und ^nPr -Gruppe; die Hauptlage ist zu 56, die Nebenlage zu 44 % populiert; Daten im Anhang: S. 325.

Elementaranalyse:

ber.:	C	40.59 %	H	4.12 %	N	--- %
gef.:	C	41.26 %	H	4.48 %	N	--- %

V.13.7 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- κP]wolfram (0)} [89g]

Darstellung : Protokoll B

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{PW}$ molare Masse: 562.20 g/mol

Aufreinigung: Chromatographische Säule: -10 °C; $\varnothing = 0.5$ cm, $h = 5$ cm Al_2O_3 (neutral); eluiert mit 40 mL Petrolether 60:40 und 40 mL Diethylether; Produkt in hellgelber Fraktion; Waschen in n -Pentan; weißer Feststoff

Ausbeute: 102 mg (44 %)

Schmelzpunkt: 118 °C

^1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 0.75$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.3$ Hz, 3H, Cp*-C 1 -CH $_3$), 0.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, ^iPr -CH $_3$), 1.09 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, ^iPr -CH $_3$), 1.62 (s, 3H, Cp*-CH $_3$),

EXPERIMENTELLER TEIL

1.64 (m_C, 3H, Cp*-CH₃), 1.66 (m, 3H, Cp*-CH₃), 1.68-1.82 (m_C, 1H, POC-CH), 1.88 (s, 3H, Cp*-CH₃), 2.71 (d, ³J_{PH} = 10.1 Hz, 1H, POC-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 9.2 (d, J_{P,C} = 3.2 Hz, Cp*-CH₃), 10.0 (d, J_{P,C} = 1.3 Hz, Cp*-CH₃), 10.2 (d, J_{P,C} = 1.9 Hz, Cp*-CH₃), 10.6 (d, J_{P,C} = 1.6 Hz, Cp*-CH₃), 12.0 (d, J_{P,C} = 5.2 Hz, Cp*-C¹-CH₃), 17.9 (s, ⁱPr-CH₃(1)), 18.1 (d, J_{P,C} = 10.0 Hz, ⁱPr-CH₃(2)), 28.9 (d, J_{P,C} = 3.2 Hz, POC-CH), 60.7 (d, J_{P,C} = 20.0 Hz, POC-H), 61.9 (d, J_{P,C} = 8.1 Hz, Cp*-C¹), 131.7 (d, J_{P,C} = 7.1 Hz, Cp*), 137.3 (d, J_{P,C} = 1.9 Hz, Cp*), 140.2 (d, J_{P,C} = 6.1 Hz, Cp*), 142.9 (d, J_{P,C} = 7.8 Hz, Cp*), 193.5 (d_{sat}, ¹J_{W,C} = 125.4 Hz, ²J_{P,C} = 8.4 Hz, *cis*-CO), 194.9 (d, ²J_{P,C} = 35.6 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 24.7 (s_{sat}, ¹J_{W,P} = 298.8 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 24.7 (br s_{sat}, ¹J_{W,P} = 298.8 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 562 [M^{•+}, 17], 490 [((OC)₅WPCp*)^{•+}, 34], 406 [((OC)₂WPCp*)^{•+}, 100], 378 [((OC)WPCp*)^{•+}, 21], 327 [((OC)₄WP)^{•+}, 11], 299 [((OC)₃WP)^{•+}, 14], 271 [((OC)₂WP)^{•+}, 7], 135 [(Cp*)^{•+}, 22], 119 [(Cp* -Me -H)^{•+}, 16], 105 [(Cp* -2Me)^{•+}, 13] 91 [(Cp* -2Me -CH₂)^{•+}, 5].

IR (Auswahl (ν(CO), KBr): $\tilde{\nu}$ = 2077 (s), 1934 (m) cm⁻¹.

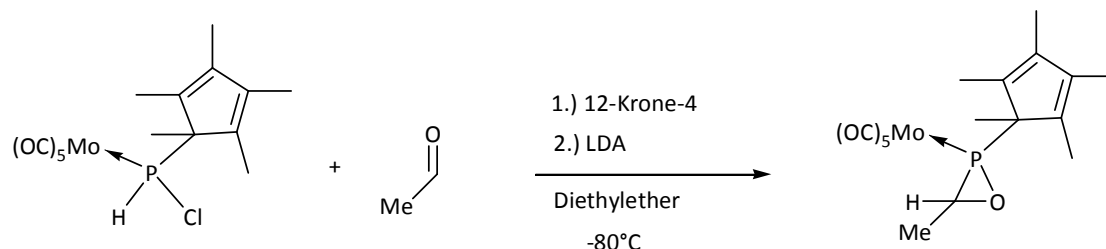
UV/Vis (n-Pentan): λ_{max} (abs.) = 287.50 (0.139), 231.70 (0.988), 216.30 (0.630), 211.50 (0.553), 203.30 (0.505) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr011 [A1] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg), fehlgeordnet: Phosphor, Sauerstoff und in den Methylgruppen des Cp*-Rings. C11-C14 haben eine Splitlage (C11s-C14s). Da die zugehörige Splittung des zentralen Cp-Rings nicht aufgelöst werden kann, sind die Bindungsabstände der Splitlagen der Peripherie zum Cp-Ring nicht plausibel und sollten nicht weiter diskutiert werden. Die Hauptlage ist zu 70% besetzt, die Nebenlage zu 30%; Daten im Anhang: S. 338.

Elementaranalyse:

ber.:	C	40.59 %	H	4.12 %	N	--- %
gef.:	C	40.45 %	H	4.27 %	N	--- %

V.13.8 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran-κP]molybdän (0)} [118]



In einem 50 mL Schlenkcolben oder Schlenkrohr werden 0.54 mmol Lithiumdiisopropylamid [LDA; hergestellt aus 0.34 mL ⁿButyllithium [1.6 M in Hexan] und 78 μL Diisopropylamin in 0.5 mL Diethylether (-20 °C; EtOH/N₂)] in 5.5 mL Diethylether gelöst und auf -80 °C abgekühlt.

In einem zweiten 50 mL Schlenkrohr werden 142 mg (0.46 mmol) {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]-molybdän(0)} **37b** in 5.5 mL Et₂O gelöst und erst mit 74 μL (0.46 mmol) 12-Krone-4 und schließlich mit 1 mL (18 mmol) Acetaldehyd versetzt, auf ca. -50 °C vorgekühlt und dann mittels einer Doppelkanüle unter schnellem Rühren langsam zu der LDA-Lösung getropft.

Die Reaktionslösung wird nun für ca. 2 Stunden langsam von -80 °C auf ca. -20 °C unter ständigem Rühren aufgetaut und schließlich (in der Kälte) im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt.

Der Rückstand wird bei Raumtemperatur mit 20 mL *n*-Pentan extrahiert und dann abfiltriert (Kanüle mit Filteraufsatz). Das im Hochvakuum getrocknete Rohprodukt wird durch vorsichtiges Waschen mit *n*-Pentan in der Kälte (~-100 °C) gereinigt.

Charakterisierung :

Summenformel: C₁₇H₁₉MoO₆P

molare Masse: 446.24 g/mol

Ausbeute: 167 mg (81%)

Schmelzpunkt: 92 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 0.70 (d, *J*_{P,H} = 10.6 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.31 (dd, *J*_{P,H} = 13.8 Hz, *J*_{H,H} = 5.9 Hz, 3H, POC-CH₃), 1.56 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.66 (m_c, (*J*_{P,H} = 4.34 Hz (d)), 6H, Cp*-CH₃), 1.86 (s, 3H, Cp*-CH₃), 2.98 (q, *J*_{H,H} = 5.76 Hz, 1H, POC-H).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 9.3$ (d, $J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, Cp^*-CH_3), 10.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, Cp^*-CH_3), 10.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, Cp^*-CH_3), 10.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, Cp^*-CH_3), 11.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.8$ Hz, $\text{Cp}^*-\text{C}^1-\text{CH}_3$), 15.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, $\text{POC}-\text{CH}_3$), 49.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 17.5$ Hz, POCH), 61.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz, Cp^*-C^1), 131.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.8$ Hz, Cp^*), 137.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, Cp^*), 139.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, Cp^*), 142.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp^*), 203.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 10.7$ Hz, *cis*-CO), 206.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 36.2$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 42.4$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 42.4$ (br. s).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 448$ [M^{*+} , 12], 404 [((OC)₅MoPCp*)^{*+}, 59], 320 [((OC)₂MoPCp*)^{*+}, 84], 292 [((OC)MoPCp*)^{*+}, 80], 280 [(MoP(O)Cp*)^{*+}, 64], 264 [(MoPCp*)^{*+}, 65], 258 [(überlagerte Signale)^{*+}, 100], 166 [(PCp*)^{*+}, 36], 135 [(Cp*)^{*+}, 88], 119 [(Cp* -Me -H)^{*+}, 41], 105 [(Cp* -2Me)^{*+}, 29], 91 [(Cp* -2Me -CH₂)^{*+}, 16].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$, KBr): $\tilde{\nu} = 2068$ (m), 1998 (m), 1961 (s, Schulter), 1937 (s), 1928 (s, Schulter) cm^{-1} .

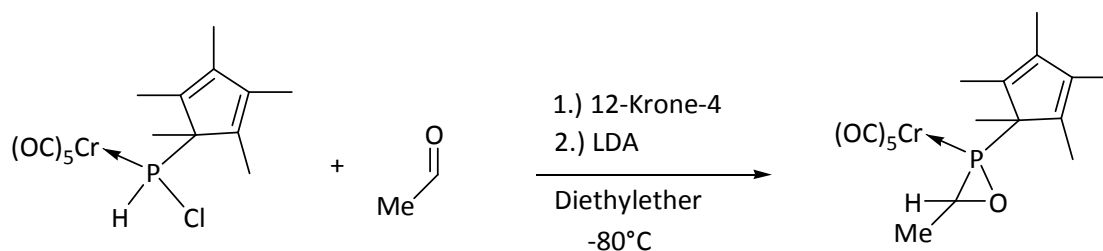
UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 295.50 (0.381), 237.50 (2.173) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr018 [A1]; 2 Moleküle (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang: S. 348.

Elementaranalyse:

ber.:	C	45.76 %	H	4.29 %	N	--- %
gef.:	C	45.64 %	H	4.39 %	N	--- %

V.13.9 {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran-κP]chrom(0)} [119]



In einem 50 mL Schlenkcolben oder Schlenkrohr werden 0.43 mmol Lithiumdiisopropylamid [LDA; hergestellt aus 0.27 mL ⁿButyllithium [1.6 M in Hexan] und 61 μL Diisopropylamin in 0.5 mL Diethylether (-20 °C; EtOH/N₂)] in 4.5 mL Diethylether gelöst und auf -80 °C abgekühlt.

In einem zweiten 50 mL Schlenkrohr werden 142 mg (0.36 mmol) {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan-κP]chrom(0)} **37c** in 4.5 mL Et₂O gelöst und erst mit 58 μL (0.36 mmol) 12-Krone-4 und schließlich mit 1 mL (18 mmol) Acetaldehyd versetzt, auf ca. -50 °C vorgekühlt und dann mittels einer Doppelkanüle unter schnellem Rühren langsam zu der LDA-Lösung getropft.

Die Reaktionslösung wird nun für ca. 2 Stunden langsam von -80 °C auf ca. -20 °C unter ständigem Rühren aufgetaut und schließlich (in der Kälte) im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt.

Der Rückstand wird bei Raumtemperatur mit 20 mL *n*-Pentan extrahiert und dann abfiltriert (Kanüle mit Filteraufsatz). Das im Hochvakuum getrocknete Rohprodukt wird durch vorsichtiges Waschen mit 1 mL *n*-Pentan in der Kälte (~-100 °C) gereinigt.

Charakterisierung :

Summenformel: C₁₇H₁₉CrO₆P

molare Masse: 402.30 g/mol

Ausbeute: 57 mg (40 %)

Schmelzpunkt: 90-95 °C

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, C₆D₆) : δ = 0.68 (d, *J*_{P,H} = 11.1 Hz, 3H, Cp*-C¹-CH₃), 1.33 (dd, *J*_{P,H} = 13.4 Hz, *J*_{H,H} = 5.9 Hz, 6H, POC-CH₃), 1.56 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.64 (m_c, 6H, Cp*-CH₃), 1.87 (s, 3H, Cp*-CH₃), 3.01 (q, *J*_{H,H} = 5.7 Hz, 1H, POC-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 9.3$ (d, $J_{\text{P,C}} = 2.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 9.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 10.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 12.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$), 14.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, POC-CH_3), 49.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 18.8$ Hz, POCH), 63.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-C}^1$), 131.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp^*), 137.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, Cp^*), 140.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, Cp^*), 142.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, Cp^*), 214.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 15.8$ Hz, *cis*-CO), 217.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 67.2$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, C_6D_6): $\delta = 67.2$ (br. s).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 402$ [$(\text{M})^{*+}$, 10], 358 [$((\text{OC})_5\text{CrPCp}^*)^{*+}$, 9], 330 [$((\text{OC})_4\text{CrPCp}^*)^{*+}$, 3], 246 [$((\text{OC})\text{CrPCp}^*)^{*+}$, 25], 234 [$(\text{CrP}(\text{O})\text{Cp}^*)^{*+}$, 100], 218 [$(\text{CrPCp}^*)^{*+}$, 26], 201 [$(\text{Cp}^*\text{PCL})^{*+}$, 11], 166 [$(\text{PCp}^*)^{*+}$, 3], 119 [$(\text{Cp}^* \text{-Me -H})^{*+}$, 10], 105 [$(\text{Cp}^* \text{-2Me})^{*+}$, 4], 91 [$(\text{Cp}^* \text{-2Me -CH}_2)^{*+}$, 3].

IR (Auswahl ($\nu(\text{CO})$, KBr): $\tilde{\nu} = 2068$ (m), 1992 (m), 1959 (s, Schulter), 1935 (s), 1924 (s, Schulter) cm^{-1} .

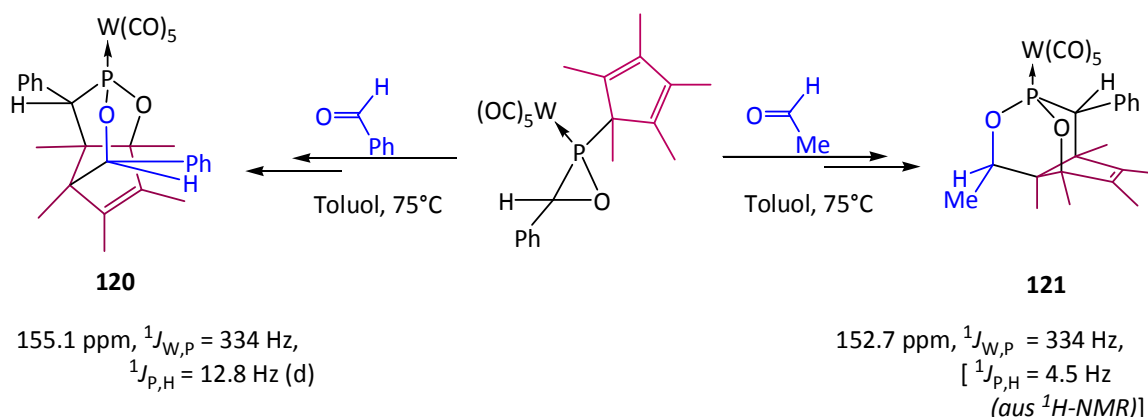
UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 231.50 (2.834) nm (d-d-Übergang).

Röntgenstruktur: gstr025/joerg01 [B1] (Kristallograph: Jörg Daniels); Daten im Anhang: S. 359.

Elementaranalyse⁶:

ber.:	C	50.75 %	H	4.76 %	N	--- %
gef.:	C	50.31 %	H	5.39 %	N	--- %

⁶ Probe hatte sich bei Messung grün verfärbt!

V.14 Reaktionen von *P*-Cp*-Oxaphosphirankomplex **89a**

Zu einer Lösung von 208 mg (0.35 mmol) {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram(0)} **89a** in 2.8 mL oder 1.5 mL Toluol werden 39 μ L (0.38 mmol) Benzaldehyd (**120**) bzw. 1.5 mL (26.5 mmol) (**121**) gegeben und für 4h bei 75°C thermolysiert [31 P-NMR-Kontrolle]. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt und die Rückstände mit 15 mL Petrolether extrahiert. Die Extrakte werden wiederum im Hochvakuum getrocknet und in der Kälte (ca. -20 °C) mit *n*-Pentan gewaschen.

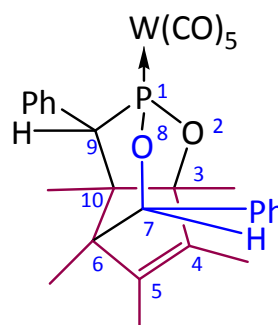
V.14.1 {Pentacarbonyl[3,4,5,6,10-pentamethyl-7,9-diphenyl-2,8-dioxo-1-phosphatricyclo[4.2.2.0^{3,7}]oct-4-en- κ P]wolfram (0)} [**120**]

Charakterisierung :

Summenformel: C₂₉H₂₇O₇WP

molare Masse: 702.33 g/mol

Ausbeute: 50 mg (20%)



Schmelzpunkt: 170-171 °C

1H -NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 0.66 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 0.91 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.33 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.76 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.77 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 4.08 (s, 1H, C(H)Ph), 5.12 (d, $J_{P,H} = 12.8$ Hz, 1H, C(H)Ph), 7.20-7.38 (m_c, 10H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 10.1 (s, C^{Käfig}-CH₃), 10.6 (s, C^{Käfig}-CH₃), 18.6 (d, $J_{P,C} = 5.4$ Hz, C^{Käfig}-CH₃), 19.0 (s, C^{Käfig}-CH₃), 21.1 (d, $J_{P,C} = 4.2$ Hz, C^{Käfig}-CH₃), 55.8 (s, C^{Käfig}), 56.1 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

$J_{P,C} = 22.1$ Hz, $C^{Käfig}(H)-Ph$), 60.1 (d, $J_{P,C} = 3.6$ Hz, $C^{Käfig}$), 87.6 (d, $J_{P,C} = 13.1$ Hz, $C^{Käfig}(H)-Ph$), 104.0 (d, $J_{P,C} = 9.5$ Hz, $C^{Käfig}$), 127.5 (s, Ph), 127.8 (s, Ph), 128.5 (s, Ph), 128.9 (s, Ph), 134.9 (d, $J_{P,C} = 5.4$ Hz, $C^{Käfig}$ oder Ph(*i*)), 135.4 (s, $C^{Käfig}$ oder Ph(*i*)), 138.4 (s, $C^{Käfig}$ oder Ph(*i*)), 138.6 (d, $J_{P,C} = 1.2$ Hz, $C^{Käfig}$ oder Ph(*i*)), 195.5 (d_{Sat}, $^1J_{W,C} = 125.8$ Hz, $^2J_{P,C} = 9.5$ Hz, *cis*-CO), 198.6 (d, $^2J_{P,C} = 33.4$ Hz, *trans*-CO).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : $\delta = 155.1$ (s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 334.4$ Hz).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, 30 °C, $CDCl_3$) : $\delta = 155.1$ (s_{Sat}, $^1J_{W,P} = 334.4$ Hz, $^2J_{P,H} = 12.7$ Hz).

MS (Auswahl, ^{184}W): $m/z = 702$ [M^{*+} , 100]; 674 [($M - CO$) $^{*+}$, 5]; 618 [($M - 3CO$) $^{*+}$, 63]; 596 [($M - Ph(H)CO$) $^{*+}$, 31]; 590 [($M - 4CO$) $^{*+}$, 15]; 562 [($M - 5CO$) $^{*+}$, 19]; 540 [($M - Ph(H)CO - 2CO$) $^{*+}$, 5]; 512 [($M - Ph(H)CO - 3CO$) $^{*+}$, 32]; 484 [($M - Ph(H)CO - 4CO$) $^{*+}$, 19]; 456 [($M - Ph(H)CO - 5CO$) $^{*+}$, 86]; 225 [($Cp^*C(H)Ph$) $^{*+}$, 32]; 210 [(($Cp^*C(H)Ph$) - Me) $^{*+}$, 14]; 195 [(($Cp^*C(H)Ph$) - 2Me) $^{*+}$, 23]; 135 [(Cp^*) $^{*+}$, 15]; 134 [($Cp^* - H$) $^{*+}$, 34]; 119 [($Cp^* - Me - H$) $^{*+}$, 11]; 105 [($Cp^* - 2Me$) $^{*+}$, 14]; 91 [($Cp^* - 2Me - CH_2$) $^{*+}$, 9].

IR (Auswahl ($\nu(CO)$, KBr): $\tilde{\nu} = 2074$ (m), 1983 (m), 1956 (s, Schulter), 1935 (s), 1928 (s), 1912 (m, Schulter), 1890 (m, Schulter) cm^{-1} .

Röntgenstruktur: tuete (Kristallograph: Peter Jones, TU Braunschweig); Daten im Anhang: S. 370.

Elementaranalyse:

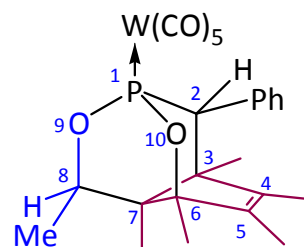
ber.:	C	49.59 %	H	3.87 %	N	--- %
gef.:	C	49.58 %	H	3.99 %	N	--- %

V.14.2 {Pentacarbonyl[3,4,5,6,7,8-hexamethyl-2-phenyl-9,10-dioxo-1-phosphatricyclo[4.3.1.0^{3,7}]non-4-en- λ P]wolfram (0)} [121]

Charakterisierung :

Summenformel: C₂₄H₂₅O₇PW

molare Masse: 640.26 g/mol



Ausbeute: 152 mg (68.0%)

Schmelzpunkt: 218 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 0.71 (q, $J_{H,H}$ = 1.1 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 0.89 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.30 (d, $J_{P,H}$ = 0.9 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.42 (s, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 1.66 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 3H, C(H)CH₃), 1.71 (q, $J_{H,H}$ = 1.1 Hz, 3H, C^{Käfig}-CH₃), 2.87 (d, $J_{P,H}$ = 4.5 Hz, 1H, C(H)Ph), 4.66 (dq, $J_{P,H}$ = 3.0 Hz (d), $J_{H,H}$ = 6.9 Hz (q), 1H, C(H)Me), 7.16-7.37 (m_c, 5H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 8.8 (s, C^{Käfig}-CH₃), 11.0 (s, C^{Käfig}-CH₃), 16.4 (d, $J_{P,C}$ = 1.9 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 16.9 (d, $J_{P,C}$ = 2.3 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 18.4 (d, $J_{P,C}$ = 2.3 Hz, C(H)-CH₃), 18.7 (d, $J_{P,C}$ = 4.2 Hz, C^{Käfig}-CH₃), 49.0 (d, $J_{P,C}$ = 22.3 Hz, C^{Käfig} (C^{8/10})), 54.3 (d, $J_{P,C}$ = 4.2 Hz, C^{Käfig} (C^{8/10})), 54.7 (d, $J_{P,C}$ = 21.7 Hz, C^{Käfig}(H)Ph (C⁷)), 74.9 (d, $J_{P,C}$ = 6.8 Hz, C^{Käfig}(H)Me (C⁶)), 93.2 (d, $J_{P,C}$ = 6.5 Hz, C^{Käfig} (C⁹)), 126.2 (d, $J_{P,C}$ = 1.6 Hz, *m*-Ph (C^{21/23})), 127.1 (s, *p*-Ph (C²²)), 127.5 (d, $J_{P,C}$ = 1.3 Hz, *m*-Ph (C^{21/23})), 129.3 (d, $J_{P,C}$ = 9.4 Hz, *o*-Ph (C^{20/24})), 130.9 (d, $J_{P,C}$ = 10.7 Hz, *o*-Ph (C^{20/24})), 133.0 (s, C^{Käfig} (C^{12/11})), 134.9 (d, $J_{P,C}$ = 6.8 Hz, *i*-Ph (C¹⁹)), 141.5 (s, C^{Käfig} (C^{11/12})), 194.5 (d_{Sat}, $J_{W,C}$ = 125.8 Hz, $J_{P,C}$ = 9.7 Hz, *cis*-CO), 198.5 (d, $J_{P,C}$ = 32.7 Hz, *trans*-CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 152.7 (s_{Sat}, $^1J_{W,P}$ = 334.4 Hz).

³¹P-NMR (121.5 MHz, 30 °C, CDCl₃) : δ = 152.7 (br s_{Sat}, $^1J_{W,P}$ = 334.4 Hz).

MS (Auswahl, ¹⁸⁴W): m/z = 640 [M⁺, 62], 612 [(M - CO)⁺, 7], 556 [(M - 3CO)⁺, 100], 528 [(M - 4CO)⁺, 29], 500 [(M - 5CO)⁺, 31], 456 [(M - Me(H)CO - 5CO)⁺, 23], 163 [(Cp* C(H)CH₃)⁺, 47], 148 [(Cp* C(H))⁺, 26], 133 [(Cp* - 2H)⁺, 48], 119 [(Cp* - CH₃-H)⁺, 13], 105 [(Cp* - 2Me)⁺, 14], 91 [(Cp* - 2Me - CH₂)⁺, 12].

IR (Auswahl (ν (CO), KBr): $\tilde{\nu}$ = 2075 (m), 1992 (m), 1957 (s), 1924 (s) cm⁻¹.

UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{\max} (abs.) = 290.50 (0.303), 229.50 (3.135) nm (d-d-Übergänge).

Röntgenstruktur: gstr019 [AA2] (Kristallograph: Gregor Schnakenburg); Daten im Anhang:
S. 374.

Elementaranalyse:

ber.:	C	45.02 %	H	3.94 %	N	--- %
gef.:	C	44.96 %	H	3.96 %	N	--- %

VI LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146-153; *Crystallographic Databases*, F. H. Allen, G. Bergerhoff, R. Sievers (Ed.), International Union of Crystallography, Bonn, **1987**.
- [2] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [3] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [4] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812-2821.
- [5] J. Mathew, T. Thomas, C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10800-10809.
- [6] B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 653-661.
- [7] K. D. Cooney, T. R. Cundari, N. W. Hoffman, K. A. Pittard, M. D. Temple, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4318-4324.
- [8] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics* **1990**, *9*, 1206-1210.
- [9] W. A. Herrmann, *Synth. Met. Organomet. Inorg. Chem* **2000**, *9*, 153-177.
- [10] A. Marinetti, V. Kruger, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 465-472.
- [11] S. E. Cremer, J. M. Cowles, F. R. Farr, H. O. Hwang, P. W. Kremer, A. C. Peterson, G. A. Gray, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 511-522.
- [12] S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. M. Arif, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1081-1082.
- [13] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1724-1727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1623-1626.
- [14] B. Breit, U. Bergsträsser, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043-1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055-1058; M. M. Al-Ktaifani, W. Bauer, U. Bergsträsser, B. Breit, M. D. Francis, F. W. Heinemann, P. B. Hitchcock, A. Mack, J. F. Nixon, H. Pritzkow, M. Regitz, M. Zeller, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2622-2633.
- [15] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 65-72.
- [16] G. Wilkinson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 5055-5058.
- [17] J. Liedtke, H. Rügger, S. Loss, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2596-2599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2478-2481.
- [18] J. Engelbrecht, T. Greiser, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 79-92.
- [19] J. H. Holloway, E. G. Hope, K. Jones, G. C. Saunders, J. Fawcett, N. Reeves, D. R. Russell, M. J. Atherton, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2681-2685.
- [20] N. H. T. Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1791-1795.
- [21] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549-1550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492-1494.

- [22] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 409-413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378-381.
- [23] M. J. van Eis, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, M. Lutz, A. L. Spek, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 129-136.
- [24] B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *Organometallics* **1997**, *16*, 4145-4149.
- [25] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *New J. Chem.* **1984**, *8*, 453.
- [26] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667-668.
- [27] U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 158-160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 215-217.
- [28] D. J. Darensbourg, F. A. Beckford, J. H. Reibenspies, *J. Cluster Sci.* **2000**, *11*, 95-107.
- [29] A. Zschunke, C. Mügge, M. v. Löwis, F. Krech, L. Weber, H. Schumann, H. G. Stammler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 127-134.
- [30] N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L143-L145.
- [31] M. B. Dinger, M. J. Scott, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 856-864.
- [32] C. H. Suresh, N. Koga, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1573-1578; O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693-704.
- [33] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191-213.
- [34] R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478-480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436-438.
- [35] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035-1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013-1014.
- [36] E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1058-1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1011-1012.
- [37] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 265-266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 280-282.
- [38] K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 67-68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 85-86.
- [39] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1681-1684.
- [40] P. Jutzi, N. Brusdeilins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1375-1380.
- [41] R. Streubel, U. Rohde, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2005-2012.
- [42] O. C. Presly, M. Green, J. C. Jeffery, E. Leiner, M. Murray, C. A. Russell, M. Scheer, U. Vogel, *Chem. Commun.* **2006**, 4542-4544.
- [43] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 693-700.
- [44] R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475-481.

- [45] N. Hoffmann, C. Wismach, L. Ernst, H.-M. Schiebel, P. G. Jones, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 1815-1821.
- [46] F. Mathey, G. Huttner, H. Lang, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 33-57.
- [47] T. Laue, A. Plagens, in *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1998**, S. 288-291.
- [48] H. Heimgartner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 271-297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 238-264.
- [49] Anmerkung: Die Benennung der in dieser Arbeit behandelten Heterocyclen richtet sich nach der modifizierten Handsch-Widman-Patterson-Nomenklatur, wobei mit dem schräggestellten H die gesättigte Position im Ring angegeben wird. Dabei beginnt die Nummerierung immer am Heteroatom bzw. bei Verbindungen mit mehreren verschiedenen Heteroatomen im Ring bei dem Atom größerer Priorität (z.B. N>P): : D. Hellwinkel, *Nomenklatur der Organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.
- [50] F. Mathey, M. Regitz, in *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: The rise of a new domain* (Ed.: F. Mathey), Pergamon Press, Amsterdam, **2001**, S. 17-55.
- [51] R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1102-1104.
- [52] M. Baudler, B. Carlsohn, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 1490.
- [53] P. Becker, H. Brombach, G. David, M. Leuer, H.-J. Metternich, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 771-782.
- [54] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997-1025.
- [55] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 456-461.
- [56] F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9098-9100.
- [57] F. Mathey, M. Regitz, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Sciven), Pergamon Press, Amsterdam, **1997**, S. 753-772.
- [58] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484-4485.
- [59] O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 227-229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 225-226.
- [60] A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1897-1902; R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 102-106.
- [61] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 45-46.
- [62] R. Streubel, A. Kusenberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1994**, 93-94, 281-284.
- [63] R. Streubel, Habilitationsschrift, *Über 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexe*, TU Braunschweig, **1997**.

- [64] U. Schiemann, Dissertation, *Untersuchungen zu Synthese und dualem Precursor-Verhalten von P-Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexen*, TU Braunschweig, **2001**.
- [65] R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175-192.
- [66] R. Streubel, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *223*, 91-109.
- [67] F. Mathey (Ed.), *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: The rise of a new domain*, Pergamon Press, Amsterdam, **2001**.
- [68] R. Streubel, M. Bode, U. Schiemann, C. Wismach, P. G. Jones, A. Monsees, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1215-1219.
- [69] D. Glueck, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7108-7117.
- [70] S. Fonquerna, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4239-4254.
- [71] A. Marinetti, *persönliche Mitteilung*.
- [72] H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627-5642.
- [73] R. Streubel, M. Bode, G. von Frantzius, C. Hrib, P. G. Jones, A. Monsees, *Organometallics* **2007**, *26*, 1371-1375.
- [74] G. v. Frantzius, *persönliche Mitteilung*.
- [75] GAUSSIAN03, RevB.02, 2003, Gaussian Inc. B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; Valence triple zeta + polarization basis 6-311g(d,p): R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654; A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [76] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [77] P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 317-322; M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917-1923.
- [78] A. Dombrowski, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Commun.* **1996**, 1705-1710.
- [79] A. Ostrowski, Dissertation, *Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Aryl-substituierten 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexen in Lösung*, TU Braunschweig, **1997**.
- [80] P. Diehl, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 568-580; L. G. Robinson, J. Jacobus, G. B. Savitsky, *J. Magn. Reson.* **1971**, *5*, 328-332; F. M. Dean, R. S. Varma, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2069-2081.
- [81] R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Organometallics* **2006**, *25*, 4830-4834.
- [82] S. Fankel, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.
- [83] M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 991-997.
- [84] S. R. Gilbertson, D. G. Genov, A. L. Rheingold, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2885-2888.
- [85] I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4599-4602.
- [86] M. A. M. Meester, R. C. J. Vriends, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 95-103.

- [87] M. Bode, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [88] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561-8562; E. N. Jacobsen, M. H. Wu, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III, Vol. 3* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer-Verlag, Berlin, **1999**, S. 1309; A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2771-2788; Review: G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784-6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [89] W. Ando, M. Ikeno, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6447-6449.
- [90] P. Jutzi, D. Eikenberg, E.-A. Bunte, A. Mohrke, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 1930-1934; Y. Wang, M. Dolg, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12751-12756; V. N. Khabashesku, K. N. Kudin, J. L. Margrave, L. Fredin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 248-260.
- [91] W. W. Schoeller, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 23.
- [92] Für Aziridine (N-Analoga) sind solche Isomerisierungsreaktionen wohlbekannt: R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1753-1755; R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [93] W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 576-580; W. W. Schoeller, T. Busch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 234-236; T. P. M. Goumans, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2941-2946.
- [94] G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3105-3111; F. U. Seifert, G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1089-1093.
- [95] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1188-1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166-1167.
- [96] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564-2566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427-2428.
- [97] A. Özbolat, G. v. Frantzius, J. Marinas Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488-9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327-9330.
- [98] Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 83-86.
- [99] S.-W. Huang, J. Wang, P.-C. Zhang, H.-Q. Mao, R.-X. Zhuo, K. W. Leong, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 306-311; Y. Iwasaki, K. Akiyoshi, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7637-7642.
- [100] Da die meisten Ergebnisse in Patenten beschrieben sind, hier nur einige ausgewählte Literaturzitate: X.-J. Huang, Z.-K. Xu, L.-S. Wan, Z.-G. Wang, J.-L. Wang, *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 322-330; L. Fontaine, D. Derouet, J. C. Brosse, *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 865-870; T. Biela, P. Klosinski, S. Penczek, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 763-774; H. Yasuda, M. Sumitani, A. Nakamura, *Macromolecules* **1981**, *14*, 458-460.
- [101] Z. S. Novikova, I. L. Odinets, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, 706; M. T. Boisdon, J. Barrans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 615-617.
- [102] Ein bizyklisches Derivat, siehe: R. S. Edmundson, E. W. Mitchell, *J. Chem. Soc., Sect. C* **1971**, 3179-3182.
- [103] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 2189-2191.

- [104] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1-S19.
- [105] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15-27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 41-52; W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1-10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1-10; T. Cantat, X. Jacques, L. Ricard, X. F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6051-6054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5947-5950.
- [106] G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697-756.
- [107] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324; H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256-4264; J. M. Denis, C. Girard, J. M. Conia, *Synthesis* **1972**, 549-551.
- [108] M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3343-3350.
- [109] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 714-715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 705-706.
- [110] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406-413; H. Lang, G. Huttner, I. Jibril, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 473-485.
- [111] A. Özbolat, A. A. Khan, G. v. Frantzius, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2150-2154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2104-2107.
- [112] A. Özbolat, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.
- [113] A. Özbolat, G. v. Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674-2676.
- [114] R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 115-117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 80-82.
- [115] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488-1492.
- [116] K. Diemert, A. Hinz, W. Kuchen, D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 379-387.
- [117] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483-2487.
- [118] A. A. Khan, R. Streubel, *persönliche Mitteilung*.
- [119] P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, C8-C10.
- [120] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873-881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 730-737.
- [121] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 53-58.
- [122] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222-233.
- [123] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, in *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 135-146; V. M. S. Gil, W. von Philipson, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409.
- [124] C. M. D. Komen, C. J. Horan, S. Krill, G. M. Gray, M. Lutz, A. L. Spek, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12507-12516.
- [125] J. Marinas Pérez, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.
- [126] Z. Fang, F. Gao, H. Ma, L. Tong, Q. Chen, W. Wei, *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* **2007**, *6*.

- [127] R. D. Pike, B. A. Reinecke, M. E. Dellinger, A. B. Wiles, J. D. Harper, J. R. Cole, K. A. Dendramis, B. D. Borne, J. L. Harris, W. T. Pennington, *Organometallics* **2004**, *23*, 1986-1990.
- [128] O. Krahe, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *in Druck*.
- [129] H. Heydt, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 381-386.
- [130] M. J. Aroney, M. S. Davies, T. W. Hambley, R. K. Pierens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 91-96.
- [131] D. M. Nimrod, D. R. Fitzwater, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2780-2784.
- [132] A. E. Wroblewski, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10168-10174.
- [133] W. Li, T. G. LaCour, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4548-4549.
- [134] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**; D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Oxford, **1988**.
- [135] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [136] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257-285.
- [137] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071-1074.
- [138] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 31-34.
- [139] vollständige Charakterisierung siehe: R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, TU Braunschweig, S. 122.
- [140] vollständige Charakterisierung siehe: R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, TU Braunschweig, S. 123.

ANHANG

VERZEICHNIS DER ISOLIERTEN VERBINDUNGEN

Nr.	Schema	³¹ P-NMR δ [ppm] ⁿ J _{X,Y} [Hz] (Lsm)	Name	Diskussion	Darst./ X-ray
10a		-107.8 ¹ J _{W,P} = 287.0 (CDCl ₃)	Pentacarbonyl-[3-(phenyl)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2H-azaphosphiren-κP]-wolfram(0)	II.1 S. 26	S.130/ --
10b		-86.1 (s) (CDCl ₃)	Pentacarbonyl-[3-(phenyl)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2H-azaphosphiren-κP]-molybdän(0)	II.1 S. 26	S.130/ --
37a		76.0 ¹ J _{W,P} = 274.7, ¹ J _{P,C} = 175.5, ¹ J _{P,H} = 337.0 (d) (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[chlor-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]wolfram(0)	III.3.1.2 S. 79	S. 163/ S. 283 (gstr045/ joerg123)
37b		106.5 ¹ J _{P,H} = 319.2 (d) (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[chlor-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]molybdän(0)	III.3.1.2 S. 79	S. 164/ --
37c		137.5 ¹ J _{P,H} = 326.8 (d) (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[chlor-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan-κP]chrom(0)	III.3.1.2 S. 79	S. 165/ --
105		-60.8 (CDCl ₃) ¹ J _{W,P} = 226.3, ¹ J _{P,H} = 316.6 (t), ³ J _{P,H} =12.7 (q), ⁵ J _{P,H} = 4.6 (sept), ⁴ J _{P,H} = 0.9 (sept)	Pentacarbonyl-[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]-wolfram(0)	III.3.1.2 S. 82	S. 167/ --
106		153.2 ¹ J _{W,P} = 329.3 Hz (CDCl ₃)	Pentacarbonyl-[dichlor-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]wolfram(0)	III.3.1.2 S. 82	S. 168/ --
12a		-66.8 ¹ J _{W,P} = 242.3, ³ J _{P,H} = 18.9 (q) (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2,3-bis(methoxy-carbonyl)-4-phospha-tetracyclo-[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]-wolfram(0)	II.2 S. 31	S. 132/ [27] (Paula (Udo!))

VERZEICHNIS DER ISOLIERTEN VERBINDUNGEN

12b		-88.5 $^1J_{W,P} = 231.1$, $^3J_{P,H} = 19.2$ (q) (Toluol-d8)	Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-phosphatetracyclo-[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]-oct-7-en- κ P]wolfram(0)	II.2.2 S. 34	S. 133/ --
12j		-76.9 $^1J_{W,P} = 232.7$, $^3J_{P,H} = 19$ (q) (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo-[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]oct-7-en- κ P]-wolfram(0)	II.2.2 S. 34	S. 134 S. 210 (gstr016)
53b		-106.3 (P ³) $^1J_{P,P} = 325.7$ (d) 23.4 (P ²) $^1J_{P,P} = 325.7$ (d) (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[6-(ethoxycarbonyl)-4,5,7,8,9-pentamethyl-2-(1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopenta-2',4'-dien-1'-yl)-2,3-diphosphatetracyclo-[4.3.0.0 ^{3,5} .0 ^{4,9}]non-7-en- κ P]-molybdän(0)	II.2.2 S. 34	[68] (Lilie)
58j		-54.2 ppm. $^3J_{P,H} = 17.8$ (q) (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo-[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]oct-7-en- κ P]-molybdän(0)	II.2.2 S. 34	S. 135 S. 220 (gstr061/ joerg121; [D1!!!])
62a,b		\underline{anti} : -133.4 $^1J_{W,P} = 270.8$ \underline{syn} : -128.5 $^1J_{W,P} = 263.2$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxycarbonylphosphiran- κ P]wolfram (0)	II.3 S. 43	S. 137/ --
63a,b		\underline{anti} : -142.6 $^1J_{W,P} = 255.6$ \underline{syn} : -138.5 $^1J_{W,P} = 269.6$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-phenylphosphiran- κ P]wolfram (0)	II.3 S. 43	S. 139/ S. 221 (str9 [63a])
64a,b		\underline{anti} : -150.3 $^1J_{W,P} = 250.5$ \underline{syn} : -152.9 $^1J_{W,P} = 255.6$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxyphosphiran- κ P]wolfram (0)	II.3 S. 43	S. 142/ --

VERZEICHNIS DER ISOLIERTEN VERBINDUNGEN

65a,b	<p><i>anti:syn</i> 1.2 : 1</p>	<p><i>anti</i>: -136.0</p> <p><i>syn</i>: -131.0 (C₆D₆)</p>	Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-ethoxyphosphiran-κP]-molybdän(0)	II.3 S. 43	S. 144/ --
67a,b		<p><i>a</i>: 125.0 ¹J_{W,P} = 260.7</p> <p><i>b</i>: 129.9 ¹J_{W,P} = 265.8 (CDCl₃)</p>	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxycarbonyl-5-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,2-azaphosphol-κP]wolfram(0)	II.3 S. 48	S. 146/ --
69		<p>84.9 ¹J_{W,P} = 265.8 (CDCl₃)</p>	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,2-azaphosphol-κP]wolfram(0)	II.3 S. 48	S. 146 S. 227 (gstr017)
76		<p>140.2 ¹J_{W,P} = 253.0, ¹J_{P,H} = 43.2 (d), J_{P,H} = 13.4 (q) (CDCl₃)</p>	Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-hydroxy-4-phosphatricyclo[3.3.0.0 ^{3,6}]-oct-7-en-κP]-wolfram(0)	II.5.1 S. 59	S. 151 S. 242 (gstr002)
77	C ₂₆ H ₂₇ O ₈ PW	<p>182.1 ppm ¹J_{W,P} = 258 J ≈ 17 (ps. quint) (CDCl₃)</p>	P,C-Käfigkomplex 77	II.5.1 S. 59	S. 151/ --
78		<p>174.6 ¹J_{W,P} = 264.6 J_{P,H} = 19.1 (ps quint) (CDCl₃)</p>	Pentacarbonyl[5,6-bis(carboxymethyl)-7-hydroxy-1,2,3,4,8-pentamethyl-7-phosphatricyclo[3.2.1.0 ^{4,8}]-hept-2-en-κP]wolfram(0)	II.5.1 S. 59	S. 151 S. 250 (gstr026/ joerg23)
79	C ₂₁ H ₂₃ O ₁₀ PW	<p>155.7 ¹J_{W,P} = 273.4, ¹J_{P,H} = 15.8 (quint) (CDCl₃)</p>	P,C-Käfigkomplex 79	II.5.1 S. 59	S. 151/ --
81a		<p>-109.1 (q), ³J_{P,H} = 9.8 (q) (C₆D₆)</p>	1,5,6,7,8-pentamethyl-2,3-bis(methoxy-carbonyl)-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]oct-7-en	II.5.2 S. 64	--
81b		<p>-127.4 (dq), ²⁺³J_{P,H} = 15.1 (d) ³J_{P,H} = 9.5 (q) (C₆D₆)</p>	1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxy-carbonyl)-4-phospha-tetracyclo[3.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,6}]oct-7-en	II.5.2 S. 64	S. 156/ --

VERZEICHNIS DER ISOLIERTEN VERBINDUNGEN

87a		138.6 $^1J_{W,P} = 284.8$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-diphenyl-1,3,4-dioxaphospholan-κP]-wolfram(0)	III.2 S.69	S. 158 S. 259 (str24)
87b		137.4 $^1J_{W,P} = 282.3$ (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-methyl-phenyl)-1,3,4-dioxaphospholan-κP]-wolfram(0)	III.2 S.69	S. 159 S. 265 (gstr001)
87c		136.6 $^1J_{W,P} = 286.1$ (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-methoxy-phenyl)-1,3,4-dioxaphospholan-κP]-wolfram(0)	III.2 S.69	S. 161 S. 274 (gstr010)
108		-80 °C (in-situ): 279.4 $^1J_{W,P} \approx 80$ Hz (THF-d8)	<i>P</i> -Cp*-Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex	III.3.1.3 S. 84	S. 169/ --
112		-101.6 (P ⁶) $^1J_{W,P} = 234.0$, $^1J_{P,P} = 142.4$ (d), $J_{PH} \approx 20$ (ps. quint), 41.4 (P ⁷) $^1J_{W,P} = 225.1$, $^1J_{P,P} = 142.4$ (d) (THF-d8)	Decacarbonyl-[μ-(1,2,3,4,5-Pentamethyl-7-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-6,7-diphosphatricyclo-[3.2.0.0 ^{4,6}]hept-2-en-κP6:κP7)]di-wolfram(0)	III.3.1.4 S. 88	S. 171/ S. 289 (gstr054/ joerg158)
89a		31.6 $^1J_{W,P} = 309.0$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 174/ S. 299 (gstr009)
89b		32.1 $^1J_{W,P} = 307.7$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methylphenyl)-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 177/ S. 306 (gstr035/ joerg57)
89c		30.9 $^1J_{W,P} = 306.4$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methoxyphenyl)-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 178/ --

VERZEICHNIS DER ISOLIERTEN VERBINDUNGEN

89d		11.0 $^1J_{W,P} = 298.8$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 179 S. 314 (gstr013)
89e		23.0 $^1J_{W,P} = 297.5$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 181 S. 321 (stroh)
89f		22.8 $^1J_{W,P} = 298.8$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 182 S. 326 (gstr012)
89g		24.7 $^1J_{W,P} = 298.8$ (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran-κP]-wolfram(0)	III.3.2 S. 93	S. 183 S. 339 (gstr011)
118		42.4 (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran-κP]-molybdän(0)	III.3.2 S. 101	S. 185 S. 349 (gstr018)
119		67.2 (C ₆ D ₆)	Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran-κP]-chrom(0)	III.3.2 S. 101	S. 187 S. 360 (gstr025)
120		155.1 $^1J_{W,P} = 334.4,$ $^2J_{P,H} = 12.7$ (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[3,4,5,6,10-pentamethyl-7,9-diphenyl-2,8-dioxo-1-phosphatricyclo-[4.2.2.0 ^{3,7}]-oct-4-en-κP]-wolfram(0)	III.4 S. 104	S. 189 S. 371 (tuete)
121		152.7 $^1J_{W,P} = 334.4$ (CDCl ₃)	Pentacarbonyl[3,4,5,6,7,8-hexamethyl-2-phenyl-9,10-dioxo-1-phosphatricyclo-[4.3.1.0 ^{3,7}]-non-4-en-κP]-wolfram(0)	III.4 S. 104	S. 191 S. 375 (gstr019)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Verzeichnis der Röntgenkristallstrukturdaten

- i. {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} (gstr016) [**12j**] 210
- ii. {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]molybdän(0)} (gstr061/joerg121) [**58j**]..... 220
- iii. {Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-phenylphosphiran- κ P]wolfram (0)} (str9) [**63a**] 221
- iv. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,2-azaphosphol- κ P]wolfram (0)} (gstr017) [**69**] 227
- v. {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-hydroxy-4-phosphatricyclo-[3.3.0.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} (gstr002) [**76**] 242
- vi. {Pentacarbonyl[5,6-bis(carboxymethyl)-7-hydroxy-1,2,3,4,8-pentamethyl-7-phosphatricyclo[3.2.1.0_{4,8}]hept-2-en- κ P]wolfram(0)} (gstr026/joerg23) [**78**] 250
- vii. {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-diphenyl-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} (str24) [**87a**] 259
- viii. {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-tolyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} (gstr001) [**87b**] 265
- ix. {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-Anisyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} (gstr010) [**87c**] 274
- x. {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]-wolfram(0)} (gstr045/joerg123) [**37a**] 283

xi.	{Decacarbonyl- $[\mu$ -(1,2,3,4,5-Pentamethyl-7-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-6,7-diphosphatricyclo[3.2.0.0 ^{4,6}]hept-2-en- κ P6: κ P7)]di-wolfram(0)} (gstr054/joerg158) [112]	289
xii.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram(0)} (gstr009) [89a]	299
xiii.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methylphenyl)-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr035/joerg57) [89b]	306
xiv.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-tert-butyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr013) [89d]	314
xv.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (stroh) [89e]	321
xvi.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr012) [89f]	326
xvii.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr011) [89g]	339
xviii.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]molybdän (0)} (gstr018) [118]	349
xix.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]chrom (0)} (gstr025/joerg01) [119]	360
xx.	{Pentacarbonyl[3,4,5,6,10-pentamethyl-7,9-diphenyl-2,8-dioxo-1-phosphatricyclo[4.2.2.0 ^{3,7}]oct-4-en- κ P]wolfram (0)} (tuete) [120]	371
xxi.	{Pentacarbonyl[3,4,5,6,7,8-hexamethyl-2-phenyl-9,10-dioxo-1-phosphatricyclo[4.3.1.0 ^{3,7}]non-4-en- κ P]wolfram (0)} (gstr019) [121]	375

- i. {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} (gstr016) [**12j**]

[B1] (split-Lage in der Et-Gruppe) - Die Splitlage an C18 lässt sich nicht auflösen, daher ist die Ellipse dort etwas verzerrt. Trotzdem ist die Kristallstruktur problemlos publizierbar.

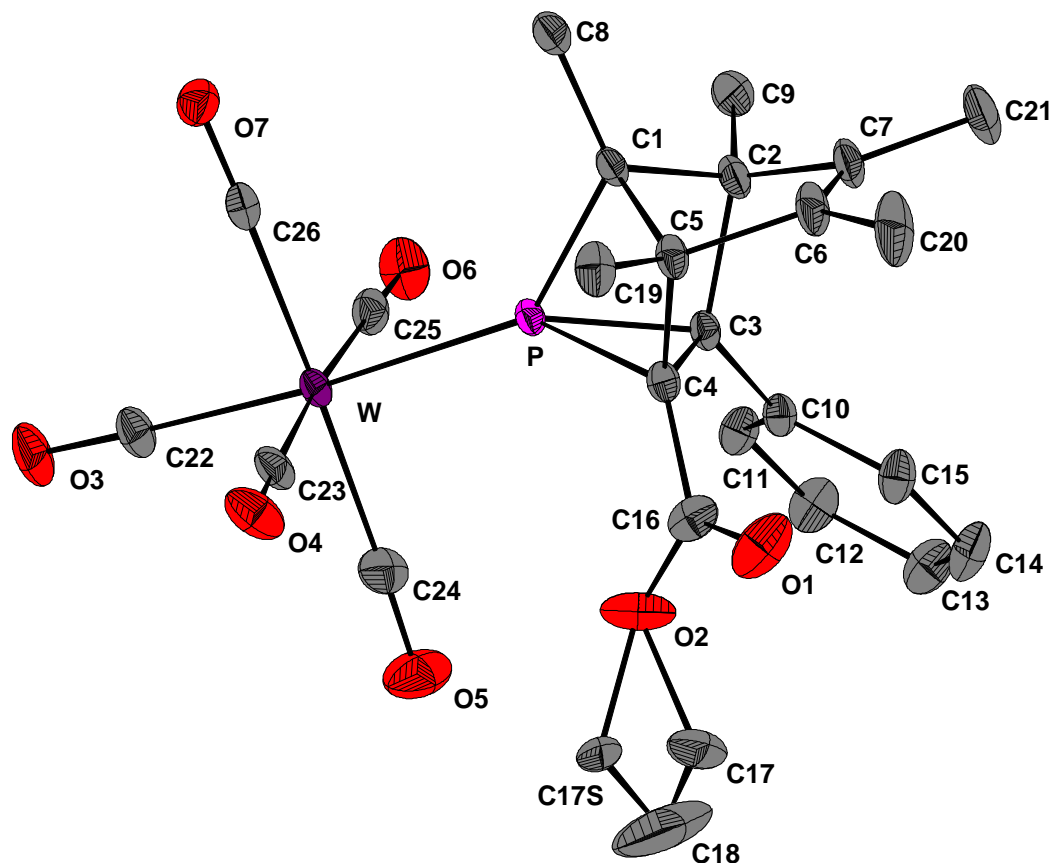


Tabelle i.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **12j**.

Strukturname	MBO-001.5/GSTR016	
Summenformel	C ₂₆ H ₂₅ O ₇ PW	
Molare Masse	664.28	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c	
Elementarzelle	a = 32.9185(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.9633(2) Å	$\beta = 120.6280(13)^\circ$
	c = 20.9422(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	5317.1(3) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.660 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.446 mm ⁻¹	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

F(000)	2608
Kristallgröße	0.56 x 0.32 x 0.16 mm
Gemessener Θ -Bereich	3.02 to 29.00 °
Indexgrenzen	-43<=h<=44, -9<=k<=12, -28<=l<=27
Reflexe, gemessen / unabhängig	22141 / 6972 [$R_{\text{int}} = 0.0545$]
Vollständigkeit für $\theta = 29.00$	98.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.42467 und 0.24781
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6972 / 6 / 331
Goodness-of-Fit an F^2	0.938
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0296$, $wR2 = 0.0611$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0482$, $wR2 = 0.0657$
Größtes Maximum und Minimum	1.681 und $-2.143 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle i.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12j**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	624(1)	2867(3)	-892(2)	26(1)
C(2)	824(1)	1383(3)	-1017(2)	29(1)
C(3)	1241(1)	1391(3)	-185(2)	22(1)
C(4)	1382(1)	3073(3)	-55(2)	23(1)
C(5)	1043(1)	3846(3)	-801(2)	27(1)
C(6)	1129(1)	3275(4)	-1400(2)	37(1)
C(7)	1004(1)	1838(4)	-1523(2)	37(1)
C(8)	123(1)	3331(4)	-1408(2)	36(1)
C(9)	518(1)	14(3)	-1206(2)	40(1)
C(10)	1592(1)	175(3)	165(2)	25(1)
C(11)	1528(1)	-973(3)	547(2)	32(1)
C(12)	1848(1)	-2135(3)	836(2)	40(1)
C(13)	2242(1)	-2154(3)	763(2)	43(1)
C(14)	2310(1)	-1016(3)	386(2)	42(1)
C(15)	1991(1)	138(3)	87(2)	34(1)
C(16)	1870(1)	3524(3)	441(2)	36(1)
C(17)	2574(2)	3264(7)	1578(4)	57(2)
C(17S)	2427(5)	3652(17)	1862(10)	42(4)
C(18)	2729(2)	2499(7)	2190(5)	134(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(18S)	2729(2)	2499(7)	2190(5)	134(3)
C(19)	1000(1)	5517(3)	-744(2)	36(1)
C(20)	1370(2)	4214(4)	-1710(3)	58(1)
C(21)	1055(2)	741(4)	-2024(2)	55(1)
C(22)	574(1)	2716(3)	1955(2)	34(1)
C(23)	1005(1)	4752(4)	1371(2)	32(1)
C(24)	1414(2)	1879(4)	1947(2)	40(1)
C(25)	547(1)	439(4)	955(2)	32(1)
C(26)	94(1)	3263(3)	437(2)	28(1)
O(1)	2103(1)	4225(3)	244(2)	57(1)
O(2)	2040(1)	3079(3)	1134(2)	58(1)
O(3)	460(1)	2801(3)	2383(2)	52(1)
O(4)	1149(1)	5938(2)	1476(2)	49(1)
O(5)	1777(1)	1468(3)	2395(2)	66(1)
O(6)	433(1)	-790(2)	823(2)	47(1)
O(7)	-293(1)	3613(2)	30(2)	38(1)
P	924(1)	2504(1)	153(1)	21(1)
W	758(1)	2598(1)	1174(1)	23(1)

Tabelle i.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **12j**.

C(1)-C(8)	1.497(5)	C(6)-C(20)	1.510(5)
C(1)-C(5)	1.563(4)	C(7)-C(21)	1.510(4)
C(1)-C(2)	1.563(4)	C(8)-H(8A)	0.9800
C(1)-P	1.916(3)	C(8)-H(8B)	0.9800
C(2)-C(9)	1.506(4)	C(8)-H(8C)	0.9800
C(2)-C(7)	1.511(4)	C(9)-H(9C)	0.9800
C(2)-C(3)	1.576(5)	C(9)-H(9B)	0.9800
C(3)-C(10)	1.482(4)	C(9)-H(9A)	0.9800
C(3)-C(4)	1.560(4)	C(10)-C(11)	1.384(4)
C(3)-P	1.827(3)	C(10)-C(15)	1.403(4)
C(4)-C(16)	1.456(5)	C(11)-C(12)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.546(5)	C(11)-H(11A)	0.9500
C(4)-P	1.844(3)	C(12)-C(13)	1.382(5)
C(5)-C(6)	1.511(4)	C(12)-H(12A)	0.9500
C(5)-C(19)	1.515(4)	C(13)-C(14)	1.378(5)
C(6)-C(7)	1.337(5)	C(13)-H(13A)	0.9500

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(14)-C(15)	1.377(4)	C(20)-H(20A)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9500	C(20)-H(20B)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9500	C(20)-H(20C)	0.9800
C(16)-O(1)	1.213(4)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(16)-O(2)	1.323(4)	C(21)-H(21B)	0.9800
C(17)-C(18)	1.307(9)	C(21)-H(21C)	0.9800
C(17)-O(2)	1.522(7)	C(22)-O(3)	1.138(4)
C(17)-H(17A)	0.9900	C(22)-W	2.014(3)
C(17)-H(17B)	0.9900	C(23)-O(4)	1.139(3)
C(17S)-O(2)	1.494(16)	C(23)-W	2.054(3)
C(17S)-H(17C)	0.9900	C(24)-O(5)	1.140(4)
C(17S)-H(17D)	0.9900	C(24)-W	2.035(4)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(25)-O(6)	1.151(4)
C(18)-H(18B)	0.9800	C(25)-W	2.028(3)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(26)-O(7)	1.156(4)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(26)-W	2.020(4)
C(19)-H(19B)	0.9800	P-W	2.4642(8)
C(19)-H(19C)	0.9800		
C(8)-C(1)-C(5)	120.8(3)	C(4)-C(3)-P	65.40(15)
C(8)-C(1)-C(2)	121.2(3)	C(2)-C(3)-P	94.72(19)
C(5)-C(1)-C(2)	94.5(2)	C(16)-C(4)-C(5)	124.2(3)
C(8)-C(1)-P	127.4(2)	C(16)-C(4)-C(3)	121.0(3)
C(5)-C(1)-P	92.7(2)	C(5)-C(4)-C(3)	105.0(2)
C(2)-C(1)-P	91.7(2)	C(16)-C(4)-P	130.3(3)
C(9)-C(2)-C(7)	119.0(3)	C(5)-C(4)-P	96.1(2)
C(9)-C(2)-C(1)	117.1(3)	C(3)-C(4)-P	64.30(15)
C(7)-C(2)-C(1)	103.6(2)	C(6)-C(5)-C(19)	117.7(3)
C(9)-C(2)-C(3)	112.6(3)	C(6)-C(5)-C(4)	110.1(3)
C(7)-C(2)-C(3)	110.0(3)	C(19)-C(5)-C(4)	114.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	90.9(2)	C(6)-C(5)-C(1)	103.7(3)
C(10)-C(3)-C(4)	122.4(3)	C(19)-C(5)-C(1)	116.9(3)
C(10)-C(3)-C(2)	124.3(2)	C(4)-C(5)-C(1)	90.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	102.2(2)	C(7)-C(6)-C(20)	129.3(3)
C(10)-C(3)-P	131.7(2)	C(7)-C(6)-C(5)	108.3(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(20)-C(6)-C(5)	122.0(3)	O(1)-C(16)-O(2)	122.8(4)
C(6)-C(7)-C(21)	128.9(3)	O(1)-C(16)-C(4)	124.0(4)
C(6)-C(7)-C(2)	108.6(3)	O(2)-C(16)-C(4)	113.3(3)
C(21)-C(7)-C(2)	122.4(3)	C(18)-C(17)-O(2)	107.2(6)
C(1)-C(8)-H(8A)	109.5	C(18)-C(17)-H(17A)	110.3
C(1)-C(8)-H(8B)	109.5	O(2)-C(17)-H(17A)	110.3
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(18)-C(17)-H(17B)	110.3
C(1)-C(8)-H(8C)	109.5	O(2)-C(17)-H(17B)	110.3
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	O(2)-C(17S)-H(17C)	110.5
C(2)-C(9)-H(9C)	109.5	O(2)-C(17S)-H(17D)	110.5
C(2)-C(9)-H(9B)	109.5	H(17C)-C(17S)-H(17D)	108.7
H(9C)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(2)-C(9)-H(9A)	109.5	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(9C)-C(9)-H(9A)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9A)	109.5	C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(10)-C(15)	118.5(3)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(10)-C(3)	121.4(3)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(15)-C(10)-C(3)	120.0(3)	C(5)-C(19)-H(19A)	109.5
C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)	C(5)-C(19)-H(19B)	109.5
C(12)-C(11)-H(11A)	119.8	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	119.8	C(5)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-C(12)-H(12A)	119.7	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	119.7	C(6)-C(20)-H(20A)	109.5
C(14)-C(13)-C(12)	119.4(3)	C(6)-C(20)-H(20B)	109.5
C(14)-C(13)-H(13A)	120.3	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13A)	120.3	C(6)-C(20)-H(20C)	109.5
C(15)-C(14)-C(13)	120.4(3)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(15)-C(14)-H(14A)	119.8	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	119.8	C(7)-C(21)-H(21A)	109.5
C(14)-C(15)-C(10)	120.5(3)	C(7)-C(21)-H(21B)	109.5
C(14)-C(15)-H(15A)	119.7	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(10)-C(15)-H(15A)	119.7	C(7)-C(21)-H(21C)	109.5

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(22)-W-C(26)	87.13(15)
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(22)-W-C(25)	91.42(12)
O(3)-C(22)-W	178.2(4)	C(26)-W-C(25)	89.78(13)
O(4)-C(23)-W	178.6(3)	C(22)-W-C(24)	90.47(15)
O(5)-C(24)-W	177.7(3)	C(26)-W-C(24)	177.22(12)
O(6)-C(25)-W	178.5(3)	C(25)-W-C(24)	88.89(15)
O(7)-C(26)-W	177.3(3)	C(22)-W-C(23)	92.32(12)
C(16)-O(2)-C(17S)	132.9(7)	C(26)-W-C(23)	92.30(13)
C(16)-O(2)-C(17)	110.4(4)	C(25)-W-C(23)	175.81(12)
C(17S)-O(2)-C(17)	38.8(6)	C(24)-W-C(23)	89.20(15)
C(3)-P-C(4)	50.30(12)	C(22)-W-P	175.90(12)
C(3)-P-C(1)	73.36(14)	C(26)-W-P	88.77(9)
C(4)-P-C(1)	71.95(15)	C(25)-W-P	88.38(9)
C(3)-P-W	141.09(10)	C(24)-W-P	93.63(11)
C(4)-P-W	140.00(11)	C(23)-W-P	88.02(9)
C(1)-P-W	140.62(10)		

Tabelle i.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12j**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	31(2)	30(1)	19(2)	-4(1)	14(2)	0(1)
C(2)	36(2)	31(2)	24(2)	-7(1)	19(2)	1(1)
C(3)	26(2)	24(1)	23(2)	-3(1)	17(2)	-3(1)
C(4)	29(2)	21(1)	24(2)	1(1)	17(2)	0(1)
C(5)	36(2)	29(2)	24(2)	3(1)	21(2)	4(1)
C(6)	52(3)	44(2)	29(2)	11(2)	31(2)	15(2)
C(7)	46(3)	49(2)	25(2)	-2(2)	25(2)	10(2)
C(8)	40(2)	44(2)	23(2)	-2(2)	16(2)	8(2)
C(9)	37(2)	40(2)	40(3)	-16(2)	18(2)	-3(2)
C(10)	30(2)	21(1)	29(2)	-2(1)	18(2)	1(1)
C(11)	33(2)	27(2)	43(3)	3(2)	24(2)	0(1)
C(12)	43(2)	26(2)	56(3)	11(2)	29(2)	3(2)
C(13)	40(2)	26(2)	64(3)	5(2)	28(2)	7(2)
C(14)	39(2)	29(2)	74(3)	-2(2)	39(2)	1(2)
C(15)	41(2)	25(2)	49(3)	0(2)	33(2)	0(2)
C(16)	30(2)	21(2)	50(3)	1(2)	16(2)	2(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(17)	41(4)	68(4)	40(4)	-20(3)	4(3)	-11(3)
C(17S)	18(7)	61(7)	39(8)	-17(6)	8(6)	-8(6)
C(18)	34(3)	199(9)	116(7)	45(5)	0(4)	13(4)
C(18S)	34(3)	199(9)	116(7)	45(5)	0(4)	13(4)
C(19)	51(3)	29(2)	40(2)	11(2)	32(2)	8(2)
C(20)	91(4)	59(2)	60(3)	24(2)	65(3)	22(2)
C(21)	71(3)	67(3)	40(3)	-15(2)	37(3)	9(2)
C(22)	48(2)	34(2)	32(2)	-5(2)	28(2)	-9(2)
C(23)	40(2)	41(2)	21(2)	-4(2)	19(2)	-10(2)
C(24)	40(3)	55(2)	28(2)	9(2)	20(2)	-7(2)
C(25)	35(2)	38(2)	30(2)	5(2)	22(2)	5(2)
C(26)	39(2)	23(2)	31(2)	-3(1)	24(2)	-2(2)
O(1)	44(2)	38(1)	100(3)	11(1)	43(2)	-6(1)
O(2)	44(2)	54(2)	40(2)	8(1)	-5(2)	-13(1)
O(3)	74(2)	61(2)	45(2)	-10(1)	48(2)	-14(1)
O(4)	66(2)	42(1)	35(2)	-8(1)	24(2)	-25(1)
O(5)	42(2)	95(2)	46(2)	31(2)	13(2)	6(2)
O(6)	67(2)	26(1)	61(2)	-5(1)	41(2)	-8(1)
O(7)	35(2)	37(1)	43(2)	-4(1)	20(2)	3(1)
P	25(1)	24(1)	18(1)	0(1)	13(1)	1(1)
W	29(1)	25(1)	18(1)	-1(1)	16(1)	-2(1)

Tabelle i.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12j**.

	x	y	z	U(eq)
H(8A)	-91	2576	-1403	54
H(8B)	68	3429	-1912	54
H(8C)	64	4291	-1246	54
H(9C)	695	-862	-1208	60
H(9B)	236	137	-1698	60
H(9A)	423	-123	-836	60
H(11A)	1261	-963	610	38
H(12A)	1796	-2927	1088	48
H(13A)	2464	-2945	972	51
H(14A)	2579	-1027	331	51
H(15A)	2041	916	-174	41
H(17A)	2716	2886	1291	68
H(17B)	2658	4331	1693	68
H(17C)	2590	4501	1786	50

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(17D)	2298	3991	2173	50
H(18A)	2557	2798	2438	201
H(18B)	3067	2693	2520	201
H(18C)	2680	1432	2073	201
H(18D)	2549	1578	2114	201
H(18E)	2928	2694	2723	201
H(18F)	2929	2390	1972	201
H(19A)	932	5733	-349	54
H(19B)	743	5899	-1217	54
H(19C)	1297	5998	-629	54
H(20A)	1688	4482	-1310	86
H(20B)	1186	5124	-1931	86
H(20C)	1393	3646	-2091	86
H(21A)	746	323	-2378	83
H(21B)	1269	-65	-1725	83
H(21C)	1185	1253	-2295	83

Tabelle i.6: Torsionswinkel [°] für **12j**.

C(8)-C(1)-C(2)-C(9)	-44.6(4)	P-C(3)-C(4)-C(16)	123.2(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(9)	-174.9(3)	C(10)-C(3)-C(4)-C(5)	145.3(3)
P-C(1)-C(2)-C(9)	92.3(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.0(3)
C(8)-C(1)-C(2)-C(7)	88.5(4)	P-C(3)-C(4)-C(5)	-89.6(2)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	-41.8(3)	C(10)-C(3)-C(4)-P	-125.2(3)
P-C(1)-C(2)-C(7)	-134.6(2)	C(2)-C(3)-C(4)-P	89.6(2)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-160.7(3)	C(16)-C(4)-C(5)-C(6)	81.7(4)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	69.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-64.2(3)
P-C(1)-C(2)-C(3)	-23.82(19)	P-C(4)-C(5)-C(6)	-129.2(2)
C(9)-C(2)-C(3)-C(10)	55.0(4)	C(16)-C(4)-C(5)-C(19)	-53.4(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(10)	-80.1(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(19)	160.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(10)	175.0(3)	P-C(4)-C(5)-C(19)	95.8(3)
C(9)-C(2)-C(3)-C(4)	-160.7(2)	C(16)-C(4)-C(5)-C(1)	-173.5(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	64.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	40.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-40.7(2)	P-C(4)-C(5)-C(1)	-24.36(19)
C(9)-C(2)-C(3)-P	-94.8(2)	C(8)-C(1)-C(5)-C(6)	-88.5(3)
C(7)-C(2)-C(3)-P	130.0(2)	C(2)-C(1)-C(5)-C(6)	42.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-P	25.1(2)	P-C(1)-C(5)-C(6)	134.1(2)
C(10)-C(3)-C(4)-C(16)	-2.0(4)	C(8)-C(1)-C(5)-C(19)	42.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(16)	-147.2(3)	C(2)-C(1)-C(5)-C(19)	173.5(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

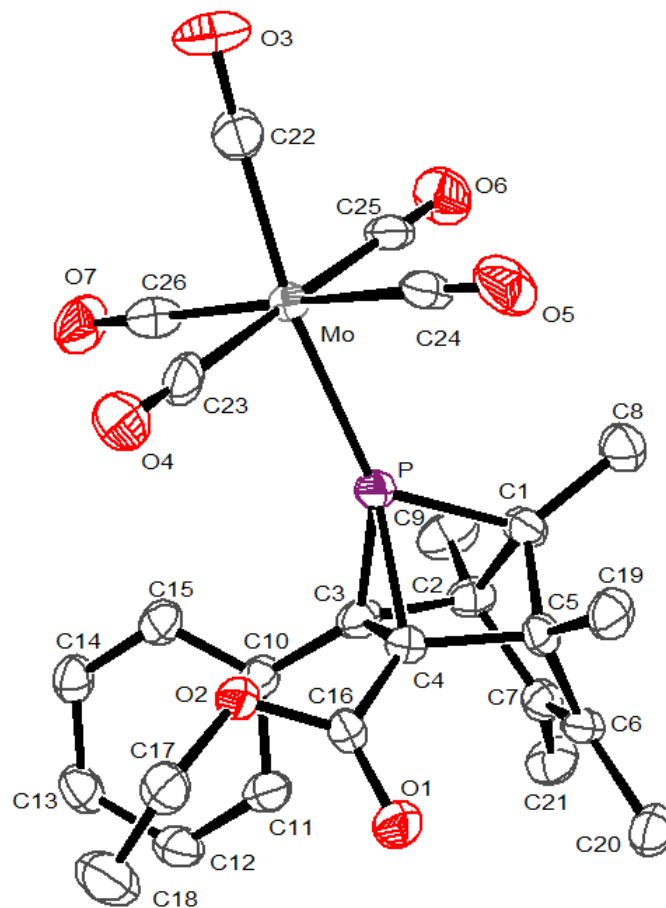
P-C(1)-C(5)-C(19)	-94.6(3)	O(1)-C(16)-O(2)-C(17S)	25.5(11)
C(8)-C(1)-C(5)-C(4)	160.6(3)	C(4)-C(16)-O(2)-C(17S)	-155.2(10)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-68.7(2)	O(1)-C(16)-O(2)-C(17)	-12.4(5)
P-C(1)-C(5)-C(4)	23.26(19)	C(4)-C(16)-O(2)-C(17)	166.9(4)
C(19)-C(5)-C(6)-C(7)	-159.9(3)	C(18)-C(17)-O(2)-C(16)	-165.5(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	66.7(4)	C(18)-C(17)-O(2)-C(17S)	60.5(12)
C(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-29.0(4)	C(10)-C(3)-P-C(4)	112.4(4)
C(19)-C(5)-C(6)-C(20)	26.2(5)	C(2)-C(3)-P-C(4)	-101.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(20)	-107.2(4)	C(10)-C(3)-P-C(1)	-167.5(3)
C(1)-C(5)-C(6)-C(20)	157.1(3)	C(4)-C(3)-P-C(1)	80.09(18)
C(20)-C(6)-C(7)-C(21)	-1.7(7)	C(2)-C(3)-P-C(1)	-21.20(17)
C(5)-C(6)-C(7)-C(21)	-175.0(4)	C(10)-C(3)-P-W	-11.4(4)
C(20)-C(6)-C(7)-C(2)	173.8(4)	C(4)-C(3)-P-W	-123.82(17)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.5(4)	C(2)-C(3)-P-W	134.89(16)
C(9)-C(2)-C(7)-C(6)	160.2(3)	C(16)-C(4)-P-C(3)	-110.0(3)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	28.2(4)	C(5)-C(4)-P-C(3)	103.8(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-67.9(3)	C(16)-C(4)-P-C(1)	167.0(3)
C(9)-C(2)-C(7)-C(21)	-23.9(5)	C(5)-C(4)-P-C(1)	20.71(17)
C(1)-C(2)-C(7)-C(21)	-155.9(3)	C(3)-C(4)-P-C(1)	-83.05(18)
C(3)-C(2)-C(7)-C(21)	108.0(4)	C(16)-C(4)-P-W	15.8(4)
C(4)-C(3)-C(10)-C(11)	129.5(3)	C(5)-C(4)-P-W	-130.51(16)
C(2)-C(3)-C(10)-C(11)	-93.0(4)	C(3)-C(4)-P-W	125.73(17)
P-C(3)-C(10)-C(11)	45.0(5)	C(8)-C(1)-P-C(3)	153.9(3)
C(4)-C(3)-C(10)-C(15)	-53.2(4)	C(5)-C(1)-P-C(3)	-73.24(18)
C(2)-C(3)-C(10)-C(15)	84.3(4)	C(2)-C(1)-P-C(3)	21.32(18)
P-C(3)-C(10)-C(15)	-137.7(3)	C(8)-C(1)-P-C(4)	-153.2(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.6(5)	C(5)-C(1)-P-C(4)	-20.38(17)
C(3)-C(10)-C(11)-C(12)	176.7(3)	C(2)-C(1)-P-C(4)	74.18(19)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.3(6)	C(8)-C(1)-P-W	-2.4(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.2(6)	C(5)-C(1)-P-W	130.42(16)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.5(6)	C(2)-C(1)-P-W	-135.02(15)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.2(6)	O(3)-C(22)-W-C(26)	-11(9)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.1(5)	O(3)-C(22)-W-C(25)	-101(9)
C(3)-C(10)-C(15)-C(14)	-177.5(3)	O(3)-C(22)-W-C(24)	170(9)
C(5)-C(4)-C(16)-O(1)	-22.5(5)	O(3)-C(22)-W-C(23)	81(9)
C(3)-C(4)-C(16)-O(1)	118.3(3)	O(3)-C(22)-W-P	-14(10)
P-C(4)-C(16)-O(1)	-160.6(3)	O(7)-C(26)-W-C(22)	-34(6)
C(5)-C(4)-C(16)-O(2)	158.2(3)	O(7)-C(26)-W-C(25)	57(6)
C(3)-C(4)-C(16)-O(2)	-61.0(4)	O(7)-C(26)-W-C(24)	-4(8)
P-C(4)-C(16)-O(2)	20.1(4)	O(7)-C(26)-W-C(23)	-127(6)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(7)-C(26)-W-P	145(6)	C(3)-P-W-C(22)	-138.9(12)
O(6)-C(25)-W-C(22)	-162(17)	C(4)-P-W-C(22)	137.1(12)
O(6)-C(25)-W-C(26)	111(17)	C(1)-P-W-C(22)	3.3(12)
O(6)-C(25)-W-C(24)	-72(17)	C(3)-P-W-C(26)	-141.45(18)
O(6)-C(25)-W-C(23)	-9(18)	C(4)-P-W-C(26)	134.62(17)
O(6)-C(25)-W-P	22(17)	C(1)-P-W-C(26)	0.81(17)
O(5)-C(24)-W-C(22)	14(10)	C(3)-P-W-C(25)	-51.64(19)
O(5)-C(24)-W-C(26)	-16(12)	C(4)-P-W-C(25)	-135.57(18)
O(5)-C(24)-W-C(25)	-78(10)	C(1)-P-W-C(25)	90.62(18)
O(5)-C(24)-W-C(23)	106(10)	C(3)-P-W-C(24)	37.1(2)
O(5)-C(24)-W-P	-166(10)	C(4)-P-W-C(24)	-46.79(19)
O(4)-C(23)-W-C(22)	147(17)	C(1)-P-W-C(24)	179.40(19)
O(4)-C(23)-W-C(26)	-126(17)	C(3)-P-W-C(23)	126.2(2)
O(4)-C(23)-W-C(25)	-6(18)	C(4)-P-W-C(23)	42.28(19)
O(4)-C(23)-W-C(24)	57(17)	C(1)-P-W-C(23)	-91.53(18)
O(4)-C(23)-W-P	-37(17)		

- ii. {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-3-phenyl-4-phosphatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]-oct-7-en- κ P]molybdän(0)} (gstr061/joerg121) [58j]

[D1 (nicht publizierbar)]



- iii. {Pentacarbonyl[1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2-phenylphosphiran- κ P]wolfram (0)} (str9) [63a]

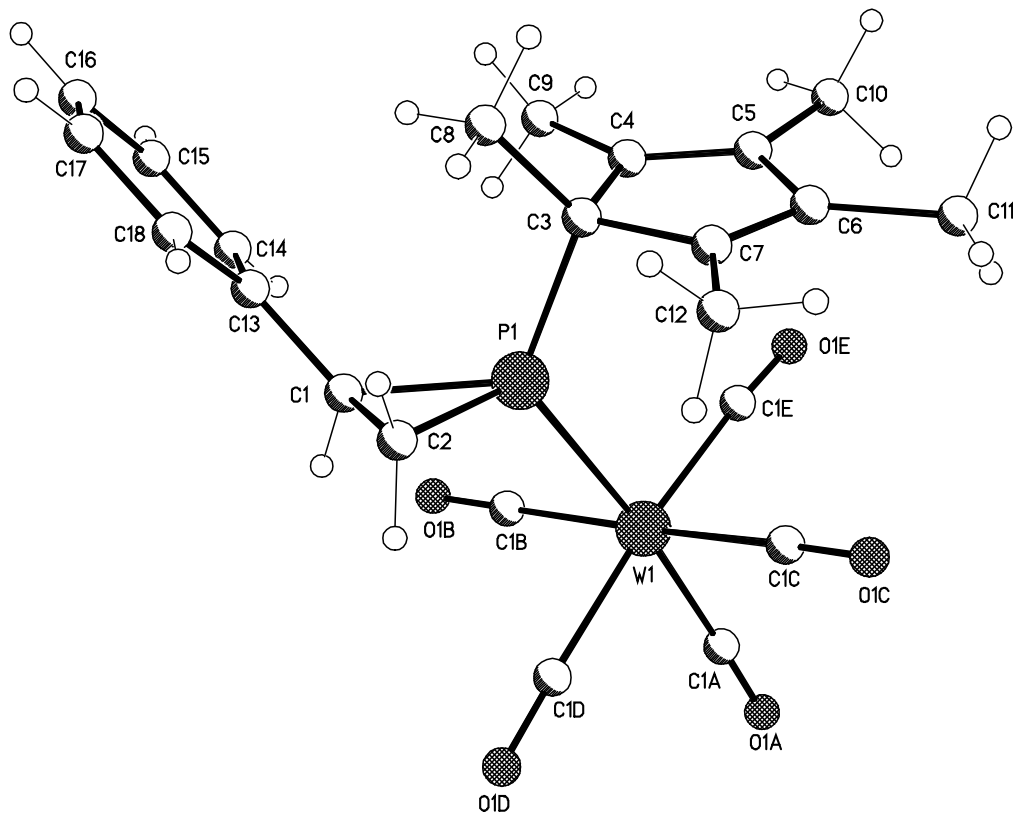


Tabelle iii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 63a.

Strukturname	str009_m	
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ O ₅ PW	
Molare Masse	594.23	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)	
Elementarzelle	a = 9.7435(2) Å	α = 97.166(1) °
	b = 10.5984(2) Å	β = 95.551(1) °
	c = 11.6632(2) Å	γ = 105.121(1) °
Elementarzellvolumen	1143.07(4) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.726 Mg/m ³	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Absorptionskoeffizient	5.153 mm ⁻¹
F(000)	580
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Gemessener Θ -Bereich	3.00 to 27.47 °
Indexgrenzen	-12<=h<=12, -13<=k<=13, -15<=l<=15
Reflexe, gemessen / unabhängig	18334 / 5116 [R(int) = 0.0450]
Vollständigkeit für $\theta = 27.47$	97.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.59038 und 0.47817
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5116 / 0 / 275
Goodness-of-Fit an F ²	1.003
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0454
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0459
Größtes Maximum und Minimum	1.107 und -1.092 e·Å ⁻³

Tabelle iii.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **63a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	5927(1)	8247(1)	8029(1)	17(1)
C(1A)	4194(3)	8741(3)	8485(2)	25(1)
O(1A)	3207(2)	9052(2)	8742(2)	38(1)
C(1B)	5517(3)	8593(3)	6369(2)	23(1)
O(1B)	5349(2)	8796(2)	5438(2)	36(1)
C(1C)	6509(3)	7909(3)	9681(2)	24(1)
O(1C)	6839(2)	7750(2)	10600(2)	35(1)
C(1D)	7004(3)	10195(3)	8514(2)	22(1)
O(1D)	7536(2)	11291(2)	8784(2)	34(1)
C(1E)	4607(3)	6348(3)	7575(2)	22(1)
O(1E)	3760(2)	5357(2)	7331(2)	30(1)
P(1)	8202(1)	7827(1)	7417(1)	17(1)
C(1)	9096(3)	8833(2)	6367(2)	20(1)
C(2)	9864(3)	9165(3)	7607(2)	21(1)
C(3)	8660(2)	6220(2)	7455(2)	18(1)
C(4)	7380(3)	5141(2)	6805(2)	19(1)
C(5)	6727(3)	4423(2)	7569(2)	19(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(6)	7476(3)	4975(3)	8764(2)	20(1)
C(7)	8602(3)	6003(3)	8718(2)	21(1)
C(8)	10083(3)	6134(3)	7022(3)	26(1)
C(9)	7016(3)	4956(3)	5507(2)	27(1)
C(10)	5460(3)	3220(3)	7317(2)	27(1)
C(11)	6981(3)	4433(3)	9828(2)	28(1)
C(12)	9706(3)	6847(3)	9684(2)	28(1)
C(13)	9711(3)	8382(3)	5325(2)	20(1)
C(14)	8811(3)	7899(3)	4274(2)	24(1)
C(15)	9320(3)	7472(3)	3272(2)	28(1)
C(16)	10761(3)	7540(3)	3299(3)	30(1)
C(17)	11684(3)	8057(3)	4328(3)	29(1)
C(18)	11175(3)	8484(3)	5336(2)	25(1)

Tabelle iii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **63a**.

W(1)-C(1A)	1.994(3)	C(3)-C(4)	1.514(3)
W(1)-C(1D)	2.037(3)	C(3)-C(7)	1.522(3)
W(1)-C(1B)	2.037(3)	C(3)-C(8)	1.541(3)
W(1)-C(1C)	2.056(3)	C(4)-C(5)	1.343(3)
W(1)-C(1E)	2.059(3)	C(4)-C(9)	1.498(3)
W(1)-P(1)	2.5226(6)	C(5)-C(6)	1.481(3)
C(1A)-O(1A)	1.149(3)	C(5)-C(10)	1.500(4)
C(1B)-O(1B)	1.138(3)	C(6)-C(7)	1.340(4)
C(1C)-O(1C)	1.135(3)	C(6)-C(11)	1.500(4)
C(1D)-O(1D)	1.132(3)	C(7)-C(12)	1.496(4)
C(1E)-O(1E)	1.137(3)	C(13)-C(14)	1.391(4)
P(1)-C(2)	1.827(3)	C(13)-C(18)	1.401(3)
P(1)-C(1)	1.856(3)	C(14)-C(15)	1.384(4)
P(1)-C(3)	1.874(3)	C(15)-C(16)	1.383(4)
C(1)-C(13)	1.486(3)	C(16)-C(17)	1.385(4)
C(1)-C(2)	1.517(3)	C(17)-C(18)	1.390(4)
C(1A)-W(1)-C(1D)	86.60(11)	C(1D)-W(1)-C(1C)	89.46(10)
C(1A)-W(1)-C(1B)	91.95(11)	C(1B)-W(1)-C(1C)	175.39(9)
C(1D)-W(1)-C(1B)	89.33(10)	C(1A)-W(1)-C(1E)	86.17(11)
C(1A)-W(1)-C(1C)	92.42(11)	C(1D)-W(1)-C(1E)	172.72(9)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1B)-W(1)-C(1E)	90.09(10)	C(7)-C(3)-C(8)	113.0(2)
C(1C)-W(1)-C(1E)	91.67(11)	C(4)-C(3)-P(1)	106.82(16)
C(1A)-W(1)-P(1)	174.96(8)	C(7)-C(3)-P(1)	103.87(16)
C(1D)-W(1)-P(1)	88.92(7)	C(8)-C(3)-P(1)	116.43(18)
C(1B)-W(1)-P(1)	85.67(7)	C(5)-C(4)-C(9)	128.9(2)
C(1C)-W(1)-P(1)	89.85(7)	C(5)-C(4)-C(3)	109.1(2)
C(1E)-W(1)-P(1)	98.27(7)	C(9)-C(4)-C(3)	122.0(2)
O(1A)-C(1A)-W(1)	178.6(3)	C(4)-C(5)-C(6)	109.5(2)
O(1B)-C(1B)-W(1)	177.0(2)	C(4)-C(5)-C(10)	127.9(2)
O(1C)-C(1C)-W(1)	178.6(2)	C(6)-C(5)-C(10)	122.6(2)
O(1D)-C(1D)-W(1)	176.5(2)	C(7)-C(6)-C(5)	109.4(2)
O(1E)-C(1E)-W(1)	172.8(2)	C(7)-C(6)-C(11)	127.6(2)
C(2)-P(1)-C(1)	48.63(11)	C(5)-C(6)-C(11)	123.0(2)
C(2)-P(1)-C(3)	108.88(11)	C(6)-C(7)-C(12)	129.3(2)
C(1)-P(1)-C(3)	114.42(11)	C(6)-C(7)-C(3)	109.1(2)
C(2)-P(1)-W(1)	120.95(9)	C(12)-C(7)-C(3)	121.6(2)
C(1)-P(1)-W(1)	117.54(8)	C(14)-C(13)-C(18)	118.2(2)
C(3)-P(1)-W(1)	123.69(8)	C(14)-C(13)-C(1)	118.8(2)
C(13)-C(1)-C(2)	125.1(2)	C(18)-C(13)-C(1)	122.9(2)
C(13)-C(1)-P(1)	128.15(19)	C(15)-C(14)-C(13)	121.6(2)
C(2)-C(1)-P(1)	64.70(14)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(3)
C(1)-C(2)-P(1)	66.67(13)	C(15)-C(16)-C(17)	119.5(3)
C(4)-C(3)-C(7)	102.9(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(3)
C(4)-C(3)-C(8)	112.6(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.1(3)

Tabelle iii.4: Torsionswinkel [°] für **63a**.

C(1D)-W(1)-C(1A)-O(1A)	27(10)	C(1E)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-119(5)
C(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-63(10)	P(1)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-21(5)
C(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	116(10)	C(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-75(9)
C(1E)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-153(10)	C(1D)-W(1)-C(1C)-O(1C)	11(9)
P(1)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-1(10)	C(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	86(9)
C(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	155(5)	C(1E)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-162(9)
C(1D)-W(1)-C(1B)-O(1B)	68(5)	P(1)-W(1)-C(1C)-O(1C)	100(9)
C(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-6(5)	C(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-15(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	77(4)	W(1)-P(1)-C(3)-C(4)	51.92(19)
C(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-107(4)	C(2)-P(1)-C(3)-C(7)	95.41(17)
C(1E)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-8(4)	C(1)-P(1)-C(3)-C(7)	147.69(16)
P(1)-W(1)-C(1D)-O(1D)	163(4)	W(1)-P(1)-C(3)-C(7)	-56.39(18)
C(1A)-W(1)-C(1E)-O(1E)	14.0(18)	C(2)-P(1)-C(3)-C(8)	-29.5(2)
C(1D)-W(1)-C(1E)-O(1E)	7(2)	C(1)-P(1)-C(3)-C(8)	22.8(2)
C(1B)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-77.9(18)	W(1)-P(1)-C(3)-C(8)	178.69(15)
C(1C)-W(1)-C(1E)-O(1E)	106.4(18)	C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.9(3)
P(1)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-163.6(18)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	121.1(2)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(2)	29.1(8)	P(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-109.9(2)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(2)	1.72(12)	C(7)-C(3)-C(4)-C(9)	-179.2(2)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(2)	91.13(12)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	-57.2(3)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(2)	-87.74(12)	P(1)-C(3)-C(4)-C(9)	71.8(3)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(2)	-179.41(12)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	179.6(2)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(1)	-27.1(8)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.5(3)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(1)	-54.47(12)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	1.1(4)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(1)	34.93(12)	C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-177.0(2)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(1)	-143.94(12)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.6(3)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(1)	124.39(12)	C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	177.0(2)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(3)	177.7(8)	C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	177.6(2)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(3)	150.30(12)	C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	-3.9(4)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(3)	-120.29(12)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-177.7(2)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(3)	60.84(12)	C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	3.3(5)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(3)	-30.83(12)	C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	0.9(3)
C(2)-P(1)-C(1)-C(13)	115.9(3)	C(11)-C(6)-C(7)-C(3)	-178.1(2)
C(3)-P(1)-C(1)-C(13)	21.6(3)	C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	-0.1(3)
W(1)-P(1)-C(1)-C(13)	-135.84(19)	C(8)-C(3)-C(7)-C(6)	-121.8(2)
C(3)-P(1)-C(1)-C(2)	-94.23(16)	P(1)-C(3)-C(7)-C(6)	111.2(2)
W(1)-P(1)-C(1)-C(2)	108.28(13)	C(4)-C(3)-C(7)-C(12)	178.6(2)
C(13)-C(1)-C(2)-P(1)	-120.2(3)	C(8)-C(3)-C(7)-C(12)	57.0(3)
C(3)-P(1)-C(2)-C(1)	106.32(15)	P(1)-C(3)-C(7)-C(12)	-70.1(2)
W(1)-P(1)-C(2)-C(1)	-100.97(13)	C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	169.2(2)
C(2)-P(1)-C(3)-C(4)	-156.28(17)	P(1)-C(1)-C(13)-C(14)	85.7(3)
C(1)-P(1)-C(3)-C(4)	-104.00(18)	C(2)-C(1)-C(13)-C(18)	-14.2(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

P(1)-C(1)-C(13)-C(18)	-97.7(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.2(4)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	2.9(4)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.7(4)
C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	179.6(2)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-2.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.0(4)	C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.3(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.0(4)		

Tabelle iii.5: Wasserstoffbrückenbindungen für **63a** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(2)-H(2B)...O(1A) ^{#1}	0.99	2.50	3.433(3)	157.3

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 x+1,y,z

- iv. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-4-ethoxy-carbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,2-azaphosphol-κP]wolfram (0)} (gstr017) [69]

[B1] - Die Wasserstoffe an N1 und N2 wurden angerechnet (Keine nennenswerten experimentellen Restelektronendichten gefunden, sondern aufgrund der Bindungslängen und -winkel so festgelegt).

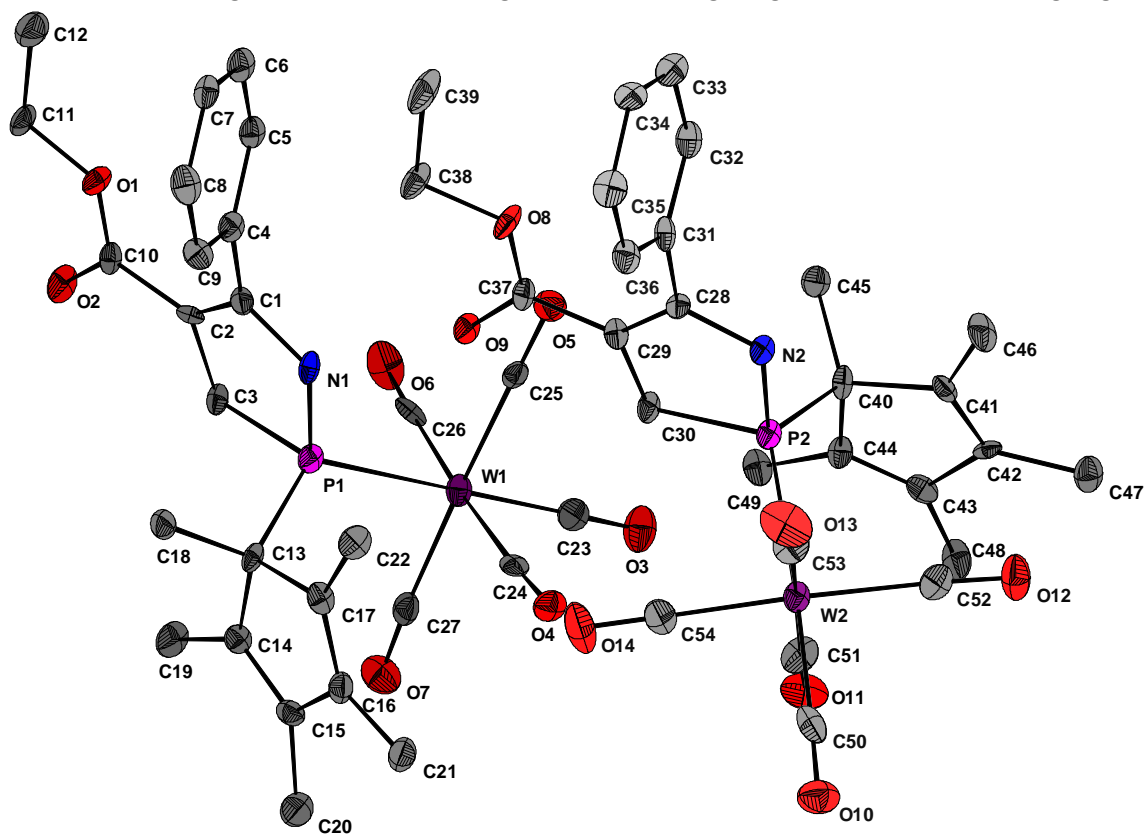


Tabelle iv.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 69.

Strukturname	MBO-173P3/GSTR017	
Summenformel	C ₂₇ H ₂₈ NO ₇ PW	
Molare Masse	693.32	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	a = 9.7747(5) Å	α = 87.119(3) °
	b = 14.9636(7) Å	β = 83.659(3) °
	c = 19.1745(9) Å	γ = 88.547(3) °
Elementarzellvolumen	2783.3(2) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.655 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.252 mm ⁻¹	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

F(000)	1368
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.06 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.69 to 29.00 °
Indexgrenzen	-12<=h<=10, -20<=k<=20, -26<=l<=25
Reflexe, gemessen / unabhängig	32717 / 14045 [$R_{\text{int}} = 0.1053$]
Vollständigkeit für $\theta = 29.00$	94.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.71267 und 0.58368
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	14045 / 24 / 679
Goodness-of-Fit an F^2	0.877
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0558$, $wR2 = 0.0831$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1515$, $wR2 = 0.1010$
Größtes Maximum und Minimum	1.607 und $-1.551 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle iv.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **69**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	214(8)	621(5)	3312(4)	25(2)
C(2)	460(8)	-191(5)	3028(4)	21(2)
C(3)	1623(8)	-207(4)	2452(4)	26(2)
C(4)	-814(9)	867(5)	3914(4)	27(2)
C(5)	-2225(9)	909(5)	3853(4)	27(2)
C(6)	-3155(10)	1130(5)	4419(5)	33(2)
C(7)	-2679(9)	1286(5)	5051(4)	28(2)
C(8)	-1297(10)	1239(5)	5106(5)	40(2)
C(9)	-341(9)	1040(5)	4550(4)	30(2)
C(10)	-252(9)	-1037(5)	3246(4)	24(2)
C(11)	-2114(8)	-1744(5)	3907(5)	37(2)
C(12)	-3422(9)	-1444(5)	4327(5)	54(3)
C(13)	3919(8)	819(4)	2891(4)	23(2)
C(14)	5097(8)	416(5)	2446(4)	27(2)
C(15)	6099(9)	1026(5)	2297(4)	27(2)
C(16)	5693(9)	1861(5)	2652(4)	30(2)
C(17)	4434(9)	1766(5)	3002(4)	29(2)
C(18)	3590(8)	297(5)	3602(4)	34(2)
C(19)	5169(9)	-532(5)	2229(5)	43(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(20)	7474(9)	921(6)	1888(5)	43(3)
C(21)	6589(9)	2648(5)	2607(4)	37(2)
C(22)	3608(9)	2437(5)	3444(4)	35(2)
C(23)	2734(9)	2361(5)	268(5)	36(2)
C(24)	3631(8)	2797(6)	1553(4)	30(2)
C(25)	840(9)	2450(6)	1490(5)	31(2)
C(26)	1469(9)	783(6)	870(5)	34(2)
C(27)	4351(10)	1071(5)	903(4)	32(2)
C(28)	-254(8)	5600(5)	3156(4)	21(2)
C(29)	212(8)	4777(5)	2978(4)	23(2)
C(30)	1207(8)	4754(4)	2339(4)	26(2)
C(31)	-1254(9)	5832(4)	3772(4)	28(2)
C(32)	-2660(9)	5901(5)	3703(5)	33(2)
C(33)	-3619(10)	6059(5)	4280(5)	37(2)
C(34)	-3140(9)	6153(5)	4931(5)	33(2)
C(35)	-1766(10)	6109(5)	4989(4)	37(2)
C(36)	-832(9)	5947(5)	4426(4)	32(2)
C(37)	-228(9)	3931(5)	3351(4)	27(2)
C(38)	-1683(9)	3258(5)	4300(4)	38(2)
C(39)	-2971(10)	3570(5)	4737(5)	59(3)
C(40)	537(9)	6078(5)	1232(4)	26(2)
C(41)	487(8)	7079(5)	989(4)	25(2)
C(42)	1291(8)	7181(5)	377(4)	22(2)
C(43)	1929(9)	6313(5)	167(4)	29(2)
C(44)	1523(8)	5672(5)	629(4)	27(2)
C(45)	-897(8)	5680(5)	1327(4)	31(2)
C(46)	-354(9)	7758(5)	1395(5)	41(2)
C(47)	1494(9)	8044(5)	-62(4)	37(2)
C(48)	2869(9)	6273(5)	-514(4)	41(2)
C(49)	1842(9)	4699(5)	589(4)	35(2)
C(50)	5624(11)	7067(6)	2217(5)	40(2)
C(51)	4564(10)	5979(6)	1186(5)	43(3)
C(52)	3352(9)	7721(5)	1512(5)	37(2)
C(53)	3088(10)	7169(6)	2992(5)	41(2)
C(54)	4268(9)	5478(5)	2647(5)	39(2)
N(1)	1084(6)	1273(4)	3014(3)	26(2)
N(2)	252(6)	6281(4)	2699(3)	23(2)
O(1)	-1337(6)	-953(3)	3701(3)	30(1)
O(2)	167(6)	-1752(3)	3010(3)	37(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(3)	2829(7)	2703(4)	-297(3)	53(2)
O(4)	4186(6)	3418(3)	1723(3)	36(2)
O(5)	-200(6)	2859(4)	1628(3)	38(2)
O(6)	810(7)	245(4)	663(4)	58(2)
O(7)	5327(7)	689(4)	662(3)	50(2)
O(8)	-1226(6)	4041(3)	3861(3)	38(2)
O(9)	334(5)	3213(3)	3217(3)	29(1)
O(10)	6681(7)	7345(4)	2317(4)	53(2)
O(11)	5054(7)	5678(4)	678(3)	52(2)
O(12)	3166(7)	8390(4)	1202(3)	51(2)
O(13)	2819(8)	7503(5)	3513(4)	66(2)
O(14)	4549(7)	4861(4)	3015(4)	68(2)
P(1)	2373(2)	936(1)	2401(1)	25(1)
P(2)	1437(2)	5956(1)	2038(1)	25(1)
W(1)	2582(1)	1763(1)	1226(1)	28(1)
W(2)	3777(1)	6582(1)	2086(1)	28(1)

Tabelle iv.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **69**.

C(1)-C(2)	1.362(10)	C(10)-O(1)	1.304(9)
C(1)-N(1)	1.371(8)	C(11)-O(1)	1.437(7)
C(1)-C(4)	1.499(11)	C(11)-C(12)	1.505(11)
C(2)-C(10)	1.479(9)	C(11)-H(11A)	0.9900
C(2)-C(3)	1.495(10)	C(11)-H(11B)	0.9900
C(3)-P(1)	1.872(6)	C(12)-H(12C)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9800
C(4)-C(9)	1.391(11)	C(13)-C(14)	1.488(11)
C(4)-C(5)	1.396(11)	C(13)-C(18)	1.543(10)
C(5)-C(6)	1.385(11)	C(13)-C(17)	1.548(9)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(13)-P(1)	1.865(8)
C(6)-C(7)	1.377(11)	C(14)-C(15)	1.353(10)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(14)-C(19)	1.496(10)
C(7)-C(8)	1.366(11)	C(15)-C(16)	1.479(11)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(15)-C(20)	1.488(11)
C(8)-C(9)	1.376(11)	C(16)-C(17)	1.341(11)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(16)-C(21)	1.478(10)
C(9)-H(9A)	0.9500	C(17)-C(22)	1.508(11)
C(10)-O(2)	1.227(9)	C(18)-H(18A)	0.9800

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(18)-H(18B)	0.9800	C(34)-C(35)	1.360(11)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9500
C(19)-H(19A)	0.9800	C(35)-C(36)	1.363(11)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9500
C(19)-H(19C)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9500
C(20)-H(20A)	0.9800	C(37)-O(9)	1.220(9)
C(20)-H(20B)	0.9800	C(37)-O(8)	1.316(9)
C(20)-H(20C)	0.9800	C(38)-O(8)	1.457(8)
C(21)-H(21A)	0.9800	C(38)-C(39)	1.511(11)
C(21)-H(21B)	0.9800	C(38)-H(38A)	0.9900
C(21)-H(21C)	0.9800	C(38)-H(38B)	0.9900
C(22)-H(22A)	0.9800	C(39)-H(39C)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	C(39)-H(39B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(39)-H(39A)	0.9800
C(23)-O(3)	1.170(10)	C(40)-C(45)	1.526(10)
C(23)-W(1)	1.995(10)	C(40)-C(41)	1.548(9)
C(24)-O(4)	1.166(9)	C(40)-C(44)	1.558(11)
C(24)-W(1)	2.040(9)	C(40)-P(2)	1.859(8)
C(25)-O(5)	1.184(10)	C(41)-C(42)	1.342(11)
C(25)-W(1)	1.997(10)	C(41)-C(46)	1.486(11)
C(26)-O(6)	1.156(9)	C(42)-C(43)	1.482(11)
C(26)-W(1)	2.036(9)	C(42)-C(47)	1.511(9)
C(27)-O(7)	1.162(10)	C(43)-C(44)	1.311(10)
C(27)-W(1)	2.045(10)	C(43)-C(48)	1.513(11)
C(28)-C(29)	1.349(9)	C(44)-C(49)	1.486(10)
C(28)-N(2)	1.376(8)	C(45)-H(45A)	0.9800
C(28)-C(31)	1.495(11)	C(45)-H(45B)	0.9800
C(29)-C(37)	1.472(9)	C(45)-H(45C)	0.9800
C(29)-C(30)	1.479(10)	C(46)-H(46A)	0.9800
C(30)-P(2)	1.874(6)	C(46)-H(46B)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9900	C(46)-H(46C)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9900	C(47)-H(47A)	0.9800
C(31)-C(36)	1.383(11)	C(47)-H(47B)	0.9800
C(31)-C(32)	1.396(11)	C(47)-H(47C)	0.9800
C(32)-C(33)	1.395(11)	C(48)-H(48A)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9500	C(48)-H(48B)	0.9800
C(33)-C(34)	1.394(11)	C(48)-H(48C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9500	C(49)-H(49C)	0.9800

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(49)-H(49B)	0.9800	C(53)-W(2)	2.026(10)
C(49)-H(49A)	0.9800	C(54)-O(14)	1.180(9)
C(50)-O(10)	1.163(10)	C(54)-W(2)	2.003(9)
C(50)-W(2)	2.008(10)	N(1)-P(1)	1.711(7)
C(51)-O(11)	1.145(10)	N(1)-H(1)	0.8800
C(51)-W(2)	2.053(10)	N(2)-P(2)	1.701(6)
C(52)-O(12)	1.158(9)	N(2)-H(2)	0.8800
C(52)-W(2)	2.041(9)	P(1)-W(1)	2.506(2)
C(53)-O(13)	1.141(10)	P(2)-W(2)	2.506(2)
C(2)-C(1)-N(1)	113.6(7)	C(8)-C(9)-H(9A)	121.0
C(2)-C(1)-C(4)	128.6(7)	C(4)-C(9)-H(9A)	121.0
N(1)-C(1)-C(4)	117.7(6)	O(2)-C(10)-O(1)	123.8(7)
C(1)-C(2)-C(10)	127.2(7)	O(2)-C(10)-C(2)	121.4(8)
C(1)-C(2)-C(3)	114.3(6)	O(1)-C(10)-C(2)	114.8(7)
C(10)-C(2)-C(3)	118.4(7)	O(1)-C(11)-C(12)	106.8(6)
C(2)-C(3)-P(1)	105.6(5)	O(1)-C(11)-H(11A)	110.4
C(2)-C(3)-H(3A)	110.6	C(12)-C(11)-H(11A)	110.4
P(1)-C(3)-H(3A)	110.6	O(1)-C(11)-H(11B)	110.4
C(2)-C(3)-H(3B)	110.6	C(12)-C(11)-H(11B)	110.4
P(1)-C(3)-H(3B)	110.6	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.6
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.7	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(9)-C(4)-C(5)	119.8(8)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(4)-C(1)	118.6(8)	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5)-C(4)-C(1)	121.6(8)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(8)	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	119.8	H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5
C(4)-C(5)-H(5A)	119.8	C(14)-C(13)-C(18)	112.7(6)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(9)	C(14)-C(13)-C(17)	102.8(6)
C(7)-C(6)-H(6A)	120.3	C(18)-C(13)-C(17)	110.7(6)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.3	C(14)-C(13)-P(1)	110.5(6)
C(8)-C(7)-C(6)	119.6(9)	C(18)-C(13)-P(1)	111.3(5)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.2	C(17)-C(13)-P(1)	108.5(5)
C(6)-C(7)-H(7A)	120.2	C(15)-C(14)-C(13)	109.6(7)
C(7)-C(8)-C(9)	122.7(9)	C(15)-C(14)-C(19)	125.8(8)
C(7)-C(8)-H(8A)	118.7	C(13)-C(14)-C(19)	124.5(7)
C(9)-C(8)-H(8A)	118.7	C(14)-C(15)-C(16)	109.8(8)
C(8)-C(9)-C(4)	118.1(9)	C(14)-C(15)-C(20)	128.9(8)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(16)-C(15)-C(20)	121.1(7)	O(4)-C(24)-W(1)	176.6(7)
C(17)-C(16)-C(21)	128.2(8)	O(5)-C(25)-W(1)	178.3(7)
C(17)-C(16)-C(15)	109.0(7)	O(6)-C(26)-W(1)	178.1(7)
C(21)-C(16)-C(15)	122.8(8)	O(7)-C(27)-W(1)	174.2(7)
C(16)-C(17)-C(22)	127.9(7)	C(29)-C(28)-N(2)	114.1(7)
C(16)-C(17)-C(13)	108.8(7)	C(29)-C(28)-C(31)	127.3(6)
C(22)-C(17)-C(13)	123.2(7)	N(2)-C(28)-C(31)	118.5(6)
C(13)-C(18)-H(18A)	109.5	C(28)-C(29)-C(37)	125.3(7)
C(13)-C(18)-H(18B)	109.5	C(28)-C(29)-C(30)	115.3(6)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(37)-C(29)-C(30)	119.4(7)
C(13)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-P(2)	104.8(5)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(29)-C(30)-H(30A)	110.8
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	P(2)-C(30)-H(30A)	110.8
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	110.8
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5	P(2)-C(30)-H(30B)	110.8
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	108.9
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5	C(36)-C(31)-C(32)	118.1(8)
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	C(36)-C(31)-C(28)	121.7(8)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(32)-C(31)-C(28)	120.1(8)
C(15)-C(20)-H(20A)	109.5	C(33)-C(32)-C(31)	121.1(9)
C(15)-C(20)-H(20B)	109.5	C(33)-C(32)-H(32A)	119.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(31)-C(32)-H(32A)	119.5
C(15)-C(20)-H(20C)	109.5	C(34)-C(33)-C(32)	118.5(9)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	C(34)-C(33)-H(33A)	120.8
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	120.8
C(16)-C(21)-H(21A)	109.5	C(35)-C(34)-C(33)	120.1(8)
C(16)-C(21)-H(21B)	109.5	C(35)-C(34)-H(34A)	120.0
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34A)	120.0
C(16)-C(21)-H(21C)	109.5	C(34)-C(35)-C(36)	121.4(9)
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	119.3
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(36)-C(35)-H(35A)	119.3
C(17)-C(22)-H(22A)	109.5	C(35)-C(36)-C(31)	120.9(9)
C(17)-C(22)-H(22B)	109.5	C(35)-C(36)-H(36A)	119.6
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(31)-C(36)-H(36A)	119.6
C(17)-C(22)-H(22C)	109.5	O(9)-C(37)-O(8)	124.2(7)
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	O(9)-C(37)-C(29)	122.6(8)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	O(8)-C(37)-C(29)	113.1(7)
O(3)-C(23)-W(1)	179.2(8)	O(8)-C(38)-C(39)	104.9(6)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(8)-C(38)-H(38A)	110.8	C(41)-C(46)-H(46C)	109.5
C(39)-C(38)-H(38A)	110.8	H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5
O(8)-C(38)-H(38B)	110.8	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
C(39)-C(38)-H(38B)	110.8	C(42)-C(47)-H(47A)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	108.8	C(42)-C(47)-H(47B)	109.5
C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	H(47A)-C(47)-H(47B)	109.5
C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(42)-C(47)-H(47C)	109.5
H(39C)-C(39)-H(39B)	109.5	H(47A)-C(47)-H(47C)	109.5
C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	H(47B)-C(47)-H(47C)	109.5
H(39C)-C(39)-H(39A)	109.5	C(43)-C(48)-H(48A)	109.5
H(39B)-C(39)-H(39A)	109.5	C(43)-C(48)-H(48B)	109.5
C(45)-C(40)-C(41)	111.4(6)	H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5
C(45)-C(40)-C(44)	113.9(6)	C(43)-C(48)-H(48C)	109.5
C(41)-C(40)-C(44)	101.9(6)	H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5
C(45)-C(40)-P(2)	113.3(5)	H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5
C(41)-C(40)-P(2)	109.0(5)	C(44)-C(49)-H(49C)	109.5
C(44)-C(40)-P(2)	106.6(6)	C(44)-C(49)-H(49B)	109.5
C(42)-C(41)-C(46)	129.5(7)	H(49C)-C(49)-H(49B)	109.5
C(42)-C(41)-C(40)	108.0(7)	C(44)-C(49)-H(49A)	109.5
C(46)-C(41)-C(40)	122.6(7)	H(49C)-C(49)-H(49A)	109.5
C(41)-C(42)-C(43)	110.6(7)	H(49B)-C(49)-H(49A)	109.5
C(41)-C(42)-C(47)	125.7(8)	O(10)-C(50)-W(2)	177.7(8)
C(43)-C(42)-C(47)	123.6(7)	O(11)-C(51)-W(2)	176.3(8)
C(44)-C(43)-C(42)	110.4(7)	O(12)-C(52)-W(2)	176.3(7)
C(44)-C(43)-C(48)	130.2(8)	O(13)-C(53)-W(2)	173.9(9)
C(42)-C(43)-C(48)	119.4(7)	O(14)-C(54)-W(2)	175.6(8)
C(43)-C(44)-C(49)	127.4(8)	C(1)-N(1)-P(1)	116.3(5)
C(43)-C(44)-C(40)	109.2(7)	C(1)-N(1)-H(1)	121.9
C(49)-C(44)-C(40)	123.3(6)	P(1)-N(1)-H(1)	121.9
C(40)-C(45)-H(45A)	109.5	C(28)-N(2)-P(2)	115.0(5)
C(40)-C(45)-H(45B)	109.5	C(28)-N(2)-H(2)	122.5
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	P(2)-N(2)-H(2)	122.5
C(40)-C(45)-H(45C)	109.5	C(10)-O(1)-C(11)	117.4(6)
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	C(37)-O(8)-C(38)	118.1(6)
H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	N(1)-P(1)-C(13)	104.2(3)
C(41)-C(46)-H(46A)	109.5	N(1)-P(1)-C(3)	89.7(3)
C(41)-C(46)-H(46B)	109.5	C(13)-P(1)-C(3)	105.3(3)
H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	N(1)-P(1)-W(1)	117.3(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)-P(1)-W(1)	118.8(2)	C(25)-W(1)-P(1)	91.0(2)
C(3)-P(1)-W(1)	117.0(3)	C(26)-W(1)-P(1)	88.2(2)
N(2)-P(2)-C(40)	105.0(4)	C(24)-W(1)-P(1)	94.2(2)
N(2)-P(2)-C(30)	90.6(3)	C(27)-W(1)-P(1)	91.7(2)
C(40)-P(2)-C(30)	104.3(3)	C(54)-W(2)-C(50)	88.4(3)
N(2)-P(2)-W(2)	113.6(2)	C(54)-W(2)-C(53)	89.3(4)
C(40)-P(2)-W(2)	122.0(2)	C(50)-W(2)-C(53)	86.0(4)
C(30)-P(2)-W(2)	116.5(3)	C(54)-W(2)-C(52)	177.9(3)
C(23)-W(1)-C(25)	90.2(3)	C(50)-W(2)-C(52)	89.6(3)
C(23)-W(1)-C(26)	89.1(3)	C(53)-W(2)-C(52)	91.0(4)
C(25)-W(1)-C(26)	89.6(3)	C(54)-W(2)-C(51)	89.2(4)
C(23)-W(1)-C(24)	88.6(3)	C(50)-W(2)-C(51)	91.7(4)
C(25)-W(1)-C(24)	88.1(3)	C(53)-W(2)-C(51)	177.3(4)
C(26)-W(1)-C(24)	176.7(3)	C(52)-W(2)-C(51)	90.4(4)
C(23)-W(1)-C(27)	87.1(3)	C(54)-W(2)-P(2)	88.7(2)
C(25)-W(1)-C(27)	177.1(3)	C(50)-W(2)-P(2)	175.0(3)
C(26)-W(1)-C(27)	89.4(3)	C(53)-W(2)-P(2)	90.0(3)
C(24)-W(1)-C(27)	92.9(3)	C(52)-W(2)-P(2)	93.4(2)
C(23)-W(1)-P(1)	177.0(2)	C(51)-W(2)-P(2)	92.3(3)

Tabelle iv.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **69**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	27(5)	20(4)	29(5)	3(3)	-6(4)	1(4)
C(2)	11(5)	27(4)	25(5)	-5(3)	-3(4)	4(3)
C(3)	35(6)	16(4)	26(5)	2(3)	-1(4)	-1(4)
C(4)	33(4)	17(3)	31(4)	-5(3)	-2(3)	-2(3)
C(5)	35(4)	18(3)	30(4)	-3(3)	-7(4)	-5(3)
C(6)	41(6)	19(4)	41(6)	-4(4)	-6(5)	-5(4)
C(7)	41(6)	23(4)	17(5)	-1(3)	9(4)	4(4)
C(8)	54(7)	31(5)	37(6)	-5(4)	-12(5)	4(5)
C(9)	33(4)	30(4)	29(4)	-7(3)	-3(4)	5(3)
C(10)	36(6)	16(4)	22(5)	-1(3)	-10(4)	-5(4)
C(11)	36(6)	15(4)	56(7)	5(4)	9(5)	-7(4)
C(12)	45(7)	32(5)	79(8)	6(5)	10(6)	-3(5)
C(13)	32(6)	10(4)	24(5)	-2(3)	8(4)	-2(3)
C(14)	29(5)	24(4)	29(5)	-4(4)	-5(4)	0(4)
C(15)	21(5)	37(5)	24(5)	0(4)	-6(4)	3(4)
C(16)	35(6)	27(4)	28(5)	6(4)	-7(4)	-2(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(17)	36(6)	20(4)	32(5)	-7(4)	-10(5)	1(4)
C(18)	30(6)	24(4)	50(6)	7(4)	-13(5)	-5(4)
C(19)	47(7)	19(4)	60(7)	-8(4)	10(5)	-1(4)
C(20)	41(7)	45(6)	42(6)	5(5)	-5(5)	-6(5)
C(21)	41(6)	32(5)	38(6)	7(4)	-8(5)	-8(4)
C(22)	41(6)	29(5)	37(6)	-10(4)	-6(5)	-8(4)
C(23)	36(6)	23(5)	52(7)	-7(4)	-10(5)	-6(4)
C(24)	16(5)	47(5)	23(5)	6(4)	9(4)	10(4)
C(25)	25(6)	39(5)	31(6)	13(4)	-14(5)	-15(4)
C(26)	24(6)	38(5)	41(6)	-3(4)	-14(5)	15(4)
C(27)	38(6)	34(5)	25(5)	7(4)	-7(5)	-5(4)
C(28)	23(5)	23(4)	15(4)	-2(3)	7(4)	3(3)
C(29)	33(5)	20(4)	15(4)	-5(3)	1(4)	6(4)
C(30)	36(6)	14(4)	25(5)	-2(3)	6(4)	3(3)
C(31)	43(4)	9(3)	31(4)	-2(3)	-5(4)	3(3)
C(32)	47(5)	17(3)	35(4)	-5(3)	-6(4)	-1(3)
C(33)	40(6)	25(5)	43(6)	-10(4)	16(5)	3(4)
C(34)	29(6)	27(5)	41(6)	-11(4)	15(5)	6(4)
C(35)	50(7)	39(5)	20(5)	-11(4)	4(5)	2(5)
C(36)	41(5)	23(3)	33(4)	-4(3)	-1(4)	4(3)
C(37)	37(6)	24(4)	20(5)	4(4)	-5(4)	-3(4)
C(38)	50(7)	19(4)	39(6)	-5(4)	23(5)	-5(4)
C(39)	78(8)	16(4)	72(8)	0(5)	35(6)	-5(5)
C(40)	41(6)	18(4)	20(5)	3(3)	-6(4)	-2(4)
C(41)	23(5)	23(4)	32(5)	0(4)	-13(4)	4(4)
C(42)	12(5)	41(5)	12(5)	3(4)	-3(4)	-9(4)
C(43)	27(6)	32(5)	30(5)	-10(4)	-4(4)	8(4)
C(44)	36(6)	29(4)	14(5)	1(3)	-1(4)	-1(4)
C(45)	34(6)	23(4)	37(6)	-4(4)	-4(4)	-2(4)
C(46)	52(7)	25(5)	43(6)	-5(4)	3(5)	19(4)
C(47)	46(6)	25(4)	40(6)	-2(4)	-10(5)	-5(4)
C(48)	58(7)	42(5)	20(5)	2(4)	6(5)	15(5)
C(49)	46(6)	32(5)	24(5)	-4(4)	2(4)	13(4)
C(50)	47(7)	42(6)	30(6)	-1(4)	-7(5)	20(5)
C(51)	50(7)	46(6)	31(6)	-10(5)	5(5)	-7(5)
C(52)	46(7)	32(5)	35(6)	-8(4)	-7(5)	-12(5)
C(53)	49(7)	52(6)	25(6)	-6(5)	-10(5)	-6(5)
C(54)	41(7)	29(5)	52(7)	-6(4)	-21(5)	-5(4)
N(1)	39(5)	11(3)	27(4)	0(3)	-4(3)	-4(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

N(2)	32(4)	11(3)	25(4)	-8(3)	8(3)	3(3)
O(1)	31(4)	15(3)	41(4)	-7(2)	13(3)	-4(2)
O(2)	53(4)	15(3)	42(4)	-10(3)	7(3)	-4(3)
O(3)	77(6)	45(4)	34(4)	2(3)	-1(4)	1(4)
O(4)	34(4)	28(3)	46(4)	-8(3)	-5(3)	-7(3)
O(5)	33(4)	36(3)	47(4)	-2(3)	-9(3)	-2(3)
O(6)	79(6)	38(4)	65(5)	-14(3)	-43(4)	-2(4)
O(7)	50(5)	59(4)	42(4)	-11(3)	-4(4)	13(4)
O(8)	47(4)	15(3)	45(4)	0(3)	31(3)	-1(3)
O(9)	35(4)	14(3)	35(4)	-6(2)	6(3)	1(2)
O(10)	39(5)	51(4)	72(5)	-14(4)	-6(4)	-5(4)
O(11)	45(5)	67(4)	46(5)	-31(4)	4(4)	10(4)
O(12)	73(5)	32(3)	52(5)	5(3)	-30(4)	-10(3)
O(13)	71(6)	88(5)	43(5)	-39(4)	-14(4)	15(4)
O(14)	86(6)	35(4)	92(6)	7(4)	-55(5)	1(4)
P(1)	30(1)	16(1)	30(1)	-5(1)	0(1)	-1(1)
P(2)	32(2)	17(1)	25(1)	-5(1)	3(1)	1(1)
W(1)	36(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
W(2)	34(1)	20(1)	30(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)

Tabelle iv.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **69**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	1284	-338	2001	31
H(3B)	2322	-668	2561	31
H(5A)	-2549	785	3419	33
H(6A)	-4112	1173	4372	40
H(7A)	-3308	1425	5446	34
H(8A)	-984	1348	5545	48
H(9A)	616	1023	4600	36
H(11A)	-1584	-2164	4194	44
H(11B)	-2327	-2050	3487	44
H(12C)	-3959	-1968	4503	81
H(12B)	-3962	-1058	4028	81
H(12A)	-3195	-1110	4725	81
H(18A)	4388	303	3869	51
H(18B)	3376	-322	3519	51
H(18C)	2796	580	3869	51
H(19A)	4509	-610	1888	64
H(19B)	4943	-935	2642	64

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(19C)	6101	-672	2014	64
H(20A)	7563	1368	1494	64
H(20B)	7570	320	1706	64
H(20C)	8196	1008	2193	64
H(21A)	6808	2847	2114	55
H(21B)	7443	2484	2811	55
H(21C)	6111	3133	2867	55
H(22A)	3303	2157	3906	52
H(22B)	2804	2640	3212	52
H(22C)	4181	2951	3502	52
H(30A)	840	4412	1975	31
H(30B)	2093	4475	2449	31
H(32A)	-2969	5839	3255	39
H(33A)	-4575	6102	4232	45
H(34A)	-3775	6248	5334	40
H(35A)	-1451	6193	5432	44
H(36A)	121	5912	4483	39
H(38A)	-970	3052	4603	46
H(38B)	-1887	2762	4007	46
H(39C)	-3293	3091	5078	88
H(39B)	-3688	3725	4430	88
H(39A)	-2767	4098	4987	88
H(45A)	-1358	5822	905	47
H(45B)	-1436	5932	1734	47
H(45C)	-818	5028	1402	47
H(46A)	-20	7800	1855	61
H(46B)	-1319	7581	1458	61
H(46C)	-276	8341	1139	61
H(47A)	1002	8534	187	55
H(47B)	1134	7985	-514	55
H(47C)	2478	8174	-142	55
H(48A)	3697	6618	-479	62
H(48B)	2387	6528	-902	62
H(48C)	3133	5649	-600	62
H(49C)	2522	4598	184	52
H(49B)	999	4380	537	52
H(49A)	2217	4476	1020	52
H(1)	984	1834	3132	31
H(2)	-17	6843	2745	28

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Tabelle iv.6: Torsionswinkel [°] für **69**.

N(1)-C(1)-C(2)-C(10)	177.5(7)	C(15)-C(16)-C(17)-C(13)	0.1(9)
C(4)-C(1)-C(2)-C(10)	0.7(14)	C(14)-C(13)-C(17)-C(16)	1.2(9)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.0(10)	C(18)-C(13)-C(17)-C(16)	121.8(8)
C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.8(8)	P(1)-C(13)-C(17)-C(16)	-115.8(7)
C(1)-C(2)-C(3)-P(1)	4.0(8)	C(14)-C(13)-C(17)-C(22)	-178.2(7)
C(10)-C(2)-C(3)-P(1)	-173.7(6)	C(18)-C(13)-C(17)-C(22)	-57.6(10)
C(2)-C(1)-C(4)-C(9)	107.6(9)	P(1)-C(13)-C(17)-C(22)	64.8(9)
N(1)-C(1)-C(4)-C(9)	-69.1(9)	N(2)-C(28)-C(29)-C(37)	-176.1(7)
C(2)-C(1)-C(4)-C(5)	-71.3(11)	C(31)-C(28)-C(29)-C(37)	2.5(14)
N(1)-C(1)-C(4)-C(5)	112.0(8)	N(2)-C(28)-C(29)-C(30)	1.7(10)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	0.5(10)	C(31)-C(28)-C(29)-C(30)	-179.7(8)
C(1)-C(4)-C(5)-C(6)	179.4(6)	C(28)-C(29)-C(30)-P(2)	1.0(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.6(10)	C(37)-C(29)-C(30)-P(2)	179.0(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.4(11)	C(29)-C(28)-C(31)-C(36)	85.6(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.0(12)	N(2)-C(28)-C(31)-C(36)	-95.9(9)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.2(11)	C(29)-C(28)-C(31)-C(32)	-91.8(10)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.9(10)	N(2)-C(28)-C(31)-C(32)	86.8(9)
C(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-178.1(7)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.6(10)
C(1)-C(2)-C(10)-O(2)	-170.9(8)	C(28)-C(31)-C(32)-C(33)	175.8(6)
C(3)-C(2)-C(10)-O(2)	6.5(11)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.4(11)
C(1)-C(2)-C(10)-O(1)	9.0(12)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.4(11)
C(3)-C(2)-C(10)-O(1)	-173.6(7)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-2.0(12)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-121.4(7)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.8(12)
C(17)-C(13)-C(14)-C(15)	-2.2(8)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	1.0(10)
P(1)-C(13)-C(14)-C(15)	113.4(6)	C(28)-C(31)-C(36)-C(35)	-176.3(7)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	56.2(10)	C(28)-C(29)-C(37)-O(9)	-171.6(8)
C(17)-C(13)-C(14)-C(19)	175.4(7)	C(30)-C(29)-C(37)-O(9)	10.7(12)
P(1)-C(13)-C(14)-C(19)	-69.0(9)	C(28)-C(29)-C(37)-O(8)	4.9(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2.4(9)	C(30)-C(29)-C(37)-O(8)	-172.8(7)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-175.2(8)	C(45)-C(40)-C(41)-C(42)	-121.9(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	178.2(8)	C(44)-C(40)-C(41)-C(42)	0.0(8)
C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	0.7(14)	P(2)-C(40)-C(41)-C(42)	112.4(7)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.5(10)	C(45)-C(40)-C(41)-C(46)	57.4(10)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-177.7(7)	C(44)-C(40)-C(41)-C(46)	179.3(7)
C(14)-C(15)-C(16)-C(21)	178.3(7)	P(2)-C(40)-C(41)-C(46)	-68.3(9)
C(20)-C(15)-C(16)-C(21)	2.1(12)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-179.7(8)
C(21)-C(16)-C(17)-C(22)	-0.4(15)	C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-0.5(9)
C(15)-C(16)-C(17)-C(22)	179.4(8)	C(46)-C(41)-C(42)-C(47)	-1.9(14)
C(21)-C(16)-C(17)-C(13)	-179.8(7)	C(40)-C(41)-C(42)-C(47)	177.3(7)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0.9(10)	C(28)-N(2)-P(2)-C(30)	3.8(6)
C(47)-C(42)-C(43)-C(44)	-177.0(7)	C(28)-N(2)-P(2)-W(2)	-115.6(5)
C(41)-C(42)-C(43)-C(48)	179.4(7)	C(45)-C(40)-P(2)-N(2)	-46.8(6)
C(47)-C(42)-C(43)-C(48)	1.6(12)	C(41)-C(40)-P(2)-N(2)	77.8(6)
C(42)-C(43)-C(44)-C(49)	175.3(8)	C(44)-C(40)-P(2)-N(2)	-172.9(4)
C(48)-C(43)-C(44)-C(49)	-3.1(15)	C(45)-C(40)-P(2)-C(30)	47.8(6)
C(42)-C(43)-C(44)-C(40)	-0.9(9)	C(41)-C(40)-P(2)-C(30)	172.4(5)
C(48)-C(43)-C(44)-C(40)	-179.2(8)	C(44)-C(40)-P(2)-C(30)	-78.3(5)
C(45)-C(40)-C(44)-C(43)	120.7(7)	C(45)-C(40)-P(2)-W(2)	-177.7(4)
C(41)-C(40)-C(44)-C(43)	0.6(9)	C(41)-C(40)-P(2)-W(2)	-53.1(6)
P(2)-C(40)-C(44)-C(43)	-113.6(6)	C(44)-C(40)-P(2)-W(2)	56.2(5)
C(45)-C(40)-C(44)-C(49)	-55.6(10)	C(29)-C(30)-P(2)-N(2)	-2.6(6)
C(41)-C(40)-C(44)-C(49)	-175.8(7)	C(29)-C(30)-P(2)-C(40)	-108.2(6)
P(2)-C(40)-C(44)-C(49)	70.1(8)	C(29)-C(30)-P(2)-W(2)	114.3(5)
C(2)-C(1)-N(1)-P(1)	-4.7(9)	O(3)-C(23)-W(1)-C(25)	-145(61)
C(4)-C(1)-N(1)-P(1)	172.5(6)	O(3)-C(23)-W(1)-C(26)	-55(61)
C(29)-C(28)-N(2)-P(2)	-4.0(9)	O(3)-C(23)-W(1)-C(24)	127(61)
C(31)-C(28)-N(2)-P(2)	177.3(6)	O(3)-C(23)-W(1)-C(27)	34(61)
O(2)-C(10)-O(1)-C(11)	-3.1(12)	O(3)-C(23)-W(1)-P(1)	-31(65)
C(2)-C(10)-O(1)-C(11)	176.9(7)	O(5)-C(25)-W(1)-C(23)	29(21)
C(12)-C(11)-O(1)-C(10)	-170.4(7)	O(5)-C(25)-W(1)-C(26)	-60(21)
O(9)-C(37)-O(8)-C(38)	0.7(12)	O(5)-C(25)-W(1)-C(24)	117(21)
C(29)-C(37)-O(8)-C(38)	-175.8(7)	O(5)-C(25)-W(1)-C(27)	8(25)
C(39)-C(38)-O(8)-C(37)	-170.4(8)	O(5)-C(25)-W(1)-P(1)	-148(21)
C(1)-N(1)-P(1)-C(13)	-99.8(6)	O(6)-C(26)-W(1)-C(23)	-59(24)
C(1)-N(1)-P(1)-C(3)	6.0(6)	O(6)-C(26)-W(1)-C(25)	31(24)
C(1)-N(1)-P(1)-W(1)	126.6(5)	O(6)-C(26)-W(1)-C(24)	-14(29)
C(14)-C(13)-P(1)-N(1)	172.8(4)	O(6)-C(26)-W(1)-C(27)	-147(24)
C(18)-C(13)-P(1)-N(1)	46.9(6)	O(6)-C(26)-W(1)-P(1)	122(24)
C(17)-C(13)-P(1)-N(1)	-75.2(6)	O(4)-C(24)-W(1)-C(23)	47(12)
C(14)-C(13)-P(1)-C(3)	79.1(5)	O(4)-C(24)-W(1)-C(25)	-44(12)
C(18)-C(13)-P(1)-C(3)	-46.8(6)	O(4)-C(24)-W(1)-C(26)	1(16)
C(17)-C(13)-P(1)-C(3)	-168.9(5)	O(4)-C(24)-W(1)-C(27)	134(12)
C(14)-C(13)-P(1)-W(1)	-54.4(5)	O(4)-C(24)-W(1)-P(1)	-134(11)
C(18)-C(13)-P(1)-W(1)	179.7(4)	O(7)-C(27)-W(1)-C(23)	-26(7)
C(17)-C(13)-P(1)-W(1)	57.6(6)	O(7)-C(27)-W(1)-C(25)	-5(12)
C(2)-C(3)-P(1)-N(1)	-5.3(5)	O(7)-C(27)-W(1)-C(26)	63(7)
C(2)-C(3)-P(1)-C(13)	99.4(6)	O(7)-C(27)-W(1)-C(24)	-114(7)
C(2)-C(3)-P(1)-W(1)	-126.1(5)	O(7)-C(27)-W(1)-P(1)	152(7)
C(28)-N(2)-P(2)-C(40)	108.7(6)	N(1)-P(1)-W(1)-C(23)	-120(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)-P(1)-W(1)-C(23)	113(5)	O(13)-C(53)-W(2)-C(51)	13(13)
C(3)-P(1)-W(1)-C(23)	-15(5)	O(13)-C(53)-W(2)-P(2)	159(8)
N(1)-P(1)-W(1)-C(25)	-6.7(3)	O(12)-C(52)-W(2)-C(54)	-31(20)
C(13)-P(1)-W(1)-C(25)	-133.6(4)	O(12)-C(52)-W(2)-C(50)	-19(13)
C(3)-P(1)-W(1)-C(25)	98.2(4)	O(12)-C(52)-W(2)-C(53)	67(13)
N(1)-P(1)-W(1)-C(26)	-96.3(3)	O(12)-C(52)-W(2)-C(51)	-110(13)
C(13)-P(1)-W(1)-C(26)	136.9(4)	O(12)-C(52)-W(2)-P(2)	157(13)
C(3)-P(1)-W(1)-C(26)	8.7(4)	O(11)-C(51)-W(2)-C(54)	-117(14)
N(1)-P(1)-W(1)-C(24)	81.4(3)	O(11)-C(51)-W(2)-C(50)	-28(14)
C(13)-P(1)-W(1)-C(24)	-45.4(4)	O(11)-C(51)-W(2)-C(53)	-59(18)
C(3)-P(1)-W(1)-C(24)	-173.7(4)	O(11)-C(51)-W(2)-C(52)	61(14)
N(1)-P(1)-W(1)-C(27)	174.4(3)	O(11)-C(51)-W(2)-P(2)	155(14)
C(13)-P(1)-W(1)-C(27)	47.6(4)	N(2)-P(2)-W(2)-C(54)	92.2(4)
C(3)-P(1)-W(1)-C(27)	-80.6(4)	C(40)-P(2)-W(2)-C(54)	-140.5(4)
O(14)-C(54)-W(2)-C(50)	70(10)	C(30)-P(2)-W(2)-C(54)	-11.1(4)
O(14)-C(54)-W(2)-C(53)	-16(10)	N(2)-P(2)-W(2)-C(50)	39(3)
O(14)-C(54)-W(2)-C(52)	83(16)	C(40)-P(2)-W(2)-C(50)	166(3)
O(14)-C(54)-W(2)-C(51)	162(10)	C(30)-P(2)-W(2)-C(50)	-65(3)
O(14)-C(54)-W(2)-P(2)	-106(10)	N(2)-P(2)-W(2)-C(53)	2.9(3)
O(10)-C(50)-W(2)-C(54)	-59(19)	C(40)-P(2)-W(2)-C(53)	130.1(4)
O(10)-C(50)-W(2)-C(53)	31(19)	C(30)-P(2)-W(2)-C(53)	-100.4(4)
O(10)-C(50)-W(2)-C(52)	122(19)	N(2)-P(2)-W(2)-C(52)	-88.1(3)
O(10)-C(50)-W(2)-C(51)	-148(19)	C(40)-P(2)-W(2)-C(52)	39.1(4)
O(10)-C(50)-W(2)-P(2)	-5(21)	C(30)-P(2)-W(2)-C(52)	168.6(4)
O(13)-C(53)-W(2)-C(54)	71(8)	N(2)-P(2)-W(2)-C(51)	-178.6(3)
O(13)-C(53)-W(2)-C(50)	-18(8)	C(40)-P(2)-W(2)-C(51)	-51.4(4)
O(13)-C(53)-W(2)-C(52)	-107(8)	C(30)-P(2)-W(2)-C(51)	78.1(4)

Tabelle iv.7: Wasserstoffbrückenbindungen für **69** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(1)-H(1)...O(9)	0.88	2.15	3.010(7)	164.4
N(2)-H(2)...O(2) ^{#1}	0.88	2.20	3.030(7)	156.0

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 x,y+1,z

- v. {Pentacarbonyl[1,5,6,7,8-pentamethyl-2-(ethoxycarbonyl)-4-hydroxy-4-phosphatricyclo-[3.3.0.0^{3,6}]oct-7-en- κ P]wolfram(0)} (gstr002) [76]

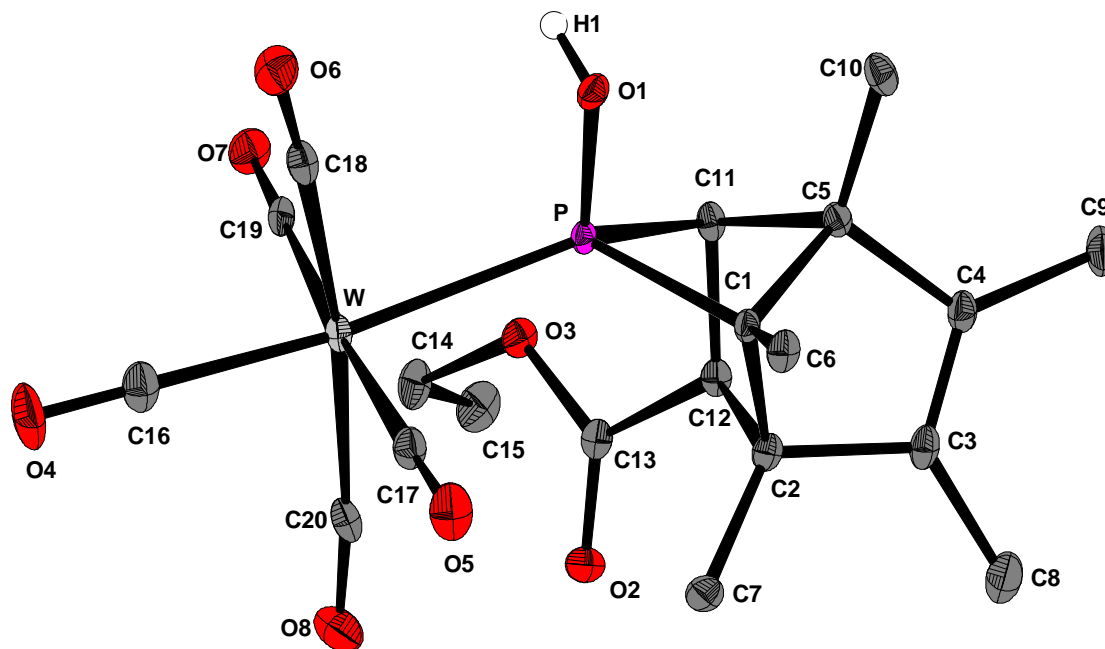


Tabelle v.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **76**.

Strukturname	MBO-136.1P/GSTR002	
Summenformel	C ₂₀ H ₂₃ O ₈ PW	
Molare Masse	605.20	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 11.4434(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.0714(5) Å	$\beta = 101.036(2)^\circ$
	c = 14.2623(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	2254.11(13) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.783 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.237 mm ⁻¹	
F(000)	1180	
Kristallgröße	0.20 x 0.10 x 0.08 mm	
Gemessener Θ -Bereich	2.53 to 27.49 °	
Indexgrenzen	-13<=h<=14, -16<=k<=18, -18<=l<=15	
Reflexe, gemessen / unabhängig	16661 / 5028 [R _{int} = 0.0788]	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.6794 und 0.4206
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5028 / 0 / 272
Goodness-of-Fit an F^2	1.015
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0925
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0960
Größtes Maximum und Minimum	3.231 und $-3.120 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabelle v.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **76**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9329(4)	3121(3)	1188(3)	15(1)
C(2)	9534(4)	4092(3)	1735(3)	17(1)
C(3)	10891(4)	4115(4)	1995(3)	20(1)
C(4)	11261(4)	3236(4)	2212(4)	21(1)
C(5)	10198(4)	2561(4)	1984(3)	17(1)
C(6)	9519(4)	3090(4)	168(3)	20(1)
C(7)	8920(4)	4950(4)	1226(3)	22(1)
C(8)	11553(5)	5034(4)	2146(4)	33(1)
C(9)	12486(4)	2915(4)	2647(4)	32(1)
C(10)	10581(4)	1542(4)	1819(4)	23(1)
C(11)	9203(4)	2706(4)	2644(3)	17(1)
C(12)	9227(4)	3788(4)	2749(3)	17(1)
C(13)	8249(4)	4284(4)	3148(3)	18(1)
C(14)	6831(4)	4113(4)	4166(4)	26(1)
C(15)	7467(5)	4457(4)	5117(4)	32(1)
C(16)	4124(5)	3401(4)	584(4)	29(1)
C(17)	6305(4)	3678(4)	-138(3)	23(1)
C(18)	5521(5)	1850(4)	436(4)	23(1)
C(19)	5539(4)	2597(4)	2335(3)	20(1)
C(20)	5942(4)	4509(4)	1563(3)	23(1)
O(1)	8071(3)	1519(3)	1156(2)	19(1)
O(2)	8120(3)	5132(2)	3123(2)	22(1)
O(3)	7664(3)	3688(2)	3619(2)	21(1)
O(4)	3138(3)	3540(4)	288(3)	47(1)
O(5)	6571(3)	3978(3)	-802(3)	36(1)
O(6)	5277(3)	1144(3)	54(3)	33(1)
O(7)	5359(3)	2293(3)	3034(2)	29(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(8)	5876(4)	5289(3)	1761(3)	37(1)
P	8007(1)	2588(1)	1546(1)	14(1)
W	5862(1)	3141(1)	1078(1)	16(1)

Tabelle v.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **76**.

C(1)-C(6)	1.513(6)	C(11)-C(12)	1.530(7)
C(1)-C(2)	1.569(7)	C(11)-P	1.880(5)
C(1)-C(5)	1.570(6)	C(11)-H(11A)	1.0000
C(1)-P	1.846(5)	C(12)-C(13)	1.519(6)
C(2)-C(7)	1.511(7)	C(12)-H(12A)	1.0000
C(2)-C(3)	1.526(6)	C(13)-O(2)	1.202(6)
C(2)-C(12)	1.609(6)	C(13)-O(3)	1.332(5)
C(3)-C(4)	1.324(7)	C(14)-O(3)	1.470(5)
C(3)-C(8)	1.494(7)	C(14)-C(15)	1.493(7)
C(4)-C(9)	1.490(7)	C(14)-H(14B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.528(7)	C(14)-H(14A)	0.9900
C(5)-C(10)	1.532(7)	C(15)-H(15C)	0.9800
C(5)-C(11)	1.622(6)	C(15)-H(15B)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(16)-O(4)	1.143(6)
C(6)-H(6C)	0.9800	C(16)-W	2.012(5)
C(7)-H(7A)	0.9800	C(17)-O(5)	1.130(6)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(17)-W	2.042(5)
C(7)-H(7C)	0.9800	C(18)-O(6)	1.141(6)
C(8)-H(8A)	0.9800	C(18)-W	2.038(6)
C(8)-H(8B)	0.9800	C(19)-O(7)	1.140(6)
C(8)-H(8C)	0.9800	C(19)-W	2.047(5)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(20)-O(8)	1.140(6)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(20)-W	2.041(6)
C(9)-H(9C)	0.9800	O(1)-P	1.609(4)
C(10)-H(10A)	0.9800	O(1)-H(1)	0.8400
C(10)-H(10B)	0.9800	P-W	2.5396(11)
C(10)-H(10C)	0.9800		
C(6)-C(1)-C(2)	118.0(4)	C(5)-C(1)-P	92.0(3)
C(6)-C(1)-C(5)	119.6(4)	C(7)-C(2)-C(3)	117.3(4)
C(2)-C(1)-C(5)	93.6(4)	C(7)-C(2)-C(1)	116.4(4)
C(6)-C(1)-P	122.0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	100.8(4)
C(2)-C(1)-P	105.6(3)	C(7)-C(2)-C(12)	118.9(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(3)-C(2)-C(12)	100.0(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(1)-C(2)-C(12)	100.3(4)	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(3)-C(8)	130.1(5)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	107.6(4)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(8)-C(3)-C(2)	121.1(5)	C(12)-C(11)-C(5)	100.4(3)
C(3)-C(4)-C(9)	127.8(5)	C(12)-C(11)-P	99.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.9(4)	C(5)-C(11)-P	89.2(3)
C(9)-C(4)-C(5)	123.2(4)	C(12)-C(11)-H(11A)	120.5
C(4)-C(5)-C(10)	112.0(4)	C(5)-C(11)-H(11A)	120.5
C(4)-C(5)-C(1)	102.1(4)	P-C(11)-H(11A)	120.5
C(10)-C(5)-C(1)	121.3(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(4)
C(4)-C(5)-C(11)	114.6(4)	C(13)-C(12)-C(2)	121.2(4)
C(10)-C(5)-C(11)	117.4(4)	C(11)-C(12)-C(2)	100.3(3)
C(1)-C(5)-C(11)	86.5(3)	C(13)-C(12)-H(12A)	104.6
C(1)-C(6)-H(6A)	109.5	C(11)-C(12)-H(12A)	104.6
C(1)-C(6)-H(6B)	109.5	C(2)-C(12)-H(12A)	104.6
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	O(2)-C(13)-O(3)	124.7(4)
C(1)-C(6)-H(6C)	109.5	O(2)-C(13)-C(12)	122.7(4)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	O(3)-C(13)-C(12)	112.1(4)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	O(3)-C(14)-C(15)	111.2(4)
C(2)-C(7)-H(7A)	109.5	O(3)-C(14)-H(14B)	109.4
C(2)-C(7)-H(7B)	109.5	C(15)-C(14)-H(14B)	109.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	O(3)-C(14)-H(14A)	109.4
C(2)-C(7)-H(7C)	109.5	C(15)-C(14)-H(14A)	109.4
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14A)	108.0
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
C(3)-C(8)-H(8B)	109.5	H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(3)-C(8)-H(8C)	109.5	H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	O(4)-C(16)-W	178.7(5)
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	O(5)-C(17)-W	178.8(4)
C(4)-C(9)-H(9B)	109.5	O(6)-C(18)-W	176.6(5)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	O(7)-C(19)-W	179.9(5)
C(4)-C(9)-H(9C)	109.5	O(8)-C(20)-W	172.5(4)
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	P-O(1)-H(1)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(13)-O(3)-C(14)	116.8(4)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	O(1)-P-C(1)	101.00(19)
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5	O(1)-P-C(11)	107.3(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-P-C(11)	71.9(2)	C(16)-W-C(19)	92.4(2)
O(1)-P-W	107.51(13)	C(18)-W-C(19)	90.5(2)
C(1)-P-W	127.22(15)	C(20)-W-C(19)	93.4(2)
C(11)-P-W	134.81(14)	C(17)-W-C(19)	176.10(18)
C(16)-W-C(18)	85.0(2)	C(16)-W-P	171.33(17)
C(16)-W-C(20)	85.6(2)	C(18)-W-P	86.40(14)
C(18)-W-C(20)	170.03(19)	C(20)-W-P	102.81(13)
C(16)-W-C(17)	91.4(2)	C(17)-W-P	87.23(14)
C(18)-W-C(17)	90.3(2)	C(19)-W-P	89.02(13)
C(20)-W-C(17)	86.4(2)		

Tabelle v.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **76**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	11(2)	19(3)	16(2)	3(2)	4(2)	0(2)
C(2)	16(2)	23(3)	14(2)	1(2)	8(2)	-2(2)
C(3)	15(2)	33(3)	14(2)	3(2)	5(2)	-3(2)
C(4)	14(2)	29(3)	20(2)	4(2)	6(2)	0(2)
C(5)	15(2)	21(3)	16(2)	6(2)	5(2)	2(2)
C(6)	18(2)	31(3)	11(2)	4(2)	7(2)	-2(2)
C(7)	24(2)	22(3)	21(2)	5(2)	8(2)	0(2)
C(8)	22(3)	43(4)	34(3)	5(3)	4(2)	-6(2)
C(9)	12(2)	43(4)	40(3)	9(3)	1(2)	0(2)
C(10)	19(2)	30(3)	21(3)	3(2)	8(2)	7(2)
C(11)	14(2)	26(3)	11(2)	3(2)	6(2)	2(2)
C(12)	15(2)	23(3)	13(2)	2(2)	3(2)	0(2)
C(13)	15(2)	26(3)	11(2)	1(2)	2(2)	-2(2)
C(14)	20(2)	37(3)	25(3)	-5(2)	13(2)	-3(2)
C(15)	34(3)	40(4)	26(3)	-1(2)	19(2)	-4(3)
C(16)	22(3)	43(4)	24(3)	7(2)	5(2)	1(2)
C(17)	17(2)	30(3)	22(3)	3(2)	2(2)	0(2)
C(18)	16(2)	32(3)	20(2)	1(2)	2(2)	3(2)
C(19)	12(2)	24(3)	26(3)	1(2)	7(2)	0(2)
C(20)	15(2)	31(3)	21(2)	2(2)	2(2)	7(2)
O(1)	17(2)	21(2)	21(2)	2(2)	7(1)	-4(1)
O(2)	27(2)	20(2)	21(2)	1(1)	10(2)	2(2)
O(3)	22(2)	24(2)	20(2)	-2(2)	13(1)	-1(2)
O(4)	17(2)	74(3)	47(3)	9(2)	-3(2)	10(2)
O(5)	29(2)	59(3)	21(2)	13(2)	7(2)	2(2)
O(6)	30(2)	35(2)	32(2)	-10(2)	-2(2)	-4(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(7)	30(2)	35(2)	25(2)	6(2)	11(2)	-1(2)
O(8)	38(2)	30(3)	39(2)	-3(2)	1(2)	10(2)
P	11(1)	18(1)	14(1)	1(1)	5(1)	0(1)
W	11(1)	24(1)	14(1)	1(1)	3(1)	1(1)

Tabelle v.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **76**.

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	10344	3264	150	24
H(6B)	8977	3538	-221	24
H(6C)	9361	2446	-87	24
H(7A)	8057	4846	1091	26
H(7B)	9198	5047	624	26
H(7C)	9106	5513	1631	26
H(8A)	11304	5385	2668	40
H(8B)	11378	5413	1559	40
H(8C)	12410	4908	2309	40
H(9A)	12741	3227	3267	39
H(9B)	13035	3084	2223	39
H(9C)	12489	2225	2736	39
H(10A)	10988	1529	1274	27
H(10B)	9878	1131	1687	27
H(10C)	11124	1313	2391	27
H(11A)	9200	2290	3211	20
H(12A)	9972	3924	3223	20
H(14B)	6229	3634	4257	31
H(14A)	6412	4651	3801	31
H(15C)	6892	4739	5464	38
H(15B)	8057	4936	5028	38
H(15A)	7869	3922	5484	38
H(1)	7796	1142	1515	29

Tabelle v.6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **76**.

C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	50.0(5)	C(6)-C(1)-C(2)-C(12)	179.6(4)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	176.4(4)	C(5)-C(1)-C(2)-C(12)	-54.0(4)
P-C(1)-C(2)-C(7)	-90.5(4)	P-C(1)-C(2)-C(12)	39.1(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-78.0(5)	C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-164.9(4)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	48.4(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-37.5(5)
P-C(1)-C(2)-C(3)	141.5(3)	C(12)-C(2)-C(3)-C(4)	65.0(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	26.1(6)	C(11)-C(12)-C(13)-O(3)	18.4(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	153.5(4)	C(2)-C(12)-C(13)-O(3)	144.1(4)
C(12)-C(2)-C(3)-C(8)	-103.9(5)	O(2)-C(13)-O(3)-C(14)	-1.8(7)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	-2.6(9)	C(12)-C(13)-O(3)-C(14)	170.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-170.2(5)	C(15)-C(14)-O(3)-C(13)	-82.2(5)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	175.0(5)	C(6)-C(1)-P-O(1)	54.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	7.4(5)	C(2)-C(1)-P-O(1)	-167.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	156.6(4)	C(5)-C(1)-P-O(1)	-72.8(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-25.6(6)	C(6)-C(1)-P-C(11)	159.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	25.4(5)	C(2)-C(1)-P-C(11)	-62.4(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	-156.9(5)	C(5)-C(1)-P-C(11)	31.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(11)	-66.3(5)	C(6)-C(1)-P-W	-67.9(4)
C(9)-C(4)-C(5)-C(11)	111.4(5)	C(2)-C(1)-P-W	70.7(3)
C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	80.8(5)	C(5)-C(1)-P-W	165.0(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-44.4(4)	C(12)-C(11)-P-O(1)	165.9(2)
P-C(1)-C(5)-C(4)	-150.2(3)	C(5)-C(11)-P-O(1)	65.5(3)
C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	-44.5(6)	C(12)-C(11)-P-C(1)	69.6(3)
C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	-169.7(4)	C(5)-C(11)-P-C(1)	-30.8(3)
P-C(1)-C(5)-C(10)	84.5(4)	C(12)-C(11)-P-W	-55.3(3)
C(6)-C(1)-C(5)-C(11)	-164.7(4)	C(5)-C(11)-P-W	-155.7(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(11)	70.1(3)	O(4)-C(16)-W-C(18)	-37(26)
P-C(1)-C(5)-C(11)	-35.7(3)	O(4)-C(16)-W-C(20)	139(26)
C(4)-C(5)-C(11)-C(12)	37.1(5)	O(4)-C(16)-W-C(17)	53(26)
C(10)-C(5)-C(11)-C(12)	171.7(4)	O(4)-C(16)-W-C(19)	-128(26)
C(1)-C(5)-C(11)-C(12)	-64.6(4)	O(4)-C(16)-W-P	-28(27)
C(4)-C(5)-C(11)-P	136.7(4)	O(6)-C(18)-W-C(16)	13(8)
C(10)-C(5)-C(11)-P	-88.7(4)	O(6)-C(18)-W-C(20)	-8(9)
C(1)-C(5)-C(11)-P	35.0(3)	O(6)-C(18)-W-C(17)	-79(8)
C(5)-C(11)-C(12)-C(13)	167.4(4)	O(6)-C(18)-W-C(19)	105(8)
P-C(11)-C(12)-C(13)	76.5(4)	O(6)-C(18)-W-P	-166(8)
C(5)-C(11)-C(12)-C(2)	32.3(4)	O(8)-C(20)-W-C(16)	-21(3)
P-C(11)-C(12)-C(2)	-58.6(3)	O(8)-C(20)-W-C(18)	-1(4)
C(7)-C(2)-C(12)-C(13)	6.2(7)	O(8)-C(20)-W-C(17)	70(3)
C(3)-C(2)-C(12)-C(13)	135.2(4)	O(8)-C(20)-W-C(19)	-114(3)
C(1)-C(2)-C(12)-C(13)	-121.8(4)	O(8)-C(20)-W-P	157(3)
C(7)-C(2)-C(12)-C(11)	140.4(4)	O(5)-C(17)-W-C(16)	158(24)
C(3)-C(2)-C(12)-C(11)	-90.7(4)	O(5)-C(17)-W-C(18)	-117(24)
C(1)-C(2)-C(12)-C(11)	12.3(4)	O(5)-C(17)-W-C(20)	72(24)
C(11)-C(12)-C(13)-O(2)	-169.2(4)	O(5)-C(17)-W-C(19)	-15(26)
C(2)-C(12)-C(13)-O(2)	-43.5(7)	O(5)-C(17)-W-P	-31(24)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(7)-C(19)-W-C(16)	98(100)	C(11)-P-W-C(18)	-140.2(3)
O(7)-C(19)-W-C(18)	13(100)	O(1)-P-W-C(20)	-177.55(19)
O(7)-C(19)-W-C(20)	-176(100)	C(1)-P-W-C(20)	-58.1(2)
O(7)-C(19)-W-C(17)	-89(100)	C(11)-P-W-C(20)	43.7(3)
O(7)-C(19)-W-P	-73(100)	O(1)-P-W-C(17)	-91.9(2)
O(1)-P-W-C(16)	-10.6(10)	C(1)-P-W-C(17)	27.5(2)
C(1)-P-W-C(16)	108.8(10)	C(11)-P-W-C(17)	129.3(3)
C(11)-P-W-C(16)	-149.3(10)	O(1)-P-W-C(19)	89.16(19)
O(1)-P-W-C(18)	-1.4(2)	C(1)-P-W-C(19)	-151.4(2)
C(1)-P-W-C(18)	118.0(2)	C(11)-P-W-C(19)	-49.6(3)

Tabelle v.7: Wasserstoffbrückenbindungen für **76** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O(1)-H(1)...O(2) ^{#1}	0.84	1.89	2.694(5)	158.7
O(1)-H(1)...O(8) ^{#1}	0.84	2.89	3.450(5)	125.7

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2

- vi. {Pentacarbonyl[5,6-bis(carboxymethyl)-7-hydroxy-1,2,3,4,8-pentamethyl-7-phosphatricyclo[3.2.1.0^{4,8}]hept-2-en- κ P]wolfram(0)} (gstr026/joerg23) [**78**]

[A2]

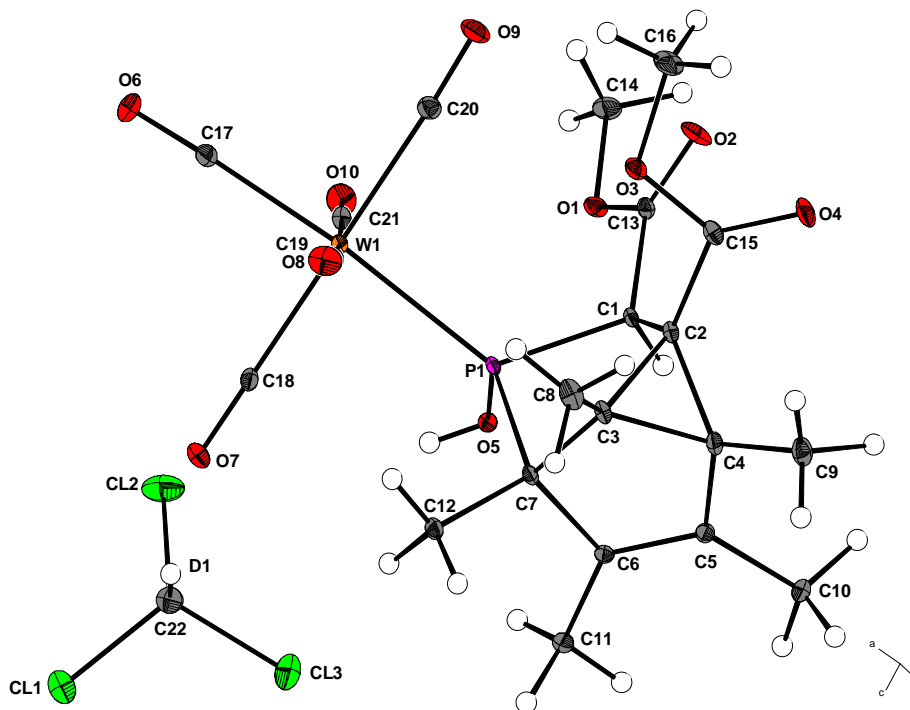


Tabelle vi.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **78**.

Strukturname	MBO-185.1F3/joerg23/GSTR026	
Summenformel	$C_{21}H_{23}O_{10}PW \cdot CDCl_3$	
Molare Masse	770.59	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 12.0292(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.2659(6)$ Å	$\beta = 98.664(2)^\circ$
	$c = 12.7250(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$2764.08(14)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.852 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.578 mm ⁻¹	
F(000)	1504	
Kristallgröße	0.617 x 0.23 x 0.171 mm	
Gemessener Θ -Bereich	1.97 to 27.49 °	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Indexgrenzen	-11<=h<=15, -23<=k<=22, -16<=l<=15
Reflexe, gemessen / unabhängig	18933 / 5992 [$R_{\text{int}} = 0.0341$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.49$	94.5 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Max. und min. Transmission	0.3651 und 0.1646
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5992 / 0 / 425
Goodness-of-Fit an F^2	1.076
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0194$, $wR2 = 0.0419$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0242$, $wR2 = 0.0429$
Größtes Maximum und Minimum	0.574 und -0.843 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle vi.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **78**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	9241(1)	1449(1)	5885(1)	14(1)
C(17)	10712(2)	912(2)	5975(2)	22(1)
O(6)	11568(2)	629(1)	6055(1)	34(1)
C(18)	9547(2)	1584(1)	7491(2)	16(1)
O(7)	9697(2)	1627(1)	8394(1)	23(1)
C(19)	8466(2)	478(2)	6118(2)	20(1)
O(8)	8089(2)	-81(1)	6237(2)	34(1)
C(20)	8874(2)	1229(2)	4289(2)	21(1)
O(9)	8691(2)	1076(1)	3417(1)	33(1)
C(21)	10102(2)	2382(2)	5583(2)	20(1)
O(10)	10600(2)	2880(1)	5392(2)	33(1)
P(1)	7602(1)	2282(1)	5925(1)	12(1)
C(1)	6611(2)	2538(1)	4721(2)	12(1)
C(2)	5667(2)	1976(1)	4661(2)	14(1)
C(3)	5633(2)	1594(1)	5733(2)	15(1)
C(4)	4696(2)	2117(2)	5302(2)	16(1)
C(5)	4815(2)	2768(2)	6027(2)	16(1)
C(6)	5716(2)	2707(1)	6781(2)	14(1)
C(7)	6395(2)	2022(1)	6621(2)	13(1)
C(8)	5432(3)	790(2)	5839(2)	25(1)
C(9)	3520(2)	1858(2)	4891(2)	24(1)
C(10)	3955(2)	3368(2)	5893(2)	23(1)
C(11)	6063(2)	3219(2)	7689(2)	20(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(12)	6772(2)	1591(2)	7646(2)	18(1)
C(13)	7154(2)	2655(1)	3739(2)	16(1)
C(14)	8623(3)	3293(2)	3095(2)	29(1)
C(15)	5424(2)	1540(2)	3650(2)	18(1)
C(16)	6117(3)	630(2)	2608(2)	30(1)
O(1)	8043(1)	3099(1)	3976(1)	19(1)
O(2)	6847(2)	2418(1)	2867(1)	29(1)
O(3)	6179(2)	1012(1)	3618(1)	22(1)
O(4)	4646(2)	1650(1)	2949(1)	26(1)
O(5)	7985(1)	3091(1)	6347(1)	14(1)
C(22)	7612(2)	-379(2)	9907(2)	26(1)
D(1)	7350(20)	-873(17)	9732(19)	23(8)
Cl(1)	8309(1)	-330(1)	11224(1)	34(1)
Cl(2)	8512(1)	-112(1)	9016(1)	49(1)
Cl(3)	6412(1)	184(1)	9766(1)	52(1)

Tabelle vi.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **78**.

W(1)-C(17)	2.011(3)	C(3)-C(4)	1.516(3)
W(1)-C(18)	2.036(2)	C(3)-C(7)	1.554(3)
W(1)-C(19)	2.047(3)	C(4)-C(5)	1.499(4)
W(1)-C(20)	2.053(2)	C(4)-C(9)	1.509(3)
W(1)-C(21)	2.061(3)	C(5)-C(6)	1.339(3)
W(1)-P(1)	2.4970(6)	C(5)-C(10)	1.498(4)
C(17)-O(6)	1.144(3)	C(6)-C(11)	1.496(3)
C(18)-O(7)	1.139(3)	C(6)-C(7)	1.525(3)
C(19)-O(8)	1.137(3)	C(7)-C(12)	1.532(3)
C(20)-O(9)	1.133(3)	C(8)-H(8B)	0.90(3)
C(21)-O(10)	1.134(3)	C(8)-H(8A)	0.92(3)
P(1)-O(5)	1.6164(19)	C(8)-H(8C)	0.99(3)
P(1)-C(1)	1.854(2)	C(9)-H(9B)	0.91(3)
P(1)-C(7)	1.873(2)	C(9)-H(9A)	0.94(3)
C(1)-H(1)	0.94(2)	C(9)-H(9C)	1.03(3)
C(1)-C(13)	1.510(3)	C(10)-H(10B)	0.95(4)
C(1)-C(2)	1.524(3)	C(10)-H(10A)	1.02(3)
C(2)-C(15)	1.504(3)	C(10)-H(10C)	1.05(3)
C(2)-C(3)	1.539(3)	C(11)-H(11A)	0.89(3)
C(2)-C(4)	1.543(3)	C(11)-H(11B)	0.99(3)
C(3)-C(8)	1.498(4)	C(11)-H(11C)	1.02(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(12)-H(12C)	0.93(3)	C(15)-O(3)	1.330(3)
C(12)-H(12A)	0.96(3)	C(16)-H(16C)	0.96(4)
C(12)-H(12B)	1.00(3)	C(16)-H(16A)	0.96(3)
C(13)-O(2)	1.197(3)	C(16)-H(16B)	0.99(3)
C(13)-O(1)	1.340(3)	C(16)-O(3)	1.455(3)
C(14)-H(14A)	0.95(3)	O(5)-HO5	0.82(4)
C(14)-H(14B)	0.99(3)	C(22)-Cl(2)	1.751(3)
C(14)-H(14C)	1.00(3)	C(22)-Cl(1)	1.759(3)
C(14)-O(1)	1.451(3)	C(22)-Cl(3)	1.760(3)
C(15)-O(4)	1.208(3)	C(22)-D(1)	0.97(3)
C(17)-W(1)-C(18)	88.70(10)	H(1)-C(1)-P(1)	103.1(12)
C(17)-W(1)-C(19)	89.13(11)	C(13)-C(1)-P(1)	114.55(16)
C(18)-W(1)-C(19)	88.67(10)	C(2)-C(1)-P(1)	104.65(16)
C(17)-W(1)-C(20)	90.98(10)	C(15)-C(2)-C(1)	116.6(2)
C(18)-W(1)-C(20)	175.15(11)	C(15)-C(2)-C(3)	119.3(2)
C(19)-W(1)-C(20)	86.48(10)	C(1)-C(2)-C(3)	112.32(18)
C(17)-W(1)-C(21)	87.21(11)	C(15)-C(2)-C(4)	118.4(2)
C(18)-W(1)-C(21)	93.87(10)	C(1)-C(2)-C(4)	118.6(2)
C(19)-W(1)-C(21)	175.49(10)	C(3)-C(2)-C(4)	58.92(15)
C(20)-W(1)-C(21)	90.95(10)	C(8)-C(3)-C(4)	121.9(2)
C(17)-W(1)-P(1)	170.64(8)	C(8)-C(3)-C(2)	123.5(2)
C(18)-W(1)-P(1)	86.00(7)	C(4)-C(3)-C(2)	60.69(15)
C(19)-W(1)-P(1)	98.45(7)	C(8)-C(3)-C(7)	120.9(2)
C(20)-W(1)-P(1)	94.95(8)	C(4)-C(3)-C(7)	105.7(2)
C(21)-W(1)-P(1)	85.46(7)	C(2)-C(3)-C(7)	109.0(2)
O(6)-C(17)-W(1)	177.1(2)	C(5)-C(4)-C(9)	117.4(2)
O(7)-C(18)-W(1)	176.8(2)	C(5)-C(4)-C(3)	106.32(19)
O(8)-C(19)-W(1)	176.2(2)	C(9)-C(4)-C(3)	122.4(2)
O(9)-C(20)-W(1)	176.8(3)	C(5)-C(4)-C(2)	116.6(2)
O(10)-C(21)-W(1)	177.2(2)	C(9)-C(4)-C(2)	120.6(2)
O(5)-P(1)-C(1)	99.14(10)	C(3)-C(4)-C(2)	60.39(15)
O(5)-P(1)-C(7)	106.13(10)	C(6)-C(5)-C(10)	127.8(2)
C(1)-P(1)-C(7)	90.44(10)	C(6)-C(5)-C(4)	111.5(2)
O(5)-P(1)-W(1)	112.15(7)	C(10)-C(5)-C(4)	120.6(2)
C(1)-P(1)-W(1)	123.27(8)	C(5)-C(6)-C(11)	127.1(2)
C(7)-P(1)-W(1)	121.74(8)	C(5)-C(6)-C(7)	111.4(2)
H(1)-C(1)-C(13)	104.4(13)	C(11)-C(6)-C(7)	121.5(2)
H(1)-C(1)-C(2)	111.7(14)	C(6)-C(7)-C(12)	113.88(19)
C(13)-C(1)-C(2)	117.70(19)	C(6)-C(7)-C(3)	103.96(18)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(12)-C(7)-C(3)	115.3(2)	H(12C)-C(12)-C(7)	112.0(15)
C(6)-C(7)-P(1)	108.85(17)	H(12A)-C(12)-C(7)	108.7(15)
C(12)-C(7)-P(1)	112.43(17)	H(12B)-C(12)-C(7)	110.1(15)
C(3)-C(7)-P(1)	101.36(14)	O(2)-C(13)-O(1)	123.5(2)
H(8B)-C(8)-H(8A)	107(3)	O(2)-C(13)-C(1)	127.3(2)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109(3)	O(1)-C(13)-C(1)	109.16(19)
H(8A)-C(8)-H(8C)	103(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	112(3)
H(8B)-C(8)-C(3)	112(2)	H(14A)-C(14)-H(14C)	111(2)
H(8A)-C(8)-C(3)	112.4(19)	H(14B)-C(14)-H(14C)	108(3)
H(8C)-C(8)-C(3)	111.7(19)	H(14A)-C(14)-O(1)	108.0(18)
H(9B)-C(9)-H(9A)	105(3)	H(14B)-C(14)-O(1)	106.3(17)
H(9B)-C(9)-H(9C)	107(3)	H(14C)-C(14)-O(1)	111.2(19)
H(9A)-C(9)-H(9C)	112(2)	O(4)-C(15)-O(3)	123.7(2)
H(9B)-C(9)-C(4)	110.5(18)	O(4)-C(15)-C(2)	124.9(2)
H(9A)-C(9)-C(4)	112.6(18)	O(3)-C(15)-C(2)	111.4(2)
H(9C)-C(9)-C(4)	109.2(19)	H(16C)-C(16)-H(16A)	105(3)
H(10B)-C(10)-H(10A)	107(3)	H(16C)-C(16)-H(16B)	116(3)
H(10B)-C(10)-H(10C)	100(3)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109(2)
H(10A)-C(10)-H(10C)	106(3)	H(16C)-C(16)-O(3)	105.5(19)
H(10B)-C(10)-C(5)	116(2)	H(16A)-C(16)-O(3)	113.0(17)
H(10A)-C(10)-C(5)	114.1(18)	H(16B)-C(16)-O(3)	108.7(19)
H(10C)-C(10)-C(5)	111.9(18)	C(13)-O(1)-C(14)	115.7(2)
H(11A)-C(11)-H(11B)	110(3)	C(15)-O(3)-C(16)	115.5(2)
H(11A)-C(11)-H(11C)	107(2)	HO5-O(5)-P(1)	118(3)
H(11B)-C(11)-H(11C)	101(2)	Cl(2)-C(22)-Cl(1)	110.52(17)
H(11A)-C(11)-C(6)	114.4(18)	Cl(2)-C(22)-Cl(3)	110.39(16)
H(11B)-C(11)-C(6)	110.5(17)	Cl(1)-C(22)-Cl(3)	109.47(16)
H(11C)-C(11)-C(6)	113.3(16)	Cl(2)-C(22)-D(1)	108.9(15)
H(12C)-C(12)-H(12A)	110(2)	Cl(1)-C(22)-D(1)	111.0(15)
H(12C)-C(12)-H(12B)	108(2)	Cl(3)-C(22)-D(1)	106.5(16)
H(12A)-C(12)-H(12B)	108(2)		

Tabelle vi.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **78**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	14(1)	15(1)	11(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(17)	25(2)	23(2)	17(1)	-2(1)	1(1)	5(1)
O(6)	26(1)	38(2)	36(1)	0(1)	4(1)	15(1)
C(18)	15(1)	15(2)	18(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(7)	26(1)	26(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(19)	24(1)	20(2)	15(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
O(8)	48(1)	20(1)	34(1)	1(1)	11(1)	-3(1)
C(20)	20(1)	26(2)	19(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
O(9)	30(1)	53(2)	15(1)	-6(1)	3(1)	-6(1)
C(21)	16(1)	25(2)	18(1)	1(1)	0(1)	4(1)
O(10)	31(1)	34(1)	34(1)	4(1)	5(1)	-8(1)
P(1)	13(1)	13(1)	9(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	13(1)	12(1)	10(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(2)	13(1)	14(1)	13(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(3)	15(1)	15(1)	13(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
C(4)	12(1)	19(2)	15(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
C(5)	15(1)	19(2)	14(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(6)	14(1)	18(2)	11(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(7)	13(1)	17(1)	10(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(8)	27(2)	20(2)	25(1)	3(1)	-3(1)	-9(1)
C(9)	16(1)	30(2)	24(1)	4(1)	-3(1)	-4(1)
C(10)	19(1)	30(2)	20(1)	2(1)	2(1)	11(1)
C(11)	19(1)	25(2)	16(1)	-4(1)	1(1)	2(1)
C(12)	17(1)	22(2)	14(1)	5(1)	1(1)	2(1)
C(13)	19(1)	16(2)	13(1)	4(1)	0(1)	4(1)
C(14)	27(2)	41(2)	22(1)	3(1)	13(1)	-2(2)
C(15)	20(1)	18(2)	15(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
C(16)	43(2)	26(2)	20(1)	-12(1)	0(1)	1(2)
O(1)	18(1)	26(1)	14(1)	1(1)	5(1)	-5(1)
O(2)	39(1)	38(1)	10(1)	-4(1)	3(1)	-10(1)
O(3)	28(1)	22(1)	15(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
O(4)	27(1)	29(1)	18(1)	-2(1)	-11(1)	1(1)
C(22)	31(2)	22(2)	26(1)	1(1)	5(1)	1(1)
Cl(1)	37(1)	31(1)	30(1)	3(1)	-3(1)	-4(1)
Cl(2)	63(1)	47(1)	43(1)	-2(1)	31(1)	-4(1)
Cl(3)	40(1)	68(1)	47(1)	8(1)	2(1)	25(1)

Tabelle vi.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **78**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6368(18)	3005(14)	4888(15)	0(5)
H(8A)	4890(20)	616(17)	5320(20)	28(8)
H(8B)	6060(30)	524(19)	5810(20)	38(9)
H(8C)	5130(20)	675(17)	6500(20)	36(8)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(9A)	3510(20)	1398(17)	4560(20)	25(8)
H(9B)	3120(20)	1799(18)	5440(20)	31(8)
H(9C)	3110(30)	2250(20)	4390(20)	50(10)
H(10A)	3810(30)	3584(18)	5150(30)	45(10)
H(10B)	3250(30)	3250(20)	6090(30)	59(11)
H(10C)	4190(30)	3810(20)	6410(20)	46(9)
H(11A)	6780(30)	3363(16)	7760(20)	23(8)
H(11B)	5560(30)	3648(17)	7640(20)	35(9)
H(11C)	5950(20)	3007(16)	8410(20)	26(7)
H(12A)	6120(20)	1475(14)	7968(19)	15(7)
H(12B)	7290(20)	1897(15)	8159(19)	18(7)
H(12C)	7150(20)	1163(16)	7519(18)	18(7)
H(14A)	8910(20)	2857(18)	2840(20)	32(9)
H(14B)	9220(30)	3641(17)	3380(20)	34(9)
H(14C)	8110(30)	3544(17)	2520(30)	41(10)
H(16A)	5380(30)	435(17)	2360(20)	27(8)
H(16B)	6320(30)	974(19)	2070(20)	37(9)
H(16C)	6590(30)	210(20)	2750(20)	52(11)
HO5	8510(40)	3130(30)	6840(30)	92(15)

Tabelle vi.6: Torsionswinkel [°] für **78**.

C(18)-W(1)-C(17)-O(6)	-44(5)	C(21)-W(1)-C(20)-O(9)	128(4)
C(19)-W(1)-C(17)-O(6)	-132(5)	P(1)-W(1)-C(20)-O(9)	-147(4)
C(20)-W(1)-C(17)-O(6)	141(5)	C(17)-W(1)-C(21)-O(10)	40(5)
C(21)-W(1)-C(17)-O(6)	50(5)	C(18)-W(1)-C(21)-O(10)	128(5)
P(1)-W(1)-C(17)-O(6)	12(5)	C(19)-W(1)-C(21)-O(10)	4(5)
C(17)-W(1)-C(18)-O(7)	-86(4)	C(20)-W(1)-C(21)-O(10)	-51(5)
C(19)-W(1)-C(18)-O(7)	4(4)	P(1)-W(1)-C(21)-O(10)	-146(5)
C(20)-W(1)-C(18)-O(7)	1(5)	C(17)-W(1)-P(1)-O(5)	7.5(5)
C(21)-W(1)-C(18)-O(7)	-173(4)	C(18)-W(1)-P(1)-O(5)	63.20(10)
P(1)-W(1)-C(18)-O(7)	102(4)	C(19)-W(1)-P(1)-O(5)	151.26(9)
C(17)-W(1)-C(19)-O(8)	-12(3)	C(20)-W(1)-P(1)-O(5)	-121.58(10)
C(18)-W(1)-C(19)-O(8)	-101(3)	C(21)-W(1)-P(1)-O(5)	-31.01(9)
C(20)-W(1)-C(19)-O(8)	79(3)	C(17)-W(1)-P(1)-C(1)	125.7(5)
C(21)-W(1)-C(19)-O(8)	24(4)	C(18)-W(1)-P(1)-C(1)	-178.61(12)
P(1)-W(1)-C(19)-O(8)	174(3)	C(19)-W(1)-P(1)-C(1)	-90.56(12)
C(17)-W(1)-C(20)-O(9)	40(4)	C(20)-W(1)-P(1)-C(1)	-3.39(13)
C(18)-W(1)-C(20)-O(9)	-46(5)	C(21)-W(1)-P(1)-C(1)	87.18(12)
C(19)-W(1)-C(20)-O(9)	-49(4)	C(17)-W(1)-P(1)-C(7)	-119.6(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(18)-W(1)-P(1)-C(7)	-64.00(11)	C(3)-C(2)-C(4)-C(5)	94.4(2)
C(19)-W(1)-P(1)-C(7)	24.06(11)	C(15)-C(2)-C(4)-C(9)	-3.4(4)
C(20)-W(1)-P(1)-C(7)	111.23(11)	C(1)-C(2)-C(4)-C(9)	147.5(2)
C(21)-W(1)-P(1)-C(7)	-158.21(11)	C(3)-C(2)-C(4)-C(9)	-112.3(3)
O(5)-P(1)-C(1)-H(1)	-26.4(14)	C(15)-C(2)-C(4)-C(3)	108.9(2)
C(7)-P(1)-C(1)-H(1)	80.0(14)	C(1)-C(2)-C(4)-C(3)	-100.2(2)
W(1)-P(1)-C(1)-H(1)	-150.6(14)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	144.1(2)
O(5)-P(1)-C(1)-C(13)	86.34(19)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2.8(3)
C(7)-P(1)-C(1)-C(13)	-167.2(2)	C(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-61.8(3)
W(1)-P(1)-C(1)-C(13)	-37.9(2)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-33.0(3)
O(5)-P(1)-C(1)-C(2)	-143.30(16)	C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-174.3(2)
C(7)-P(1)-C(1)-C(2)	-36.88(17)	C(2)-C(4)-C(5)-C(10)	121.1(3)
W(1)-P(1)-C(1)-C(2)	92.48(16)	C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	1.5(4)
H(1)-C(1)-C(2)-C(15)	125.7(13)	C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	-175.3(2)
C(13)-C(1)-C(2)-C(15)	5.0(3)	C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.9(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(15)	-123.49(19)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	4.3(3)
H(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-91.4(13)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-135.7(2)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	147.9(2)	C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	44.0(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	19.4(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	-9.4(3)
H(1)-C(1)-C(2)-C(4)	-25.8(13)	C(11)-C(6)-C(7)-C(3)	170.3(2)
C(13)-C(1)-C(2)-C(4)	-146.5(2)	C(5)-C(6)-C(7)-P(1)	98.0(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(4)	85.1(2)	C(11)-C(6)-C(7)-P(1)	-82.3(2)
C(15)-C(2)-C(3)-C(8)	3.5(4)	C(8)-C(3)-C(7)-C(6)	-133.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-138.3(3)	C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	10.5(2)
C(4)-C(2)-C(3)-C(8)	110.9(3)	C(2)-C(3)-C(7)-C(6)	74.3(2)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	-107.3(2)	C(8)-C(3)-C(7)-C(12)	-8.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	110.9(2)	C(4)-C(3)-C(7)-C(12)	135.9(2)
C(15)-C(2)-C(3)-C(7)	154.9(2)	C(2)-C(3)-C(7)-C(12)	-160.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(7)	13.1(3)	C(8)-C(3)-C(7)-P(1)	113.7(2)
C(4)-C(2)-C(3)-C(7)	-97.7(2)	C(4)-C(3)-C(7)-P(1)	-102.43(18)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	135.0(2)	C(2)-C(3)-C(7)-P(1)	-38.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-111.7(2)	O(5)-P(1)-C(7)-C(6)	34.02(16)
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-8.4(2)	C(1)-P(1)-C(7)-C(6)	-65.63(16)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	-3.9(4)	W(1)-P(1)-C(7)-C(6)	163.85(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	109.4(3)	O(5)-P(1)-C(7)-C(12)	-93.12(19)
C(7)-C(3)-C(4)-C(9)	-147.3(2)	C(1)-P(1)-C(7)-C(12)	167.23(19)
C(8)-C(3)-C(4)-C(2)	-113.3(3)	W(1)-P(1)-C(7)-C(12)	36.7(2)
C(7)-C(3)-C(4)-C(2)	103.3(2)	O(5)-P(1)-C(7)-C(3)	143.21(15)
C(15)-C(2)-C(4)-C(5)	-156.7(2)	C(1)-P(1)-C(7)-C(3)	43.56(17)
C(1)-C(2)-C(4)-C(5)	-5.7(3)	W(1)-P(1)-C(7)-C(3)	-86.97(15)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(4)-C(3)-C(8)-H(8B)	154(2)	P(1)-C(7)-C(12)-H(12C)	-59.0(18)
C(2)-C(3)-C(8)-H(8B)	80(2)	C(6)-C(7)-C(12)-H(12A)	55.4(16)
C(7)-C(3)-C(8)-H(8B)	-68(2)	C(3)-C(7)-C(12)-H(12A)	-64.7(16)
C(4)-C(3)-C(8)-H(8A)	33.2(19)	P(1)-C(7)-C(12)-H(12A)	179.8(16)
C(2)-C(3)-C(8)-H(8A)	-40.6(19)	C(6)-C(7)-C(12)-H(12B)	-63.1(15)
C(7)-C(3)-C(8)-H(8A)	171.2(18)	C(3)-C(7)-C(12)-H(12B)	176.8(15)
C(4)-C(3)-C(8)-H(8C)	-82.5(18)	P(1)-C(7)-C(12)-H(12B)	61.3(15)
C(2)-C(3)-C(8)-H(8C)	-156.3(18)	H(1)-C(1)-C(13)-O(2)	-115.0(14)
C(7)-C(3)-C(8)-H(8C)	55.5(18)	C(2)-C(1)-C(13)-O(2)	9.4(4)
C(5)-C(4)-C(9)-H(9B)	-51(2)	P(1)-C(1)-C(13)-O(2)	133.0(3)
C(3)-C(4)-C(9)-H(9B)	84(2)	H(1)-C(1)-C(13)-O(1)	62.8(14)
C(2)-C(4)-C(9)-H(9B)	156(2)	C(2)-C(1)-C(13)-O(1)	-172.8(2)
C(5)-C(4)-C(9)-H(9A)	-168.3(18)	P(1)-C(1)-C(13)-O(1)	-49.2(3)
C(3)-C(4)-C(9)-H(9A)	-33.6(19)	C(1)-C(2)-C(15)-O(4)	-102.4(3)
C(2)-C(4)-C(9)-H(9A)	38.6(19)	C(3)-C(2)-C(15)-O(4)	117.4(3)
C(5)-C(4)-C(9)-H(9C)	66.5(19)	C(4)-C(2)-C(15)-O(4)	49.1(4)
C(3)-C(4)-C(9)-H(9C)	-158.9(19)	C(1)-C(2)-C(15)-O(3)	77.5(3)
C(2)-C(4)-C(9)-H(9C)	-86.6(19)	C(3)-C(2)-C(15)-O(3)	-62.7(3)
C(6)-C(5)-C(10)-H(10B)	-105(2)	C(4)-C(2)-C(15)-O(3)	-131.0(2)
C(4)-C(5)-C(10)-H(10B)	71(2)	O(2)-C(13)-O(1)-C(14)	0.9(4)
C(6)-C(5)-C(10)-H(10A)	129(2)	C(1)-C(13)-O(1)-C(14)	-177.0(2)
C(4)-C(5)-C(10)-H(10A)	-54(2)	H(14A)-C(14)-O(1)-C(13)	-62.3(18)
C(6)-C(5)-C(10)-H(10C)	9(2)	H(14B)-C(14)-O(1)-C(13)	176.8(19)
C(4)-C(5)-C(10)-H(10C)	-174.9(19)	H(14C)-C(14)-O(1)-C(13)	59(2)
C(5)-C(6)-C(11)-H(11A)	-129(2)	O(4)-C(15)-O(3)-C(16)	8.7(4)
C(7)-C(6)-C(11)-H(11A)	51(2)	C(2)-C(15)-O(3)-C(16)	-171.1(2)
C(5)-C(6)-C(11)-H(11B)	-4.3(19)	H(16C)-C(16)-O(3)-C(15)	-168(2)
C(7)-C(6)-C(11)-H(11B)	176.2(19)	H(16A)-C(16)-O(3)-C(15)	-54(2)
C(5)-C(6)-C(11)-H(11C)	108.2(17)	H(16B)-C(16)-O(3)-C(15)	66.8(19)
C(7)-C(6)-C(11)-H(11C)	-71.3(17)	C(1)-P(1)-O(5)-HO5	-171(3)
C(6)-C(7)-C(12)-H(12C)	176.6(18)	C(7)-P(1)-O(5)-HO5	96(3)
C(3)-C(7)-C(12)-H(12C)	56.5(18)	W(1)-P(1)-O(5)-HO5	-39(3)

- vii. {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-diphenyl-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} (str24) **[87a]**

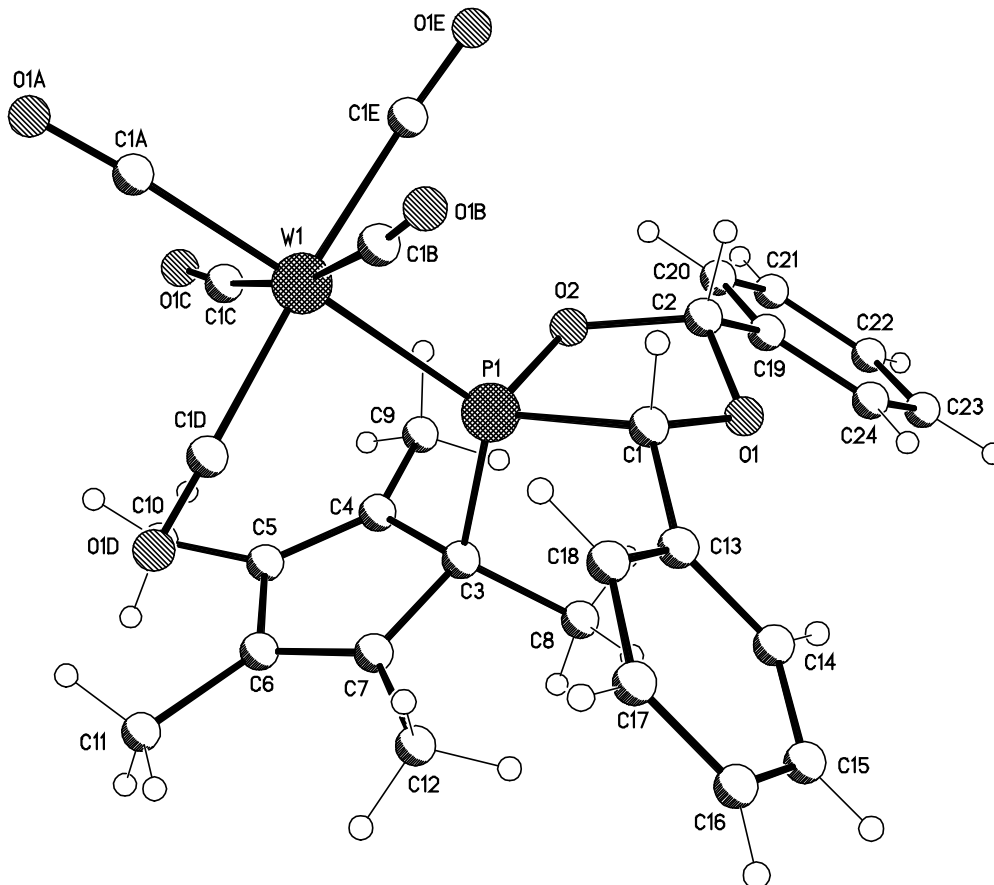


Tabelle vii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **87a**.

Strukturname	MBO-067/str024_m	
Summenformel	C ₂₉ H ₂₇ O ₇ PW	
Molare Masse	702.33	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (No.2)	
Elementarzelle	a = 9.2701(2) Å	α = 94.216(1) °
	b = 11.6638(3) Å	β = 94.884(1) °
	c = 13.5918(3) Å	γ = 110.355(1) °

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Elementarzellvolumen	1364.44(5) Å ³
Z, Berechnete Dichte	2, 1.709 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.337 mm ⁻¹
F(000)	692
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.20 mm
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Gemessener θ -Bereich	2.95 to 27.45 °
Indexgrenzen	-11<=h<=12, -15<=k<=15, -17<=l<=17
Reflexe, gemessen / unabhängig	11368 / 5931 [R _{int} = 0.0371]
Vollständigkeit für $\theta = 27.45$	95.1 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.47557 und 0.28733
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5931 / 0 / 347
Goodness-of-Fit an F ²	1.056
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0520
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0525
Größtes Maximum und Minimum	1.024 und -1.534 e·Å ⁻³

Tabelle vii.2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für **87a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	3277(1)	2725(1)	1526(1)	14(1)
C(1A)	1428(3)	1849(3)	519(2)	22(1)
O(1A)	450(2)	1333(2)	-103(2)	36(1)
C(1B)	1870(3)	2373(2)	2614(2)	19(1)
O(1B)	1003(2)	2218(2)	3188(2)	30(1)
C(1C)	4400(3)	3180(3)	290(2)	21(1)
O(1C)	4844(2)	3444(2)	-446(2)	35(1)
C(1D)	3574(3)	1074(2)	1668(2)	19(1)
O(1D)	3611(2)	136(2)	1784(2)	29(1)
C(1E)	2838(3)	4329(3)	1584(2)	21(1)
O(1E)	2547(3)	5196(2)	1698(2)	35(1)
P(1)	5751(1)	3889(1)	2610(1)	13(1)
C(1)	5587(3)	4238(2)	3974(2)	15(1)
O(1)	6716(2)	5442(2)	4218(1)	17(1)
C(2)	6567(3)	6141(2)	3433(2)	17(1)
O(2)	6322(2)	5372(2)	2504(1)	17(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(3)	7569(3)	3570(2)	2441(2)	16(1)
C(4)	7826(3)	3807(2)	1366(2)	17(1)
C(5)	7605(3)	2737(2)	823(2)	18(1)
C(6)	7250(3)	1740(2)	1472(2)	18(1)
C(7)	7236(3)	2202(2)	2406(2)	16(1)
C(8)	8971(3)	4358(2)	3190(2)	21(1)
C(9)	8347(3)	5063(2)	1014(2)	24(1)
C(10)	7685(3)	2519(3)	-273(2)	25(1)
C(11)	7007(3)	429(2)	1103(2)	24(1)
C(12)	7040(3)	1499(2)	3307(2)	23(1)
C(13)	5752(3)	3398(2)	4727(2)	16(1)
C(14)	7036(3)	3727(2)	5437(2)	20(1)
C(15)	7133(3)	2937(3)	6139(2)	24(1)
C(16)	5941(3)	1808(3)	6129(2)	25(1)
C(17)	4652(3)	1481(2)	5430(2)	22(1)
C(18)	4549(3)	2273(2)	4739(2)	19(1)
C(19)	8016(3)	7259(2)	3474(2)	18(1)
C(20)	8336(3)	7878(3)	2635(2)	31(1)
C(21)	9663(4)	8907(3)	2666(2)	37(1)
C(22)	10679(3)	9330(2)	3523(2)	29(1)
C(23)	10372(3)	8733(3)	4372(2)	28(1)
C(24)	9037(3)	7685(2)	4330(2)	21(1)

Tabelle vii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **87a**.

W(1)-C(1A)	2.008(3)	C(1)-C(13)	1.503(3)
W(1)-C(1B)	2.025(2)	O(1)-C(2)	1.416(3)
W(1)-C(1E)	2.046(3)	C(2)-O(2)	1.447(3)
W(1)-C(1D)	2.058(3)	C(2)-C(19)	1.505(3)
W(1)-C(1C)	2.058(2)	C(3)-C(7)	1.512(3)
W(1)-P(1)	2.4966(6)	C(3)-C(4)	1.530(3)
C(1A)-O(1A)	1.146(4)	C(3)-C(8)	1.542(3)
C(1B)-O(1B)	1.147(3)	C(4)-C(5)	1.343(4)
C(1C)-O(1C)	1.137(3)	C(4)-C(9)	1.502(3)
C(1D)-O(1D)	1.128(3)	C(5)-C(6)	1.474(3)
C(1E)-O(1E)	1.137(3)	C(5)-C(10)	1.505(4)
P(1)-O(2)	1.6451(17)	C(6)-C(7)	1.346(4)
P(1)-C(3)	1.877(2)	C(6)-C(11)	1.506(3)
P(1)-C(1)	1.899(2)	C(7)-C(12)	1.512(3)
C(1)-O(1)	1.423(3)	C(13)-C(14)	1.388(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)-C(18)	1.397(3)	C(19)-C(20)	1.393(4)
C(14)-C(15)	1.393(4)	C(20)-C(21)	1.382(4)
C(15)-C(16)	1.392(4)	C(21)-C(22)	1.376(4)
C(16)-C(17)	1.383(4)	C(22)-C(23)	1.389(4)
C(17)-C(18)	1.385(3)	C(23)-C(24)	1.398(4)
C(19)-C(24)	1.378(4)		
C(1A)-W(1)-C(1B)	89.20(11)	C(2)-O(2)-P(1)	114.43(14)
C(1A)-W(1)-C(1E)	92.68(11)	C(7)-C(3)-C(4)	102.3(2)
C(1B)-W(1)-C(1E)	82.67(10)	C(7)-C(3)-C(8)	113.8(2)
C(1A)-W(1)-C(1D)	89.11(11)	C(4)-C(3)-C(8)	112.61(18)
C(1B)-W(1)-C(1D)	88.82(10)	C(7)-C(3)-P(1)	109.59(15)
C(1E)-W(1)-C(1D)	171.27(9)	C(4)-C(3)-P(1)	103.74(16)
C(1A)-W(1)-C(1C)	83.52(11)	C(8)-C(3)-P(1)	113.76(17)
C(1B)-W(1)-C(1C)	169.47(10)	C(5)-C(4)-C(9)	126.6(2)
C(1E)-W(1)-C(1C)	90.06(10)	C(5)-C(4)-C(3)	109.2(2)
C(1D)-W(1)-C(1C)	98.64(10)	C(9)-C(4)-C(3)	124.0(2)
C(1A)-W(1)-P(1)	173.26(7)	C(4)-C(5)-C(6)	109.4(2)
C(1B)-W(1)-P(1)	97.46(8)	C(4)-C(5)-C(10)	127.9(2)
C(1E)-W(1)-P(1)	87.24(8)	C(6)-C(5)-C(10)	122.7(2)
C(1D)-W(1)-P(1)	91.98(7)	C(7)-C(6)-C(5)	109.5(2)
C(1C)-W(1)-P(1)	89.74(8)	C(7)-C(6)-C(11)	127.5(2)
O(1A)-C(1A)-W(1)	174.8(2)	C(5)-C(6)-C(11)	122.9(2)
O(1B)-C(1B)-W(1)	174.4(2)	C(6)-C(7)-C(12)	126.0(2)
O(1C)-C(1C)-W(1)	171.0(2)	C(6)-C(7)-C(3)	109.5(2)
O(1D)-C(1D)-W(1)	173.6(2)	C(12)-C(7)-C(3)	124.4(2)
O(1E)-C(1E)-W(1)	173.8(2)	C(14)-C(13)-C(18)	119.0(2)
O(2)-P(1)-C(3)	101.35(9)	C(14)-C(13)-C(1)	121.9(2)
O(2)-P(1)-C(1)	88.92(9)	C(18)-C(13)-C(1)	119.0(2)
C(3)-P(1)-C(1)	111.47(11)	C(13)-C(14)-C(15)	120.4(2)
O(2)-P(1)-W(1)	111.57(7)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(3)
C(3)-P(1)-W(1)	121.09(8)	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(2)
C(1)-P(1)-W(1)	116.41(7)	C(16)-C(17)-C(18)	120.1(2)
O(1)-C(1)-C(13)	111.1(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.7(2)
O(1)-C(1)-P(1)	102.69(13)	C(24)-C(19)-C(20)	119.1(2)
C(13)-C(1)-P(1)	121.57(17)	C(24)-C(19)-C(2)	121.1(2)
C(2)-O(1)-C(1)	107.48(18)	C(20)-C(19)-C(2)	119.8(2)
O(1)-C(2)-O(2)	108.16(19)	C(21)-C(20)-C(19)	120.2(3)
O(1)-C(2)-C(19)	109.8(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.5(3)
O(2)-C(2)-C(19)	110.24(18)	C(21)-C(22)-C(23)	120.2(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(22)-C(23)-C(24) 118.9(3) C(19)-C(24)-C(23) 121.1(2)

Tabelle vii.4: Torsionswinkel [°] für **87a**.

C(1B)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-156(3)	C(1E)-W(1)-P(1)-C(1)	75.80(11)
C(1E)-W(1)-C(1A)-O(1A)	122(3)	C(1D)-W(1)-P(1)-C(1)	-95.50(11)
C(1D)-W(1)-C(1A)-O(1A)	-67(3)	C(1C)-W(1)-P(1)-C(1)	165.87(12)
C(1C)-W(1)-C(1A)-O(1A)	32(3)	O(2)-P(1)-C(1)-O(1)	-28.52(15)
P(1)-W(1)-C(1A)-O(1A)	32(3)	C(3)-P(1)-C(1)-O(1)	73.26(17)
C(1A)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-55(2)	W(1)-P(1)-C(1)-O(1)	-142.17(12)
C(1E)-W(1)-C(1B)-O(1B)	38(2)	O(2)-P(1)-C(1)-C(13)	-153.36(19)
C(1D)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-144(3)	C(3)-P(1)-C(1)-C(13)	-51.6(2)
C(1C)-W(1)-C(1B)-O(1B)	-8(3)	W(1)-P(1)-C(1)-C(13)	92.99(19)
P(1)-W(1)-C(1B)-O(1B)	124(2)	C(13)-C(1)-O(1)-C(2)	175.07(18)
C(1A)-W(1)-C(1C)-O(1C)	37.4(16)	P(1)-C(1)-O(1)-C(2)	43.62(19)
C(1B)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-9(2)	C(1)-O(1)-C(2)-O(2)	-41.3(2)
C(1E)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-55.2(16)	C(1)-O(1)-C(2)-C(19)	-161.69(19)
C(1D)-W(1)-C(1C)-O(1C)	125.6(16)	O(1)-C(2)-O(2)-P(1)	18.1(2)
P(1)-W(1)-C(1C)-O(1C)	-142.5(16)	C(19)-C(2)-O(2)-P(1)	138.22(17)
C(1A)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-67(2)	C(3)-P(1)-O(2)-C(2)	-105.37(16)
C(1B)-W(1)-C(1D)-O(1D)	22(2)	C(1)-P(1)-O(2)-C(2)	6.32(17)
C(1E)-W(1)-C(1D)-O(1D)	35(3)	W(1)-P(1)-O(2)-C(2)	124.41(14)
C(1C)-W(1)-C(1D)-O(1D)	-150(2)	O(2)-P(1)-C(3)-C(7)	-174.11(16)
P(1)-W(1)-C(1D)-O(1D)	120(2)	C(1)-P(1)-C(3)-C(7)	92.55(18)
C(1A)-W(1)-C(1E)-O(1E)	105(2)	W(1)-P(1)-C(3)-C(7)	-50.14(19)
C(1B)-W(1)-C(1E)-O(1E)	16(2)	O(2)-P(1)-C(3)-C(4)	-65.48(17)
C(1D)-W(1)-C(1E)-O(1E)	4(3)	C(1)-P(1)-C(3)-C(4)	-158.82(15)
C(1C)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-171(2)	W(1)-P(1)-C(3)-C(4)	58.50(17)
P(1)-W(1)-C(1E)-O(1E)	-81(2)	O(2)-P(1)-C(3)-C(8)	57.21(18)
C(1A)-W(1)-P(1)-O(2)	65.3(7)	C(1)-P(1)-C(3)-C(8)	-36.1(2)
C(1B)-W(1)-P(1)-O(2)	-106.44(10)	W(1)-P(1)-C(3)-C(8)	-178.82(14)
C(1E)-W(1)-P(1)-O(2)	-24.20(9)	C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	2.2(3)
C(1D)-W(1)-P(1)-O(2)	164.50(9)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	124.8(2)
C(1C)-W(1)-P(1)-O(2)	65.86(10)	P(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-111.7(2)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(3)	-53.8(7)	C(7)-C(3)-C(4)-C(9)	-174.0(2)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(3)	134.53(11)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	-51.5(3)
C(1E)-W(1)-P(1)-C(3)	-143.24(11)	P(1)-C(3)-C(4)-C(9)	72.0(3)
C(1D)-W(1)-P(1)-C(3)	45.46(11)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	174.2(2)
C(1C)-W(1)-P(1)-C(3)	-53.17(12)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.9(3)
C(1A)-W(1)-P(1)-C(1)	165.3(7)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-5.8(4)
C(1B)-W(1)-P(1)-C(1)	-6.43(11)	C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	178.0(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.8(3)	C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	178.4(2)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.3(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	-177.3(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.0(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	2.7(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.3(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-175.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	1.1(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	3.0(4)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-1.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	0.7(3)	C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.2(2)
C(11)-C(6)-C(7)-C(3)	178.7(2)	O(1)-C(2)-C(19)-C(24)	-19.1(3)
C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	-1.8(3)	O(2)-C(2)-C(19)-C(24)	-138.2(2)
C(8)-C(3)-C(7)-C(6)	-123.5(2)	O(1)-C(2)-C(19)-C(20)	161.0(2)
P(1)-C(3)-C(7)-C(6)	107.85(19)	O(2)-C(2)-C(19)-C(20)	41.9(3)
C(4)-C(3)-C(7)-C(12)	174.1(2)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.0(4)
C(8)-C(3)-C(7)-C(12)	52.4(3)	C(2)-C(19)-C(20)-C(21)	179.9(3)
P(1)-C(3)-C(7)-C(12)	-76.3(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.0(5)
O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	-11.6(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.7(5)
P(1)-C(1)-C(13)-C(14)	109.3(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.5(5)
O(1)-C(1)-C(13)-C(18)	165.7(2)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.8(4)
P(1)-C(1)-C(13)-C(18)	-73.4(3)	C(2)-C(19)-C(24)-C(23)	-179.2(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	1.1(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-1.5(4)

Tabelle vii.5: Wasserstoffbrückenbindungen für **87a** [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C(10)-H(10C)...O(1A) ^{#1}	0.98	2.37	3.309(3)	161.3
C(24)-H(24)...O(1B) ^{#2}	0.95	2.60	3.370(3)	138.3
C(10)-H(10A)...O(1E) ^{#3}	0.98	2.59	3.463(3)	147.9

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

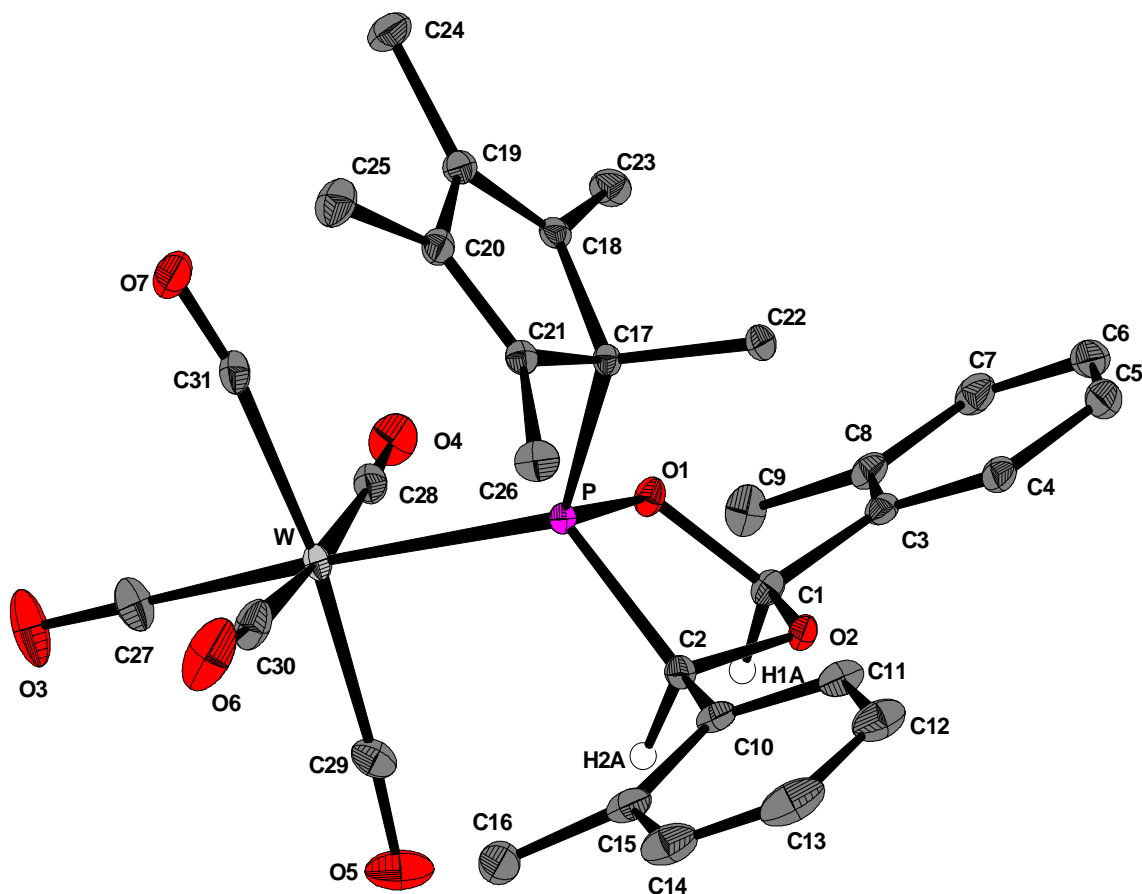
#1 x+1,y,z

#2 -x+1,-y+1,-z+1

#3 -x+1,-y+1,-z

- viii. {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-tolyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} (gstr001) [**87b**]

[A1]

Tabelle viii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **87b**.

Strukturname	MBO-081/GSTR001	
Summenformel	$C_{31}H_{31}O_7PW$	
Molare Masse	730.38	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	$a = 10.0649(2)$ Å	$\alpha = 92.2803(6)^\circ$
	$b = 11.1651(2)$ Å	$\beta = 109.7560(7)^\circ$
	$c = 14.7865(3)$ Å	$\gamma = 108.2040(8)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1465.79(5)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.655 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.041 mm ⁻¹	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

F(000)	724
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.20 mm
Gemessener θ -Bereich	2.97 to 27.50 °
Indexgrenzen	-13<=h<=13, -14<=k<=13, -19<=l<=19
Reflexe, gemessen / unabhängig	15976 / 6515 [$R_{int} = 0.0403$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.50$	96.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.41524 und 0.22461
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6515 / 0 / 362
Goodness-of-Fit an F^2	1.048
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0220$, $wR2 = 0.0545$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0247$, $wR2 = 0.0552$
Extinction coefficient	0.0014(2)
Größtes Maximum und Minimum	0.923 und $-1.486 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle viii.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **87b**. $U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8793(3)	8388(2)	5446(2)	18(1)
C(2)	10917(3)	8829(2)	6814(2)	18(1)
C(3)	7563(3)	8842(2)	4851(2)	19(1)
C(4)	7631(3)	10087(3)	5070(2)	21(1)
C(5)	6482(4)	10502(3)	4536(2)	29(1)
C(6)	5258(3)	9659(3)	3772(2)	31(1)
C(7)	5196(3)	8433(3)	3546(2)	28(1)
C(8)	6341(3)	7994(3)	4069(2)	22(1)
C(9)	6254(3)	6654(3)	3790(2)	31(1)
C(10)	12209(3)	9891(3)	7563(2)	20(1)
C(11)	12128(3)	11105(3)	7663(2)	26(1)
C(12)	13308(4)	12111(3)	8327(2)	34(1)
C(13)	14591(4)	11915(4)	8899(2)	43(1)
C(14)	14701(3)	10720(3)	8788(2)	37(1)
C(15)	13546(3)	9694(3)	8120(2)	27(1)
C(16)	13783(3)	8452(3)	7992(2)	35(1)
C(17)	8671(3)	8227(2)	7898(2)	14(1)
C(18)	7111(3)	7287(2)	7747(2)	17(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(19)	7146(3)	6876(2)	8602(2)	21(1)
C(20)	8678(3)	7441(2)	9333(2)	21(1)
C(21)	9579(3)	8226(2)	8952(2)	17(1)
C(22)	8572(3)	9552(2)	7717(2)	20(1)
C(23)	5780(3)	6969(3)	6811(2)	25(1)
C(24)	5857(4)	6041(3)	8828(2)	33(1)
C(25)	9102(4)	7157(3)	10358(2)	32(1)
C(26)	11199(3)	9035(3)	9464(2)	26(1)
C(27)	9600(4)	3548(3)	7136(2)	31(1)
C(28)	7620(3)	4690(3)	6028(2)	22(1)
C(29)	10841(3)	5676(3)	6389(2)	26(1)
C(30)	11413(3)	5861(3)	8498(2)	30(1)
C(31)	8367(3)	4759(3)	8107(2)	23(1)
O(1)	8206(2)	7447(2)	5997(1)	19(1)
O(2)	10004(2)	9379(2)	6117(1)	18(1)
O(3)	9586(3)	2520(2)	7060(2)	55(1)
O(4)	6535(2)	4282(2)	5376(1)	34(1)
O(5)	11549(3)	5813(3)	5912(2)	47(1)
O(6)	12390(3)	6085(3)	9224(2)	56(1)
O(7)	7744(3)	4296(2)	8586(2)	38(1)
P	9408(1)	7521(1)	7093(1)	13(1)
W	9584(1)	5328(1)	7236(1)	16(1)

Tabelle viii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **87b**.

C(1)-O(2)	1.395(3)	C(6)-C(7)	1.373(4)
C(1)-O(1)	1.456(3)	C(6)-H(6A)	0.9500
C(1)-C(3)	1.502(3)	C(7)-C(8)	1.395(4)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(7)-H(7A)	0.9500
C(2)-O(2)	1.430(3)	C(8)-C(9)	1.504(4)
C(2)-C(10)	1.511(4)	C(9)-H(9A)	0.9800
C(2)-P	1.922(3)	C(9)-H(9B)	0.9800
C(2)-H(2A)	1.0000	C(9)-H(9C)	0.9800
C(3)-C(4)	1.389(4)	C(10)-C(11)	1.388(4)
C(3)-C(8)	1.404(4)	C(10)-C(15)	1.410(4)
C(4)-C(5)	1.386(4)	C(11)-C(12)	1.388(4)
C(4)-H(4A)	0.9500	C(11)-H(11A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.389(4)	C(12)-C(13)	1.372(5)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(12)-H(12A)	0.9500

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)-C(14)	1.382(5)	C(23)-H(23B)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9500	C(23)-H(23C)	0.9800
C(14)-C(15)	1.393(4)	C(24)-H(24A)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9500	C(24)-H(24B)	0.9800
C(15)-C(16)	1.494(4)	C(24)-H(24C)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(17)-C(21)	1.518(3)	C(26)-H(26C)	0.9800
C(17)-C(18)	1.527(4)	C(26)-H(26B)	0.9800
C(17)-C(22)	1.541(3)	C(26)-H(26A)	0.9800
C(17)-P	1.864(3)	C(27)-O(3)	1.143(4)
C(18)-C(19)	1.354(4)	C(27)-W	1.993(3)
C(18)-C(23)	1.500(3)	C(28)-O(4)	1.128(3)
C(19)-C(20)	1.468(4)	C(28)-W	2.058(3)
C(19)-C(24)	1.493(4)	C(29)-O(5)	1.144(4)
C(20)-C(21)	1.339(4)	C(29)-W	2.031(3)
C(20)-C(25)	1.506(4)	C(30)-O(6)	1.138(3)
C(21)-C(26)	1.497(4)	C(30)-W	2.032(3)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(31)-O(7)	1.135(4)
C(22)-H(22B)	0.9800	C(31)-W	2.051(3)
C(22)-H(22C)	0.9800	O(1)-P	1.6434(16)
C(23)-H(23A)	0.9800	P-W	2.5211(6)
O(2)-C(1)-O(1)	107.21(18)	C(5)-C(4)-H(4A)	119.6
O(2)-C(1)-C(3)	112.1(2)	C(3)-C(4)-H(4A)	119.6
O(1)-C(1)-C(3)	109.2(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.2(3)
O(2)-C(1)-H(1A)	109.4	C(4)-C(5)-H(5A)	120.4
O(1)-C(1)-H(1A)	109.4	C(6)-C(5)-H(5A)	120.4
C(3)-C(1)-H(1A)	109.4	C(7)-C(6)-C(5)	120.2(3)
O(2)-C(2)-C(10)	108.8(2)	C(7)-C(6)-H(6A)	119.9
O(2)-C(2)-P	101.00(15)	C(5)-C(6)-H(6A)	119.9
C(10)-C(2)-P	124.90(18)	C(6)-C(7)-C(8)	121.6(3)
O(2)-C(2)-H(2A)	107.0	C(6)-C(7)-H(7A)	119.2
C(10)-C(2)-H(2A)	107.0	C(8)-C(7)-H(7A)	119.2
P-C(2)-H(2A)	107.0	C(7)-C(8)-C(3)	117.9(3)
C(4)-C(3)-C(8)	120.3(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.4(2)
C(4)-C(3)-C(1)	120.5(2)	C(3)-C(8)-C(9)	121.7(2)
C(8)-C(3)-C(1)	119.2(2)	C(8)-C(9)-H(9A)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.7(3)	C(8)-C(9)-H(9B)	109.5

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	110.2(2)
C(8)-C(9)-H(9C)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	127.1(3)
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(19)-C(20)-C(25)	122.7(3)
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(20)-C(21)-C(26)	127.3(2)
C(11)-C(10)-C(15)	119.0(3)	C(20)-C(21)-C(17)	108.9(2)
C(11)-C(10)-C(2)	119.8(2)	C(26)-C(21)-C(17)	123.7(2)
C(15)-C(10)-C(2)	121.0(3)	C(17)-C(22)-H(22A)	109.5
C(12)-C(11)-C(10)	121.4(3)	C(17)-C(22)-H(22B)	109.5
C(12)-C(11)-H(11A)	119.3	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	119.3	C(17)-C(22)-H(22C)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(13)-C(12)-H(12A)	120.1	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	120.1	C(18)-C(23)-H(23A)	109.5
C(12)-C(13)-C(14)	119.2(3)	C(18)-C(23)-H(23B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13A)	120.4	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(14)-C(13)-H(13A)	120.4	C(18)-C(23)-H(23C)	109.5
C(13)-C(14)-C(15)	122.3(3)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	118.8	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(15)-C(14)-H(14A)	118.8	C(19)-C(24)-H(24A)	109.5
C(14)-C(15)-C(10)	118.0(3)	C(19)-C(24)-H(24B)	109.5
C(14)-C(15)-C(16)	119.4(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(10)-C(15)-C(16)	122.5(3)	C(19)-C(24)-H(24C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5	C(20)-C(25)-H(25A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-C(25)-H(25B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-C(25)-H(25C)	109.5
C(21)-C(17)-C(18)	102.9(2)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(21)-C(17)-C(22)	112.4(2)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(18)-C(17)-C(22)	109.7(2)	C(21)-C(26)-H(26C)	109.5
C(21)-C(17)-P	109.08(17)	C(21)-C(26)-H(26B)	109.5
C(18)-C(17)-P	107.33(16)	H(26C)-C(26)-H(26B)	109.5
C(22)-C(17)-P	114.73(18)	C(21)-C(26)-H(26A)	109.5
C(19)-C(18)-C(23)	127.7(3)	H(26C)-C(26)-H(26A)	109.5
C(19)-C(18)-C(17)	108.4(2)	H(26B)-C(26)-H(26A)	109.5
C(23)-C(18)-C(17)	123.8(2)	O(3)-C(27)-W	178.6(3)
C(18)-C(19)-C(20)	109.4(2)	O(4)-C(28)-W	176.7(2)
C(18)-C(19)-C(24)	127.6(3)	O(5)-C(29)-W	176.7(3)
C(20)-C(19)-C(24)	122.9(2)	O(6)-C(30)-W	175.3(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(7)-C(31)-W	170.6(2)	C(27)-W-C(31)	85.40(13)
C(1)-O(1)-P	114.37(14)	C(29)-W-C(31)	172.58(10)
C(1)-O(2)-C(2)	108.26(18)	C(30)-W-C(31)	85.17(12)
O(1)-P-C(17)	102.88(10)	C(27)-W-C(28)	87.35(11)
O(1)-P-C(2)	88.92(10)	C(29)-W-C(28)	91.38(11)
C(17)-P-C(2)	110.81(12)	C(30)-W-C(28)	174.68(11)
O(1)-P-W	107.54(7)	C(31)-W-C(28)	89.72(11)
C(17)-P-W	119.73(8)	C(27)-W-P	171.60(8)
C(2)-P-W	120.35(8)	C(29)-W-P	87.92(8)
C(27)-W-C(29)	87.31(13)	C(30)-W-P	96.43(9)
C(27)-W-C(30)	90.76(12)	C(31)-W-P	99.49(8)
C(29)-W-C(30)	93.50(12)	C(28)-W-P	85.86(8)

Tabelle viii.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **87b**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	21(1)	17(1)	14(1)	2(1)	7(1)	4(1)
C(2)	19(1)	20(1)	18(1)	6(1)	7(1)	9(1)
C(3)	20(1)	22(1)	18(1)	7(1)	11(1)	7(1)
C(4)	26(1)	23(1)	19(1)	7(1)	12(1)	10(1)
C(5)	36(2)	33(2)	29(1)	14(1)	19(1)	20(1)
C(6)	26(2)	45(2)	31(2)	21(1)	13(1)	20(1)
C(7)	23(1)	34(2)	24(1)	12(1)	7(1)	6(1)
C(8)	23(1)	25(1)	19(1)	8(1)	10(1)	6(1)
C(9)	31(2)	25(2)	24(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(10)	17(1)	26(1)	18(1)	5(1)	9(1)	3(1)
C(11)	24(1)	26(2)	24(1)	0(1)	12(1)	1(1)
C(12)	34(2)	28(2)	34(2)	-6(1)	19(1)	-4(1)
C(13)	30(2)	50(2)	26(2)	-6(1)	9(1)	-13(2)
C(14)	20(1)	53(2)	26(2)	6(1)	5(1)	1(1)
C(15)	18(1)	40(2)	22(1)	11(1)	9(1)	5(1)
C(16)	21(1)	40(2)	44(2)	19(1)	10(1)	12(1)
C(17)	17(1)	11(1)	15(1)	1(1)	6(1)	5(1)
C(18)	16(1)	13(1)	24(1)	1(1)	8(1)	5(1)
C(19)	24(1)	14(1)	29(1)	2(1)	15(1)	6(1)
C(20)	28(1)	18(1)	21(1)	4(1)	12(1)	10(1)
C(21)	22(1)	17(1)	14(1)	0(1)	7(1)	8(1)
C(22)	23(1)	15(1)	24(1)	3(1)	10(1)	9(1)
C(23)	16(1)	25(2)	29(1)	1(1)	5(1)	4(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(24)	33(2)	27(2)	44(2)	10(1)	24(1)	5(1)
C(25)	43(2)	34(2)	21(1)	9(1)	14(1)	13(1)
C(26)	23(1)	33(2)	17(1)	0(1)	3(1)	7(1)
C(27)	36(2)	28(2)	26(1)	0(1)	1(1)	17(1)
C(28)	27(2)	20(1)	22(1)	5(1)	9(1)	11(1)
C(29)	24(1)	28(2)	24(1)	-6(1)	6(1)	10(1)
C(30)	27(2)	23(2)	26(1)	7(1)	2(1)	0(1)
C(31)	31(2)	17(1)	24(1)	4(1)	9(1)	11(1)
O(1)	19(1)	18(1)	16(1)	5(1)	3(1)	3(1)
O(2)	19(1)	16(1)	18(1)	6(1)	6(1)	5(1)
O(3)	79(2)	27(1)	53(2)	-2(1)	4(1)	33(1)
O(4)	28(1)	36(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
O(5)	37(1)	64(2)	40(1)	-7(1)	23(1)	10(1)
O(6)	40(1)	53(2)	35(1)	17(1)	-12(1)	-10(1)
O(7)	53(2)	29(1)	46(1)	16(1)	32(1)	16(1)
P	14(1)	12(1)	13(1)	2(1)	4(1)	4(1)
W	19(1)	13(1)	15(1)	1(1)	4(1)	7(1)

Tabelle viii.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **87b**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9153	7986	5003	22
H(2A)	11363	8385	6458	22
H(4A)	8475	10659	5591	26
H(5A)	6532	11353	4691	35
H(6A)	4462	9932	3405	37
H(7A)	4352	7869	3020	33
H(9A)	6269	6193	4342	37
H(9B)	7117	6681	3613	37
H(9C)	5319	6214	3233	37
H(11A)	11247	11251	7268	31
H(12A)	13228	12934	8385	41
H(13A)	15394	12594	9366	51
H(14A)	15597	10593	9181	44
H(16C)	14780	8516	8448	42
H(16B)	13715	8251	7323	42
H(16A)	13009	7773	8121	42
H(22A)	8194	9860	8176	24
H(22B)	7884	9486	7049	24

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(22C)	9573	10153	7811	24
H(23A)	6008	6618	6286	30
H(23B)	5554	7746	6654	30
H(23C)	4907	6337	6881	30
H(24A)	5418	5210	8403	39
H(24B)	5093	6444	8720	39
H(24C)	6215	5919	9510	39
H(25A)	8905	6238	10344	38
H(25B)	8502	7419	10675	38
H(25C)	10173	7628	10723	38
H(26C)	11551	8872	10135	31
H(26B)	11308	9939	9468	31
H(26A)	11799	8824	9122	31

Tabelle viii.6: Torsionswinkel [°] für **87b**.

O(2)-C(1)-C(3)-C(4)	-7.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.7(5)
O(1)-C(1)-C(3)-C(4)	111.6(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-1.7(5)
O(2)-C(1)-C(3)-C(8)	172.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	175.9(3)
O(1)-C(1)-C(3)-C(8)	-68.5(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	3.4(4)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(4)	C(2)-C(10)-C(15)-C(14)	179.1(3)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.6(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(16)	-174.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.4(4)	C(2)-C(10)-C(15)-C(16)	1.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.4(5)	C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	2.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.1(5)	C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	-117.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	1.0(4)	P-C(17)-C(18)-C(19)	117.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-178.7(3)	C(21)-C(17)-C(18)-C(23)	178.8(2)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-1.8(4)	C(22)-C(17)-C(18)-C(23)	59.0(3)
C(1)-C(3)-C(8)-C(7)	178.3(2)	P-C(17)-C(18)-C(23)	-66.2(3)
C(4)-C(3)-C(8)-C(9)	177.9(3)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	-178.9(2)
C(1)-C(3)-C(8)-C(9)	-2.0(4)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-2.6(3)
O(2)-C(2)-C(10)-C(11)	18.2(3)	C(23)-C(18)-C(19)-C(24)	-2.1(5)
P-C(2)-C(10)-C(11)	-100.8(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(24)	174.2(3)
O(2)-C(2)-C(10)-C(15)	-157.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	2.0(3)
P-C(2)-C(10)-C(15)	83.5(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-175.1(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-2.7(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(25)	-178.9(2)
C(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.5(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	4.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.3(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(26)	176.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.5(5)	C(25)-C(20)-C(21)-C(26)	-2.2(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(19)-C(20)-C(21)-C(17)	-0.4(3)	O(3)-C(27)-W-P	-24(15)
C(25)-C(20)-C(21)-C(17)	-179.5(3)	O(5)-C(29)-W-C(27)	-1(4)
C(18)-C(17)-C(21)-C(20)	-1.1(3)	O(5)-C(29)-W-C(30)	89(4)
C(22)-C(17)-C(21)-C(20)	116.8(3)	O(5)-C(29)-W-C(31)	10(5)
P-C(17)-C(21)-C(20)	-114.8(2)	O(5)-C(29)-W-C(28)	-89(4)
C(18)-C(17)-C(21)-C(26)	-178.5(2)	O(5)-C(29)-W-P	-175(4)
C(22)-C(17)-C(21)-C(26)	-60.6(3)	O(6)-C(30)-W-C(27)	-46(4)
P-C(17)-C(21)-C(26)	67.8(3)	O(6)-C(30)-W-C(29)	-133(4)
O(2)-C(1)-O(1)-P	-21.4(2)	O(6)-C(30)-W-C(31)	39(4)
C(3)-C(1)-O(1)-P	-143.12(17)	O(6)-C(30)-W-C(28)	23(5)
O(1)-C(1)-O(2)-C(2)	44.9(3)	O(6)-C(30)-W-P	138(4)
C(3)-C(1)-O(2)-C(2)	164.7(2)	O(7)-C(31)-W-C(27)	9.9(15)
C(10)-C(2)-O(2)-C(1)	-178.4(2)	O(7)-C(31)-W-C(29)	-1(2)
P-C(2)-O(2)-C(1)	-45.4(2)	O(7)-C(31)-W-C(30)	-81.3(15)
C(1)-O(1)-P-C(17)	106.79(18)	O(7)-C(31)-W-C(28)	97.2(15)
C(1)-O(1)-P-C(2)	-4.32(18)	O(7)-C(31)-W-P	-177.0(15)
C(1)-O(1)-P-W	-125.92(15)	O(4)-C(28)-W-C(27)	21(5)
C(21)-C(17)-P-O(1)	173.98(17)	O(4)-C(28)-W-C(29)	108(5)
C(18)-C(17)-P-O(1)	63.13(17)	O(4)-C(28)-W-C(30)	-49(5)
C(22)-C(17)-P-O(1)	-58.98(19)	O(4)-C(28)-W-C(31)	-65(5)
C(21)-C(17)-P-C(2)	-92.23(18)	O(4)-C(28)-W-P	-164(5)
C(18)-C(17)-P-C(2)	156.92(15)	O(1)-P-W-C(27)	19.8(7)
C(22)-C(17)-P-C(2)	34.8(2)	C(17)-P-W-C(27)	136.5(7)
C(21)-C(17)-P-W	54.85(19)	C(2)-P-W-C(27)	-79.5(7)
C(18)-C(17)-P-W	-55.99(17)	O(1)-P-W-C(29)	75.19(11)
C(22)-C(17)-P-W	-178.11(14)	C(17)-P-W-C(29)	-168.08(12)
O(2)-C(2)-P-O(1)	27.70(16)	C(2)-P-W-C(29)	-24.14(11)
C(10)-C(2)-P-O(1)	150.2(2)	O(1)-P-W-C(30)	168.48(12)
O(2)-C(2)-P-C(17)	-75.68(17)	C(17)-P-W-C(30)	-74.79(13)
C(10)-C(2)-P-C(17)	46.8(2)	C(2)-P-W-C(30)	69.15(13)
O(2)-C(2)-P-W	137.47(12)	O(1)-P-W-C(31)	-105.37(11)
C(10)-C(2)-P-W	-100.1(2)	C(17)-P-W-C(31)	11.36(12)
O(3)-C(27)-W-C(29)	-79(14)	C(2)-P-W-C(31)	155.30(11)
O(3)-C(27)-W-C(30)	-173(100)	O(1)-P-W-C(28)	-16.35(11)
O(3)-C(27)-W-C(31)	102(14)	C(17)-P-W-C(28)	100.38(12)
O(3)-C(27)-W-C(28)	12(14)	C(2)-P-W-C(28)	-115.67(12)

- ix. {Pentacarbonyl[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-2,5-di-(2-Anisyl)-1,3,4-dioxaphospholan- κ P]wolfram (0)} (gstr010) [**87c**]

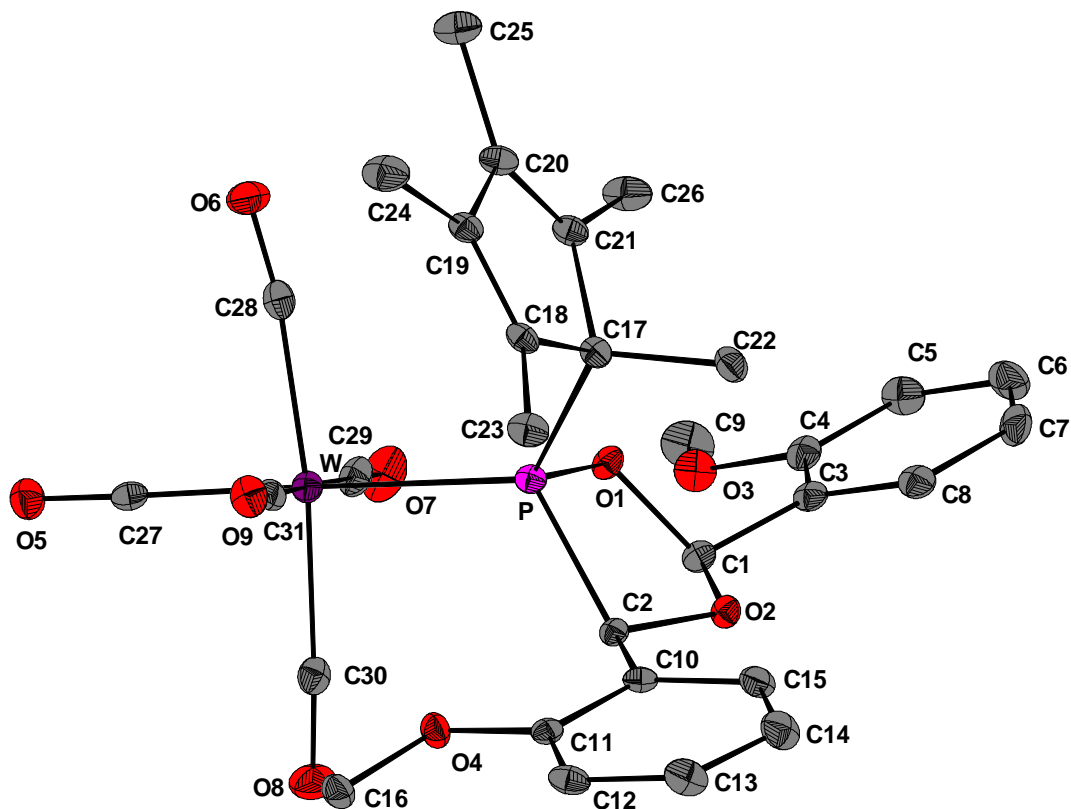


Tabelle ix.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **87c**.

Strukturname	MBO-082/GSTR010	
Summenformel	$C_{31}H_{31}O_9PW$	
Molare Masse	762.38	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	$a = 9.7036(5)$ Å	$\alpha = 102.645(2)^\circ$
	$b = 12.4731(5)$ Å	$\beta = 108.128(3)^\circ$
	$c = 14.0011(5)$ Å	$\gamma = 98.398(2)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1528.95(11)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.656 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.882 mm ⁻¹	
F(000)	756	
Kristallgröße	0.36 x 0.32 x 0.28 mm	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Gemessener Θ -Bereich	2.27 to 29.00 °
Indexgrenzen	-13<=h<=13, -17<=k<=16, -19<=l<=19
Reflexe, gemessen / unabhängig	22005 / 7936 [$R_{int} = 0.0709$]
Vollständigkeit für $\theta = 29.00$	97.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.46384 und 0.32367
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	7936 / 0 / 386
Goodness-of-Fit an F^2	0.977
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0319$, $wR2 = 0.0605$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0443$, $wR2 = 0.0632$
Größtes Maximum und Minimum	1.613 und -1.141 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle ix.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **87c**. $U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7893(4)	4685(3)	3041(2)	20(1)
C(2)	8375(4)	3808(2)	4354(2)	17(1)
C(3)	7095(4)	5529(3)	2631(2)	21(1)
C(4)	7034(4)	5624(3)	1638(2)	24(1)
C(5)	6298(4)	6381(3)	1211(3)	31(1)
C(6)	5614(5)	7037(3)	1770(3)	37(1)
C(7)	5701(5)	6955(3)	2754(3)	33(1)
C(8)	6426(4)	6202(3)	3179(3)	25(1)
C(9)	7874(5)	5087(4)	207(3)	41(1)
C(10)	8411(4)	3877(3)	5454(2)	19(1)
C(11)	9008(4)	3111(3)	5957(2)	19(1)
C(12)	9104(4)	3179(3)	6983(2)	24(1)
C(13)	8606(4)	4022(3)	7504(2)	30(1)
C(14)	8052(4)	4806(3)	7035(2)	31(1)
C(15)	7963(4)	4737(3)	6009(2)	25(1)
C(16)	10226(4)	1572(3)	5874(3)	27(1)
C(17)	5070(4)	2536(3)	3187(2)	19(1)
C(18)	4718(4)	1592(3)	3668(2)	19(1)
C(19)	3642(4)	750(3)	2927(2)	21(1)
C(20)	3176(4)	1066(3)	1942(2)	23(1)
C(21)	4002(4)	2072(3)	2056(2)	21(1)
C(22)	4744(4)	3625(3)	3723(2)	25(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(23)	5385(4)	1701(3)	4813(2)	27(1)
C(24)	2929(4)	-334(3)	3046(3)	35(1)
C(25)	1887(4)	331(3)	979(3)	35(1)
C(26)	3834(4)	2709(3)	1246(3)	35(1)
C(27)	8546(4)	-392(3)	1864(2)	21(1)
C(28)	5783(4)	54(3)	1409(2)	24(1)
C(29)	8190(4)	1761(3)	1378(3)	28(1)
C(30)	9987(4)	1701(3)	3382(2)	24(1)
C(31)	7411(4)	235(3)	3519(2)	21(1)
O(1)	7020(3)	3559(2)	2453(1)	20(1)
O(2)	8058(3)	4817(2)	4101(1)	19(1)
O(3)	7714(3)	4926(2)	1146(2)	30(1)
O(4)	9486(3)	2317(2)	5376(2)	23(1)
O(5)	8919(3)	-1178(2)	1545(2)	31(1)
O(6)	4710(3)	-560(2)	808(2)	35(1)
O(7)	8418(4)	2231(2)	812(2)	43(1)
O(8)	11229(3)	2089(2)	3860(2)	39(1)
O(9)	7142(3)	-194(2)	4111(2)	29(1)
P	6990(1)	2666(1)	3151(1)	17(1)
W	7829(1)	951(1)	2441(1)	20(1)

Tabelle ix.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **87c**.

C(1)-O(2)	1.411(3)	C(7)-H(7A)	0.9500
C(1)-O(1)	1.442(4)	C(8)-H(8A)	0.9500
C(1)-C(3)	1.505(4)	C(9)-O(3)	1.423(4)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(9)-H(9A)	0.9800
C(2)-O(2)	1.431(3)	C(9)-H(9B)	0.9800
C(2)-C(10)	1.512(4)	C(9)-H(9C)	0.9800
C(2)-P	1.912(3)	C(10)-C(15)	1.387(4)
C(2)-H(2A)	1.0000	C(10)-C(11)	1.396(4)
C(3)-C(8)	1.379(5)	C(11)-O(4)	1.368(4)
C(3)-C(4)	1.405(4)	C(11)-C(12)	1.392(4)
C(4)-O(3)	1.363(4)	C(12)-C(13)	1.380(5)
C(4)-C(5)	1.391(5)	C(12)-H(12A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.387(5)	C(13)-C(14)	1.376(5)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(13)-H(13A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.381(5)	C(14)-C(15)	1.394(4)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(14)-H(14A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.382(4)	C(15)-H(15A)	0.9500

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(16)-O(4)	1.426(3)	C(24)-H(24A)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(17)-C(21)	1.523(4)	C(25)-H(25B)	0.9800
C(17)-C(18)	1.525(4)	C(25)-H(25C)	0.9800
C(17)-C(22)	1.528(4)	C(26)-H(26C)	0.9800
C(17)-P	1.864(4)	C(26)-H(26B)	0.9800
C(18)-C(19)	1.341(4)	C(26)-H(26A)	0.9800
C(18)-C(23)	1.497(4)	C(27)-O(5)	1.143(4)
C(19)-C(20)	1.472(4)	C(27)-W	2.010(3)
C(19)-C(24)	1.493(5)	C(28)-O(6)	1.148(4)
C(20)-C(21)	1.335(5)	C(28)-W	2.035(4)
C(20)-C(25)	1.516(5)	C(29)-O(7)	1.139(4)
C(21)-C(26)	1.503(4)	C(29)-W	2.059(4)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(30)-O(8)	1.150(4)
C(22)-H(22B)	0.9800	C(30)-W	2.041(4)
C(22)-H(22C)	0.9800	C(31)-O(9)	1.153(4)
C(23)-H(23A)	0.9800	C(31)-W	2.026(3)
C(23)-H(23B)	0.9800	O(1)-P	1.639(2)
C(23)-H(23C)	0.9800	P-W	2.5111(8)
O(2)-C(1)-O(1)	107.7(2)	C(6)-C(5)-C(4)	119.6(3)
O(2)-C(1)-C(3)	110.5(2)	C(6)-C(5)-H(5A)	120.2
O(1)-C(1)-C(3)	109.3(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.2
O(2)-C(1)-H(1A)	109.8	C(7)-C(6)-C(5)	119.9(3)
O(1)-C(1)-H(1A)	109.8	C(7)-C(6)-H(6A)	120.1
C(3)-C(1)-H(1A)	109.8	C(5)-C(6)-H(6A)	120.1
O(2)-C(2)-C(10)	109.4(2)	C(6)-C(7)-C(8)	120.8(3)
O(2)-C(2)-P	101.73(18)	C(6)-C(7)-H(7A)	119.6
C(10)-C(2)-P	122.8(2)	C(8)-C(7)-H(7A)	119.6
O(2)-C(2)-H(2A)	107.4	C(3)-C(8)-C(7)	120.3(3)
C(10)-C(2)-H(2A)	107.4	C(3)-C(8)-H(8A)	119.8
P-C(2)-H(2A)	107.4	C(7)-C(8)-H(8A)	119.8
C(8)-C(3)-C(4)	119.1(3)	O(3)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(3)-C(1)	123.3(3)	O(3)-C(9)-H(9B)	109.5
C(4)-C(3)-C(1)	117.6(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
O(3)-C(4)-C(5)	124.2(3)	O(3)-C(9)-H(9C)	109.5
O(3)-C(4)-C(3)	115.5(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(3)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(15)-C(10)-C(11)	118.6(3)	C(20)-C(21)-C(17)	108.6(3)
C(15)-C(10)-C(2)	121.6(3)	C(26)-C(21)-C(17)	124.6(3)
C(11)-C(10)-C(2)	119.6(3)	C(17)-C(22)-H(22A)	109.5
O(4)-C(11)-C(12)	123.8(3)	C(17)-C(22)-H(22B)	109.5
O(4)-C(11)-C(10)	115.3(2)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(12)-C(11)-C(10)	120.9(3)	C(17)-C(22)-H(22C)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	119.2(3)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(13)-C(12)-H(12A)	120.4	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	120.4	C(18)-C(23)-H(23A)	109.5
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(3)	C(18)-C(23)-H(23B)	109.5
C(14)-C(13)-H(13A)	119.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13A)	119.5	C(18)-C(23)-H(23C)	109.5
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(3)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	120.2	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(15)-C(14)-H(14A)	120.2	C(19)-C(24)-H(24A)	109.5
C(10)-C(15)-C(14)	120.6(3)	C(19)-C(24)-H(24B)	109.5
C(10)-C(15)-H(15A)	119.7	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(14)-C(15)-H(15A)	119.7	C(19)-C(24)-H(24C)	109.5
O(4)-C(16)-H(16C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
O(4)-C(16)-H(16B)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5	C(20)-C(25)-H(25A)	109.5
O(4)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-C(25)-H(25B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-C(25)-H(25C)	109.5
C(21)-C(17)-C(18)	102.8(3)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(21)-C(17)-C(22)	110.5(3)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(18)-C(17)-C(22)	111.0(3)	C(21)-C(26)-H(26C)	109.5
C(21)-C(17)-P	106.6(2)	C(21)-C(26)-H(26B)	109.5
C(18)-C(17)-P	109.8(2)	H(26C)-C(26)-H(26B)	109.5
C(22)-C(17)-P	115.3(2)	C(21)-C(26)-H(26A)	109.5
C(19)-C(18)-C(23)	127.8(3)	H(26C)-C(26)-H(26A)	109.5
C(19)-C(18)-C(17)	108.8(2)	H(26B)-C(26)-H(26A)	109.5
C(23)-C(18)-C(17)	123.0(3)	O(5)-C(27)-W	177.6(3)
C(18)-C(19)-C(20)	109.4(3)	O(6)-C(28)-W	171.6(3)
C(18)-C(19)-C(24)	127.6(3)	O(7)-C(29)-W	178.2(3)
C(20)-C(19)-C(24)	123.0(3)	O(8)-C(30)-W	175.6(3)
C(21)-C(20)-C(19)	110.3(3)	O(9)-C(31)-W	178.1(3)
C(21)-C(20)-C(25)	127.5(3)	C(1)-O(1)-P	114.78(17)
C(19)-C(20)-C(25)	122.2(3)	C(1)-O(2)-C(2)	108.1(2)
C(20)-C(21)-C(26)	126.6(3)	C(4)-O(3)-C(9)	118.2(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(11)-O(4)-C(16)	118.1(2)	C(31)-W-C(30)	93.31(13)
O(1)-P-C(17)	101.24(13)	C(28)-W-C(30)	172.77(12)
O(1)-P-C(2)	89.21(12)	C(27)-W-C(29)	93.04(13)
C(17)-P-C(2)	110.21(14)	C(31)-W-C(29)	176.24(12)
O(1)-P-W	110.92(8)	C(28)-W-C(29)	91.81(13)
C(17)-P-W	120.62(10)	C(30)-W-C(29)	87.26(14)
C(2)-P-W	118.49(10)	C(27)-W-P	178.32(10)
C(27)-W-C(31)	90.69(12)	C(31)-W-P	90.70(9)
C(27)-W-C(28)	84.74(13)	C(28)-W-P	96.26(9)
C(31)-W-C(28)	88.08(13)	C(30)-W-P	90.82(9)
C(27)-W-C(30)	88.14(13)	C(29)-W-P	85.58(9)

Tabelle ix.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **87c**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	19(2)	19(2)	22(2)	7(1)	9(1)	0(2)
C(2)	15(2)	14(2)	20(1)	6(1)	6(1)	0(1)
C(3)	19(2)	17(2)	24(2)	8(1)	5(1)	-2(2)
C(4)	22(2)	20(2)	31(2)	6(1)	12(2)	-1(2)
C(5)	32(2)	35(2)	28(2)	18(2)	8(2)	4(2)
C(6)	31(3)	33(2)	47(2)	21(2)	4(2)	10(2)
C(7)	41(3)	18(2)	35(2)	9(2)	6(2)	8(2)
C(8)	21(2)	23(2)	32(2)	11(1)	9(2)	-1(2)
C(9)	44(3)	61(3)	29(2)	21(2)	21(2)	11(2)
C(10)	13(2)	23(2)	19(1)	5(1)	4(1)	0(2)
C(11)	13(2)	19(2)	23(2)	5(1)	6(1)	-1(1)
C(12)	16(2)	33(2)	24(2)	15(1)	6(1)	2(2)
C(13)	27(2)	45(2)	20(2)	11(2)	10(2)	10(2)
C(14)	29(2)	42(2)	25(2)	5(2)	12(2)	15(2)
C(15)	20(2)	31(2)	22(2)	7(1)	5(1)	8(2)
C(16)	23(2)	23(2)	33(2)	13(2)	6(2)	8(2)
C(17)	16(2)	19(2)	25(2)	11(1)	9(1)	3(1)
C(18)	14(2)	25(2)	23(2)	12(1)	9(1)	6(2)
C(19)	14(2)	24(2)	27(2)	11(1)	9(1)	3(2)
C(20)	16(2)	31(2)	22(2)	10(1)	6(1)	3(2)
C(21)	17(2)	27(2)	21(2)	11(1)	7(1)	5(2)
C(22)	21(2)	26(2)	34(2)	11(2)	12(2)	9(2)
C(23)	22(2)	33(2)	27(2)	15(2)	9(2)	3(2)
C(24)	26(2)	36(2)	42(2)	21(2)	6(2)	-3(2)
C(25)	25(2)	40(2)	32(2)	10(2)	4(2)	-3(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(26)	27(2)	39(2)	34(2)	23(2)	2(2)	-2(2)
C(27)	17(2)	24(2)	20(2)	6(1)	5(1)	-1(2)
C(28)	28(2)	23(2)	26(2)	12(1)	14(2)	10(2)
C(29)	31(2)	22(2)	30(2)	3(2)	17(2)	3(2)
C(30)	27(2)	24(2)	25(2)	5(1)	14(2)	6(2)
C(31)	16(2)	19(2)	29(2)	6(1)	9(2)	5(2)
O(1)	26(1)	15(1)	19(1)	7(1)	7(1)	1(1)
O(2)	23(1)	17(1)	19(1)	7(1)	7(1)	4(1)
O(3)	36(2)	37(2)	24(1)	14(1)	17(1)	7(1)
O(4)	26(2)	22(1)	23(1)	9(1)	7(1)	11(1)
O(5)	32(2)	30(2)	33(1)	7(1)	14(1)	11(1)
O(6)	26(2)	34(2)	33(1)	5(1)	1(1)	0(1)
O(7)	66(2)	35(2)	37(1)	14(1)	31(2)	5(2)
O(8)	22(2)	44(2)	42(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
O(9)	32(2)	28(1)	33(1)	16(1)	17(1)	7(1)
P	16(1)	19(1)	19(1)	8(1)	7(1)	2(1)
W	19(1)	19(1)	22(1)	6(1)	9(1)	3(1)

Tabelle ix.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **87c**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8895	4786	2970	24
H(2A)	9398	3778	4351	20
H(5A)	6265	6447	542	37
H(6A)	5088	7541	1476	45
H(7A)	5256	7423	3143	39
H(8A)	6463	6147	3852	31
H(9A)	8415	5864	342	62
H(9B)	6886	4947	-331	62
H(9C)	8430	4560	-38	62
H(12A)	9507	2652	7319	29
H(13A)	8647	4062	8198	36
H(14A)	7731	5391	7407	38
H(15A)	7592	5283	5687	30
H(16C)	10614	1116	5399	40
H(16B)	9520	1074	6048	40
H(16A)	11052	2013	6516	40
H(22A)	5399	3887	4460	38
H(22B)	3702	3483	3676	38
H(22C)	4924	4205	3375	38

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(23A)	5414	2458	5217	40
H(23B)	6399	1583	4978	40
H(23C)	4777	1134	4993	40
H(24A)	3251	-305	3789	53
H(24B)	3226	-961	2663	53
H(24C)	1843	-446	2762	53
H(25A)	944	429	1064	52
H(25B)	1935	-462	890	52
H(25C)	1947	551	360	52
H(26C)	2826	2434	719	52
H(26B)	4566	2591	908	52
H(26A)	3999	3516	1584	52

Tabelle ix.6: Torsionswinkel [°] für **87c**.

O(2)-C(1)-C(3)-C(8)	-9.5(5)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.5(6)
O(1)-C(1)-C(3)-C(8)	108.8(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.3(6)
O(2)-C(1)-C(3)-C(4)	170.8(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-2.6(5)
O(1)-C(1)-C(3)-C(4)	-70.9(4)	C(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-177.8(3)
C(8)-C(3)-C(4)-O(3)	-179.6(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.8(6)
C(1)-C(3)-C(4)-O(3)	0.1(5)	C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	0.1(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(5)	C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	118.3(3)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	179.3(3)	P-C(17)-C(18)-C(19)	-113.0(3)
O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	178.6(4)	C(21)-C(17)-C(18)-C(23)	-173.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(6)	C(22)-C(17)-C(18)-C(23)	-55.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.6(6)	P-C(17)-C(18)-C(23)	73.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.9(6)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	171.7(3)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	0.2(5)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.7(4)
C(1)-C(3)-C(8)-C(7)	-179.5(3)	C(23)-C(18)-C(19)-C(24)	-5.5(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	0.9(6)	C(17)-C(18)-C(19)-C(24)	-178.9(3)
O(2)-C(2)-C(10)-C(15)	9.0(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	2.9(4)
P-C(2)-C(10)-C(15)	-109.9(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.8(3)
O(2)-C(2)-C(10)-C(11)	-166.3(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(25)	-174.8(3)
P-C(2)-C(10)-C(11)	74.9(4)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	2.5(5)
C(15)-C(10)-C(11)-O(4)	-177.2(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(26)	-177.4(3)
C(2)-C(10)-C(11)-O(4)	-1.9(5)	C(25)-C(20)-C(21)-C(26)	0.1(6)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	2.3(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(17)	-2.7(4)
C(2)-C(10)-C(11)-C(12)	177.7(3)	C(25)-C(20)-C(21)-C(17)	174.8(3)
O(4)-C(11)-C(12)-C(13)	179.2(3)	C(18)-C(17)-C(21)-C(20)	1.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.3(5)	C(22)-C(17)-C(21)-C(20)	-116.9(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

P-C(17)-C(21)-C(20)	117.1(3)	O(5)-C(27)-W-P	177(100)
C(18)-C(17)-C(21)-C(26)	176.4(3)	O(9)-C(31)-W-C(27)	-68(8)
C(22)-C(17)-C(21)-C(26)	58.0(4)	O(9)-C(31)-W-C(28)	17(8)
P-C(17)-C(21)-C(26)	-68.1(4)	O(9)-C(31)-W-C(30)	-156(8)
O(2)-C(1)-O(1)-P	-20.4(3)	O(9)-C(31)-W-C(29)	105(8)
C(3)-C(1)-O(1)-P	-140.4(2)	O(9)-C(31)-W-P	113(8)
O(1)-C(1)-O(2)-C(2)	42.8(3)	O(6)-C(28)-W-C(27)	8.9(19)
C(3)-C(1)-O(2)-C(2)	162.0(3)	O(6)-C(28)-W-C(31)	-81.9(19)
C(10)-C(2)-O(2)-C(1)	-174.6(3)	O(6)-C(28)-W-C(30)	19(3)
P-C(2)-O(2)-C(1)	-43.3(3)	O(6)-C(28)-W-C(29)	101.8(19)
C(5)-C(4)-O(3)-C(9)	9.4(5)	O(6)-C(28)-W-P	-172.4(19)
C(3)-C(4)-O(3)-C(9)	-171.5(3)	O(8)-C(30)-W-C(27)	34(4)
C(12)-C(11)-O(4)-C(16)	-5.0(5)	O(8)-C(30)-W-C(31)	125(4)
C(10)-C(11)-O(4)-C(16)	174.6(3)	O(8)-C(30)-W-C(28)	24(5)
C(1)-O(1)-P-C(17)	106.1(2)	O(8)-C(30)-W-C(29)	-59(4)
C(1)-O(1)-P-C(2)	-4.3(2)	O(8)-C(30)-W-P	-144(4)
C(1)-O(1)-P-W	-124.7(2)	O(7)-C(29)-W-C(27)	-115(10)
C(21)-C(17)-P-O(1)	60.7(2)	O(7)-C(29)-W-C(31)	71(11)
C(18)-C(17)-P-O(1)	171.36(19)	O(7)-C(29)-W-C(28)	160(10)
C(22)-C(17)-P-O(1)	-62.3(2)	O(7)-C(29)-W-C(30)	-27(10)
C(21)-C(17)-P-C(2)	154.07(19)	O(7)-C(29)-W-P	64(10)
C(18)-C(17)-P-C(2)	-95.3(2)	O(1)-P-W-C(27)	38(3)
C(22)-C(17)-P-C(2)	31.0(2)	C(17)-P-W-C(27)	156(3)
C(21)-C(17)-P-W	-62.0(2)	C(2)-P-W-C(27)	-63(3)
C(18)-C(17)-P-W	48.6(2)	O(1)-P-W-C(31)	-176.54(13)
C(22)-C(17)-P-W	174.99(17)	C(17)-P-W-C(31)	-58.59(14)
O(2)-C(2)-P-O(1)	27.0(2)	C(2)-P-W-C(31)	82.47(14)
C(10)-C(2)-P-O(1)	149.4(2)	O(1)-P-W-C(28)	-88.39(13)
O(2)-C(2)-P-C(17)	-74.7(2)	C(17)-P-W-C(28)	29.56(14)
C(10)-C(2)-P-C(17)	47.7(3)	C(2)-P-W-C(28)	170.62(14)
O(2)-C(2)-P-W	140.47(16)	O(1)-P-W-C(30)	90.14(13)
C(10)-C(2)-P-W	-97.1(2)	C(17)-P-W-C(30)	-151.91(14)
O(5)-C(27)-W-C(31)	32(7)	C(2)-P-W-C(30)	-10.85(14)
O(5)-C(27)-W-C(28)	-56(7)	O(1)-P-W-C(29)	2.96(14)
O(5)-C(27)-W-C(30)	125(7)	C(17)-P-W-C(29)	120.90(15)
O(5)-C(27)-W-C(29)	-148(7)	C(2)-P-W-C(29)	-98.04(15)

- x. {Pentacarbonyl[chlor(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]-wolfram(0)} (gstr045/joerg123) [**37a**]

[A1] - Chloratom ist fehlgeordnet. Hauptkomponente (75%)

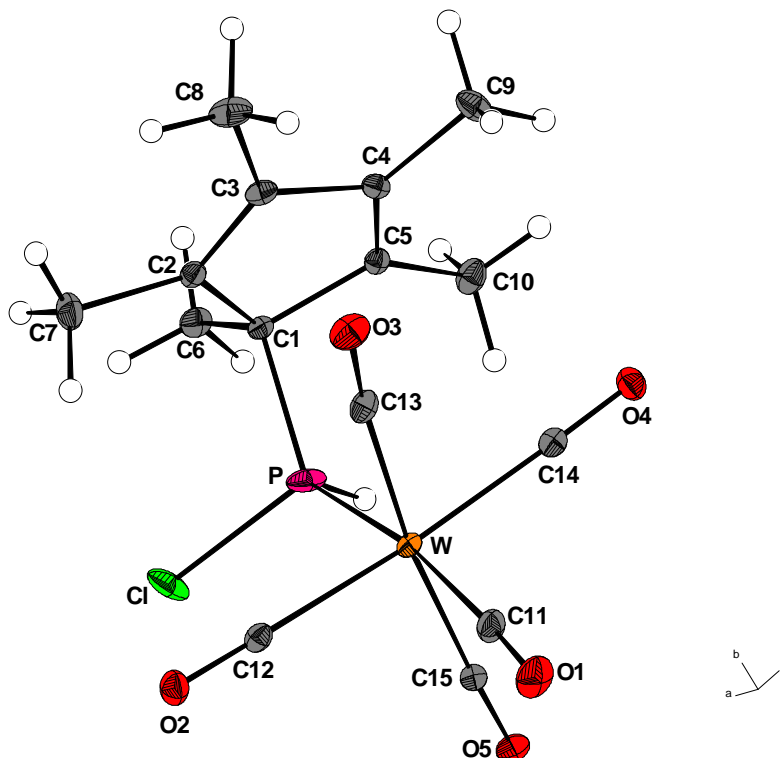


Tabelle x.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **37a**.

Strukturname	MBO-028/GSTR045/joerg123	
Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ ClO ₅ PW	
Molare Masse	526.55	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 8.2198(2) Å	α = 90 °
	b = 16.7727(4) Å	β = 103.7290(10) °
	c = 13.4777(3) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	1805.06(7) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.938 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.655 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Kristallgröße	0.25 x 0.23 x 0.16 mm	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Gemessener Θ -Bereich	2.55 to 27.49 °
Indexgrenzen	-10 \leq h \leq 10, -21 \leq k \leq 21, -17 \leq l \leq 17
Reflexe, gemessen / unabhängig	26671 / 4133 [$R_{\text{int}} = 0.0548$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.49$	99.5 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Max. und min. Transmission	0.4252 und 0.2859
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4133 / 0 / 223
Goodness-of-Fit an F^2	1.081
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0690$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0349$, $wR_2 = 0.0713$
Größtes Maximum und Minimum	1.586 und -2.322 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle x.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **37a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W	6057(1)	8146(1)	6234(1)	20(1)
P	8953(1)	8500(1)	7121(1)	33(1)
Cl	10662(2)	8309(1)	6291(1)	43(1)
ClA	10529(6)	7682(3)	7464(5)	49(2)
O(1)	2684(4)	7408(2)	4963(3)	47(1)
O(2)	7272(4)	8282(2)	4162(2)	33(1)
O(3)	4293(4)	9851(2)	5942(3)	41(1)
O(4)	4925(4)	8156(2)	8335(3)	32(1)
O(5)	7328(4)	6370(2)	6705(2)	41(1)
C(1)	9667(4)	9412(2)	7857(3)	19(1)
C(2)	8957(5)	10128(2)	7212(3)	22(1)
C(3)	7732(5)	10446(2)	7590(3)	24(1)
C(4)	7528(4)	9978(2)	8475(3)	22(1)
C(5)	8660(4)	9389(2)	8664(3)	20(1)
C(6)	11575(5)	9431(3)	8280(3)	29(1)
C(7)	9594(6)	10403(3)	6312(3)	39(1)
C(8)	6726(6)	11183(3)	7244(4)	40(1)
C(9)	6220(5)	10165(3)	9051(3)	34(1)
C(10)	9010(6)	8810(3)	9543(3)	33(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(11)	3872(5)	7689(3)	5440(3)	31(1)
C(12)	6828(5)	8230(2)	4894(3)	25(1)
C(13)	5014(5)	9267(2)	6041(3)	27(1)
C(14)	5336(5)	8141(2)	7590(3)	23(1)
C(15)	6888(5)	7002(2)	6515(3)	27(1)

Tabelle x.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **37a**.

W-C(11)	2.011(4)	C(3)-C(4)	1.470(5)
W-C(15)	2.041(4)	C(3)-C(8)	1.500(5)
W-C(14)	2.051(4)	C(4)-C(5)	1.340(5)
W-C(12)	2.056(4)	C(4)-C(9)	1.501(5)
W-C(13)	2.058(4)	C(5)-C(10)	1.505(5)
W-P	2.4696(10)	C(6)-H(6A)	0.9800
P-C(1)	1.842(4)	C(6)-H(6B)	0.9800
P-CIA	1.868(5)	C(6)-H(6C)	0.9800
P-Cl	2.0183(18)	C(7)-H(7A)	0.9800
P-HP	1.0000	C(7)-H(7B)	0.9800
O(1)-C(11)	1.136(5)	C(7)-H(7C)	0.9800
O(2)-C(12)	1.134(5)	C(8)-H(8A)	0.9800
O(3)-C(13)	1.135(5)	C(8)-H(8B)	0.9800
O(4)-C(14)	1.132(5)	C(8)-H(8C)	0.9800
O(5)-C(15)	1.131(5)	C(9)-H(9A)	0.9800
C(1)-C(2)	1.515(5)	C(9)-H(9B)	0.9800
C(1)-C(5)	1.516(5)	C(9)-H(9C)	0.9800
C(1)-C(6)	1.536(5)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(2)-C(3)	1.342(5)	C(10)-H(10B)	0.9800
C(2)-C(7)	1.504(5)	C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-W-C(15)	87.60(18)	C(11)-W-P	170.28(13)
C(11)-W-C(14)	93.60(17)	C(15)-W-P	83.93(12)
C(15)-W-C(14)	89.19(15)	C(14)-W-P	91.04(12)
C(11)-W-C(12)	88.93(16)	C(12)-W-P	86.91(12)
C(15)-W-C(12)	93.90(16)	C(13)-W-P	99.56(11)
C(14)-W-C(12)	176.10(15)	C(1)-P-CIA	111.28(19)
C(11)-W-C(13)	89.34(17)	C(1)-P-Cl	104.78(13)
C(15)-W-C(13)	173.44(16)	CIA-P-Cl	59.1(2)
C(14)-W-C(13)	85.21(15)	C(1)-P-W	127.44(12)
C(12)-W-C(13)	91.85(16)	CIA-P-W	118.41(16)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Cl-P-W	114.28(6)	C(2)-C(7)-H(7A)	109.5
C(1)-P-HP	102.3	C(2)-C(7)-H(7B)	109.5
CIA-P-HP	43.1	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Cl-P-HP	102.3	C(2)-C(7)-H(7C)	109.5
W-P-HP	102.3	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
C(2)-C(1)-C(5)	103.3(3)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	114.6(3)	C(3)-C(8)-H(8A)	109.5
C(5)-C(1)-C(6)	114.7(3)	C(3)-C(8)-H(8B)	109.5
C(2)-C(1)-P	108.6(2)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(5)-C(1)-P	101.9(2)	C(3)-C(8)-H(8C)	109.5
C(6)-C(1)-P	112.6(3)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(3)-C(2)-C(7)	128.3(4)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	108.6(3)	C(4)-C(9)-H(9A)	109.5
C(7)-C(2)-C(1)	123.1(4)	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	109.6(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-C(3)-C(8)	128.2(4)	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
C(4)-C(3)-C(8)	122.1(4)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	109.9(3)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(4)-C(9)	127.2(4)	C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(3)-C(4)-C(9)	122.8(3)	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
C(4)-C(5)-C(10)	128.3(4)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(4)-C(5)-C(1)	108.5(3)	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
C(10)-C(5)-C(1)	123.1(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(1)-C(6)-H(6A)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(1)-C(6)-H(6B)	109.5	O(1)-C(11)-W	176.4(4)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	O(2)-C(12)-W	179.1(4)
C(1)-C(6)-H(6C)	109.5	O(3)-C(13)-W	173.1(3)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	O(4)-C(14)-W	178.4(3)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	O(5)-C(15)-W	177.3(4)

Tabelle x.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **37a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W	19(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
P	18(1)	25(1)	52(1)	-18(1)	3(1)	3(1)
Cl	24(1)	67(1)	42(1)	-26(1)	13(1)	3(1)
CIA	34(3)	26(3)	73(4)	-9(2)	-17(3)	13(2)
O(1)	34(2)	54(2)	48(2)	-5(2)	-1(2)	-19(2)
O(2)	36(2)	37(2)	27(2)	3(1)	9(1)	-5(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(3)	34(2)	29(2)	55(2)	5(2)	2(2)	9(1)
O(4)	33(2)	33(2)	33(2)	4(1)	14(1)	5(1)
O(5)	59(2)	17(2)	52(2)	0(1)	26(2)	3(1)
C(1)	19(2)	16(2)	23(2)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(2)	27(2)	20(2)	18(2)	0(1)	3(2)	-4(2)
C(3)	25(2)	18(2)	25(2)	-2(1)	-1(2)	2(2)
C(4)	16(2)	24(2)	23(2)	-6(2)	3(2)	-1(1)
C(5)	19(2)	21(2)	18(2)	-1(1)	1(1)	-4(1)
C(6)	17(2)	30(2)	39(2)	-7(2)	4(2)	-3(2)
C(7)	49(3)	43(3)	30(2)	4(2)	18(2)	-10(2)
C(8)	51(3)	22(2)	41(2)	2(2)	0(2)	15(2)
C(9)	24(2)	47(3)	31(2)	-9(2)	8(2)	5(2)
C(10)	35(2)	32(2)	28(2)	6(2)	1(2)	-6(2)
C(11)	30(2)	33(2)	30(2)	-2(2)	7(2)	-11(2)
C(12)	25(2)	23(2)	25(2)	0(2)	2(2)	-5(2)
C(13)	21(2)	27(2)	31(2)	4(2)	1(2)	-4(2)
C(14)	18(2)	21(2)	29(2)	3(2)	3(2)	3(1)
C(15)	32(2)	24(2)	27(2)	-4(2)	11(2)	-5(2)

Tabelle x.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **37a**.

	x	y	z	U(eq)
HP	9238	8076	7656	39
H(6A)	11875	9887	8741	44
H(6B)	12127	9482	7713	44
H(6C)	11939	8937	8654	44
H(7A)	9223	10031	5742	58
H(7B)	10821	10421	6501	58
H(7C)	9154	10936	6106	58
H(8A)	6964	11583	7791	60
H(8B)	5530	11052	7081	60
H(8C)	7026	11398	6635	60
H(9A)	6240	9755	9573	51
H(9B)	5114	10173	8577	51
H(9C)	6453	10687	9380	51
H(10A)	8185	8886	9954	49
H(10B)	10137	8905	9969	49
H(10C)	8935	8264	9280	49

Tabelle x.6: Torsionswinkel [°] für **37a**.

C(11)-W-P-C(1)	178.8(7)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	4.7(6)
C(15)-W-P-C(1)	-151.7(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	174.3(4)
C(14)-W-P-C(1)	-62.62(19)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-5.7(7)
C(12)-W-P-C(1)	114.05(19)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-2.4(4)
C(13)-W-P-C(1)	22.7(2)	C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	177.6(4)
C(11)-W-P-CIA	-22.1(8)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	2.0(4)
C(15)-W-P-CIA	7.3(3)	C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	127.4(4)
C(14)-W-P-CIA	96.4(3)	P-C(1)-C(5)-C(4)	-110.6(3)
C(12)-W-P-CIA	-86.9(3)	C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	-174.9(3)
C(13)-W-P-CIA	-178.3(3)	C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	-49.5(5)
C(11)-W-P-Cl	44.6(7)	P-C(1)-C(5)-C(10)	72.4(4)
C(15)-W-P-Cl	74.05(14)	C(15)-W-C(11)-O(1)	-52(6)
C(14)-W-P-Cl	163.12(12)	C(14)-W-C(11)-O(1)	-141(6)
C(12)-W-P-Cl	-20.21(13)	C(12)-W-C(11)-O(1)	42(6)
C(13)-W-P-Cl	-111.56(14)	C(13)-W-C(11)-O(1)	134(6)
CIA-P-C(1)-C(2)	149.1(3)	P-W-C(11)-O(1)	-22(7)
Cl-P-C(1)-C(2)	86.9(2)	C(11)-W-C(12)-O(2)	172(100)
W-P-C(1)-C(2)	-50.6(3)	C(15)-W-C(12)-O(2)	-100(25)
CIA-P-C(1)-C(5)	-102.3(3)	C(14)-W-C(12)-O(2)	42(26)
Cl-P-C(1)-C(5)	-164.5(2)	C(13)-W-C(12)-O(2)	83(25)
W-P-C(1)-C(5)	58.0(3)	P-W-C(12)-O(2)	-17(25)
CIA-P-C(1)-C(6)	21.1(4)	C(11)-W-C(13)-O(3)	35(3)
Cl-P-C(1)-C(6)	-41.1(3)	C(15)-W-C(13)-O(3)	-27(4)
W-P-C(1)-C(6)	-178.6(2)	C(14)-W-C(13)-O(3)	-58(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.8(4)	C(12)-W-C(13)-O(3)	124(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-126.3(4)	P-W-C(13)-O(3)	-149(3)
P-C(1)-C(2)-C(3)	106.9(3)	C(11)-W-C(14)-O(4)	-91(14)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	178.9(3)	C(15)-W-C(14)-O(4)	-179(100)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	53.4(5)	C(12)-W-C(14)-O(4)	39(15)
P-C(1)-C(2)-C(7)	-73.5(4)	C(13)-W-C(14)-O(4)	-2(14)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	179.8(4)	P-W-C(14)-O(4)	97(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.6(4)	C(11)-W-C(15)-O(5)	-93(8)
C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	-3.2(7)	C(14)-W-C(15)-O(5)	0(8)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	176.5(4)	C(12)-W-C(15)-O(5)	178(100)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.0(4)	C(13)-W-C(15)-O(5)	-31(9)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-175.3(4)	P-W-C(15)-O(5)	92(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-178.0(4)		

- xi. {Decacarbonyl-[μ -(1,2,3,4,5-Pentamethyl-7-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-6,7-diphosphatricyclo[3.2.0.0^{4,6}]hept-2-en- κ P6: κ P7)]di-wolfram(0)}
(gstr054/joerg158) [112]

gstr054 (joerg158) (Kristalle im NMR-Rohr von F2 (Et₂O))

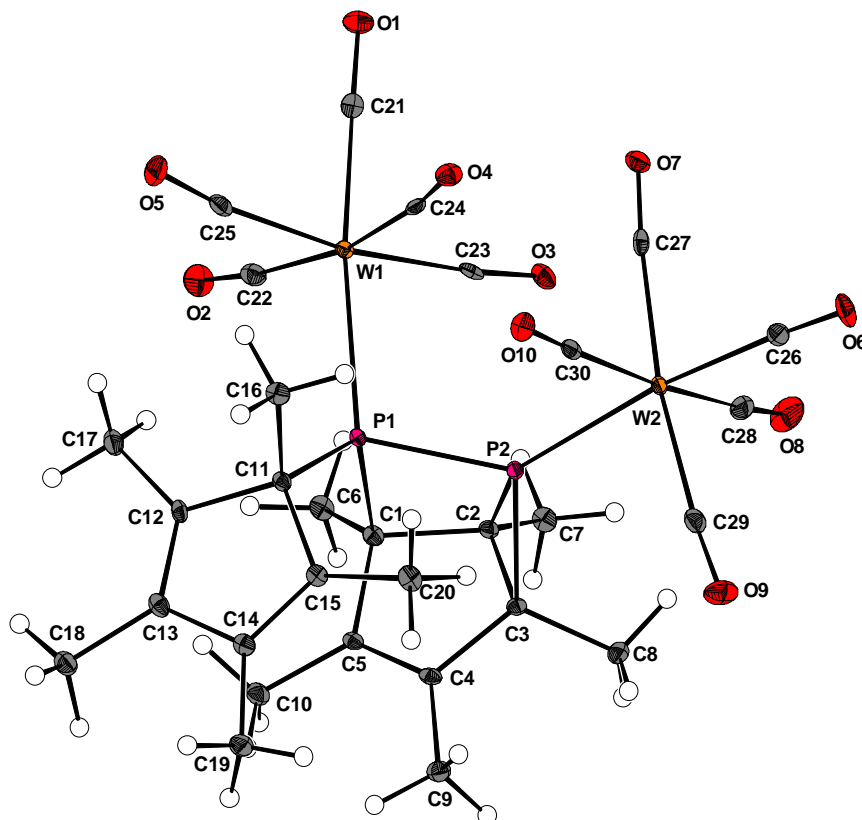


Tabelle xi.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **112**.

Strukturname	MBO-094.11F2/joerg158/GSTR054	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₀ O ₁₀ P ₂ W ₂	
Molare Masse	980.18	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 11.9232(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.0356(4) Å	$\beta = 93.5930(10)^\circ$
	c = 19.5914(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	3272.16(13) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.990 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.177 mm ⁻¹	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

F(000)	1872
Kristallgröße	0.18 x 0.16 x 0.13 mm
Gemessener θ -Bereich	2.90 to 27.48 °
Indexgrenzen	-15<=h<=15, -18<=k<=16, -25<=l<=23
Reflexe, gemessen / unabhängig	30441 / 7395 [$R_{\text{int}} = 0.0415$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.48$	98.5 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Max. und min. Transmission	0.4509 und 0.3566
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	7395 / 0 / 407
Goodness-of-Fit an F^2	1.018
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0437$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0450$
Größtes Maximum und Minimum	0.802 und $-1.552 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle xi.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **112**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	12709(1)	2084(1)	3161(1)	10(1)
W(2)	9436(1)	1131(1)	1524(1)	10(1)
P(1)	10658(1)	2268(1)	3508(1)	9(1)
P(2)	9581(1)	2193(1)	2561(1)	10(1)
O(1)	15063(2)	1871(2)	2544(1)	23(1)
O(2)	13753(2)	3857(2)	4001(1)	28(1)
O(3)	12025(2)	3223(2)	1790(1)	19(1)
O(4)	12215(2)	42(2)	2519(1)	19(1)
O(5)	13863(2)	811(2)	4352(1)	27(1)
O(6)	8882(2)	-218(2)	263(1)	24(1)
O(7)	11991(2)	1118(2)	1125(1)	20(1)
O(8)	9330(2)	2953(2)	553(1)	36(1)
O(9)	6796(2)	923(2)	1642(1)	27(1)
O(10)	9913(2)	-679(2)	2479(1)	19(1)
C(1)	10048(2)	3546(2)	3502(1)	12(1)
C(2)	9600(2)	3511(2)	2731(1)	12(1)
C(3)	8448(2)	3083(2)	2781(1)	11(1)
C(4)	8120(2)	3238(2)	3498(1)	13(1)
C(5)	8987(2)	3574(2)	3885(1)	11(1)
C(6)	10908(3)	4325(2)	3688(2)	16(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(7)	9808(3)	4324(2)	2251(2)	17(1)
C(8)	7562(2)	3245(2)	2207(1)	16(1)
C(9)	6952(2)	3036(2)	3697(2)	16(1)
C(10)	8987(3)	3969(2)	4598(2)	17(1)
C(11)	10161(2)	1450(2)	4203(1)	11(1)
C(12)	10462(2)	1887(2)	4901(1)	13(1)
C(13)	9529(3)	1918(2)	5258(1)	14(1)
C(14)	8563(2)	1538(2)	4836(1)	14(1)
C(15)	8899(2)	1285(2)	4218(1)	12(1)
C(16)	10736(3)	481(2)	4124(2)	15(1)
C(17)	11627(3)	2169(3)	5137(2)	21(1)
C(18)	9440(3)	2258(2)	5976(1)	18(1)
C(19)	7424(2)	1434(2)	5109(2)	18(1)
C(20)	8233(3)	738(2)	3672(1)	16(1)
C(21)	14207(3)	1959(2)	2776(2)	16(1)
C(22)	13324(3)	3258(2)	3693(2)	18(1)
C(23)	12231(2)	2831(2)	2296(2)	14(1)
C(24)	12328(2)	797(2)	2731(1)	13(1)
C(25)	13397(3)	1283(2)	3957(2)	17(1)
C(26)	9119(2)	273(2)	713(2)	16(1)
C(27)	11093(3)	1132(2)	1298(1)	14(1)
C(28)	9325(3)	2308(3)	904(2)	21(1)
C(29)	7747(3)	1032(2)	1626(2)	18(1)
C(30)	9728(2)	-26(2)	2143(1)	14(1)

Tabelle xi.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **112**.

W(1)-C(21)	1.990(3)	P(1)-C(1)	1.937(3)
W(1)-C(24)	2.032(3)	P(1)-P(2)	2.1930(10)
W(1)-C(23)	2.044(3)	P(2)-C(2)	1.880(3)
W(1)-C(25)	2.051(3)	P(2)-C(3)	1.909(3)
W(1)-C(22)	2.061(3)	O(1)-C(21)	1.150(4)
W(1)-P(1)	2.5915(7)	O(2)-C(22)	1.137(4)
W(2)-C(26)	2.011(3)	O(3)-C(23)	1.146(4)
W(2)-C(29)	2.041(3)	O(4)-C(24)	1.143(4)
W(2)-C(30)	2.042(3)	O(5)-C(25)	1.137(4)
W(2)-C(28)	2.051(3)	O(6)-C(26)	1.141(4)
W(2)-C(27)	2.051(3)	O(7)-C(27)	1.143(4)
W(2)-P(2)	2.5158(7)	O(8)-C(28)	1.137(4)
P(1)-C(11)	1.902(3)	O(9)-C(29)	1.147(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(10)-C(30)	1.143(4)	C(11)-C(12)	1.522(4)
C(1)-C(5)	1.511(4)	C(11)-C(15)	1.524(4)
C(1)-C(6)	1.527(4)	C(11)-C(16)	1.535(4)
C(1)-C(2)	1.571(4)	C(12)-C(13)	1.351(4)
C(2)-C(3)	1.508(4)	C(12)-C(17)	1.491(4)
C(2)-C(7)	1.508(4)	C(13)-C(14)	1.475(4)
C(3)-C(4)	1.498(4)	C(13)-C(18)	1.496(4)
C(3)-C(8)	1.511(4)	C(14)-C(15)	1.347(4)
C(4)-C(5)	1.330(4)	C(14)-C(19)	1.498(4)
C(4)-C(9)	1.496(4)	C(15)-C(20)	1.503(4)
C(5)-C(10)	1.502(4)	C(16)-H(16A)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(17)-H(17A)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(19)-H(19A)	0.9800
C(9)-H(9A)	0.9800	C(19)-H(19B)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(19)-H(19C)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800	C(20)-H(20A)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(20)-H(20C)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800		
C(21)-W(1)-C(24)	86.94(12)	C(25)-W(1)-P(1)	101.17(8)
C(21)-W(1)-C(23)	86.61(12)	C(22)-W(1)-P(1)	95.72(8)
C(24)-W(1)-C(23)	93.94(11)	C(26)-W(2)-C(29)	84.14(12)
C(21)-W(1)-C(25)	85.09(12)	C(26)-W(2)-C(30)	90.53(12)
C(24)-W(1)-C(25)	84.06(12)	C(29)-W(2)-C(30)	91.18(12)
C(23)-W(1)-C(25)	171.55(11)	C(26)-W(2)-C(28)	90.69(13)
C(21)-W(1)-C(22)	87.84(12)	C(29)-W(2)-C(28)	94.87(12)
C(24)-W(1)-C(22)	169.69(12)	C(30)-W(2)-C(28)	173.92(12)
C(23)-W(1)-C(22)	94.62(12)	C(26)-W(2)-C(27)	88.05(11)
C(25)-W(1)-C(22)	86.64(12)	C(29)-W(2)-C(27)	172.13(11)
C(21)-W(1)-P(1)	172.94(9)	C(30)-W(2)-C(27)	89.90(11)
C(24)-W(1)-P(1)	90.44(8)	C(28)-W(2)-C(27)	84.19(12)
C(23)-W(1)-P(1)	87.03(8)	C(26)-W(2)-P(2)	172.98(8)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(29)-W(2)-P(2)	88.84(8)	C(1)-C(6)-H(6A)	109.5
C(30)-W(2)-P(2)	89.53(8)	C(1)-C(6)-H(6B)	109.5
C(28)-W(2)-P(2)	89.99(9)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(27)-W(2)-P(2)	98.97(8)	C(1)-C(6)-H(6C)	109.5
C(11)-P(1)-C(1)	115.47(12)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(11)-P(1)-P(2)	112.58(9)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(1)-P(1)-P(2)	80.71(9)	C(2)-C(7)-H(7A)	109.5
C(11)-P(1)-W(1)	117.98(9)	C(2)-C(7)-H(7B)	109.5
C(1)-P(1)-W(1)	116.80(9)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
P(2)-P(1)-W(1)	106.57(3)	C(2)-C(7)-H(7C)	109.5
C(2)-P(2)-C(3)	46.88(12)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
C(2)-P(2)-P(1)	78.65(9)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(3)-P(2)-P(1)	99.35(9)	C(3)-C(8)-H(8A)	109.5
C(2)-P(2)-W(2)	136.49(9)	C(3)-C(8)-H(8B)	109.5
C(3)-P(2)-W(2)	123.83(9)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
P(1)-P(2)-W(2)	135.92(4)	C(3)-C(8)-H(8C)	109.5
C(5)-C(1)-C(6)	115.7(2)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(5)-C(1)-C(2)	103.6(2)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(6)-C(1)-C(2)	115.8(2)	C(4)-C(9)-H(9A)	109.5
C(5)-C(1)-P(1)	110.2(2)	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
C(6)-C(1)-P(1)	114.5(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-C(1)-P(1)	94.74(18)	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
C(3)-C(2)-C(7)	121.9(2)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	101.9(2)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(7)-C(2)-C(1)	121.0(3)	C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(3)-C(2)-P(2)	67.57(17)	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
C(7)-C(2)-P(2)	129.4(2)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(1)-C(2)-P(2)	101.57(19)	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	107.2(2)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(3)-C(8)	117.7(2)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(2)-C(3)-C(8)	119.2(2)	C(12)-C(11)-C(15)	102.8(2)
C(4)-C(3)-P(2)	122.5(2)	C(12)-C(11)-C(16)	111.4(2)
C(2)-C(3)-P(2)	65.54(16)	C(15)-C(11)-C(16)	108.4(2)
C(8)-C(3)-P(2)	113.6(2)	C(12)-C(11)-P(1)	109.5(2)
C(5)-C(4)-C(9)	128.5(3)	C(15)-C(11)-P(1)	117.2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	110.3(2)	C(16)-C(11)-P(1)	107.51(18)
C(9)-C(4)-C(3)	121.2(3)	C(13)-C(12)-C(17)	127.8(3)
C(4)-C(5)-C(10)	128.0(3)	C(13)-C(12)-C(11)	108.9(3)
C(4)-C(5)-C(1)	110.6(2)	C(17)-C(12)-C(11)	123.3(2)
C(10)-C(5)-C(1)	121.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	109.7(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(12)-C(13)-C(18)	127.3(3)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(14)-C(13)-C(18)	123.0(3)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(15)-C(14)-C(13)	109.5(3)	C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(15)-C(14)-C(19)	128.6(3)	C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
C(13)-C(14)-C(19)	121.9(3)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(15)-C(20)	126.9(3)	C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
C(14)-C(15)-C(11)	109.1(3)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(20)-C(15)-C(11)	122.9(2)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5	C(15)-C(20)-H(20A)	109.5
C(11)-C(16)-H(16B)	109.5	C(15)-C(20)-H(20B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(11)-C(16)-H(16C)	109.5	C(15)-C(20)-H(20C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17A)	109.5	O(1)-C(21)-W(1)	178.5(3)
C(12)-C(17)-H(17B)	109.5	O(2)-C(22)-W(1)	173.5(3)
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	O(3)-C(23)-W(1)	175.3(2)
C(12)-C(17)-H(17C)	109.5	O(4)-C(24)-W(1)	173.1(2)
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	O(5)-C(25)-W(1)	172.6(3)
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	O(6)-C(26)-W(2)	176.4(3)
C(13)-C(18)-H(18A)	109.5	O(7)-C(27)-W(2)	175.1(2)
C(13)-C(18)-H(18B)	109.5	O(8)-C(28)-W(2)	175.9(3)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	O(9)-C(29)-W(2)	174.5(3)
C(13)-C(18)-H(18C)	109.5	O(10)-C(30)-W(2)	178.3(3)

Tabelle xi.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **112**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	9(1)	11(1)	10(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
W(2)	10(1)	13(1)	8(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
P(1)	10(1)	8(1)	8(1)	0(1)	1(1)	0(1)
P(2)	10(1)	10(1)	9(1)	0(1)	1(1)	0(1)
O(1)	16(1)	27(2)	28(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
O(2)	27(1)	23(2)	33(1)	-13(1)	-1(1)	-8(1)
O(3)	26(1)	19(1)	14(1)	2(1)	7(1)	2(1)
O(4)	17(1)	14(1)	25(1)	-5(1)	1(1)	2(1)
O(5)	28(1)	31(2)	20(1)	2(1)	-6(1)	8(1)
O(6)	30(1)	30(2)	11(1)	-7(1)	2(1)	-13(1)
O(7)	16(1)	26(1)	18(1)	-5(1)	5(1)	-2(1)
O(8)	30(2)	39(2)	38(2)	25(1)	1(1)	3(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(9)	14(1)	29(2)	39(1)	-6(1)	6(1)	-4(1)
O(10)	22(1)	16(1)	20(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(1)	15(2)	9(2)	13(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(2)	13(2)	12(2)	11(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(3)	11(1)	9(2)	13(1)	0(1)	1(1)	3(1)
C(4)	14(2)	10(2)	14(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(5)	14(2)	9(2)	12(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(6)	19(2)	10(2)	19(2)	-4(1)	2(1)	-4(1)
C(7)	20(2)	13(2)	18(2)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(8)	14(2)	21(2)	14(2)	3(1)	0(1)	3(1)
C(9)	15(2)	17(2)	17(2)	2(1)	3(1)	3(1)
C(10)	20(2)	15(2)	16(2)	-3(1)	3(1)	4(1)
C(11)	14(2)	10(2)	9(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(12)	17(2)	13(2)	7(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(13)	21(2)	11(2)	11(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(14)	18(2)	11(2)	13(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(15)	14(2)	9(2)	14(2)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(16)	18(2)	11(2)	16(2)	5(1)	5(1)	1(1)
C(17)	18(2)	32(2)	13(2)	-4(1)	0(1)	-2(2)
C(18)	20(2)	19(2)	14(2)	0(1)	4(1)	1(1)
C(19)	16(2)	24(2)	16(2)	3(1)	5(1)	1(1)
C(20)	18(2)	14(2)	17(2)	-1(1)	3(1)	-6(1)
C(21)	17(2)	13(2)	17(2)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(22)	17(2)	20(2)	18(2)	1(1)	6(1)	1(1)
C(23)	13(2)	13(2)	16(2)	-5(1)	8(1)	-1(1)
C(24)	6(1)	19(2)	14(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(25)	17(2)	20(2)	15(2)	-7(1)	5(1)	-2(1)
C(26)	14(2)	19(2)	14(2)	4(1)	3(1)	-1(1)
C(27)	20(2)	12(2)	10(1)	-2(1)	-4(1)	-2(1)
C(28)	14(2)	31(2)	18(2)	3(2)	1(1)	1(2)
C(29)	22(2)	16(2)	14(2)	-4(1)	1(1)	2(1)
C(30)	10(2)	20(2)	13(1)	-7(1)	2(1)	-5(1)

 Tabelle xi.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **112**.

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	10549	4950	3634	24
H(6B)	11530	4281	3386	24
H(6C)	11196	4242	4164	24
H(7A)	9509	4160	1789	25

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(7B)	10618	4442	2247	25
H(7C)	9433	4899	2407	25
H(8A)	7323	3913	2207	24
H(8B)	6915	2832	2272	24
H(8C)	7875	3095	1769	24
H(9A)	6905	3156	4187	24
H(9B)	6766	2368	3596	24
H(9C)	6421	3451	3436	24
H(10A)	8957	4666	4578	26
H(10B)	9674	3769	4860	26
H(10C)	8330	3728	4820	26
H(16A)	11552	560	4190	22
H(16B)	10546	229	3665	22
H(16C)	10477	36	4466	22
H(17A)	11622	2461	5591	31
H(17B)	11916	2628	4814	31
H(17C)	12111	1604	5161	31
H(18A)	9210	1729	6262	27
H(18B)	8881	2769	5982	27
H(18C)	10172	2500	6155	27
H(19A)	6903	1161	4755	27
H(19B)	7150	2061	5243	27
H(19C)	7474	1012	5509	27
H(20A)	7482	602	3826	25
H(20B)	8617	137	3584	25
H(20C)	8164	1116	3251	25

Tabelle xi.6: Torsionswinkel [°] für **112**.

C(21)-W(1)-P(1)-C(11)	137.3(8)	C(24)-W(1)-P(1)-P(2)	-58.59(9)
C(24)-W(1)-P(1)-C(11)	69.13(13)	C(23)-W(1)-P(1)-P(2)	35.33(9)
C(23)-W(1)-P(1)-C(11)	163.05(13)	C(25)-W(1)-P(1)-P(2)	-142.62(9)
C(25)-W(1)-P(1)-C(11)	-14.91(14)	C(22)-W(1)-P(1)-P(2)	129.68(9)
C(22)-W(1)-P(1)-C(11)	-102.60(14)	C(11)-P(1)-P(2)-C(2)	126.90(13)
C(21)-W(1)-P(1)-C(1)	-78.2(8)	C(1)-P(1)-P(2)-C(2)	13.08(12)
C(24)-W(1)-P(1)-C(1)	-146.39(13)	W(1)-P(1)-P(2)-C(2)	-102.26(9)
C(23)-W(1)-P(1)-C(1)	-52.46(13)	C(11)-P(1)-P(2)-C(3)	84.60(14)
C(25)-W(1)-P(1)-C(1)	129.58(13)	C(1)-P(1)-P(2)-C(3)	-29.23(13)
C(22)-W(1)-P(1)-C(1)	41.88(13)	W(1)-P(1)-P(2)-C(3)	-144.56(9)
C(21)-W(1)-P(1)-P(2)	9.6(8)	C(11)-P(1)-P(2)-W(2)	-84.22(11)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-P(1)-P(2)-W(2)	161.96(10)	C(3)-P(2)-C(2)-C(1)	98.2(2)
W(1)-P(1)-P(2)-W(2)	46.62(6)	P(1)-P(2)-C(2)-C(1)	-16.32(15)
C(26)-W(2)-P(2)-C(2)	-96.1(7)	W(2)-P(2)-C(2)-C(1)	-164.83(12)
C(29)-W(2)-P(2)-C(2)	-95.45(16)	C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-118.0(3)
C(30)-W(2)-P(2)-C(2)	173.36(15)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	20.7(3)
C(28)-W(2)-P(2)-C(2)	-0.58(16)	P(2)-C(2)-C(3)-C(4)	118.5(2)
C(27)-W(2)-P(2)-C(2)	83.54(16)	C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	19.0(4)
C(26)-W(2)-P(2)-C(3)	-35.4(7)	C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	157.7(3)
C(29)-W(2)-P(2)-C(3)	-34.73(14)	P(2)-C(2)-C(3)-C(8)	-104.5(3)
C(30)-W(2)-P(2)-C(3)	-125.93(14)	C(7)-C(2)-C(3)-P(2)	123.5(3)
C(28)-W(2)-P(2)-C(3)	60.14(14)	C(1)-C(2)-C(3)-P(2)	-97.8(2)
C(27)-W(2)-P(2)-C(3)	144.25(14)	C(2)-P(2)-C(3)-C(4)	-95.5(3)
C(26)-W(2)-P(2)-P(1)	131.3(7)	P(1)-P(2)-C(3)-C(4)	-30.8(2)
C(29)-W(2)-P(2)-P(1)	131.95(10)	W(2)-P(2)-C(3)-C(4)	139.8(2)
C(30)-W(2)-P(2)-P(1)	40.75(9)	P(1)-P(2)-C(3)-C(2)	64.70(15)
C(28)-W(2)-P(2)-P(1)	-133.18(10)	W(2)-P(2)-C(3)-C(2)	-124.65(14)
C(27)-W(2)-P(2)-P(1)	-49.07(10)	C(2)-P(2)-C(3)-C(8)	112.7(3)
C(11)-P(1)-C(1)-C(5)	-19.8(2)	P(1)-P(2)-C(3)-C(8)	177.4(2)
P(2)-P(1)-C(1)-C(5)	90.89(19)	W(2)-P(2)-C(3)-C(8)	-11.9(3)
W(1)-P(1)-C(1)-C(5)	-165.16(16)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-8.8(3)
C(11)-P(1)-C(1)-C(6)	112.7(2)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-146.5(3)
P(2)-P(1)-C(1)-C(6)	-136.6(2)	P(2)-C(3)-C(4)-C(5)	62.8(3)
W(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-32.7(2)	C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	170.4(3)
C(11)-P(1)-C(1)-C(2)	-126.13(17)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	32.7(4)
P(2)-P(1)-C(1)-C(2)	-15.45(15)	P(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-118.0(3)
W(1)-P(1)-C(1)-C(2)	88.50(17)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-9.5(5)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-24.7(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	169.6(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-152.4(3)	C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	172.5(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	87.5(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-8.4(3)
C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	114.5(3)	C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	149.1(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-13.2(4)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	21.3(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-133.4(2)	P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-79.0(3)
C(5)-C(1)-C(2)-P(2)	-93.9(2)	C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	-29.1(4)
C(6)-C(1)-C(2)-P(2)	138.4(2)	C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	-156.8(3)
P(1)-C(1)-C(2)-P(2)	18.24(17)	P(1)-C(1)-C(5)-C(10)	102.8(3)
P(1)-P(2)-C(2)-C(3)	-114.52(15)	C(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-58.6(2)
W(2)-P(2)-C(2)-C(3)	96.97(17)	P(2)-P(1)-C(11)-C(12)	-148.87(17)
C(3)-P(2)-C(2)-C(7)	-113.7(3)	W(1)-P(1)-C(11)-C(12)	86.3(2)
P(1)-P(2)-C(2)-C(7)	131.8(3)	C(1)-P(1)-C(11)-C(15)	57.9(3)
W(2)-P(2)-C(2)-C(7)	-16.7(3)	P(2)-P(1)-C(11)-C(15)	-32.4(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

W(1)-P(1)-C(11)-C(15)	-157.19(18)	C(24)-W(1)-C(23)-O(3)	-69(3)
C(1)-P(1)-C(11)-C(16)	-179.84(19)	C(25)-W(1)-C(23)-O(3)	7(4)
P(2)-P(1)-C(11)-C(16)	89.91(19)	C(22)-W(1)-C(23)-O(3)	105(3)
W(1)-P(1)-C(11)-C(16)	-34.9(2)	P(1)-W(1)-C(23)-O(3)	-159(3)
C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	2.4(3)	C(21)-W(1)-C(24)-O(4)	49(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-113.4(3)	C(23)-W(1)-C(24)-O(4)	136(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	127.7(2)	C(25)-W(1)-C(24)-O(4)	-36(2)
C(15)-C(11)-C(12)-C(17)	179.4(3)	C(22)-W(1)-C(24)-O(4)	-10(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	63.5(4)	P(1)-W(1)-C(24)-O(4)	-137(2)
P(1)-C(11)-C(12)-C(17)	-55.3(3)	C(21)-W(1)-C(25)-O(5)	-18(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.9(3)	C(24)-W(1)-C(25)-O(5)	69(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.2(3)	C(23)-W(1)-C(25)-O(5)	-8(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(18)	0.9(5)	C(22)-W(1)-C(25)-O(5)	-107(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	177.7(3)	P(1)-W(1)-C(25)-O(5)	158(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.8(4)	C(29)-W(2)-C(26)-O(6)	-6(4)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.6(3)	C(30)-W(2)-C(26)-O(6)	85(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	176.6(3)	C(28)-W(2)-C(26)-O(6)	-101(4)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	-2.3(5)	C(27)-W(2)-C(26)-O(6)	175(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	170.3(3)	P(2)-W(2)-C(26)-O(6)	-6(5)
C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	-6.9(5)	C(26)-W(2)-C(27)-O(7)	25(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	2.4(3)	C(29)-W(2)-C(27)-O(7)	17(4)
C(19)-C(14)-C(15)-C(11)	-174.8(3)	C(30)-W(2)-C(27)-O(7)	115(3)
C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	-2.9(3)	C(28)-W(2)-C(27)-O(7)	-66(3)
C(16)-C(11)-C(15)-C(14)	115.2(3)	P(2)-W(2)-C(27)-O(7)	-155(3)
P(1)-C(11)-C(15)-C(14)	-123.0(2)	C(26)-W(2)-C(28)-O(8)	-85(4)
C(12)-C(11)-C(15)-C(20)	-171.4(3)	C(29)-W(2)-C(28)-O(8)	-169(4)
C(16)-C(11)-C(15)-C(20)	-53.3(3)	C(30)-W(2)-C(28)-O(8)	17(5)
P(1)-C(11)-C(15)-C(20)	68.5(3)	C(27)-W(2)-C(28)-O(8)	3(4)
C(24)-W(1)-C(21)-O(1)	15(12)	P(2)-W(2)-C(28)-O(8)	102(4)
C(23)-W(1)-C(21)-O(1)	-79(12)	C(26)-W(2)-C(29)-O(9)	7(3)
C(25)-W(1)-C(21)-O(1)	99(12)	C(30)-W(2)-C(29)-O(9)	-83(3)
C(22)-W(1)-C(21)-O(1)	-174(100)	C(28)-W(2)-C(29)-O(9)	98(3)
P(1)-W(1)-C(21)-O(1)	-54(12)	C(27)-W(2)-C(29)-O(9)	15(4)
C(21)-W(1)-C(22)-O(2)	-45(2)	P(2)-W(2)-C(29)-O(9)	-173(3)
C(24)-W(1)-C(22)-O(2)	15(3)	C(26)-W(2)-C(30)-O(10)	62(9)
C(23)-W(1)-C(22)-O(2)	-131(2)	C(29)-W(2)-C(30)-O(10)	146(9)
C(25)-W(1)-C(22)-O(2)	40(2)	C(28)-W(2)-C(30)-O(10)	-39(10)
P(1)-W(1)-C(22)-O(2)	141(2)	C(27)-W(2)-C(30)-O(10)	-26(9)
C(21)-W(1)-C(23)-O(3)	18(3)	P(2)-W(2)-C(30)-O(10)	-125(9)

- xii. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram(0)} (gstr009) [89a]

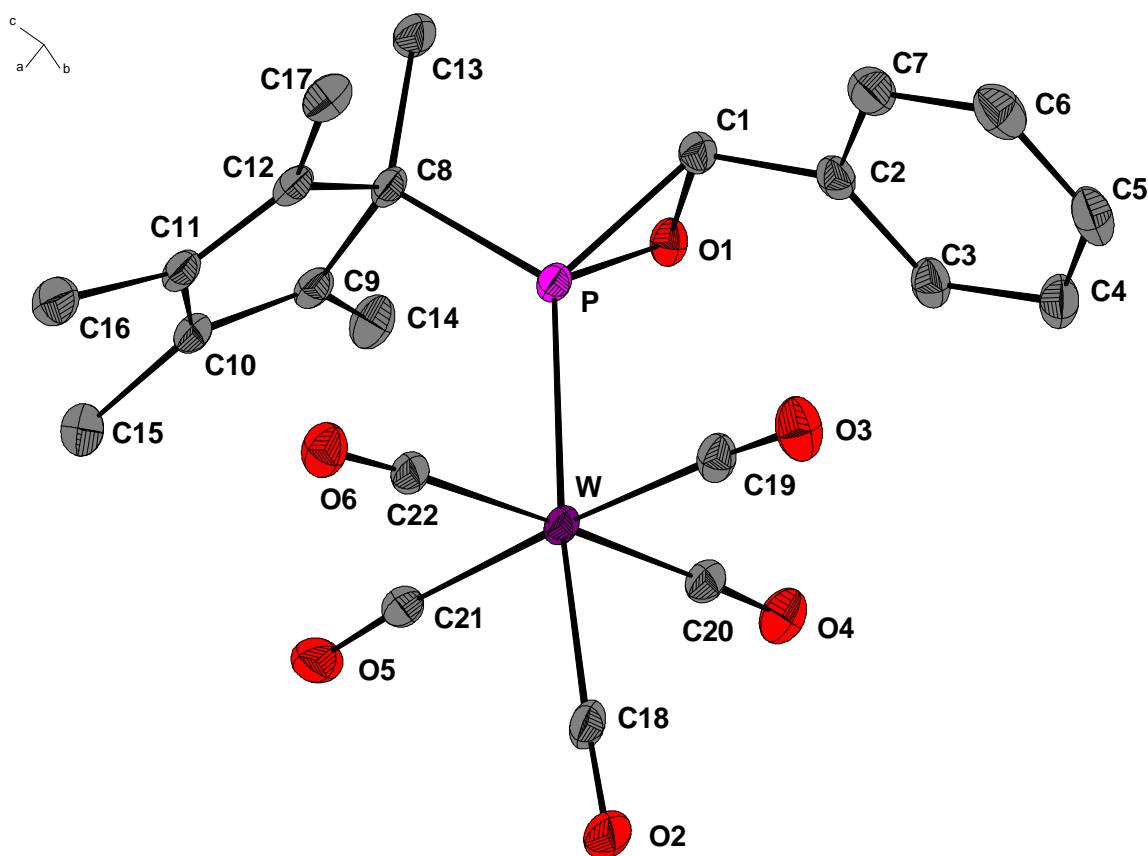


Tabelle xii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **89a**.

Strukturname	MBO-129.5/GSTR009	
Summenformel	C ₂₂ H ₂₁ O ₆ PW	
Molare Masse	596.21	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	a = 9.4880(5) Å	$\alpha = 101.576(2)^\circ$
	b = 10.3300(4) Å	$\beta = 109.730(2)^\circ$
	c = 13.0830(6) Å	$\gamma = 103.089(2)^\circ$
Elementarzellvolumen	1120.65(9) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.767 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.260 mm ⁻¹	
F(000)	580	
Kristallgröße	0.60 x 0.40 x 0.40 mm	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Gemessener Θ -Bereich	2.65 to 28.99 °
Indexgrenzen	-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 16
Reflexe, gemessen / unabhängig	12415 / 5728 [$R_{\text{int}} = 0.0426$]
Vollständigkeit für $\theta = 28.99$	96.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.26006 und 0.16072
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5728 / 0 / 276
Goodness-of-Fit an F^2	1.044
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0256$, $wR_2 = 0.0596$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0296$, $wR_2 = 0.0609$
Größtes Maximum und Minimum	1.788 und -1.822 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle xii.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2500(4)	1064(3)	6220(2)	26(1)
C(2)	-3552(4)	1808(3)	5663(3)	27(1)
C(3)	-3384(4)	2332(3)	4796(3)	30(1)
C(4)	-4406(4)	3024(3)	4305(3)	37(1)
C(5)	-5582(4)	3182(3)	4664(3)	41(1)
C(6)	-5754(4)	2646(4)	5505(3)	43(1)
C(7)	-4755(4)	1962(3)	6009(3)	37(1)
C(8)	257(4)	753(3)	7967(2)	25(1)
C(9)	1837(4)	768(3)	7941(2)	25(1)
C(10)	2963(4)	1386(3)	8995(3)	27(1)
C(11)	2235(4)	1853(3)	9773(2)	27(1)
C(12)	674(4)	1503(3)	9204(2)	26(1)
C(13)	-915(4)	-727(3)	7538(3)	35(1)
C(14)	1989(4)	124(3)	6862(3)	34(1)
C(15)	4690(4)	1589(4)	9380(3)	42(1)
C(16)	3209(5)	2578(3)	11024(3)	38(1)
C(17)	-560(4)	1728(3)	9623(3)	36(1)
C(18)	2133(4)	6390(3)	7744(3)	32(1)
C(19)	-977(4)	4903(3)	7227(3)	30(1)
C(20)	733(4)	3911(3)	5876(3)	28(1)
C(21)	3193(4)	4031(3)	7952(3)	30(1)
C(22)	1481(4)	4831(3)	9245(3)	28(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(1)	-1304(3)	873(2)	5779(2)	27(1)
O(2)	2688(3)	7509(2)	7817(2)	45(1)
O(3)	-2032(3)	5300(2)	7107(2)	43(1)
O(4)	607(3)	3655(3)	4949(2)	39(1)
O(5)	4418(3)	3923(2)	8173(3)	46(1)
O(6)	1767(3)	5135(2)	10200(2)	38(1)
P	-429(1)	1903(1)	7125(1)	22(1)
W	1058(1)	4376(1)	7547(1)	23(1)

Tabelle xii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **89a**.

C(1)-O(1)	1.468(3)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(1)-C(2)	1.483(4)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(1)-P	1.805(3)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(1)-H(1)	1.0000	C(14)-H(14B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.390(4)	C(14)-H(14C)	0.9800
C(2)-C(7)	1.392(4)	C(15)-H(15A)	0.9800
C(3)-C(4)	1.393(4)	C(15)-H(15B)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9500	C(15)-H(15C)	0.9800
C(4)-C(5)	1.378(5)	C(16)-H(16A)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9500	C(16)-H(16B)	0.9800
C(5)-C(6)	1.367(5)	C(16)-H(16C)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9500	C(17)-H(17A)	0.9800
C(6)-C(7)	1.379(5)	C(17)-H(17B)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9500	C(17)-H(17C)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9500	C(18)-O(2)	1.127(4)
C(8)-C(9)	1.508(4)	C(18)-W	2.020(3)
C(8)-C(12)	1.517(4)	C(19)-O(3)	1.141(4)
C(8)-C(13)	1.534(4)	C(19)-W	2.054(3)
C(8)-P	1.855(3)	C(20)-O(4)	1.146(4)
C(9)-C(10)	1.339(4)	C(20)-W	2.040(3)
C(9)-C(14)	1.504(4)	C(21)-O(5)	1.136(4)
C(10)-C(11)	1.475(4)	C(21)-W	2.047(3)
C(10)-C(15)	1.493(5)	C(22)-O(6)	1.144(4)
C(11)-C(12)	1.335(5)	C(22)-W	2.052(3)
C(11)-C(16)	1.506(4)	O(1)-P	1.667(2)
C(12)-C(17)	1.493(4)	P-W	2.4694(7)
C(13)-H(13A)	0.9800		
O(1)-C(1)-C(2)	116.2(2)	O(1)-C(1)-P	60.20(14)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(2)-C(1)-P	123.5(2)	C(8)-C(13)-H(13A)	109.5
O(1)-C(1)-H(1)	115.1	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
C(2)-C(1)-H(1)	115.1	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
P-C(1)-H(1)	115.1	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
C(3)-C(2)-C(7)	119.4(3)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(3)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(2)-C(1)	118.7(3)	C(9)-C(14)-H(14A)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(3)	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	120.3	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	120.3	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.7(3)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4A)	119.7	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(3)-C(4)-H(4A)	119.7	C(10)-C(15)-H(15A)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	119.6(3)	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	120.2	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5A)	120.2	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(3)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	119.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	119.5	C(11)-C(16)-H(16A)	109.5
C(6)-C(7)-C(2)	120.0(3)	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
C(6)-C(7)-H(7A)	120.0	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(2)-C(7)-H(7A)	120.0	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
C(9)-C(8)-C(12)	103.4(2)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(9)-C(8)-C(13)	112.5(2)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(12)-C(8)-C(13)	113.7(2)	C(12)-C(17)-H(17A)	109.5
C(9)-C(8)-P	105.75(17)	C(12)-C(17)-H(17B)	109.5
C(12)-C(8)-P	107.07(18)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(13)-C(8)-P	113.6(2)	C(12)-C(17)-H(17C)	109.5
C(10)-C(9)-C(14)	129.1(3)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(10)-C(9)-C(8)	109.1(2)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(14)-C(9)-C(8)	121.8(3)	O(2)-C(18)-W	177.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)	109.1(3)	O(3)-C(19)-W	174.5(3)
C(9)-C(10)-C(15)	127.8(3)	O(4)-C(20)-W	177.6(3)
C(11)-C(10)-C(15)	123.1(3)	O(5)-C(21)-W	175.6(2)
C(12)-C(11)-C(10)	110.2(3)	O(6)-C(22)-W	177.1(3)
C(12)-C(11)-C(16)	128.4(3)	C(1)-O(1)-P	69.97(15)
C(10)-C(11)-C(16)	121.4(3)	O(1)-P-C(1)	49.84(11)
C(11)-C(12)-C(17)	129.9(3)	O(1)-P-C(8)	104.48(11)
C(11)-C(12)-C(8)	108.3(3)	C(1)-P-C(8)	108.38(13)
C(17)-C(12)-C(8)	121.8(3)	O(1)-P-W	119.48(7)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-P-W	125.56(9)	C(20)-W-C(19)	92.66(13)
C(8)-P-W	124.33(10)	C(21)-W-C(19)	174.89(11)
C(18)-W-C(20)	88.65(12)	C(22)-W-C(19)	89.85(12)
C(18)-W-C(21)	89.58(13)	C(18)-W-P	174.55(9)
C(20)-W-C(21)	89.59(13)	C(20)-W-P	86.99(9)
C(18)-W-C(22)	91.23(12)	C(21)-W-P	93.65(8)
C(20)-W-C(22)	177.46(12)	C(22)-W-P	93.27(8)
C(21)-W-C(22)	87.88(13)	C(19)-W-P	91.04(9)
C(18)-W-C(19)	85.89(13)		

Tabelle xii.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	27(2)	24(1)	23(1)	7(1)	6(1)	6(1)
C(2)	24(2)	22(1)	25(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(3)	30(2)	28(1)	25(2)	4(1)	3(1)	9(1)
C(4)	39(2)	32(2)	29(2)	9(1)	1(2)	10(2)
C(5)	32(2)	28(2)	43(2)	2(2)	-4(2)	12(1)
C(6)	30(2)	40(2)	52(2)	7(2)	12(2)	13(2)
C(7)	31(2)	36(2)	41(2)	11(2)	12(2)	9(2)
C(8)	32(2)	20(1)	20(1)	10(1)	7(1)	7(1)
C(9)	34(2)	19(1)	25(1)	10(1)	12(1)	10(1)
C(10)	30(2)	23(1)	29(2)	14(1)	9(1)	8(1)
C(11)	37(2)	19(1)	21(1)	9(1)	8(1)	6(1)
C(12)	37(2)	21(1)	22(1)	11(1)	12(1)	9(1)
C(13)	40(2)	23(1)	30(2)	11(1)	5(2)	2(1)
C(14)	46(2)	34(2)	30(2)	12(1)	17(2)	20(2)
C(15)	36(2)	45(2)	42(2)	21(2)	9(2)	14(2)
C(16)	47(2)	32(2)	22(2)	6(1)	7(2)	1(2)
C(17)	46(2)	36(2)	35(2)	17(2)	22(2)	15(2)
C(18)	37(2)	28(2)	29(2)	14(1)	5(2)	12(1)
C(19)	36(2)	24(1)	24(2)	6(1)	6(1)	11(1)
C(20)	32(2)	25(1)	30(2)	13(1)	11(2)	10(1)
C(21)	30(2)	24(1)	37(2)	14(1)	10(2)	8(1)
C(22)	30(2)	21(1)	29(2)	10(1)	5(1)	6(1)
O(1)	31(1)	26(1)	21(1)	6(1)	7(1)	12(1)
O(2)	49(2)	25(1)	48(2)	18(1)	5(1)	4(1)
O(3)	43(2)	39(1)	40(1)	4(1)	8(1)	23(1)
O(4)	51(2)	43(1)	31(1)	16(1)	19(1)	19(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(5)	30(2)	38(1)	72(2)	30(1)	15(1)	11(1)
O(6)	46(2)	37(1)	27(1)	8(1)	11(1)	13(1)
P	26(1)	19(1)	20(1)	7(1)	7(1)	7(1)
W	28(1)	18(1)	23(1)	9(1)	7(1)	7(1)

Tabelle xii.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-3033	241	6400	31
H(3A)	-2581	2219	4541	36
H(4A)	-4291	3390	3717	45
H(5A)	-6268	3662	4330	49
H(6A)	-6574	2745	5745	51
H(7A)	-4887	1597	6594	44
H(13A)	-403	-1327	7915	52
H(13B)	-1252	-1098	6712	52
H(13C)	-1837	-702	7711	52
H(14A)	1812	712	6359	51
H(14B)	1203	-806	6476	51
H(14C)	3052	48	7046	51
H(15A)	4914	1188	8729	62
H(15B)	5010	1123	9962	62
H(15C)	5282	2587	9701	62
H(16A)	4031	3419	11121	57
H(16B)	3703	1950	11372	57
H(16C)	2527	2838	11392	57
H(17A)	-1150	845	9668	54
H(17B)	-1285	2069	9096	54
H(17C)	-53	2417	10381	54

Tabelle xii.6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **89a**.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.9(4)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.8(5)
P-C(1)-C(2)-C(3)	68.3(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.2(5)
O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	177.1(3)	C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-0.8(5)
P-C(1)-C(2)-C(7)	-112.7(3)	C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-179.8(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	1.2(5)	C(12)-C(8)-C(9)-C(10)	1.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.9(3)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-121.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(5)	P-C(8)-C(9)-C(10)	113.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(5)	C(12)-C(8)-C(9)-C(14)	-179.9(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	57.0(3)	O(2)-C(18)-W-C(22)	-136(7)
P-C(8)-C(9)-C(14)	-67.6(3)	O(2)-C(18)-W-C(19)	-47(7)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.9(2)	O(2)-C(18)-W-P	9(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.6(3)	O(4)-C(20)-W-C(18)	74(6)
C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	-0.7(5)	O(4)-C(20)-W-C(21)	-16(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	177.7(3)	O(4)-C(20)-W-C(22)	-14(8)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.0(3)	O(4)-C(20)-W-C(19)	159(6)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.3(3)	O(4)-C(20)-W-P	-110(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	179.5(2)	O(5)-C(21)-W-C(18)	-9(4)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	0.2(4)	O(5)-C(21)-W-C(20)	80(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	178.9(3)	O(5)-C(21)-W-C(22)	-100(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	0.5(5)	O(5)-C(21)-W-C(19)	-37(5)
C(10)-C(11)-C(12)-C(8)	0.1(3)	O(5)-C(21)-W-P	166(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(8)	-178.3(3)	O(6)-C(22)-W-C(18)	-21(6)
C(9)-C(8)-C(12)-C(11)	-0.9(3)	O(6)-C(22)-W-C(20)	66(6)
C(13)-C(8)-C(12)-C(11)	121.3(3)	O(6)-C(22)-W-C(21)	68(6)
P-C(8)-C(12)-C(11)	-112.3(2)	O(6)-C(22)-W-C(19)	-107(6)
C(9)-C(8)-C(12)-C(17)	-179.9(2)	O(6)-C(22)-W-P	162(6)
C(13)-C(8)-C(12)-C(17)	-57.6(3)	O(3)-C(19)-W-C(18)	-31(3)
P-C(8)-C(12)-C(17)	68.7(3)	O(3)-C(19)-W-C(20)	-119(3)
C(2)-C(1)-O(1)-P	115.3(2)	O(3)-C(19)-W-C(21)	-3(4)
C(1)-O(1)-P-C(8)	102.02(16)	O(3)-C(19)-W-C(22)	61(3)
C(1)-O(1)-P-W	-113.39(13)	O(3)-C(19)-W-P	154(3)
C(2)-C(1)-P-O(1)	-103.3(3)	O(1)-P-W-C(18)	29.2(10)
O(1)-C(1)-P-C(8)	-93.69(15)	C(1)-P-W-C(18)	-30.3(10)
C(2)-C(1)-P-C(8)	163.0(2)	C(8)-P-W-C(18)	166.4(10)
O(1)-C(1)-P-W	100.85(13)	O(1)-P-W-C(20)	-7.72(13)
C(2)-C(1)-P-W	-2.5(3)	C(1)-P-W-C(20)	-67.28(15)
C(9)-C(8)-P-O(1)	84.8(2)	C(8)-P-W-C(20)	129.49(15)
C(12)-C(8)-P-O(1)	-165.51(19)	O(1)-P-W-C(21)	-97.11(13)
C(13)-C(8)-P-O(1)	-39.1(2)	C(1)-P-W-C(21)	-156.67(15)
C(9)-C(8)-P-C(1)	136.72(19)	C(8)-P-W-C(21)	40.09(14)
C(12)-C(8)-P-C(1)	-113.5(2)	O(1)-P-W-C(22)	174.81(13)
C(13)-C(8)-P-C(1)	12.9(3)	C(1)-P-W-C(22)	115.25(15)
C(9)-C(8)-P-W	-57.6(2)	C(8)-P-W-C(22)	-47.98(15)
C(12)-C(8)-P-W	52.1(2)	O(1)-P-W-C(19)	84.90(12)
C(13)-C(8)-P-W	178.56(17)	C(1)-P-W-C(19)	25.34(14)
O(2)-C(18)-W-C(20)	46(7)	C(8)-P-W-C(19)	-137.90(14)
O(2)-C(18)-W-C(21)	136(7)		

- xiii. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-(2-methylphenyl)-oxaphosphiran-κP]wolfram (0)} (gstr035/joerg57) [**89b**]

[A1] - Alle H-Atome wurden in der Differenzfourier gefunden!

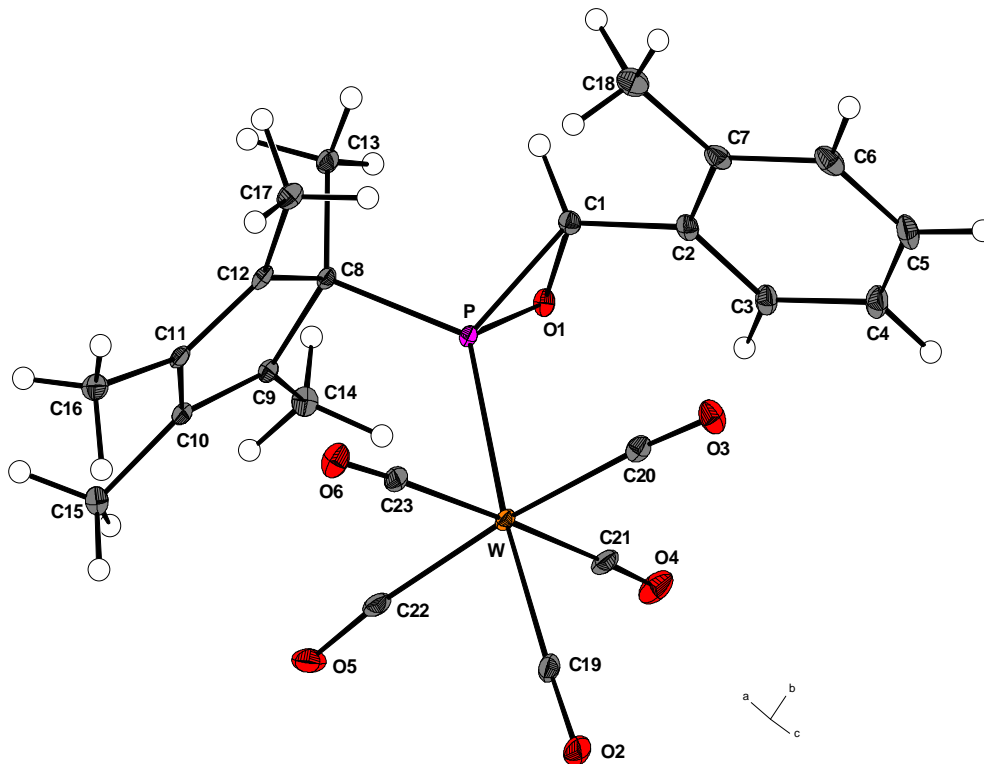


Tabelle xiii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **89b**.

Strukturname	MBO 116.2/joerg57/GSTR035	
Summenformel	$C_{23}H_{23}O_6PW$	
Molare Masse	610.23	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Elementarzelle	$a = 10.1759(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 112.382(2)^\circ$
	$b = 10.5149(4) \text{ \AA}$	$\beta = 101.178(2)^\circ$
	$c = 13.0168(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 105.456(2)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1171.14(7) \text{ \AA}^3$	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.730 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.035 mm ⁻¹	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

F(000)	596
Kristallgröße	0.28 x 0.26 x 0.07 mm
Gemessener Θ -Bereich	3.25 to 27.50 °
Indexgrenzen	-13<=h<=13, -13<=k<=12, -16<=l<=16
Reflexe, gemessen / unabhängig	20461 / 5251 [$R_{\text{int}} = 0.0504$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.50$	97.5 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Max. und min. Transmission	0.7101 und 0.3350
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5251 / 0 / 372
Goodness-of-Fit an F^2	1.018
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0512$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0252$, $wR_2 = 0.0520$
Größtes Maximum und Minimum	1.233 und $-1.824 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle xiii.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89b**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W	472(1)	3978(1)	2397(1)	15(1)
P	3029(1)	5499(1)	2905(1)	13(1)
O(1)	4093(2)	6402(2)	4313(2)	18(1)
O(2)	-2796(2)	2272(2)	1974(2)	38(1)
O(3)	-485(2)	6758(2)	3019(2)	29(1)
O(4)	1303(2)	4420(3)	5030(2)	36(1)
O(5)	896(2)	909(3)	1696(3)	39(1)
O(6)	-262(2)	3293(3)	-299(2)	29(1)
C(1)	3887(3)	7459(3)	3874(2)	17(1)
C(2)	3114(3)	8380(3)	4460(2)	19(1)
C(3)	2695(3)	8264(3)	5387(2)	23(1)
C(4)	2007(3)	9157(3)	5949(3)	28(1)
C(5)	1734(3)	10155(3)	5579(3)	30(1)
C(6)	2137(3)	10263(3)	4652(3)	28(1)
C(7)	2827(3)	9381(3)	4072(2)	23(1)
C(8)	4226(2)	4921(3)	2074(2)	15(1)
C(9)	4205(2)	3478(3)	2081(2)	16(1)
C(10)	3562(3)	2374(3)	971(2)	18(1)
C(11)	3076(3)	2978(3)	178(2)	18(1)
C(12)	3461(2)	4458(3)	801(2)	16(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)	5764(3)	6087(3)	2570(3)	21(1)
C(14)	4859(3)	3416(4)	3184(3)	24(1)
C(15)	3378(3)	784(3)	535(3)	27(1)
C(16)	2294(3)	2026(4)	-1113(3)	26(1)
C(17)	3250(3)	5548(3)	373(3)	23(1)
C(18)	3216(3)	9476(4)	3039(3)	29(1)
C(19)	-1623(3)	2865(3)	2105(2)	24(1)
C(20)	-76(3)	5815(3)	2823(2)	21(1)
C(21)	1000(3)	4296(4)	4107(3)	25(1)
C(22)	806(3)	2044(3)	1938(3)	25(1)
C(23)	20(3)	3562(3)	663(3)	21(1)

Tabelle xiii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **89b**.

W-C(19)	2.019(3)	C(6)-C(7)	1.394(4)
W-C(22)	2.031(3)	C(6)-H(6)	0.99(3)
W-C(20)	2.056(3)	C(7)-C(18)	1.504(4)
W-C(21)	2.057(3)	C(8)-C(12)	1.507(3)
W-C(23)	2.057(3)	C(8)-C(9)	1.515(3)
W-P	2.4645(6)	C(8)-C(13)	1.533(3)
P-O(1)	1.6705(18)	C(9)-C(10)	1.347(4)
P-C(1)	1.799(3)	C(9)-C(14)	1.494(4)
P-C(8)	1.852(2)	C(10)-C(11)	1.478(3)
O(1)-C(1)	1.473(3)	C(10)-C(15)	1.490(4)
O(2)-C(19)	1.135(3)	C(11)-C(12)	1.351(4)
O(3)-C(20)	1.137(4)	C(11)-C(16)	1.495(4)
O(4)-C(21)	1.128(4)	C(12)-C(17)	1.497(4)
O(5)-C(22)	1.147(4)	C(13)-H(13A)	0.96(3)
O(6)-C(23)	1.131(4)	C(13)-H(13B)	1.01(4)
C(1)-C(2)	1.488(4)	C(13)-H(13C)	1.01(3)
C(1)-H(1)	0.97(3)	C(14)-H(14A)	0.94(4)
C(2)-C(3)	1.392(4)	C(14)-H(14B)	0.92(4)
C(2)-C(7)	1.399(4)	C(14)-H(14C)	1.01(4)
C(3)-C(4)	1.390(4)	C(15)-H(15A)	0.94(4)
C(3)-H(3)	0.97(3)	C(15)-H(15B)	0.94(4)
C(4)-C(5)	1.379(4)	C(15)-H(15C)	0.97(3)
C(4)-H(4)	0.95(3)	C(16)-H(16A)	1.01(4)
C(5)-C(6)	1.381(5)	C(16)-H(16B)	0.89(4)
C(5)-H(5)	0.94(4)	C(16)-H(16C)	1.01(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(17)-H(17A)	0.97(3)	C(18)-H(18A)	0.90(3)
C(17)-H(17B)	0.95(3)	C(18)-H(18B)	0.91(4)
C(17)-H(17C)	0.94(4)	C(18)-H(18C)	1.04(4)
C(19)-W-C(22)	89.30(11)	C(3)-C(4)-H(4)	121(2)
C(19)-W-C(20)	85.07(11)	C(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)
C(22)-W-C(20)	174.37(9)	C(4)-C(5)-H(5)	120(2)
C(19)-W-C(21)	90.33(11)	C(6)-C(5)-H(5)	120(2)
C(22)-W-C(21)	87.96(12)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(3)
C(20)-W-C(21)	92.28(12)	C(5)-C(6)-H(6)	122(2)
C(19)-W-C(23)	91.07(11)	C(7)-C(6)-H(6)	117(2)
C(22)-W-C(23)	88.39(12)	C(6)-C(7)-C(2)	118.1(3)
C(20)-W-C(23)	91.49(11)	C(6)-C(7)-C(18)	120.8(3)
C(21)-W-C(23)	176.08(10)	C(2)-C(7)-C(18)	121.0(2)
C(19)-W-P	175.18(8)	C(12)-C(8)-C(9)	103.6(2)
C(22)-W-P	94.17(8)	C(12)-C(8)-C(13)	113.8(2)
C(20)-W-P	91.46(7)	C(9)-C(8)-C(13)	112.3(2)
C(21)-W-P	86.46(8)	C(12)-C(8)-P	106.97(15)
C(23)-W-P	92.36(7)	C(9)-C(8)-P	105.42(16)
O(1)-P-C(1)	50.05(10)	C(13)-C(8)-P	113.87(18)
O(1)-P-C(8)	104.30(10)	C(10)-C(9)-C(14)	129.2(2)
C(1)-P-C(8)	108.47(11)	C(10)-C(9)-C(8)	108.8(2)
O(1)-P-W	119.22(7)	C(14)-C(9)-C(8)	122.0(2)
C(1)-P-W	125.36(9)	C(9)-C(10)-C(11)	109.3(2)
C(8)-P-W	124.52(8)	C(9)-C(10)-C(15)	128.1(2)
C(1)-O(1)-P	69.52(12)	C(11)-C(10)-C(15)	122.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)	115.0(2)	C(12)-C(11)-C(10)	109.5(2)
O(1)-C(1)-P	60.42(12)	C(12)-C(11)-C(16)	128.0(2)
C(2)-C(1)-P	123.51(19)	C(10)-C(11)-C(16)	122.5(2)
O(1)-C(1)-H(1)	111.7(15)	C(11)-C(12)-C(17)	128.8(2)
C(2)-C(1)-H(1)	115.9(16)	C(11)-C(12)-C(8)	108.7(2)
P-C(1)-H(1)	116.8(16)	C(17)-C(12)-C(8)	122.4(2)
C(3)-C(2)-C(7)	120.3(2)	C(8)-C(13)-H(13A)	113.4(17)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(2)	C(8)-C(13)-H(13B)	109.4(19)
C(7)-C(2)-C(1)	118.9(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	104(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(3)	C(8)-C(13)-H(13C)	111.6(16)
C(4)-C(3)-H(3)	119.4(18)	H(13A)-C(13)-H(13C)	111(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120.3(18)	H(13B)-C(13)-H(13C)	107(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(3)	C(9)-C(14)-H(14A)	107(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119(2)	C(9)-C(14)-H(14B)	113(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(14A)-C(14)-H(14B)	109(3)	C(12)-C(17)-H(17B)	109.7(19)
C(9)-C(14)-H(14C)	109.5(18)	H(17A)-C(17)-H(17B)	113(3)
H(14A)-C(14)-H(14C)	114(3)	C(12)-C(17)-H(17C)	109(2)
H(14B)-C(14)-H(14C)	105(3)	H(17A)-C(17)-H(17C)	110(3)
C(10)-C(15)-H(15A)	111(2)	H(17B)-C(17)-H(17C)	106(3)
C(10)-C(15)-H(15B)	114(2)	C(7)-C(18)-H(18A)	116(2)
H(15A)-C(15)-H(15B)	103(3)	C(7)-C(18)-H(18B)	111(2)
C(10)-C(15)-H(15C)	112.6(18)	H(18A)-C(18)-H(18B)	106(3)
H(15A)-C(15)-H(15C)	110(3)	C(7)-C(18)-H(18C)	114(2)
H(15B)-C(15)-H(15C)	106(3)	H(18A)-C(18)-H(18C)	103(3)
C(11)-C(16)-H(16A)	117(2)	H(18B)-C(18)-H(18C)	105(3)
C(11)-C(16)-H(16B)	114(2)	O(2)-C(19)-W	177.9(3)
H(16A)-C(16)-H(16B)	106(3)	O(3)-C(20)-W	174.8(2)
C(11)-C(16)-H(16C)	112.0(18)	O(4)-C(21)-W	177.2(3)
H(16A)-C(16)-H(16C)	101(3)	O(5)-C(22)-W	174.6(2)
H(16B)-C(16)-H(16C)	106(3)	O(6)-C(23)-W	177.8(3)
C(12)-C(17)-H(17A)	109.1(19)		

Tabelle xiii.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89b**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W	12(1)	19(1)	16(1)	7(1)	7(1)	5(1)
P	12(1)	16(1)	11(1)	6(1)	5(1)	6(1)
O(1)	19(1)	23(1)	13(1)	7(1)	4(1)	10(1)
O(2)	18(1)	35(1)	43(1)	3(1)	16(1)	2(1)
O(3)	24(1)	26(1)	33(1)	7(1)	4(1)	15(1)
O(4)	30(1)	55(2)	23(1)	22(1)	11(1)	10(1)
O(5)	32(1)	24(1)	74(2)	27(1)	29(1)	13(1)
O(6)	24(1)	43(1)	17(1)	11(1)	5(1)	13(1)
C(1)	16(1)	17(1)	14(1)	5(1)	3(1)	5(1)
C(2)	13(1)	18(1)	16(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(3)	21(1)	25(2)	16(1)	3(1)	4(1)	9(1)
C(4)	21(1)	30(2)	19(2)	0(1)	5(1)	8(1)
C(5)	19(1)	25(2)	30(2)	-3(1)	4(1)	10(1)
C(6)	19(1)	19(2)	32(2)	5(1)	-1(1)	6(1)
C(7)	16(1)	16(1)	26(2)	5(1)	1(1)	2(1)
C(8)	13(1)	18(1)	15(1)	7(1)	7(1)	6(1)
C(9)	14(1)	19(1)	18(1)	9(1)	8(1)	8(1)
C(10)	16(1)	19(1)	19(1)	8(1)	10(1)	6(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(11)	14(1)	22(1)	15(1)	6(1)	9(1)	4(1)
C(12)	13(1)	26(1)	13(1)	10(1)	7(1)	7(1)
C(13)	15(1)	22(2)	22(2)	6(1)	9(1)	5(1)
C(14)	24(1)	27(2)	23(2)	13(1)	7(1)	14(1)
C(15)	32(2)	23(2)	26(2)	9(1)	14(1)	12(1)
C(16)	29(2)	25(2)	15(1)	7(1)	7(1)	3(1)
C(17)	24(1)	29(2)	22(2)	15(1)	11(1)	11(1)
C(18)	31(2)	25(2)	32(2)	16(2)	6(1)	10(1)
C(19)	21(1)	26(2)	24(2)	7(1)	12(1)	11(1)
C(20)	13(1)	28(2)	17(1)	8(1)	3(1)	5(1)
C(21)	16(1)	31(2)	27(2)	14(1)	12(1)	5(1)
C(22)	16(1)	29(2)	34(2)	17(1)	14(1)	7(1)
C(23)	13(1)	23(2)	24(2)	9(1)	7(1)	7(1)

Tabelle xiii.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89b**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4760(30)	7990(30)	3790(20)	13(6)
H(3)	2900(30)	7570(30)	5660(30)	20(8)
H(4)	1690(40)	9070(40)	6570(30)	29(9)
H(5)	1300(40)	10790(40)	5980(30)	51(11)
H(6)	1990(30)	10990(40)	4390(30)	35(9)
H(13A)	5820(30)	6940(30)	2440(30)	20(7)
H(13B)	6380(40)	5650(40)	2140(30)	32(9)
H(13C)	6230(30)	6390(30)	3430(30)	23(7)
H(14A)	4870(30)	2460(40)	2960(30)	31(9)
H(14B)	5790(40)	4100(40)	3600(30)	40(9)
H(14C)	4300(40)	3690(40)	3740(30)	41(9)
H(15A)	3770(40)	610(40)	1160(30)	46(10)
H(15B)	2410(40)	120(40)	220(30)	42(10)
H(15C)	3800(30)	460(40)	-80(30)	29(8)
H(16A)	1970(40)	2520(40)	-1590(30)	41(10)
H(16B)	2770(40)	1530(40)	-1490(30)	46(11)
H(16C)	1340(30)	1250(40)	-1280(30)	29(8)
H(17A)	4160(40)	6090(40)	340(30)	34(9)
H(17B)	2870(30)	6170(40)	860(30)	27(8)
H(17C)	2540(40)	5030(40)	-380(30)	43(10)
H(18A)	2970(30)	10130(40)	2830(30)	29(9)
H(18B)	2790(40)	8580(40)	2380(30)	40(10)
H(18C)	4320(40)	9790(40)	3160(30)	45(10)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Tabelle xiii.6: Torsionswinkel [°] für **89b**.

C(19)-W-P-O(1)	38.4(10)	O(1)-P-C(8)-C(12)	-165.54(16)
C(22)-W-P-O(1)	-97.70(12)	C(1)-P-C(8)-C(12)	-113.38(18)
C(20)-W-P-O(1)	82.19(11)	W-P-C(8)-C(12)	52.59(19)
C(21)-W-P-O(1)	-10.00(12)	O(1)-P-C(8)-C(9)	84.58(17)
C(23)-W-P-O(1)	173.74(11)	C(1)-P-C(8)-C(9)	136.74(16)
C(19)-W-P-C(1)	-21.3(10)	W-P-C(8)-C(9)	-57.29(18)
C(22)-W-P-C(1)	-157.36(13)	O(1)-P-C(8)-C(13)	-38.9(2)
C(20)-W-P-C(1)	22.53(13)	C(1)-P-C(8)-C(13)	13.3(2)
C(21)-W-P-C(1)	-69.66(14)	W-P-C(8)-C(13)	179.23(15)
C(23)-W-P-C(1)	114.09(13)	C(12)-C(8)-C(9)-C(10)	1.6(2)
C(19)-W-P-C(8)	175.1(10)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-121.7(2)
C(22)-W-P-C(8)	39.03(13)	P-C(8)-C(9)-C(10)	113.82(19)
C(20)-W-P-C(8)	-141.08(12)	C(12)-C(8)-C(9)-C(14)	-179.9(2)
C(21)-W-P-C(8)	126.72(13)	C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	56.8(3)
C(23)-W-P-C(8)	-49.53(12)	P-C(8)-C(9)-C(14)	-67.7(3)
C(8)-P-O(1)-C(1)	102.30(14)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	179.6(2)
W-P-O(1)-C(1)	-113.35(12)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.0(3)
P-O(1)-C(1)-C(2)	115.8(2)	C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	-2.5(4)
C(8)-P-C(1)-O(1)	-93.43(13)	C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	175.8(2)
W-P-C(1)-O(1)	100.75(11)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.8(3)
O(1)-P-C(1)-C(2)	-102.0(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-176.2(2)
C(8)-P-C(1)-C(2)	164.6(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	-178.8(2)
W-P-C(1)-C(2)	-1.2(3)	C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	3.2(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	2.8(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	177.6(2)
P-C(1)-C(2)-C(3)	72.7(3)	C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-1.8(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-177.9(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(8)	-0.7(3)
P-C(1)-C(2)-C(7)	-108.0(3)	C(16)-C(11)-C(12)-C(8)	179.9(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.0(4)	C(9)-C(8)-C(12)-C(11)	-0.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178.3(2)	C(13)-C(8)-C(12)-C(11)	121.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.4(4)	P-C(8)-C(12)-C(11)	-111.61(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.2(4)	C(9)-C(8)-C(12)-C(17)	-178.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(4)	C(13)-C(8)-C(12)-C(17)	-56.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.4(4)	P-C(8)-C(12)-C(17)	70.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(18)	178.0(3)	C(22)-W-C(19)-O(2)	130(7)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	1.0(4)	C(20)-W-C(19)-O(2)	-50(7)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-178.3(2)	C(21)-W-C(19)-O(2)	42(7)
C(3)-C(2)-C(7)-C(18)	-177.4(2)	C(23)-W-C(19)-O(2)	-142(7)
C(1)-C(2)-C(7)-C(18)	3.3(4)	P-W-C(19)-O(2)	-6(8)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(19)-W-C(20)-O(3)	-15(3)	C(19)-W-C(22)-O(5)	-19(3)
C(22)-W-C(20)-O(3)	-13(3)	C(20)-W-C(22)-O(5)	-21(4)
C(21)-W-C(20)-O(3)	-105(3)	C(21)-W-C(22)-O(5)	71(3)
C(23)-W-C(20)-O(3)	76(3)	C(23)-W-C(22)-O(5)	-110(3)
P-W-C(20)-O(3)	168(3)	P-W-C(22)-O(5)	157(3)
C(19)-W-C(21)-O(4)	95(5)	C(19)-W-C(23)-O(6)	-32(6)
C(22)-W-C(21)-O(4)	6(5)	C(22)-W-C(23)-O(6)	58(6)
C(20)-W-C(21)-O(4)	180(100)	C(20)-W-C(23)-O(6)	-117(6)
C(23)-W-C(21)-O(4)	-16(6)	C(21)-W-C(23)-O(6)	79(7)
P-W-C(21)-O(4)	-89(5)	P-W-C(23)-O(6)	152(6)

- xiv. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-tert-butyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr013) [**89d**]

[A1]

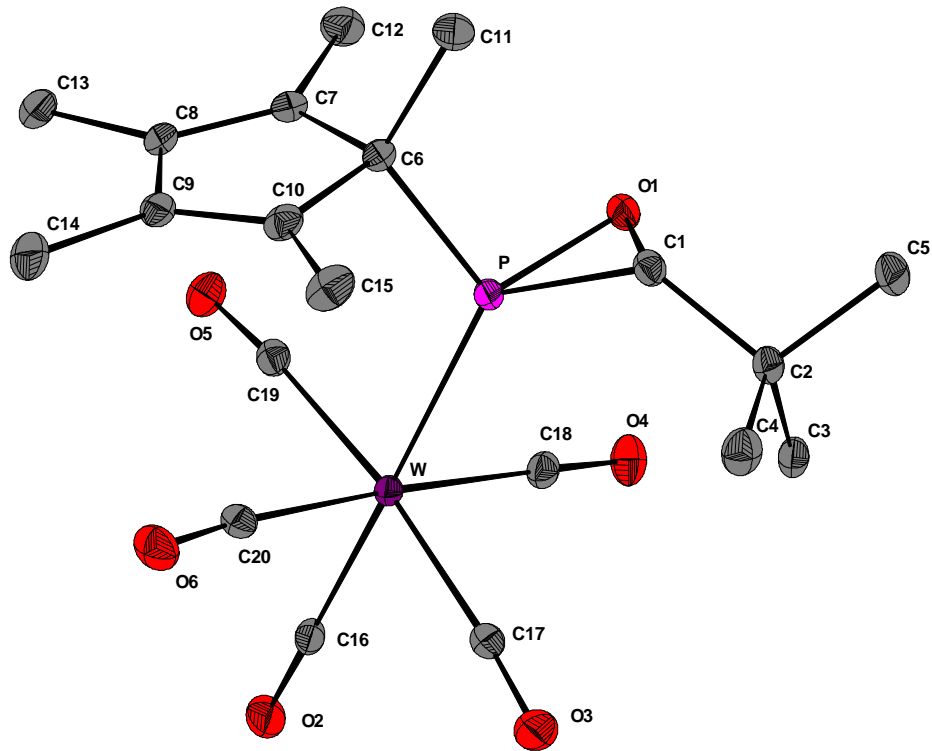


Tabelle xiv.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **89d**.

Strukturname	MBO-180.2/GSTR013	
Summenformel	$C_{20}H_{25}O_6PW$	
Molare Masse	576.22	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c	
Elementarzelle	$a = 28.6042(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3211(4)$ Å	$\beta = 116.9660(13)^\circ$
	$c = 15.3514(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellvolumen	$4430.8(3)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.728 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.317 mm ⁻¹	
F(000)	2256	
Kristallgröße	1.00 x 0.40 x 0.20 mm	
Gemessener Θ -Bereich	2.67 to 34.98 °	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Indexgrenzen	-46<=h<=43, -18<=k<=18, -24<=l<=24
Reflexe, gemessen / unabhängig	22464 / 9384 [R _{int} = 0.0583]
Vollständigkeit für $\theta = 34.98$	96.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.30084 und 0.09740
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	9384 / 0 / 262
Goodness-of-Fit an F ²	0.990
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0625
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0653
Extinction coefficient	0.00101(4)
Größtes Maximum und Minimum	1.740 und -2.385 e ⁻ Å ⁻³

Tabelle xiv.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **89d**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1119(1)	7314(2)	6916(2)	21(1)
C(2)	733(1)	6293(2)	6694(2)	22(1)
C(3)	796(1)	5340(2)	6048(2)	25(1)
C(4)	180(1)	6803(3)	6208(2)	32(1)
C(5)	844(1)	5735(2)	7683(2)	31(1)
C(6)	1614(1)	9504(2)	6773(2)	20(1)
C(7)	2103(1)	9782(2)	6671(2)	22(1)
C(8)	2010(1)	10754(2)	6102(2)	23(1)
C(9)	1471(1)	11162(2)	5796(2)	26(1)
C(10)	1229(1)	10441(2)	6164(2)	24(1)
C(11)	1731(1)	9565(2)	7858(2)	29(1)
C(12)	2601(1)	9095(2)	7205(2)	31(1)
C(13)	2384(1)	11362(3)	5817(2)	33(1)
C(14)	1247(2)	12248(2)	5181(2)	41(1)
C(15)	680(1)	10495(3)	6044(2)	35(1)
C(16)	1192(1)	7394(2)	3158(2)	20(1)
C(17)	474(1)	7082(2)	3942(2)	25(1)
C(18)	1538(1)	6091(2)	4921(2)	22(1)
C(19)	1942(1)	8422(2)	4818(2)	21(1)
C(20)	857(1)	9324(2)	3963(2)	23(1)
O(1)	1648(1)	7056(1)	7031(1)	22(1)
O(2)	1196(1)	7193(2)	2433(1)	31(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(3)	51(1)	6751(2)	3596(1)	39(1)
O(4)	1715(1)	5173(2)	5161(1)	31(1)
O(5)	2338(1)	8769(2)	4929(1)	28(1)
O(6)	633(1)	10177(2)	3626(1)	35(1)
P	1348(1)	8069(1)	6161(1)	16(1)
W	1215(1)	7733(1)	4463(1)	16(1)

Tabelle xiv.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **89d**.

C(1)-O(1)	1.473(3)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(1)-C(2)	1.526(3)	C(11)-H(11B)	0.9800
C(1)-P	1.787(2)	C(11)-H(11C)	0.9800
C(1)-H(1)	1.0000	C(12)-H(12A)	0.9800
C(2)-C(4)	1.524(4)	C(12)-H(12B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.531(3)	C(12)-H(12C)	0.9800
C(2)-C(5)	1.538(3)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9800	C(14)-H(14A)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(4)-H(4C)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9800	C(16)-O(2)	1.141(3)
C(6)-C(7)	1.511(3)	C(16)-W	2.011(2)
C(6)-C(10)	1.511(3)	C(17)-O(3)	1.142(3)
C(6)-C(11)	1.544(3)	C(17)-W	2.035(3)
C(6)-P	1.858(2)	C(18)-O(4)	1.141(3)
C(7)-C(8)	1.354(3)	C(18)-W	2.053(2)
C(7)-C(12)	1.500(3)	C(19)-O(5)	1.136(3)
C(8)-C(9)	1.467(4)	C(19)-W	2.049(2)
C(8)-C(13)	1.494(3)	C(20)-O(6)	1.145(3)
C(9)-C(10)	1.350(3)	C(20)-W	2.042(2)
C(9)-C(14)	1.505(4)	O(1)-P	1.6716(17)
C(10)-C(15)	1.497(3)	P-W	2.4883(5)
O(1)-C(1)-C(2)	118.52(18)	O(1)-C(1)-H(1)	111.9
O(1)-C(1)-P	60.79(11)	C(2)-C(1)-H(1)	111.9
C(2)-C(1)-P	131.16(17)	P-C(1)-H(1)	111.9

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(4)-C(2)-C(1)	107.9(2)	C(9)-C(10)-C(6)	108.3(2)
C(4)-C(2)-C(3)	110.6(2)	C(15)-C(10)-C(6)	122.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	113.06(18)	C(6)-C(11)-H(11A)	109.5
C(4)-C(2)-C(5)	110.09(19)	C(6)-C(11)-H(11B)	109.5
C(1)-C(2)-C(5)	106.53(19)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(3)-C(2)-C(5)	108.5(2)	C(6)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12A)	109.5
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
C(2)-C(4)-H(4A)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(2)-C(4)-H(4B)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13A)	109.5
C(2)-C(4)-H(4C)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(5)-H(5C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(5)-H(5B)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
H(5C)-C(5)-H(5B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14A)	109.5
C(2)-C(5)-H(5A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(5C)-C(5)-H(5A)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(6)-C(10)	103.84(18)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(6)-C(11)	110.20(19)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(6)-C(11)	112.11(19)	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
C(7)-C(6)-P	108.42(15)	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
C(10)-C(6)-P	106.56(15)	H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5
C(11)-C(6)-P	115.04(16)	C(10)-C(15)-H(15A)	109.5
C(8)-C(7)-C(12)	129.4(2)	H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	108.4(2)	H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5
C(12)-C(7)-C(6)	122.0(2)	O(2)-C(16)-W	177.8(2)
C(7)-C(8)-C(9)	109.5(2)	O(3)-C(17)-W	175.8(2)
C(7)-C(8)-C(13)	127.3(2)	O(4)-C(18)-W	178.95(19)
C(9)-C(8)-C(13)	123.2(2)	O(5)-C(19)-W	173.45(19)
C(10)-C(9)-C(8)	109.9(2)	O(6)-C(20)-W	175.3(2)
C(10)-C(9)-C(14)	127.0(3)	C(1)-O(1)-P	68.95(11)
C(8)-C(9)-C(14)	123.0(2)	O(1)-P-C(1)	50.26(10)
C(9)-C(10)-C(15)	129.3(2)	O(1)-P-C(6)	104.58(9)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-P-C(6)	106.07(10)	C(16)-W-C(18)	88.60(9)
O(1)-P-W	120.76(6)	C(17)-W-C(18)	91.86(10)
C(1)-P-W	132.86(8)	C(20)-W-C(18)	176.92(9)
C(6)-P-W	119.75(7)	C(19)-W-C(18)	90.58(9)
C(16)-W-C(17)	88.95(10)	C(16)-W-P	173.50(7)
C(16)-W-C(20)	90.56(9)	C(17)-W-P	95.97(7)
C(17)-W-C(20)	85.17(10)	C(20)-W-P	94.08(6)
C(16)-W-C(19)	84.76(9)	C(19)-W-P	90.50(6)
C(17)-W-C(19)	173.19(9)	C(18)-W-P	87.00(6)
C(20)-W-C(19)	92.29(9)		

Tabelle xiv.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89d**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	26(1)	20(1)	18(1)	1(1)	11(1)	1(1)
C(2)	25(1)	22(1)	21(1)	2(1)	13(1)	-2(1)
C(3)	32(1)	21(1)	25(1)	2(1)	15(1)	-5(1)
C(4)	25(1)	34(1)	39(1)	4(1)	17(1)	-1(1)
C(5)	42(2)	31(1)	24(1)	2(1)	19(1)	-7(1)
C(6)	22(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(7)	22(1)	22(1)	19(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
C(8)	28(1)	18(1)	20(1)	-4(1)	8(1)	-7(1)
C(9)	31(1)	16(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(10)	25(1)	17(1)	27(1)	-5(1)	9(1)	0(1)
C(11)	38(2)	29(1)	21(1)	-6(1)	14(1)	-4(1)
C(12)	24(1)	33(1)	29(1)	1(1)	6(1)	1(1)
C(13)	37(2)	32(1)	29(1)	-4(1)	14(1)	-16(1)
C(14)	47(2)	20(1)	43(2)	6(1)	9(2)	-1(1)
C(15)	26(1)	26(1)	47(2)	-6(1)	12(1)	2(1)
C(16)	23(1)	16(1)	22(1)	0(1)	11(1)	-2(1)
C(17)	27(1)	28(1)	19(1)	1(1)	10(1)	-5(1)
C(18)	25(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	13(1)	-5(1)
C(19)	26(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	12(1)	1(1)
C(20)	25(1)	25(1)	17(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
O(1)	21(1)	22(1)	21(1)	5(1)	7(1)	1(1)
O(2)	44(1)	30(1)	24(1)	-3(1)	20(1)	-4(1)
O(3)	28(1)	52(1)	31(1)	3(1)	9(1)	-15(1)
O(4)	37(1)	22(1)	40(1)	6(1)	22(1)	4(1)
O(5)	24(1)	26(1)	37(1)	-2(1)	17(1)	-2(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(6)	40(1)	28(1)	30(1)	5(1)	10(1)	10(1)
P	19(1)	16(1)	15(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
W	18(1)	15(1)	15(1)	0(1)	8(1)	-2(1)

Tabelle xiv.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89d**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1129	7829	7453	25
H(3A)	1148	4996	6386	38
H(3B)	749	5694	5431	38
H(3C)	533	4721	5915	38
H(4A)	110	7142	5573	48
H(4B)	148	7421	6626	48
H(4C)	-75	6175	6113	48
H(5C)	616	5049	7574	47
H(5B)	776	6317	8085	47
H(5A)	1212	5485	8020	47
H(11A)	1930	10284	8154	44
H(11B)	1936	8872	8205	44
H(11C)	1400	9577	7903	44
H(12A)	2532	8253	7052	46
H(12B)	2736	9212	7911	46
H(12C)	2862	9369	7003	46
H(13A)	2245	11341	5104	50
H(13B)	2724	10960	6121	50
H(13C)	2427	12185	6038	50
H(14A)	1254	12151	4552	61
H(14B)	1457	12938	5521	61
H(14C)	885	12361	5068	61
H(15C)	499	11180	5640	52
H(15B)	688	10570	6687	52
H(15A)	492	9771	5725	52

Tabelle xiv.6: Torsionswinkel [$^\circ$] für **89d**.

O(1)-C(1)-C(2)-C(4)	-157.06(19)	P-C(1)-C(2)-C(5)	159.5(2)
P-C(1)-C(2)-C(4)	-82.3(3)	C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-34.4(3)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-119.1(2)
P-C(1)-C(2)-C(3)	40.4(3)	P-C(6)-C(7)-C(8)	114.18(18)
O(1)-C(1)-C(2)-C(5)	84.7(2)	C(10)-C(6)-C(7)-C(12)	176.9(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	56.7(3)	O(2)-C(16)-W-C(19)	38(5)
P-C(6)-C(7)-C(12)	-70.0(2)	O(2)-C(16)-W-C(18)	-52(5)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-175.8(2)	O(2)-C(16)-W-P	-5(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(2)	O(3)-C(17)-W-C(16)	-40(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	3.4(4)	O(3)-C(17)-W-C(20)	51(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	178.8(2)	O(3)-C(17)-W-C(19)	-18(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.6(3)	O(3)-C(17)-W-C(18)	-129(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.9(2)	O(3)-C(17)-W-P	144(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	178.1(2)	O(6)-C(20)-W-C(16)	44(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	-1.2(4)	O(6)-C(20)-W-C(17)	-44(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-179.4(2)	O(6)-C(20)-W-C(19)	129(3)
C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	2.0(4)	O(6)-C(20)-W-C(18)	-30(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	1.3(3)	O(6)-C(20)-W-P	-140(3)
C(14)-C(9)-C(10)-C(6)	-177.3(2)	O(5)-C(19)-W-C(16)	-3.7(18)
C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	-1.5(2)	O(5)-C(19)-W-C(17)	-26(2)
C(11)-C(6)-C(10)-C(9)	117.4(2)	O(5)-C(19)-W-C(20)	-94.1(18)
P-C(6)-C(10)-C(9)	-115.88(18)	O(5)-C(19)-W-C(18)	84.8(18)
C(7)-C(6)-C(10)-C(15)	179.1(2)	O(5)-C(19)-W-P	171.8(18)
C(11)-C(6)-C(10)-C(15)	-61.9(3)	O(4)-C(18)-W-C(16)	-11(12)
P-C(6)-C(10)-C(15)	64.8(2)	O(4)-C(18)-W-C(17)	78(12)
C(2)-C(1)-O(1)-P	123.67(19)	O(4)-C(18)-W-C(20)	63(12)
C(1)-O(1)-P-C(6)	98.96(13)	O(4)-C(18)-W-C(19)	-96(12)
C(1)-O(1)-P-W	-122.31(11)	O(4)-C(18)-W-P	174(100)
C(2)-C(1)-P-O(1)	-103.7(2)	O(1)-P-W-C(16)	-43.7(6)
O(1)-C(1)-P-C(6)	-95.80(12)	C(1)-P-W-C(16)	-106.2(6)
C(2)-C(1)-P-C(6)	160.4(2)	C(6)-P-W-C(16)	88.9(6)
O(1)-C(1)-P-W	97.82(13)	O(1)-P-W-C(17)	95.26(10)
C(2)-C(1)-P-W	-5.9(3)	C(1)-P-W-C(17)	32.81(13)
C(7)-C(6)-P-O(1)	88.89(16)	C(6)-P-W-C(17)	-132.08(11)
C(10)-C(6)-P-O(1)	-159.88(14)	O(1)-P-W-C(20)	-179.18(10)
C(11)-C(6)-P-O(1)	-35.0(2)	C(1)-P-W-C(20)	118.37(13)
C(7)-C(6)-P-C(1)	141.13(16)	C(6)-P-W-C(20)	-46.52(11)
C(10)-C(6)-P-C(1)	-107.65(16)	O(1)-P-W-C(19)	-86.85(10)
C(11)-C(6)-P-C(1)	17.3(2)	C(1)-P-W-C(19)	-149.30(13)
C(7)-C(6)-P-W	-50.35(17)	C(6)-P-W-C(19)	45.81(11)
C(10)-C(6)-P-W	60.88(16)	O(1)-P-W-C(18)	3.71(10)
C(11)-C(6)-P-W	-174.21(15)	C(1)-P-W-C(18)	-58.74(13)
O(2)-C(16)-W-C(17)	-144(5)	C(6)-P-W-C(18)	136.37(11)
O(2)-C(16)-W-C(20)	131(5)		

- xv. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (stroh) [**89e**]

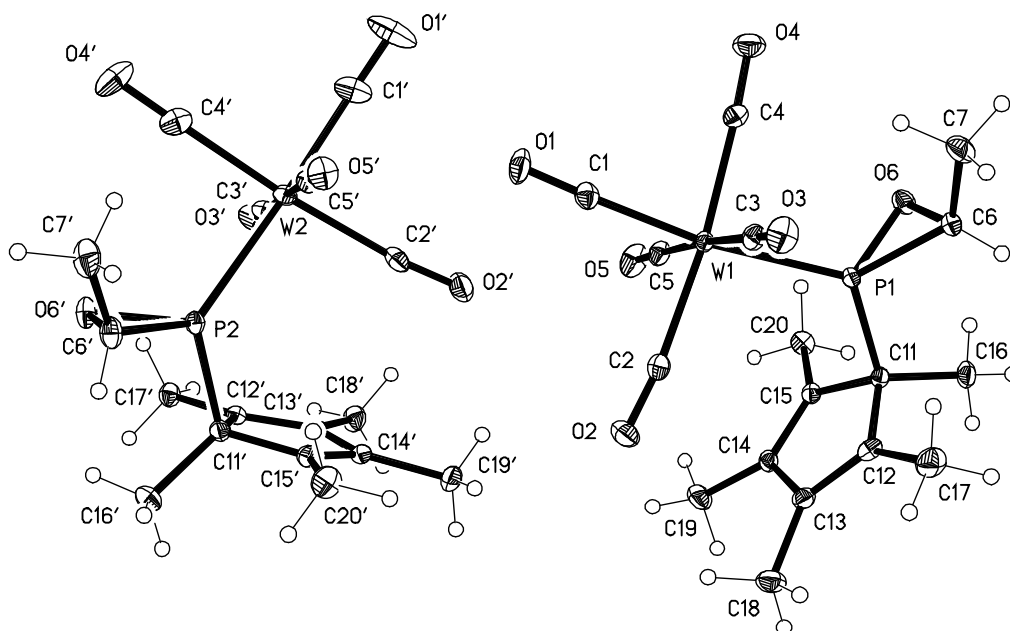


Tabelle xv.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **89e**.

Strukturname	MBO-131/stroh	
Summenformel	$C_{17}H_{19}O_6PW$	
Molare Masse	534.14	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P(-1)	
Elementarzelle	$a = 9.3055(14)$ Å	$\alpha = 87.147(5)^\circ$
	$b = 13.627(2)$ Å	$\beta = 86.427(5)^\circ$
	$c = 15.434(2)$ Å	$\gamma = 89.101(5)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1950.7(5)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.819 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.031 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.08 mm ³	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Gemessener Θ -Bereich	1.50 to 30.51°
Indexgrenzen	-13<=h<=13, -19<=k<=19, -22<=l<=22
Reflexe, gemessen / unabhängig	45983 / 11802 [$R_{\text{int}} = 0.0342$]
Vollständigkeit für $\theta = 30.00^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.6440 und 0.4658
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	11802 / 53 / 471
Goodness-of-Fit an F^2	1.032
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0230$, $wR_2 = 0.0477$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0368$, $wR_2 = 0.0522$
Größtes Maximum und Minimum	1.109 und $-1.155 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle xv.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89e**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	6360.4(1)	485.1(1)	1722.3(1)	16.3(1)
P(1)	7757.0(7)	-944.0(4)	2273.2(4)	15.9(1)
O(1)	4418(2)	2102.9(15)	831.1(14)	38.0(5)
O(2)	7910(2)	2214.5(15)	2604.8(14)	35.7(5)
O(3)	8571(2)	615.9(16)	57.2(14)	35.2(5)
O(4)	4310(2)	-1023.8(16)	915.4(15)	37.3(5)
O(5)	4294(2)	478.9(17)	3438.1(14)	38.8(5)
O(6)	7033(2)	-2050.2(13)	2233.8(12)	24.0(4)
C(1)	5131(3)	1530(2)	1166.5(17)	25.0(6)
C(2)	7439(3)	1563(2)	2288.3(18)	24.6(6)
C(3)	7785(3)	559.6(19)	652.5(18)	22.9(5)
C(4)	5084(3)	-498(2)	1199.4(18)	24.2(6)
C(5)	5038(3)	461(2)	2819.4(18)	25.0(6)
C(6)	8367(3)	-1957.2(19)	1651.4(18)	21.9(5)
C(7)	8151(4)	-2028(2)	702.8(19)	33.7(7)
C(11)	8772(3)	-986.1(18)	3271.5(16)	18.1(5)
C(12)	9953(3)	-232.9(19)	3097.1(17)	21.8(5)
C(13)	9689(3)	505.9(19)	3634.3(17)	21.8(5)
C(14)	8347(3)	323.6(18)	4174.0(16)	19.9(5)
C(15)	7804(3)	-546.0(18)	3975.1(15)	17.8(5)
C(16)	9327(3)	-2015.6(19)	3532.7(18)	27.1(6)
C(17)	11179(3)	-368(2)	2440(2)	35.0(7)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(18)	10600(3)	1389(2)	3723(2)	32.5(7)
C(19)	7749(3)	1006(2)	4838.0(19)	30.5(6)
C(20)	6517(3)	-1078(2)	4382.4(17)	24.7(6)
W(2)	1630.1(1)	4153.7(1)	1810.6(1)	19.0(1)
P(2)	2634.1(7)	5737.6(5)	2172.9(4)	17.8(1)
O(1')	341(3)	2173.7(19)	1241.0(16)	59.9(8)
O(2')	3834(3)	2721.9(15)	2745.8(15)	43.2(6)
O(3')	-366(3)	4050.7(17)	3557.7(14)	39.8(5)
O(4')	-876(3)	5334(2)	894.5(16)	52.2(7)
O(5')	3715(2)	4247.3(15)	87.8(13)	31.3(5)
O(6')	1638(2)	6757.3(13)	2030.4(13)	27.7(4)
C(1')	798(3)	2896(2)	1445.5(18)	35.0(7)
C(2')	3098(3)	3280.1(19)	2426.6(18)	27.0(6)
C(3')	352(3)	4098(2)	2935.6(19)	27.4(6)
C(4')	47(3)	4920(2)	1217.0(19)	32.1(7)
C(5')	2965(3)	4216.2(19)	701.1(18)	22.7(5)
C(6')	2943(3)	6756(2)	1419.2(19)	28.1(6)
C(7')	2638(4)	6757(2)	480(2)	37.2(7)
C(11')	3644(3)	5925.4(18)	3151.4(17)	19.1(5)
C(12')	2723(3)	5492.0(18)	3906.9(16)	18.4(5)
C(13')	3389(3)	4676.9(18)	4226.2(16)	19.9(5)
C(14')	4772(3)	4528.8(19)	3732.3(18)	22.2(5)
C(15')	4944(3)	5238.2(19)	3096.5(18)	22.4(5)
C(16')	4024(3)	7007.0(19)	3264.3(19)	28.4(6)
C(17')	1351(3)	5973.0(19)	4230.2(18)	23.9(5)
C(18')	2842(3)	4003(2)	4969.8(19)	30.2(6)
C(19')	5812(3)	3721(2)	3968(2)	31.8(7)
C(20')	6179(3)	5392(2)	2445(2)	35.7(7)

Tabelle xv.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **89e**.

W(1)-C(1)	2.006(3)	O(1)-C(1)	1.142(3)
W(1)-C(5)	2.029(3)	O(2)-C(2)	1.140(3)
W(1)-C(4)	2.034(3)	O(3)-C(3)	1.138(3)
W(1)-C(3)	2.052(3)	O(4)-C(4)	1.144(3)
W(1)-C(2)	2.052(3)	O(5)-C(5)	1.145(3)
W(1)-P(1)	2.4694(7)	O(6)-C(6)	1.490(3)
P(1)-O(6)	1.6662(18)	C(6)-C(7)	1.498(4)
P(1)-C(6)	1.786(3)	C(11)-C(15)	1.509(4)
P(1)-C(11)	1.855(2)	C(11)-C(12)	1.518(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(11)-C(16)	1.531(3)	O(1')-C(1')	1.144(3)
C(12)-C(13)	1.346(4)	O(2')-C(2')	1.131(3)
C(12)-C(17)	1.494(4)	O(3')-C(3')	1.134(3)
C(13)-C(14)	1.475(4)	O(4')-C(4')	1.146(4)
C(13)-C(18)	1.500(4)	O(5')-C(5')	1.140(3)
C(14)-C(15)	1.352(3)	O(6')-C(6')	1.491(3)
C(14)-C(19)	1.494(4)	C(6')-C(7')	1.494(4)
C(15)-C(20)	1.498(3)	C(11')-C(12')	1.506(3)
W(2)-C(1')	2.012(3)	C(11')-C(15')	1.519(3)
W(2)-C(4')	2.031(3)	C(11')-C(16')	1.542(3)
W(2)-C(3')	2.041(3)	C(12')-C(13')	1.350(3)
W(2)-C(2')	2.045(3)	C(12')-C(17')	1.494(4)
W(2)-C(5')	2.051(3)	C(13')-C(14')	1.471(4)
W(2)-P(2)	2.4683(7)	C(13')-C(18')	1.502(4)
P(2)-O(6')	1.6714(19)	C(14')-C(15')	1.347(4)
P(2)-C(6')	1.781(3)	C(14')-C(19')	1.501(4)
P(2)-C(11')	1.858(3)	C(15')-C(20')	1.490(4)
C(1)-W(1)-C(5)	90.75(11)	O(1)-C(1)-W(1)	177.7(3)
C(1)-W(1)-C(4)	86.33(11)	O(2)-C(2)-W(1)	173.0(2)
C(5)-W(1)-C(4)	90.12(11)	O(3)-C(3)-W(1)	179.0(2)
C(1)-W(1)-C(3)	90.04(11)	O(4)-C(4)-W(1)	176.8(3)
C(5)-W(1)-C(3)	176.44(10)	O(5)-C(5)-W(1)	177.8(3)
C(4)-W(1)-C(3)	93.39(11)	O(6)-C(6)-C(7)	115.0(2)
C(1)-W(1)-C(2)	88.98(11)	O(6)-C(6)-P(1)	60.34(12)
C(5)-W(1)-C(2)	85.49(11)	C(7)-C(6)-P(1)	123.9(2)
C(4)-W(1)-C(2)	173.54(11)	C(15)-C(11)-C(12)	103.5(2)
C(3)-W(1)-C(2)	91.05(11)	C(15)-C(11)-C(16)	112.8(2)
C(1)-W(1)-P(1)	172.69(8)	C(12)-C(11)-C(16)	113.8(2)
C(5)-W(1)-P(1)	91.72(8)	C(15)-C(11)-P(1)	106.98(16)
C(4)-W(1)-P(1)	86.79(8)	C(12)-C(11)-P(1)	105.39(16)
C(3)-W(1)-P(1)	87.92(7)	C(16)-C(11)-P(1)	113.51(18)
C(2)-W(1)-P(1)	98.07(8)	C(13)-C(12)-C(17)	129.2(2)
O(6)-P(1)-C(6)	51.00(11)	C(13)-C(12)-C(11)	108.4(2)
O(6)-P(1)-C(11)	105.95(10)	C(17)-C(12)-C(11)	122.4(2)
C(6)-P(1)-C(11)	107.37(12)	C(12)-C(13)-C(14)	110.1(2)
O(6)-P(1)-W(1)	117.49(7)	C(12)-C(13)-C(18)	127.4(3)
C(6)-P(1)-W(1)	125.36(9)	C(14)-C(13)-C(18)	122.5(3)
C(11)-P(1)-W(1)	125.24(8)	C(15)-C(14)-C(13)	109.0(2)
C(6)-O(6)-P(1)	68.65(12)	C(15)-C(14)-C(19)	127.5(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)-C(14)-C(19)	123.6(2)	O(1')-C(1')-W(2)	179.1(3)
C(14)-C(15)-C(20)	129.1(2)	O(2')-C(2')-W(2)	173.3(2)
C(14)-C(15)-C(11)	109.1(2)	O(3')-C(3')-W(2)	178.8(2)
C(20)-C(15)-C(11)	121.8(2)	O(4')-C(4')-W(2)	178.0(3)
C(1')-W(2)-C(4')	89.45(13)	O(5')-C(5')-W(2)	179.5(3)
C(1')-W(2)-C(3')	91.14(11)	O(6')-C(6')-C(7')	114.7(3)
C(4')-W(2)-C(3')	89.08(12)	O(6')-C(6')-P(2)	60.67(12)
C(1')-W(2)-C(2')	86.04(12)	C(7')-C(6')-P(2)	124.1(2)
C(4')-W(2)-C(2')	174.84(11)	C(12')-C(11')-C(15')	103.7(2)
C(3')-W(2)-C(2')	88.51(12)	C(12')-C(11')-C(16')	112.7(2)
C(1')-W(2)-C(5')	89.93(11)	C(15')-C(11')-C(16')	113.9(2)
C(4')-W(2)-C(5')	92.22(11)	C(12')-C(11')-P(2)	105.54(16)
C(3')-W(2)-C(5')	178.33(10)	C(15')-C(11')-P(2)	106.41(17)
C(2')-W(2)-C(5')	90.28(11)	C(16')-C(11')-P(2)	113.72(17)
C(1')-W(2)-P(2)	176.69(9)	C(13')-C(12')-C(17')	129.2(2)
C(4')-W(2)-P(2)	88.23(9)	C(13')-C(12')-C(11')	108.6(2)
C(3')-W(2)-P(2)	91.17(8)	C(17')-C(12')-C(11')	122.1(2)
C(2')-W(2)-P(2)	96.38(8)	C(12')-C(13')-C(14')	109.7(2)
C(5')-W(2)-P(2)	87.82(7)	C(12')-C(13')-C(18')	126.7(3)
O(6')-P(2)-C(6')	51.04(11)	C(14')-C(13')-C(18')	123.6(2)
O(6')-P(2)-C(11')	105.50(11)	C(15')-C(14')-C(13')	109.6(2)
C(6')-P(2)-C(11')	108.71(13)	C(15')-C(14')-C(19')	127.8(3)
O(6')-P(2)-W(2)	118.50(8)	C(13')-C(14')-C(19')	122.5(2)
C(6')-P(2)-W(2)	124.65(11)	C(14')-C(15')-C(20')	128.6(3)
C(11')-P(2)-W(2)	124.54(8)	C(14')-C(15')-C(11')	108.4(2)
C(6')-O(6')-P(2)	68.29(13)	C(20')-C(15')-C(11')	122.9(2)

xvi. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*n*-propyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr012) [89f]

[A1] (Gregor Schnakenburg); 2 unabhängige Moleküle, Fehlordnung im 2. Molekül: Sauerstoff und *n*Pr-Gruppe; die Hauptlage ist zu 56, die Nebenlage zu 44 % populiert.

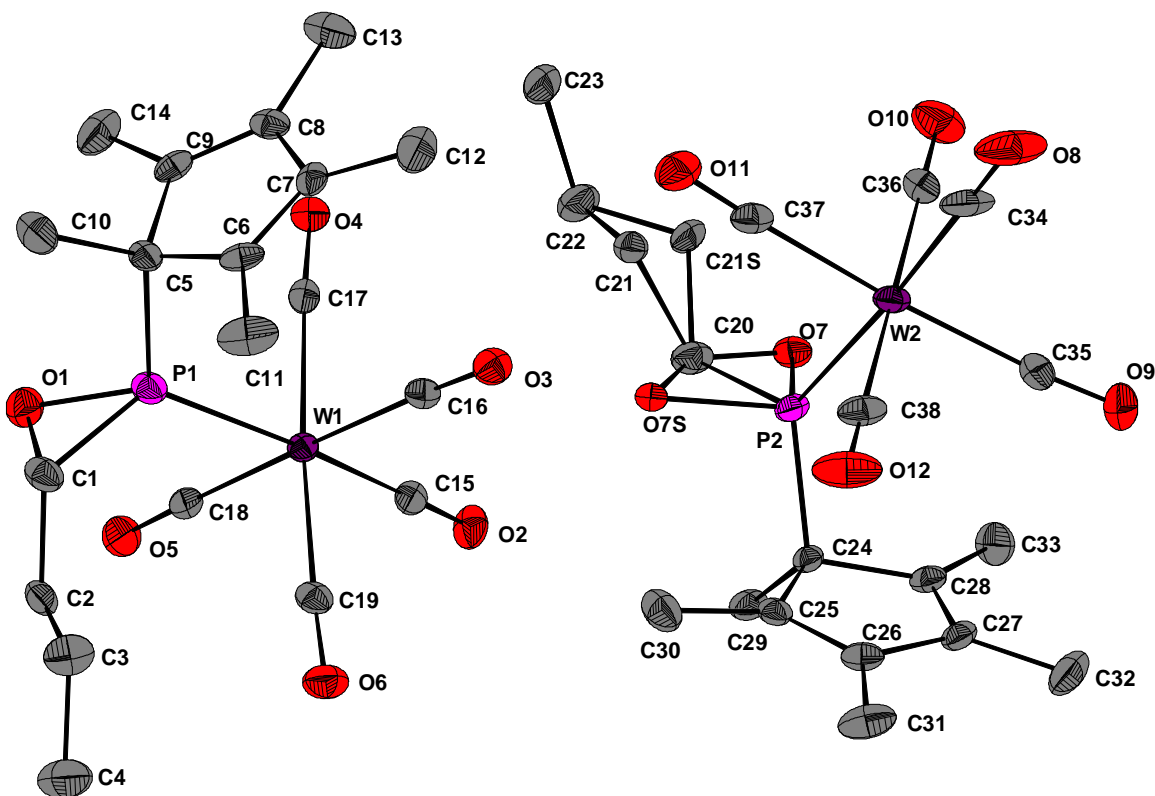


Tabelle xvi.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 89f.

Strukturname	MBO-120/GSTR012	
Summenformel	C ₁₉ H ₂₃ O ₆ PW	
Molare Masse	562.19	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	a = 10.7186(3) Å	$\alpha = 90.1314(16)^\circ$
	b = 12.7122(3) Å	$\beta = 106.0680(15)^\circ$
	c = 16.9111(5) Å	$\gamma = 102.4240(14)^\circ$
Elementarzellvolumen	2157.68(10) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.731 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.457 mm ⁻¹	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

F(000)	1096
Kristallgröße	0.60 x 0.30 x 0.2 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.39 to 29.00 °
Indexgrenzen	-14<=h<=12, -17<=k<=17, -23<=l<=22
Reflexe, gemessen / unabhängig	29512 / 11156 [$R_{\text{int}} = 0.0524$]
Vollständigkeit für $\theta = 29.00$	97.2 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.30047 und 0.18523
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	11156 / 0 / 520
Goodness-of-Fit an F^2	1.003
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0336$, $wR2 = 0.0778$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0476$, $wR2 = 0.0821$
Extinction coefficient	0.00072(13)
Größtes Maximum und Minimum	3.220 und -1.674 e·Å ⁻³

Tabelle xvi.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² $\times 10^3$) für **89f**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4366(4)	7764(3)	7144(3)	37(1)
C(2)	5653(4)	7394(3)	7332(3)	34(1)
C(3)	6809(5)	8346(4)	7398(4)	55(2)
C(4)	8121(5)	8019(5)	7603(4)	63(2)
C(5)	2074(4)	8513(3)	6105(3)	32(1)
C(6)	2454(4)	9346(3)	5530(3)	32(1)
C(7)	1438(4)	9266(3)	4846(3)	29(1)
C(8)	350(4)	8379(3)	4902(3)	32(1)
C(9)	684(4)	7927(3)	5625(3)	31(1)
C(10)	2101(5)	8960(4)	6952(3)	54(2)
C(11)	3795(4)	10127(4)	5769(4)	57(2)
C(12)	1376(5)	9962(4)	4125(3)	52(1)
C(13)	-950(5)	8099(4)	4230(4)	51(1)
C(14)	-137(5)	7022(4)	5964(4)	52(1)
C(15)	3226(4)	5464(3)	4037(3)	29(1)
C(16)	3135(4)	7723(3)	4148(3)	29(1)
C(17)	1180(4)	6041(3)	4560(3)	27(1)
C(18)	3332(4)	5260(3)	5698(3)	31(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(19)	5246(4)	6947(3)	5209(3)	32(1)
C(20)	1562(4)	5838(4)	1731(3)	39(1)
C(20S)	1562(4)	5838(4)	1731(3)	39(1)
C(21)	469(7)	6207(6)	2047(6)	30(2)
C(21S)	74(10)	5762(9)	1521(8)	37(3)
C(22)	-475(5)	5330(5)	2205(4)	63(2)
C(22S)	-475(5)	5330(5)	2205(4)	63(2)
C(23)	-1727(4)	5606(4)	2304(3)	49(1)
C(23S)	-1727(4)	5606(4)	2304(3)	49(1)
C(24)	4117(4)	6278(3)	1314(3)	24(1)
C(25)	5230(4)	7170(3)	1818(3)	28(1)
C(26)	5947(4)	7636(3)	1327(3)	32(1)
C(27)	5379(4)	7138(3)	478(3)	31(1)
C(28)	4305(4)	6325(3)	462(3)	29(1)
C(29)	4126(4)	5152(3)	1650(3)	35(1)
C(30)	5412(5)	7414(4)	2707(3)	45(1)
C(31)	7181(4)	8532(4)	1570(4)	53(2)
C(32)	5929(5)	7472(4)	-215(4)	52(1)
C(33)	3445(5)	5553(4)	-240(3)	45(1)
C(34)	1514(5)	9682(4)	51(4)	60(2)
C(35)	2661(5)	8085(4)	-437(3)	47(1)
C(36)	193(4)	7456(4)	-29(3)	41(1)
C(37)	1344(4)	8729(3)	1524(3)	37(1)
C(38)	3863(4)	9293(3)	1157(3)	42(1)
O(1)	3116(3)	6868(2)	7007(2)	41(1)
O(2)	3218(3)	4843(2)	3538(2)	40(1)
O(3)	3100(3)	8373(2)	3688(2)	37(1)
O(4)	53(3)	5760(2)	4313(2)	35(1)
O(5)	3401(3)	4552(3)	6119(2)	44(1)
O(6)	6372(3)	7201(3)	5325(2)	46(1)
O(7)	1286(4)	5561(4)	919(4)	31(2)
O(7S)	2453(6)	6601(5)	2244(4)	28(2)
O(8)	1216(4)	10439(3)	-247(4)	98(2)
O(9)	2970(4)	7973(4)	-1018(3)	70(1)
O(10)	-838(3)	6959(3)	-361(3)	64(1)
O(11)	942(4)	8955(3)	2029(2)	56(1)
O(12)	4865(3)	9849(3)	1479(3)	67(1)
P(1)	3148(1)	7538(1)	6154(1)	32(1)
P(2)	2554(1)	6724(1)	1231(1)	28(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

W(1)	3220(1)	6490(1)	4931(1)	23(1)
W(2)	2034(1)	8366(1)	565(1)	31(1)

Tabelle xvi.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **89f**

C(1)-C(2)	1.504(5)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(1)-O(1)	1.522(5)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(1)-P(1)	1.793(4)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(1)-H(1)	1.0000	C(14)-H(14B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.513(6)	C(14)-H(14C)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9900	C(15)-O(2)	1.151(5)
C(2)-H(2B)	0.9900	C(15)-W(1)	1.997(5)
C(3)-C(4)	1.501(6)	C(16)-O(3)	1.135(5)
C(3)-H(3A)	0.9900	C(16)-W(1)	2.056(4)
C(3)-H(3B)	0.9900	C(17)-O(4)	1.139(5)
C(4)-H(4A)	0.9800	C(17)-W(1)	2.050(4)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(18)-O(5)	1.151(5)
C(4)-H(4C)	0.9800	C(18)-W(1)	2.036(4)
C(5)-C(6)	1.508(6)	C(19)-O(6)	1.141(5)
C(5)-C(9)	1.512(6)	C(19)-W(1)	2.041(4)
C(5)-C(10)	1.529(6)	C(20)-O(7)	1.351(7)
C(5)-P(1)	1.852(4)	C(20)-C(21)	1.569(9)
C(6)-C(7)	1.337(6)	C(20)-P(2)	1.759(4)
C(6)-C(11)	1.510(6)	C(20)-H(20)	1.0000
C(7)-C(8)	1.462(6)	C(21)-C(22)	1.416(9)
C(7)-C(12)	1.503(6)	C(21)-H(21A)	0.9900
C(8)-C(9)	1.342(6)	C(21)-H(21B)	0.9900
C(8)-C(13)	1.506(6)	C(21S)-H(21C)	0.9900
C(9)-C(14)	1.508(6)	C(21S)-H(21D)	0.9900
C(10)-H(10A)	0.9800	C(22)-C(23)	1.510(7)
C(10)-H(10B)	0.9800	C(22)-H(22A)	0.9900
C(10)-H(10C)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9900
C(11)-H(11A)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(24)-C(28)	1.510(6)
C(12)-H(12B)	0.9800	C(24)-C(25)	1.512(6)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(24)-C(29)	1.543(5)
C(13)-H(13A)	0.9800	C(24)-P(2)	1.852(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(25)-C(26)	1.338(6)	C(33)-H(33A)	0.9800
C(25)-C(30)	1.483(6)	C(33)-H(33B)	0.9800
C(26)-C(27)	1.476(6)	C(33)-H(33C)	0.9800
C(26)-C(31)	1.505(6)	C(34)-O(8)	1.153(5)
C(27)-C(28)	1.365(6)	C(34)-W(2)	2.000(4)
C(27)-C(32)	1.477(6)	C(35)-O(9)	1.138(6)
C(28)-C(33)	1.490(6)	C(35)-W(2)	2.045(6)
C(29)-H(29A)	0.9800	C(36)-O(10)	1.136(5)
C(29)-H(29B)	0.9800	C(36)-W(2)	2.038(5)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(37)-O(11)	1.120(6)
C(30)-H(30A)	0.9800	C(37)-W(2)	2.050(5)
C(30)-H(30B)	0.9800	C(38)-O(12)	1.138(5)
C(30)-H(30C)	0.9800	C(38)-W(2)	2.038(5)
C(31)-H(31A)	0.9800	O(1)-P(1)	1.682(3)
C(31)-H(31B)	0.9800	O(7)-P(2)	1.745(5)
C(31)-H(31C)	0.9800	O(7S)-P(2)	1.750(7)
C(32)-H(32A)	0.9800	P(1)-W(1)	2.4859(13)
C(32)-H(32B)	0.9800	P(2)-W(2)	2.4705(10)
C(32)-H(32C)	0.9800		
C(2)-C(1)-O(1)	115.3(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(2)-C(1)-P(1)	123.6(4)	C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
O(1)-C(1)-P(1)	60.3(2)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(2)-C(1)-H(1)	115.3	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
O(1)-C(1)-H(1)	115.3	C(6)-C(5)-C(9)	102.9(3)
P(1)-C(1)-H(1)	115.3	C(6)-C(5)-C(10)	115.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	110.3(4)	C(9)-C(5)-C(10)	111.4(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.6	C(6)-C(5)-P(1)	106.2(3)
C(3)-C(2)-H(2A)	109.6	C(9)-C(5)-P(1)	106.3(3)
C(1)-C(2)-H(2B)	109.6	C(10)-C(5)-P(1)	113.7(3)
C(3)-C(2)-H(2B)	109.6	C(7)-C(6)-C(5)	109.5(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1	C(7)-C(6)-C(11)	129.5(4)
C(4)-C(3)-C(2)	112.3(4)	C(5)-C(6)-C(11)	121.0(4)
C(4)-C(3)-H(3A)	109.2	C(6)-C(7)-C(8)	109.0(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.2	C(6)-C(7)-C(12)	127.0(4)
C(4)-C(3)-H(3B)	109.2	C(8)-C(7)-C(12)	123.9(4)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.2	C(9)-C(8)-C(7)	110.2(4)
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.9	C(9)-C(8)-C(13)	128.0(4)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5	C(7)-C(8)-C(13)	121.7(4)
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5	C(8)-C(9)-C(14)	128.9(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(8)-C(9)-C(5)	108.4(4)	O(7)-C(20)-H(20)	114.1
C(14)-C(9)-C(5)	122.6(4)	C(21)-C(20)-H(20)	114.1
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	P(2)-C(20)-H(20)	114.1
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	112.9(6)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(22)-C(21)-H(21A)	109.0
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21A)	109.0
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21B)	109.0
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21B)	109.0
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	107.8
C(6)-C(11)-H(11B)	109.5	H(21C)-C(21S)-H(21D)	108.0
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	115.3(5)
C(6)-C(11)-H(11C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22A)	108.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(23)-C(22)-H(22A)	108.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22B)	108.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(23)-C(22)-H(22B)	108.5
C(7)-C(12)-H(12B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	107.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(28)-C(24)-C(25)	104.0(3)
C(7)-C(12)-H(12C)	109.5	C(28)-C(24)-C(29)	112.0(3)
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(25)-C(24)-C(29)	114.1(3)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(28)-C(24)-P(2)	105.8(2)
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(25)-C(24)-P(2)	106.0(3)
C(8)-C(13)-H(13B)	109.5	C(29)-C(24)-P(2)	114.0(3)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(26)-C(25)-C(30)	129.7(4)
C(8)-C(13)-H(13C)	109.5	C(26)-C(25)-C(24)	108.3(4)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(30)-C(25)-C(24)	122.1(4)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(25)-C(26)-C(27)	110.7(4)
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(25)-C(26)-C(31)	127.0(5)
C(9)-C(14)-H(14B)	109.5	C(27)-C(26)-C(31)	122.3(4)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(28)-C(27)-C(26)	108.5(4)
C(9)-C(14)-H(14C)	109.5	C(28)-C(27)-C(32)	127.2(5)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(26)-C(27)-C(32)	124.3(4)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(27)-C(28)-C(33)	128.7(4)
O(2)-C(15)-W(1)	177.6(3)	C(27)-C(28)-C(24)	108.5(4)
O(3)-C(16)-W(1)	176.7(4)	C(33)-C(28)-C(24)	122.7(4)
O(4)-C(17)-W(1)	175.9(4)	C(24)-C(29)-H(29A)	109.5
O(5)-C(18)-W(1)	178.4(4)	C(24)-C(29)-H(29B)	109.5
O(6)-C(19)-W(1)	176.8(4)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
O(7)-C(20)-C(21)	118.5(5)	C(24)-C(29)-H(29C)	109.5
O(7)-C(20)-P(2)	66.8(3)	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
C(21)-C(20)-P(2)	121.0(4)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(25)-C(30)-H(30A)	109.5	O(7S)-P(2)-C(20)	44.2(3)
C(25)-C(30)-H(30B)	109.5	O(7)-P(2)-C(24)	105.2(2)
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	O(7S)-P(2)-C(24)	100.6(2)
C(25)-C(30)-H(30C)	109.5	C(20)-P(2)-C(24)	109.68(18)
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	O(7)-P(2)-W(2)	114.78(16)
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	O(7S)-P(2)-W(2)	116.7(2)
C(26)-C(31)-H(31A)	109.5	C(20)-P(2)-W(2)	126.35(14)
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	C(24)-P(2)-W(2)	123.92(12)
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(15)-W(1)-C(18)	87.78(17)
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	C(15)-W(1)-C(19)	89.08(18)
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(18)-W(1)-C(19)	91.68(16)
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(15)-W(1)-C(17)	87.92(17)
C(27)-C(32)-H(32A)	109.5	C(18)-W(1)-C(17)	91.37(15)
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	C(19)-W(1)-C(17)	175.63(17)
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(15)-W(1)-C(16)	91.44(16)
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	C(18)-W(1)-C(16)	178.92(16)
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	C(19)-W(1)-C(16)	87.55(15)
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(17)-W(1)-C(16)	89.35(14)
C(28)-C(33)-H(33A)	109.5	C(15)-W(1)-P(1)	171.96(11)
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	C(18)-W(1)-P(1)	84.41(13)
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	C(19)-W(1)-P(1)	93.06(14)
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	C(17)-W(1)-P(1)	90.34(12)
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	C(16)-W(1)-P(1)	96.39(13)
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(34)-W(2)-C(36)	90.3(2)
O(8)-C(34)-W(2)	179.8(6)	C(34)-W(2)-C(38)	89.02(19)
O(9)-C(35)-W(2)	175.9(4)	C(36)-W(2)-C(38)	179.25(17)
O(10)-C(36)-W(2)	179.2(4)	C(34)-W(2)-C(35)	88.3(2)
O(11)-C(37)-W(2)	177.2(4)	C(36)-W(2)-C(35)	89.2(2)
O(12)-C(38)-W(2)	177.1(4)	C(38)-W(2)-C(35)	91.1(2)
C(1)-O(1)-P(1)	67.9(2)	C(34)-W(2)-C(37)	87.7(2)
C(20)-O(7)-P(2)	67.9(3)	C(36)-W(2)-C(37)	90.07(19)
O(1)-P(1)-C(1)	51.81(18)	C(38)-W(2)-C(37)	89.55(19)
O(1)-P(1)-C(5)	106.41(19)	C(35)-W(2)-C(37)	175.96(16)
C(1)-P(1)-C(5)	107.6(2)	C(34)-W(2)-P(2)	176.46(14)
O(1)-P(1)-W(1)	116.99(13)	C(36)-W(2)-P(2)	87.65(12)
C(1)-P(1)-W(1)	126.58(15)	C(38)-W(2)-P(2)	92.99(11)
C(5)-P(1)-W(1)	123.98(15)	C(35)-W(2)-P(2)	94.56(13)
O(7)-P(2)-O(7S)	89.5(3)	C(37)-W(2)-P(2)	89.38(11)
O(7)-P(2)-C(20)	45.3(2)		

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Tabelle xvi.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89f**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	40(2)	38(2)	33(3)	-4(2)	1(2)	19(2)
C(2)	39(2)	39(2)	25(2)	5(2)	3(2)	19(2)
C(3)	47(3)	53(3)	69(4)	2(3)	18(3)	15(2)
C(4)	40(3)	74(4)	75(5)	-8(3)	11(3)	18(3)
C(5)	38(2)	37(2)	26(2)	-4(2)	5(2)	25(2)
C(6)	24(2)	22(2)	52(3)	-8(2)	12(2)	7(2)
C(7)	39(2)	26(2)	29(2)	1(2)	16(2)	17(2)
C(8)	29(2)	31(2)	37(3)	-11(2)	4(2)	15(2)
C(9)	33(2)	25(2)	44(3)	-3(2)	20(2)	12(2)
C(10)	71(3)	66(3)	32(3)	-14(3)	1(3)	47(3)
C(11)	36(3)	36(3)	95(5)	-15(3)	15(3)	3(2)
C(12)	74(4)	44(3)	56(4)	19(3)	35(3)	31(3)
C(13)	38(3)	49(3)	58(4)	-13(3)	-4(2)	18(2)
C(14)	60(3)	46(3)	66(4)	12(3)	41(3)	15(2)
C(15)	34(2)	25(2)	31(3)	7(2)	12(2)	12(2)
C(16)	26(2)	28(2)	34(3)	3(2)	8(2)	9(2)
C(17)	37(2)	20(2)	28(2)	4(2)	13(2)	12(2)
C(18)	31(2)	36(2)	31(3)	3(2)	12(2)	15(2)
C(19)	34(2)	28(2)	37(3)	5(2)	7(2)	16(2)
C(20)	29(2)	39(2)	56(4)	19(2)	19(2)	11(2)
C(20S)	29(2)	39(2)	56(4)	19(2)	19(2)	11(2)
C(21)	28(4)	32(4)	33(5)	6(4)	9(4)	10(3)
C(21S)	25(5)	51(7)	36(7)	3(6)	16(5)	6(5)
C(22)	51(3)	95(4)	68(4)	44(4)	40(3)	37(3)
C(22S)	51(3)	95(4)	68(4)	44(4)	40(3)	37(3)
C(23)	34(2)	73(3)	40(3)	3(3)	16(2)	9(2)
C(23S)	34(2)	73(3)	40(3)	3(3)	16(2)	9(2)
C(24)	24(2)	26(2)	27(2)	4(2)	11(2)	11(2)
C(25)	27(2)	29(2)	30(2)	2(2)	5(2)	16(2)
C(26)	24(2)	26(2)	46(3)	-2(2)	7(2)	10(2)
C(27)	29(2)	34(2)	38(3)	5(2)	18(2)	15(2)
C(28)	24(2)	31(2)	36(3)	-3(2)	10(2)	13(2)
C(29)	35(2)	33(2)	48(3)	14(2)	20(2)	20(2)
C(30)	54(3)	46(3)	34(3)	-4(2)	0(2)	21(2)
C(31)	29(2)	39(3)	90(5)	-10(3)	19(3)	4(2)
C(32)	59(3)	58(3)	59(4)	15(3)	42(3)	21(3)
C(33)	47(3)	49(3)	34(3)	-11(2)	6(2)	11(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(34)	32(2)	64(3)	103(5)	52(4)	37(3)	30(2)
C(35)	43(3)	68(3)	39(3)	25(3)	13(2)	25(2)
C(36)	35(2)	52(3)	36(3)	11(2)	8(2)	17(2)
C(37)	30(2)	35(2)	50(3)	7(2)	11(2)	15(2)
C(38)	32(2)	30(2)	70(4)	9(2)	18(2)	16(2)
O(1)	44(2)	42(2)	42(2)	9(2)	17(2)	13(1)
O(2)	61(2)	35(2)	33(2)	-1(2)	19(2)	21(2)
O(3)	40(2)	31(2)	45(2)	8(2)	15(2)	12(1)
O(4)	31(2)	33(2)	40(2)	1(1)	9(1)	7(1)
O(5)	49(2)	43(2)	47(2)	16(2)	18(2)	18(2)
O(6)	29(2)	50(2)	60(3)	11(2)	13(2)	10(1)
O(7)	22(3)	31(3)	38(4)	-3(2)	5(2)	3(2)
O(7S)	23(3)	35(4)	29(4)	5(3)	7(3)	12(3)
O(8)	57(2)	89(3)	185(5)	97(4)	70(3)	48(2)
O(9)	77(3)	109(3)	42(3)	31(2)	29(2)	48(2)
O(10)	36(2)	75(3)	66(3)	3(2)	-7(2)	6(2)
O(11)	52(2)	68(2)	56(3)	-5(2)	19(2)	28(2)
O(12)	35(2)	35(2)	123(4)	-13(2)	9(2)	9(2)
P(1)	34(1)	33(1)	31(1)	-2(1)	5(1)	16(1)
P(2)	24(1)	28(1)	37(1)	9(1)	15(1)	11(1)
W(1)	25(1)	21(1)	26(1)	0(1)	8(1)	9(1)
W(2)	22(1)	33(1)	41(1)	14(1)	10(1)	13(1)

Tabelle xvi.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89f**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4388	8419	7481	45
H(2A)	5610	6865	6889	41
H(2B)	5789	7033	7857	41
H(3A)	6672	8696	6868	66
H(3B)	6830	8880	7830	66
H(4A)	8218	7603	8094	94
H(4B)	8847	8666	7709	94
H(4C)	8155	7575	7138	94
H(10A)	2967	9448	7204	82
H(10B)	1960	8363	7305	82
H(10C)	1393	9356	6888	82
H(11A)	3794	10700	5382	86
H(11B)	4488	9743	5751	86

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(11C)	3973	10446	6328	86
H(12A)	735	10413	4111	77
H(12B)	1094	9503	3613	77
H(12C)	2259	10425	4183	77
H(13A)	-1547	7484	4381	77
H(13B)	-785	7909	3712	77
H(13C)	-1365	8721	4160	77
H(14A)	-943	6683	5528	78
H(14B)	-389	7311	6421	78
H(14C)	387	6483	6164	78
H(20)	2048	5356	2102	47
H(20S)	1795	5116	1792	47
H(21A)	908	6677	2560	36
H(21B)	-1	6640	1630	36
H(21C)	-106	6488	1411	44
H(21D)	-382	5285	1014	44
H(22A)	-42	5013	2715	76
H(22B)	-729	4770	1747	76
H(22C)	235	5568	2729	76
H(22D)	-639	4533	2147	76
H(23A)	-1557	5912	2867	73
H(23B)	-2440	4951	2201	73
H(23C)	-1996	6135	1909	73
H(23D)	-1489	6260	2672	73
H(23E)	-2215	5007	2541	73
H(23F)	-2289	5732	1764	73
H(29A)	3411	4612	1277	52
H(29B)	3985	5151	2199	52
H(29C)	4986	4976	1688	52
H(30A)	6281	7904	2947	68
H(30B)	5370	6742	2991	68
H(30C)	4705	7756	2769	68
H(31A)	7454	8685	2169	79
H(31B)	6994	9181	1295	79
H(31C)	7899	8311	1404	79
H(32A)	6845	7375	-88	78
H(32B)	5926	8234	-301	78
H(32C)	5382	7030	-717	78
H(33A)	3611	5810	-755	67

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(33B)	2506	5501	-272	67
H(33C)	3651	4840	-153	67

Tabelle xvi.6: Torsionswinkel [°] für **89f**.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.2(4)	P(2)-C(24)-C(25)-C(30)	68.3(4)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	106.3(5)	C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-179.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178.8(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.5(4)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	1.3(4)	C(30)-C(25)-C(26)-C(31)	2.0(7)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-120.2(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(31)	-177.5(4)
P(1)-C(5)-C(6)-C(7)	112.7(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.7(4)
C(9)-C(5)-C(6)-C(11)	179.9(4)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	177.4(3)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	58.4(5)	C(25)-C(26)-C(27)-C(32)	179.5(4)
P(1)-C(5)-C(6)-C(11)	-68.7(5)	C(31)-C(26)-C(27)-C(32)	-1.4(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.5(5)	C(26)-C(27)-C(28)-C(33)	-176.7(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.9(4)	C(32)-C(27)-C(28)-C(33)	2.1(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	177.9(4)	C(26)-C(27)-C(28)-C(24)	1.0(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	-0.6(8)	C(32)-C(27)-C(28)-C(24)	179.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.1(5)	C(25)-C(24)-C(28)-C(27)	-0.1(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-178.3(4)	C(29)-C(24)-C(28)-C(27)	-123.9(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	178.8(4)	P(2)-C(24)-C(28)-C(27)	111.3(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	-0.6(7)	C(25)-C(24)-C(28)-C(33)	177.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	177.5(4)	C(29)-C(24)-C(28)-C(33)	54.0(5)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	0.0(8)	P(2)-C(24)-C(28)-C(33)	-70.7(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	-0.2(5)	C(2)-C(1)-O(1)-P(1)	-115.8(4)
C(13)-C(8)-C(9)-C(5)	-177.7(4)	C(21)-C(20)-O(7)-P(2)	113.9(4)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	-0.6(4)	C(1)-O(1)-P(1)-C(5)	-99.7(3)
C(10)-C(5)-C(9)-C(8)	123.6(4)	C(1)-O(1)-P(1)-W(1)	116.8(2)
P(1)-C(5)-C(9)-C(8)	-112.0(3)	C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	102.2(4)
C(6)-C(5)-C(9)-C(14)	-178.5(4)	C(2)-C(1)-P(1)-C(5)	-160.4(4)
C(10)-C(5)-C(9)-C(14)	-54.3(5)	O(1)-C(1)-P(1)-C(5)	97.3(2)
P(1)-C(5)-C(9)-C(14)	70.1(5)	C(2)-C(1)-P(1)-W(1)	4.5(5)
O(7)-C(20)-C(21)-C(22)	83.8(7)	O(1)-C(1)-P(1)-W(1)	-97.8(2)
P(2)-C(20)-C(21)-C(22)	162.4(5)	C(6)-C(5)-P(1)-O(1)	161.5(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-165.4(5)	C(9)-C(5)-P(1)-O(1)	-89.4(3)
C(28)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.9(4)	C(10)-C(5)-P(1)-O(1)	33.4(4)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	121.5(4)	C(6)-C(5)-P(1)-C(1)	107.2(3)
P(2)-C(24)-C(25)-C(26)	-112.3(3)	C(9)-C(5)-P(1)-C(1)	-143.8(3)
C(28)-C(24)-C(25)-C(30)	179.6(3)	C(10)-C(5)-P(1)-C(1)	-20.9(4)
C(29)-C(24)-C(25)-C(30)	-58.0(5)	C(6)-C(5)-P(1)-W(1)	-58.2(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(9)-C(5)-P(1)-W(1)	50.8(3)	O(4)-C(17)-W(1)-C(18)	-97(4)
C(10)-C(5)-P(1)-W(1)	173.7(3)	O(4)-C(17)-W(1)-C(19)	37(5)
C(20)-O(7)-P(2)-O(7S)	2.0(3)	O(4)-C(17)-W(1)-C(16)	82(4)
C(20)-O(7)-P(2)-C(24)	102.8(3)	O(4)-C(17)-W(1)-P(1)	179(100)
C(20)-O(7)-P(2)-W(2)	-117.5(2)	O(3)-C(16)-W(1)-C(15)	-11(6)
C(21)-C(20)-P(2)-O(7)	-110.4(6)	O(3)-C(16)-W(1)-C(18)	34(13)
O(7)-C(20)-P(2)-O(7S)	-177.2(4)	O(3)-C(16)-W(1)-C(19)	79(6)
C(21)-C(20)-P(2)-O(7S)	72.5(6)	O(3)-C(16)-W(1)-C(17)	-98(6)
O(7)-C(20)-P(2)-C(24)	-92.2(3)	O(3)-C(16)-W(1)-P(1)	171(6)
C(21)-C(20)-P(2)-C(24)	157.4(5)	O(1)-P(1)-W(1)-C(15)	10.2(8)
O(7)-C(20)-P(2)-W(2)	90.3(3)	C(1)-P(1)-W(1)-C(15)	71.1(9)
C(21)-C(20)-P(2)-W(2)	-20.1(7)	C(5)-P(1)-W(1)-C(15)	-126.4(8)
C(28)-C(24)-P(2)-O(7)	86.4(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(18)	-3.73(17)
C(25)-C(24)-P(2)-O(7)	-163.5(3)	C(1)-P(1)-W(1)-C(18)	57.2(2)
C(29)-C(24)-P(2)-O(7)	-37.1(4)	C(5)-P(1)-W(1)-C(18)	-140.2(2)
C(28)-C(24)-P(2)-O(7S)	178.8(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(19)	-95.12(17)
C(25)-C(24)-P(2)-O(7S)	-71.1(3)	C(1)-P(1)-W(1)-C(19)	-34.2(2)
C(29)-C(24)-P(2)-O(7S)	55.2(4)	C(5)-P(1)-W(1)-C(19)	128.4(2)
C(28)-C(24)-P(2)-C(20)	133.8(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(17)	87.61(16)
C(25)-C(24)-P(2)-C(20)	-116.0(3)	C(1)-P(1)-W(1)-C(17)	148.5(2)
C(29)-C(24)-P(2)-C(20)	10.3(4)	C(5)-P(1)-W(1)-C(17)	-48.9(2)
C(28)-C(24)-P(2)-W(2)	-48.6(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(16)	177.00(17)
C(25)-C(24)-P(2)-W(2)	61.5(3)	C(1)-P(1)-W(1)-C(16)	-122.1(2)
C(29)-C(24)-P(2)-W(2)	-172.1(3)	C(5)-P(1)-W(1)-C(16)	40.5(2)
O(2)-C(15)-W(1)-C(18)	18(9)	O(8)-C(34)-W(2)-C(36)	-81(100)
O(2)-C(15)-W(1)-C(19)	109(9)	O(8)-C(34)-W(2)-C(38)	99(100)
O(2)-C(15)-W(1)-C(17)	-74(9)	O(8)-C(34)-W(2)-C(35)	8(100)
O(2)-C(15)-W(1)-C(16)	-163(9)	O(8)-C(34)-W(2)-C(37)	-171(100)
O(2)-C(15)-W(1)-P(1)	4(9)	O(8)-C(34)-W(2)-P(2)	-136(100)
O(5)-C(18)-W(1)-C(15)	12(14)	O(10)-C(36)-W(2)-C(34)	-18(33)
O(5)-C(18)-W(1)-C(19)	-77(14)	O(10)-C(36)-W(2)-C(38)	10(43)
O(5)-C(18)-W(1)-C(17)	100(14)	O(10)-C(36)-W(2)-C(35)	-106(33)
O(5)-C(18)-W(1)-C(16)	-32(20)	O(10)-C(36)-W(2)-C(37)	70(33)
O(5)-C(18)-W(1)-P(1)	-170(14)	O(10)-C(36)-W(2)-P(2)	159(100)
O(6)-C(19)-W(1)-C(15)	39(6)	O(12)-C(38)-W(2)-C(34)	11(10)
O(6)-C(19)-W(1)-C(18)	127(6)	O(12)-C(38)-W(2)-C(36)	-17(22)
O(6)-C(19)-W(1)-C(17)	-7(7)	O(12)-C(38)-W(2)-C(35)	99(10)
O(6)-C(19)-W(1)-C(16)	-52(6)	O(12)-C(38)-W(2)-C(37)	-77(10)
O(6)-C(19)-W(1)-P(1)	-148(6)	O(12)-C(38)-W(2)-P(2)	-166(10)
O(4)-C(17)-W(1)-C(15)	-9(4)	O(9)-C(35)-W(2)-C(34)	-14(7)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(9)-C(35)-W(2)-C(36)	76(7)	C(20)-P(2)-W(2)-C(36)	-49.2(3)
O(9)-C(35)-W(2)-C(38)	-103(7)	C(24)-P(2)-W(2)-C(36)	133.7(2)
O(9)-C(35)-W(2)-C(37)	-4(9)	O(7)-P(2)-W(2)-C(38)	-178.0(3)
O(9)-C(35)-W(2)-P(2)	164(7)	O(7S)-P(2)-W(2)-C(38)	79.2(3)
O(11)-C(37)-W(2)-C(34)	14(9)	C(20)-P(2)-W(2)-C(38)	130.5(3)
O(11)-C(37)-W(2)-C(36)	-76(9)	C(24)-P(2)-W(2)-C(38)	-46.7(2)
O(11)-C(37)-W(2)-C(38)	103(9)	O(7)-P(2)-W(2)-C(35)	-86.6(3)
O(11)-C(37)-W(2)-C(35)	3(11)	O(7S)-P(2)-W(2)-C(35)	170.6(3)
O(11)-C(37)-W(2)-P(2)	-164(9)	C(20)-P(2)-W(2)-C(35)	-138.2(3)
O(7)-P(2)-W(2)-C(34)	57(3)	C(24)-P(2)-W(2)-C(35)	44.6(2)
O(7S)-P(2)-W(2)-C(34)	-45(3)	O(7)-P(2)-W(2)-C(37)	92.5(2)
C(20)-P(2)-W(2)-C(34)	6(3)	O(7S)-P(2)-W(2)-C(37)	-10.3(3)
C(24)-P(2)-W(2)-C(34)	-171(3)	C(20)-P(2)-W(2)-C(37)	40.9(3)
O(7)-P(2)-W(2)-C(36)	2.4(3)	C(24)-P(2)-W(2)-C(37)	-136.2(2)
O(7S)-P(2)-W(2)-C(36)	-100.4(3)		

xvii. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- κ P]wolfram (0)} (gstr011) [89g]

[A1] (GS), fehlgeordnet: Phosphor, Sauerstoff und in den Methylgruppen des Cp*-Rings. C11-C14 haben eine Splittlage (C11s-C14s). Da die zugehörige Splittung des zentralen Cp-Rings nicht aufgelöst werden kann, sind die Bindungsabstände der Splittlagen der Peripherie zum Cp-Ring nicht plausibel und sollten nicht weiter diskutiert werden. Die Hauptlage ist zu 70% besetzt, die Nebenlage zu 30%.

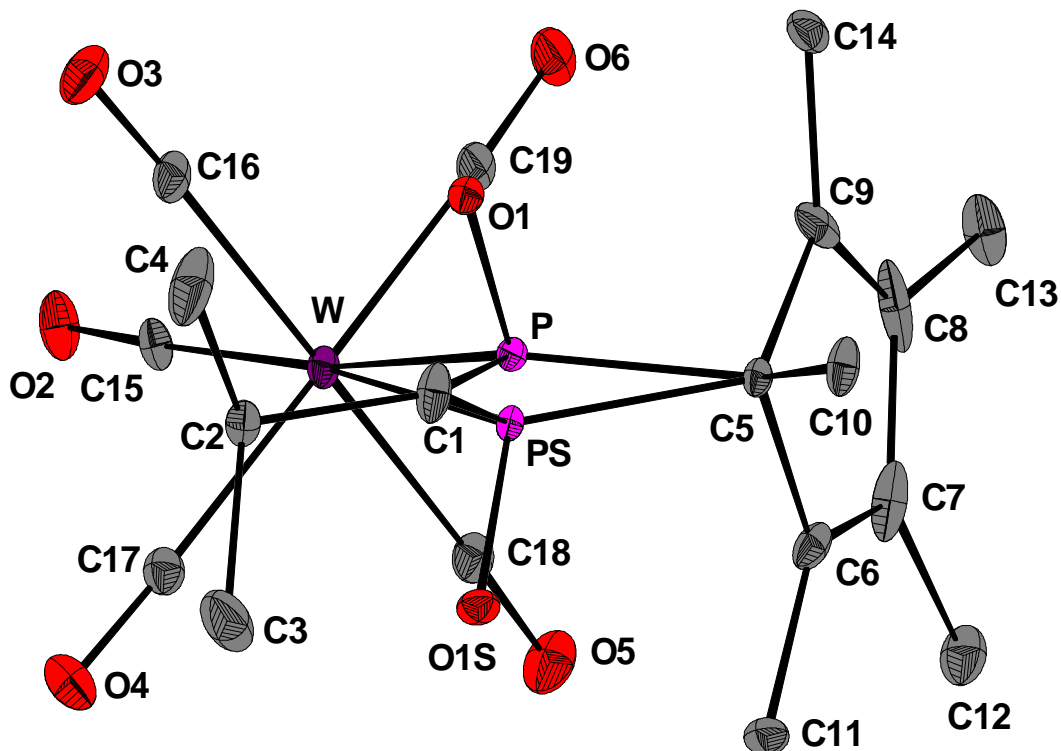


Tabelle xvii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 89g.

Strukturname	MBO-132/GSTR011	
Summenformel	C ₁₉ H ₂₃ O ₆ PW	
Molare Masse	562.19	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	a = 8.6737(3) Å	$\alpha = 94.000(2)^\circ$
	b = 10.3913(4) Å	$\beta = 95.586(2)^\circ$
	c = 11.9450(5) Å	$\gamma = 90.383(2)^\circ$
Elementarzellvolumen	1068.79(7) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.747 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.509 mm ⁻¹	
F(000)	548	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Kristallgröße	0.40 x 0.40 x 0.20 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.72 to 27.50 °
Indexgrenzen	-11<=h<=10, -13<=k<=13, -14<=l<=15
Reflexe, gemessen / unabhängig	11537 / 4917 [$R_{int} = 0.0463$]
Vollständigkeit für $\theta = 27.50$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.31357 und 0.13484
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4917 / 0 / 300
Goodness-of-Fit an F^2	1.076
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0286$, $wR2 = 0.0698$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0306$, $wR2 = 0.0708$
Extinction coefficient	0.0024(5)
Größtes Maximum und Minimum	1.276 und $-2.479 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle xvii.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89g**. $U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2109(5)	3292(4)	4531(4)	35(1)
C(2)	1504(5)	2512(4)	5405(3)	28(1)
C(3)	2793(9)	2439(6)	6355(6)	79(2)
C(4)	61(7)	3106(6)	5769(6)	66(2)
C(5)	3634(4)	3918(3)	2530(3)	21(1)
C(6)	5261(5)	3466(4)	2428(4)	31(1)
C(7)	5484(7)	3208(5)	1367(5)	53(2)
C(8)	4093(10)	3434(5)	659(4)	65(2)
C(9)	2952(6)	3847(4)	1305(4)	48(1)
C(10)	3577(5)	5265(4)	3121(4)	34(1)
C(11)	6346(8)	3353(7)	3537(7)	33(2)
C(12)	7126(10)	2739(8)	1031(8)	48(2)
C(13)	4156(12)	3213(7)	-598(5)	49(2)
C(14)	1443(8)	4206(6)	852(6)	37(2)
C(11S)	6640(20)	3402(17)	3021(16)	34(4)
C(12S)	6360(30)	2924(17)	420(20)	53(6)
C(13S)	2890(20)	3511(14)	-616(12)	37(4)
C(14S)	915(16)	4218(15)	1492(15)	34(3)
C(15)	1845(5)	-1467(4)	1861(3)	29(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(16)	104(5)	495(4)	2885(4)	35(1)
C(17)	3036(5)	-272(4)	3989(4)	33(1)
C(18)	4533(5)	228(4)	1992(4)	34(1)
C(19)	1634(6)	886(4)	839(4)	35(1)
O(1)	902(4)	3386(3)	3477(3)	23(1)
O(2)	1521(5)	-2488(3)	1539(3)	45(1)
O(3)	-1113(4)	544(4)	3157(4)	53(1)
O(4)	3408(5)	-685(4)	4822(3)	51(1)
O(5)	5737(4)	83(4)	1720(4)	56(1)
O(6)	1245(5)	1094(3)	-67(3)	56(1)
P	2510(3)	2658(2)	3126(2)	18(1)
W(1)	2318(1)	377(1)	2443(1)	23(1)
O(1S)	4003(10)	2812(9)	4686(8)	28(2)
PS	2997(8)	2596(6)	3395(6)	18(1)

Tabelle xvii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **89g**.

C(1)-C(2)	1.498(5)	C(6)-C(11)	1.561(8)
C(1)-O(1)	1.566(6)	C(7)-C(8)	1.434(10)
C(1)-O(1S)	1.717(10)	C(7)-C(12S)	1.438(16)
C(1)-PS	1.741(7)	C(7)-C(12)	1.587(9)
C(1)-P	1.826(5)	C(8)-C(9)	1.366(9)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(8)-C(13)	1.510(7)
C(2)-C(4)	1.488(6)	C(8)-C(13S)	1.767(16)
C(2)-C(3)	1.519(7)	C(9)-C(14)	1.429(8)
C(2)-H(2A)	1.0000	C(9)-C(14S)	1.842(16)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800
C(4)-H(4C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(5)-C(6)	1.503(5)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(5)-C(9)	1.521(6)	C(12)-H(12B)	0.9800
C(5)-C(10)	1.526(5)	C(12)-H(12C)	0.9800
C(5)-P	1.849(4)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(5)-PS	1.886(7)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(6)-C(7)	1.310(7)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(6)-C(11S)	1.334(18)	C(14)-H(14A)	0.9800

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(14)-H(14B)	0.9800	C(15)-O(2)	1.127(5)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-W(1)	2.018(4)
C(11S)-H(11D)	0.9800	C(16)-O(3)	1.135(6)
C(11S)-H(11E)	0.9800	C(16)-W(1)	2.042(4)
C(11S)-H(11F)	0.9800	C(17)-O(4)	1.131(5)
C(12S)-H(12D)	0.9800	C(17)-W(1)	2.050(4)
C(12S)-H(12E)	0.9800	C(18)-O(5)	1.132(6)
C(12S)-H(12F)	0.9800	C(18)-W(1)	2.049(4)
C(13S)-H(13D)	0.9800	C(19)-O(6)	1.137(6)
C(13S)-H(13E)	0.9800	C(19)-W(1)	2.057(4)
C(13S)-H(13F)	0.9800	O(1)-P	1.667(4)
C(14S)-H(14D)	0.9800	P-W(1)	2.452(3)
C(14S)-H(14E)	0.9800	W(1)-PS	2.538(6)
C(14S)-H(14F)	0.9800	O(1S)-PS	1.696(11)
C(2)-C(1)-O(1)	112.2(4)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-C(1)-O(1S)	98.2(4)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
O(1)-C(1)-O(1S)	132.9(4)	C(2)-C(4)-H(4C)	109.5
C(2)-C(1)-PS	122.6(4)	C(2)-C(4)-H(4B)	109.5
O(1)-C(1)-PS	74.5(3)	H(4C)-C(4)-H(4B)	109.5
O(1S)-C(1)-PS	58.8(4)	C(2)-C(4)-H(4A)	109.5
C(2)-C(1)-P	125.0(3)	H(4C)-C(4)-H(4A)	109.5
O(1)-C(1)-P	58.2(2)	H(4B)-C(4)-H(4A)	109.5
O(1S)-C(1)-P	75.0(3)	C(6)-C(5)-C(9)	102.0(4)
PS-C(1)-P	16.31(18)	C(6)-C(5)-C(10)	112.8(3)
C(2)-C(1)-H(1A)	115.8	C(9)-C(5)-C(10)	113.4(3)
O(1)-C(1)-H(1A)	115.8	C(6)-C(5)-P	109.7(3)
O(1S)-C(1)-H(1A)	78.1	C(9)-C(5)-P	102.4(3)
PS-C(1)-H(1A)	109.6	C(10)-C(5)-P	115.4(3)
P-C(1)-H(1A)	115.8	C(6)-C(5)-PS	97.6(3)
C(4)-C(2)-C(1)	109.3(4)	C(9)-C(5)-PS	115.7(3)
C(4)-C(2)-C(3)	113.9(5)	C(10)-C(5)-PS	113.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	107.3(4)	P-C(5)-PS	15.74(16)
C(4)-C(2)-H(2A)	108.8	C(7)-C(6)-C(11S)	106.8(9)
C(1)-C(2)-H(2A)	108.8	C(7)-C(6)-C(5)	110.5(4)
C(3)-C(2)-H(2A)	108.8	C(11S)-C(6)-C(5)	141.8(9)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(7)-C(6)-C(11)	131.6(5)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	C(11S)-C(6)-C(11)	26.3(8)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(5)-C(6)-C(11)	117.9(4)
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	C(6)-C(7)-C(8)	110.1(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(6)-C(7)-C(12S)	156.6(13)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(8)-C(7)-C(12S)	92.9(13)	C(9)-C(14)-H(14A)	109.5
C(6)-C(7)-C(12)	120.3(6)	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
C(8)-C(7)-C(12)	129.6(6)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(12S)-C(7)-C(12)	36.9(11)	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
C(9)-C(8)-C(7)	110.0(4)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(9)-C(8)-C(13)	132.9(7)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(8)-C(13)	117.1(7)	C(6)-C(11S)-H(11D)	109.5
C(9)-C(8)-C(13S)	93.2(8)	C(6)-C(11S)-H(11E)	109.5
C(7)-C(8)-C(13S)	156.8(8)	H(11D)-C(11S)-H(11E)	109.5
C(13)-C(8)-C(13S)	39.7(6)	C(6)-C(11S)-H(11F)	109.5
C(8)-C(9)-C(14)	123.8(6)	H(11D)-C(11S)-H(11F)	109.5
C(8)-C(9)-C(5)	107.4(4)	H(11E)-C(11S)-H(11F)	109.5
C(14)-C(9)-C(5)	128.6(6)	C(7)-C(12S)-H(12D)	109.5
C(8)-C(9)-C(14S)	151.9(7)	C(7)-C(12S)-H(12E)	109.5
C(14)-C(9)-C(14S)	29.7(5)	H(12D)-C(12S)-H(12E)	109.5
C(5)-C(9)-C(14S)	100.1(7)	C(7)-C(12S)-H(12F)	109.5
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	H(12D)-C(12S)-H(12F)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5	H(12E)-C(12S)-H(12F)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(8)-C(13S)-H(13D)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5	C(8)-C(13S)-H(13E)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(13D)-C(13S)-H(13E)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(8)-C(13S)-H(13F)	109.5
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	H(13D)-C(13S)-H(13F)	109.5
C(6)-C(11)-H(11B)	109.5	H(13E)-C(13S)-H(13F)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(9)-C(14S)-H(14D)	109.5
C(6)-C(11)-H(11C)	109.5	C(9)-C(14S)-H(14E)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(14D)-C(14S)-H(14E)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(9)-C(14S)-H(14F)	109.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	H(14D)-C(14S)-H(14F)	109.5
C(7)-C(12)-H(12B)	109.5	H(14E)-C(14S)-H(14F)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	O(2)-C(15)-W(1)	177.3(4)
C(7)-C(12)-H(12C)	109.5	O(3)-C(16)-W(1)	178.0(4)
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	O(4)-C(17)-W(1)	176.8(4)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	O(5)-C(18)-W(1)	176.5(4)
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	O(6)-C(19)-W(1)	176.1(4)
C(8)-C(13)-H(13B)	109.5	C(1)-O(1)-P	68.7(2)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	O(1)-P-C(1)	53.1(2)
C(8)-C(13)-H(13C)	109.5	O(1)-P-C(5)	105.0(2)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(1)-P-C(5)	106.8(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(1)-P-W(1)	117.97(18)	C(17)-W(1)-P	93.92(14)
C(1)-P-W(1)	124.92(18)	C(19)-W(1)-P	90.37(13)
C(5)-P-W(1)	125.72(16)	C(15)-W(1)-PS	173.44(18)
C(15)-W(1)-C(16)	88.23(17)	C(16)-W(1)-PS	91.45(19)
C(15)-W(1)-C(18)	90.87(17)	C(18)-W(1)-PS	89.43(19)
C(16)-W(1)-C(18)	179.10(15)	C(17)-W(1)-PS	84.6(2)
C(15)-W(1)-C(17)	88.82(17)	C(19)-W(1)-PS	99.47(19)
C(16)-W(1)-C(17)	89.92(18)	P-W(1)-PS	11.63(11)
C(18)-W(1)-C(17)	90.02(18)	PS-O(1S)-C(1)	61.3(4)
C(15)-W(1)-C(19)	87.09(16)	O(1S)-PS-C(1)	59.9(4)
C(16)-W(1)-C(19)	91.78(19)	O(1S)-PS-C(5)	107.1(5)
C(18)-W(1)-C(19)	88.21(19)	C(1)-PS-C(5)	108.8(4)
C(17)-W(1)-C(19)	175.52(16)	O(1S)-PS-W(1)	122.6(4)
C(15)-W(1)-P	172.21(14)	C(1)-PS-W(1)	124.4(3)
C(16)-W(1)-P	84.48(13)	C(5)-PS-W(1)	119.5(3)
C(18)-W(1)-P	96.41(13)		

Tabelle xvii.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89g**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	44(2)	23(2)	40(2)	-5(2)	25(2)	-6(2)
C(2)	33(2)	26(2)	25(2)	1(2)	6(2)	-6(2)
C(3)	102(5)	61(4)	68(4)	32(3)	-45(4)	-39(4)
C(4)	60(4)	44(3)	102(5)	1(3)	52(4)	-5(3)
C(5)	23(2)	15(2)	25(2)	2(1)	5(1)	-4(1)
C(6)	24(2)	19(2)	49(3)	-5(2)	9(2)	-5(1)
C(7)	76(4)	31(2)	56(3)	-11(2)	43(3)	-21(2)
C(8)	147(7)	26(2)	22(2)	-4(2)	27(3)	-34(3)
C(9)	65(3)	17(2)	56(3)	15(2)	-36(3)	-18(2)
C(10)	44(2)	19(2)	42(2)	-4(2)	21(2)	-8(2)
C(11)	29(3)	35(3)	34(4)	4(3)	-8(3)	-3(3)
C(12)	46(4)	49(4)	52(5)	5(4)	22(4)	-1(3)
C(13)	94(7)	36(3)	17(3)	-4(2)	7(3)	-19(4)
C(14)	44(4)	23(3)	41(4)	10(3)	-12(3)	-5(3)
C(11S)	40(9)	37(8)	24(9)	-4(7)	2(7)	-7(7)
C(12S)	63(13)	30(9)	71(14)	-26(9)	53(12)	-13(9)
C(13S)	64(11)	20(7)	26(7)	5(5)	-7(7)	-11(7)
C(14S)	21(7)	37(8)	42(9)	6(7)	-10(6)	2(6)
C(15)	46(2)	19(2)	24(2)	2(1)	10(2)	-3(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(16)	37(2)	18(2)	50(3)	2(2)	10(2)	-4(2)
C(17)	36(2)	28(2)	37(2)	3(2)	7(2)	0(2)
C(18)	37(2)	20(2)	47(3)	0(2)	10(2)	2(2)
C(19)	46(2)	22(2)	34(2)	1(2)	-7(2)	-14(2)
O(1)	22(2)	21(2)	26(2)	0(1)	5(1)	1(1)
O(2)	77(2)	18(1)	43(2)	-3(1)	19(2)	-8(2)
O(3)	33(2)	40(2)	87(3)	1(2)	20(2)	-3(2)
O(4)	65(2)	49(2)	40(2)	16(2)	4(2)	9(2)
O(5)	40(2)	40(2)	93(3)	0(2)	29(2)	7(2)
O(6)	75(3)	40(2)	47(2)	12(2)	-23(2)	-30(2)
P	18(1)	16(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
W(1)	27(1)	14(1)	28(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
O(1S)	25(5)	37(5)	22(5)	1(4)	-4(3)	-2(4)
PS	18(3)	16(2)	20(3)	1(2)	5(2)	-2(2)

Tabelle xvii.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **89g**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2661	4114	4820	42
H(2A)	1253	1620	5064	33
H(3A)	3061	3310	6687	119
H(3B)	3706	2046	6055	119
H(3C)	2444	1914	6934	119
H(4C)	-346	2591	6335	98
H(4B)	-712	3132	5116	98
H(4A)	290	3985	6097	98
H(10A)	4041	5891	2672	51
H(10B)	4157	5276	3868	51
H(10C)	2498	5493	3203	51
H(11A)	5793	3632	4187	50
H(11B)	7268	3901	3526	50
H(11C)	6660	2454	3595	50
H(12A)	7087	2592	209	71
H(12B)	7391	1934	1381	71
H(12C)	7913	3401	1295	71
H(13A)	5187	2910	-751	74
H(13B)	3946	4024	-954	74
H(13C)	3374	2563	-904	74
H(14A)	824	4470	1470	55

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(14B)	938	3468	403	55
H(14C)	1533	4925	372	55
H(11D)	6526	3590	3823	51
H(11E)	7351	4036	2770	51
H(11F)	7057	2534	2903	51
H(12D)	5654	2820	-273	80
H(12E)	6933	2125	525	80
H(12F)	7091	3634	364	80
H(13D)	3479	3243	-1252	56
H(13E)	2540	4397	-690	56
H(13F)	1994	2934	-614	56
H(14D)	828	4517	2279	51
H(14E)	274	3439	1297	51
H(14F)	560	4894	999	51

Tabelle xvii.6: Torsionswinkel [°] für **89g**.

O(1)-C(1)-C(2)-C(4)	-58.6(5)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	177.9(5)
O(1S)-C(1)-C(2)-C(4)	158.0(5)	C(11S)-C(6)-C(7)-C(12S)	-4(2)
PS-C(1)-C(2)-C(4)	-144.0(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12S)	167(2)
P-C(1)-C(2)-C(4)	-124.5(5)	C(11)-C(6)-C(7)-C(12S)	-14(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	177.5(4)	C(11S)-C(6)-C(7)-C(12)	7.3(10)
O(1S)-C(1)-C(2)-C(3)	34.1(6)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	178.8(5)
PS-C(1)-C(2)-C(3)	92.1(6)	C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	-2.8(8)
P-C(1)-C(2)-C(3)	111.6(5)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.1(6)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	0.9(4)	C(12S)-C(7)-C(8)-C(9)	-175.3(8)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-121.1(4)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.3(5)
P-C(5)-C(6)-C(7)	108.9(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	178.6(4)
PS-C(5)-C(6)-C(7)	119.3(4)	C(12S)-C(7)-C(8)-C(13)	3.4(9)
C(9)-C(5)-C(6)-C(11S)	167.6(14)	C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	-0.6(8)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11S)	45.6(14)	C(6)-C(7)-C(8)-C(13S)	179.3(14)
P-C(5)-C(6)-C(11S)	-84.4(14)	C(12S)-C(7)-C(8)-C(13S)	4.1(17)
PS-C(5)-C(6)-C(11S)	-74.0(14)	C(12)-C(7)-C(8)-C(13S)	0.1(18)
C(9)-C(5)-C(6)-C(11)	-177.8(4)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	177.4(5)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	60.2(5)	C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	-1.1(8)
P-C(5)-C(6)-C(11)	-69.8(5)	C(13S)-C(8)-C(9)-C(14)	-2.4(7)
PS-C(5)-C(6)-C(11)	-59.4(5)	C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	0.6(5)
C(11S)-C(6)-C(7)-C(8)	-172.0(9)	C(13)-C(8)-C(9)-C(5)	-177.8(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(5)	C(13S)-C(8)-C(9)-C(5)	-179.1(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(7)-C(8)-C(9)-C(14S)	-167.6(12)	C(9)-C(5)-P-W(1)	57.1(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14S)	14.0(15)	C(10)-C(5)-P-W(1)	-179.3(3)
C(13S)-C(8)-C(9)-C(14S)	12.6(14)	PS-C(5)-P-W(1)	-92.1(9)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	-0.9(4)	O(2)-C(15)-W(1)-C(16)	12(7)
C(10)-C(5)-C(9)-C(8)	120.7(4)	O(2)-C(15)-W(1)-C(18)	-168(7)
P-C(5)-C(9)-C(8)	-114.4(3)	O(2)-C(15)-W(1)-C(17)	102(7)
PS-C(5)-C(9)-C(8)	-105.5(4)	O(2)-C(15)-W(1)-C(19)	-80(7)
C(6)-C(5)-C(9)-C(14)	-177.4(5)	O(2)-C(15)-W(1)-P	-9(8)
C(10)-C(5)-C(9)-C(14)	-55.8(6)	O(2)-C(15)-W(1)-PS	99(8)
P-C(5)-C(9)-C(14)	69.1(5)	O(3)-C(16)-W(1)-C(15)	81(12)
PS-C(5)-C(9)-C(14)	77.9(6)	O(3)-C(16)-W(1)-C(18)	78(18)
C(6)-C(5)-C(9)-C(14S)	173.5(6)	O(3)-C(16)-W(1)-C(17)	-8(12)
C(10)-C(5)-C(9)-C(14S)	-64.9(6)	O(3)-C(16)-W(1)-C(19)	168(12)
P-C(5)-C(9)-C(14S)	60.0(6)	O(3)-C(16)-W(1)-P	-102(12)
PS-C(5)-C(9)-C(14S)	68.9(6)	O(3)-C(16)-W(1)-PS	-93(12)
C(2)-C(1)-O(1)-P	-118.4(3)	O(5)-C(18)-W(1)-C(15)	3(7)
O(1S)-C(1)-O(1)-P	7.8(6)	O(5)-C(18)-W(1)-C(16)	6(16)
PS-C(1)-O(1)-P	0.9(3)	O(5)-C(18)-W(1)-C(17)	92(7)
C(1)-O(1)-P-C(5)	-100.0(3)	O(5)-C(18)-W(1)-C(19)	-84(7)
C(1)-O(1)-P-W(1)	114.3(2)	O(5)-C(18)-W(1)-P	-174(7)
C(2)-C(1)-P-O(1)	96.3(4)	O(5)-C(18)-W(1)-PS	177(7)
O(1S)-C(1)-P-O(1)	-174.1(4)	O(4)-C(17)-W(1)-C(15)	-8(7)
PS-C(1)-P-O(1)	-176.8(10)	O(4)-C(17)-W(1)-C(16)	81(7)
C(2)-C(1)-P-C(5)	-167.4(4)	O(4)-C(17)-W(1)-C(18)	-98(7)
O(1)-C(1)-P-C(5)	96.4(3)	O(4)-C(17)-W(1)-C(19)	-32(8)
O(1S)-C(1)-P-C(5)	-77.7(4)	O(4)-C(17)-W(1)-P	165(7)
PS-C(1)-P-C(5)	-80.4(9)	O(4)-C(17)-W(1)-PS	172(7)
C(2)-C(1)-P-W(1)	-4.7(5)	O(6)-C(19)-W(1)-C(15)	-4(7)
O(1)-C(1)-P-W(1)	-101.0(3)	O(6)-C(19)-W(1)-C(16)	-92(7)
O(1S)-C(1)-P-W(1)	84.9(4)	O(6)-C(19)-W(1)-C(18)	87(7)
PS-C(1)-P-W(1)	82.3(9)	O(6)-C(19)-W(1)-C(17)	20(8)
C(6)-C(5)-P-O(1)	167.1(3)	O(6)-C(19)-W(1)-P	-176(7)
C(9)-C(5)-P-O(1)	-85.1(3)	O(6)-C(19)-W(1)-PS	176(7)
C(10)-C(5)-P-O(1)	38.5(4)	O(1)-P-W(1)-C(15)	13.5(10)
PS-C(5)-P-O(1)	125.7(10)	C(1)-P-W(1)-C(15)	76.2(9)
C(6)-C(5)-P-C(1)	111.8(3)	C(5)-P-W(1)-C(15)	-124.4(9)
C(9)-C(5)-P-C(1)	-140.4(3)	O(1)-P-W(1)-C(16)	-7.3(2)
C(10)-C(5)-P-C(1)	-16.8(4)	C(1)-P-W(1)-C(16)	55.4(3)
PS-C(5)-P-C(1)	70.4(9)	C(5)-P-W(1)-C(16)	-145.2(3)
C(6)-C(5)-P-W(1)	-50.7(4)	O(1)-P-W(1)-C(18)	172.7(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-P-W(1)-C(18)	-124.6(3)	C(10)-C(5)-PS-O(1S)	-50.5(5)
C(5)-P-W(1)-C(18)	34.8(3)	P-C(5)-PS-O(1S)	-150.5(12)
O(1)-P-W(1)-C(17)	-96.8(2)	C(6)-C(5)-PS-C(1)	131.7(4)
C(1)-P-W(1)-C(17)	-34.2(3)	C(9)-C(5)-PS-C(1)	-120.9(5)
C(5)-P-W(1)-C(17)	125.2(2)	C(10)-C(5)-PS-C(1)	12.7(5)
O(1)-P-W(1)-C(19)	84.4(2)	P-C(5)-PS-C(1)	-87.2(9)
C(1)-P-W(1)-C(19)	147.1(3)	C(6)-C(5)-PS-W(1)	-76.8(4)
C(5)-P-W(1)-C(19)	-53.5(2)	C(9)-C(5)-PS-W(1)	30.5(5)
O(1)-P-W(1)-PS	-133.9(10)	C(10)-C(5)-PS-W(1)	164.2(3)
C(1)-P-W(1)-PS	-71.2(9)	P-C(5)-PS-W(1)	64.2(9)
C(5)-P-W(1)-PS	88.2(9)	C(15)-W(1)-PS-O(1S)	14.0(19)
C(2)-C(1)-O(1S)-PS	123.3(4)	C(16)-W(1)-PS-O(1S)	101.1(5)
O(1)-C(1)-O(1S)-PS	-7.7(6)	C(18)-W(1)-PS-O(1S)	-78.7(5)
P-C(1)-O(1S)-PS	-0.9(3)	C(17)-W(1)-PS-O(1S)	11.3(5)
C(1)-O(1S)-PS-C(5)	102.2(4)	C(19)-W(1)-PS-O(1S)	-166.8(5)
C(1)-O(1S)-PS-W(1)	-113.9(4)	P-W(1)-PS-O(1S)	154.2(12)
C(2)-C(1)-PS-O(1S)	-79.1(6)	C(15)-W(1)-PS-C(1)	-59.6(18)
O(1)-C(1)-PS-O(1S)	174.2(5)	C(16)-W(1)-PS-C(1)	27.6(5)
P-C(1)-PS-O(1S)	177.0(11)	C(18)-W(1)-PS-C(1)	-152.3(5)
C(2)-C(1)-PS-C(5)	-178.3(4)	C(17)-W(1)-PS-C(1)	-62.2(4)
O(1)-C(1)-PS-C(5)	74.9(4)	C(19)-W(1)-PS-C(1)	119.6(4)
O(1S)-C(1)-PS-C(5)	-99.3(5)	P-W(1)-PS-C(1)	80.7(9)
P-C(1)-PS-C(5)	77.7(9)	C(15)-W(1)-PS-C(5)	153.7(14)
C(2)-C(1)-PS-W(1)	31.9(7)	C(16)-W(1)-PS-C(5)	-119.2(4)
O(1)-C(1)-PS-W(1)	-74.9(4)	C(18)-W(1)-PS-C(5)	61.0(4)
O(1S)-C(1)-PS-W(1)	111.0(6)	C(17)-W(1)-PS-C(5)	151.0(4)
P-C(1)-PS-W(1)	-72.0(9)	C(19)-W(1)-PS-C(5)	-27.1(4)
C(6)-C(5)-PS-O(1S)	68.4(5)	P-W(1)-PS-C(5)	-66.1(9)
C(9)-C(5)-PS-O(1S)	175.8(5)		

xviii. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]molybdän (0)} (gstr018) **[118]**

[A1]; 2 unabhängige Moleküle

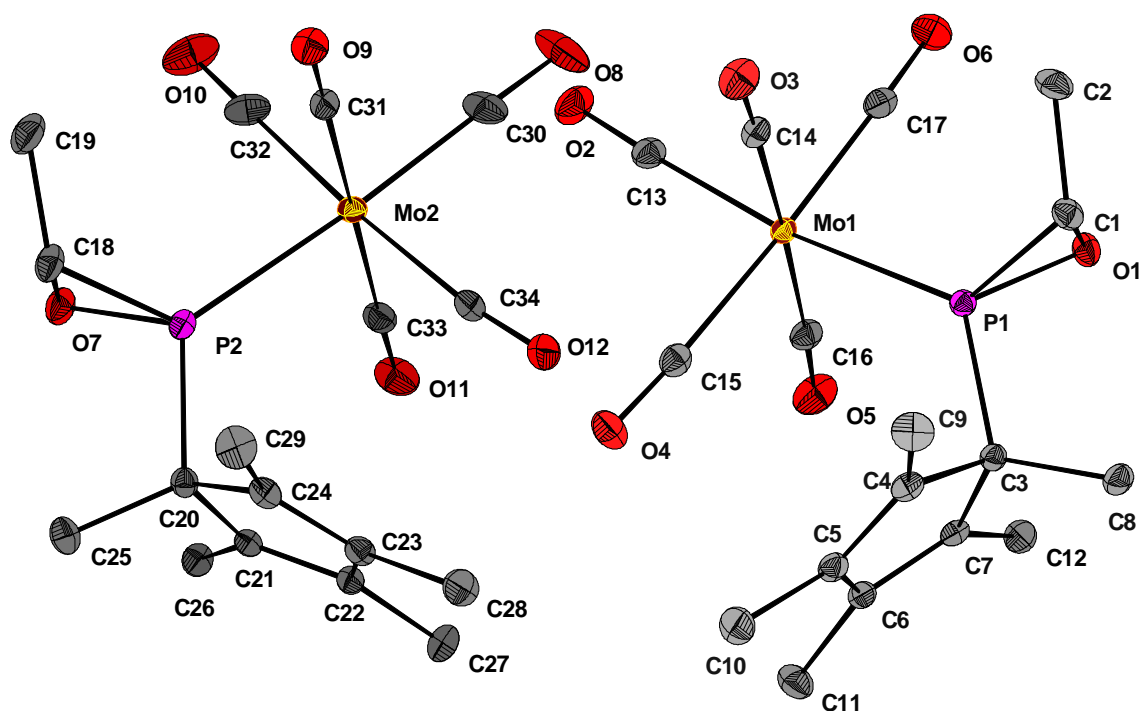


Tabelle xviii.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **118**.

Strukturname	MBO-177.2gw/GSTR018	
Summenformel	$C_{17}H_{19}MoO_6P$	
Molare Masse	446.23	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1	
Elementarzelle	$a = 9.3112(3)$ Å	$\alpha = 87.2385(15)^\circ$
	$b = 13.6564(3)$ Å	$\beta = 86.4875(15)^\circ$
	$c = 15.4475(3)$ Å	$\gamma = 89.1165(13)^\circ$
Elementarzellvolumen	$1958.15(9)$ Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.514 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.779 mm ⁻¹	
F(000)	904	
Kristallgröße	0.60 x 0.36 x 0.16 mm	
Gemessener Θ -Bereich	2.63 to 30.50 °	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Indexgrenzen	-13<=h<=9, -19<=k<=19, -21<=l<=22
Reflexe, gemessen / unabhängig	29432 / 11948 [R _{int} = 0.0493]
Vollständigkeit für $\theta = 30.50$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.82763 und 0.77032
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	11948 / 0 / 463
Goodness-of-Fit an F ²	0.937
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0548
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0587
Größtes Maximum und Minimum	0.556 und -0.792 e·Å ⁻³

Tabelle xviii.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **118**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8363(2)	3033(1)	1666(1)	23(1)
C(2)	8154(2)	2964(1)	714(1)	31(1)
C(3)	8769(2)	4004(1)	3279(1)	18(1)
C(4)	9956(2)	4753(1)	3106(1)	20(1)
C(5)	9687(2)	5498(1)	3640(1)	21(1)
C(6)	8355(2)	5314(1)	4171(1)	19(1)
C(7)	7802(2)	4449(1)	3980(1)	17(1)
C(8)	9312(2)	2974(1)	3543(1)	25(1)
C(9)	11188(2)	4613(1)	2448(1)	33(1)
C(10)	10611(2)	6379(1)	3722(1)	31(1)
C(11)	7747(2)	6008(1)	4834(1)	30(1)
C(12)	6517(2)	3922(1)	4384(1)	25(1)
C(13)	5135(2)	6521(1)	1169(1)	25(1)
C(14)	7788(2)	5551(1)	646(1)	23(1)
C(15)	7443(2)	6562(1)	2289(1)	24(1)
C(16)	5029(2)	5457(1)	2820(1)	23(1)
C(17)	5088(2)	4498(1)	1197(1)	24(1)
C(18)	2936(2)	11763(1)	1435(1)	27(1)
C(19)	2639(2)	11765(1)	491(1)	36(1)
C(20)	3648(2)	10932(1)	3158(1)	19(1)
C(21)	2724(2)	10493(1)	3911(1)	17(1)
C(22)	3385(2)	9677(1)	4226(1)	19(1)
C(23)	4772(2)	9535(1)	3735(1)	21(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(24)	4944(2)	10248(1)	3104(1)	21(1)
C(25)	4020(2)	12010(1)	3276(1)	27(1)
C(26)	1355(2)	10965(1)	4236(1)	23(1)
C(27)	2851(2)	8993(1)	4965(1)	29(1)
C(28)	5816(2)	8724(1)	3964(1)	32(1)
C(29)	6188(2)	10411(1)	2455(1)	34(1)
C(30)	813(2)	7897(2)	1451(1)	35(1)
C(31)	2981(2)	9216(1)	702(1)	22(1)
C(32)	38(2)	9916(2)	1221(1)	32(1)
C(33)	357(2)	9094(1)	2936(1)	25(1)
C(34)	3109(2)	8280(1)	2427(1)	28(1)
Mo(1)	6365(1)	5481(1)	1723(1)	16(1)
Mo(2)	1640(1)	9152(1)	1814(1)	18(1)
O(1)	7028(1)	2946(1)	2242(1)	23(1)
O(2)	4419(2)	7094(1)	834(1)	38(1)
O(3)	8574(2)	5605(1)	55(1)	35(1)
O(4)	7909(2)	7213(1)	2600(1)	33(1)
O(5)	4290(2)	5478(1)	3435(1)	37(1)
O(6)	4313(2)	3976(1)	914(1)	36(1)
O(8)	363(2)	7171(1)	1250(1)	58(1)
O(7)	1635(1)	11752(1)	2044(1)	27(1)
O(9)	3725(2)	9246(1)	89(1)	30(1)
O(10)	-880(2)	10327(1)	904(1)	50(1)
O(11)	-369(2)	9044(1)	3558(1)	38(1)
O(12)	3840(2)	7713(1)	2750(1)	41(1)
P(1)	7761(1)	4052(1)	2279(1)	16(1)
P(2)	2638(1)	10736(1)	2180(1)	18(1)

Tabelle xviii.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **118**.

C(1)-O(1)	1.487(2)	C(3)-C(8)	1.533(2)
C(1)-C(2)	1.502(2)	C(3)-P(1)	1.8534(15)
C(1)-P(1)	1.7856(16)	C(4)-C(5)	1.352(2)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(4)-C(9)	1.501(2)
C(2)-H(2C)	0.9800	C(5)-C(6)	1.463(2)
C(2)-H(2B)	0.9800	C(5)-C(10)	1.504(2)
C(2)-H(2A)	0.9800	C(6)-C(7)	1.348(2)
C(3)-C(7)	1.511(2)	C(6)-C(11)	1.508(2)
C(3)-C(4)	1.520(2)	C(7)-C(12)	1.494(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.350(2)
C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-C(26)	1.490(2)
C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.472(2)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-C(27)	1.504(2)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(24)	1.349(2)
C(9)-H(9C)	0.9800	C(23)-C(28)	1.506(2)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(24)-C(29)	1.497(2)
C(10)-H(10B)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(13)-O(2)	1.145(2)	C(27)-H(27C)	0.9800
C(13)-Mo(1)	2.0032(18)	C(28)-H(28A)	0.9800
C(14)-O(3)	1.134(2)	C(28)-H(28B)	0.9800
C(14)-Mo(1)	2.0621(18)	C(28)-H(28C)	0.9800
C(15)-O(4)	1.1352(19)	C(29)-H(29C)	0.9800
C(15)-Mo(1)	2.0574(18)	C(29)-H(29B)	0.9800
C(16)-O(5)	1.140(2)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(16)-Mo(1)	2.0392(18)	C(30)-O(8)	1.146(2)
C(17)-O(6)	1.142(2)	C(30)-Mo(2)	2.0073(19)
C(17)-Mo(1)	2.0359(18)	C(31)-O(9)	1.137(2)
C(18)-O(7)	1.487(2)	C(31)-Mo(2)	2.0601(18)
C(18)-C(19)	1.501(2)	C(32)-O(10)	1.139(2)
C(18)-P(2)	1.7847(17)	C(32)-Mo(2)	2.044(2)
C(18)-H(18A)	1.0000	C(33)-O(11)	1.140(2)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(33)-Mo(2)	2.0433(18)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(34)-O(12)	1.141(2)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(34)-Mo(2)	2.046(2)
C(20)-C(21)	1.510(2)	Mo(1)-P(1)	2.4763(5)
C(20)-C(24)	1.515(2)	Mo(2)-P(2)	2.4720(4)
C(20)-C(25)	1.540(2)	O(1)-P(1)	1.6719(11)
C(20)-P(2)	1.8592(15)	O(7)-P(2)	1.6727(12)
O(1)-C(1)-C(2)	115.07(15)	O(1)-C(1)-H(1A)	115.3
O(1)-C(1)-P(1)	60.63(7)	C(2)-C(1)-H(1A)	115.3
C(2)-C(1)-P(1)	123.52(13)	P(1)-C(1)-H(1A)	115.3

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
H(2C)-C(2)-H(2B)	109.5	C(6)-C(11)-H(11A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5	C(6)-C(11)-H(11B)	109.5
H(2C)-C(2)-H(2A)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2A)	109.5	C(6)-C(11)-H(11C)	109.5
C(7)-C(3)-C(4)	103.41(13)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(7)-C(3)-C(8)	112.69(13)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(4)-C(3)-C(8)	113.96(15)	C(7)-C(12)-H(12A)	109.5
C(7)-C(3)-P(1)	106.99(11)	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4)-C(3)-P(1)	105.20(10)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(8)-C(3)-P(1)	113.71(10)	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5)-C(4)-C(9)	129.29(16)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	108.28(15)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(9)-C(4)-C(3)	122.42(14)	O(2)-C(13)-Mo(1)	177.66(15)
C(4)-C(5)-C(6)	109.74(15)	O(3)-C(14)-Mo(1)	178.94(15)
C(4)-C(5)-C(10)	126.80(17)	O(4)-C(15)-Mo(1)	172.93(16)
C(6)-C(5)-C(10)	123.42(15)	O(5)-C(16)-Mo(1)	177.54(15)
C(7)-C(6)-C(5)	109.93(14)	O(6)-C(17)-Mo(1)	176.50(16)
C(7)-C(6)-C(11)	126.91(16)	O(7)-C(18)-C(19)	114.99(16)
C(5)-C(6)-C(11)	123.16(15)	O(7)-C(18)-P(2)	60.69(8)
C(6)-C(7)-C(12)	129.71(15)	C(19)-C(18)-P(2)	124.00(13)
C(6)-C(7)-C(3)	108.63(15)	O(7)-C(18)-H(18A)	115.2
C(12)-C(7)-C(3)	121.57(14)	C(19)-C(18)-H(18A)	115.2
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	P(2)-C(18)-H(18A)	115.2
C(3)-C(8)-H(8B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
C(3)-C(8)-H(8C)	109.5	H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
C(4)-C(9)-H(9B)	109.5	C(21)-C(20)-C(24)	103.46(13)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	112.76(13)
C(4)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(20)-C(25)	114.11(15)
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(21)-C(20)-P(2)	105.13(11)
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(20)-P(2)	106.26(10)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(25)-C(20)-P(2)	114.13(11)
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5	C(22)-C(21)-C(26)	128.90(15)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	108.77(15)
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5	C(26)-C(21)-C(20)	122.26(14)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(21)-C(22)-C(23)	109.53(15)	O(9)-C(31)-Mo(2)	179.53(16)
C(21)-C(22)-C(27)	127.43(17)	O(10)-C(32)-Mo(2)	178.21(19)
C(23)-C(22)-C(27)	123.04(16)	O(11)-C(33)-Mo(2)	178.65(15)
C(24)-C(23)-C(22)	109.56(16)	O(12)-C(34)-Mo(2)	172.79(16)
C(24)-C(23)-C(28)	127.70(18)	C(13)-Mo(1)-C(17)	86.31(7)
C(22)-C(23)-C(28)	122.69(15)	C(13)-Mo(1)-C(16)	90.48(7)
C(23)-C(24)-C(29)	128.61(17)	C(17)-Mo(1)-C(16)	89.95(7)
C(23)-C(24)-C(20)	108.65(15)	C(13)-Mo(1)-C(15)	88.83(7)
C(29)-C(24)-C(20)	122.70(15)	C(17)-Mo(1)-C(15)	173.46(7)
C(20)-C(25)-H(25A)	109.5	C(16)-Mo(1)-C(15)	85.71(7)
C(20)-C(25)-H(25B)	109.5	C(13)-Mo(1)-C(14)	90.03(7)
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(17)-Mo(1)-C(14)	93.09(7)
C(20)-C(25)-H(25C)	109.5	C(16)-Mo(1)-C(14)	176.94(7)
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(15)-Mo(1)-C(14)	91.29(7)
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(13)-Mo(1)-P(1)	172.80(5)
C(21)-C(26)-H(26A)	109.5	C(17)-Mo(1)-P(1)	86.83(5)
C(21)-C(26)-H(26B)	109.5	C(16)-Mo(1)-P(1)	91.70(5)
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(15)-Mo(1)-P(1)	98.17(5)
C(21)-C(26)-H(26C)	109.5	C(14)-Mo(1)-P(1)	88.15(5)
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	C(30)-Mo(2)-C(33)	90.93(7)
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(30)-Mo(2)-C(32)	89.43(8)
C(22)-C(27)-H(27A)	109.5	C(33)-Mo(2)-C(32)	88.71(7)
C(22)-C(27)-H(27B)	109.5	C(30)-Mo(2)-C(34)	85.85(8)
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(33)-Mo(2)-C(34)	88.68(7)
C(22)-C(27)-H(27C)	109.5	C(32)-Mo(2)-C(34)	174.58(7)
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(30)-Mo(2)-C(31)	90.09(7)
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(33)-Mo(2)-C(31)	178.43(7)
C(23)-C(28)-H(28A)	109.5	C(32)-Mo(2)-C(31)	92.50(7)
C(23)-C(28)-H(28B)	109.5	C(34)-Mo(2)-C(31)	90.19(7)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(30)-Mo(2)-P(2)	176.87(5)
C(23)-C(28)-H(28C)	109.5	C(33)-Mo(2)-P(2)	91.18(5)
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(32)-Mo(2)-P(2)	88.30(6)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(34)-Mo(2)-P(2)	96.51(5)
C(24)-C(29)-H(29C)	109.5	C(31)-Mo(2)-P(2)	87.85(5)
C(24)-C(29)-H(29B)	109.5	C(1)-O(1)-P(1)	68.56(8)
H(29C)-C(29)-H(29B)	109.5	C(18)-O(7)-P(2)	68.49(8)
C(24)-C(29)-H(29A)	109.5	O(1)-P(1)-C(1)	50.81(7)
H(29C)-C(29)-H(29A)	109.5	O(1)-P(1)-C(3)	105.60(6)
H(29B)-C(29)-H(29A)	109.5	C(1)-P(1)-C(3)	107.01(8)
O(8)-C(30)-Mo(2)	178.7(2)	O(1)-P(1)-Mo(1)	117.35(5)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(1)-P(1)-Mo(1)	125.56(6)	C(18)-P(2)-C(20)	108.16(8)
C(3)-P(1)-Mo(1)	125.57(5)	O(7)-P(2)-Mo(2)	118.54(5)
O(7)-P(2)-C(18)	50.83(7)	C(18)-P(2)-Mo(2)	125.01(6)
O(7)-P(2)-C(20)	105.09(7)	C(20)-P(2)-Mo(2)	124.86(5)

Tabelle xviii.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **118**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	22(1)	22(1)	24(1)	-5(1)	0(1)	3(1)
C(2)	39(1)	32(1)	23(1)	-11(1)	-3(1)	3(1)
C(3)	19(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C(4)	14(1)	27(1)	19(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(5)	19(1)	22(1)	22(1)	2(1)	-7(1)	-1(1)
C(6)	22(1)	20(1)	16(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(7)	17(1)	22(1)	13(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
C(8)	31(1)	23(1)	22(1)	0(1)	-5(1)	9(1)
C(9)	22(1)	44(1)	34(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(10)	27(1)	30(1)	37(1)	0(1)	-6(1)	-8(1)
C(11)	35(1)	28(1)	27(1)	-10(1)	1(1)	0(1)
C(12)	26(1)	26(1)	22(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(13)	27(1)	28(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	6(1)
C(14)	25(1)	21(1)	21(1)	2(1)	-4(1)	3(1)
C(15)	23(1)	25(1)	23(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(16)	22(1)	26(1)	22(1)	1(1)	-4(1)	4(1)
C(17)	25(1)	28(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	5(1)
C(18)	31(1)	22(1)	26(1)	7(1)	4(1)	0(1)
C(19)	49(2)	31(1)	26(1)	10(1)	3(1)	4(1)
C(20)	18(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(21)	16(1)	18(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
C(22)	21(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	-4(1)	-1(1)
C(23)	18(1)	21(1)	25(1)	-6(1)	-7(1)	3(1)
C(24)	15(1)	23(1)	25(1)	-6(1)	-1(1)	-1(1)
C(25)	28(1)	21(1)	33(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
C(26)	22(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(27)	31(1)	26(1)	28(1)	6(1)	-3(1)	3(1)
C(28)	29(1)	30(1)	38(1)	-6(1)	-11(1)	10(1)
C(29)	21(1)	40(1)	39(1)	-3(1)	6(1)	0(1)
C(30)	42(1)	45(1)	18(1)	-9(1)	10(1)	-14(1)
C(31)	23(1)	21(1)	23(1)	0(1)	-4(1)	1(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(32)	24(1)	52(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(33)	28(1)	25(1)	23(1)	-4(1)	-2(1)	-7(1)
C(34)	39(1)	21(1)	23(1)	-6(1)	-3(1)	-1(1)
Mo(1)	17(1)	17(1)	15(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
Mo(2)	20(1)	21(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
O(1)	24(1)	18(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
O(2)	43(1)	39(1)	31(1)	2(1)	-6(1)	20(1)
O(3)	32(1)	41(1)	30(1)	4(1)	8(1)	3(1)
O(4)	34(1)	27(1)	40(1)	-10(1)	-6(1)	-2(1)
O(5)	31(1)	50(1)	27(1)	4(1)	8(1)	11(1)
O(6)	34(1)	37(1)	39(1)	-5(1)	-12(1)	-8(1)
O(8)	76(1)	61(1)	38(1)	-26(1)	21(1)	-43(1)
O(7)	30(1)	23(1)	26(1)	2(1)	1(1)	9(1)
O(9)	29(1)	34(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
O(10)	31(1)	81(1)	36(1)	4(1)	-7(1)	16(1)
O(11)	40(1)	45(1)	28(1)	-8(1)	11(1)	-14(1)
O(12)	62(1)	25(1)	39(1)	-5(1)	-20(1)	10(1)
P(1)	17(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
P(2)	18(1)	18(1)	18(1)	2(1)	1(1)	2(1)

Tabelle xviii.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **118**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9222	2671	1882	27
H(2C)	9045	3147	379	46
H(2B)	7374	3410	547	46
H(2A)	7907	2290	596	46
H(8A)	9680	2978	4124	38
H(8B)	10085	2776	3126	38
H(8C)	8519	2510	3549	38
H(9A)	10814	4491	1885	50
H(9B)	11781	4052	2636	50
H(9C)	11775	5205	2395	50
H(10A)	11356	6410	3245	46
H(10B)	11066	6326	4278	46
H(10C)	10012	6975	3696	46
H(11A)	7641	6664	4557	45
H(11B)	8400	6035	5306	45
H(11C)	6804	5777	5068	45

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(12A)	6834	3351	4735	37
H(12B)	5927	3706	3927	37
H(12C)	5949	4364	4756	37
H(18A)	3712	12214	1580	32
H(19C)	3539	11650	146	54
H(19B)	2225	12402	311	54
H(19A)	1957	11245	400	54
H(25A)	4387	12074	3851	41
H(25B)	3153	12420	3223	41
H(25C)	4755	12224	2828	41
H(26A)	687	11019	3769	34
H(26B)	1554	11621	4426	34
H(26C)	923	10567	4726	34
H(27A)	2648	8353	4742	43
H(27B)	1970	9266	5243	43
H(27C)	3588	8915	5390	43
H(28A)	5306	8101	4038	47
H(28B)	6251	8863	4506	47
H(28C)	6572	8680	3496	47
H(29C)	6896	9879	2524	51
H(29B)	6636	11039	2550	51
H(29A)	5847	10423	1867	51

Tabelle xviii.6: Torsionswinkel [°] für **118**.

C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	0.38(17)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	175.96(16)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-122.31(15)	C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	-3.4(3)
P(1)-C(3)-C(4)-C(5)	112.47(13)	C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	-0.58(18)
C(7)-C(3)-C(4)-C(9)	179.50(15)	C(11)-C(6)-C(7)-C(3)	-179.96(15)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	56.82(19)	C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	0.14(16)
P(1)-C(3)-C(4)-C(9)	-68.40(17)	C(8)-C(3)-C(7)-C(6)	123.67(15)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.78(16)	P(1)-C(3)-C(7)-C(6)	-110.64(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.73(18)	C(4)-C(3)-C(7)-C(12)	-176.73(14)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-1.9(3)	C(8)-C(3)-C(7)-C(12)	-53.2(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	177.13(15)	P(1)-C(3)-C(7)-C(12)	72.49(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.86(19)	C(24)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.84(16)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.10(15)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-124.62(15)
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	-179.74(15)	P(2)-C(20)-C(21)-C(22)	110.44(13)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	2.3(2)	C(24)-C(20)-C(21)-C(26)	176.40(14)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(25)-C(20)-C(21)-C(26)	52.6(2)	O(3)-C(14)-Mo(1)-C(13)	57(8)
P(2)-C(20)-C(21)-C(26)	-72.32(16)	O(3)-C(14)-Mo(1)-C(17)	143(8)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-175.51(15)	O(3)-C(14)-Mo(1)-C(16)	-43(9)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.49(17)	O(3)-C(14)-Mo(1)-C(15)	-32(8)
C(26)-C(21)-C(22)-C(27)	4.1(3)	O(3)-C(14)-Mo(1)-P(1)	-130(8)
C(20)-C(21)-C(22)-C(27)	-178.94(15)	O(8)-C(30)-Mo(2)-C(33)	-96(7)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.65(19)	O(8)-C(30)-Mo(2)-C(32)	176(100)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	178.75(15)	O(8)-C(30)-Mo(2)-C(34)	-7(7)
C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	175.96(14)	O(8)-C(30)-Mo(2)-C(31)	83(7)
C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	-3.6(2)	O(8)-C(30)-Mo(2)-P(2)	132(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(29)	179.04(16)	O(11)-C(33)-Mo(2)-C(30)	1(8)
C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	1.6(3)	O(11)-C(33)-Mo(2)-C(32)	91(8)
C(22)-C(23)-C(24)-C(20)	1.06(18)	O(11)-C(33)-Mo(2)-C(34)	-85(8)
C(28)-C(23)-C(24)-C(20)	-176.40(15)	O(11)-C(33)-Mo(2)-C(31)	-129(7)
C(21)-C(20)-C(24)-C(23)	-0.18(16)	O(11)-C(33)-Mo(2)-P(2)	179(100)
C(25)-C(20)-C(24)-C(23)	122.71(15)	O(10)-C(32)-Mo(2)-C(30)	54(6)
P(2)-C(20)-C(24)-C(23)	-110.63(13)	O(10)-C(32)-Mo(2)-C(33)	-37(6)
C(21)-C(20)-C(24)-C(29)	-178.31(14)	O(10)-C(32)-Mo(2)-C(34)	24(6)
C(25)-C(20)-C(24)-C(29)	-55.4(2)	O(10)-C(32)-Mo(2)-C(31)	144(6)
P(2)-C(20)-C(24)-C(29)	71.24(17)	O(10)-C(32)-Mo(2)-P(2)	-128(6)
O(2)-C(13)-Mo(1)-C(17)	-23(4)	O(12)-C(34)-Mo(2)-C(30)	-9.4(13)
O(2)-C(13)-Mo(1)-C(16)	-112(4)	O(12)-C(34)-Mo(2)-C(33)	81.7(13)
O(2)-C(13)-Mo(1)-C(15)	162(4)	O(12)-C(34)-Mo(2)-C(32)	20.4(18)
O(2)-C(13)-Mo(1)-C(14)	71(4)	O(12)-C(34)-Mo(2)-C(31)	-99.4(13)
O(2)-C(13)-Mo(1)-P(1)	-5(5)	O(12)-C(34)-Mo(2)-P(2)	172.7(13)
O(6)-C(17)-Mo(1)-C(13)	-41(2)	O(9)-C(31)-Mo(2)-C(30)	-51(22)
O(6)-C(17)-Mo(1)-C(16)	50(2)	O(9)-C(31)-Mo(2)-C(33)	79(22)
O(6)-C(17)-Mo(1)-C(15)	1(3)	O(9)-C(31)-Mo(2)-C(32)	-141(22)
O(6)-C(17)-Mo(1)-C(14)	-131(2)	O(9)-C(31)-Mo(2)-C(34)	35(22)
O(6)-C(17)-Mo(1)-P(1)	141(2)	O(9)-C(31)-Mo(2)-P(2)	131(22)
O(5)-C(16)-Mo(1)-C(13)	-56(4)	C(2)-C(1)-O(1)-P(1)	-115.87(14)
O(5)-C(16)-Mo(1)-C(17)	-143(4)	C(19)-C(18)-O(7)-P(2)	116.47(14)
O(5)-C(16)-Mo(1)-C(15)	33(4)	C(1)-O(1)-P(1)-C(3)	-99.45(10)
O(5)-C(16)-Mo(1)-C(14)	43(4)	C(1)-O(1)-P(1)-Mo(1)	115.02(8)
O(5)-C(16)-Mo(1)-P(1)	131(4)	C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	102.15(18)
O(4)-C(15)-Mo(1)-C(13)	29.8(12)	O(1)-C(1)-P(1)-C(3)	96.51(9)
O(4)-C(15)-Mo(1)-C(17)	-12.3(16)	C(2)-C(1)-P(1)-C(3)	-161.34(15)
O(4)-C(15)-Mo(1)-C(16)	-60.8(12)	O(1)-C(1)-P(1)-Mo(1)	-98.39(8)
O(4)-C(15)-Mo(1)-C(14)	119.8(12)	C(2)-C(1)-P(1)-Mo(1)	3.76(19)
O(4)-C(15)-Mo(1)-P(1)	-151.9(12)	C(7)-C(3)-P(1)-O(1)	-96.82(11)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(4)-C(3)-P(1)-O(1)	153.64(10)	C(19)-C(18)-P(2)-C(20)	163.18(17)
C(8)-C(3)-P(1)-O(1)	28.26(14)	O(7)-C(18)-P(2)-Mo(2)	100.48(8)
C(7)-C(3)-P(1)-C(1)	-149.91(11)	C(19)-C(18)-P(2)-Mo(2)	-1.4(2)
C(4)-C(3)-P(1)-C(1)	100.56(12)	C(21)-C(20)-P(2)-O(7)	92.05(11)
C(8)-C(3)-P(1)-C(1)	-24.82(15)	C(24)-C(20)-P(2)-O(7)	-158.67(11)
C(7)-C(3)-P(1)-Mo(1)	45.00(13)	C(25)-C(20)-P(2)-O(7)	-32.02(14)
C(4)-C(3)-P(1)-Mo(1)	-64.54(13)	C(21)-C(20)-P(2)-C(18)	145.18(11)
C(8)-C(3)-P(1)-Mo(1)	170.08(10)	C(24)-C(20)-P(2)-C(18)	-105.55(12)
C(13)-Mo(1)-P(1)-O(1)	-30.7(4)	C(25)-C(20)-P(2)-C(18)	21.10(15)
C(17)-Mo(1)-P(1)-O(1)	-12.95(7)	C(21)-C(20)-P(2)-Mo(2)	-50.21(13)
C(16)-Mo(1)-P(1)-O(1)	76.90(7)	C(24)-C(20)-P(2)-Mo(2)	59.06(13)
C(15)-Mo(1)-P(1)-O(1)	162.81(7)	C(25)-C(20)-P(2)-Mo(2)	-174.29(10)
C(14)-Mo(1)-P(1)-O(1)	-106.15(7)	C(30)-Mo(2)-P(2)-O(7)	55.6(12)
C(13)-Mo(1)-P(1)-C(1)	29.0(4)	C(33)-Mo(2)-P(2)-O(7)	-76.87(7)
C(17)-Mo(1)-P(1)-C(1)	46.74(9)	C(32)-Mo(2)-P(2)-O(7)	11.81(7)
C(16)-Mo(1)-P(1)-C(1)	136.59(9)	C(34)-Mo(2)-P(2)-O(7)	-165.68(7)
C(15)-Mo(1)-P(1)-C(1)	-137.50(9)	C(31)-Mo(2)-P(2)-O(7)	104.38(7)
C(14)-Mo(1)-P(1)-C(1)	-46.46(9)	C(30)-Mo(2)-P(2)-C(18)	-4.6(12)
C(13)-Mo(1)-P(1)-C(3)	-168.6(4)	C(33)-Mo(2)-P(2)-C(18)	-137.07(10)
C(17)-Mo(1)-P(1)-C(3)	-150.86(8)	C(32)-Mo(2)-P(2)-C(18)	-48.40(10)
C(16)-Mo(1)-P(1)-C(3)	-61.01(8)	C(34)-Mo(2)-P(2)-C(18)	134.12(10)
C(15)-Mo(1)-P(1)-C(3)	24.90(9)	C(31)-Mo(2)-P(2)-C(18)	44.17(9)
C(14)-Mo(1)-P(1)-C(3)	115.94(8)	C(30)-Mo(2)-P(2)-C(20)	-166.7(11)
C(18)-O(7)-P(2)-C(20)	101.34(10)	C(33)-Mo(2)-P(2)-C(20)	60.86(9)
C(18)-O(7)-P(2)-Mo(2)	-113.53(9)	C(32)-Mo(2)-P(2)-C(20)	149.54(9)
C(19)-C(18)-P(2)-O(7)	-101.9(2)	C(34)-Mo(2)-P(2)-C(20)	-27.95(9)
O(7)-C(18)-P(2)-C(20)	-94.94(10)	C(31)-Mo(2)-P(2)-C(20)	-117.90(9)

xix. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-methyl-oxaphosphiran- κ P]chrom (0)} (gstr025/joerg01) [119]

[B1]

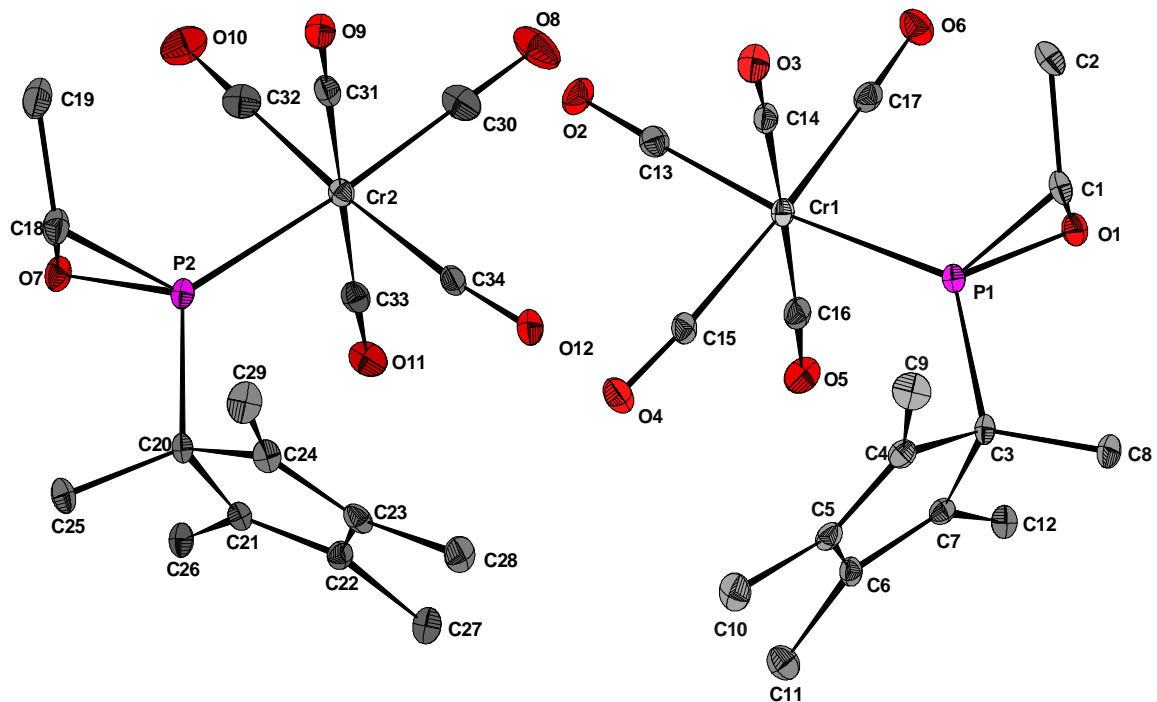


Tabelle xix.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **119**.

Strukturname	MBO-178.2gw/joerg01/gstr025	
Summenformel	C ₁₇ H ₁₉ CrO ₆ P	
Molare Masse	402.29	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P1	
Elementarzelle	a = 9.2548(4) Å	α = 87.438(3) °
	b = 13.4470(9) Å	β = 86.721(4) °
	c = 15.3120(9) Å	γ = 88.908(4) °
Elementarzellvolumen	1900.29(19) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.406 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.714 mm ⁻¹	
F(000)	832	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Kristallgröße	0.27 x 0.17 x 0.04 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.97 to 25.00 °
Indexgrenzen	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -18<=l<=18
Reflexe, gemessen / unabhängig	16880 / 6658 [$R_{int} = 0.0799$]
Vollständigkeit für $\theta = 25.00$	99.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.9720 und 0.8306
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6658 / 0 / 463
Goodness-of-Fit an F^2	1.030
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0572$, $wR2 = 0.1370$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0948$, $wR2 = 0.1496$
Größtes Maximum und Minimum	0.655 und -0.703 e- \AA^{-3}

Tabelle xix.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **119**. $U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8271(4)	3095(3)	1598(3)	28(1)
C(2)	8054(5)	3036(4)	644(3)	36(1)
C(3)	8697(4)	4037(3)	3240(3)	23(1)
C(4)	9895(4)	4806(3)	3080(3)	26(1)
C(5)	9661(4)	5532(3)	3640(3)	26(1)
C(6)	8328(4)	5357(3)	4187(3)	24(1)
C(7)	7760(4)	4486(3)	3972(3)	22(1)
C(8)	9245(5)	2996(3)	3488(3)	32(1)
C(9)	11111(4)	4674(4)	2393(3)	39(1)
C(10)	10591(5)	6429(4)	3748(3)	38(1)
C(11)	7752(5)	6037(4)	4885(3)	35(1)
C(12)	6484(4)	3935(3)	4382(3)	28(1)
C(13)	5218(5)	6517(4)	1214(3)	31(1)
C(14)	7705(4)	5567(3)	741(3)	27(1)
C(15)	7365(4)	6509(4)	2274(3)	27(1)
C(16)	5097(5)	5468(3)	2751(3)	30(1)
C(17)	5135(4)	4608(4)	1210(3)	29(1)
C(18)	2931(5)	11770(4)	1399(3)	34(1)
C(19)	2630(5)	11779(4)	455(3)	44(1)
C(20)	3601(4)	10937(3)	3140(3)	22(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(21)	2704(4)	10498(3)	3909(3)	22(1)
C(22)	3366(4)	9686(3)	4230(3)	24(1)
C(23)	4766(4)	9513(3)	3718(3)	28(1)
C(24)	4915(4)	10237(3)	3081(3)	26(1)
C(25)	3999(5)	12031(3)	3250(3)	31(1)
C(26)	1335(4)	11010(3)	4256(3)	28(1)
C(27)	2859(5)	9003(4)	4985(3)	35(1)
C(28)	5794(5)	8692(4)	3947(3)	36(1)
C(29)	6146(4)	10391(4)	2413(3)	39(1)
C(30)	775(5)	8068(4)	1462(3)	42(1)
C(31)	2877(4)	9256(3)	782(3)	28(1)
C(32)	141(5)	9963(4)	1244(3)	38(1)
C(33)	395(4)	9201(3)	2848(3)	29(1)
C(34)	2931(5)	8382(4)	2394(3)	29(1)
Cr(1)	6352(1)	5503(1)	1731(1)	21(1)
Cr(2)	1600(1)	9229(1)	1812(1)	23(1)
O(1)	6938(3)	2997(2)	2184(2)	28(1)
O(2)	4523(3)	7116(3)	888(2)	43(1)
O(3)	8524(3)	5624(2)	155(2)	38(1)
O(4)	7864(3)	7167(3)	2593(2)	39(1)
O(5)	4325(3)	5483(3)	3371(2)	39(1)
O(6)	4342(3)	4093(3)	900(2)	40(1)
O(8)	274(4)	7341(3)	1250(3)	66(1)
O(7)	1608(3)	11780(2)	2005(2)	32(1)
O(9)	3651(3)	9266(2)	176(2)	34(1)
O(10)	-782(3)	10384(3)	908(2)	53(1)
O(11)	-364(3)	9151(3)	3476(2)	41(1)
O(12)	3625(4)	7781(3)	2734(2)	44(1)
P(1)	7662(1)	4117(1)	2240(1)	21(1)
P(2)	2582(1)	10741(1)	2158(1)	23(1)

Tabelle xix.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **119**.

C(1)-O(1)	1.488(5)	C(3)-C(8)	1.520(6)
C(1)-C(2)	1.492(6)	C(3)-C(4)	1.532(6)
C(1)-P(1)	1.789(4)	C(3)-P(1)	1.850(4)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(4)-C(5)	1.335(6)
C(2)-H(2C)	0.9800	C(4)-C(9)	1.509(6)
C(2)-H(2B)	0.9800	C(5)-C(6)	1.467(6)
C(2)-H(2A)	0.9800	C(5)-C(10)	1.516(6)
C(3)-C(7)	1.517(6)	C(6)-C(7)	1.354(6)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(6)-C(11)	1.506(6)	C(20)-P(2)	1.852(4)
C(7)-C(12)	1.497(5)	C(21)-C(22)	1.331(6)
C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(26)	1.511(5)
C(8)-H(8B)	0.9800	C(22)-C(23)	1.495(6)
C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(27)	1.503(6)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(23)-C(24)	1.350(6)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(28)	1.487(6)
C(9)-H(9C)	0.9800	C(24)-C(29)	1.498(6)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(13)-O(2)	1.136(5)	C(28)-H(28A)	0.9800
C(13)-Cr(1)	1.880(5)	C(28)-H(28B)	0.9800
C(14)-O(3)	1.142(5)	C(28)-H(28C)	0.9800
C(14)-Cr(1)	1.909(5)	C(29)-H(29C)	0.9800
C(15)-O(4)	1.146(5)	C(29)-H(29B)	0.9800
C(15)-Cr(1)	1.908(5)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(16)-O(5)	1.156(5)	C(30)-O(8)	1.158(6)
C(16)-Cr(1)	1.892(5)	C(30)-Cr(2)	1.864(5)
C(17)-O(6)	1.154(5)	C(31)-O(9)	1.140(5)
C(17)-Cr(1)	1.895(5)	C(31)-Cr(2)	1.915(5)
C(18)-C(19)	1.487(7)	C(32)-O(10)	1.149(6)
C(18)-O(7)	1.494(5)	C(32)-Cr(2)	1.887(5)
C(18)-P(2)	1.789(5)	C(33)-O(11)	1.158(5)
C(18)-H(18A)	1.0000	C(33)-Cr(2)	1.886(5)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(34)-O(12)	1.148(5)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(34)-Cr(2)	1.896(5)
C(19)-H(19A)	0.9800	Cr(1)-P(1)	2.3331(13)
C(20)-C(21)	1.506(5)	Cr(2)-P(2)	2.3363(13)
C(20)-C(24)	1.525(6)	O(1)-P(1)	1.668(3)
C(20)-C(25)	1.543(6)	O(7)-P(2)	1.664(3)
O(1)-C(1)-C(2)	115.4(3)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
O(1)-C(1)-P(1)	60.38(19)	H(2C)-C(2)-H(2B)	109.5
C(2)-C(1)-P(1)	124.0(4)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
O(1)-C(1)-H(1A)	115.1	H(2C)-C(2)-H(2A)	109.5
C(2)-C(1)-H(1A)	115.1	H(2B)-C(2)-H(2A)	109.5
P(1)-C(1)-H(1A)	115.1	C(7)-C(3)-C(8)	112.4(4)
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5	C(7)-C(3)-C(4)	102.2(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(8)-C(3)-C(4)	114.0(3)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(7)-C(3)-P(1)	107.7(3)	O(2)-C(13)-Cr(1)	178.4(4)
C(8)-C(3)-P(1)	114.3(3)	O(3)-C(14)-Cr(1)	178.6(4)
C(4)-C(3)-P(1)	105.2(3)	O(4)-C(15)-Cr(1)	173.8(4)
C(5)-C(4)-C(9)	129.5(4)	O(5)-C(16)-Cr(1)	177.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	108.8(4)	O(6)-C(17)-Cr(1)	176.9(4)
C(9)-C(4)-C(3)	121.7(4)	C(19)-C(18)-O(7)	114.3(4)
C(4)-C(5)-C(6)	110.7(4)	C(19)-C(18)-P(2)	124.3(4)
C(4)-C(5)-C(10)	127.7(4)	O(7)-C(18)-P(2)	60.1(2)
C(6)-C(5)-C(10)	121.6(4)	C(19)-C(18)-H(18A)	115.3
C(7)-C(6)-C(5)	108.7(4)	O(7)-C(18)-H(18A)	115.3
C(7)-C(6)-C(11)	127.1(4)	P(2)-C(18)-H(18A)	115.3
C(5)-C(6)-C(11)	124.2(4)	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
C(6)-C(7)-C(12)	129.8(4)	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
C(6)-C(7)-C(3)	109.6(3)	H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5
C(12)-C(7)-C(3)	120.5(4)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
C(3)-C(8)-H(8B)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(21)-C(20)-C(24)	103.1(3)
C(3)-C(8)-H(8C)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	113.1(4)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(24)-C(20)-C(25)	113.2(3)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(21)-C(20)-P(2)	106.3(3)
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	C(24)-C(20)-P(2)	106.2(3)
C(4)-C(9)-H(9B)	109.5	C(25)-C(20)-P(2)	114.0(3)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	109.6(4)
C(4)-C(9)-H(9C)	109.5	C(22)-C(21)-C(26)	128.8(4)
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(20)-C(21)-C(26)	121.4(4)
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	109.9(4)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(21)-C(22)-C(27)	128.0(4)
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5	C(23)-C(22)-C(27)	122.1(4)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(24)-C(23)-C(28)	128.8(4)
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	108.4(4)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(28)-C(23)-C(22)	122.7(4)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(23)-C(24)-C(29)	128.3(4)
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	C(23)-C(24)-C(20)	109.1(4)
C(6)-C(11)-H(11B)	109.5	C(29)-C(24)-C(20)	122.7(4)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(20)-C(25)-H(25A)	109.5
C(6)-C(11)-H(11C)	109.5	C(20)-C(25)-H(25B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(20)-C(25)-H(25C)	109.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(7)-C(12)-H(12B)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(21)-C(26)-H(26A)	109.5
C(7)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(26)-H(26B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(21)-C(26)-H(26C)	109.5	C(15)-Cr(1)-C(14)	90.74(18)
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	C(13)-Cr(1)-P(1)	172.90(15)
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(16)-Cr(1)-P(1)	91.78(14)
C(22)-C(27)-H(27A)	109.5	C(17)-Cr(1)-P(1)	87.59(14)
C(22)-C(27)-H(27B)	109.5	C(15)-Cr(1)-P(1)	98.50(14)
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(14)-Cr(1)-P(1)	87.25(13)
C(22)-C(27)-H(27C)	109.5	C(30)-Cr(2)-C(33)	90.82(19)
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(30)-Cr(2)-C(32)	88.4(2)
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(33)-Cr(2)-C(32)	88.9(2)
C(23)-C(28)-H(28A)	109.5	C(30)-Cr(2)-C(34)	86.3(2)
C(23)-C(28)-H(28B)	109.5	C(33)-Cr(2)-C(34)	88.71(19)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(32)-Cr(2)-C(34)	174.1(2)
C(23)-C(28)-H(28C)	109.5	C(30)-Cr(2)-C(31)	90.14(19)
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(33)-Cr(2)-C(31)	178.13(18)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(32)-Cr(2)-C(31)	92.77(19)
C(24)-C(29)-H(29C)	109.5	C(34)-Cr(2)-C(31)	89.74(19)
C(24)-C(29)-H(29B)	109.5	C(30)-Cr(2)-P(2)	175.92(18)
H(29C)-C(29)-H(29B)	109.5	C(33)-Cr(2)-P(2)	91.35(14)
C(24)-C(29)-H(29A)	109.5	C(32)-Cr(2)-P(2)	88.19(16)
H(29C)-C(29)-H(29A)	109.5	C(34)-Cr(2)-P(2)	97.23(14)
H(29B)-C(29)-H(29A)	109.5	C(31)-Cr(2)-P(2)	87.80(13)
O(8)-C(30)-Cr(2)	179.2(6)	C(1)-O(1)-P(1)	68.8(2)
O(9)-C(31)-Cr(2)	179.1(4)	C(18)-O(7)-P(2)	68.8(2)
O(10)-C(32)-Cr(2)	177.6(5)	O(1)-P(1)-C(1)	50.84(16)
O(11)-C(33)-Cr(2)	177.5(4)	O(1)-P(1)-C(3)	105.10(17)
O(12)-C(34)-Cr(2)	171.9(4)	C(1)-P(1)-C(3)	106.5(2)
C(13)-Cr(1)-C(16)	90.88(19)	O(1)-P(1)-Cr(1)	118.11(11)
C(13)-Cr(1)-C(17)	85.84(19)	C(1)-P(1)-Cr(1)	125.37(16)
C(16)-Cr(1)-C(17)	89.72(19)	C(3)-P(1)-Cr(1)	126.01(14)
C(13)-Cr(1)-C(15)	88.2(2)	O(7)-P(2)-C(18)	51.10(18)
C(16)-Cr(1)-C(15)	86.21(19)	O(7)-P(2)-C(20)	105.27(18)
C(17)-Cr(1)-C(15)	172.77(18)	C(18)-P(2)-C(20)	107.7(2)
C(13)-Cr(1)-C(14)	90.46(19)	O(7)-P(2)-Cr(2)	118.57(12)
C(16)-Cr(1)-C(14)	176.63(18)	C(18)-P(2)-Cr(2)	125.13(17)
C(17)-Cr(1)-C(14)	93.46(19)	C(20)-P(2)-Cr(2)	124.98(14)

Tabelle xix.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **119**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	30(2)	17(3)	37(3)	-5(2)	2(2)	1(2)
C(2)	42(3)	27(3)	40(3)	-14(2)	1(2)	1(2)
C(3)	25(2)	14(2)	28(3)	1(2)	0(2)	3(2)
C(4)	22(2)	28(3)	26(3)	2(2)	-4(2)	2(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(5)	25(2)	26(3)	29(3)	7(2)	-11(2)	-5(2)
C(6)	24(2)	17(2)	30(3)	0(2)	-6(2)	3(2)
C(7)	21(2)	24(3)	23(2)	1(2)	-4(2)	3(2)
C(8)	36(2)	21(3)	37(3)	1(2)	-6(2)	8(2)
C(9)	21(2)	50(4)	44(3)	-4(3)	3(2)	-1(2)
C(10)	29(2)	33(3)	52(3)	3(3)	-8(2)	-12(2)
C(11)	30(2)	35(3)	41(3)	-7(3)	-3(2)	-3(2)
C(12)	27(2)	23(3)	35(3)	1(2)	0(2)	-1(2)
C(13)	31(2)	30(3)	31(3)	-4(2)	0(2)	3(2)
C(14)	29(2)	20(3)	32(3)	0(2)	-6(2)	2(2)
C(15)	25(2)	22(3)	33(3)	-3(2)	-3(2)	8(2)
C(16)	28(2)	25(3)	37(3)	0(2)	-10(2)	5(2)
C(17)	28(2)	29(3)	29(3)	2(2)	-6(2)	6(2)
C(18)	40(3)	24(3)	36(3)	5(2)	7(2)	-1(2)
C(19)	53(3)	31(3)	46(3)	8(3)	5(2)	7(2)
C(20)	22(2)	15(2)	29(3)	0(2)	-1(2)	1(2)
C(21)	20(2)	19(2)	27(2)	-3(2)	-1(2)	-1(2)
C(22)	22(2)	23(3)	28(3)	0(2)	-6(2)	1(2)
C(23)	22(2)	27(3)	38(3)	-12(2)	-11(2)	2(2)
C(24)	15(2)	26(3)	37(3)	-2(2)	-1(2)	-1(2)
C(25)	33(2)	19(3)	41(3)	-2(2)	1(2)	-7(2)
C(26)	25(2)	21(3)	36(3)	1(2)	3(2)	2(2)
C(27)	35(3)	29(3)	41(3)	3(2)	-1(2)	2(2)
C(28)	27(2)	32(3)	50(3)	-3(3)	-13(2)	7(2)
C(29)	22(2)	42(3)	52(3)	3(3)	7(2)	2(2)
C(30)	40(3)	48(4)	37(3)	-9(3)	11(2)	-16(2)
C(31)	26(2)	22(3)	36(3)	-6(2)	-5(2)	2(2)
C(32)	29(3)	50(4)	33(3)	-3(3)	6(2)	-5(2)
C(33)	26(2)	27(3)	35(3)	-4(2)	-3(2)	-6(2)
C(34)	39(3)	20(3)	28(3)	-4(2)	1(2)	-4(2)
Cr(1)	19(1)	19(1)	25(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
Cr(2)	23(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
O(1)	27(2)	23(2)	35(2)	-1(2)	-1(1)	-5(1)
O(2)	47(2)	39(2)	41(2)	5(2)	-8(2)	19(2)
O(3)	36(2)	36(2)	41(2)	2(2)	7(2)	2(2)
O(4)	40(2)	29(2)	48(2)	-11(2)	-7(2)	-2(2)
O(5)	36(2)	47(2)	33(2)	3(2)	8(2)	14(2)
O(6)	36(2)	36(2)	50(2)	-11(2)	-10(2)	-4(2)
O(8)	82(3)	63(3)	53(3)	-24(2)	24(2)	-45(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(7)	31(2)	26(2)	37(2)	2(2)	1(1)	11(1)
O(9)	35(2)	32(2)	35(2)	1(2)	6(2)	2(1)
O(10)	34(2)	78(3)	48(2)	4(2)	-7(2)	12(2)
O(11)	38(2)	47(2)	37(2)	-8(2)	9(2)	-13(2)
O(12)	61(2)	23(2)	48(2)	-2(2)	-15(2)	5(2)
P(1)	19(1)	18(1)	26(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
P(2)	22(1)	19(1)	27(1)	2(1)	1(1)	2(1)

Tabelle xix.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **119**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9141	2726	1809	33
H(2C)	8937	3243	306	54
H(2B)	7246	3476	484	54
H(2A)	7835	2349	515	54
H(8A)	9645	2993	4067	47
H(8B)	10001	2793	3054	47
H(8C)	8442	2529	3502	47
H(9A)	10710	4638	1817	58
H(9B)	11652	4058	2529	58
H(9C)	11762	5241	2388	58
H(10A)	11384	6444	3296	57
H(10B)	10990	6384	4328	57
H(10C)	9999	7038	3690	57
H(11A)	7672	6718	4635	53
H(11B)	8413	6021	5363	53
H(11C)	6795	5813	5111	53
H(12A)	6820	3332	4696	43
H(12B)	5853	3752	3924	43
H(12C)	5943	4362	4792	43
H(18A)	3721	12219	1549	41
H(19C)	3531	11649	107	66
H(19B)	2230	12432	274	66
H(19A)	1930	11262	360	66
H(25A)	4387	12098	3827	47
H(25B)	3132	12456	3202	47
H(25C)	4730	12236	2792	47
H(26A)	627	11045	3803	41
H(26B)	1557	11685	4418	41

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(26C)	932	10632	4773	41
H(27A)	2550	8374	4763	53
H(27B)	2044	9317	5311	53
H(27C)	3654	8874	5373	53
H(28A)	5305	8052	3938	54
H(28B)	6129	8781	4534	54
H(28C)	6625	8700	3521	54
H(29C)	6834	9830	2456	58
H(29B)	6637	11010	2520	58
H(29A)	5774	10434	1826	58

Tabelle xix.6: Torsionswinkel [°] für **119**.

C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	1.1(5)	P(2)-C(20)-C(21)-C(22)	110.8(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-120.4(4)	C(24)-C(20)-C(21)-C(26)	174.8(4)
P(1)-C(3)-C(4)-C(5)	113.5(4)	C(25)-C(20)-C(21)-C(26)	52.2(5)
C(7)-C(3)-C(4)-C(9)	179.9(4)	P(2)-C(20)-C(21)-C(26)	-73.6(4)
C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	58.3(6)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.8(5)
P(1)-C(3)-C(4)-C(9)	-67.7(4)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-174.4(4)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	179.5(4)	C(20)-C(21)-C(22)-C(27)	-179.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.8(5)	C(26)-C(21)-C(22)-C(27)	5.8(8)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-1.2(8)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.5(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	177.5(4)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	179.3(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.9(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	176.7(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.4(4)	C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	-3.5(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	-179.9(4)	C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	2.0(8)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	0.8(7)	C(22)-C(23)-C(24)-C(29)	178.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	174.6(4)	C(28)-C(23)-C(24)-C(20)	-176.9(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	-3.5(8)	C(22)-C(23)-C(24)-C(20)	0.0(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	-1.1(5)	C(21)-C(20)-C(24)-C(23)	0.4(5)
C(11)-C(6)-C(7)-C(3)	-179.2(4)	C(25)-C(20)-C(24)-C(23)	123.0(4)
C(8)-C(3)-C(7)-C(6)	122.7(4)	P(2)-C(20)-C(24)-C(23)	-111.2(3)
C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	0.1(4)	C(21)-C(20)-C(24)-C(29)	-178.6(4)
P(1)-C(3)-C(7)-C(6)	-110.5(3)	C(25)-C(20)-C(24)-C(29)	-56.0(6)
C(8)-C(3)-C(7)-C(12)	-53.5(5)	P(2)-C(20)-C(24)-C(29)	69.8(5)
C(4)-C(3)-C(7)-C(12)	-176.1(4)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(16)	-113(16)
P(1)-C(3)-C(7)-C(12)	73.3(4)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(17)	-23(16)
C(24)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.7(4)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(15)	161(16)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-123.4(4)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(14)	70(16)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

O(2)-C(13)-Cr(1)-P(1)	-1(17)	O(12)-C(34)-Cr(2)-P(2)	167(3)
O(5)-C(16)-Cr(1)-C(13)	-38(9)	O(9)-C(31)-Cr(2)-C(30)	-97(27)
O(5)-C(16)-Cr(1)-C(17)	-124(9)	O(9)-C(31)-Cr(2)-C(33)	23(31)
O(5)-C(16)-Cr(1)-C(15)	50(9)	O(9)-C(31)-Cr(2)-C(32)	174(100)
O(5)-C(16)-Cr(1)-C(14)	76(10)	O(9)-C(31)-Cr(2)-C(34)	-11(27)
O(5)-C(16)-Cr(1)-P(1)	149(9)	O(9)-C(31)-Cr(2)-P(2)	86(27)
O(6)-C(17)-Cr(1)-C(13)	-35(8)	C(2)-C(1)-O(1)-P(1)	-116.3(4)
O(6)-C(17)-Cr(1)-C(16)	56(8)	C(19)-C(18)-O(7)-P(2)	117.0(4)
O(6)-C(17)-Cr(1)-C(15)	1(9)	C(1)-O(1)-P(1)-C(3)	-99.1(3)
O(6)-C(17)-Cr(1)-C(14)	-125(8)	C(1)-O(1)-P(1)-Cr(1)	114.3(2)
O(6)-C(17)-Cr(1)-P(1)	148(8)	C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	102.2(4)
O(4)-C(15)-Cr(1)-C(13)	24(4)	O(1)-C(1)-P(1)-C(3)	96.3(2)
O(4)-C(15)-Cr(1)-C(16)	-67(4)	C(2)-C(1)-P(1)-C(3)	-161.6(3)
O(4)-C(15)-Cr(1)-C(17)	-11(5)	O(1)-C(1)-P(1)-Cr(1)	-99.6(2)
O(4)-C(15)-Cr(1)-C(14)	114(4)	C(2)-C(1)-P(1)-Cr(1)	2.5(4)
O(4)-C(15)-Cr(1)-P(1)	-158(4)	C(7)-C(3)-P(1)-O(1)	-97.9(3)
O(3)-C(14)-Cr(1)-C(13)	72(16)	C(8)-C(3)-P(1)-O(1)	27.7(3)
O(3)-C(14)-Cr(1)-C(16)	-41(18)	C(4)-C(3)-P(1)-O(1)	153.6(3)
O(3)-C(14)-Cr(1)-C(17)	158(16)	C(7)-C(3)-P(1)-C(1)	-150.9(3)
O(3)-C(14)-Cr(1)-C(15)	-16(16)	C(8)-C(3)-P(1)-C(1)	-25.3(3)
O(3)-C(14)-Cr(1)-P(1)	-115(16)	C(4)-C(3)-P(1)-C(1)	100.6(3)
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(33)	-91(36)	C(7)-C(3)-P(1)-Cr(1)	45.1(3)
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(32)	-179(100)	C(8)-C(3)-P(1)-Cr(1)	170.8(2)
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(34)	-2(36)	C(4)-C(3)-P(1)-Cr(1)	-63.3(3)
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(31)	88(36)	C(13)-Cr(1)-P(1)-O(1)	-35.2(11)
O(8)-C(30)-Cr(2)-P(2)	147(34)	C(16)-Cr(1)-P(1)-O(1)	76.78(18)
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(30)	4(10)	C(17)-Cr(1)-P(1)-O(1)	-12.87(18)
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(32)	92(10)	C(15)-Cr(1)-P(1)-O(1)	163.21(18)
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(34)	-83(10)	C(14)-Cr(1)-P(1)-O(1)	-106.45(18)
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(31)	-117(9)	C(13)-Cr(1)-P(1)-C(1)	24.9(11)
O(11)-C(33)-Cr(2)-P(2)	-180(100)	C(16)-Cr(1)-P(1)-C(1)	136.9(2)
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(30)	39(11)	C(17)-Cr(1)-P(1)-C(1)	47.2(2)
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(33)	-52(11)	C(15)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-136.7(2)
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(34)	14(12)	C(14)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-46.4(2)
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(31)	129(11)	C(13)-Cr(1)-P(1)-C(3)	-174.1(11)
O(10)-C(32)-Cr(2)-P(2)	-143(11)	C(16)-Cr(1)-P(1)-C(3)	-62.1(2)
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(30)	-15(3)	C(17)-Cr(1)-P(1)-C(3)	-151.8(2)
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(33)	75(3)	C(15)-Cr(1)-P(1)-C(3)	24.3(2)
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(32)	10(4)	C(14)-Cr(1)-P(1)-C(3)	114.7(2)
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(31)	-106(3)	C(18)-O(7)-P(2)-C(20)	100.6(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(18)-O(7)-P(2)-Cr(2)	-113.7(2)	C(30)-Cr(2)-P(2)-O(7)	45(2)
C(19)-C(18)-P(2)-O(7)	-100.5(5)	C(33)-Cr(2)-P(2)-O(7)	-77.02(19)
C(19)-C(18)-P(2)-C(20)	163.9(4)	C(32)-Cr(2)-P(2)-O(7)	11.80(19)
O(7)-C(18)-P(2)-C(20)	-95.6(2)	C(34)-Cr(2)-P(2)-O(7)	-165.89(18)
C(19)-C(18)-P(2)-Cr(2)	0.1(5)	C(31)-Cr(2)-P(2)-O(7)	104.65(19)
O(7)-C(18)-P(2)-Cr(2)	100.6(2)	C(30)-Cr(2)-P(2)-C(18)	-16(2)
C(21)-C(20)-P(2)-O(7)	93.7(3)	C(33)-Cr(2)-P(2)-C(18)	-137.6(2)
C(24)-C(20)-P(2)-O(7)	-157.0(3)	C(32)-Cr(2)-P(2)-C(18)	-48.8(2)
C(25)-C(20)-P(2)-O(7)	-31.6(3)	C(34)-Cr(2)-P(2)-C(18)	133.5(2)
C(21)-C(20)-P(2)-C(18)	147.1(3)	C(31)-Cr(2)-P(2)-C(18)	44.1(2)
C(24)-C(20)-P(2)-C(18)	-103.6(3)	C(30)-Cr(2)-P(2)-C(20)	-177(2)
C(25)-C(20)-P(2)-C(18)	21.8(3)	C(33)-Cr(2)-P(2)-C(20)	61.3(2)
C(21)-C(20)-P(2)-Cr(2)	-49.1(3)	C(32)-Cr(2)-P(2)-C(20)	150.1(2)
C(24)-C(20)-P(2)-Cr(2)	60.2(3)	C(34)-Cr(2)-P(2)-C(20)	-27.6(2)
C(25)-C(20)-P(2)-Cr(2)	-174.4(2)	C(31)-Cr(2)-P(2)-C(20)	-117.0(2)

- xx. {Pentacarbonyl[3,4,5,6,10-pentamethyl-7,9-diphenyl-2,8-dioxo-1-phosphatricyclo[4.2.2.0^{3,7}]oct-4-en- κ P]wolfram (0)} (tuete) [120]

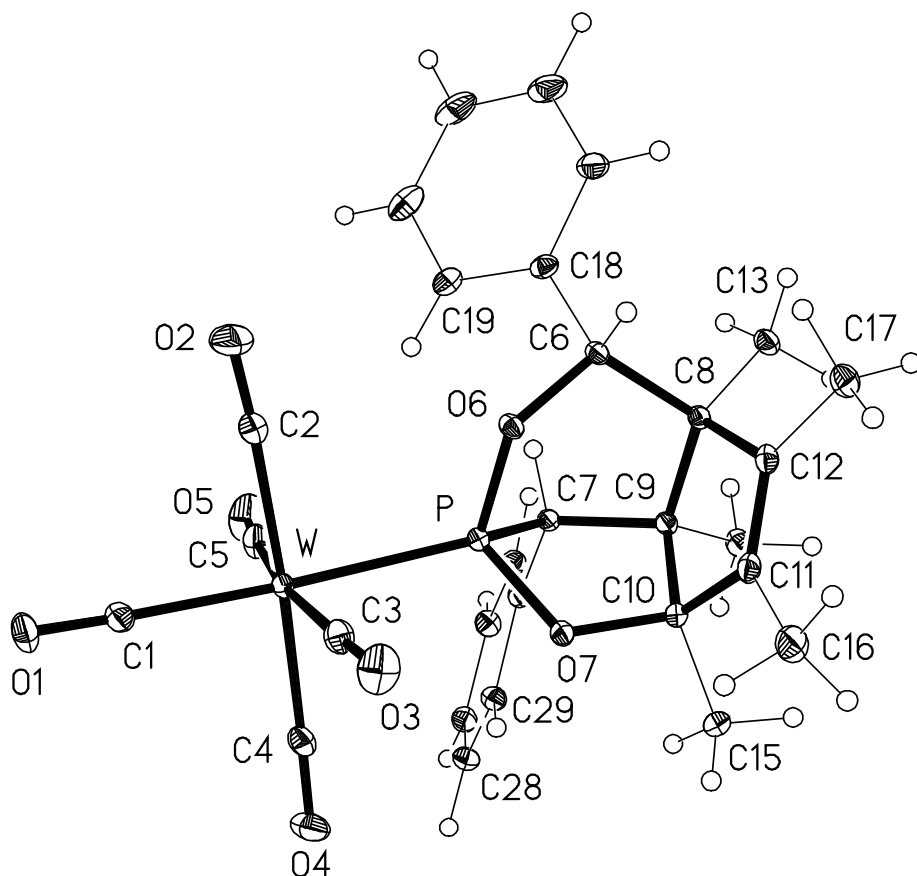


Tabelle xx.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **120**.

Strukturname	MBO-124/tuete	
Summenformel	C ₂₉ H ₂₇ O ₇ PW	
Molare Masse	702.33	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P(-1)	
Elementarzelle	a = 8.8233(8) Å	$\alpha = 92.218(4)^\circ$
	b = 10.7260(10) Å	$\beta = 105.029(4)^\circ$
	c = 15.0798(14) Å	$\gamma = 93.583(4)^\circ$
Elementarzellvolumen	1373.4(2) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.698 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.309 mm ⁻¹	
F(000)	692	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Kristallgröße	0.27 x 0.21 x 0.15 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	1.40 to 30.57°
Indexgrenzen	-12<=h<=12, -15<=k<=15, -21<=l<=21
Reflexe, gemessen / unabhängig	29773 / 8358 [R _{int} = 0.0216]
Vollständigkeit für $\theta = 30.00^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.5642 und 0.4608
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	8358 / 0 / 348
Goodness-of-Fit an F ²	1.035
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0152, wR2 = 0.0369
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0169, wR2 = 0.0375
Größtes Maximum und Minimum	1.142 und -0.362 e-Å ⁻³

Tabelle xx.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **120**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W	3985.9(1)	3653.9(1)	2516.0(1)	14.7(1)
P	2292.2(4)	1773.0(3)	2587.5(2)	13.7(1)
O(1)	6277.2(16)	5859.0(12)	2175.4(10)	33.8(3)
O(2)	2506(2)	3697.4(18)	361.6(11)	54.4(5)
O(3)	6265.3(17)	1605.8(13)	2201.4(11)	38.8(3)
O(4)	5756.9(15)	3780.0(14)	4647.3(9)	33.8(3)
O(5)	1371.9(18)	5281.6(14)	2995.1(13)	44.2(4)
O(6)	1525.9(11)	1151.9(9)	1564.3(7)	15.6(2)
O(7)	3265.6(11)	723.5(9)	3172.9(7)	17.3(2)
C(1)	5444.4(18)	5082.6(14)	2325.2(11)	22.2(3)
C(2)	2989(2)	3663.9(17)	1137.0(13)	29.1(4)
C(3)	5466.1(19)	2366.3(15)	2295.6(12)	23.3(3)
C(4)	5106.4(17)	3723.9(15)	3885.1(12)	22.2(3)
C(5)	2330(2)	4733.4(15)	2818.3(13)	26.1(3)
C(6)	47.0(15)	388.6(13)	1288.1(10)	14.7(2)
C(7)	617.4(16)	1552.0(12)	3084.0(9)	14.4(2)
C(8)	-170.4(15)	-513.8(12)	2055.7(10)	14.7(2)
C(9)	498.8(16)	90.0(13)	3068.4(10)	15.4(2)
C(10)	2225.8(17)	-326.9(13)	3356.0(10)	17.9(3)
C(11)	2238.7(18)	-1410.9(13)	2698.7(11)	20.5(3)
C(12)	914.4(17)	-1558.4(13)	2024.3(10)	17.7(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(13)	-1894.0(17)	-1039.9(14)	1836.8(11)	19.6(3)
C(14)	-467.6(19)	-378.2(15)	3706.0(11)	21.9(3)
C(15)	2883(2)	-620.0(15)	4354.5(11)	26.9(3)
C(16)	3670(2)	-2142.1(16)	2834.4(15)	32.8(4)
C(17)	470(2)	-2585.2(14)	1280.7(12)	24.5(3)
C(18)	-1270.1(17)	1207.9(14)	843.8(10)	18.2(3)
C(19)	-1206.1(19)	2499.0(15)	1035.1(11)	22.0(3)
C(20)	-2426(2)	3204.1(18)	587.9(13)	32.5(4)
C(21)	-3706(2)	2636(2)	-66.2(14)	38.0(5)
C(22)	-3756(2)	1368(2)	-289.8(13)	35.6(4)
C(23)	-2544.5(18)	661.4(17)	154.8(11)	25.1(3)
C(24)	831.3(16)	2258.1(12)	4003.9(10)	15.5(2)
C(25)	-473.9(17)	2764.6(13)	4207.5(10)	18.7(3)
C(26)	-341.1(18)	3432.4(14)	5032.8(11)	20.8(3)
C(27)	1112.5(18)	3627.1(14)	5674.9(11)	21.0(3)
C(28)	2418.6(18)	3143.0(14)	5483.1(10)	20.6(3)
C(29)	2278.4(17)	2461.5(13)	4660.5(10)	18.2(3)

Tabelle xx.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **120**.

W-C(1)	2.0166(16)	C(8)-C(12)	1.5255(19)
W-C(3)	2.0342(16)	C(8)-C(13)	1.5356(19)
W-C(2)	2.0379(18)	C(8)-C(9)	1.5838(19)
W-C(4)	2.0409(17)	C(9)-C(14)	1.521(2)
W-C(5)	2.0491(17)	C(9)-C(10)	1.571(2)
W-P	2.4573(4)	C(10)-C(11)	1.501(2)
P-O(7)	1.6090(10)	C(10)-C(15)	1.519(2)
P-O(6)	1.6140(11)	C(11)-C(12)	1.331(2)
P-C(7)	1.8287(14)	C(11)-C(16)	1.501(2)
O(1)-C(1)	1.144(2)	C(12)-C(17)	1.499(2)
O(2)-C(2)	1.139(2)	C(18)-C(23)	1.397(2)
O(3)-C(3)	1.139(2)	C(18)-C(19)	1.398(2)
O(4)-C(4)	1.141(2)	C(19)-C(20)	1.397(2)
O(5)-C(5)	1.140(2)	C(20)-C(21)	1.382(3)
O(6)-C(6)	1.4508(15)	C(21)-C(22)	1.383(3)
O(7)-C(10)	1.4878(17)	C(22)-C(23)	1.391(2)
C(6)-C(18)	1.5300(19)	C(24)-C(29)	1.3968(19)
C(6)-C(8)	1.5788(19)	C(24)-C(25)	1.402(2)
C(7)-C(24)	1.5161(19)	C(25)-C(26)	1.386(2)
C(7)-C(9)	1.5639(19)	C(26)-C(27)	1.390(2)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(27)-C(28)	1.385(2)	C(28)-C(29)	1.388(2)
C(1)-W-C(3)	91.98(6)	C(12)-C(8)-C(9)	102.79(11)
C(1)-W-C(2)	85.57(7)	C(13)-C(8)-C(9)	114.04(12)
C(3)-W-C(2)	90.44(7)	C(6)-C(8)-C(9)	113.52(10)
C(1)-W-C(4)	90.62(6)	C(14)-C(9)-C(7)	110.84(12)
C(3)-W-C(4)	88.93(7)	C(14)-C(9)-C(10)	111.94(12)
C(2)-W-C(4)	176.11(6)	C(7)-C(9)-C(10)	107.16(10)
C(1)-W-C(5)	96.46(6)	C(14)-C(9)-C(8)	111.65(11)
C(3)-W-C(5)	171.27(6)	C(7)-C(9)-C(8)	111.63(11)
C(2)-W-C(5)	92.42(8)	C(10)-C(9)-C(8)	103.31(11)
C(4)-W-C(5)	88.76(7)	O(7)-C(10)-C(11)	108.06(12)
C(1)-W-P	172.82(5)	O(7)-C(10)-C(15)	106.60(11)
C(3)-W-P	82.54(5)	C(11)-C(10)-C(15)	112.63(12)
C(2)-W-P	89.82(5)	O(7)-C(10)-C(9)	106.79(10)
C(4)-W-P	93.90(4)	C(11)-C(10)-C(9)	105.02(11)
C(5)-W-P	89.22(5)	C(15)-C(10)-C(9)	117.31(13)
O(7)-P-O(6)	106.80(6)	C(12)-C(11)-C(10)	111.88(13)
O(7)-P-C(7)	94.29(6)	C(12)-C(11)-C(16)	128.30(15)
O(6)-P-C(7)	100.24(6)	C(10)-C(11)-C(16)	119.77(14)
O(7)-P-W	111.95(4)	C(11)-C(12)-C(17)	126.78(14)
O(6)-P-W	109.81(4)	C(11)-C(12)-C(8)	112.33(13)
C(7)-P-W	131.03(5)	C(17)-C(12)-C(8)	120.87(13)
C(6)-O(6)-P	124.51(9)	C(23)-C(18)-C(19)	117.90(14)
C(10)-O(7)-P	112.58(8)	C(23)-C(18)-C(6)	118.46(14)
O(1)-C(1)-W	176.35(15)	C(19)-C(18)-C(6)	123.42(13)
O(2)-C(2)-W	176.33(17)	C(20)-C(19)-C(18)	120.82(16)
O(3)-C(3)-W	176.43(15)	C(21)-C(20)-C(19)	120.26(18)
O(4)-C(4)-W	178.56(15)	C(20)-C(21)-C(22)	119.57(16)
O(5)-C(5)-W	176.64(15)	C(21)-C(22)-C(23)	120.37(17)
O(6)-C(6)-C(18)	109.17(11)	C(22)-C(23)-C(18)	120.96(17)
O(6)-C(6)-C(8)	112.16(10)	C(29)-C(24)-C(25)	117.53(13)
C(18)-C(6)-C(8)	120.12(11)	C(29)-C(24)-C(7)	123.48(13)
C(24)-C(7)-C(9)	117.44(11)	C(25)-C(24)-C(7)	118.97(12)
C(24)-C(7)-P	114.25(9)	C(26)-C(25)-C(24)	121.39(13)
C(9)-C(7)-P	98.43(9)	C(25)-C(26)-C(27)	120.08(14)
C(12)-C(8)-C(13)	110.82(11)	C(28)-C(27)-C(26)	119.39(14)
C(12)-C(8)-C(6)	105.64(11)	C(27)-C(28)-C(29)	120.40(14)
C(13)-C(8)-C(6)	109.51(11)	C(28)-C(29)-C(24)	121.20(14)

xxi. {Pentacarbonyl[3,4,5,6,7,8-hexamethyl-2-phenyl-9,10-dioxo-1-phosphatricyclo[4.3.1.0^{3,7}]non-4-en-κP]wolfram (0)} (gstr019) [121]

[AA2]

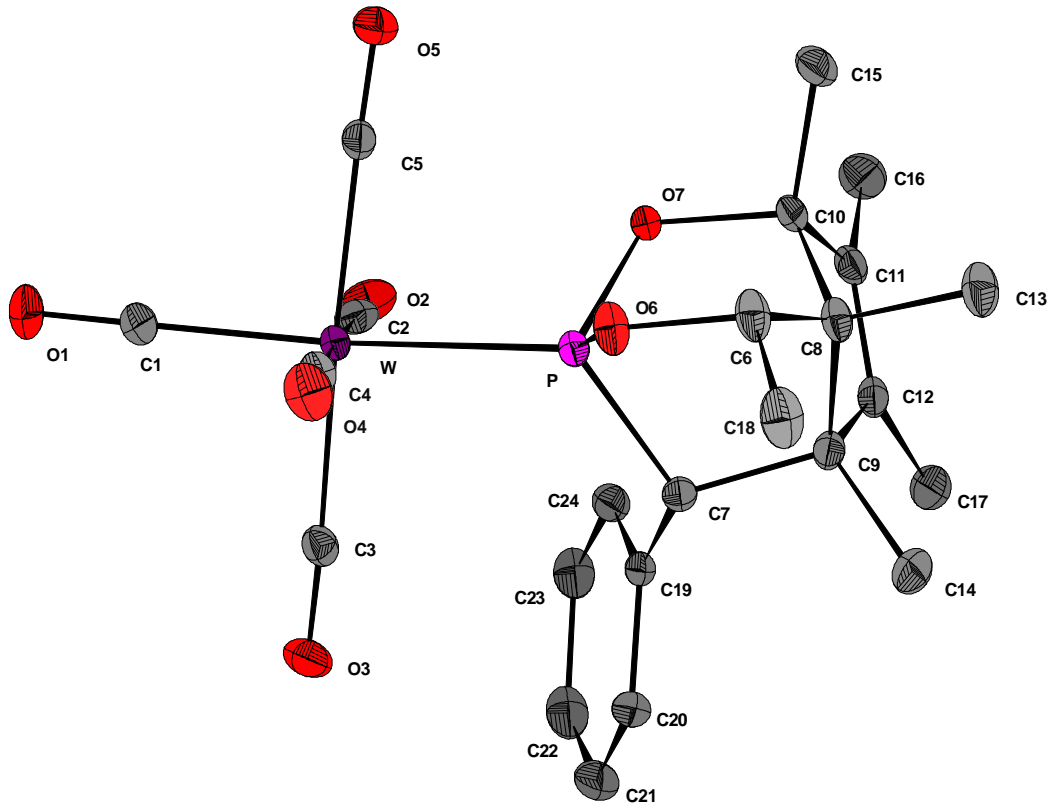


Tabelle xxi.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **121**.

Strukturname	MBO-176.2/GSTR019	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₅ O ₇ PW	
Molare Masse	640.26	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 10.4536(2) Å	α = 90 °
	b = 15.8144(4) Å	β = 99.6078(15) °
	c = 14.8700(4) Å	γ = 90 °
Elementarzellvolumen	2423.79(10) Å ³	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.755 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.873 mm ⁻¹	
F(000)	1256	
Kristallgröße	0.40 x 0.40 x 0.30 mm	

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

Gemessener θ -Bereich	2.78 to 30.00 °
Indexgrenzen	-14 \leq h \leq 14, -22 \leq k \leq 21, -19 \leq l \leq 20
Reflexe, gemessen / unabhängig	26294 / 7065 [$R_{\text{int}} = 0.0479$]
Vollständigkeit für $\theta = 30.00$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.39190 und 0.23762
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	7065 / 0 / 304
Goodness-of-Fit an F^2	0.963
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0224$, $wR_2 = 0.0419$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0337$, $wR_2 = 0.0438$
Größtes Maximum und Minimum	1.699 und -1.139 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle xxi.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **121**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1320(2)	489(2)	2949(2)	32(1)
C(2)	2356(2)	2083(2)	2423(2)	28(1)
C(3)	28(2)	1424(2)	1397(2)	27(1)
C(4)	1330(2)	-169(2)	1156(2)	31(1)
C(5)	3728(2)	578(2)	2216(2)	26(1)
C(6)	3417(2)	775(2)	-1037(2)	32(1)
C(7)	1771(2)	2105(1)	-455(1)	21(1)
C(8)	3807(2)	1704(2)	-1085(2)	26(1)
C(9)	2699(2)	2385(1)	-1141(2)	23(1)
C(10)	4687(2)	2006(2)	-190(2)	26(1)
C(11)	4563(2)	2954(1)	-239(2)	25(1)
C(12)	3462(2)	3169(1)	-776(2)	24(1)
C(13)	4557(2)	1796(2)	-1890(2)	37(1)
C(14)	1886(2)	2534(2)	-2088(2)	36(1)
C(15)	6053(2)	1655(2)	9(2)	37(1)
C(16)	5509(2)	3516(2)	352(2)	39(1)
C(17)	2967(2)	4047(1)	-1008(2)	35(1)
C(18)	2511(3)	402(2)	-1847(2)	43(1)
C(19)	1081(2)	2819(1)	-60(2)	23(1)
C(20)	-199(2)	3011(2)	-432(2)	31(1)
C(21)	-850(2)	3665(2)	-89(2)	44(1)
C(22)	-246(3)	4129(2)	646(2)	42(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(23)	1020(2)	3944(2)	1031(2)	34(1)
C(24)	1675(2)	3302(1)	677(2)	26(1)
O(1)	1021(2)	204(1)	3595(1)	49(1)
O(2)	2637(2)	2711(1)	2770(1)	40(1)
O(3)	-991(1)	1696(1)	1206(1)	41(1)
O(4)	1026(2)	-785(1)	787(1)	44(1)
O(5)	4794(1)	407(1)	2444(1)	39(1)
O(6)	2813(2)	589(1)	-231(1)	30(1)
O(7)	4087(1)	1754(1)	620(1)	24(1)
P	2643(1)	1383(1)	412(1)	20(1)
W	1856(1)	951(1)	1807(1)	20(1)

Tabelle xxi.3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **121**.

C(1)-O(1)	1.150(3)	C(10)-C(15)	1.515(3)
C(1)-W	2.012(3)	C(11)-C(12)	1.331(3)
C(2)-O(2)	1.134(3)	C(11)-C(16)	1.499(3)
C(2)-W	2.039(2)	C(12)-C(17)	1.503(3)
C(3)-O(3)	1.140(2)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(3)-W	2.048(2)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(4)-O(4)	1.138(3)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(4)-W	2.049(3)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(5)-O(5)	1.143(2)	C(14)-H(14B)	0.9800
C(5)-W	2.036(2)	C(14)-H(14C)	0.9800
C(6)-O(6)	1.475(3)	C(15)-H(15A)	0.9800
C(6)-C(18)	1.522(3)	C(15)-H(15B)	0.9800
C(6)-C(8)	1.529(3)	C(15)-H(15C)	0.9800
C(6)-H(6A)	1.0000	C(16)-H(16A)	0.9800
C(7)-C(19)	1.511(3)	C(16)-H(16B)	0.9800
C(7)-C(9)	1.584(3)	C(16)-H(16C)	0.9800
C(7)-P	1.845(2)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(7)-H(7A)	1.0000	C(17)-H(17B)	0.9800
C(8)-C(13)	1.544(3)	C(17)-H(17C)	0.9800
C(8)-C(10)	1.562(3)	C(18)-H(18C)	0.9800
C(8)-C(9)	1.573(3)	C(18)-H(18B)	0.9800
C(9)-C(12)	1.524(3)	C(18)-H(18A)	0.9800
C(9)-C(14)	1.537(3)	C(19)-C(24)	1.393(3)
C(10)-O(7)	1.501(3)	C(19)-C(20)	1.393(3)
C(10)-C(11)	1.505(3)	C(20)-C(21)	1.382(4)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(20)-H(20A)	0.9500	C(23)-H(23A)	0.9500
C(21)-C(22)	1.379(4)	C(24)-H(24A)	0.9500
C(21)-H(21A)	0.9500	O(6)-P	1.6058(17)
C(22)-C(23)	1.382(4)	O(7)-P	1.6009(14)
C(22)-H(22A)	0.9500	P-W	2.4532(6)
C(23)-C(24)	1.377(3)		
O(1)-C(1)-W	178.2(2)	C(11)-C(10)-C(8)	103.28(18)
O(2)-C(2)-W	179.6(2)	C(15)-C(10)-C(8)	117.1(2)
O(3)-C(3)-W	177.1(2)	C(12)-C(11)-C(16)	128.4(2)
O(4)-C(4)-W	179.1(2)	C(12)-C(11)-C(10)	109.97(19)
O(5)-C(5)-W	176.9(2)	C(16)-C(11)-C(10)	121.20(19)
O(6)-C(6)-C(18)	105.78(19)	C(11)-C(12)-C(17)	127.1(2)
O(6)-C(6)-C(8)	112.49(19)	C(11)-C(12)-C(9)	110.82(19)
C(18)-C(6)-C(8)	118.1(2)	C(17)-C(12)-C(9)	122.06(18)
O(6)-C(6)-H(6A)	106.6	C(8)-C(13)-H(13A)	109.5
C(18)-C(6)-H(6A)	106.6	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
C(8)-C(6)-H(6A)	106.6	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(19)-C(7)-C(9)	115.20(18)	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
C(19)-C(7)-P	113.77(15)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(7)-P	109.76(13)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(19)-C(7)-H(7A)	105.8	C(9)-C(14)-H(14A)	109.5
C(9)-C(7)-H(7A)	105.8	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
P-C(7)-H(7A)	105.8	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(6)-C(8)-C(13)	107.47(19)	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
C(6)-C(8)-C(10)	112.24(19)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-C(8)-C(10)	109.19(18)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(6)-C(8)-C(9)	117.43(19)	C(10)-C(15)-H(15A)	109.5
C(13)-C(8)-C(9)	111.03(19)	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
C(10)-C(8)-C(9)	99.18(17)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(12)-C(9)-C(14)	112.21(19)	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
C(12)-C(9)-C(8)	101.59(16)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(14)-C(9)-C(8)	116.33(19)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(12)-C(9)-C(7)	109.79(18)	C(11)-C(16)-H(16A)	109.5
C(14)-C(9)-C(7)	109.13(16)	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
C(8)-C(9)-C(7)	107.45(17)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
O(7)-C(10)-C(11)	105.06(18)	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
O(7)-C(10)-C(15)	104.66(17)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(11)-C(10)-C(15)	116.48(19)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
O(7)-C(10)-C(8)	109.63(16)	C(12)-C(17)-H(17A)	109.5

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(12)-C(17)-H(17B)	109.5	C(23)-C(24)-C(19)	121.3(2)
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(23)-C(24)-H(24A)	119.3
C(12)-C(17)-H(17C)	109.5	C(19)-C(24)-H(24A)	119.3
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(6)-O(6)-P	115.66(14)
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(10)-O(7)-P	116.71(12)
C(6)-C(18)-H(18C)	109.5	O(7)-P-O(6)	101.92(8)
C(6)-C(18)-H(18B)	109.5	O(7)-P-C(7)	104.38(9)
H(18C)-C(18)-H(18B)	109.5	O(6)-P-C(7)	99.16(9)
C(6)-C(18)-H(18A)	109.5	O(7)-P-W	112.14(6)
H(18C)-C(18)-H(18A)	109.5	O(6)-P-W	111.82(6)
H(18B)-C(18)-H(18A)	109.5	C(7)-P-W	124.55(7)
C(24)-C(19)-C(20)	117.8(2)	C(1)-W-C(5)	91.83(9)
C(24)-C(19)-C(7)	122.45(18)	C(1)-W-C(2)	91.51(10)
C(20)-C(19)-C(7)	119.8(2)	C(5)-W-C(2)	87.63(9)
C(21)-C(20)-C(19)	121.0(2)	C(1)-W-C(3)	90.37(9)
C(21)-C(20)-H(20A)	119.5	C(5)-W-C(3)	175.39(9)
C(19)-C(20)-H(20A)	119.5	C(2)-W-C(3)	88.25(9)
C(22)-C(21)-C(20)	120.2(2)	C(1)-W-C(4)	89.67(10)
C(22)-C(21)-H(21A)	119.9	C(5)-W-C(4)	93.41(9)
C(20)-C(21)-H(21A)	119.9	C(2)-W-C(4)	178.40(9)
C(21)-C(22)-C(23)	119.7(2)	C(3)-W-C(4)	90.65(9)
C(21)-C(22)-H(22A)	120.1	C(1)-W-P	174.16(7)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.1	C(5)-W-P	83.82(7)
C(24)-C(23)-C(22)	120.0(2)	C(2)-W-P	92.20(7)
C(24)-C(23)-H(23A)	120.0	C(3)-W-P	94.25(7)
C(22)-C(23)-H(23A)	120.0	C(4)-W-P	86.72(7)

Tabelle xxi.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **121**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	28(1)	39(2)	30(1)	3(1)	10(1)	3(1)
C(2)	26(1)	33(1)	23(1)	-3(1)	-1(1)	7(1)
C(3)	25(1)	32(1)	24(1)	-3(1)	7(1)	-3(1)
C(4)	30(1)	31(1)	32(1)	3(1)	9(1)	-4(1)
C(5)	27(1)	26(1)	26(1)	5(1)	8(1)	2(1)
C(6)	43(1)	29(1)	30(1)	-4(1)	21(1)	1(1)
C(7)	20(1)	25(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(8)	30(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
C(9)	26(1)	25(1)	20(1)	3(1)	6(1)	-1(1)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(10)	20(1)	32(1)	28(1)	7(1)	11(1)	4(1)
C(11)	21(1)	26(1)	29(1)	2(1)	9(1)	-5(1)
C(12)	28(1)	23(1)	25(1)	4(1)	11(1)	0(1)
C(13)	48(1)	35(2)	35(2)	1(1)	23(1)	3(1)
C(14)	38(1)	47(2)	23(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
C(15)	25(1)	39(2)	51(2)	12(1)	15(1)	8(1)
C(16)	32(1)	39(2)	45(2)	2(1)	0(1)	-12(1)
C(17)	35(1)	29(1)	42(2)	12(1)	8(1)	2(1)
C(18)	56(2)	39(2)	35(2)	-12(1)	18(1)	-13(1)
C(19)	20(1)	24(1)	25(1)	8(1)	5(1)	0(1)
C(20)	22(1)	39(2)	33(1)	9(1)	3(1)	0(1)
C(21)	28(1)	52(2)	54(2)	18(2)	13(1)	13(1)
C(22)	48(2)	30(2)	54(2)	11(1)	28(2)	19(1)
C(23)	42(1)	25(1)	38(2)	-1(1)	16(1)	3(1)
C(24)	23(1)	26(1)	30(1)	2(1)	6(1)	1(1)
O(1)	49(1)	66(1)	36(1)	16(1)	22(1)	4(1)
O(2)	45(1)	35(1)	34(1)	-10(1)	-8(1)	6(1)
O(3)	23(1)	57(1)	43(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
O(4)	50(1)	34(1)	50(1)	-9(1)	13(1)	-14(1)
O(5)	26(1)	43(1)	46(1)	12(1)	6(1)	6(1)
O(6)	44(1)	19(1)	33(1)	-5(1)	20(1)	-2(1)
O(7)	19(1)	31(1)	23(1)	8(1)	6(1)	0(1)
P	21(1)	20(1)	20(1)	1(1)	6(1)	0(1)
W	19(1)	23(1)	19(1)	1(1)	6(1)	0(1)

Tabelle xxi.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **121**.

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	4238	439	-967	39
H(7A)	1073	1758	-822	26
H(13A)	3967	1694	-2464	56
H(13B)	5266	1384	-1824	56
H(13C)	4914	2369	-1893	56
H(14A)	1224	2964	-2043	55
H(14B)	1462	2004	-2314	55
H(14C)	2451	2727	-2509	55
H(15A)	6563	1887	-430	56
H(15B)	6022	1037	-45	56
H(15C)	6457	1812	629	56

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

H(16A)	6378	3435	200	59
H(16B)	5521	3371	995	59
H(16C)	5247	4107	248	59
H(17A)	2038	4072	-980	53
H(17B)	3107	4194	-1624	53
H(17C)	3434	4449	-570	53
H(18C)	2408	-205	-1751	64
H(18B)	2879	491	-2404	64
H(18A)	1664	680	-1909	64
H(20A)	-631	2686	-929	38
H(21A)	-1716	3795	-360	53
H(22A)	-698	4573	886	50
H(23A)	1438	4260	1539	41
H(24A)	2550	3187	939	31

Tabelle xxi.6: Torsionswinkel [°] für **121**.

O(6)-C(6)-C(8)-C(13)	173.87(19)	C(13)-C(8)-C(10)-O(7)	-168.25(18)
C(18)-C(6)-C(8)-C(13)	-62.4(3)	C(9)-C(8)-C(10)-O(7)	75.6(2)
O(6)-C(6)-C(8)-C(10)	53.8(3)	C(6)-C(8)-C(10)-C(11)	-160.76(18)
C(18)-C(6)-C(8)-C(10)	177.5(2)	C(13)-C(8)-C(10)-C(11)	80.2(2)
O(6)-C(6)-C(8)-C(9)	-60.2(3)	C(9)-C(8)-C(10)-C(11)	-36.0(2)
C(18)-C(6)-C(8)-C(9)	63.5(3)	C(6)-C(8)-C(10)-C(15)	69.8(3)
C(6)-C(8)-C(9)-C(12)	156.9(2)	C(13)-C(8)-C(10)-C(15)	-49.3(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(12)	-78.9(2)	C(9)-C(8)-C(10)-C(15)	-165.45(19)
C(10)-C(8)-C(9)-C(12)	35.9(2)	O(7)-C(10)-C(11)-C(12)	-91.6(2)
C(6)-C(8)-C(9)-C(14)	-80.9(3)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	153.2(2)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	43.3(3)	C(8)-C(10)-C(11)-C(12)	23.3(2)
C(10)-C(8)-C(9)-C(14)	158.04(19)	O(7)-C(10)-C(11)-C(16)	81.4(2)
C(6)-C(8)-C(9)-C(7)	41.7(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-33.9(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(7)	165.87(18)	C(8)-C(10)-C(11)-C(16)	-163.7(2)
C(10)-C(8)-C(9)-C(7)	-79.37(19)	C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	7.7(4)
C(19)-C(7)-C(9)-C(12)	41.7(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	179.9(2)
P-C(7)-C(9)-C(12)	-88.21(18)	C(16)-C(11)-C(12)-C(9)	-171.3(2)
C(19)-C(7)-C(9)-C(14)	-81.6(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(9)	1.0(3)
P-C(7)-C(9)-C(14)	148.42(16)	C(14)-C(9)-C(12)-C(11)	-149.5(2)
C(19)-C(7)-C(9)-C(8)	151.44(17)	C(8)-C(9)-C(12)-C(11)	-24.6(2)
P-C(7)-C(9)-C(8)	21.5(2)	C(7)-C(9)-C(12)-C(11)	88.9(2)
C(6)-C(8)-C(10)-O(7)	-49.2(2)	C(14)-C(9)-C(12)-C(17)	31.5(3)

DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE

C(8)-C(9)-C(12)-C(17)	156.4(2)	O(5)-C(5)-W-C(1)	-120(4)
C(7)-C(9)-C(12)-C(17)	-90.1(2)	O(5)-C(5)-W-C(2)	-28(4)
C(9)-C(7)-C(19)-C(24)	-81.2(3)	O(5)-C(5)-W-C(3)	-1(5)
P-C(7)-C(19)-C(24)	46.7(3)	O(5)-C(5)-W-C(4)	150(4)
C(9)-C(7)-C(19)-C(20)	99.1(2)	O(5)-C(5)-W-P	64(4)
P-C(7)-C(19)-C(20)	-132.97(19)	O(2)-C(2)-W-C(1)	43(38)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.8(3)	O(2)-C(2)-W-C(5)	-49(38)
C(7)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.5(2)	O(2)-C(2)-W-C(3)	133(38)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.5(4)	O(2)-C(2)-W-C(4)	180(100)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.9(4)	O(2)-C(2)-W-P	-133(38)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.4(4)	O(3)-C(3)-W-C(1)	39(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-1.0(4)	O(3)-C(3)-W-C(5)	-80(4)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.4(3)	O(3)-C(3)-W-C(2)	-53(4)
C(7)-C(19)-C(24)-C(23)	-179.3(2)	O(3)-C(3)-W-C(4)	129(4)
C(18)-C(6)-O(6)-P	-128.53(17)	O(3)-C(3)-W-P	-145(4)
C(8)-C(6)-O(6)-P	1.8(2)	O(4)-C(4)-W-C(1)	117(15)
C(11)-C(10)-O(7)-P	101.22(17)	O(4)-C(4)-W-C(5)	-151(15)
C(15)-C(10)-O(7)-P	-135.57(16)	O(4)-C(4)-W-C(2)	-20(17)
C(8)-C(10)-O(7)-P	-9.2(2)	O(4)-C(4)-W-C(3)	26(15)
C(10)-O(7)-P-O(6)	57.86(15)	O(4)-C(4)-W-P	-68(15)
C(10)-O(7)-P-C(7)	-44.97(16)	O(7)-P-W-C(1)	-78.6(7)
C(10)-O(7)-P-W	177.60(12)	O(6)-P-W-C(1)	35.1(7)
C(6)-O(6)-P-O(7)	-53.60(17)	C(7)-P-W-C(1)	154.1(7)
C(6)-O(6)-P-C(7)	53.33(17)	O(7)-P-W-C(5)	-36.62(9)
C(6)-O(6)-P-W	-173.56(14)	O(6)-P-W-C(5)	77.16(9)
C(19)-C(7)-P-O(7)	-93.02(15)	C(7)-P-W-C(5)	-163.90(11)
C(9)-C(7)-P-O(7)	37.70(16)	O(7)-P-W-C(2)	50.76(9)
C(19)-C(7)-P-O(6)	162.07(14)	O(6)-P-W-C(2)	164.54(9)
C(9)-C(7)-P-O(6)	-67.21(15)	C(7)-P-W-C(2)	-76.52(10)
C(19)-C(7)-P-W	37.44(17)	O(7)-P-W-C(3)	139.17(9)
C(9)-C(7)-P-W	168.17(11)	O(6)-P-W-C(3)	-107.05(9)
O(1)-C(1)-W-C(5)	-65(6)	C(7)-P-W-C(3)	11.89(11)
O(1)-C(1)-W-C(2)	-152(6)	O(7)-P-W-C(4)	-130.41(9)
O(1)-C(1)-W-C(3)	119(6)	O(6)-P-W-C(4)	-16.64(9)
O(1)-C(1)-W-C(4)	29(6)	C(7)-P-W-C(4)	102.31(11)
O(1)-C(1)-W-P	-23(7)		
