

Synthese und Reaktivität von Azaphosphiridinkomplexen

Inauguraldissertation

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

vorgelegt von
Stefan Fankel
aus Neuwied

Bonn, 2010

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

Erstgutachter: Prof. Dr. Rainer Streubel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Edgar Niecke

Eingereicht am 08.12.2010

Tag der Promotion: 28.01.2011

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/ elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2011

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

- S. Fankel, H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, V. Chu, C. Müller, R. Streubel: *“Novel access to azaphosphiridine complexes and first applications using broensted acid-induced ring expansion reactions” Dalton Transactions* **2010**, 39, 3472-3481.
- H. Helten, S. Fankel, O. Feier-lova, M. Nieger, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *„Strong Evidence for an Unprecedented Borderline Case of Dissociation and Cycloaddition in Open-Shell 1,3-Dipole Chemistry: Transient Nitrilium Phosphane-Ylide Complex Radical Cations” European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 3226-3237.
- R. Streubel, M. Beckmann, C. Neumann, S. Fankel, H. Helten, O. Feier-lova, P.G. Jones, M. Nieger: *“Synthesis, structure and ring expansion reactions of a C-ferrocenyl-substituted 2H-azaphosphirene tungsten complex”, European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2090-2095.

Tagungsbeiträge:

- S. Fankel, Kolloquium des Instituts für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 15. April **2010**, *“Synthese und Reaktionen von Azaphosphiridin-Komplexen“*, Vortrag.
- S. Fankel, R. Streubel, 3. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiter-Workshop, Tecklenburg/Deutschland, 4.-5. April **2009**: *„Synthesis and ring expansion reaction of azaphosphiridine complexes“*, Vortrag.
- S. Fankel, R. Streubel, 6th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Florenz/Italien, März **2009**: *“Syntheses and selective ring expansion of azaphosphiridine complexes”*, Poster P-18.
- S. Fankel, R. Streubel, 7th Colloquium on Ferrocene and Related Compounds, Düsseldorf/Deutschland 16.-18. Februar **2009**: *“Large Ligand Architectures with Redoxactive Groups via Ring Expansion Reactions of C-Ferrocenyl-substituted Azaphosphiridine Complexes”*, Poster P-22.
- S. Fankel, R. Streubel, SFB 624 Workshop, Bad Honnef/Deutschland, 26.-28. Januar **2009**; *“Triflatsäure-induzierte Ringerweiterung von Mono- und Bis(azaphosphiridinkomplexen)“*, Poster TP A3.

- S. Fankel, R. Streubel, SFB 624 Doktoranden-Workshop, Bonn/Deutschland, 9.-10. Oktober **2008**; *“Erste Ergebnisse zur Brönstedtsäure-induzierten Ringerweiterung von Mono- und Bis(azaphosphiridin)komplexen“*, Vortrag und Poster TP A3.
- S. Fankel, R. Streubel, XVth International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, St Petersburg/Russland, 25.-30. März **2008**; *“Synthesis and Ring-Expansion of Azaphosphiridine Complexes“*, Poster P-36.
- S. Fankel, Vortrag bei Prof. C. Reed, Riverside/USA, 16. November **2007**: *“Selective P,N-Bond Activation in Phosphorus Heterocycles“*, Vortrag.
- S. Fankel, H. Helten, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, SFB 624, International Symposium “Complex Molecular Architectures on Surfaces”, Bonn/Deutschland, 12. Oktober **2006**: *“Preliminary studies on template-directed synthesis of N,P-cavitand complexes having ferrocene-1,1'-diyl bridges“*, Poster A3-II.
- S. Fankel, H. Helten, M. Nieger, R. Streubel, International Conference on Organometallic Chemistry, Zaragoza/Spanien, Juli **2006**: *“Preliminary studies on template-directed synthesis of N,P-cavitand complexes having ferrocenediyl bridges“*, Poster P-54.
- H. Helten, S. Fankel, R. Streubel, Schleiden/Deutschland, SFB 624 Workshop "Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung", 03.-04. November **2005**, *“Erste Untersuchungen zur templatgesteuerten Synthese polyfunktioneller N,P-Cavitanden“*, Poster P-A3-II.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel danke ich für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und seine Unterstützung in jeder Hinsicht. Dazu zählen seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, die großzügige Bereitstellung von Mitteln zur Anfertigung dieser Arbeit, sowie das Ermöglichen eines Auslandsaufenthaltes und der Teilnahme an diversen Tagungen.

Herrn Prof. E. Niecke danke ich für das Interesse an der vorliegenden Arbeit und die freundliche Übernahme des Koreferates sowie für die vielen hilfreichen Anregungen und Diskussionen im Rahmen der gemeinsamen Arbeitskreiseminare.

Herrn Prof. C. A. Reed danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe an der University of California in Riverside. Darüberhinaus danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit, insbesondere Ami Avelar sowie Dr. Evgenii Stoyanov und Irina Stoyanova für die Einarbeitung in die Carboranchemie.

Dr. Holger Helten und Herrn Gerd von Frantzius danke ich für die theoretischen Untersuchungen, die Anregungen und Diskussionen und das IT-Management.

Für die Anfertigung von Einkristallröntgenstrukturanalysen gilt mein Dank Herrn Dr. Gregor Schnakenburg, Herrn Dr. Jörg Daniels und Herrn Dr. Martin Nieger.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Zentralanalytik der Chemischen Institute. Vor allem gilt mein Dank, für die Aufnahme zahlreicher Spektren und die Durchführung der NMR-Sondermessungen, Frau Karin Prochnicki. Darüberhinaus danke ich Frau Hannelore Spitz und Herrn Claus Schmidt für die Aufnahme von NMR-Spektren sowie für die anregende und hilfreiche Diskussion. Frau Dr. Marianne Engeser und ihren Mitarbeiterinnen Frau Sondag und Frau Peters-Pflaumenbaum für danke ich für Aufnahme von MS-Spektren; Frau Anna Martens, Frau Hannelore Spitz und Frau Dr. Sabine Rings für die Durchführung der Elementaranalysen. Weiterhin

gilt mein Dank den Mitarbeitern des Chemikalienlagers, der Glasbläserei, der Mechanik- und der Elektrowerkstatt, Herrn Wolfgang Klein, Frau Diwo, Frau Klein und Frau Dr. Sabine Rings, die bei vielen kleinen und großen Problemen jederzeit mit Raten und Lösungen zur Stelle waren.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich herzlich für das hervorragende Arbeitsklima und den offenen Gedankenaustausch. Vielen Dank an Gerd, Janaina, Caro, Melina, Aysel, Christian, Paresh, Lili, Susanne, Vitaly und José. Dies gilt auch für die ehemaligen Mitglieder Dr. Emanuel Ionescu und Dr. Holger Helten für die Einarbeitung sowie die vielen hilfreichen Pausen an der frischen Luft. Dr. Maren Bode, Dr. Vitaly Nesterov, Aysel Özbolat-Schön, Carolin Albrecht, Lili Duan und Susanne Sauerbrey danke ich für die NMR-(Spät-)Eingaben. Janaina Marinas Pérez danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme von IR-Spektren. Dr. Christian Schulten danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen in den Teepausen und die gemeinsamen Aktivitäten außerhalb der Dienstzeit.

Außerdem danke ich allen Vertiefungs- und ACF-Praktikanten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. R. Glaum für die gute Etagnachbarschaft sowie den Mitarbeitern und Angestellten der Arbeitskreise von Prof. Dr. J. Beck und Prof. A. Filippou für die gute Zusammenarbeit und die kurzen Dienstwege. Lars Zimmer danke ich in diesem Zusammenhang für den unkomplizierten IT-Support.

Weiterhin danke ich der DFG (SFB 624) für finanzielle Unterstützung.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meiner Mutter und meiner Familie, die mich zu jeder Zeit bedingungslos unterstützt haben.

Meinem Vater Josef *in memoriam*

Ausdauer und Entschlossenheit sind zwei Eigenschaften, die bei jedem
Unternehmen den Erfolg sichern.

L. N. Tolstoi

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVI
Abbildungsverzeichnis	XVII
Schemataverzeichnis	XIX
1. Einleitung	1
1.1. Kurze Historie der Dreiringheterocyclenchemie	1
1.2. Konzepte zur Synthese von Dreiringheterocyclen	1
1.3. Synthese von Aziridinen	3
1.4. Synthese von Phosphirane	5
1.5. Heterophosphirane und deren Komplexe	9
1.6. Reaktivität von Dreiringheterocyclen	12
1.7. Reaktionen von Aziridinen	12
1.8. Reaktionen von Phosphirane und deren Komplexen	14
1.9. Reaktionen von Azaphosphiridinen und deren Komplexen	15
1.10. Säureinduzierte Ringerweiterung von Oxaphosphirankomplexen	17
2. Motivation/Aufgabenstellung	18
3. Diskussion der Ergebnisse	20
3.1. Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen	21
3.1.1. Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen über transiente terminale Phosphinidenkomplexe	25
3.1.2. Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen mittels Reaktion intermediärer Phosphinidenoidkomplexe	27
3.1.2.1. Diskussion einiger ausgewählter NMR-Daten der Komplexe 22-24 und 27	30
3.1.2.2. Cyclovoltammetrische Untersuchungen	37
3.1.2.3. Diskussion ausgewählter IR- und UV/VIS-Daten	39
3.1.2.4. Röntgenstrukturanalyse	40
3.1.2.5. Diskussion ausgewählter massenspektrometrischer Daten	45
3.2. Reaktionen von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen	46
3.2.1. Ringerweiterungsreaktionen von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen	48
3.2.1.1. Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen mit Oleum	51
3.2.1.3. Diskussion ausgewählter massenspektrometrischer Daten	57
3.2.1.5. Diskussion ausgewählter röntgenstrukturanalytischer Daten	59
3.2.2. Experimentelle Studien zur Frage der reaktiven Intermediate: Protonierung von Azaphosphiridinkomplexen	62
3.2.2.1. Diskussion ausgewählter IR- und UV/VIS-Parameter	68
3.2.3. DFT-Rechnungen zur säureinduzierten Ringerweiterung	69

3.2.3.2.	Berechnung der DFT-Compliance-Konstanten zur Abschätzung der P-N-Bindungsaktivierung	72
3.2.4.	Weitere Studien zur säureinduzierten Ringöffnungsreaktionen	74
3.2.5.	Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex 11 mit Carbonsäuren	74
3.2.5.1.	Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex 11 mit Chlorwasserstoff	77
3.2.5.2.	Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex 11 mit etherischer HBF_4 -Lösung	80
3.3.1.	Synthese von 1,1'-ferrocendiylverbrückten Bis(azaphosphiridinkomplexen)	83
3.3.1.1.	Diskussion einiger ausgewählter NMR-Daten der Komplexe 74, 75 und 76	84
3.3.1.2.	Diskussion ausgewählter massenspektrometrischer Daten der Komplexe 74, 75 und 76	88
3.3.1.3.	Diskussion ausgewählter Daten der Röntgenstrukturanalyse	88
3.3.2.	Ringerweiterung von Bis(azaphosphiridinkomplex) 76	91
3.3.3.	Brønstedsäureinduzierte Ringerweiterung	91
3.3.3.1.	Reaktion mit einer Lewisäure in Anwesenheit eines Nitrils	95
4.	Zusammenfassung	100
5.	Experimenteller Teil	106
5.1.	Allgemeines	106
5.2.	Analytische Methoden	106
5.2.1.	Schmelzpunktbestimmung	106
5.2.2.	Kristallstrukturanalyse	107
5.2.3.	Elementaranalysen	107
5.2.4.	Massenspektrometrie	107
5.2.5.	Infrarot-Spektroskopie	108
5.2.6.	UV/Vis-Spektroskopie	108
5.2.7.	Cyclovoltammetrie	108
5.2.8.	NMR-Spektroskopie	108
5.3.	Kommerziell erhältliche Reagenzien und Lösungsmittel	109
5.4.	Literaturbekannte Verbindungen und Komplexe	110
5.5.	Entsorgung	111
5.6.	Synthese der Azaphosphiridinkomplexe	112
5.7.	Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 11	112
5.8.	Darstellung des Azaphosphiridin-Chromkomplexes 20	112
5.9.	Darstellung des Azaphosphiridin-Molybdänkomplexes 21	114
5.9.1.	Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 22	115
5.9.2.	Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 23	116
5.9.3.	Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 24	117
5.9.4.	Darstellung des Azaphosphiridin-Chromkomplexes 25	118
5.9.5.	Darstellung des Azaphosphiridin-Molybdänkomplexes 26	119
5.9.6.	Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 27	120
5.10.	Synthese der Diazaphosphol-2enkomplexe	121
5.10.1.	Darstellung der Diazaphospholen-Wolframkomplexe 44j und 44j'	121
5.10.2.	Darstellung des Diazaphospholen-Chromkomplexes 46j	122
5.10.3.	Darstellung des Diazaphospholen-Molybdänkomplexes 47j	123
5.10.4.	Darstellung des Diazaphospholen-Wolframkomplexes 45j	124

5.11.	Reaktionen von Azaphosphiridinkomplexen mit Säuren.....	125
5.11.1.	Darstellung des Azaphosphiridinium-Wolframkomplexes 50.....	125
5.11.2.	Darstellung des Azaphosphiridinium-Wolframkomplexes 51.....	126
5.11.3.	Darstellung der Komplexe 62a-d.....	127
5.11.4.	Darstellung von Komplex 65	127
5.11.5.	Darstellung von Komplex 66	128
5.12.	Synthese der Bis(azaphosphiridinkomplexe)	129
5.12.1.	Darstellung des Bis(azaphosphiridin-Chromkomplexes) 74	129
5.12.2.	Darstellung des Bis(azaphosphiridin-Molybdänkomplexes) 75	130
5.12.3.	Darstellung des Bis(azaphosphiridin-Wolframkomplexes) 76	130
5.13.	Synthese der Bis(diazaphosphol-2enkomplexe)	132
5.13.1.	Darstellung des Bis(diazaphospholen-Wolframkomplexes) 77	132
5.14.	Synthese des Cavitandkomplexes	133
5.14.1.	Darstellung des Cavitandkomplexes 79	133
6.	Abkürzungsverzeichnis	135
7.	Literaturzitate.....	140
8.	Anhang	152
8.1.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin- κ P]pentacarbonylchrom(0) 20 (GSTR132).....	152
8.2.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin- κ P]pentacarbonylmolybdän(0) 21 (GSTR051/joerg148).....	166
8.3.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-ferrocenyl-1-methyl-azaphosphiridin- κ P]pentacarbonylwolfram(0) 27 (GSTR177)	180
8.4.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-1-methyl-3-(2-thienyl) -azaphosphiridin- κ P]pentacarbonylwolfram(0) 23 (GSTR068)	240
8.5.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-(2-furanyl)-1-methyl-azaphosphiridin- κ P]pentacarbonylwolfram(0) Komplex 22 (GSTR067).....	257
8.6.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-dimethylamino-3-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κ P]pentacarbonylwolfram(0) Komplex 44j (GSTR024)	273
8.7.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-dimethylamino-3-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κ P]pentacarbonylchrom(0) Komplex 47j (GSTR126)	288
8.8.	[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-dimethylamino-3-methyl-5-ferrocenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κ P]pentacarbonylwolfram(0) Komplex 27 (GSTR027)	304
8.9.	{1,1'-Bis[2-bis(trimethylsilyl)methyl]-(1-methyl-azaphosphiridin-3-yl)- κ P]ferrocen}-bis(pentacarbonylwolfram(0)) Komplex 76 (GSTR031).....	321

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Umsätze und isolierte Ausbeuten der Synthese der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridin-Wolframkomplexe 11, 22-24 und 27.....	30
Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Daten der Azaphosphiridin-Wolframkomplexe 11, 22-24 und 26, weitere Daten von 11 und 27 sind in den Tabellen 3 und 4.....	33
Tabelle 3: Ausgewählte NMR-Daten der C-phenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexe 11 und 20-21.....	35
Tabelle 4: Ausgewählte NMR-Daten der C-ferrocenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexe 25-27.....	36
Tabelle 5: Beobachtete Produktbildung der säureinduzierte Ringerweiterungsreaktion von Komplex 11 mit den Nitrilen 43a-j.....	48
Tabelle 6: Ausgewählte NMR-Daten der 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Metallkomplexe 44j,j', 46j und 47j.....	54
Tabelle 7: Ausgewählte NMR-Daten in CDCl_3 der 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Wolframkomplexe 44j,j' und 45j,j'.....	56
Tabelle 8: Ausgewählte NMR-Daten der protonierten 1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplexe 53 und 54 sowie der neutralen Komplexe 44j und 44j'.....	67
Tabelle 9: Berechnete thermochemische Daten ($[\text{kJ mol}^{-1}]$) für die Reaktion in Schema 32 (B3LYP/aug-TZVP/ECP-60-MWB(W), COSMO CH_2Cl_2 //RI-BLYP/aug-SV(P)/ECP-60-MWB(W), COSMO CH_2Cl_2	71
Tabelle 10: ^{31}P -NMR-Daten des der Reaktionsprodukte 62a-d der Reaktion von Komplex 11 mit den Carbonsäuren 60a-d nach Schema 34.....	76
Tabelle 11: Ausgewählte NMR-Daten der C-ferrocenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexe 74, 75 und 76.....	87
Tabelle 12: Ausgewählte NMR-Daten der isolierten Komplexe 77 und 79.....	95
Tabelle 13: Produktverteilung in Prozent der Ringerweiterung von 76 und 34j mit $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	97

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Dreiringheterocyclen Ethylenoxid I, Ethylenimin II und 1 <i>H</i> -Phosphiran III. Die Benennung der Heterocyclen erfolgt nach der <i>Hantzsch-Widman-Patterson</i> -Nomenklatur.	1
Abbildung 2: Oxaphosphirane, Azaphosphiridine und deren Komplexe.	9
Abbildung 3: Isolierte und postulierte Azaphosphiridinkomplexe LIII, LIV, und LV.	11
Abbildung 4: Phosphinidenkomplex-Precursoren von Mathey, Streubel und Lammertsma.	23
Abbildung 5: linke Ordinate: Chemische Verschiebung im ³¹ P-NMR-Spektrum der Azaphosphiridin-Wolframkomplexe 11, 22-24 und 27.	32
Abbildung 6: Cyclovoltammogramm von Ferrocen (rot) und Ferrocenaldehyd (blau).	37
Abbildung 7: Cyclovoltammogramm von Fc-C(H)=NMe und Azaphosphiridinkomplex.	38
Abbildung 8: IR-Spektrum von Komplex 27.	39
Abbildung 9: Molekülstruktur von 22 im Einkristall.	41
Abbildung 10: Molekülstruktur von 23 im Einkristall.	42
Abbildung 11: Molekülstruktur von 27 im Einkristall.	43
Abbildung 12: Molekülstruktur von 20 im Einkristall.	44
Abbildung 13: Molekülstruktur von 21 im Einkristall.	45
Abbildung 14: <i>N</i> -Protoniertes Aziridin: Aziridinium LXXXIII (R = organische Substituenten). ...	46
Abbildung 15: Produktbildung bei der Darstellung der Diazaphospholenkomplexe 44a-j.	49
Abbildung 16: ³¹ P-NMR-Reaktionslösungspektren der Ringerweiterung der Komplexe 20 (unten) und 21 (oben).	50
Abbildung 17: Verwandte 1,4,2- <i>2H</i> -Diazaphospholkomplexe 48a,b der Komplexe 44j und 45j.	52
Abbildung 18: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum in CDCl ₃ (oben) C ₆ D ₆ (unten) der chromatographischen Hauptfraktion der Komplexe 44j,j'.	53
Abbildung 19: Ausschnitt aus dem ²⁹ Si-NMR-Spektrum der Hauptfraktion der versuchten Trennung der Komplexe 44j,j'.	57
Abbildung 20: Cyclovoltammogramm von Komplex 44j.	58
Abbildung 21: Cyclovoltammogramm von Komplex 45j.	59
Abbildung 22: Einzige bekannte 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Struktur als P-Oxid.	59
Abbildung 23: Molekülstruktur von 44j im Einkristall.	60
Abbildung 24: Molekülstruktur von 46j im Einkristall.	61
Abbildung 25: Molekülstruktur von 45j im Einkristall.	62

Abbildung 26: Sekundärer Phosphankomplex 52.	64
Abbildung 27: ³¹ P-NMR-Spektren der Reaktionslösung von Azaphosphiridinkomplex 27 mit Triflatsäure (CF ₃ SO ₃ H) in CD ₂ Cl ₂ bei -70 °C (unten) und bei +30 °C (oben).....	64
Abbildung 28: ³¹ P-NMR-Reaktionsverfolgung: Komplexe 53 und 54 und 44j und 44j'.....	66
Abbildung 29: ¹ H, ³¹ P-HMQC-NMR-Spektrum der Komplexe 53 und 54 bei -70 °C.....	68
Abbildung 30: Berechnete Strukturen des <i>N</i> -protonierten Azaphosphiridinmodellkomplexes.	72
Abbildung 31: Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mittels ZORA-DFT.....	73
Abbildung 32: DFT (BVP86/tzvp, IEFPCM CH ₂ Cl ₂ , G03) Compliance-Konstanten [Å/mdyn] der Modellkomplexe 59 (schwarz)/[H-59] ⁺ (grau).....	73
Abbildung 33: Bindungsstärkung (+) / -schwächung (-) [%] durch <i>N</i> -Protonierung (BVP86/tzvp, IEFPCM CH ₂ Cl ₂ , G03): 59/[H-59] ⁺	74
Abbildung 34: ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Azaphosphiridinkomplex 11 mit Essigsäure (60b) in CH ₂ Cl ₂ bei +30 °C nach 2 d bei 25 °C.....	77
Abbildung 35: Bekannte funktionalisierte Phosphankomplexe 63 und 64.	78
Abbildung 36: Hochaufgelöstes Massenspektrum von Komplex 65 als [M+H ⁺].....	80
Abbildung 37: ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung und der Verbindung 66.	81
Abbildung 38: Verbrückte Bis(phosphirenkomplexe) 68 und 69a,b, Bis(phosphetane) 70a-e und das Bis(phospholan) 71.	82
Abbildung 39: Molekülstruktur von 76 im Einkristall.....	90
Abbildung 40: ³¹ P{ ¹ H}- und ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Darstellung von Makrocyclenkomplexes 79.	92
Abbildung 41: Hochaufgelöstes Massenspektrum (HRMS) des Makrocyclenkomplexes 79 als protonierte Spezies [M+H ⁺].....	94
Abbildung 42: ³¹ P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 76 und 34j mit Li[B(C ₆ F ₅) ₄].	96
Abbildung 43: Ausschnitt und Vergrößerung von Abbildung 42.	97
Abbildung 44: Transiente Komplexe 4, 14, 35, 36 sowie (30-32)a-e und (30'-32')a-e.	101
Abbildung 45: Komplexe 50, 53 und 54.....	102
Abbildung 46: Komplexe 66, 62b und Referenzkomplex 62e.	103
Abbildung 47: Komplexe 74-76, 77j und 79.	104

Schemataverzeichnis

Schema 1: Synthese von Dreiringheterocyclen I-IV mit einem Heteroatom aus der Gruppe der Pnictogene oder Chalkogene.	3
Schema 3: Darstellungswege für Aziridine II durch Cyclisierung.....	3
Schema 4: Darstellung von Azirdinen II durch Addition an π -Systeme.....	4
Schema 5: Addition von Nucleophilen an 2 <i>H</i> -Azirene XVII.....	5
Schema 6: Synthese von Phosphiranen III nach Wagner.	5
Schema 7: Darstellung optisch aktiver Phosphirane XXIVa,b nach Marinetti.	6
Schema 8: Umlagerung von Bis(methylen)phosphoranen XXVIII zu Phosphiranen III nach Niecke.	7
Schema 9: Zugang zu Phosphirankomplexen XXXI durch [2+1]Cycloaddition von Alkenen XXX an Phosphinidenkomplexe XXIX.....	8
Schema 10: Reaktion zur Darstellung von Phosphiran III mit Zirkonocenphosphinidenkomplex XXXII.....	8
Schema 11: Synthese von λ^3 -Azaphosphiridinen XL nach Niecke.	9
Schema 12: Synthese von λ^5 -Azaphosphiridinen XLV nach Niecke.....	10
Schema 13: Synthese von λ^3 -Azaphosphiridinen L nach Majoral.....	11
Schema 14: Reaktivität von Aziridinen II gegenüber Nucleophilen und π -Systemen.	13
Schema 15: Ringerweiterung von Aziridin LX mit einem Phenylacetylen und Benzonitril.	14
Schema 16: Thermische Belastung von Phosphiranen LXIV und deren Komplexen LXVI.	14
Schema 17: Azaphosphiridine LXVIII als formale Phosphinidenquellen.	16
Schema 18: Postulierter Azaphosphiridinkomplex LXIV durch Mathey.....	16
Schema 19: Synthese der isomeren Azaphosphiridinkomplexe LXXVIII nach Lammertsma.	17
Schema 20: Ringerweiterung von Oxaphosphirankomplex LXXIX mit Nitrilen.	18
Schema 21: Thermische Aktivierung von $\sigma^3\lambda^3$ -2 <i>H</i> -Azaphosphirenkomplex 1.....	22
Schema 22: Synthese des ersten $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexes 11.....	24
Schema 23: Dreiringheterocyclensynthese durch Verwendung des transienten Phosphinidenoidkomplexes 14.....	25
Schema 24: Thermisch induzierte Synthese der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen 11 und 20-27.	26

Schema 25: Postulierter Mechanismus für die thermische Bildung der $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplexe 11 und 20-27.....	27
Schema 26: Synthese und vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplexen 11 und 20-27.....	28
Schema 27: Säureinduzierte intramolekulare Umlagerung durch Spaltung der P-P-Bindung. ..	47
Schema 28: Säureinduzierte Ringerweiterung $\sigma^3\lambda^3$-2<i>H</i>-Azaphosphirenkomplex 1.....	47
Schema 29: Säureinduzierte Ringerweiterung der $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplexe 11, 20, 21 und 27.....	50
Schema 30: Protonierung der $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplexe 11 und 27 bei tiefer Temperatur.	63
Schema 31: Säureinduzierte Ringerweiterung von 11 in Gegenwart von 43j.	65
Schema 32: Reaktionspfad für die Reaktion von 55 mit Cyanamid in Gegenwart von TfOH.....	70
Schema 33: Protonierung von $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplex 11 mit Carbonsäuren 60a-d.....	75
Schema 34: Bildung der sekundären $\sigma^3\lambda^3$-Phosphankomplexe 62a-d; Referenzverbindungen 62e-g.	77
Schema 35: Ringöffnung von $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplex 11 durch Chlorwasserstoff.....	78
Schema 36: Spaltung der P-C-Bindung in Komplex 65 und Bildung von Komplex 12.....	79
Schema 37: Vorgeschlagenes Produkt (66) der Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplex 11 mit etherischer HBF_4-Lösung und bekannter Fluorosphosphankomplex 67.....	81
Schema 38: Darstellung der Bis(azaphosphiridinkomplexe) 74, 75 und 76.....	84
Schema 39: Zweifache Ringerweiterung von Bis(azaphosphiridinkomplex) 76.....	91
Schema 40: Synthese des Cavitandkomplexes 79.	93
Schema 41: Bildung des verbrückenden Makrocyclenkomplexes 82.	94
Schema 42: <i>N</i>-Li-kordinierter Bis(azaphosphiridinkomplex) 83.....	98
Schema 43: Synthese der $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplexe 11 und 20-27.....	100
Schema 44: Säureinduzierte Ringerweiterung der $\sigma^3\lambda^3$-Azaphosphiridinkomplexe 11, 20, 21 und 27.....	102

1. Einleitung

1.1. Kurze Historie der Dreiringheterocyclenchemie

Dreigliedrige Heterocyclen sind seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt. Als erster Vertreter dieser Substanzklasse wurde 1859 von Wurtz Ethylenoxid¹ **I** (Oxiran) entdeckt.^[1] Über Aziridin² **II** (Abbildung 1) erschien etwa 30 Jahre später ein Bericht durch Gabriel.^[2] Ethylenoxid **I** ist ein bedeutender Grundstoff der chemischen Industrie. Der größte Teil wird für die Produktion von Ethylenglykol und Polyethylenglykol^[3] eingesetzt. Aziridin **II** findet z. B. als Vorstufe für das Polymer Polymin®³ der BASF SE industrielle Verwendung. Aziridinsubstituenten findet man in Zytostatika wie z. B. TEPADINA®.⁴ Der kleinste phosphorhaltige Heterocyclen, das Phosphiran **III** (Abbildung 1), wurde 1963 von Wagner synthetisiert.^[4] Vier Jahre später konnte diese, zunächst skeptisch betrachtete Synthese, endgültig bestätigt werden.^[5]

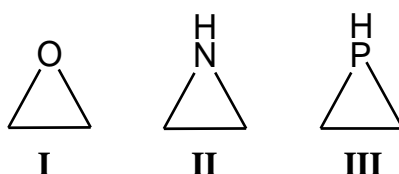


Abbildung 1: Dreiringheterocyclen Ethylenoxid **I**, Ethylenimin **II** und 1H-Phosphiran **III**.^[1, 2, 4] Die Benennung der Heterocyclen erfolgt nach der *Hantzsch-Widman-Patterson-Nomenklatur*.^[6]

1.2. Konzepte zur Synthese von Dreiringheterocyclen

Um Dreiring-Heterocyclen darzustellen werden im Allgemeinen zwei Strategien verfolgt, wobei entweder eine C-X- und eine C-C-Bindung (*i*) oder zwei C-X-

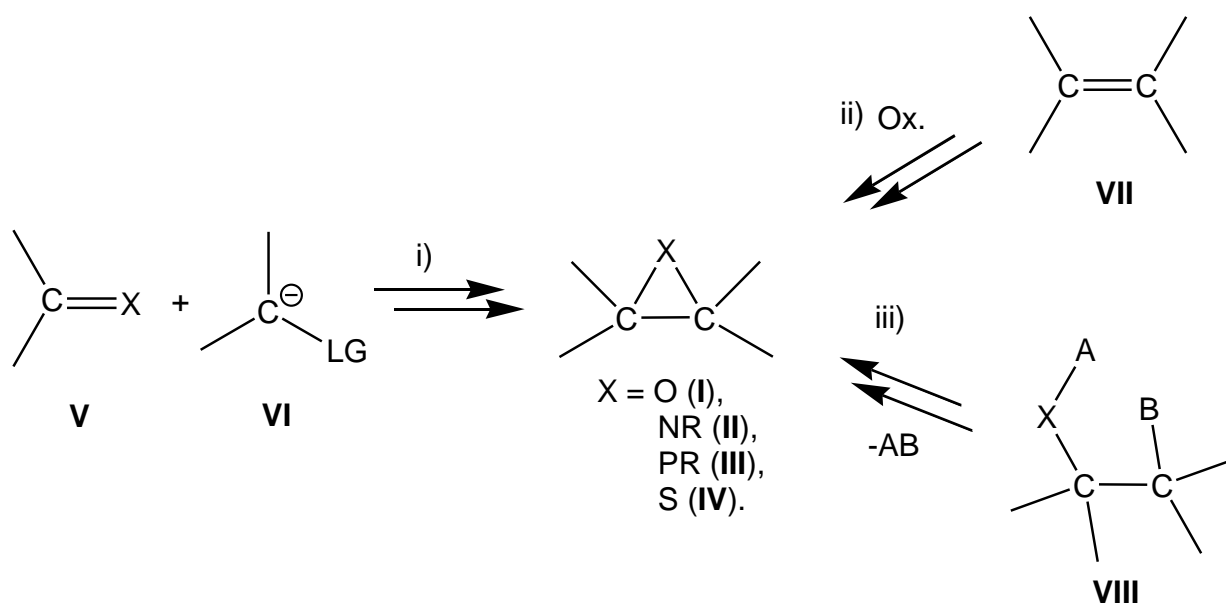
¹ Weitere Bezeichnungen nach gängiger Nomenklatur: 1,2-Epoxyethan, Dimethylenoxid, CAS-Nr. 151-56-4.

² Weitere Bezeichnungen nach gängiger Nomenklatur: Ethylenimin, Dimethylenimin, CAS-Nr. 75-21-8.

³ Polyethylenimin, CAS-Nr. 9002-98-6.

⁴ *N,N,N*-Triethylthiophosphorsäuretriamid, CAS-Nr. 52-24-4.

Bindungen (*ii*) neu geknüpft werden. Im ersten Fall kann der Einsatz von oxidierenden Reagenzien vermieden werden und man erhält einfachen Zugang zu vielfältigen, auch unsymmetrisch substituierten Derivaten.^[7] Eine dritte Route (*iii*) ist die Cyclisierung entsprechender Vorstufen unter formaler Eliminierung von AB, wobei meist nur eine Bindung neu gebildet wird (Schema 1).

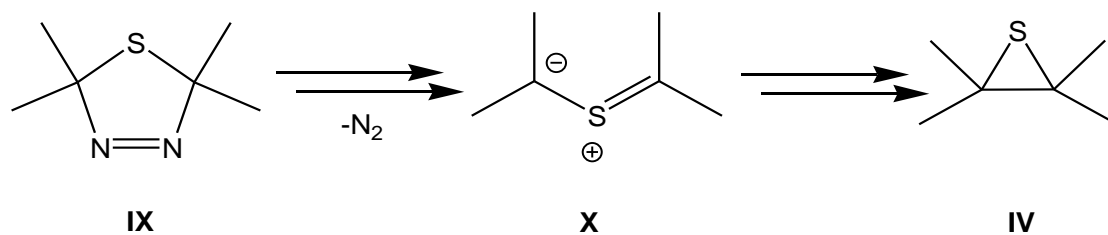


Schema 1: Synthese von Dreiringheterocyclen **I-IV** mit einem Heteroatom aus der Gruppe der Pnictogene⁵ oder Chalkogene.^[7] (LG = Abgangsgruppe, Striche = organische Substituenten)

Der Austausch eines Heteroatoms erfolgt mechanistisch häufig über acyclische Intermediate, die durch Bruch der C-X-Bindung gebildet werden; die Bildung der neuen C-X'-Bindung schließt dann erneut den Ring. So reagiert z. B. Ethylenoxid mit Thioharnstoff zu Ethylensulfid.^[8] Auch Thiocarbonyl-Ylide **X**, die z. B. durch Pyrolyse von Thiadiazolinen^[9] **IX** *in situ* gebildet werden können, sind geeignete Vorstufen für Thiirane⁶ **IV** (Schema 2).

⁵ nach IUPAC: Pentele.

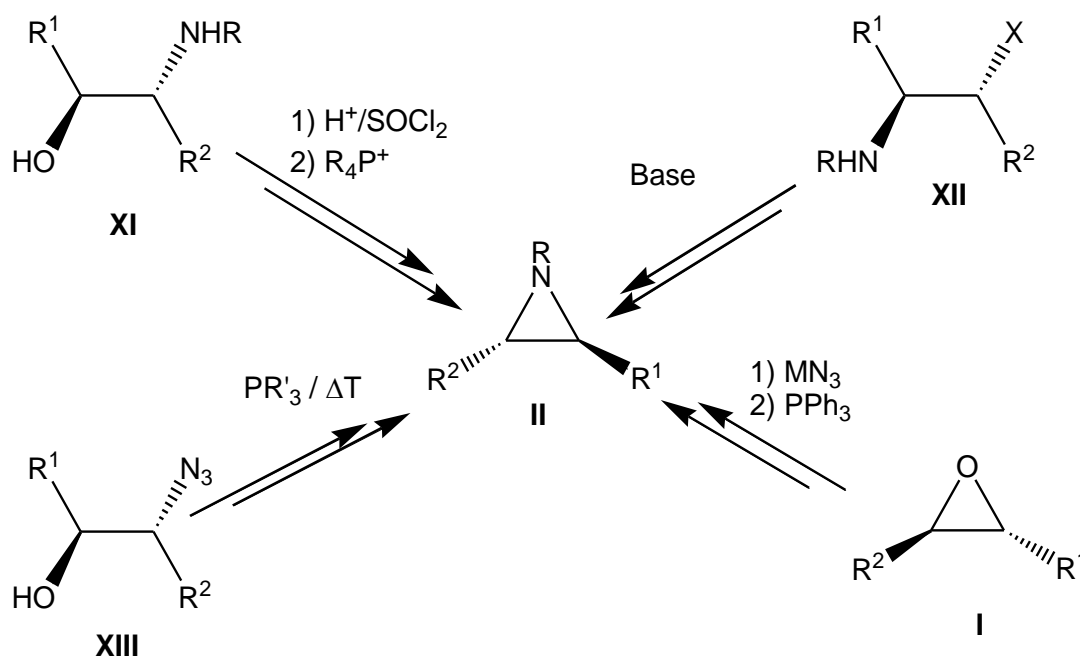
⁶ Weitere Bezeichnung nach gängiger Nomenklatur: Ethylensulfid, Dimethylensulfid.



Schema 2: Synthese von Thiiranen **IV** aus Thiadiazolinen **IX**.^[9] (Striche = organische Substituenten)

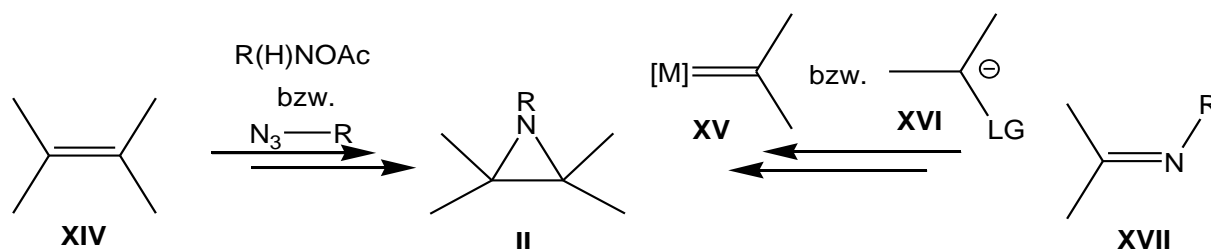
1.3.Synthese von Aziridinen

Aziridine sind wertvolle Syntheseintermediate,^[10] die aus unterschiedlichsten Precursoren, wie beispielsweise 1,2-Aminoalkoholen (Wenker-Synthese),^[11] 1,2-Azidoalkoholen,^[12] 1,2-Aminohalogenverbindungen^[2, 12] und Epoxiden^[13] dargestellt werden können (Schema 3). Chirale Aziridine erhält man aus stereochemisch reinen Vorstufen und haben großes Potenzial als Liganden und Reagenzien in der stereoselektiven Synthese.^[10]



Schema 3: Darstellungswege für Aziridine **II** durch Cyclisierung.^[2, 11-13] (R, R', R¹, R² = organische Substituenten, M = Alkalimetall, X = Halogen)

Der Aziridinring kann auch durch Addition an ungesättigte Verbindungen aufgebaut werden. Dazu können prinzipiell zwei Synthesewege beschrieben werden: Entweder addieren Carbene bzw. Carbenoide an Imine oder Nitrene bzw. Nitrenoide an Alkene (Schema 4).



Schema 4: Darstellung von Aziridinen II durch Addition an π -Systeme.^[7] (Striche bzw. R = organische Substituenten, LG = Abgangsgruppe, M = Metall)

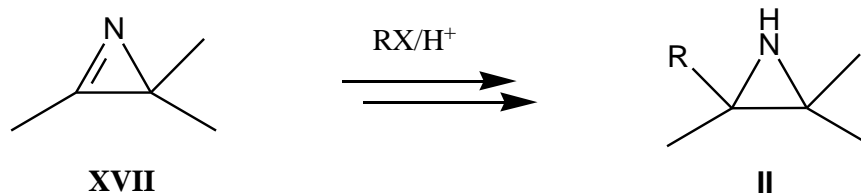
Auch durch [2+1]-Cycloaddition von Nitrenen an Alkene **XIV** erhält man Aziridine **II**. Hat das erzeugte Nitren einen Triplettgrundzustand so verläuft die Reaktion nicht stereospezifisch, mit Singulettnitrenen hingegen verläuft die Reaktion unter Retention der Konfiguration.^[7] Die Umsetzung eines Imins **XVII** mit einem Metallcarbenoid **XV**, Ylid **XVI** oder Carben liefert via Bildung einer C-C- und einer C-N-Bindung ebenfalls Aziridine **II** (Schema 4). Hierbei erfolgt immer erst eine Addition mit anschließender Eliminierung anstatt einer konzertierten Bindungsbildung.^[7]

2*H*-Azirene⁷ **XVII** können durch Addition von Nucleophilen wie z. B. Grignardreagenzien, Organolithiumverbindungen (Schema 5), Reaktion mit C-zentrierten Radikalen oder Diels-Alder-Reaktionen^[14] mit Dienen⁸ in die entsprechenden Aziridine **II** bzw. bicyclischen aziridinhaltigen Systeme überführt werden. Ähnlich wie bei der Darstellung von Thiiranen **IV** können Epoxide als Vorstufen für Aziridine **II** dienen (Schema 3). Ausgehend von den deutlich besser verfügbaren chiralen

⁷ Weitere Bezeichnungen nach gängiger Nomenklatur: Azirin.

⁸ Dies gilt nur für aktivierte Derivate.

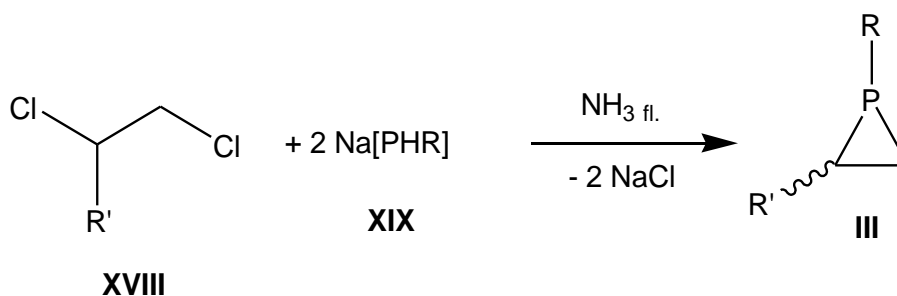
Oxirane **I** erhält man Aziridine **II** mit invertierter Konfiguration an den beiden Kohlenstoffatomen.



Schema 5: Addition von Nucleophilen an 2*H*-Azirene **XVII**.^[14] (Striche = organische Substituenten, X = MgCl, Li)

1.4.Synthese von Phosphiranen

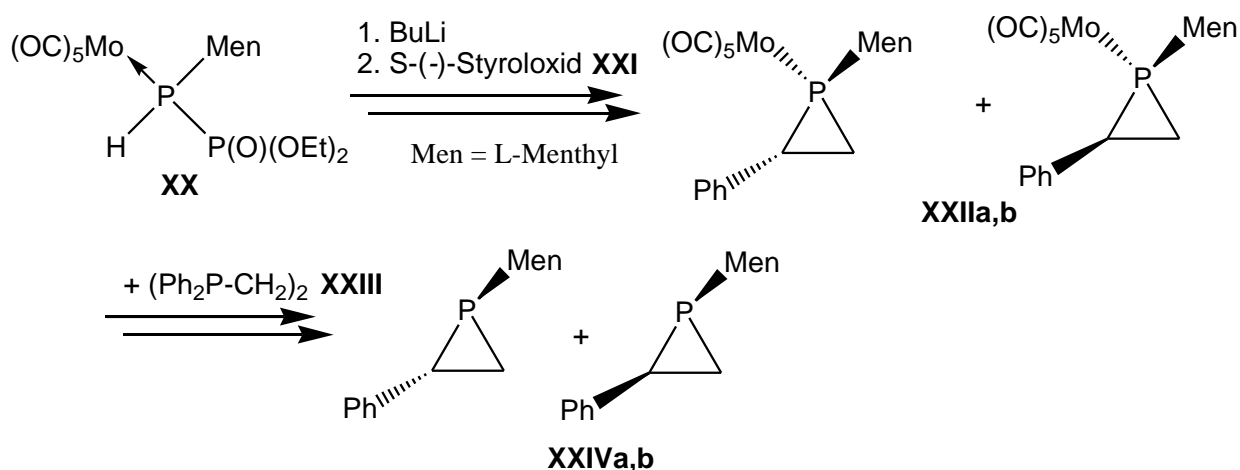
Das erste Phosphiran wurde 1963 von Wagner^[4] vorgestellt; hierbei wurde ein 1,2-Dichloralkan **XVIII** in flüssigem Ammoniak mit einem Natriumphosphanid **XIX** unter doppelter Salzeliminierung zum entsprechenden Phosphiran **III** umgesetzt. (Schema 6).



Schema 6: Synthese von Phosphiranen **III** nach Wagner.^[5]

Neben dieser Route über die Kondensation eines C₂-Bausteins mit einem P₁-Baustein (Schema 6) (weitere Beispiele sind literaturbekannt^[15-17]) können auch Epoxide als Vorläufer dienen. So zeigte Yoshifuji, daß mit silylsubstituierten Phosphaniden ebenfalls Phosphirane erhalten werden können.^[18] Marinetti nutzte

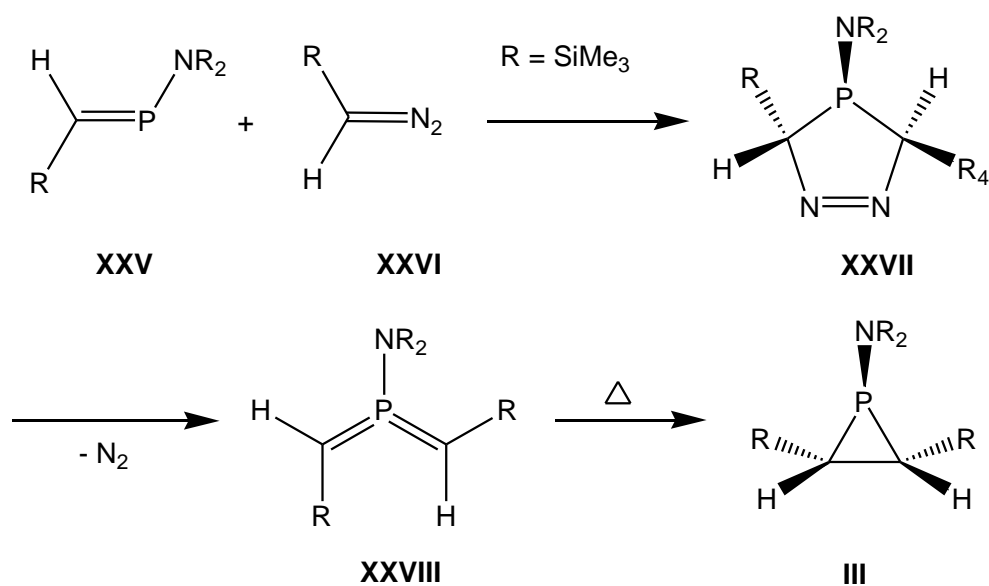
das „Phospha-Wittig-Reagenz“ **XX** um S-(-)-Styroloxid **XXI** in die Phosphirankomplexe **XXIIa,b** (Schema 7) zu überführen. Dabei geht die relative stereochemische Information des Epoxids **XXI** nicht verloren, sondern findet sich unter Inversion der Konfiguration im Produkt wieder.^[19] Durch Entfernen des Mo(CO)₅-Fragments mittels 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan **XXIII** erhielt sie die optisch aktiven Phosphirane **XXIVa,b**.



Schema 7: Darstellung optisch aktiver Phosphirane **XXIVa,b** nach Marinetti.^[19]

Die Addition eines Carbens an eine P-C-Doppelbindung ist eine andere Möglichkeit zu stereochemisch definierten Phosphirane **III** zu gelangen: Niecke stellte aus dem Phosphaalken⁹ **XXV** und dem Diazomethan **XXVI** das 1,2,4-Diazaphospholen **XXVII** her. Letzteres zerfällt unter N₂-Eliminierung zum Bis(methylen)phosphoran **XXVIII**.^[20]

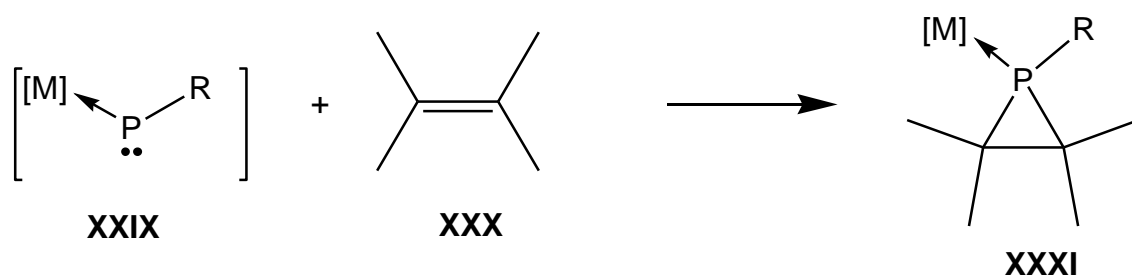
⁹ Phosphaalkene heißen nach IUPAC: Alkylidenphosphane.



Schema 8: Umlagerung von Bis(methylen)phosphoranen **XXVIII** zu Phosphiranen **III** nach Niecke.^[20, 21]

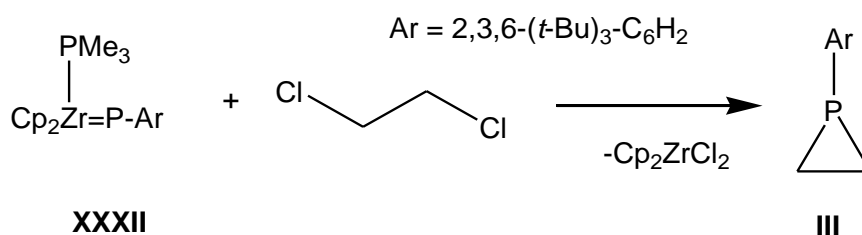
Die thermisch induzierte Umlagerung des sterisch nicht zu anspruchsvollen Bis(methylen)phosphorans **XXVIII** zu Phosphiran **III** erfolgt konrotatorisch nach den Woodward-Hoffmann-Regeln (Schema 8).^[21, 22] In der Literatur finden sich weitere Reaktionen, z. B. die von Carbenoiden oder Kryptocarbenen mit Phosphaalkinen oder Dihalogenalkylphosphanen zur Bildung von Phosphiranen.^[23, 24] Verwendet man anstelle des Carbens ein Isonitril mit einem komplexierten Phosphaalken, so gelangt man zu Phosphirankomplexen.^[25]

Phosphirane und deren Komplexe **XXXI** können auch durch die Reaktion terminaler elektrophiler Phosphinidenkomplexe **XXIX** mit Alkenen **XXX** dargestellt werden (Schema 9). Geeignete Vorstufen für **XXIX** zu finden ist immer noch eine Herausforderung an Theorie und Experiment. Bis heute sind nur drei Methoden bekannt, um terminale elektrophile Phosphinidenkomplexe **XXIX** *in situ* darzustellen. Diese sollen später noch im Detail besprochen werden.



Schema 9: Zugang zu Phosphirankomplexen **XXXI** durch [2+1]Cycloaddition von Alkenen **XXX** an Phosphinidenkomplexe **XXIX** (Striche, R = organische Substituenten).^[26]

Andere Darstellungsmethoden von freien Phosphiranen **III** beruhen auf der Reaktion von nukleophilen Phosphinidenzirkonkomplexen **XXXII** mit unterschiedlich substituierten Dichloralkanen **XXXIII** und -alkenen. Dabei wird das Metallkomplexfragment nicht in das Phosphiran **III** eingebaut,^[27] sondern findet sich als Dichlorozirkonocen wieder (Schema 10).



Schema 10: Reaktion zur Darstellung von Phosphiran **III** mit Zirkonocenphosphinidenkomplex **XXXII**.^[27]

Phosphirane **III** entstehen ebenfalls bei der Reaktion von Phosphinidenkomplexen **XXIX** mit Oxiranen^[28] **I** und Ethoxyacetylen.^[29] Darüber hinaus sind noch weitere Beispiele bekannt, welche aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden sollen.^[30, 31]

1.5.Heterophosphirane und deren Komplexe

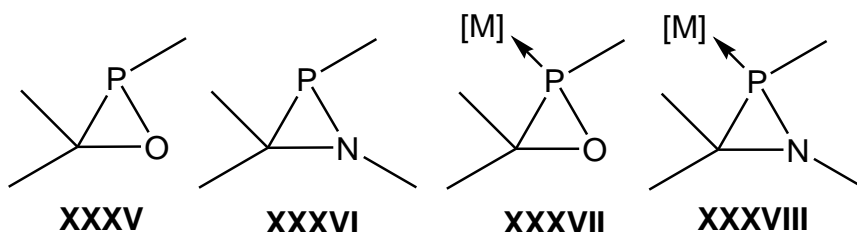
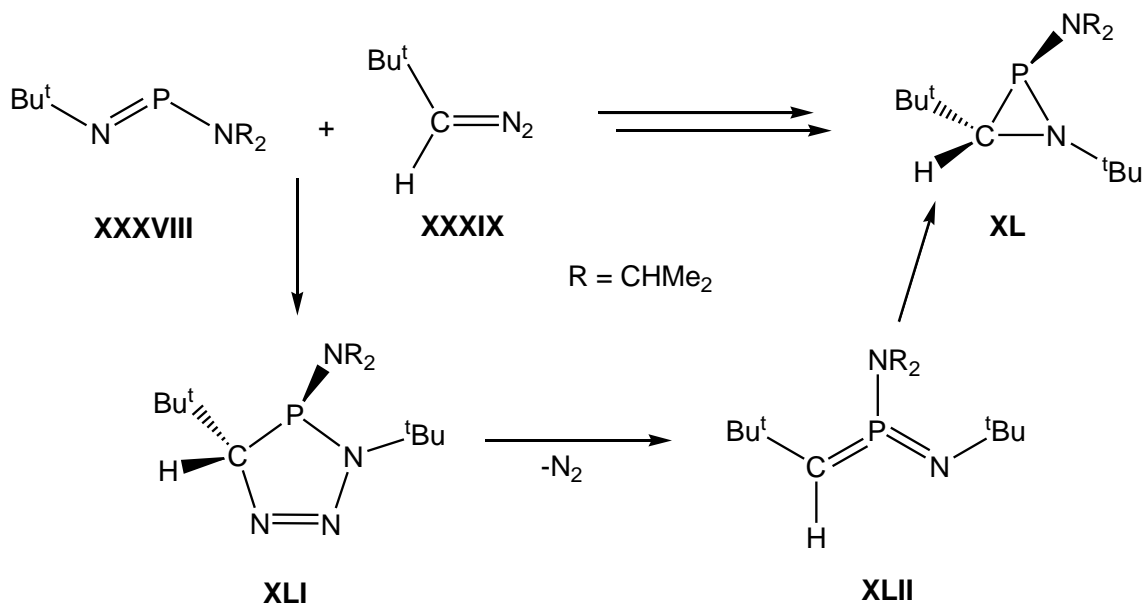


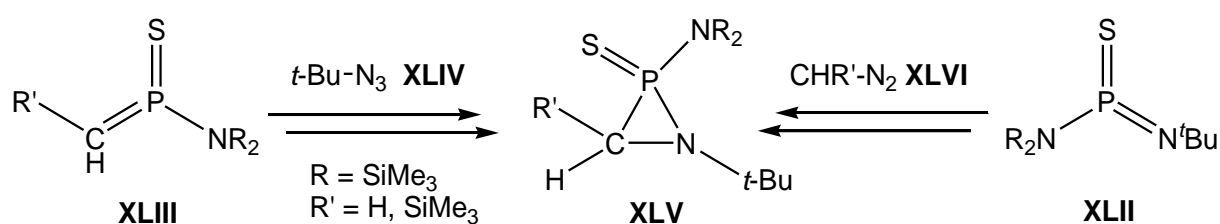
Abbildung 2: Oxaphosphirane **XXXV**, Azaphosphiridine **XXXVI** und deren Komplexe **XXXVII**, **XXXVIII**.

Azaphosphiridine **XXXVI** wurden erstmals von Niecke^[32] synthetisiert. Erst acht Jahre später folgt ein weiteres Beispiel von Majoral.^[33] Niecke geht bei seiner Synthese vom Amino-Imino-Phosphan **XXXVIII** aus, welche mit Diazomethan **XXXIX** zum Triazaphospholen **XLI** dieses thermisch unter N_2 -Eliminierung über ein Phosphoran **XLII** zum isomerenreinen Azaphosphiridin **XL** reagiert; dieses weist eine chemische Verschiebung von $\delta(^{31}P) = -71.3$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum auf (Schema 11).



Schema 11: Synthese von λ^3 -Azaphosphiridinen **XL** nach Niecke.^[32]

Der Ringschluß des Imino(methylen)phosphorans **XLII**, welches formal 4π -Elektronen aufweist, erfolgt konrotatorisch nach den Woodward-Hoffmann-Regeln.^[22] Wurde statt des Butylsubstituenten eine Trimethylsilylgruppe am Diazomethan **XXXIX** verwendet, so wurde der finale Ringschluß nicht beobachtet.^[32] λ^5 -Azaphosphiridine **XLV** baute er durch Umsetzung des entsprechenden *P*-Amino(imino)thiophosphorans **XLVII** mit Diazomethan **XLVI** auf (Schema 12), d. h. **XLIII** reagierte mit Trimethylsilylazid **XLIV** bei höherer Temperatur selektiv zu dem Azaphosphiridin-*P*-sulfid **XLV**.^[34]



Schema 12: Synthese von λ^5 -Azaphosphiridinen **XLV** nach Niecke.^[34]

Ein völlig anderer Syntheseweg wurde von Majoral beschrieben.^[33] Durch Reaktion eines *C,C*-Dichloro-*P*-aminophosphaalken **XLVIII** mit zwei Äquivalenten Lithiumamid **XLIX** erhielt er ein all-amidosubstituiertes Phosphaalken **LI**. Dieses lagerte intramolekular über ein postuliertes Zwitterion **LII** und nach einem 1,2- SiMe_3 -Shift zu einer diastereomeren Mischung von zwei Azaphosphiridinen **L** um (Schema 13). Diese wiesen aufgrund der Aminosubstituenten im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Verschiebung bei tieferem Feld und, je nach Substituent, einen Betrag von $\Delta\delta = 20$ - 30 ppm ($\delta(^{31}\text{P}) = -49.5 / -47.4$ (**La,a'**), $-39.3 / -34.5$ (**Lb,b'**) ppm) auf.

1.6. Reaktivität von Dreiringheterocyclen

Die Reaktivität von Epoxiden **I**, Aziridinen **II**, Phosphiranen **III** und Thiiranen **IV** (Schema 1) wird durch Ringöffnungsreaktionen, wie z. B. der ringöffnenden Polymerisation (ROP) oder Additionsreaktionen, geprägt. Die hohe Ringspannung^[38] der Dreiringe begünstigt diese Reaktionen. So wurden für Oxaphosphirane und deren Komplexe^[39] sowie für Azaphosphiridine^[40] Rechnungen durchgeführt. Die berechnete Ringspannung lag für eine homodesmische Ringöffnungsreaktion, je nach verwendetem Basissatz und je nachdem welche der drei Bindungen (P-C, P-O oder C-O) gebrochen wurde, zwischen 20.9 und 23.5 kcal/mol für Oxaphosphirane **XXXV**, bei 12.9 und 22.0 kcal/mol für deren Komplexe **XXXVII**¹⁰ und für die Azaphosphiridine **XXXVI**^[41] bei durchschnittlich 22.6 kcal/mol bzw. für das entsprechende *P*-Oxid bei 30.8 kcal/mol.¹¹ Für die Oxaphosphirane **XXXV** und deren Komplexe **XXXVII** ist die berechnete Ringspannung kleiner als die des für die Rechnung eingesetzten Oxirans **I** (23.5-26.4 kcal/mol).^[39]

Durch die selektive Reaktion, die großtechnische Produktion der Epoxide bzw. Aziridine und dem damit verbunden günstige Preis und der hohen Verfügbarkeit, finden besonders Epoxide und Aziridine in der chemischen Industrie und der Pharmaindustrie vielfältige Anwendungen.

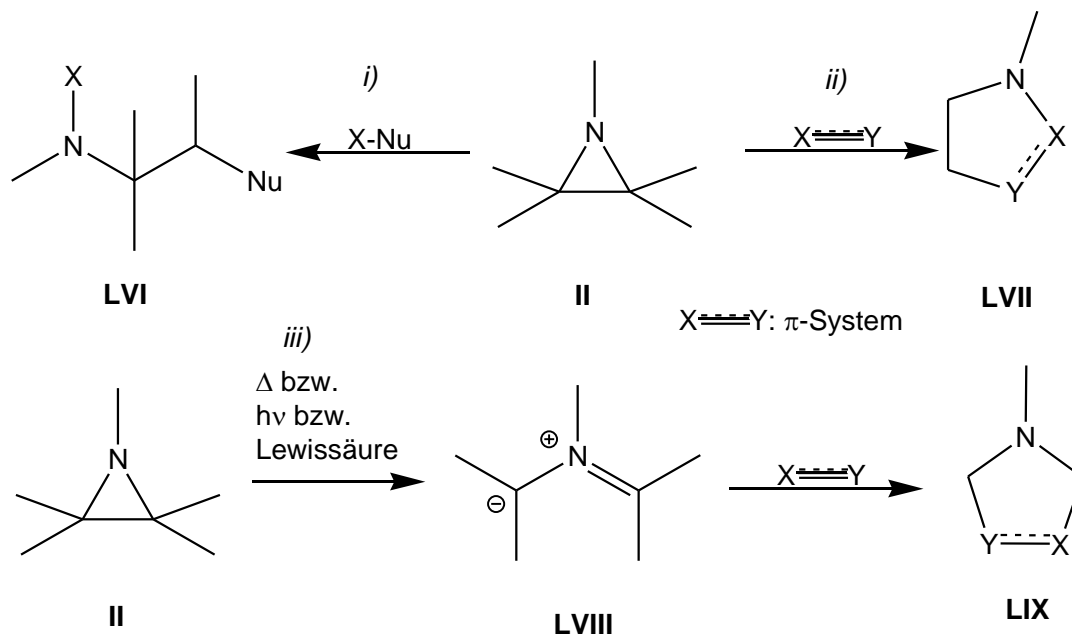
1.7. Reaktionen von Aziridinen

Aziridine reagierten aufgrund ihrer Ringspannung^[42] mit Nukleophilen *i*) unter Spaltung der C-N-Bindung zu acyclischen Verbindungen **LVI**.^[43] In Gegenwart von π -Systemen erfolgen, abhängig von der Wahl der Reaktionsbedingungen, Ringerweiterungen zu den Fünfringen **LVII** oder **LVIII**. Dabei erfolgt die Insertion entweder *ii*) in eine C-N-Bindung zu **LVII** oder *iii*) in die C-C-Bindung zu **LVIII**.^[44] So

10 Die Ringspannung der Modellverbindungen wurde anhand von homodesmischen Reaktionen derselben berechnet (def2-TZVPP). Die Nullpunktenergien (ZPE) und Geometrieoptimierungen wurden mit dem BP86/def2-TZVP-Basissatz berechnet.

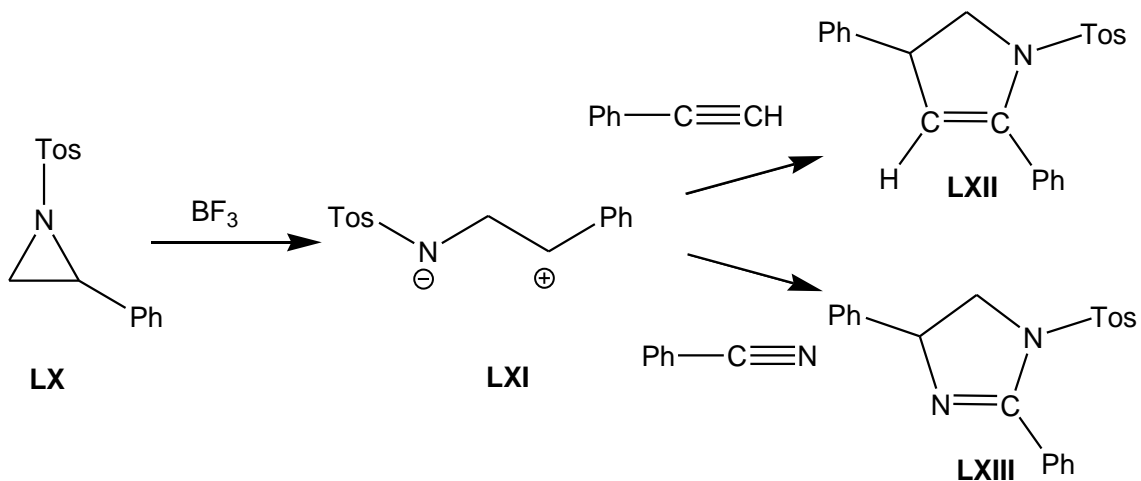
11 DFT-Rechnungen mit anspruchsvollen Basissätzen bis hin zu CCSD(T). So wurde für das *P*-SiMe₃-substituierte Modellsystem eine Inversionsbarriere am Phosphor von 75.38 kcal/mol berechnet (MP2/def2-TZVPP//BP86/def2-TZVP).

erhält man einen guten Zugang zu einer Reihe von Fünfringheterocyclen (Schema 14).^[7, 10]



Schema 14: Reaktivität von Aziridinen II gegenüber Nucleophilen (i) und π -Systemen (ii bzw. iii).

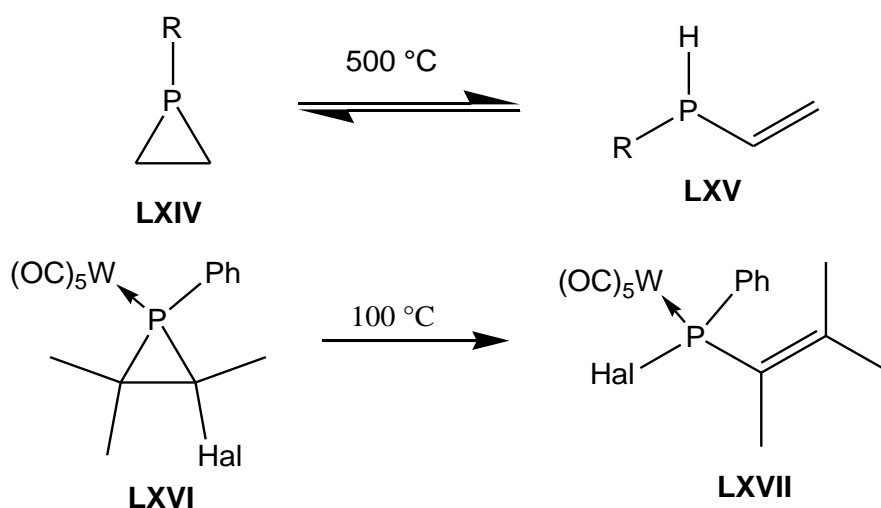
Durch Insertion von Alkenen und Alkinen in die C-N-Bindung von II erhält man Pyrrolidin- und Pyrrolinderivate.^[45] Nur wenige Beispiele für Ringerweiterungsreaktionen mit Nitrilen sind literaturbekannt. Beispielsweise kann das *N*-tosylierte Aziridin LX, das in Anwesenheit der Lewisäure BF_3 unter Spaltung der C-N-Bindung mit Phenylacetylen bzw. Benzotrinitril zum entsprechenden Dihydropyrrol LXII bzw. Dihydroimidazol LXIII reagieren (Schema 15).^[46]



Schema 15: Ringerweiterung von Aziridin **LX** mit einem Phenylacetylen und Benzonitril.^[46]

1.8. Reaktionen von Phosphiranen und deren Komplexen

Haber beobachtete bei hohen Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen Phosphiranen **LXIV** und sekundären Vinylphosphanen **LXV**.^[47] Eine ähnliche Reaktivität bei viel niedrigeren Temperaturen wurde später für Phosphirankomplexe **LXVI** und Phosphankomplexe **LXVII** durch Mathey beobachtet.^[48] Dabei die Stereochemie an der C-C-Bindung erhalten (Schema 16).



Schema 16: Thermische Belastung von Phosphiranen **LXIV**^[47] und deren Komplexen **LXVI**.^[48]

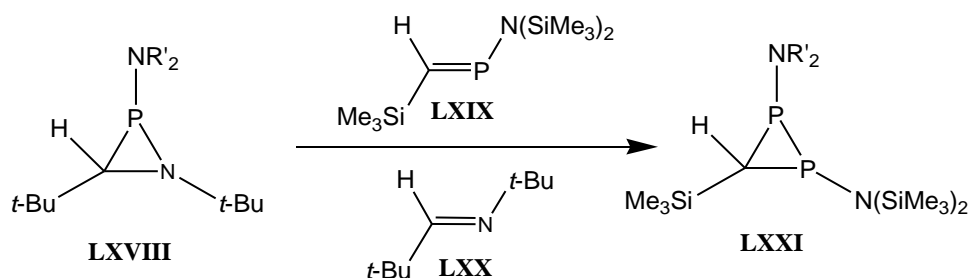
Für einige Phosphirane konnte gezeigt werden, daß unter thermischer Belastung beide endocyclischen P-C-Bindungen gespalten werden.^[31] Je nach Ausgangsverbindung entstanden, neben dem entsprechen Alken, Phosphinidene^[23] bzw. Phosphinidenoxid^[49] oder Phosphinidenkomplexe^[50] deren jeweilige postulierte Existenz durch eine Abfangreaktion^[49, 50] oder intramolekulare Umlagerung^[23] gestützt wurde. Ebenso konnten beide P-C-Bindungen des Dreirings von **III** durch Nukleophile^[23, 51, 52] geöffnet werden. Um selektiv eine der beiden P-C-Bindungen adressieren zu können, müssen protische Reagenzien und Nukleophile (wie z. B. Amide, Alkoholate, Sulfide, Phosphite, Phosphide) verwendet werden.^[26, 51, 53-55] Die Regiochemie hängt dabei stark von den Substituten am Phosphiranring ab.

Die meisten Arbeiten zu Ringerweiterungsreaktionen von Phosphirane konzentrieren sich auf intramolekulare Umlagerungen.^[15, 16, 26, 56-62] An dieser Stelle sollte man erwähnen, daß die erste intermolekulare Insertion in eine P-C-Bindung von **III** von Marinetti beschrieben wurde.^[26]

1.9. Reaktionen von Azaphosphiridinen und deren Komplexen

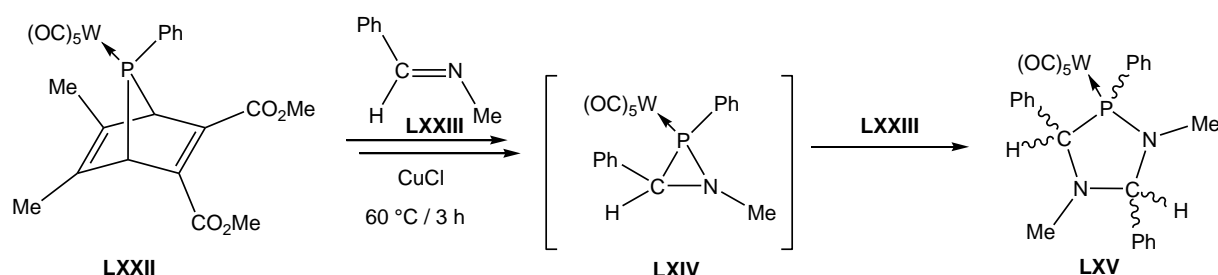
Die meisten in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Azaphosphiridinen handeln von nicht isolierten Verbindungen, sondern von, aufgrund analytischer Befunde und/oder Plausibilität, postulierten Zwischenstufen. Diese wurden als λ^5 -P-Dreiringe,^[63-65] als annellierte λ^5 - und λ^3 -Azaphosphiridine^[64, 66] beschrieben. Die intermediären Azaphosphiridine reagierten unter Spaltung der P-N-Bindung¹² weiter. Niecke beschrieb das einzige Beispiel einer Reaktion eines isolierten Azaphosphiridins **LXVIII**, welches durch formalen Transfer eines Aminophosphinidens auf ein Phosphaalken **LXIX** ein Diphosphiran **LXXI** bildete (Schema 17).^[67]

¹² In einem Fall wird im Verhältnis 5:1 (P-N/C-N) auch die C-N-Bindung adressiert.^[65]



Schema 17: Azaphosphiridine **LXVIII** als formale Phosphinidenquellen.^[67]

1998 postulierte Mathey einen intermediären *N*-Methyl-*P*-phenyl-substituierten Azaphosphiridin-Wolframkomplex **LXIV** (Schema 18), der bei der Reaktion des Phosphinidenkomplexprecursors **LXXII** in Gegenwart des Imins **LXXIII** als Zwischenstufe entstanden sein muß. Er konnte **LXIV** aber nicht nachweisen, da dieser vermutlich in Gegenwart der Lewis-Säure CuCl und/oder bei der gegebenen Temperatur (60 °C) nicht stabil ist und unter Ringexpansion mit einem weiteren Äquivalent Imin **LXXIII** zum Diazaphospholankomplex **LXV** weiterreagiert.^[36]

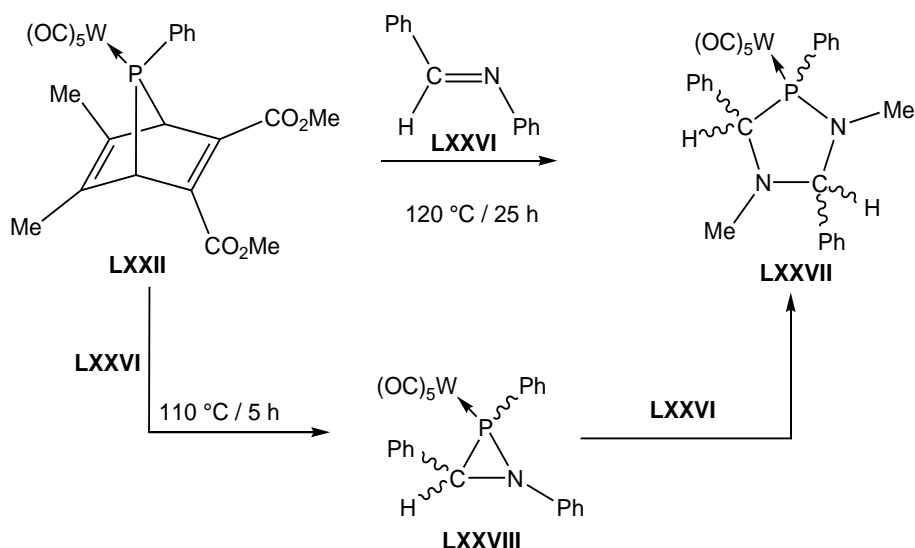


Schema 18: Postulierter Azaphosphiridinkomplex **LXIV** durch Mathey.^[36]

Ausgehend von demselben Edukt **LXXII** für den terminalen Phosphinidenkomplex,¹³ konnte Lammertsma mit einem sterisch etwas anspruchsvoller substituierten Imin **LXXVI** ebenfalls einen Diazaphospholankomplex **LXXVII** darstellen (Schema 19). Er verzichtete auf den Einsatz einer Lewissäure, mußte dafür aber eine um ca. 60 °C höhere Temperatur (110-120 °C) in Kauf nehmen. So konnte er intermediär den

¹³ Phosphinidenkomplexe nach IUPAC Phosphandiylkomplexe oder Phosphanylidenkomplexe.

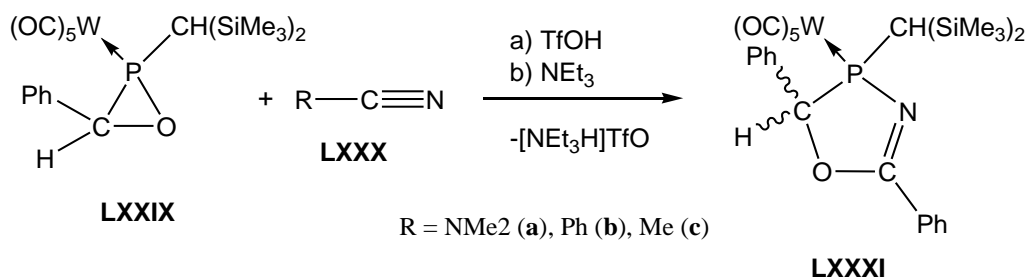
Azaphosphiridinkomplex **LXXVIII** neben **LXXVII** beobachten und durch Verkürzung der Reaktionszeit **LXXVIII** als Diastereomergemisch isolieren und charakterisieren.^[37]



Schema 19: Synthese der isomeren Azaphosphiridinkomplexe **LXXVIII** nach Lammertsma.^[37]

1.10. Säureinduzierte Ringerweiterung von Oxaphosphirankomplexen

Durch formalen Austausch einer NMe-Einheit gegen eine O-Einheit gelangt man von den Azaphosphiridinkomplexen zu den isosteren^[68] Oxaphosphirankomplexen. Streubel berichtete über eine säureinduzierte Ringerweiterung des Oxaphosphirankomplexes **LXXIX** mit Nitrilen **LXXXa-c** zu 1,3,4-Oxazaphosphol-2-enkomplexen **LXXXI** (Schema 20).^[69] Ähnlich wie bei den Azaphosphiridinen und deren Komplexen wird auch hier die P-Heteroatom-Bindung selektiv adressiert. Die Insertion des Nitrils erfolgt regioselektiv, so daß der N-Terminus des Nitrils sich im Fünfring in direkter Nachbarschaft zum P-Atom befindet.



Schema 20: Ringerweiterung von Oxaphosphirankomplex **LXXIX** mit Nitrilen.^[69]

Der Schlüsselschritt ist hier die Protonierung des endocyclischen O-Atoms, wodurch, in Anwesenheit eines π -Substrates mit terminalem Heteroatom und freiem Elektronenpaar, die P-O-Bindung geöffnet wird und die Ringerweiterung eintritt; ansonsten wird die C-O-Bindung gespalten, was mit einer haptotropen Verschiebung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe einhergeht.^[69]

2. Motivation/Aufgabenstellung

Zu Beginn der Arbeit waren lediglich nur ein *N*-Methyl- und ein *N*-Phenylsubstituierter Azaphosphorinidinkomplex literaturbekannt. Ein Hauptziel der Arbeit war daher die Synthese neuer *N*-Methyl-*C*-aryls substituierter Azaphosphorinidinkomplexe und deren Charakterisierung. Weiterhin sollte versucht werden, die methodischen Grenzen des Phosphinidenkomplexttransfers zu erkennen und die Nutzung intermediärer Phosphinidenoidkomplexe als neue Synthesemethode zu etablieren. Ein weiteres Hauptziel der Arbeit war das Studium von säureinduzierten Ringerweiterungsreaktionen von Azaphosphorinidinkomplexen.

3. Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, können Phosphinidene und deren elektrophile terminale Komplexe (η^1 -koordinierte Phosphinidene) durch Ringspaltung aus geeigneten Vorstufen erzeugt und *in situ* umgesetzt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität konnten sie bis dato jedoch nicht in Lösung nachgewiesen werden.¹⁴ Trotzdem stellen sie wichtige Bausteine für die Heterocyclensynthese dar.^[72-78]

Die Kohlenstoff-Phosphor-Analogie ist nicht auf alle Bindungskonzepte übertragbar. Ein Vergleich der elektrophilen und nukleophilen terminalen Phosphinidenkomplexe mit elektrophilen Fischer- und nukleophilen Schrock-Carbenkomplexen ist daher nur in grober Näherung möglich. Carbenkomplexe des Fischer- und des Schrock-Typs unterscheiden sich in ihren elektronischen Grundzuständen und ihrer Bindungssituation, wobei die elektrophilen Fischer-Carbenkomplexe eine Kombination zweier im Singulett-Grundzustand vorliegender Fragmente, die nukleophilen Schrock-Carbenkomplexe eine Kombination zweier im Triplett-Grundzustand vorliegender Fragmente darstellen.^[79] Terminale Phosphinidenkomplexe sind Singulett-Spezies, wobei die Bevorzugung des Singulett-Zustands auch durch die Substituenten am Phosphor beeinflusst wird.^[80] Der Singulett-Zustand und das Vorliegen von Liganden mit σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften spricht für einen Vergleich der elektrophilen Phosphinidenkomplexe mit den Carbenkomplexen des Fischer-Typs. Nukleophile Phosphinidenkomplexe zeichnen sich entsprechend durch das Vorliegen von Metallzentren in hoher Oxidationsstufe und Liganden mit σ -Donor- und π -Donor-Eigenschaften aus. Über freie Phosphinidene ist sehr wenig bekannt.^[70-72, 75, 81-90]

Die in Kapitel 1 diskutierten, intermediären Azaphosphiridinkomplexe **LXIV**^[36] und **LXXXVIII**^[37] zeigten, daß sie sehr reaktiv sein können, d. h. bei thermischer Belastung und/oder in Anwesenheit von Lewis-Säuren unter Spaltung der P-C- oder der P-N-Bindung reagieren. Um Azaphosphiridinkomplexe erfolgreich darstellen und

¹⁴ Mesitylphosphiniden konnte durch Photolyse eines substituierten Phosphirans in Helium-Matrix bei 4 K durch ESR-Messungen nachgewiesen werden.^[70] Neuere Untersuchungen in Argon-Matrix bei 10 K zu diesem Thema wurden von Lammertsma *et al.* berichtet.^[71]

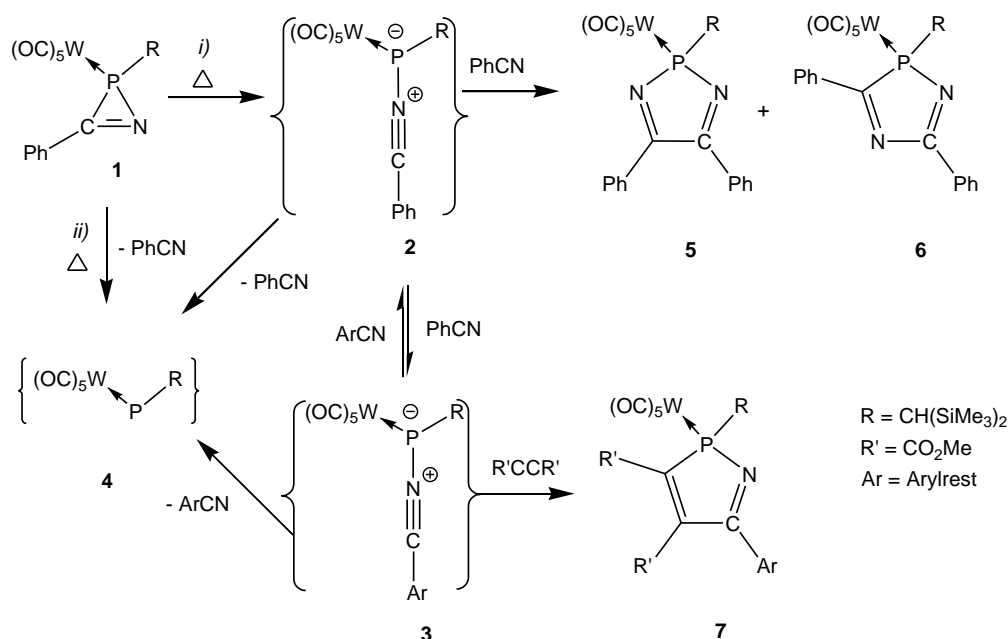
isolieren zu können, sollten diese also kinetisch und/oder thermodynamisch stabilisiert werden. Daher erschien es als vielversprechend, die Synthese bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen und/oder die Derivate mittels sterisch anspruchsvollen Substituenten kinetisch zu stabilisieren.

3.1.Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen

Obwohl in der Einleitung bereits kurz erwähnt, soll im Folgenden die Reaktivität von 2*H*-Azaphosphirenkomplexen und anderen Precursoren für elektrophile terminale Phosphinidenkomplexe etwas ausführlicher vorgestellt werden. So kann der $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-Azaphosphirenkomplex¹⁵ **1** thermisch aktiviert werden, um den P-C-N-Dreiring entweder öffnen *i*) oder spalten *ii*) zu können. Die Ringöffnung von **1** erfolgt in diesem Fall an der P-C-Bindung und die Ringspaltung liefert Benzonitril und den Phosphanidylkomplex **4** als Produkte (Schema 21).^[93]

Die Ringöffnung lieferte den transienten Nitriliumphosphanylidkomplex **2** der durch Zugabe von Nitrilen in unterschiedlich substituierte Nitriliumphosphanylidkomplexe **3** überführt und nachfolgend abgefangen werden konnte;^[94-110] ein stabiles Derivat ist bis dato nicht bekannt. Die Effektivität des Ylidtransfers hängt von der Konzentration des Nitrils und der Art des Substituenten am Nitril ab. Die so gebildeten 1,3-Dipole sind wertvolle Intermediate für die Synthese von Fünfringheterocyclen wie z. B. dem $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-1,2-Azaphospholkomplex **7** (Schema 21).^[94] Thermolysiert man Komplex **1** in reinem Benzonitril so erhält man zwei regioisomere Komplexe aus einer [3+2]-Cycloaddition von Komplex **2** mit Benzonitril: den $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-1,3,2-Diazaphospholkomplex **5** und den $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-1,4,2-Diazaphospholkomplex **6**.^[98, 105]

¹⁵ σ^n gibt die Koordinationszahl bzw. die Anzahl der σ -Bindungen an, die von einem Atom (in diesem Fall: Phosphor) ausgehen;^[91] λ^n beschreibt die Wertigkeit bzw. die Gesamtzahl der von einem Atom ausgehenden σ - und π -Bindungen an.^[92]



Schema 21: Thermische Aktivierung von $\sigma^3\lambda^3$ -2H-Azaphosphirenkomplex **1**.¹⁶

$\sigma^3\lambda^3$ -2H-Azaphosphirenkomplexe wie z. B. **1** sind demnach Quellen für terminale Phosphinidenkomplexe wie z. B. **4**. Warum dies so ist zeigen verschiedene experimentelle und theoretische¹⁷ Befunde,^[112-114] wie z. B. die nahezu äquidistanten endocyclischen P-C- und P-N-Abstände in der Festkörperstrukturanalyse, welche als eine strukturelle Indikation angesehen werden kann. Theoretische Befunde aus DFT-Rechnungen zur Ringöffnung weisen in dieselbe Richtung, da die gerechnete Ringöffnung ein eher konzertiertes Brechen der beiden Bindungen anzeigen, d. h. man sollte hier eine Beteiligung von zwei Grenzstrukturen bestehend aus a) einer Kombination kovalenter Phosphor-Element-Bindung und b) einem *side-on* Phosphinidenkomplex-Nitril-Komplex zur Bindungsbeschreibung verwenden.^[93]

¹⁶ Die Verbindungen in geschweiften Klammern stellen, auch im Folgenden, reaktive Intermediate dar.

¹⁷ Für den 1,3-dimethylsubstituierten Wolframmodellkomplex wurde berechnet daß die cheletrope Extrusion von Acetonitril endergonisch ($\Delta_R G_{298} = +12.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) und über eine hohe Barriere ($\Delta G_{298}^\ddagger = +70.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), abläuft.^[111] Dabei können sich, durch *end-on*-Koordination des Acetonitrils an den Phosphiniden-Modellkomplex, Nitriliumphosphanylidkomplexe als transiente Intermediate bilden. Diese Reaktion ist thermodynamisch begünstigt ($\Delta_R G_{298} = -14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Weitere Quellen elektrophiler terminaler Phosphinidenkomplexe sind, neben den *2H*-Azaphosphirenkomplexen wie z. B. **1**, die schon in der Einleitung gezeigten Phosphanorbodienkomplexe **8** von Mathey^[36] und die kürzlich von Lammertsma^[115] entwickelten *3H*-Benzophosphepinkomplexe **9** (Abbildung 4).

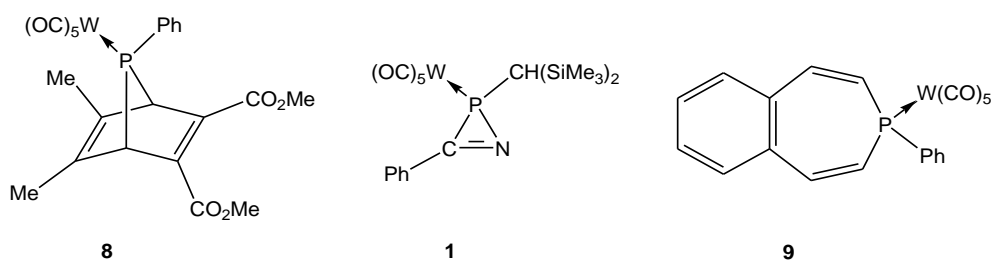
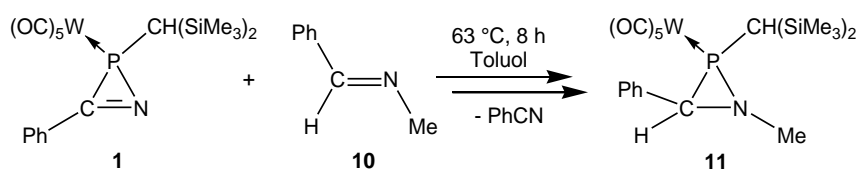


Abbildung 4: Phosphinidenkomplex-Precursoren von Mathey **8**,^[36] Streubel **1**^[98] und Lammertsma **9**.^[115]

Für den Grundzustand elektrophiler Phosphinidenkomplexe deuten Rechnungen auf aufgrund einen Singulettzustand, für freie Phosphinide erwartet man in der Regel einen Triplettgrundzustand.^[81-85, 116] Aus den oben erwähnten Rechnungen von Helten^[111] geht weiterhin hervor, daß ein Phosphinidenkomplex-Transfer auf ein anderes π -System bei höherer Temperatur möglich ist.^[97, 117] Experimente zeigten, daß sowohl unpolarisierte Alkene und Alkine, wie auch polarisierte Phosphaalkine, Nitrile, Aldehyde, Ketone und Imine für [2+1]-Cycloadditionen unter Bildung der entsprechenden Drei- und Vierring-Phosphaheterocyclen bis hin zu phosphorhaltigen Käfigverbindungen genutzt werden können.^[35, 93, 94, 118-120] Ist jedoch kein geeignetes Abfangreagenz vorhanden, dimerisieren solche Phosphinidenkomplexe zu entsprechenden Diphosphenkomplexen im Falle sperriger Substituenten oder im Falle kleiner Substituenten ($R = Ph$) und je nach Reaktionsbedingung auch unter Verlust eines $M(CO)_5$ -Fragments zu Cyclotriphosphanen^[121] und/oder anderen Umlagerungsprodukten.^[114, 122-125]

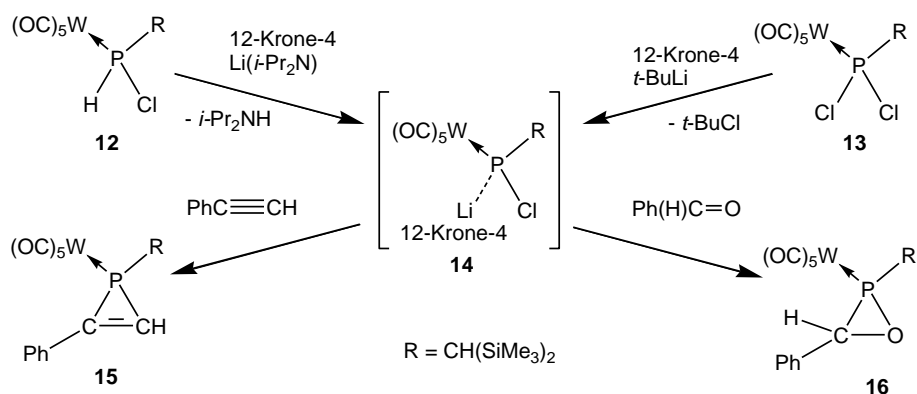
1997 gelang die Synthese des ersten $\delta^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexes^[35] **11** unter Verwendung des $\delta^3\lambda^3$ -*2H*-Azaphosphirenkomplexes **1** und Benzyliden-*N*-methylimin **10** (Schema 22).



Schema 22: Synthese des ersten $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexes **11**.^[35]

Obwohl die Selektivität sehr hoch ist, besteht ein Nachteil dieser Methode darin, daß die Synthese von Komplex **1** sehr zeit- und kostenintensiv ist. Daher erschien es als reizvoll eine alternative Syntheseroute zu prüfen, die von einfacher zugänglichen Startverbindungen ausgeht. Die sogenannte „Li/X-Phosphinidenoidkomplex-Methode“ wurde von Özolat-Schön^[126] im Rahmen ihrer Promotionsarbeit entwickelt. Sie zeigte, daß ausgehend vom sekundären Chlor(organo)phosphan-Wolframkomplex^[126] **12** durch Deprotonierung bzw. ausgehend von Dichlor(organo)phosphankomplexen^[127] **13** durch Chlor-Lithium-Austausch bei tiefer Temperatur der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **14** gebildet wird und mit π -Systemen, wie z. B. Benzaldehyd oder Phenylacetylen (Schema 23), die korrespondierenden $\sigma^3\lambda^3$ -1*H*-Phosphiren- bzw. $\sigma^3\lambda^3$ -Oxaphosphirankomplexe **15** und **16** liefert.^[128] Insofern zeigt er eine Phosphinidenoidkomplex-ähnliche Reaktivität und daher wurde der Begriff Phosphinidenoidkomplex für **14** vorgeschlagen.^[126] Bislang konnte nur ein Komplexderivat in Form des Fluorderivates isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[129] Bode gelang es ebenfalls, einen Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex intermediär zu erzeugen, indem sie den sterisch anspruchsvollen sekundären Chlor(organo)phosphankomplex **12** ($R = Cp^{*18}$) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotonierte und NMR-spektroskopisch charakterisieren konnte. Sie erhielt so u. a. einen Zugang zu einer Serie von Oxaphosphirankomplexen^[130, 131] und phosphorhaltigen Käfigverbindungen.^[130]

¹⁸ Cp* ist die Abkürzung für den 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl-Rest.

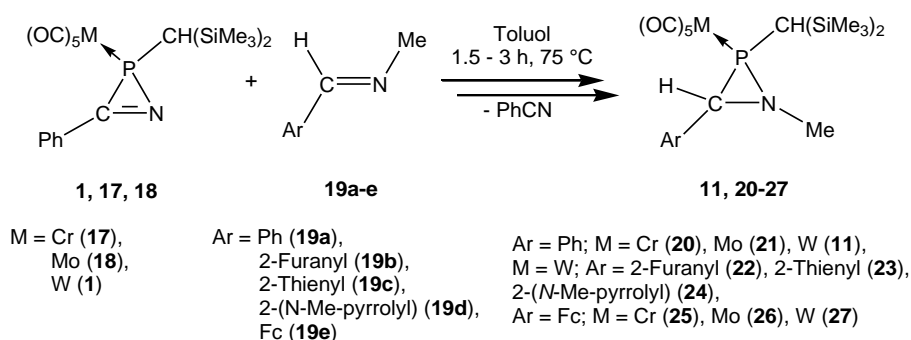


Schema 23: Dreiringheterocyclensynthese durch Verwendung des transienten Phosphinidenoidkomplexes **14**.^[126, 130, 131]

3.1.1. Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen über transiente terminale Phosphinidenkomplexe

Im Folgenden wird eine systematische Untersuchung der Reaktivität von intermediären Phosphiniden-Metallkomplexen gegenüber unterschiedlich substituierten Iminen vorgestellt und diskutiert. Hierbei wurde insbesondere, neben dem Einfluß des Substituenten am C-Terminus des *N*-Methyl-Imins, der Einfluß des Metalls am Phosphorzentrum des Phosphinidenkomplexes auf den Reaktionsverlauf untersucht. Die Isolierung und Reinigung des jeweiligen Komplexes erfolgte säulenchromatographisch bei tiefer Temperatur (-20 bis -50 °C) an neutralem Aluminiumoxid als fester Phase unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser. Selbst bei diesen schonenden Bedingungen waren manche Komplexe, wie z. B. **24**, nicht stabil, sondern konnten nur durch mehrfaches Waschen einer bis zur Trockene reduzierten Reaktionslösung mit *n*-Pentan bei -50 °C und anschließender Kristallisation in reiner Form erhalten werden.

Die Thermolyse der $\delta^3\lambda^3$ -2*H*-Azaphosphirenkomplexe **1**, **17** und **18**^[35] in Gegenwart von *N*-Methyl-C-aryliminen **19a-e**^[132-139] (Schema 24) liefert die $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexe **20-27** als Diastereomere in moderaten bis guten Ausbeuten (verglichen mit Komplex **11**^[35]).

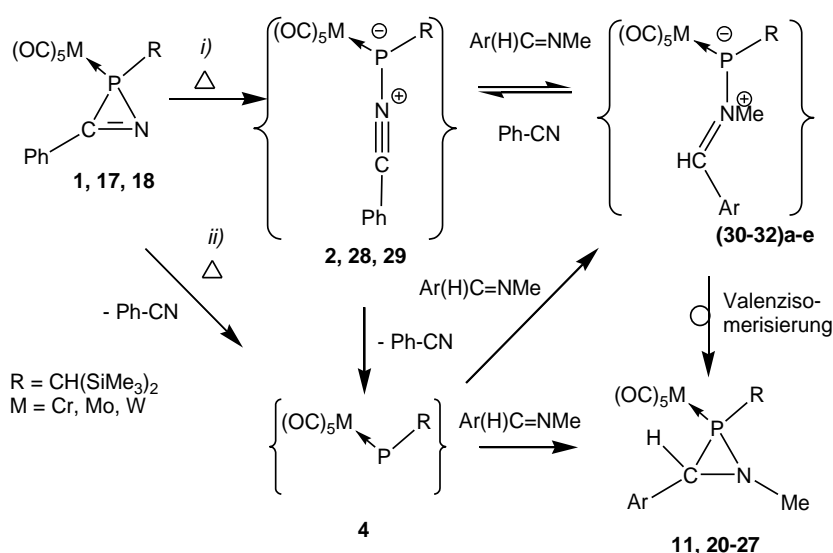


Schema 24: Thermisch induzierte Synthese der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphorinidinkomplexen **11** und **20-27**.

Im Vergleich zu der 1997 beschriebenen Synthese von Komplex **11**, bei der die Reaktion bei 63 °C acht Stunden dauerte, gelang durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 75 °C, die Verkürzung der Reaktionszeit auf 1.5 bis 3.0 Stunden. Verwendete man die Imine **19a,c,d** und **19e** so bildeten sich die Azaphosphorinidinkomplexe **20-27**, jedoch nicht im Falle von *N*-(Furan-2-ylmethyl)methanamin (**19b**), da sich hier bevorzugt ein Produkt bildete, welches eine ^{31}P -NMR-Resonanz bei +80 ppm mit einer $^1J_{\text{WP}}$ - und $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung aufwies. Dieser, nicht weiter charakterisierte, sekundäre Phosphankomplexes ist vermutlich durch Insertion eines Phosphinidenkomplexes in eine C-H-Bindung entstanden.^[26, 140-143] Obwohl der genaue Mechanismus der Azaphosphorinidinkomplex-Produktbildung nicht geklärt werden konnte, erscheint eine Bildung der nicht detektierten Intermediate (**2**, **28**, **29**, und **(30-32)a-e**) plausibel (Schema 25). Unterstützend kann hier auch auf die theoretischen Ergebnisse von Lammertsma zum Problem intermediär gebildeter Iminiumphosphanylidkomplexe¹⁹ und ihrer Reaktivität hingewiesen werden.^[144] Berücksichtigt man dies und das zu Beginn des Kapitels Gesagte, so erscheint eine thermisch induzierte Ringöffnung der *2H*-Azaphosphirenkomplexe **1**, **17** und **18** entweder *i*) an der P-C-Bindung oder *ii*) durch den P-C- und P-N-Bindungsbruch und

¹⁹ Lammertsma berichtete von der Bildung eines Diazaphosphorkomplexes aus der Reaktion eines Phosphinidenkomplexes und einem Diimin, die über einen transienten Iminiumphosphanylidkomplex abliefe. [37]
M. J. M. Vlaar, P. Valkier, F. J. J. d. Kanter, S. M., A. W. Ehlers, A. L. Spek, M. Lutz, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3551-3557.

Bildung der Phosphinidenkomplexe **4**, **32** und **33** und Benzonitril im ersten Schritt als plausibel. Nachfolgend erfolgt dann an für Reaktionsweg *i*) ein Imin-Nitril-Austausch unter Bildung der Iminiumphosphanylidkomplexe **(30-32)a-e** die dann zu den Azaphosphiridinkomplexen **11** und **20-27** umlagern. Für Reaktionsverlauf *ii*) wird die Bildung der Iminiumphosphanylidkomplexe **(30-32)a-e** durch Koordination eines Imins an einen Phosphinidenkomplex **4** und anschließender Valenzisomerisierung in Betracht gezogen. Alternativ dazu könnte **4** in einer [2+1]-Cycloaddition mit einem Imin zu **11** und **20-27** stattfinden. (Schema 25). Die physikalisch-analytischen Produktdaten der Komplexe **20-27** werden im Kontext des diesen Kapitels vorgestellt.

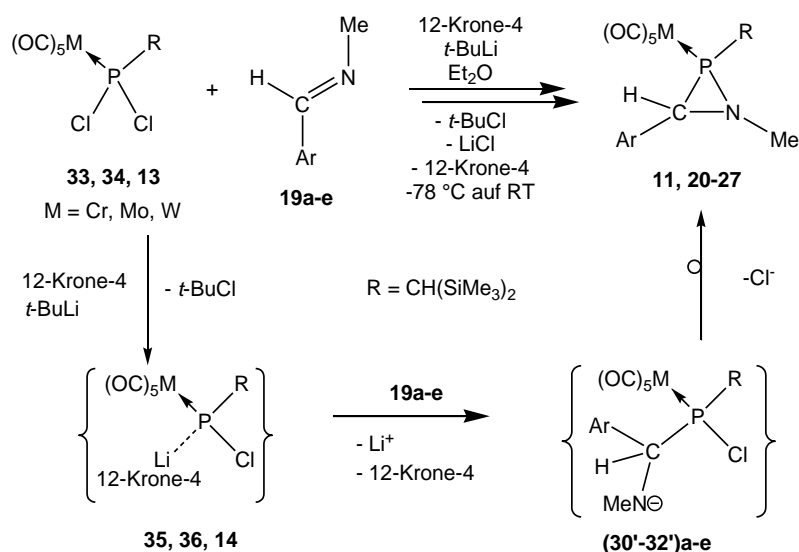


Schema 25: Postulierter Mechanismus für die thermische Bildung der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexe **11** und **20-27**.

3.1.2. Synthese von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen mittels Reaktion intermediärer Phosphinidenoidkomplexe

Verwendete man die Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex-Route, so beobachtete man eine deutliche Verbesserung der Ausbeute in einigen Fällen, d. h. der Umsatz der

Dichlor(organo)phosphankomplexe **13**, **33** und **34** mit *t*-BuLi führte durch einen Chlor-Lithium-Austausch im ersten Reaktionsschritt zu den intermediären Phosphinidenoidkomplexen **14**, **35** und **36**, welche bei tiefer Temperatur (für **14** oberhalb von -40 °C) mit den Iminderivaten **19a-e** unter formaler Lithiumchlorid-Eliminierung zu den Azaphosphiridinkomplexen **11** und **20-27** abreagierten (Schema 26).



Schema 26: Synthese und vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen **11** und **20-27**.

Obleich keine weiteren Zwischenstufen beobachtet wurden, erscheint der folgende Reaktionsverlauf als plausibel (Schema 26). Die intermediär gebildeten Phosphinidenoid-Komplexe **14**, **35** und **36** reagieren nukleophil mit den jeweiligen Iminderivaten **19a-e** zu den transienten Chlor(organo)phosphankomplexen (**30'-32')a-e**, welche durch nukleophilen intramolekularen Ringschluß unter formaler Chlorid-Eliminierung die Azaphosphiridinkomplexe **11** und **20-27** liefern (Schema 26). Alternativ dazu könnte die Ringbildungsreaktion, nach primärer Salzeliminierung aus den Phosphinidenoid-Komplexen **14**, **35** und **36**, über die transienten Phosphinidenkomplexe **4** (Schema 25) und eine [2+1]-Cycloaddition ablaufen.

Es zeigte sich, daß die Iminderivate **19a-c** vollständiger mit den Phosphinidenoidkomplexen als mit den transienten Phosphinidenkomplexen umgesetzt werden können, da die Reaktion unter milderen Bedingungen abläuft und so Nebenreaktionen, wie die Insertion in eine C-H-Bindung unter Bildung von sekundären Phosphankomplexen, nicht ablaufen.^[26, 140-143] Dennoch stellte man für die Iminderivate **19d-e** nur einen sehr geringen Umsatz bei tiefer Temperatur und demzufolge auch nur eine geringe Produktbildung fest (Tabelle 1). Dies weist auf eine kinetisch zu hohe Reaktionsbarriere in diesem Fall hin, die entweder auf die größere Sperrigkeit des aromatischen Substituenten des Imins oder auf eine geringe Elektrophilie des Iminkohlenstoffs in **19d-e** hinweist und insofern ein nukleophiler Angriff der Phosphinidenoidkomplexe **14**, **35** und **36** erschwert wurde.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Reaktion der *in situ* erzeugten terminalen Phosphinidenkomplexe **14**, **35** und **36** mit den Iminen **19a-e** umso selektiver abläuft je elektronenreicher der Substituent am Imin ist, weil diese bessere Donoren in den Iminiumphosphanylidkomplexe (**30-32**)**a-e** sind. Dass der sterische hier nur sehr geringen Einfluß hat, zeigen die sehr guten Umsätze der 2-(*N*-Methylpyrrolyl)- und Ferrocenyl-derivate **19d** und **19e**. Für die 2-Furanyl- und Phenyl-substituierten Imine **19a** und **19c** ist die Selektivität der beiden Reaktionsführungswege ungefähr gleich und mit dem 2-Thienylsubstituierten Imin **19b** fand keine Produktbildung, sondern nur eine konkurrierende Nebenreaktion unter Bildung eines bicyclischen Produkts statt.

Tabelle 1: Umsätze²⁰ und isolierte Ausbeuten der Synthese der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridin-Wolframkomplexe **11**, **22-24** und **27**.

	11	22	23	24	27
Umsatz (HT ²¹)	41 %	--	43 %	95 %	86 %
Umsatz (TT ²²)	92 %	92 %	85 %	5 %	6 %
Ausbeute	73 %	88 %	26 %	81 %	72 %

3.1.2.1. Diskussion einiger ausgewählter NMR-Daten der Komplexe **22-24** und **27**

Betrachtet man die ³¹P-NMR-Daten (Abbildung 5) so fallen zwei Trends auf: je elektronenreicher der Substituent am endocyclischen Kohlenstoffatom des Dreirings ist umso mehr ist die Resonanz des Azaphosphiridinkomplexes zu höherem Feld verschoben (a) (**22**: -35.9 ppm, **27**: -40.7 ppm) und umso mehr nimmt der Betrag der ¹⁸³W-³¹P-Kopplungskonstanten ab (b) (**22**: 271.8 Hz, **27**: 265.8 Hz). Die Unterschiede²³ sind mit $\Delta\delta = 4.8$ ppm und $\Delta J = 6.0$ Hz zwar nicht sehr groß, stellen aber einen klaren Trend dar. Zum Vergleich: Der von Lammertsma vorgestellte 1,2,3-

²⁰ Der Umsatz wurde durch Integration der Signale aus dem ³¹P-NMR-Spektrum der jeweiligen Reaktionslösung berechnet, weitere Details finden sich im experimentellen Teil (Kapitel 5.6, ab Seite 108).

²¹ HT steht für Hochtemperaturroute; hierbei wird Komplex **1** in Toluol für mehrere Stunden bei +75 °C in Gegenwart eines Abfangreagenzes (in diesem Fall: ein Imin) gerührt.

²² TT steht für Tieftemperaturroute; dabei wird oberhalb von -80 °C intermediär ein Phosphinidenoidkomplex **14**, **35** und **36** gebildet.

²³ Die chemischen Verschiebungen dürfen verglichen werden, da die Konzentration, das verwendete Lösungsmittel und die Temperatur bei der Messung gleich sind.

Triphenylsubstituierte Komplex **LXXVIII** (Kapitel 1) hat eine chemische Verschiebung von -37 ppm und einen um 10-15 Hz größeren $^{183}\text{W},^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstantenbetrag, was auf eine stärkere π -Rückbindung zugeführt werden kann.^[37]

Den Einfluß der Substituenten zeigt sich auch bei der Verschiebung der *ipso*-Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten im ^{13}C -NMR-Spektrum. So ist die Resonanz des *ipso*-C-Atoms von **27** im Vergleich zu den vier anderen Wolframkomplexen, die im ^{13}C -NMR-Spektrum um (140 ± 12) ppm zu finden sind, um $\Delta\delta = 45\text{-}68$ ppm zu höherem Feld verschoben. Dieser Effekt wird nicht beim endocyclischen Kohlenstoffatom beobachtet. Die chemischen Verschiebungen des endocyclischen Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für die Derivate **22-24** und **27** im Rahmen der Meßgenauigkeit²⁴ in etwa gleich groß und liegen im Wertebereich von **11** und des δ^5 -Azaphosphiridins **XXXVIII** (Kapitel 1). Für das 1,2,3-Triphenylsubstituierte Derivat **LXXVIII** (Kapitel 1) ist die Resonanz um 10 ppm zu tieferem Feld verschoben welches auch dem des δ^3 -Azaphosphiridins **L** (Kapitel 1) entspricht. Es zeigt sich hier, daß beim Übergang vom *P*-Sulfid^[34] **XLV** (Kapitel 1) zum *P*-Wolframkomplex der $^{31}\text{P},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstantenbetrag um eine Größenordnung von 37 Hz auf 2.5 Hz verändert. Dies wurde z. B. auch bei 1,3,2-Diazaphospholderivaten beobachtet^[109] und der geringeren π -Donorfähigkeit des Schwefelatoms zugeschrieben; der Kopplungskonstantenbetrag der Verbindung **XL** liegt innerhalb des Wertebereichs.

²⁴ Die chemische Verschiebung hängt u.a. vom verwendeten Lösungsmittel und der Konzentration ab.

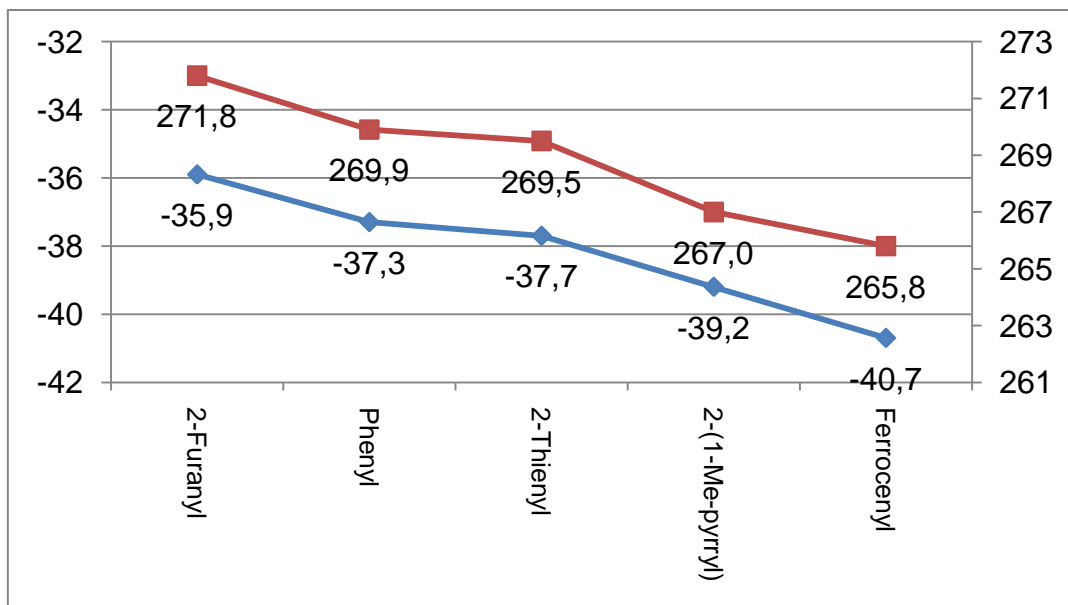


Abbildung 5: linke Ordinate: Chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum (unterer Graph in blau) und rechte Ordinate: Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstantenbeträge in Hz (oberer Graph in rot) der Azaphosphorinid-Wolframkomplexe **11**, **22-24** und **27**.

Weiterhin fällt auf, daß das Proton am endocyclischen C-Atom der Wolframkomplexe um bis zu 1.4 ppm stärker entschirmt ist, als in den *P*-Sulfiden **XLV** (Kapitel 1);^[34] für Komplex **LXXVIII**^[37] (Kapitel 1) ist der Entschirmungseffekt noch stärker.²⁵ Hier hat der Einfluß des zweiten Substituenten am C1-Atom eine wichtige Rolle: bei der von Niecke publizierte Verbindung **XLV** war dies eine SiMe_3 -Gruppe, während es bei denen von Lammertsma und Streubel jeweils eine Phenylgruppe war. So beträgt der Unterschied für die Verbindungen des Typs $\text{H}_3\text{C-R}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$ (Tetramethylsilan) und $\text{R} = \text{Ph}$ (Toluol) sogar mehr als $\Delta\delta = 2.3$ ppm.

Für die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe beobachtet man zwei unterschiedliche Signale sowohl im Protonen- als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum, was die Diastereotypie der beiden Gruppen belegt. Auffallend ist, daß die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen des CH-Protons der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe mit 17-18 Hz um ca. eine 10er-Potenz größer sind, als die der analogen ungesättigten *2H*-

²⁵ 1.6 ppm für das Hauptisomer und 1.8 ppm für das Nebenisomer.

Azaphosphirenkomplexe,^[146-148] und das das Proton um etwa 0.2 bis 0.4 ppm stärker entschirmt ist.

Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Daten der Azaphosphiridin-Wolframkomplexe **11**, **22-24** und **26**, weitere Daten von **11** und **27** sind in den Tabellen 3 und 4.

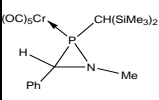
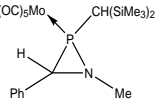
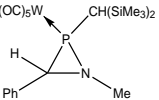
NMR [δ] = ppm	Kernsorte		11	22	23	24	27
³¹ P{ ¹ H}	P	δ	-37.3	-35.9	-37.7	-39.2	-40.7
		¹ J _{W,P}	269.9 Hz	271.8 Hz	269.5 Hz	265.8 Hz	267.0 Hz
¹ H	Si(CH ₃) ₃	δ	-0.04 / 0.46	-0.04 / 0.32	-0.10 / 0.32	-0.10 / 0.34	0.04 / 0.35
		² J _{P,H}	17.7 Hz	17.5 Hz	16.4 Hz	17.8 Hz	17.8 Hz
	PCH _{Ar}	δ	3.28	3.09	3.12	2.99	2.89
		²⁺³ J _{P,H}	5.4 Hz	7.0 Hz	6.6 Hz	8.8 Hz	8.3 Hz
		δ	18.1	19.5	18.6	17.5	17.2
¹³ C{ ¹ H}	PCHtms ₂ ²⁶	δ	18.1	19.5	18.6	17.5	17.2
		¹ J _{P,C}	26.8 Hz	26.6 Hz	26.9 Hz	25.6 Hz	27.2 Hz
	PCN	δ	41.9	42.0	42.1	42.3	40.4
		¹⁺² J _{P,C}	2.2 Hz	2.2 Hz	2.4 Hz	2.4 Hz	2.6 Hz
	<i>ipso</i> -C	δ	136.3	151.5	138.4	127.7	83.0
		²⁺³ J _{P,C}	4.4 Hz	5.5 Hz	4.6 Hz	4.4 Hz	n. b.

²⁶ tms ist die Abkürzung für die Trimethylsilylgruppe: -Si(CH₃)₃.

Die chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen alle im gleichen Wertebereich, d. h. sowohl für den bekannten Komplex **11**, als auch für die hier vorgestellten Komplexe **22-24** und **27** sind sie im Tieffeldbereich zu finden. Die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstantenbeträge der *trans*-CO- (~30 Hz) sind größer als die der *cis*-CO-Gruppe (7-8 Hz). Die $^1J_{\text{W,C}}$ -Kopplungskonstantenbeträge zu den *cis*-CO-Gruppen betragen bei allen Komplexen etwa 125 Hz. Für die ungesättigten Verwandten, die 2*H*-Azaphosphirenkomplexe, wurden ähnliche Daten berichtet.^[146-149]

Der Wechsel des Übergangsmetalls bewirkt eine koordinationsbedingte Veränderung der chemischen Verschiebung und ist als $\Delta\delta$ -Wert in der Literatur für die Reihe der Gruppe 6-Metalle, Chrom, Molybdän und Wolfram, bekannt,^[150-151] d. h. führt in der Reihe Cr→Mo→W zu einer formalen Abschirmung des Phosphorkerns im ^{31}P -NMR-Spektrum um jeweils 20-30 ppm. Diese Beobachtung wurde auch bereits im Falle anderer Komplexe mit dreigliedrigen phosphorheterocyclischen Liganden gemacht, z. B. die verwandten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe **1,17** und **18**^[146, 152] und Oxaphosphirankomplexe^[131] (20-25 ppm). Im ^{13}C -NMR-Spektrum fällt auf, daß die *N*-Methylgruppe von **21** ihre Resonanz bei höherem Feld hat als im Fall von **11** und **20**, welche in etwa die gleiche chemische Verschiebung aufweisen; welches auch auf **25-27** zutrifft. Eine weitere Beobachtung zu Komplex **21** verdient Erwähnung: Die Resonanz des C-Atoms der CHtms_2 -Gruppe ist um 7-9 ppm, im Vergleich zu der von **11** und **20**, zu tieferem Feld verschoben und erscheint als ein Singulett, während man bei den Chrom- und Wolframkomplexen **11** und **20** je ein Duplett mit einem $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von ca. 30 Hz beobachtet. Für die Komplexe **25-27** liegen diese Werte im Bereich derjenigen von **11** und **20**. Den Einfluß des Metallatoms sieht man auch an den ^{13}C -NMR-Daten der Carbonylgruppen. Diejenigen der Chromkomplexe sind stärker entschirmt als die der Molybdänkomplexe, welche wiederum entschirmt sind als die der Wolframkomplexe. Der $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstantenbetrag der *trans*- und *cis*-ständigen ^{13}C -Kerne ist ebenfalls vom Metall abhängig.^[146, 147, 153] Für die Chromkomplexe **20** und **25** ist der Betrag der Kopplung zu der *cis*-CO-Gruppe größer als der zu der *trans*-CO-Gruppe während die gegenteilige Beobachtung für die Molybdän- und Wolframkomplexe **19-20** und **25-26** zutrifft.^[146, 147]

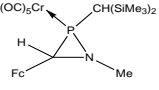
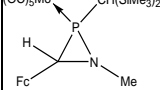
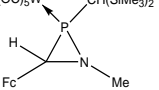
Tabelle 3: Ausgewählte NMR-Daten der C-phenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexe **11** und **20-21**.

NMR	[δ] = ppm [J] = Hz	20		21		11		
								
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	P	δ	11.1	-16.3	-37.3			
^1H	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	δ	-0.17 / 0.29	-0.13 / 0.31	-0.04 / 0.46			
		PCHtms_2	δ	0.67	1.16	1.02		
	PCHPh	$^2J_{\text{P,H}}$		17.5	17.0	17.7		
		δ		2.88	2.90	2.82		
		$^{2+3}J_{\text{P,H}}$	6.7	7.2	15.6			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	PCHtms_2	δ	20.4	27.3	18.2			
		$^1J_{\text{P,C}}$	34.0	n. b.	27.5			
	CO_{cis}	δ	216.8	201.0	196.4			
		$^2J_{\text{P,C}}$	14.4	n. b.	7.7			
	CO_{trans}	δ	219.5	208.5	196.4			
		$^2J_{\text{P,C}}$	5.1	10.0	30.0			

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen gleichfalls einen deutlichen koordinationschemischen Effekt auf die Verschiebung des Bis(trimethylsilyl)methyl-Protons wobei dieser jedoch diskontinuierlich ist, d. h. der Molybdänkomplex **21** zeigt die größte Tieffeldverschiebung der Resonanz, während die des Wolframkomplexes **11** bei höherem Feld und die des Chromkomplexes **20** bei noch höherem Feld gemessen wird; der Unterschied $\Delta\delta$ beträgt hier 0.35 bis 0.5 ppm. Hiervon nicht berührt sind die Kopplungskonstantenbeträge $^2J_{\text{P,H}}$ die mit 17.0-17.7 Hz in etwa gleich groß sind. Im Fall der Komplexe **25-27** stellt man fest, daß der elektronenreiche

Ferrocenylsubstituent die oben geschilderte Situation für die Chrom- und Molybdänkomplexe umgekehrt, während die des Wolframkomplexes sich nicht ändert, d. h. die Resonanz des Chromkomplexes **26** zeigt die kleinste chemische Verschiebung, die des Komplexes **25** eine um 0.1 ppm größere und die von Komplex **27** hat die größte chemische Verschiebung ($\Delta\delta = 0.08 - 0.34$). Im ^1H -NMR-Spektrum sind Resonanzen für das Proton an C^1 für die sechs Komplexe **11**, **20-21** und **25-27** in etwa im gleichen Bereich, allerdings ist der $^{1+2}J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstantenbetrag für **11** etwa doppelt so groß wie der der übrigen Komplexe.

Tabelle 4: Ausgewählte NMR-Daten der C-ferrocenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexe **25-27**.

NMR [δ] = ppm			25	26	27
					
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	P	δ	8.4	-17.0 Hz	-40.7 Hz
		$^2J_{\text{P,H}}$	17.9 Hz	16.1 Hz	17.8 Hz
^1H	PCHtms ₂	δ	0.85	0.77	1.01
		$^2J_{\text{P,H}}$	17.9 Hz	16.1 Hz	17.8 Hz
	PCHFc	δ	2.80	2.76	2.89
		$^{2+3}J_{\text{P,H}}$	9.1 Hz	9.5 Hz	8.3 Hz
	N-CH ₃	δ	2.94	2.84	2.68
		$^{2+3}J_{\text{P,H}}$	14.9 Hz	15.5 Hz	15.7 Hz
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	PCHtms ₂	δ	20.8	18.6	17.2
		$^1J_{\text{P,C}}$	33.8 Hz	33.8 Hz	27.7 Hz
	CO _{cis}	δ	216.7	205.7	194.6
		$^2J_{\text{P,C}}$	14.3 Hz	10.0 Hz	7.4 Hz
	CO _{trans}	δ	219.9	208.4	194.8
		$^2J_{\text{P,C}}$	5.3 Hz	30. Hz 4	29.4 Hz

Die beiden Trimethylsilylgruppen sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum, sowohl bei der schon bekannten Verbindung **11** als auch bei den verwandten *2H*-Azaphosphiren-^[146, 148, 152] sowie Oxaphosphirankomplexen^[39, 127, 131, 154] und bei den diskutierten Komplexen **20-21** und **25-27**, magnetisch nicht äquivalent.

3.1.2.2. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

An den ferrocenhaltigen Verbindungen und Komplexen wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt, d. h. es wurden Cyclovoltammogramme bei definierten Konzentrationen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen; die jeweiligen Meßbedingungen sind in der Legende beschrieben. In Abbildung 7 sind die Cyclovoltammogramme der Verbindung **19e** und von Komplex **27** gezeigt sowie deren ferrocenhaltige Vorstufen (Abbildung 6) gezeigt.

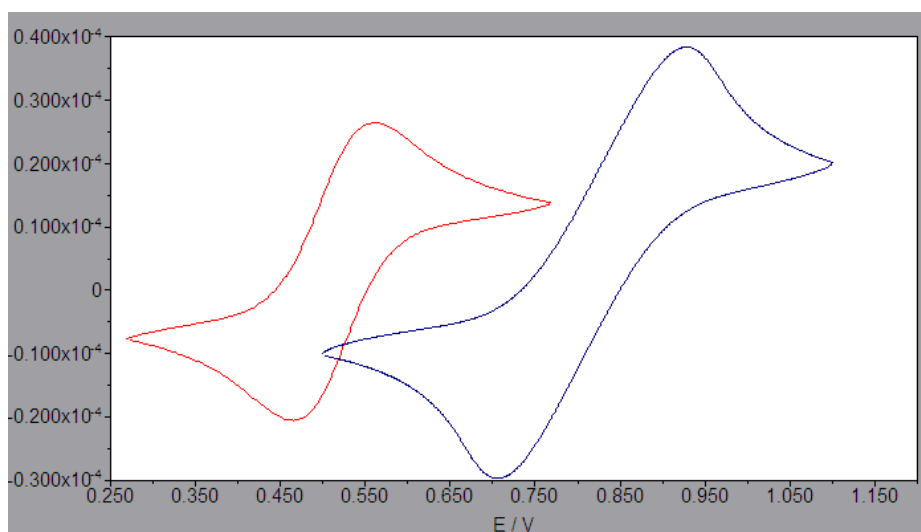


Abbildung 6: Cyclovoltammogramm von Ferrocen (rot, links) und Ferrocenaldehyd (blau, rechts) (100 mV/s, 3 mmol/L in CH_2Cl_2 , 0.1 mol/L $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$, GCE, Pt-Draht, Ag/AgCl, 2 mol/L LiCl in Ethanol, 25 °C)

In Abbildung 6 sind die Cyclovoltammogramme von Ferrocen und Ferrocenyaldehyd gezeigt. Ferrocen wird bei dem verwendeten Aufbau reversibel²⁷ bei einem Halbstufenpotential^[155, 156] von $E_{1/2} = 512$ mV und Ferrocenyaldehyd bei $E_{1/2} = 0.816$ V gegen die verwendete Ag/AgCl-Referenzelektrode oxidiert. Dies entspricht rechnerisch, wie von Connelly und Geiger vorgeschlagen,^[157, 158] einem Halbstufenpotential $E_{1/2} = 304$ mV gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (FcH/FcH^+).

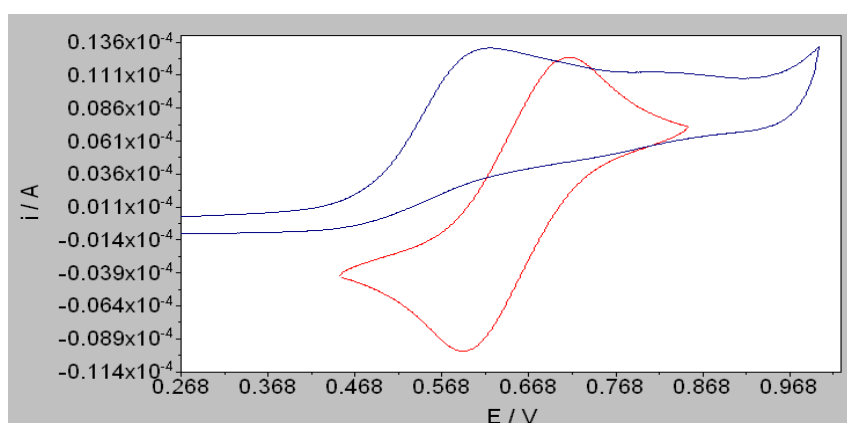


Abbildung 7: Cyclovoltammogramm von Fc-C(H)=NMe **19e** (rot, reversibel) und Azaphosphiridinkomplex **27** (blau, irreversibel) (100 mV/s, 3 mmol/L in CH_2Cl_2 , 0.1 mol/L $[n-Bu_4N]PF_6$, GCE, Pt-Draht, Ag/AgCl, 2 mol/L LiCl in Ethanol, 25 °C)

In Abbildung 7 sind die Cyclovoltammogramme der Verbindung **19e** und von Komplex **27** gezeigt. Das Imin **19e** zeigt einen reversiblen Verlauf.^[155, 156] mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 0.653$ V gegen die verwendete Referenzelektrode, was 0.141 V gegen Ferrocen/Ferrocenium (FcH/FcH^+) entspricht.²⁸ Die beiden Peakströme^[155, 156] ($E_{pa} = 173$ mV, $E_{pk} = 179$ mV)²⁹ sind vom Betrag her gleich groß und deren Quotient folglich in etwa gleich 1 ($E_{pa}/E_{pk} = 0.97$). Komplex **27** hat ein

²⁷ Während im reversiblen Fall der Strom durch den Massentransport bestimmt wird, kommt im quasi-reversiblen Fall noch der Ladungstransport als limitierender Faktor dazu. Die Berechnung des Halbstufenpotentials erfolgt nach der Formel: $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$.

²⁸ Für das System Ferrocen/Ferrocenium wurde mit dem gleichen experimentellen Aufbau ein Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) von +512 mV gegen die Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen.

²⁹ E_{pa} ist das Anodenpotential, E_{pk} der Strom an der Kathode.

anodisches Potenzial³⁰ von 0.612 V gegen die verwendete Referenzelektrode bzw. rechnerisch von 0.100 V gegen FcH/FcH⁺.

3.1.2.3. Diskussion ausgewählter IR- und UV/VIS-Daten

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Komplexe **11** und **27** (Abbildung 8) zeigt Absorptionen, die auf eine lokale C_{4v}-Symmetrie der W(CO)₅-Gruppe hinweisen. Im Bereich der Carbonylschwingungen von **27** findet man drei Banden: eine mittelstarke bei höherer Frequenz mit A₁-Mode (2071.3 cm⁻¹) und eine schwächere B₁-Schwingungsmode (1966.1 cm⁻¹) sowie ein starke Bande bei niedrigerer Frequenz (1946.0 cm⁻¹), die vermutlich durch Überlappung der E- und A₁-Mode zustande kommt.^[159, 160]

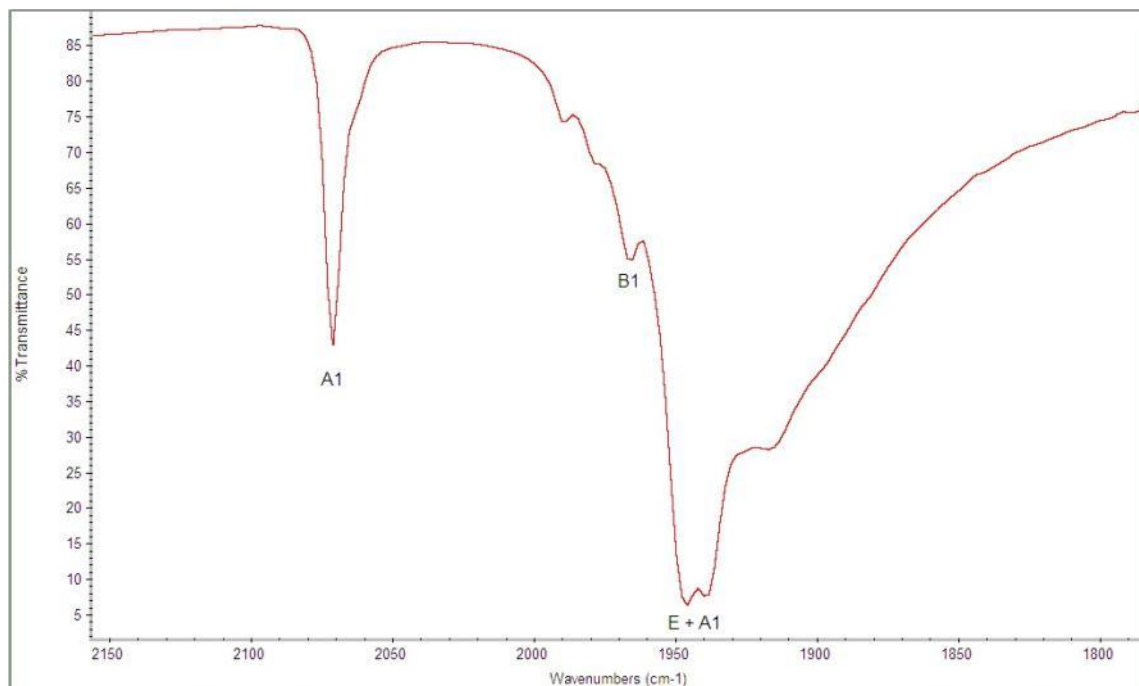


Abbildung 8: IR-Spektrum von Komplex **27**.

³⁰ Bei einem irreversiblen Prozeß reagiert die oxidierte Spezies schnell, meist unter Zerfall weiter und steht so zur Reduktion nicht mehr zur Verfügung. Hier wurde nur das anodische Spitzenpotenzial zur Berechnung herangezogen.

Im UV/VIS-Spektrum der Komplexe **11** und **27** sind Maxima bei $\lambda_{\max} = 237.0$ bzw. 233.0 nm zu finden, welche einem π - π^* -Übergang der Arylgruppen zugeordnet werden können. Verbindung **27** zeigt zusätzlich eine Schulter bei 296.0 nm, welche vermutlich einem Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang entspricht.^[161]

3.1.2.4. Röntgenstrukturanalyse

Im Folgenden wird sich der Vergleich der Molekülstrukturdaten auf den (bis dato einzig) bekannten Komplex **11**^[35] und dazu verwandten *2H*-Azaphosphirenkomplexe bzw. auf den Vergleich der Strukturen untereinander beschränken.

Die für die röntgendiffraktometrische Analyse geeigneten Einkristalle wurden aus gesättigten in *n*-Pentan- oder Diethylether-Lösungen durch Abkühlen auf $+4$ °C erhalten. Allen Strukturen ist ein *triklines Kristallsystem* in der Raumgruppe P(-1) gemein. Im Falle von **20-24** enthält die Elementarzelle je zwei zueinander diastereomere Moleküleinheiten. Im Fall von Komplex **27** sind sechs Moleküleinheiten in der Elementarzelle enthalten, wovon drei unabhängig voneinander sind und als Diastereomerenpaare vorliegen. Da die Abweichungen der Abstände und Winkel für **27** innerhalb des 3σ -Kriteriums lagen, wird im Folgenden nur ein Datensatz besprochen.

Die Strukturen haben einige Gemeinsamkeiten, die hier zuerst zusammengefaßt werden sollen. Auf die Besonderheiten wird ggf. in der Diskussion der einzelnen Struktur hingewiesen:

- Die Winkelsumme am Phosphoratom des Liganden (ohne die Pentacarbonylmetallgruppe) beträgt ungefähr 260 °, was aufgrund der Ringgeometrie zu erwarten ist und demzufolge das Phosphorzentrum stark

pyramidalisiert ist.³¹ Der Ligand BABAR-Phos^[163] von Grützmacher hat mit 247 ° eine noch kleinere Winkelsumme.³²

- Der endocyclische Winkel am Phosphor ist sowohl bei **11** als auch in den neuen Derivaten **20-23** und **27** mit 49 ° erwartungsgemäß sehr spitz. Bei den verwandten ungesättigten Komplexen **1,18** und **19** ist dieser Winkel mit 42 ° aufgrund der π -Bindung noch etwas spitzer.^[146, 148]
- Der P-N-Abstand im Dreiring ist um etwa 10 pm kürzer als der P-C-Abstand.
- Alle W-P-Abstände liegen um ca. 250 pm.

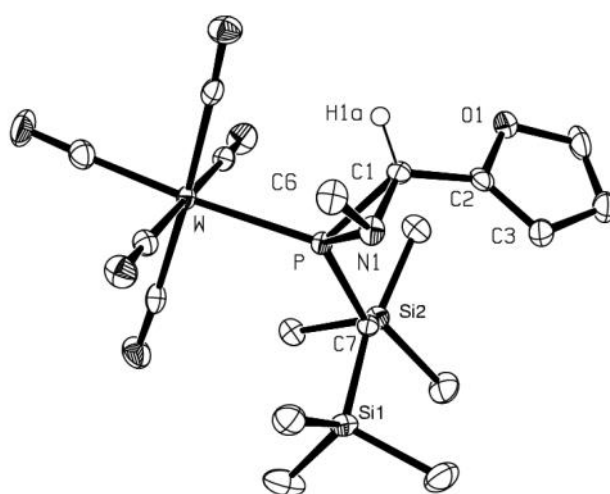


Abbildung 9: Molekülstruktur von **22** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, außer an C(1) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr067); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W–P 2.4935(8), P–C(1) 1.838(3), P–N(1) 1.730(3), P–C(7) 1.806(3), C(1)–N(1) 1.470(5), N(1)–C(6) 1.468(5), C(1)–C(2) 1.465(5); N(1)–P–C(1) 48.55(16), C(1)–N(1)–P 69.58(19), N(1)–C(1)–P 61.87(18), C(1)–P–C(7) 108.56(16), N(1)–P–C(7) 103.80(15), P–N(1)–C(6) 123.6(2), C(1)–N(1)–C(6) 117.2(3).

Der C-(2-Furanyl)-azaphosphiridinkomplex **22** (Abbildung 9) zeigt erwartungsgemäß eine große Ähnlichkeit mit Komplex **11**. Der Interplanarwinkel zwischen der Furan-

³¹ Die Winkelsumme kann für acyclische Phosphane Werte von 281.4 ° für PH₃ über 300 ° für PPh₃ bis hin zu 321 ° für Ph₃P=O annehmen^[162]

³² Auffallend ist, daß dieser gegenüber Oxidation und Methylierungsreagenzien beständig ist, was auf den Einbau des Phosphirans in eine Käfigstruktur zurückgeführt wird.

ebene und der Ebene des (P-C1-N1)-Dreirings beträgt 67.8° . Die Winkelsumme am N1-Atom beträgt $310.4(3)^\circ$.

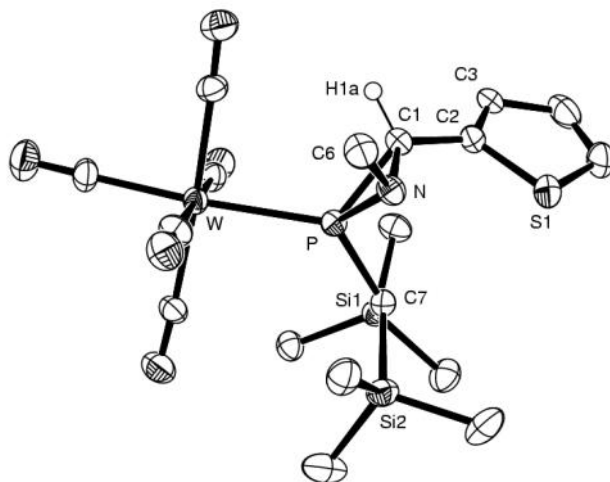


Abbildung 10: Molekülstruktur von **23** im Einkristall (Thienylgruppe ist fehlgeordnet, Hauptlage (84 %) hier dargestellt; Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome außer an C1 zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr068); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–P 2.4952(12), P–C(1) 1.846(4), P–N 1.725(4), P–C(7) 1.805(4), C(1)–N 1.483(5), N–C(6) 1.468(6), C(1)–C(2) 1.475(6); N–P–C(1) 48.94(18), C(1)–N–P 69.8(2), N–C(1)–P 61.3(2), C(1)–P–C(7) 109.7(2), N–P–C(7) 104.1(2), P–N–C(6) 124.2(3), C(1)–N–C(6) 117.2(4).

Im Fall des Komplexes **23** (Abbildung 10) wurde eine Fehlordnung der Thiophenylgruppe ermittelt, wobei die Hauptlage zu 84 % und die Nebenlage zu 16 % besetzt sind. Zur weiteren Diskussion werden hier nur die Informationen über die Hauptlage verwendet. Der Interplanarwinkel zwischen der Thienylebene und der Ebene des (P-C1-N)-Dreirings beträgt 65.5° und ist somit etwas kleiner als bei **20** und **21**. Die Winkelsumme am N-Atom beträgt $311.2(4)^\circ$.

Für die wolframhaltigen Komplexe **11**, **22** und **23** sind die Winkel (α , β , γ) und die Längen der Elementarzellen (a , b , c) innerhalb der dreifachen Standardabweichung (3σ -Bereich) gleich groß. Da Komplex **27** (Abbildung 11) mit sechs Moleküleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert, sind sowohl Winkel als auch Längen der Elementarzelle deutlich größer (das Zellvolumen ist um Faktor 3.5 größer

und beträgt $4409.30(9) \text{ \AA}^3$). Der Interplanarwinkel zwischen dem an C1-gebundenen Cp-Ring des Ferrocenylrestes und dem (P1-C1-N1)-Ring ist mit 64.2° noch etwas kleiner als bei **22**. Auch die Winkelsumme am N1-Atom ist mit $308.5(5)^\circ$ etwas kleiner als bei den anderen Derivaten.

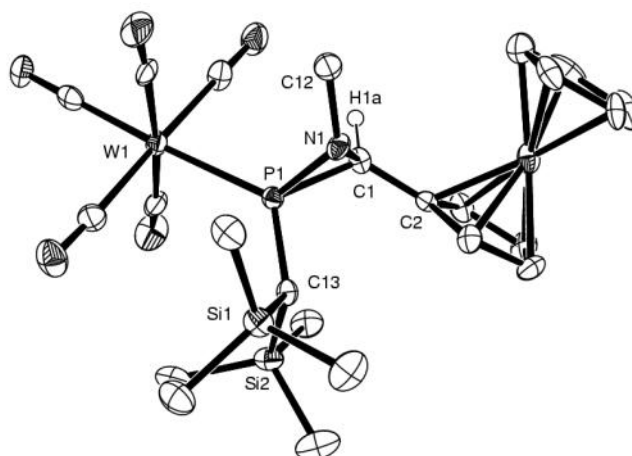


Abbildung 11: Molekülstruktur von **27** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome außer an C1 zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr006); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W(1)–P(1) 2.505(9), P(1)–C(1) 1.838(5), P(1)–N(1) 1.735(4), P(1)–C(13) 1.799(6), C(1)–N(1) 1.487(6), N(1)–C(12) 1.472(6), C(1)–C(2) 1.475(6); N(1)–P(1)–C(1) 49.08(19), C(1)–N(1)–P(1) 69.1(3), N(1)–C(1)–P(1) 61.9(2), C(1)–P(1)–C(13) 108.0(2), N(1)–P(1)–C(13) 104.7(2), P(1)–N(1)–C(12) 123.4(3), C(1)–N(1)–C(12) 116.0(5).

Ein Konfigurationsaspekt fällt jedoch besonders auf: Die *N*-Methylgruppe ist bei allen Komplexen auf derselben Seite des Azaphosphiridinrings wie die $W(CO)_5$ -Gruppe gebunden, womit die $CH(SiMe_3)_2$ -Gruppe und der heteroaromatische Rest Positionen auf der anderen Seite des Rings einnehmen. Weiterhin ist in den Festkörperstrukturen die $CH(SiMe_3)_2$ -Gruppe immer so orientiert, daß das CH-Proton vom $W(CO)_5$ -Fragment weg und zum heteroaromatischen Rest hin zeigt. Diese relative Konformation wurde auch schon bei dem zuerst publizierten Derivat **11**³³ beobachtet.^[35] Die Phosphor-Wolfram-Abstände sind mit $\sim 2.5 \text{ \AA}$ im normalen

³³ Die Struktur ist in der Cambridge Structural Database (CSD) unter der Bezeichnung TUDFED gespeichert.

Bereich. Die Distanz zwischen Phosphor und dem entsprechenden C-Atom der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe sind ebenfalls für die dargestellten Derivate gleich.

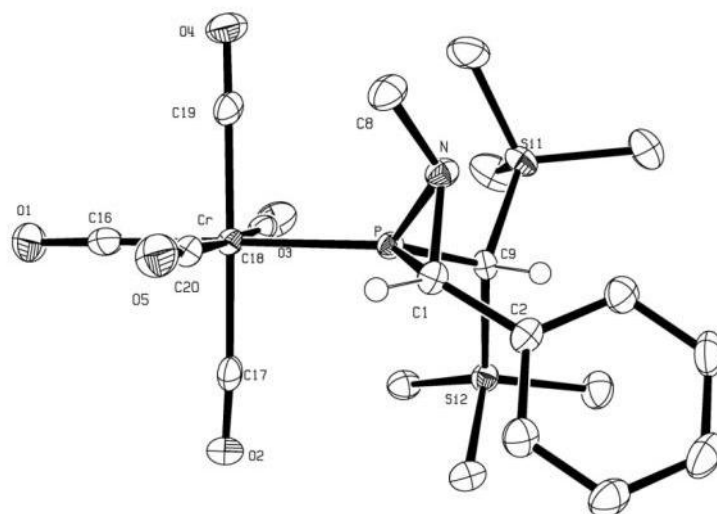


Abbildung 12: Molekülstruktur von **20** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome außer an C1 und C9 zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr132); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Cr–P 2.3615(1), P–C(1) 1.8414(1), P–N 1.7272(1), P–C(9) 1.8140(1), C(1)–N 1.4819(1), N–C(8) 1.4738(1), C(1)–C(2) 1.4831(1); N–P–C(1) 48.9(4), C(1)–N–P 69.5(5), N–C(1)–P 61.5(1), C(1)–P–C(2) 108.1(2), N–P–C(2) 103.4(3), P–N–C(8) 124.0(8), C(1)–N–C(8) 117.6(4).

Vergleicht man die Strukturen **20** (Abbildung 12) und **21** (Abbildung 13) mit der des bekannten Komplexes **11**, so sieht man, daß die Phosphor-Metallabstände unterschiedlich groß sind. Der Cr-P-Abstand ist etwa 15 pm kürzer als der W-P- und der Mo-P-Abstand, wobei letztere im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß sind. Einen Einfluß der Metallsorte sieht man beim Winkel C(1)-P-C(9) für **20** bzw. für C(1)-P-C(2) für **21**. Dieser ist für den Komplex **20** kleiner als für **21** und **11**, die jeweils gleich groß sind. Der Metall-P-N- sowie der Metall-P-C(1)-Winkel ist für **20** größer als für **21** und **11**. Der Winkel zwischen den Ebenen des C-P-N-Dreirings und des Phenylringes ist für den Komplex **21** etwas größer als für **20** und **11**. Die Atome C(1) und N liegen dabei für **11** und **20-21** in der durch die Phenylgruppe gespannte Ebene.

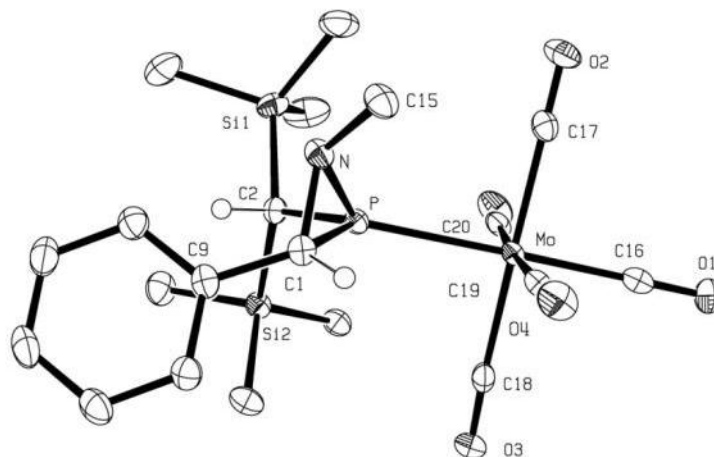


Abbildung 13: Molekülstruktur von **21** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome außer an C1 und C2 zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr051/joerg148); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo–P 2.5101 (1), P–C(1) 1.8401(1), P–N 1.7317(1), P–C(2) 1.8118(1), C(1)–N 1.4762(1), N–C(15) 1.4683(1), C(1)–C(9) 1.4874(1); N–P–C(1) 48.7(1), C(1)–N–P 69.4(8), N–C(1)–P 61.8(1), C(1)–P–C(2) 108.4(9), N–P–C(2) 103.8(3), P–N–C(15) 123.2(7), C(1)–N–C(15) 117.4(6).

3.1.2.5. Diskussion ausgewählter massenspektrometrischer Daten

In den EI-Massenspektren der Verbindungen **22**, **23**, **27** beobachtet man jeweils neben dem Molekülradikalkation Massen, die dem Verlust von 3CO-Einheiten entsprechen. Daneben sieht man die Bildung des Phosphinidenkomplex-Radikalkations (m/z 514) und des jeweiligen Imins als Iminiumkation (m/z 110 (**22**) 126 (**23**) 227 (**27**)). Das Phosphinidenkomplex-Radikalkation zerfällt ebenfalls unter konsekutivem CO-Verlust. Im Falle von Komplex **24** wird anstelle des Molekülradikalkations (m/z 637) nur das Fragment $[M-NMe+H]^+$ (m/z 607) und das Iminiumkation (m/z 122) gefunden. In allen untersuchten Fällen wird nach Elektronenstoß-Ionisation die Abspaltung von mindestens einer $SiMe_3$ -Gruppe (m/z 72) während des Fragmentierungsprozesses beobachtet.

3.2. Reaktionen von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen

Die Ringerweiterung von Aziridinen **II** (Kapitel 1.7, Schema 14) mit Hilfe von Brønsted- oder Lewis-Säuren durch Öffnung der C-N-Bindung und ihre Anwendung^[164] wurden bereits in der Einleitung vorgestellt.^[7, 10, 165] Hervorzuheben ist hierbei, daß ein bei der Protonierung entstehendes Aziridiniumderivat **LXXXII** in den seltensten Fällen beobachtet wurde (Abbildung 4).^[166]

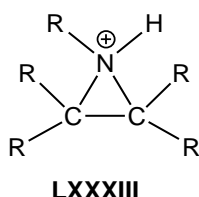
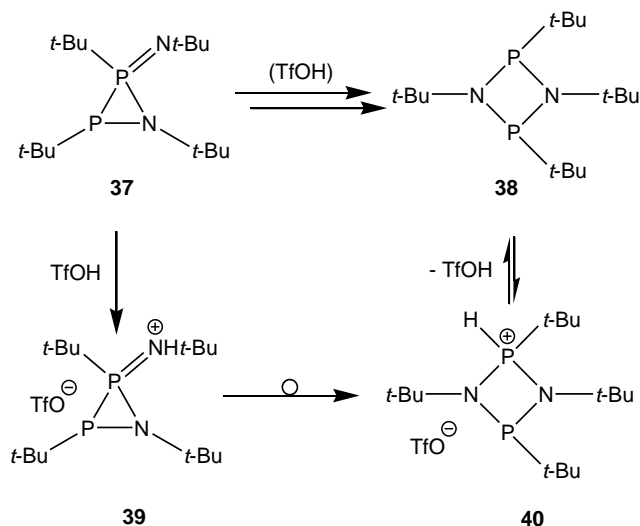


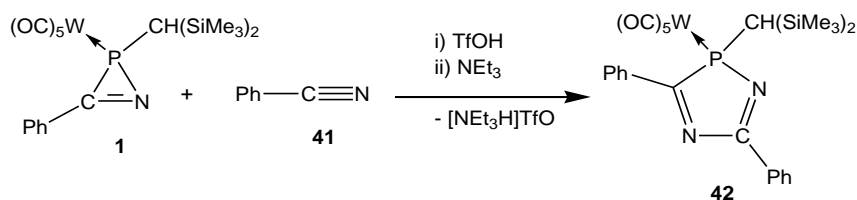
Abbildung 14: *N*-Protoniertes Aziridin: Aziridinium LXXXIII (R = organische Substituenten).

Eines der seltenen Beispiele, in denen eine Beobachtung gelang, stellt das von Niecke und Mitarbeitern dar, d. h. sie zeigten, daß das Azadiphosphiridinderivat **37** mit einer katalytischen Menge an Trifluormethansulfonsäure unter Bruch der P-P-Bindung zu einem 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin **38** reagierte. Durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Triflatsäure konnte die *P*-protonierte Spezies **39** dargestellt und spektroskopisch nachgewiesen werden. Dieses lagert dann zum Diazaphosphetidiniumsalz **40** um, welches durch Umsetzung mit einer Base deprotoniert und so **38** erhalten werden konnte (Schema 22).^[167]



Schema 27: Säureinduzierte intramolekulare Umlagerung durch Spaltung der P-P-Bindung.^[167]

Im Arbeitskreis Streubel konnte Helten^[148, 168, 169] erstmals zeigen, daß der $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-Azaphosphirenkomplex **1** mit Benzonitril **41** säureinduziert eine Ringerweiterung eingeht und mittels Deprotonierung zum $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-Diazaphospholkomplex **42** abreagiert (Schema 28). Er konnte auch spektroskopisch nachweisen, daß der erste Reaktionsschritt die N-Protonierung darstellt. Weiterhin zeigten seine Untersuchungen, daß diese Reaktion mit einer ganzen Reihe von sterisch und auch elektronisch unterschiedlichen Nitrilen abläuft.^[148, 168, 169] Dies stimulierte Pérez zu einer Übertragung dieses Konzeptes auf Oxaphosphirankomplexe (Kapitel 1.10, Schema 20).^[69]



Schema 28: Säureinduzierte Ringerweiterung $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-Azaphosphirenkomplex **1**.^[148, 168, 169]

3.2.1. Ringerweiterungsreaktionen von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridin-komplexen

Aufgrund der oben ausgeführten Vorerfahrungen der Arbeitsgruppe erschien es interessant und aussichtsreich, die säureinduzierte Ringerweiterung von Azaphosphiridinkomplexen zu studieren, was auch insbesondere im Hinblick auf die in der Einleitung erwähnte und bei Mathey^[36] und Lammertsma^[37] beschriebene, unbeabsichtigte thermische Ringerweiterung der intermediär postulierten^[36] bzw. beobachteten und isolierten^[37] Azaphosphiridinkomplexe. Mathey konnte den Azaphosphiridinkomplex **LXIV** (Kapitel 1.9, Schema 18) nicht beobachten, während Lammertsma den Azaphosphiridinkomplex **LXXVIII** nur zusammen mit dem Diazaphospholankomplex **LXXVII** erhalten konnte (Kapitel 1.9, Schema 19).

Um zu testen, welchen Einfluß die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Substituenten am Nitril auf die Ringerweiterung haben, wurden die Nitrilderivate **43a-j** mit dem Azaphosphiridinkomplex **11** und Säure in Dichlormethan bei 25 °C umgesetzt; eine Übersicht über die beobachtete Selektivität gibt Tabelle 5. Als erstes war festzustellen, daß die Reaktion mit elektronenreichen Nitrilen, d. h. solchen mit guten Donoreigenschaften, sehr glatt abläuft.

Tabelle 5: Beobachtete Produktbildung der säureinduzierte Ringerweiterungsreaktion von Komplex **11** mit den Nitrilen **43a-j**.

R	43a-c	43d	43e	43f	43g	43h	43i	43j
Produktbildung ³⁴	0 %	5 %	8 %	11 %	20 %	61 %	68 %	99 %

³⁴ Der Umsatz wurde aus dem Quotient (Verhältnis Komplex **44a-j** zu Komplex **20**) der Integrale des ³¹P-NMR-Spektrums der Reaktionslösung berechnet; zu Randbedingungen und der Genauigkeit siehe Kapitel 5.11.3 ab Seite 123!

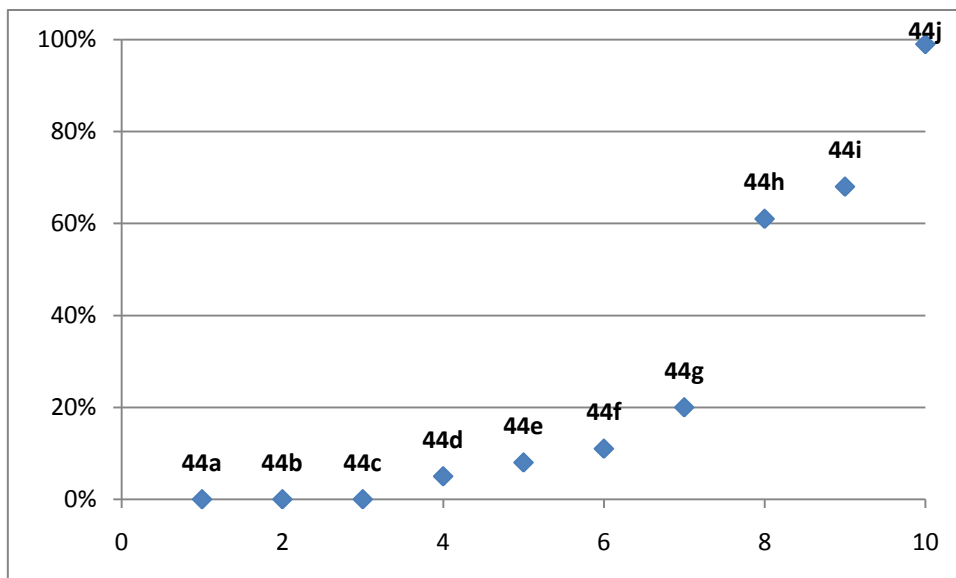


Abbildung 15: Produktbildung bei der Darstellung der Diazaphospholenkomplexe **44a-j** (Schema 24).

Für die Azaphosphiridinkomplexe **11**, **20**, **21** und **27** wurde die säureinduzierte Ringerweiterungsreaktion mit *N,N*-Dimethylcyanamid untersucht und zuerst Trifluormethansulfonsäure (auch: Triflatsäure oder als Abkürzung: TfOH) als Säure eingesetzt. In Dichlormethan bildeten sich aus den Wolframkomplexen **11** und **27** so nach wenigen Minuten und nachfolgender Deprotonierung mittels Triethylamin bindungs- und regioselektiv die diastereomeren $\sigma^3\lambda^3$ -1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplexe³⁵ **44j,j'** im Verhältnis 11:2 und **45j,j'** im Verhältnis 22:1 (Schema 24).^[170] Die Trennung der beiden Isomeren mittels Tieftemperatursäulenchromatographie gelang nicht. Dennoch war eine eindeutige Zuordnung der wichtigsten NMR-Daten der beiden Isomere (Komplexe **44j,j'**), aufgrund der signifikant verschiedenen Signalintensitäten, möglich.

³⁵ Bei der Synthese werden immer diastereomere Mischungen erzeugt. Im ³¹P-NMR-Spektrum führt dies zu einer Verbreiterung des Signals. Im weiteren Verlauf wird darauf in ausgewählten Beispielen darauf eingegangen.

Dennoch sind die isolierten Ausbeuten mit 68 % für **46j**, 40 % für **47j** und 40 % für **44j** gut bzw. moderat. In den ^{31}P -NMR-Reaktionslösungsspektren und in denen der isolierten Verbindungen beobachtete man jeweils eine Resonanz zu höherem Feld (als die von **46j** und **47j**) mit einem Anteil von 1-2 %, die evtl. auf die der isomeren Komplexe **46j'** oder **47j'** hinweisen. Allerdings konnte diese These wegen des geringen Anteils dieser Verbindungen nicht weiter geprüft werden.

3.2.1.1. Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexen mit Oleum

Die Ringerweiterung der Komplexe **11** und **27** mit Dimethylcyanamid wurde auch mit Oleum³⁶ ($w(\text{SO}_3) = 0.20$) durchgeführt. Im Falle von Komplex **11** beobachtete man die Bildung von Komplex **44j** zu 88 %, für den C-ferrocenylsubstituierten Komplex **27** lag die Produktbildung jedoch nur bei 48 % (**45j**), da sich ein Nebenprodukt (Anteil: 46 %) mit einer chemischen Verschiebung von 91.2 ppm ($^1J_{\text{W,P}} = 275$ Hz, $^1J_{\text{P,H}} = 352$ Hz) im ^{31}P -NMR-Spektrum bildete; dieser sekundäre Phosphankomplex konnte nicht isoliert werden.

3.2.1.2. Diskussion ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten

Im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen **11** und **27** ist der Phosphorkern in **44j** und **45j** mit einem Verschiebungswert von 140 ppm deutlich entschirmt und der ^{183}W , ^{31}P -Kopplungskonstantenbetrag mit 9-12 Hz nur ein wenig größer. Das Hauptisomer hat jeweils eine chemische Verschiebung bei tiefem Feld und einen größeren ^{183}W , ^{31}P -Kopplungskonstantenbetrag als das Nebenisomer; für die phenylsubstituierten Komplexe beträgt $\Delta\delta = 12$ ppm, für die Ferrocenylderivate nur 5 ppm. Im Fall der diastereomeren Komplexe **45j,j'** beträgt die Differenz der Kopplungskonstantenbeträge $\Delta J = 22$ Hz, während sie im Falle von **44j,j'** nur 7 Hz beträgt (Tabelle 7). Im Vergleich zu den vollständig ungesättigten 1,4,2-2H-

³⁶ Oleum wird auch rauchende Schwefelsäure genannt.

Diazaphospholkomplexen **48a,b**^[111, 169] (Abbildung 17) sind bei **44j** und **45j** die chemischen Verschiebungen aller vier Komplexe im ³¹P-NMR-Spektrum in etwa gleich groß, d. h. die Resonanzen sind alle in einem Bereich von 102-107 ppm. Der W,P-Kopplungskonstantenbetrag ist für das ungesättigte System **48a,b** mit 242 Hz um 30 Hz kleiner als für **44j** und **45j**. Im Falle der ungesättigten Dreiringkomplexe hat die Ringerweiterung eine größere Änderung der W,P-Kopplungskonstantenbeträge zur Folge: der Betrag (ΔJ) wird beim Übergang vom 2*H*-Azaphosphirenkomplex zum 1,4,2-2*H*-Diazaphospholkomplex um etwa 60 Hz kleiner, während er beim Übergang vom Azaphosphiridinkomplex zum 1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplex um rund 10 Hz größer wird.^[111, 169]

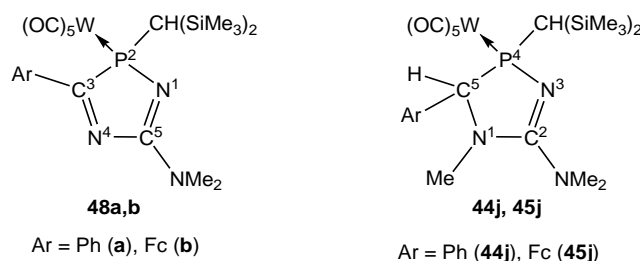


Abbildung 17: Verwandte 1,4,2-2*H*-Diazaphospholkomplexe **48a,b**^[111, 169] der Komplexe **44j** und **45j**. Die hochgestellten Zahlen geben die Ringatomnummerierung an.

Die ¹³C-NMR-Resonanzen der C³-Ringatome bei **48a,b** und die der C³-Ringatome bei **44** und **45** sind mit 165 ppm in etwa gleich groß. Für die ferrocenhaltigen Komplexe **48b** und **45** beobachtet man dabei, wie auch schon bei der Vorstufe **27**, keine ²⁺³J_{P,C}-Kopplung. Im Falle der Komplexe **44j,j'** beträgt diese 5.4 (**44j'**) bzw. 11.7 Hz (**44j**). Beim Übergang vom Drei- zum Fünfringderivat erfährt somit das C⁵-Atom in **44j** eine Entschirmung von 40 ppm; für das C-Atom der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe (CHtms₂) fällt die Entschirmung mit ca. 10 bis 20 ppm nicht so stark aus, allerdings nimmt der Betrag der direkten P,C-Kopplung (¹J_{P,C}) von ca. 27 auf 5-8 Hz (**44j,j'**) ab; im Falle von **45j** konnte diese nicht bestimmt werden. Daß das Phosphorzentrum im Drei- und Fünfring andere Eigenschaften besitzt, lässt sich z. B. auch am ²J_{P,C}-Kopplungskonstantenbetrag des *trans*-ständigen CO des Pentacarbonylwolfram(0)-Fragments feststellen: Für **44j** und **45j** ist der Wert um ca.

14 bzw. 23 % kleiner, während der der *cis*-ständigen CO-Gruppen um jeweils ca. 5 % größer ist.

Bei den nicht vollständig getrennten Komplexe **44j** und **44j'** kann man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die NMe- und NMe₂-Gruppen einen sog. „Solvenseffekt“ beobachten. Die Resonanzen der beiden chemisch nicht äquivalenten *N*-Methylgruppen der diastereomeren Komplexe **44j,j'** sind in C₆D₆ besser aufgelöst als in CDCl₃, d. h. man kann in Benzol-d⁶ deutlich zwischen der NMe₂-Gruppe von **44j** und der von **44j'** unterscheiden (Abbildung 18). Bei **48a,b** findet man sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für die NMe₂-Gruppe je zwei Signale.^[111, 169]

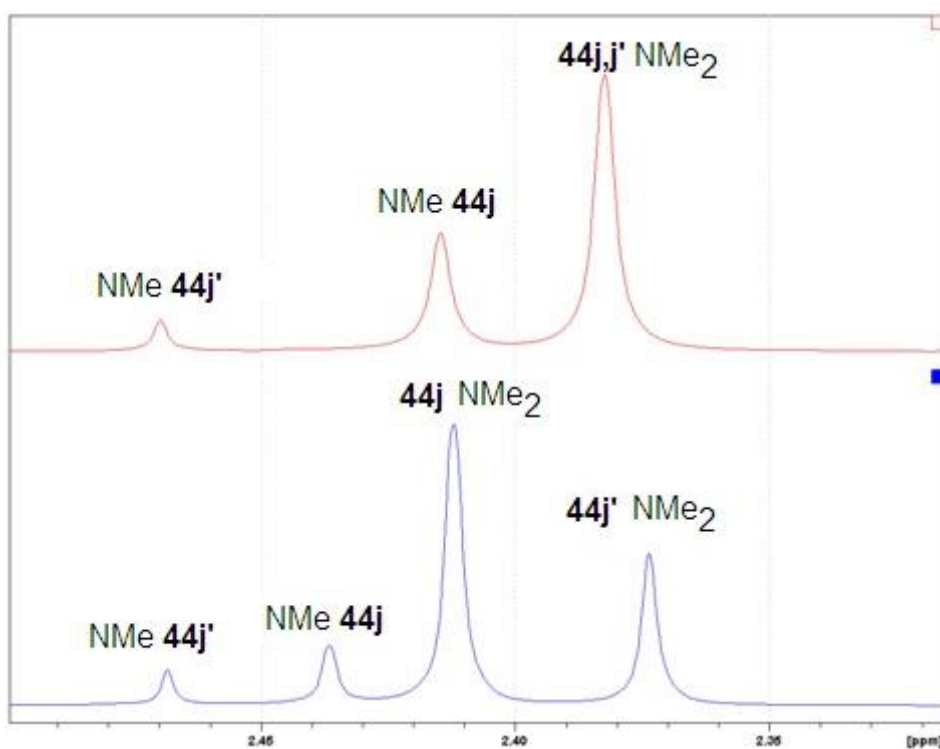


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl₃ (oben) C₆D₆ (unten) der chromatographischen Hauptfraktion der Komplexe **44j,j'**. oben: Nur die NMe-Gruppe von **44j'** und die NMe-Gruppe von **44j** sind aufgelöst. Die Signale der NMe₂-Gruppen von **44j** und **44j'** überlagern in CDCl₃. unten: Die Signale der NMe-Gruppen sowie die jeweiligen NMe₂-Gruppen von **44j** und **44j'** sind aufgelöst.

Beim Vergleich der C⁵-phenylsubstituierten Komplexe der Chromtriade **46j**, **47j** und **44j,j'** fällt auf, daß die koordinationsbedingte Veränderung der chemischen Verschiebung in der Chromtriade (Chrom, Molybdän, Wolfram) durch formale Abschirmung des Phosphorzentrums mit 20 ppm (in dieser Reihe) nicht so stark ausfällt, wie die der Azaphosphiridinkomplexe **1**, **17** und **18**.

Tabelle 6: Ausgewählte NMR-Daten der 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Metallkomplexe **44j,j'**, **46j** und **47j**.

NMR	[δ] = ppm [J] = Hz		46j	47j	44j	44j'
			(M = Cr)	(M = Mo)	(M = W)	(M=W)
³¹ P{ ¹ H}	P	δ	144.3	123.4	103.3	90.8
¹ H	N-CH ₃	δ	2.83 9H	2.86 6H 2.91 3H	2.90 6H 2.93 3H	2.90 6H 2.99 3H
		δ	1.48	1.49	1.68	1.14
	PCHtms ₂	² J _{P,H}	8.0	7.9	9.1	18.3
		δ	4.79	4.76	4.85	4.91
	PCHAr	²⁺³ J _{P,H}	5.4	5.8	6.1	5.8
		δ				
¹³ C{ ¹ H}	PCHtms ₂	δ	32.3	32.2	37.3	36.9
		¹ J _{P,C}	17.9	s, br	4.4	8.4
	PCN	δ	72.5	72.5	79.2	n. b.
		¹⁺² J _{P,C}	1.0	s, br	5.4	n. b.
	<i>ipso</i> -C	δ	139.6	140.5	140.4	137.9
		²⁺³ J _{P,C}	8.0	s, br	8.2	5.3

Während die chemische Verschiebung und der Kopplungskonstantenbetrag des Protons der CHtms₂-Gruppe für **46j** und **47j** gleich sind, sind die der isomeren

Wolframkomplexe **44j** und **44j'** davon und untereinander verschieden: die Resonanz des Hauptisomers **44j** ist um 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben, als die von **46j** und **47j** und hat einen leicht größeren ${}^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstantenbetrag. Die Resonanz des Nebenisomers **44j'** ist dagegen um 0.44 ppm zu hohem Feld verschoben und hat einen doppelt so großen ${}^2J_{P,H}$ -Kopplungskonstantenbetrag. Dies könnte Rückschlüsse auf die Position des Protons an der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe zulassen. So sieht man in der Molekülstruktur Röntgenstrukturanalyse der Wolframkomplexe **44j** (Abbildung 23) und **45j** (Abbildung 25) das für ersteren das Proton der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe zum $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment hin orientiert ist, während für letzteren das Proton vom $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment weg weist. Bei **44j** beobachtet man für das Signal des Protons der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine nur halb so große ${}^2J_{P,H}$ -Kopplung als für das des entsprechenden Protons bei Komplex **45j** und die Verschiebung des Signals des $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Protons ist bei Komplex **44j** zu tieferem Feld als die des Protons bei Komplex **45j**. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den NMR-Daten (Tabelle 6); möglicherweise kann man auch Hinweise aus der Molekülstruktur von Komplex **46j** im Einkristall (Abbildung 24) ableiten.

Tabelle 7: Ausgewählte NMR-Daten in CDCl_3 der 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Wolframkomplexe **44j,j'** und **45j,j'**.

NMR	[δ] = ppm [J] = Hz		44j	44j'	45j	45j'
		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	P	δ	103.3	90.8
		$^1J_{\text{W,P}}$	278.3	271.6	278.2	256.1
^1H	N- CH_3	δ	2.90 6H 2.93 3H	2.90 6H 2.99 3H	2.98 6H 3.38 3H	n. b.
		PCHtms ₂	δ	1.68	1.14	1.22
		$^2J_{\text{P,H}}$	9.1	18.3	19.3	n. b.
	PCHAr	δ	4.84	4.91	3.84	n. b.
		$^{2+3}J_{\text{P,H}}$	6.1	5.8	s, br	n. b.
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	PCHtms ₂	δ	37.3	36.9	30.7
$^1J_{\text{P,C}}$			4.4	8.4	s, br	n. b.
NCN		δ	164.9	162.7	164.4	n. b.
		$^{1+4}J_{\text{P,C}}$	11.7	5.4	s, br	n. b.
ipso-C		δ	140.4	137.9	67.8	n. b.
		$^{2+5}J_{\text{P,C}}$	8.2	5.3	s, br	n. b.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 19) sieht man je zwei Signale, die für das Hauptisomer **44j** ein Singulett und ein Dublett sind; das Singulett ist bei höherem Feld als das Dublett. Für das Nebenisomer **44j'** findet man zwei Dubletts, die zu höherem und zu tieferem Feld liegen als die der entsprechenden Signale von **44j**. Diese Tendenz beobachtet man ebenfalls in den direkt verknüpften Atomen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen in den jeweiligen Spektren. Daraus ergibt sich, daß die relative

Orientierung der CH(SiMe₃)₂-Gruppen von **44j** und **44j'** in Lösung nicht die gleiche sein kann und z. B. in einem Fall das entsprechende Proton zum W(CO)₅-Fragment hinzeigt und im anderen Fall davon weg.

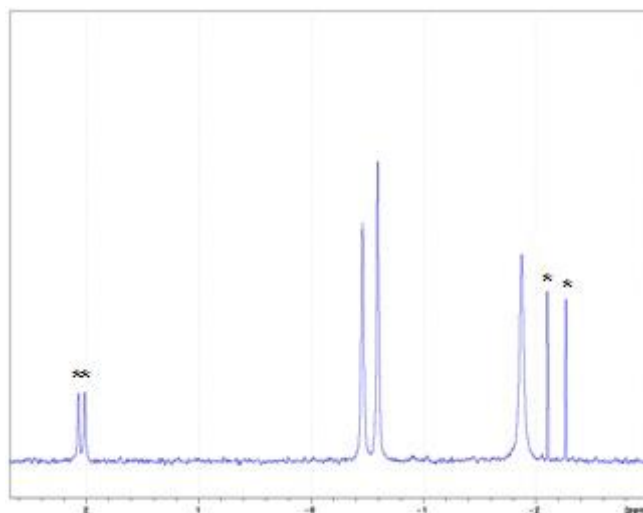


Abbildung 19: Ausschnitt aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum der Hauptfraktion der versuchten Trennung der Komplexe **44j,j'**. von links nach rechts: 2.03* (²J_{P,Si} = 3.4 Hz), -0.53 (²J_{P,Si} = 8.1 Hz), -1.88 s, -2.19* (²J_{P,Si} = 9.6 Hz) ppm. Mit * gekennzeichnete Signale gehören zu Komplex **44j'**.

3.2.1.3. Diskussion ausgewählter massenspektrometrischer Daten

Die EI-Massenspektren der Komplexe **44j**, **45j**, **46j** und **47j** zeigten einen ähnlichen Fragmentierungsverlauf, d. h. das Molekülradikalkation erfährt jeweils einen unregelmäßigen konsekutiven Verlust von CO-Einheiten. Hierbei wird meistens zuerst ein CO, dann zwei weitere CO- und wieder zwei weitere CO-Gruppen abgespalten. Der Verlust des gesamten M(CO)₅-Fragments (M = Cr, Mo, W) konnte nur für **46j** (m/z 571) detektiert werden, bei den anderen Komplexen aber immer nur zusammen mit dem Verlust einer SiMe₃-Gruppe oder der gesamten Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe, wie z. B. im Falle von Komplex **45j** (m/z 414-> m/z 328). Für die Wolframkomplexe **44j** und **45j** konnten auch die Imin-Radikalkationen mit den m/z-Werten 118 (**19a**) und 227 (**19e**) detektiert werden.

3.2.1.4. Diskussion ausgewählter cyclovoltammetrischer Daten

Die Komplexe **44j** und **45j** wurden elektrochemisch untersucht, d. h. es wurden Cyclovoltammogramme bei definierten Konzentrationen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen; die jeweiligen Meßbedingungen sind in der Legende beschrieben. Während Komplex **44j** (Abbildung 20) eine irreversible Oxidation^[155, 156] bei einem Wert von über 1.5 V zeigte³⁷, beobachtete man für den ferrocenhaltigen Komplex **45j** (Abbildung 21) einen (quasi-) reversiblen³⁸ Verlauf,^[155] welcher als eine Eisen-zentrierte Redoxreaktion gedeutet werden kann und dem Wechsel zwischen Fe(II) und Fe(III) entspricht.^[148, 157, 158]

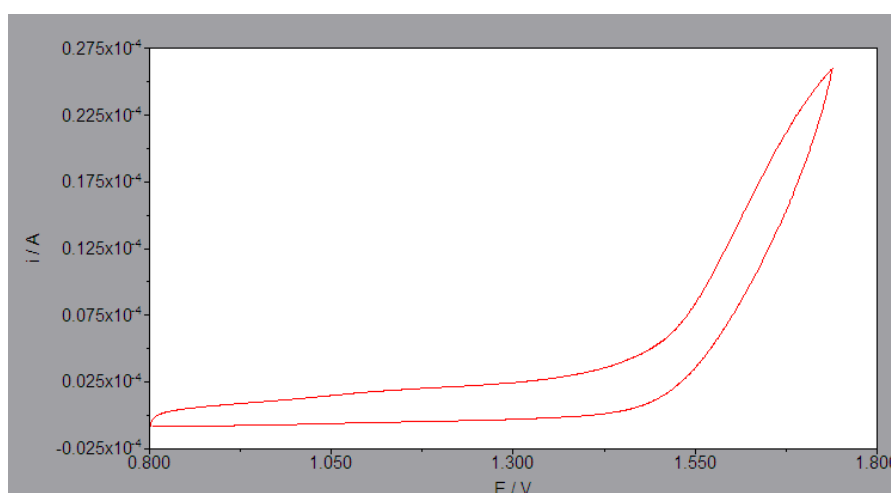


Abbildung 20: Cyclovoltammogramm von Komplex **44j** (100 mV/s, 3 mmol/L in CH₂Cl₂, 0.1 mol/L [*n*-Bu₄N]PF₆, GCE, Pt-Draht, Ag/AgCl, 2 mol/L LiCl in Ethanol, 25 °C)

³⁷ Bei einem irreversiblen Prozeß reagiert die oxidierte Spezies schnell, meist unter Zerfall weiter und steht so zur Reduktion nicht mehr zur Verfügung. Hier wurde nur das anodische Spitzenpotenzial zur Berechnung herangezogen.

³⁸ Während im reversiblen Fall der Strom durch den Massentransport bestimmt wird, kommt im quasi-reversiblen Fall noch der Ladungstransport als limitierender Faktor dazu. Die Berechnung des Halbstufenpotenzials erfolgt nach der Formel: $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$.

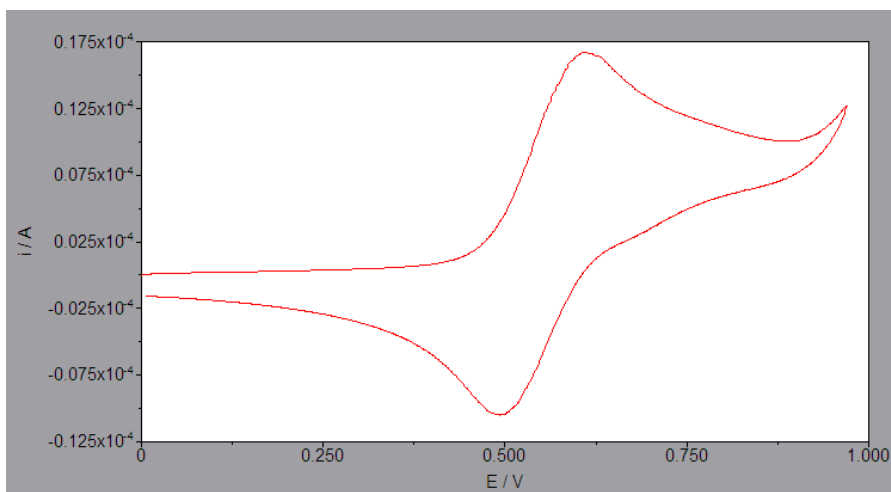
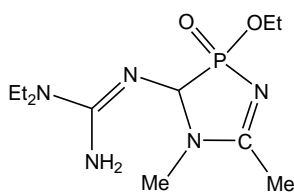


Abbildung 21: Cyclovoltammogramm von Komplex **45j** (100 mV/s, 3 mmol/L in CH₂Cl₂, 0.1 mol/L [*n*-Bu₄N]PF₆, GCE, Pt-Draht, Ag/AgCl, 2 mol/L LiCl in Ethanol, 25 °C)

3.2.1.5. Diskussion ausgewählter röntgenstrukturanalytischer Daten

Eine Datenbankrecherche³⁹ ergab, daß nur eine Struktur literaturbekannt ist, die ein 1,3,4-Diazaphol-2-en-Strukturmotiv aufweist: Martynov et al. veröffentlichten 1994 die Struktur eines substituierten 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-*P*-Oxids **49** (Abbildung 22).^[171] 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Metallkomplexe waren zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt.



49

Abbildung 22: Einzige bekannte 1,3,4-Diazaphosphol-2-en-Struktur als *P*-Oxid **49** von Martynov.^[171]

³⁹ Scifinder und CSD am 2010-11-24. Gesucht wurden 1,3,4-Diazaphosphol-2-ene, die nicht Teil eines Ringsystems waren.

Das Derivat **49** zeigt eine Ringgeometrie mit einem P-C(1)-Abstand von 1.846 Å, welcher um mehr als 0.05 Å kleiner ist als im Fall der Wolframkomplexe **44j** (Abbildung 23) und **45j** (Abbildung 25); vermutlich ist dies maßgeblich auf die beiden direkt gebundenen Sauerstoffatome am Phosphorzentrum zurückzuführen. Dies wird weiter gestützt, da der P-N(2)-Abstand ebenfalls im Vergleich zu **44j** und **45j** um etwa 0.1 Å kürzer ist. Auffallend ist, daß die C(1)-N(1)-Bindung von **49** gegenüber **44j** um 0.03 bzw. gegenüber **45j** um 0.05 Å verkürzt ist, findet man in **49** eine im Vergleich zu **44j** und **45j** um 0.05 Å längere C(2)-N(2)-Bindung.

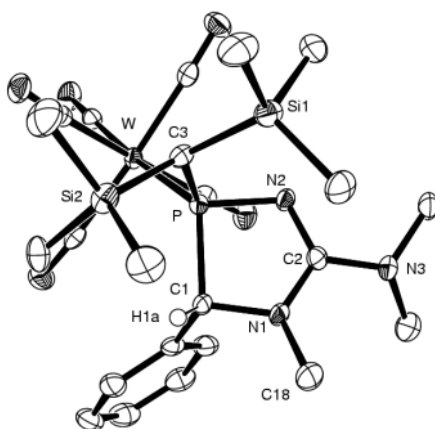


Abbildung 23: Molekülstruktur von **44j** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, außer an C(1) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr024); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W–P 2.5286(7), P–C(3) 1.850(3), P–N(2) 1.700(3), P–C(1) 1.917(3), N(2)–C(2) 1.300(4), C(2)–N(1) 1.373(4), N(1)–C(1) 1.458(4), C(1)–C(4) 1.511(4), C(2)–N(3) 1.377(4); C(1)–P–N(2) 93.22(13), P–N(2)–C(2) 110.1(2), N(2)–C(2)–N(1) 119.9(3), C(2)–N(1)–C(1) 114.0(2), N(1)–C(1)–P 100.1(2).

Die 1,2,4-Diazaphosphol-2-en-Ringe der Komplexe **44j**, **45j** und **46j** (Abbildung 24) haben eine *envelope*-Konformation, bei welcher sich das Phosphoratom jeweils sehr nah an der besten Ebene N(1)-N(2)-C(1)-C(2) befindet, d. h. die Abstände betragen für **44j** 0.295 bzw. 0.505 Å für **45j** und 0.282 Å für **46j**. Der Fünfring im *P*-Oxid **49** hat ebenfalls eine *envelope*-Konformation, allerdings ist hier das C(1)-Atom außerhalb

der besten Ebene (Abstand 0.303 Å), welche durch die Atome N(1)-N(2)-P-C(2) aufgespannt wird. Die Atome der besten Ebene für **44j**, **45j** und **46j** (C(1)-N(1)-C(2)-N(2)) selbst haben nur einen geringen Abstand von dieser: Er liegt zwischen 0.023 und 0.057 Å. Die *N*-Methylgruppe und die Bis(trimethylsilyl)methylgruppe befinden sich auf derselben Seite der Ringebene. Die Ringerweiterung verläuft vermutlich durch eine Öffnung der P-N-Bindung über ein acyclisches Intermediat, in welchem die *N*-Methylgruppe *trans* zur Phenyl- bzw. Ferrocenylgruppe steht. Dies ist ein wichtiger stereochemischer Aspekt, dem auch ein Mechanismuvorschlag zur Ringbildung Rechnung tragen muß. Hierzu wurden von Helten DFT-Rechnungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel (Kapitel 3.2.3 ab S. 69) diskutiert werden sollen.

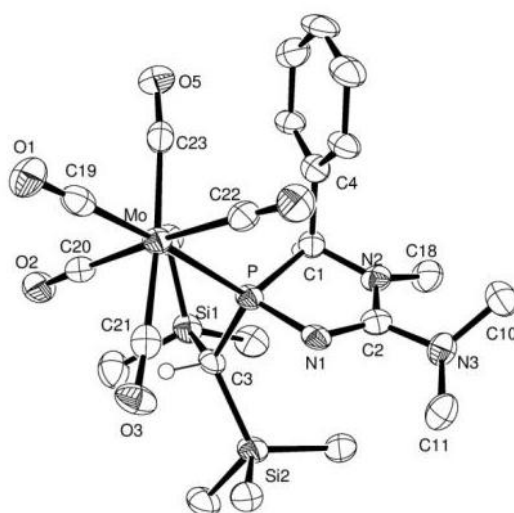


Abbildung 24: Molekülstruktur von **46j** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, außer an C(1) und C(3) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr126); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo–P 2.5347(16), P–C(3) 1.852(6), P–N(2) 1.696(5), P–C(1) 1.920(6), N(2)–C(2) 1.367(8), C(2)–N(1) 1.304(7), N(3)–C(2) 1.380(7), C(1)–C(4) 1.523(9), C(1)–N(2) 1.454(7); C(1)–P–N(1) 93.1(3), P–N(1)–C(2) 110.2(4), N(1)–C(2)–N(2) 119.9(5), C(2)–N(2)–C(1) 114.3(5), N(2)–C(1)–P 100.1(4).

Die beste Diazaphosphen-Ebene (N(1)-N(2)-C(1)-C(2)) und die der Ringsubstituenten an C(1) stehen im Falle beider Phenyl-derivate nahezu senkrecht aufeinander: 88.1° (**44j**) bzw. 88.7° (**46j**). Der Interplanarwinkel für den

ferrocenylsubstituierten Komplex **45j** beträgt dagegen nur 83.3 °, was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

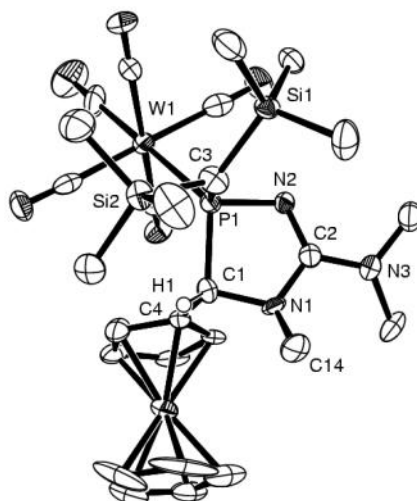
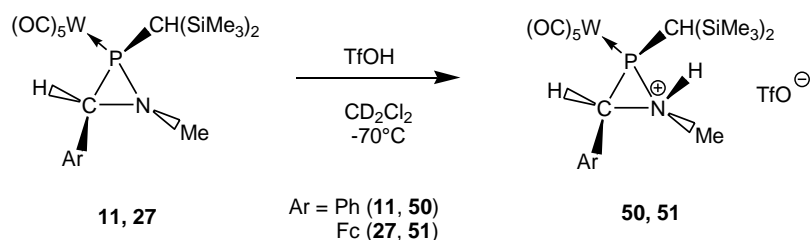


Abbildung 25: Molekülstruktur von **45j** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, außer an C(1) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr024); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W–P 2.5276(2), P–C(3) 1.8440(1), P–N(2) 1.6909(1), P–C(1) 1.9010(1), N(2)–C(2) 1.3024(1), C(2)–N(1) 1.4190(1), N(1)–C(1) 1.4711(1), C(1)–C(4) 1.4784(1), C(2)–N(3) 1.3484(1); C(1)–P–N(2) 92.440(3), P–N(2)–C(2) 109.655(4), N(2)–C(2)–N(1) 120.076(5), C(2)–N(1)–C(1) 109.860(4), N(1)–C(1)–P 100.977(4).

3.2.2. Experimentelle Studien zur Frage der reaktiven Intermediate: Protonierung von Azaphosphiridinkomplexen

Durch eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktion von C-Phenyl- und C-Ferrocenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexen **11** und **27** mit Triflatsäure (TfOH) bei -70 °C , erstmalig der Nachweis der Azaphosphiridiniumkomplexe **50** (45.1 ppm) und **51** (51.0 ppm), die einen $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von rund 300 Hz zeigten (Schema 30). Die Zuordnung der Daten zu den Komplexen mit einer (NMeH) $^+$ -Einheit basiert auf der Ähnlichkeit mit denen der isoelektronischen

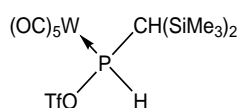
Oxaphosphirankomplexe wie z. B. **LXXIX** und **16**.^[127, 129, 130, 172, 172] Da bei der Protonierung von **11** und **27** keine weiteren Resonanzen (in der Nähe der der Komplexe **50** und **51**) im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet wurden, spricht dies dafür, daß die Protonierung des N-Atoms stereospezifisch erfolgt.⁴⁰ Dies wird auch durch quantenchemische Rechnungen weiter gestützt.



Schema 30: Protonierung der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexe **11** und **27** bei tiefer Temperatur.

Das N-protonierte C-phenylsubstituierte Derivat **50** zeigte bei -70 °C im ¹H-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 8.31 ppm, welche dem N-H-Proton zugeordnet wird. Die Ausbildung der kationischen Ladung hat auch eine Verschiebung der Resonanz der N-Methylgruppe um 0.4 ppm zu tiefem Feld zur Folge (**50**: 3.20 ppm vgl. **11**: 2.82 ppm). Das Proton am Azaphosphiridin-C¹-Atom ist von 3.28 (**11**) nach 4.35 ppm (**50**) ebenfalls tieffeldverschoben. Bemerkenswerterweise ist dieses für den C-ferrocenylsubstituierten Komplex **27** vergleichsweise stark abgeschirmt (2.89 ppm), wobei die Ursache dieser Abschirmung nicht offensichtlich, aber vermutlich auf den Einfluß der elektronenreichen Ferrocenylgruppe zurückzuführen ist. Beim Aufwärmen von -70 auf +30 °C in Abwesenheit geeigneter Abfangreagenzien zersetzte sich der Azaphosphiridiniumkomplex **50** zu einem komplizierten Produktgemisch und u. a. zum Ausgangsmaterial **11** und einem Produkt, welches ein Signal bei $\delta(^{31}\text{P}) = 145.0$ mit $^1J_{\text{W,P}} = 296.0$ Hz und $^1J_{\text{P,H}} = 358.1$ Hz aufweist. Komplex **52** (Abbildung 26) war aus Untersuchungen von Duan bekannt und konnte leicht anhand seiner Daten identifiziert werden; allerdings war der von ihr beschriebene Syntheseweg ein anderer.^[173]

⁴⁰ Die gezeigte Formel entspricht nur einem der beiden vorhandenen Enantiomere.



52

Abbildung 26: Sekundärer Phosphankomplex **52**.^[173]

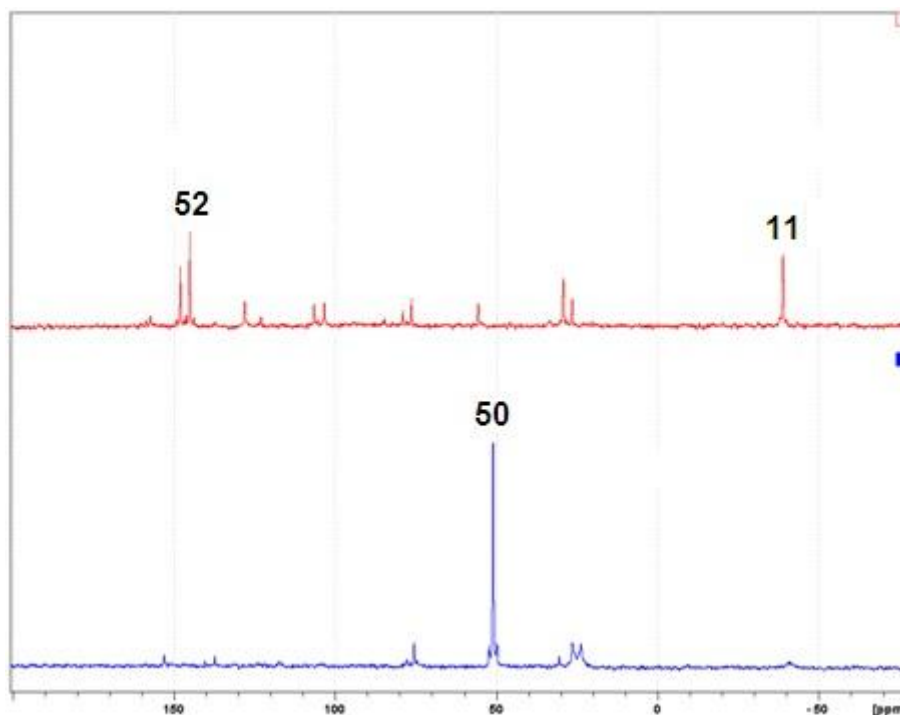
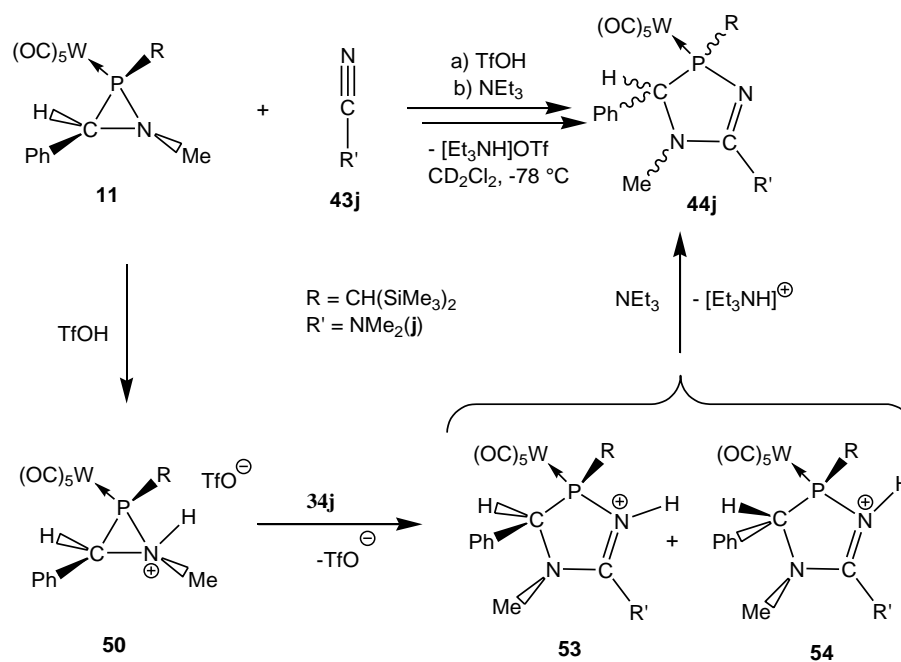


Abbildung 27: ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösung von Azaphosphiridinkomplex **27** mit Triflatsäure (CF₃SO₃H) in CD₂Cl₂ bei -70 °C (unten) und bei +30 °C (oben).

Protonierte man den Komplex **11** bei tiefer Temperatur in Anwesenheit von Dimethylcyanamid, so beobachtete man nicht mehr die Bildung von Komplex **50** im ³¹P-NMR-Spektrum, aber stattdessen zwei Signale bei ca. 85 und 90 ppm, welche den Komplexen **53** und **54** zugeordnet wurden (Schema 31)⁴¹. In Abbildung 28 sind die ³¹P-NMR-Reaktionslösungsspektren dieser Umsetzung gezeigt, wobei man im unteren Spektrum noch das Signal des Startmaterials **11** bei hohem Feld erkennt.

⁴¹ Die gezeigte Formel entspricht nur einem der beiden vorhandenen Enantiomere.



Schema 31: Säureinduzierte Ringerweiterung von **11** in Gegenwart von **43j**.

Nach ca. 13 Minuten bei -70 °C hatte Komplex **11** vollständig abgereagert (mittleres Spektrum). Weiteres Erwärmen auf 25 °C ergab keine signifikante Veränderung, außer der Verschiebung der Signale zu tieferem Feld ($\Delta\delta = 1.9$ für $\Delta T = 95$ °C). Es ändert sich jedoch das Verhältnis der Signale von **53** zu **54** von 62:38 (bei -70 °C) auf 57:43 (bei 25 °C). Dieses Gemisch gab dann nach Deprotonierung bei 25 °C fast ausschließlich den neutralen 1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplex **44j** und nur 2 % des Nebenisomers **44j'** (Abbildung 28).

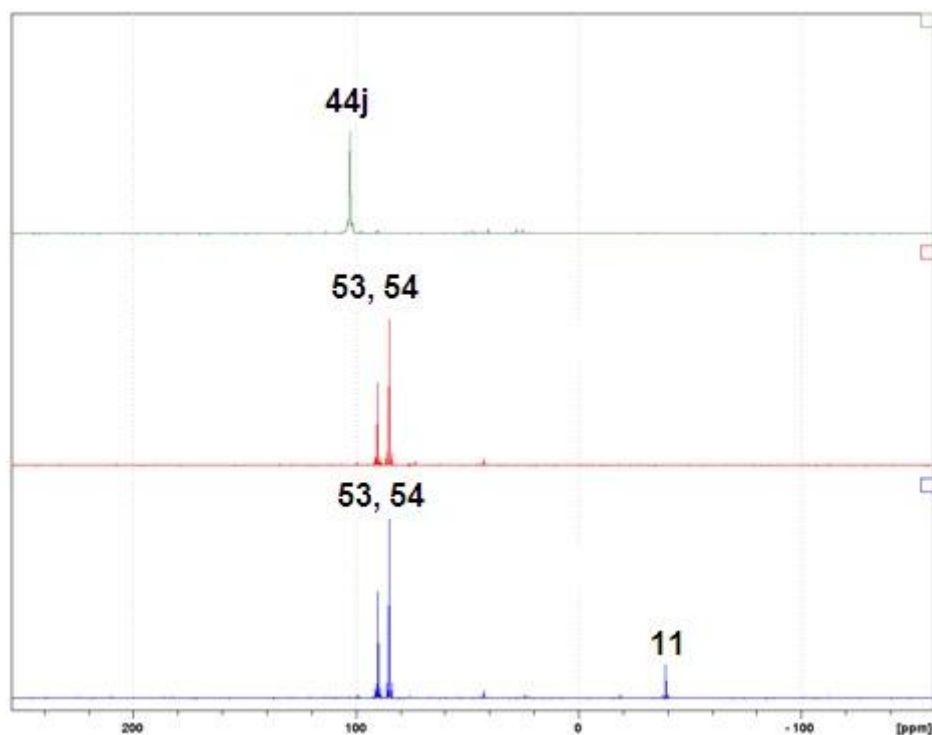


Abbildung 28: ^{31}P -NMR-Reaktionsverfolgung: Komplexe **53** und **54** (unteres und mittleres Spektrum) und **44j** und **44j'** (oberes Spektrum).

Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelte es sich bei den Komplexen **53** und **54** um zwei isomere N^{β} -protonierte 1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplexe, was auch durch die Beobachtungen von Helten im Fall der N^1 -Protonierung der 1,4,2-*2H*-Diazaphospholkomplexe **48a,b**^{[169] [111]} gestützt wird, der er eine $^{2+5}J_{\text{P,H}}$ -Kopplung von 22.9 Hz feststellte. Im vorliegenden Fall der Komplexe **53** und **54** fällt diese $^{2+5}J_{\text{P,H}}$ -Kopplung mit 20.8 und 21.9 Hz in der gleichen Größenordnung aus (Tabelle 8). Weiterhin nahm bei **48a,b** durch Protonierung der Betrag der $^{183}\text{W},^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante um je 11.5 Hz zu, welches in etwa für die Paare **44j** und **53** bzw. **44j'** und **54** ebenfalls zutrifft. Er konnte anhand der ^{31}P -NMR-Daten keinen Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Protonierung der Komplexe ausmachen. In manchen Fällen bewirkt die Protonierung eine Hochfeldverschiebung des entsprechenden Signals, in anderen Fällen bewirkte sie den gegenteiligen Effekt.^[111] Die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstantenbeträge zwischen dem Phosphoratom und dem Proton der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum liegen für die Komplexe und **53** bzw. **44j'** und **54** in derselben Größenordnung. Aufgrund der genannten

Daten liegt die Vermutung nahe, daß die Komplexe **53** und **54** Diastereomere sind, die bei der Reaktion des Nitrils **43j** auf den Azaphosphiridiniumkomplex **50** entstehen, je nachdem von welcher Seite der Angriff an den Fünfring erfolgt (Schema 31).

Tabelle 8: Ausgewählte NMR-Daten der protonierten 1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplexe **53** und **54** sowie der neutralen Komplexe **44j** und **44j'**.

NMR	[δ] = ppm		53	54	44j	44j'
	[J] = Hz					
³¹ P	P	δ	90.2	85.1	103.3	90.8
		¹ J _{W,P}	290.5	286.4	281.0	271.6
¹ H	N-H	δ	9.05	8.68	--	--
		²⁺⁵ J _{P,H}	20.8	21.9	--	--
	PCHAr	δ	4.82	4.51	4.85	4.91
		² J _{P,H}	3.9	3.2	6.1	5.8
	PCHtms ₂	δ	1.83	2.23	1.68	1.14
		²⁺³ J _{P,H}	6.2	17.6	9.1	18.3

Die Zuordnung der ¹H-NMR-Daten zu dem entsprechenden Komplex **53** oder **54** konnte anhand eines ¹H,³¹P-HMQC-Spektrums bei -70 °C erfolgen (Abbildung 29).

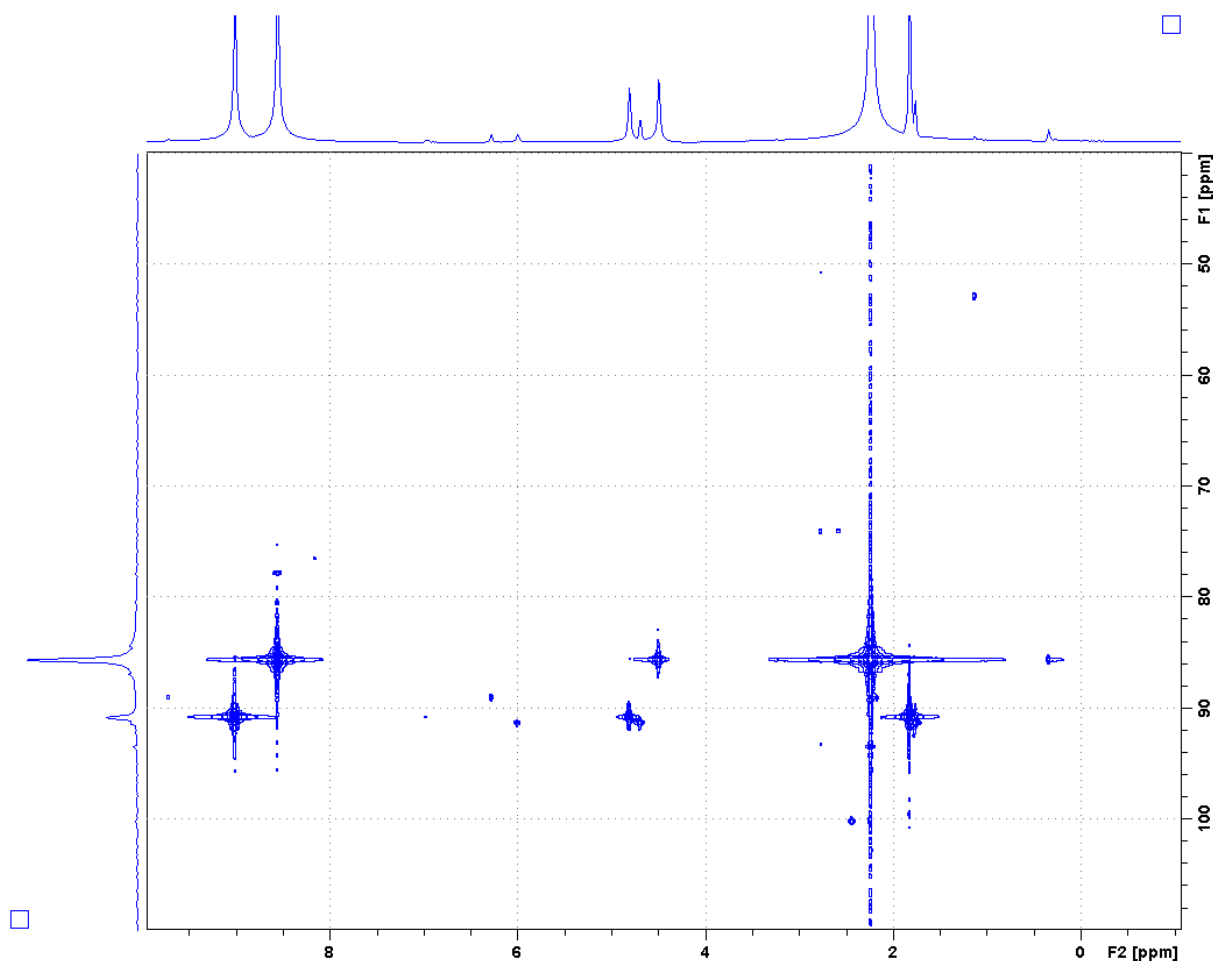


Abbildung 29: ^1H , ^{31}P -HMQC-NMR-Spektrum der Komplexe **53** und **54** bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Auf der Abszisse ist die ^{31}P -NMR-Skala dargestellt, auf der Ordinate die ^1H -NMR-Skala.

3.2.2.1. Diskussion ausgewählter IR- und UV/VIS-Parameter

Im IR-Spektrum sind die CO-Streckschwingungen von besonderem Interesse. Die Normalschwingung mit A_1 -Symmetrie der protonierten Komplexe **50** und **51**⁴² zeigt im Vergleich zu den neutralen Komplexen **11** und **27** zeigt eine hypsochrome Verschiebung von $2\text{--}4\text{ cm}^{-1}$. Die protonierten Diazaphospholenkomplexe **53** und **54** dagegen sind um $11\text{--}13\text{ cm}^{-1}$ blauverschoben (im Vergleich zu den **44j** und **45j**). Diese

⁴² Die Komplexe wurden *in situ* generiert und das IR-Spektrum sofort aufgenommen. Die Normalschwingung mit A_1 -Symmetrie sind 2074.9 (**27**), 2079.0 (**35j**), 2078.6 cm^{-1} (**36j**).

Beobachtungen stimmen mit dem Konzept überein, daß die *trans*-CO-Bindung durch eine Protonierung des heterocyclischen Liganden geschwächt wird.^[159, 174, 175] In den Spektren sieht man in der Region von 1900–1960 cm⁻¹ eine Überlappung vieler Banden, sodaß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war. Durch Protonierung der Komplexe **11**, **27**, **44j** und **45j** erfahren die Banden in der Region eine Verbreiterung von 1840–1980 cm⁻¹. Im UV/Vis-Absorptionsspektrum bewirkte die Protonierung keine erkennbare Veränderung, d. h. die Lage und Form der Banden der Komplexe **11** und **27** sowie **50** und **51** änderten sich kaum.

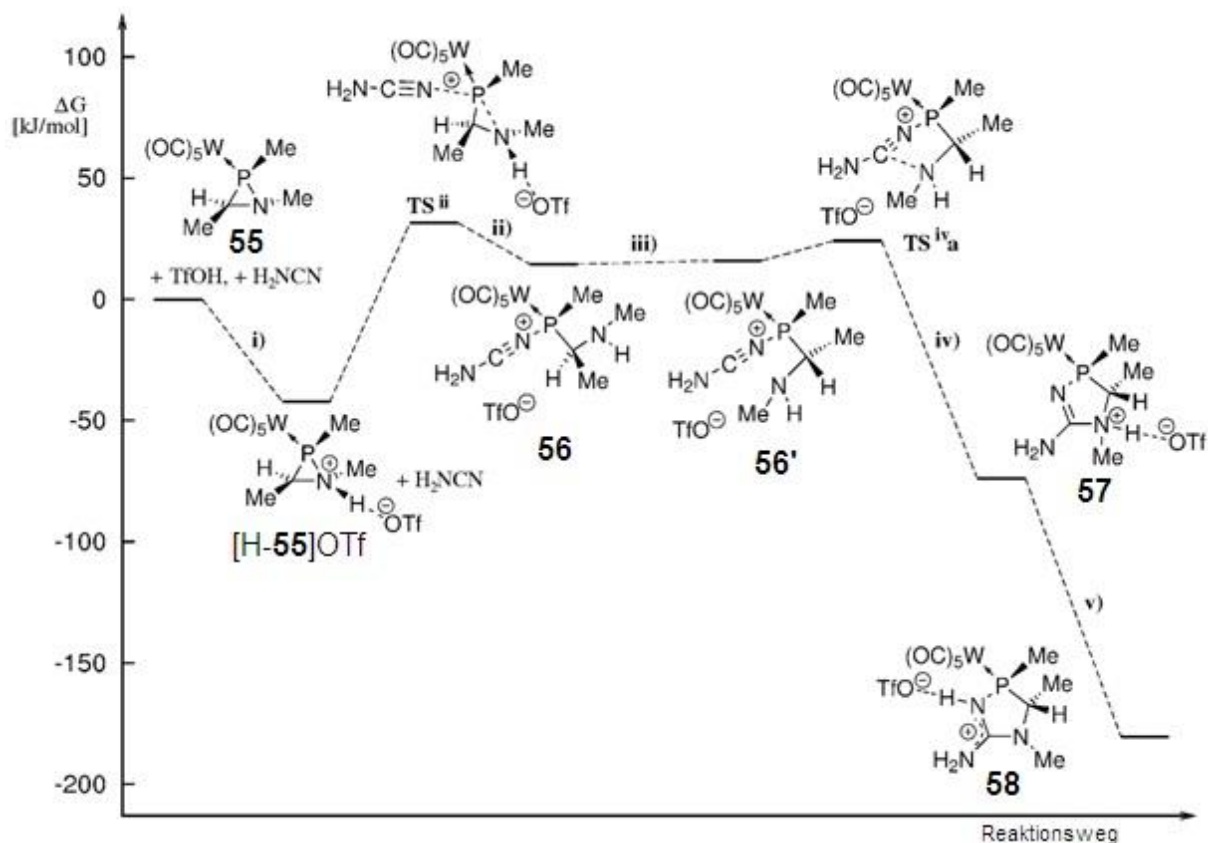
3.2.3. DFT-Rechnungen zur säureinduzierten Ringerweiterung

3.2.3.1. Rechnungen zum Reaktionsmechanismus

Gemäß den DFT-Rechnungen (B3LYP/aug-TZVP/ECP-60-MWB(W), COSMO CH₂Cl₂ // RI-BLYP/aug-SV(P)/ECP-60-MWB(W), COSMO CH₂Cl₂) von Helten^[170] wird im ersten Schritt das Azaphosphiridin-Stickstoffatom des 1,2,3-Trimethyl-Modellkomplexes **55**⁴³ durch Triflatsäure protoniert (i), wobei das Triflatanion (TfO⁻) noch an das *N*-Proton des Azaphosphiridiniumkomplexions [H-**55**]⁺ assoziiert ist. Anders als bei 2*H*-Azaphosphiren-^[169] und Oxaphosphirankomplexen^[69] öffnet sich der Azaphosphiridiniumring [H-**55**][OTf] nicht spontan infolge einer Schwächung der P-N-Bindung; dies wird im nachfolgenden Kapitel noch näher betrachtet werden. Das Phosphorzentrum wird nachfolgend nukleophil durch Cyanamid angegriffen (ii), sodaß der Dreiring nach einem S_N2-ähnlichen Mechanismus geöffnet wird (**TS**ⁱⁱ) und sich der intermediäre *P*-nitriliumsubstituierte Phosphankomplex **56** bildet. Da der Angriff aus stereoelektronischen Gründen *trans* zur P-N-Bindung erfolgt wird die Konfiguration am Phosphorzentrum invertiert. Nach der Rotation um die P-C-Bindung (iii) bildet sich hieraus die Konformation des Komplexes **56'**. Dieser kann dann in einer stark exergonischen Reaktion (iv) zum *N*¹-protonierten 1,3,4-Diazaphosphol-2-

⁴³ Für die Berechnung wurde nur eines der beiden Enantiomere berücksichtigt.

enkomplex **57** cyclisieren. Ein 1,3-Protonenshift vom N^1 - auf das N^3 -Atom ist energetisch begünstigt (**v**) (Schema 32). Durch die Inversion der Konfiguration am Phosphoratom im zweiten Schritt (**ii**) erhält man bei der Ringerweiterung eine Mischung der diastereomeren Komplexe **58** ($4R,5R/4S,5S$), was im Einklang mit den experimentellen Befunden ist.^[170]



Schema 32: Reaktionspfad für die Reaktion von **55** mit Cyanamid in Gegenwart von TfOH. Die Summe der freien Energien der beteiligten Stoffe **55** + TfOH + H₂NCN wurden willkürlich als Nullpunkt der ΔG-Skala gewählt.

Die Protonierung von **55** ist begünstigt, allerdings wurde hier keine Barriere berechnet. Der nukleophile Angriff des Nitrils auf das Phosphorzentrum verläuft über eine relativ hohe Barriere, dafür sind jedoch die Bildung des protonierten Komplexes **57** und der 1,3-Protonenshift zu Komplex **58** jeweils stark begünstigt.

Tabelle 9: Berechnete thermochemische Daten ($[\text{kJ mol}^{-1}]$) für die Reaktion in Schema 32 (B3LYP/aug-TZVP/ECP-60-MWB(W), COSMO CH_2Cl_2 //RI-BLYP/aug-SV(P)/ECP-60-MWB(W), COSMO CH_2Cl_2).

Weg	Reaktion	$\Delta^\ddagger G_{298}$	$\Delta_R G_{298}$
i)	55 + TfOh \rightarrow [H- 55]OTf	n. b. ⁴⁴	-42.1
ii)	[H- 55]OTf + $\text{H}_2\text{NCN} \rightarrow$ 56	+73.7	+56.7
iii)	56 \rightarrow 56'	n. b.	+1.4
iv)	56' \rightarrow 57	+8.1	-89.7
v)	57 \rightarrow 58	n. b.	-106.6

Abbildung 30 zeigt die berechnete Geometrie des *N*-protonierten Azaphosphiridinium-Modellkomplexes [**55-H**]OTf, an welchem das Triflatanion über das Proton an den Dreiring koordiniert ist und den Übergangszustand TSⁱⁱ des Angriffs des Nitrils auf das Phosphorzentrum, wodurch die P-N-Bindung geschwächt wird und die C-N-Bindung gestärkt wird und so der Dreiring letztlich geöffnet wird. Bei den analogen 2*H*-Azaphosphiren- und Oxaphosphiran-Modellkomplexen wird der Ring bereits durch Protonierung geöffnet.^[69, 111]

⁴⁴ n. b.: Der Übergangszustand wurde nicht berechnet.

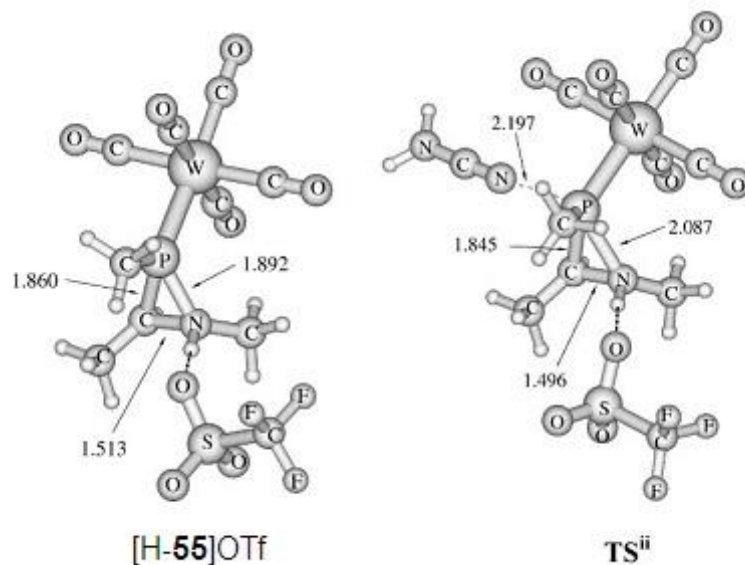


Abbildung 30: Berechnete Strukturen des *N*-protonierten Azaphosphiridinmodellkomplexes [H-55]OTf mit protonverbrücktem Triflatanion (links) und Übergangszustand **TSⁱⁱ** für den nukleophilen Angriff des Cyanamids und daraus resultierender Ringöffnung (rechts), Bindungslängen in Å.

3.2.3.2. Berechnung der DFT-Compliance-Konstanten zur Abschätzung der P-N-Bindungsaktivierung

Um besser zu verstehen, warum selektiv die P-N-Bindung bei der säure-induzierten Ringerweiterung geöffnet wird wurden weitere DFT-Rechnungen von Gerd von Frantzius^[170] an dem 1,2,3-Trimethylsubstituierten Azaphosphiridinchrom- **59** und dem korrespondierenden Azaphosphiridiniumchrom-Modellkomplex **[H-59]⁺** ohne Berücksichtigung weiterer stereochemischer Aspekte⁴⁵ durchgeführt (Abbildung 31).

⁴⁵ Auch hier wurde nur eines der beiden Enantiomere im Modellkomplex berücksichtigt.

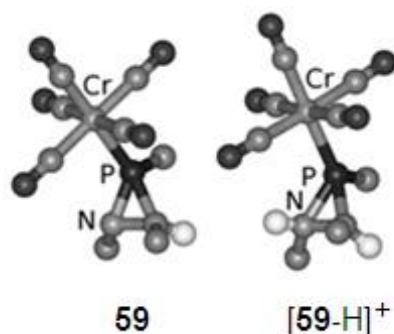


Abbildung 31: Berechnete Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] mittels ZORA-DFT ((B88+P86)VWN5/tz2p, COSMO CH_2Cl_2 , ADF 2007.1^[176,177]) des Modellkomplexes [59] / [H-59]⁺: P-N 1.727/1.868, P-C 1.832/1.833, N-C 1.477/1.516, Cr-P 2.351/2.284, N-P-C 48.95/48.34, C-N-P 69.22/64.61, P-C-N 61.83/67.05; Landungen nach Hirshfeld: Cr +0.20/+0.21, P +0.23/+0.28, C -0.02/+0.02, N -0.14/+0.00, H(N) -/+0.17.

Hierbei wurden DFT-Compliance-Konstanten berechnet, die als Diagonalelemente der inversen Hesse-Matrix, als Maß für die Stärke einer (kovalenten) Bindung angesehen werden können.^[178] Dabei gilt generell, daß je stärker eine Bindung ist, desto kleiner ist die Compliance-Konstante und umgekehrt. Die *N*-Protonierung des Azaphosphiridin-Chrommodellkomplexes **59** wurde in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel (IEFPCM⁴⁶) gerechnet.^[179] Das Balkendiagramm in Abbildung 32 zeigt den Modellkomplex als schwarzen und den Azaphosphiridiniumkomplex als grauen Balken.

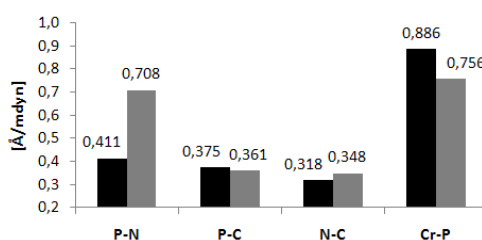


Abbildung 32: DFT (BVP86/tzvp, IEFPCM CH_2Cl_2 , G03^[180]) Compliance-Konstanten [$\text{\AA}/\text{mdyn}$] der Modellkomplexe 59 (schwarz)/[H-59]⁺(grau).

⁴⁶ Das Akronym steht für "integral equation formalism polarizable continuum model".

Die positive Ladung im Azaphosphiridiniumkomplex $[\text{H-59}]^+$ ist weitgehend am Phosphor lokalisiert, wodurch die P-Cr-Bindung verstärkt (+15 %) und die P-N-Bindung stark geschwächt wird (-72 %). Die C-N-Bindung wird dagegen nur leicht geschwächt (-9 %) während die Stärke der P-C-Bindung fast gleich bleibt (+4 %) (Abbildung 33).

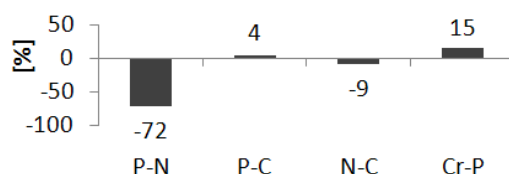
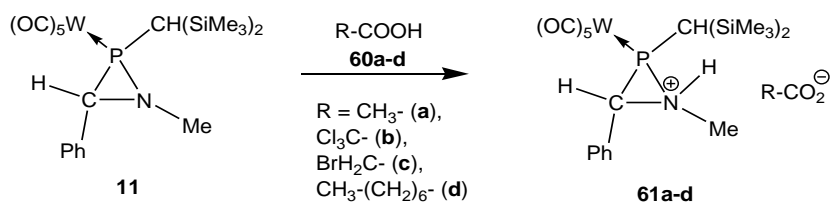


Abbildung 33: Bindungsstärke (+) / -schwächung (-) [%] durch N-Protonierung (BVP86/tzvp, IEFPCM CH_2Cl_2 , G03^[181, 182]): $59/[\text{H-59}]^+$.

3.2.4. Weitere Studien zur säureinduzierten Ringöffnungsreaktionen

3.2.5. Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex 11 mit Carbonsäuren

Um die für die Protonierung des Stickstoffatoms des Azaphosphiridindreirings benötigten Säurestärke zu testen, wurden, neben der bisher verwendeten Triflatsäure, weitere, unterschiedlich starke Carbonsäuren (**60a-d**) mit Komplex **11** in Dichlormethan umgesetzt. Hierbei wurde Undecansäure, Essigsäure und die Essigsäurederivate Bromessigsäure und Trichloressigsäure eingesetzt (Schema 33).



Schema 33: Protonierung von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex **11** mit Carbonsäuren **60a-d**.

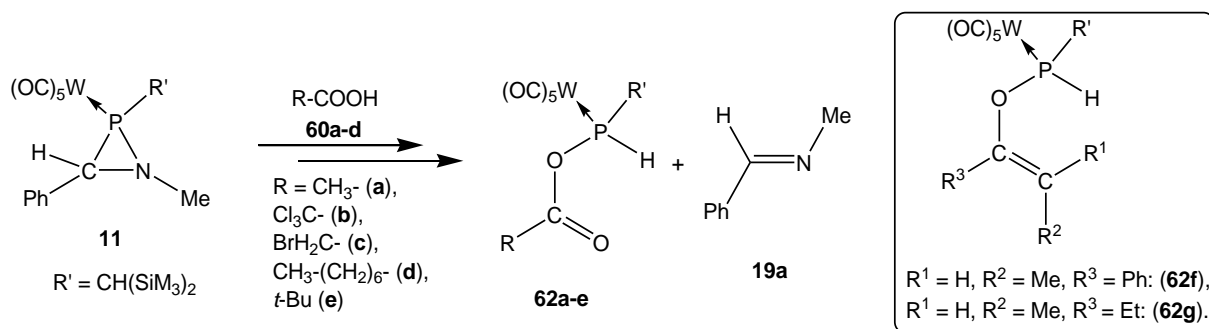
In Abbildung 34 ist ein Ausschnitt aus dem Reaktionslösungsspektrum der Reaktion von **11** mit Essigsäure in Dichlormethan bei 25 °C gezeigt. Bei hohem Feld sieht man das Signal von Komplex **11** mit dem typischen W,P-Kopplungsmuster und bei tiefem Feld ein Produkt mit einer chemischen Verschiebung von 88.2 ppm sowie direkten Phosphor-Wolfram- sowie Phosphor-Wasserstoffkopplungen mit Beträgen von $^1J_{WP} = 274.7$ Hz und $^1J_{PH} = 363.4$ Hz. Nach 26 h wurden 74 % des Komplexes **11** zum sekundären Phosphan **62b** umgesetzt (Schema 34). In Tabelle 10 sind die Daten der bei der Umsetzung mit den Carbonsäuren **60a-d** erhaltenen Komplexe und die berechneten Umsätze aufgelistet. Ostrowski hat von ähnlichen Komplexen (**62e-g**, Schema 34) berichtet.^[183]

Tabelle 10: ^{31}P -NMR-Daten des der Reaktionsprodukte **62a-d** der Reaktion von Komplex **11** mit den Carbonsäuren **60a-d** nach Schema 34.

R =	Komplex	δ (^{31}P)	$^1J_{\text{W,P}}$	$^1J_{\text{P,H}}$	Umsatz ⁴⁷
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-$	62a	86.9 ppm	273.4 Hz	354.8 Hz	79 %
$\text{H}_3\text{C}-$	62b	88.2 ppm	274.7 Hz	351.0 Hz	74 %
$\text{BrH}_2\text{C}-$	62c	97.8 ppm	277.2 Hz	356.0 Hz	70 %
$\text{Cl}_3\text{C}-$	62d	114.4 ppm	282.5 Hz	357.0 Hz	60 %
<i>t</i> -Bu-	62e	87.8 ppm	276.0 Hz	357.1 Hz	[183]
	62f	95.4 ppm	276.5 Hz	329.2 Hz	[183]
	62g	92.5 ppm	271.4 Hz	327.0 Hz	[183]

Im Rahmen dieser Studien konnte der Azaphosphiridiniumkomplex **61b** (Schema 33) spektroskopisch nicht beobachtet werden. Stattdessen erhält man die sekundären Phosphankomplexe **62a-d** aus einer Ringspaltung und formaler Insertion des Phosphinidenkomplexes **4** in die O-H-Bindung der Carbonsäurefunktion resultieren.^[183]

⁴⁷ Der Umsatz wurde aus dem Quotient (Verhältnis sekundärer Phosphankomplex **62a-d** zu Azaphosphiridinkomplex **11**) der Integrale des ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktionslösung nach 26 h berechnet, zu Randbedingungen und der Genauigkeit siehe Kapitel 3.2.5 ab Seite 74!



Schema 34: Bildung der sekundären $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphankomplexe **62a-d**; Referenzverbindungen **62e-g**.^[183]

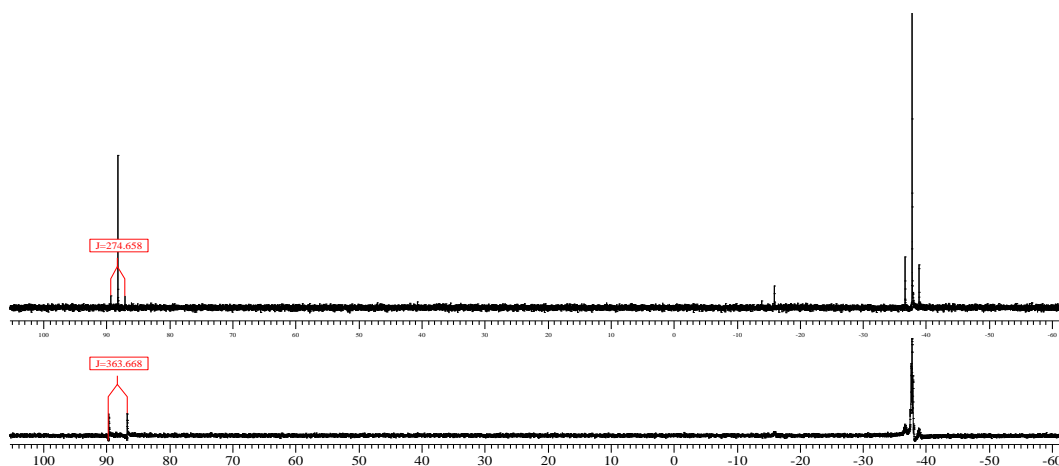


Abbildung 34: ^{31}P -NMR-Spektrum (oben: $^{31}P\{^1H\}$, unten: ^{31}P) der Reaktionslösung von Azaphosphiridinkomplex **11** mit Essigsäure (**60b**) in CH_2Cl_2 bei $+30\text{ }^\circ C$ nach 2 d bei $25\text{ }^\circ C$. Außerhalb des gezeigten Ausschnittes sind keine weiteren Signale.

3.2.5.1. Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex **11** mit Chlorwasserstoff

Chirale α -funktionalisierte Chlorphosphankomplexe sind präparativ sehr schwer zugänglich und bis dato waren nur die Beispiele der Komplexe **63**^[184] und **64** bekannt, letzterer konnte kürzlich durch O-Protonierung eines Oxaphosphiran-komplexes durch Pérez dargestellt werden (Abbildung 35).^[185]

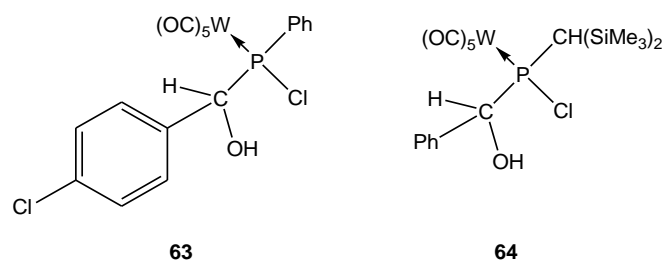
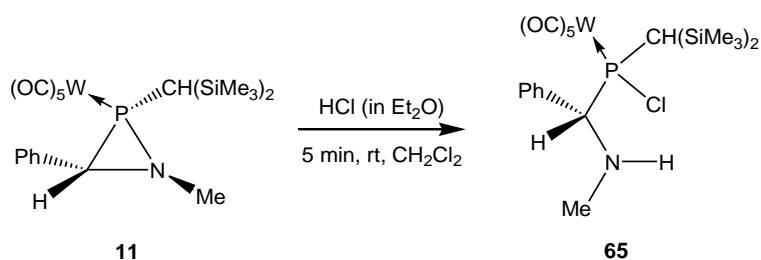


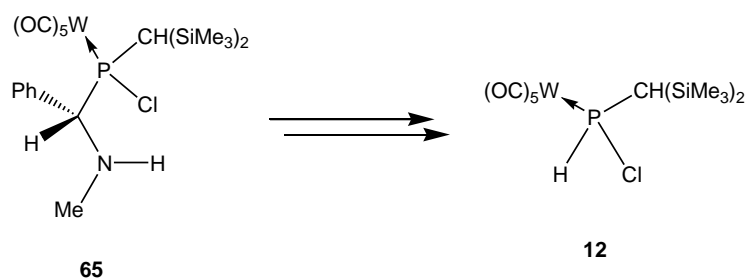
Abbildung 35: Bekannte funktionalisierte Phosphankomplexe **63**^[184] und **64**.^[185]

Um zu testen, ob der α -Amino-funktionalisierte acyclischen Phosphankomplex **65** (Schema 35) auf gleichen Weg dargestellt werden kann, wurde die Reaktion von Komplex **11** mit Chlorwasserstoff in etherischer HCl-Lösung und auch mit HCl-Gas in Dichlormethan durchgeführt und der Verlauf untersucht.



Schema 35: Ringöffnung von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex **11** durch Chlorwasserstoff.

Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte, daß Komplex **65** gebildet wurde (121.9 ppm (s_{sat} , $^1J_{\text{W,P}} = 294.1$ Hz), aber in Lösung nicht stabil war: Nach wenigen Minuten in etherischer Lösung oder in Dichlormethan bildete sich unter Spaltung der P-C-Bindung der bekannte sekundäre Phosphankomplex **12**^[186] welcher auch z. B. als Ausgangsmaterial für den Azaphosphiridinkomplex **11** diente (Schema 36). Solche P-C-Bindungsspaltungen waren bislang bei ähnlichen Verbindungen nicht beobachtet worden.



Schema 36: Spaltung der P-C-Bindung in Komplex **65** und Bildung von Komplex **12**.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß (daher) auch eine Ringerweiterung mit etherischer HCl-Lösung in Anwesenheit von einem Äquivalent Dimethylcyamid fast nicht möglich war. Es bildete sich zwar zu ca. 12 % der Diazaphosphenkomplex **44j**, aber überwiegend Komplex **12** (zu 66 %); hierbei ergaben sich in Dichlormethan-ähnliche Reaktionsselektivitäten wie in Diethyletherlösungen.

Eine Verwendung stärker polarer Lösungsmittel, wie z. B. Nitromethan, führte nur zu einer noch schlechteren Selektivität. Letzteres ist insofern bemerkenswert, als das Nitromethan im MS-Experiment (ESI+) erfolgreich zur Detektion des protonierten Molekülradikations (m/z 670) verwendet werden konnte. In dem entsprechenden hochaufgelösten Massenspektrum wurde $[\mathbf{65}+\text{H}]^+$ (m/z . 670.0607 (ber. 670.0582) (Abbildung 36) zweifelsfrei nachgewiesen.

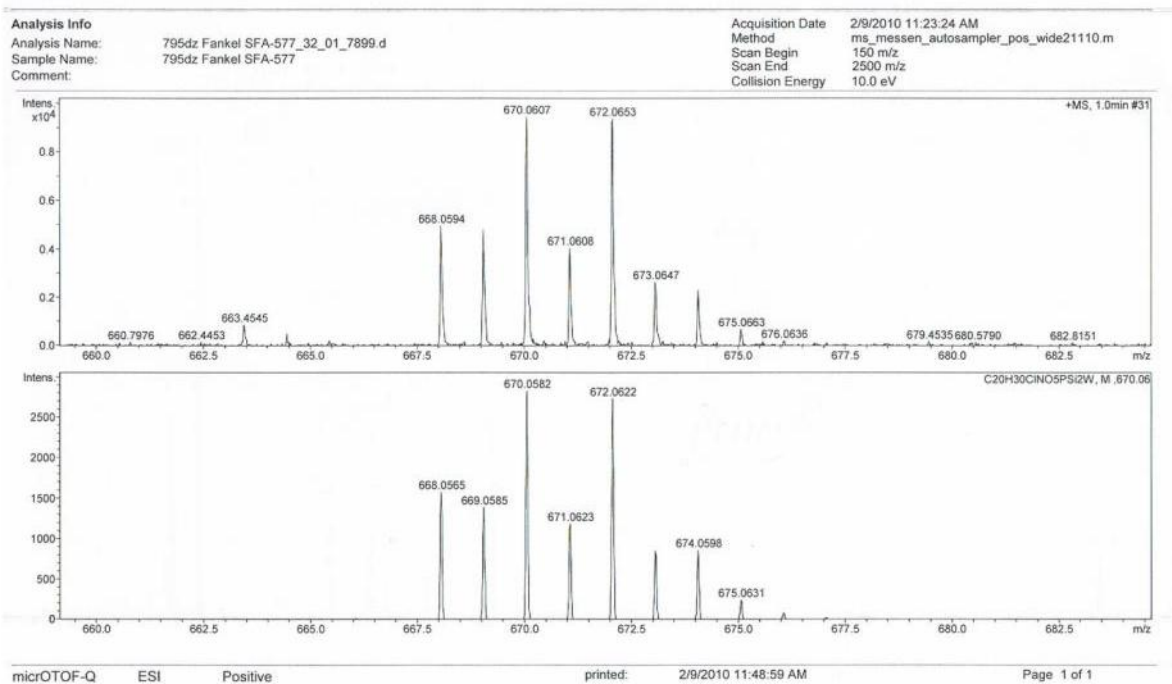


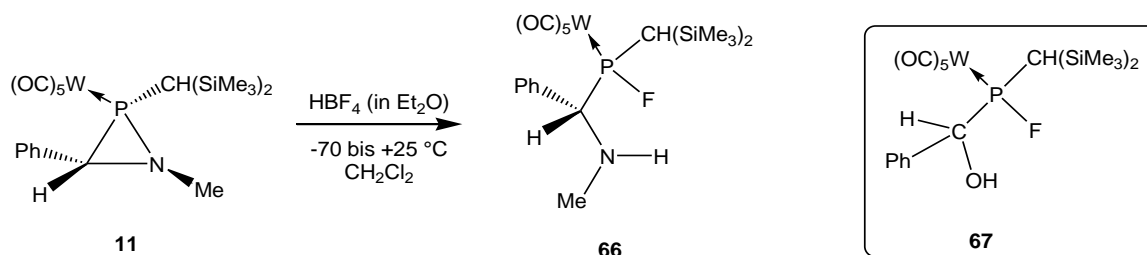
Abbildung 36: Hochaufgelöstes Massenspektrum von Komplex **65** als $[M+H]^+$.

3.2.5.2. Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex **11** mit etherischer HBF_4 -Lösung

Setzte man Komplex **11** mit etherischer Tetrafluoroborsäure bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ um, so erhielt man ein Produktgemisch, in dem sich auch eine Verbindung mit einer chemischen Verschiebung bei 197.9 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum befand. Dieses Signal weist ein breites Dublett⁴⁸ mit einem $^1J_{\text{P,F}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 844 Hz und einem $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstantenbetrag von 306.2 Hz auf. Zusätzlich wurde eine Resonanz gemessen, die auf ein weiteres Isomer schließen ließ, da ähnliche Daten vorlagen (196.6 ppm , d, br; $^1J_{\text{W,P}} = 322.4\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 844\text{ Hz}$). Die beiden Verbindungen liegen im Gemisch im Verhältnis von $3:1$ vor (Schema 37). Nach Säulenchromatographie bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhielt man den Fluorphosphankomplex **66**, der eine chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei tiefem Feld aufwies ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 201.8\text{ ppm}$, $^1J_{\text{W,P}} = 292.4\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 833.0\text{ Hz}$). Interessanterweise deckt sich dies mit den

⁴⁸ $h_{1/2} = 58\text{ Hz}$

Beobachtungen von Pérez,^[185] die bei der Umsetzung von Oxaphosphirankomplexen mit etherischer HBF₄-Lösung den Komplex **67** neben anderen Produkten (δ (³¹P{¹H}) = 198.1 ppm, ¹J_{W,P} = 296.3 Hz, ¹J_{P,F} = 826.0 Hz) beobachtete und diesen auch isolieren konnte (Schema 37).^[185]



Schema 37: Vorgeschlagenes Produkt (**66**) der Reaktion von $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplex **11** mit etherischer HBF₄-Lösung und bekannter Fluorphosphankomplex **67**.^[185]

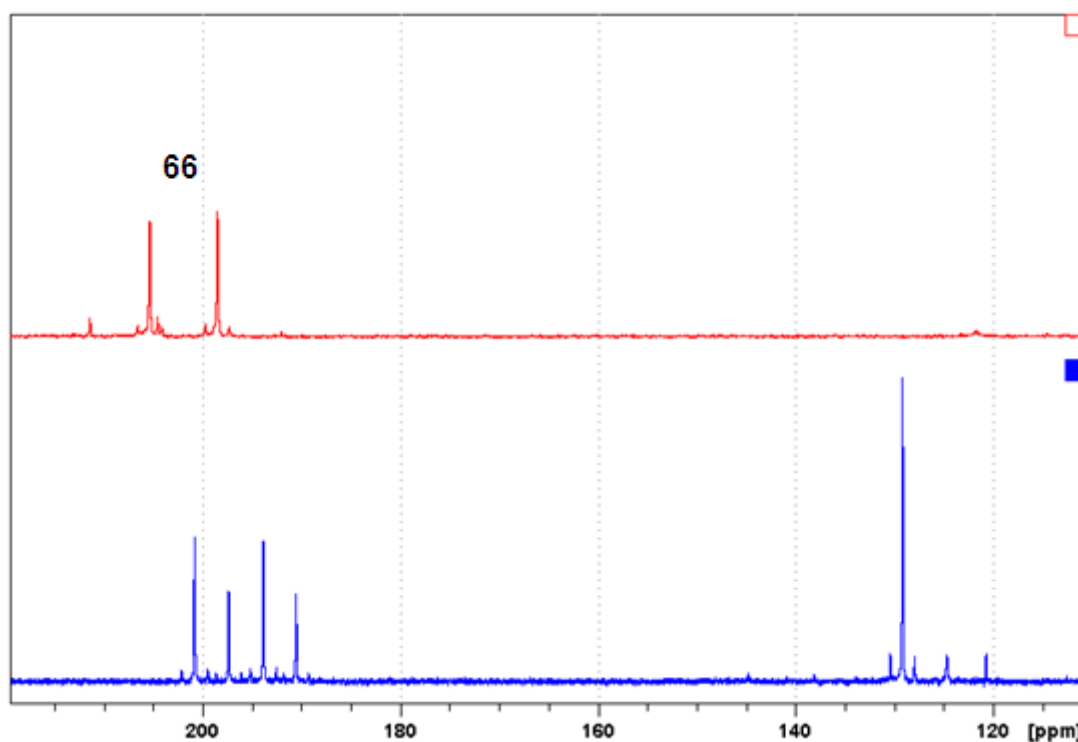


Abbildung 37: ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung (unten) und der Verbindung **66** (oben).

3.3. Bis(azaphosphiridinkomplexe)

In der Literatur heterocyclischer kleiner Ringsysteme, findet man nur wenige Beispiele für Dreiringsysteme mit einem Phosphoratom,⁴⁹ die über ein konjugiertes π -System miteinander verknüpft sind. Hier kann man unterscheiden, ob z. B. das endocyclische Phosphoratom direkt an das π -System gebunden ist oder sich, je nach Ringgröße, in α - oder β -Position befindet. Für gesättigte Dreiringsysteme sind keine Vertreter dieses Typs bekannt,⁵⁰ im Fall der ungesättigten Dreiringe sind die einzigen bekannten Vertreter die Phenyl- und Thienylverbrückten $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphirenkomplexe **68**^[115] und **69a,b**^[188] (Abbildung 38).

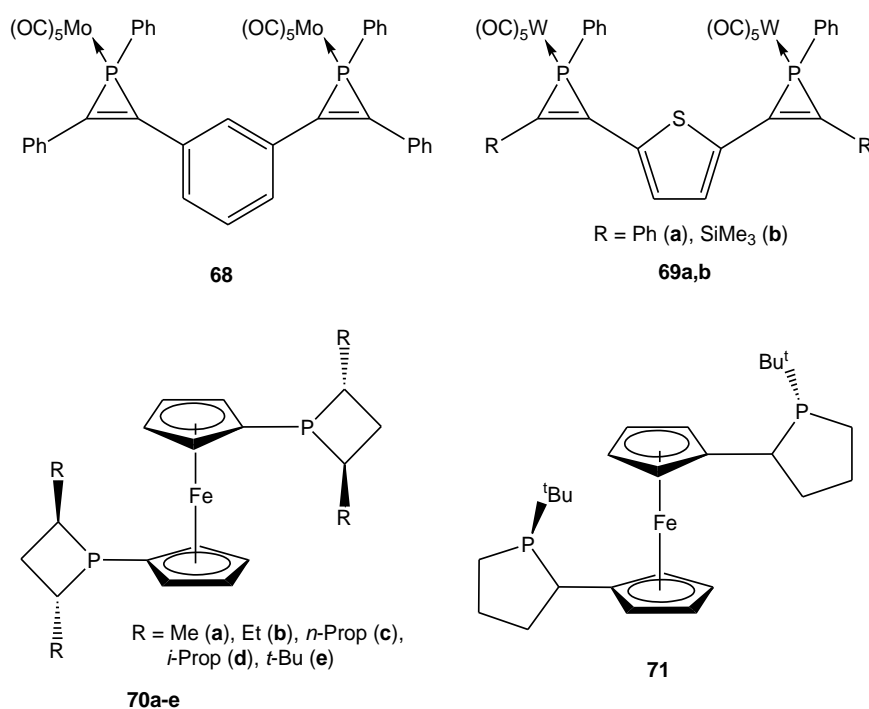


Abbildung 38: Verbrückte Bis(phosphirenkomplexe) **68**^[115] und **69a,b**,^[188] Bis(phosphetane) **70a**^[189, 190], **b**^[191], **c**^[191], **d**^[190, 192], **e**^[192] und das Bis(phospholan) **71**.^[193, 194]

⁴⁹ Tri-, Tetra- und Pentacyclophosphane sollen hier nicht diskutiert werden, da deren Synthese anders verläuft.^[187] Die heteroaromatischen Ringe werden vom entsprechenden Kohlenstoffanalogon durch Substitution eines C-Atoms durch ein P-Atom und evtl. eines oder zwei weiterer C-Atome durch P-, N-, O- und/oder S-Atome definiert.

⁵⁰ Bei der Recherche wurden Metallacyclen nicht berücksichtigt.

Das sich das Phosphoratom in den Derivaten **68** und **69** nicht direkt am Phenyl- (**68**) bzw. Thiophenylring (**69a,b**) gebunden ist, sondern in β -Position, ist durch den Syntheseweg begründet, d. h. der Reaktion eines terminalen elektrophilen Phosphinidenkomplexes mit einem Alkinderivat. Im Unterschied dazu findet man im Falle der Phosphetanderivate **70** nur Beispiele für den Fall einer α -Anbindung an das π -System der Ferrocenylbrücke, während die Phospholane wieder einer β -Verknüpfung aufweisen.

Interessant ist, daß die 1,1'-ferrocendiylverbrückten $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphetane **70a-e** ^[189-192] als chirale Liganden in der Katalyse eingesetzt werden. Beim Übergang zu π -verbrückten Phospholanderivaten findet man in der Literatur viele Derivate die das Phosphoratom direkt am π -System gebunden haben. Viel seltener sind die Beispiele in α -Position, wie z. B. das substituierte 1,1'-Ferrocendiyl- $\sigma^3\lambda^3$ -phospholderivat **71** ^[193, 194] oder auch mit 1,3-Benzodiyl- und 2,6-Pyridiyl als π -Brücke. ⁵¹

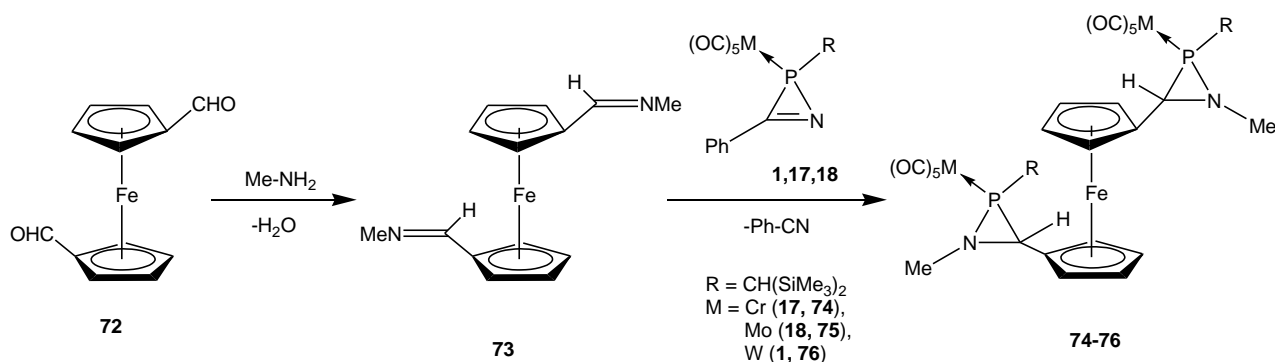
Auch in der Makrocyclenchemie wurde die Ferrocendiylgruppe als π -verbrückender Linker verwendet, da es eine redoxgesteuerte Schaltung von Eigenschaften ^[198], wie z. B. Anionen- ^[199-201] oder Kationensensorik ^[202, 203] oder auch Einstellung ungewöhnlicher Komplexgeometrie, ermöglicht. ^[199, 200, 204] Interessanterweise gibt es jedoch nur wenige Beispiele für ferrocenyl-substituierte Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen (mit Stickstoff im Ringsystem), die nicht Teil eines größeren Clusters sind. ^[205-207]

3.3.1. Synthese von 1,1'-ferrocendiylverbrückten Bis(azaphosphiridinkomplexen)

Im nachfolgenden Kapitel wird erstmals über eine Synthesestrategie zum Aufbau P,N-haltiger Drei- und Fünfringe sowie ferrocen-1,1'-diylverbrückte Makrocyclen

⁵¹ Ist das P-Atom in β -ständiger Position so finden sich keine Beispiele für Phospholane, wohl aber drei Beispiele für *o*- bzw. *p*-Benzodiyl- ^[195] und ein Beispiel mit 9,10-Anthracendiylverbrückten $\sigma^5\lambda^5$ -1,3,2-Dioxaphospholane ^[196] sowie ein *p*-Benzodiylverbrücktes $\sigma^5\lambda^5$ -1,3,4,2-Thioxazaphospholan-*P*-Sulfid. ^[197]

berichtet. Der Einstieg in die Synthese der ferrocen-1,1'-diylverbrückten Bis($\sigma^3\lambda^3$ -azaphosphiridinkomplexe) **74**, **75** und **76** gelang durch thermische Umsetzung des *N*-Methylimins **73**, dargestellt aus dem Aldehyd **72** und Methylamin, mit den $\sigma^3\lambda^3$ -2*H*-Azaphosphirenkomplexen **1**, **17** und **18** (Schema 38). Der Chromkomplex **74** wurde mittels Säulenchromatographie in 35-prozentiger, der Molybdänkomplex **75** in 46-prozentiger und der Wolframkomplex **76** in 70-prozentiger Ausbeute erhalten, was in etwa den Ausbeuten entspricht, die im Fall der monosubstituierten Komplexe erzielt wurden. Dies verdeutlicht noch einmal eindrucksvoll, daß die [2+1]-Cycloaddition des Phosphinidenkomplexes **4** gegenüber einer Insertion in die Azaphosphiridinring-P-N-Bindung bevorzugt ist.^[125]



Schema 38: Darstellung der Bis(azaphosphiridinkomplexe) **74**, **75** und **76**.

3.3.1.1. Diskussion einiger ausgewählter NMR-Daten der Komplexe **74**, **75** und **76**

Betrachtet man vergleichend die ^{31}P -NMR-Daten der monosubstituierten Azaphosphiridinkomplexen **18-20** (Kapitel 3.1) mit denen von **74-76**, so fällt auf, daß die Resonanzen der verbrückten Bis(azaphosphiridinkomplexe) **74-76** jeweils eine Verschiebung zu tieferem Feld haben und das für Komplex **76** der ^{183}W , ^{31}P -

Kopplungskonstantenbetrag mit 268.0 Hz etwas kleiner ist als bei Komplex **20**.⁵² Beides könnte darauf hinweisen, daß durch den Einbau einer weiteren Azaphosphiridinkomplex-Einheit an das Ferrocenfragment die Elektronendichte des π -System verringert wird.

Für die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe beobachtet man, analog zu den schon vorher diskutierten Komplexen (**20-21** und **25-27**), unterschiedliche Resonanzsignale für die Protonen- wie auch die ²⁹Si-Kerne im NMR-Spektrum, was die Diastereotypie der Gruppen belegt. Auch in diesem Fall sind die ²J_{P,H}-Kopplungen des CH-Protons der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe mit 17-18 Hz um ca. eine 10er-Potenz größer sind, als die der analogen ungesättigten 2*H*-Azaphosphirenkomplexe,^[146-148] weiterhin ist das Proton um etwa 0.2 bis 0.4 ppm stärker entschirmt. Die chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome von **76** im ¹³C-NMR-Spektrum liegen alle im gleichen Wertebereich, d. h. sowohl die im vorherigen Kapitel diskutierten Komplexe **22-24** und **27**, wie auch des bekannten Komplexes **11** sind im Tieffeldbereich zu finden. Die ²J_{P,C}-Kopplungskonstantenbeträge der *trans*-CO- (30 Hz) sind größer als die der *cis*-CO-Gruppe (7-8 Hz). Die ¹J_{W,C}-Kopplungskonstantenbeträge zu den *cis*-CO-Gruppen betragen bei allen Komplexen etwa 125 Hz (Tabelle 11).

Die koordinationschemisch bedingte Verschiebung ($\Delta\delta$ -Wert) für die Reihe der Gruppe 6-Metalle (Chrom, Molybdän und Wolfram), die zu einer formalen Abschirmung des Phosphorkerns im ³¹P-NMR-Spektrum führt, kann auch für den Fall dieser Bis(azaphosphiridinkomplexe) bestätigt werden: allerdings fällt hier die Zunahme der chemischen Verschiebung mit ca. 20 ppm nicht ganz so stark aus. Im ¹³C-NMR-Spektrum fällt auf, daß die *N*-Methylgruppe von **76** ihre Resonanz um ca. 10 ppm bei höherem Feld hat als im Fall von **74**. Den Einfluß des Metallatoms sieht man auch an den ¹³C-NMR-Daten der Carbonylgruppen, d. h. diejenigen des Chromkomplexes **74** sind stärker entschirmt als die des Wolframkomplexes **76**. Der ²J_{P,C}-Kopplungskonstantenbetrag der *trans*- und *cis*-ständigen ¹³C-Kerne ist ebenfalls

⁵² Die chemischen Verschiebungen dürfen verglichen werden, da die Konzentration, das verwendete Lösungsmittel und die Temperatur bei der Messung gleich sind.

vom Metall abhängig. Für **74** ist der Betrag der Kopplung zu der *cis*-CO-Gruppe größer als der zu der *trans*-CO-Gruppe während die gegenteilige Beobachtung für **76** zutrifft.

Die bei den Monoazaphosphiridinkomplexen **11**, **20**, **21** und **25-27** (Kapitel 3.1.2.1) diskutierten koordinationschemischen Effekte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten für die Bis(azaphosphiridinkomplexe) **74**, **75** und **76** ebenfalls und in gleichem Maße auf. Der einzig signifikante Unterschied zwischen **25-27** und **74-76** ist die Resonanz der Protonen der *N*-Methylgruppe, welche für **75-76** entschirmter sind als für **25-27**.

Auch hier fällt ein Konfigurationsaspekt besonders auf: Die *N*-Methylgruppe ist auf derselben Seite des Azaphosphiridinrings gebunden, wie die $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe, womit die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe und der heteroaromatische Rest Positionen auf der anderen Seite des Rings einnehmen. Auch ist in den Festkörperstrukturen die CHtms_2 -Gruppe immer so orientiert, daß das CH-Proton vom $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment weg und zum heteroaromatischen Rest hin zeigt und die Distanz zwischen Phosphor und dem entsprechenden C-Atom der (Bis(trimethylsilyl)methyl)gruppe entspricht der der vorher diskutierten Derivate **11**, **20-21** und **25-27**.

Tabelle 11: Ausgewählte NMR-Daten der C-ferrocenylsubstituierten Azaphosphiridinkomplexe **74**, **75** und **76**.

NMR			74	75	76	76 (bei -70 °C)
³¹ P{ ¹ H}	P	δ	7.9 / 8.6	-16.5 / -15.7	-38.0 / -38.8	-39.3 / -40.8
		¹ J _{W,P}	nicht vorhanden	nicht vorhanden	268.0 / 268.0 Hz	266.6 / 266.4 Hz
¹ H	PCHtms ₂	δ	0.85 / 0.86	0.69	1.05 / 1.05	0.92 / 0.94
		² J _{P,H}	17.8 / 17.8 Hz	16.0 Hz	17.8 / 17.8 Hz	17.0 / 17.1 Hz
	PCHCp	δ	2.80 / 2.86	2.67 / 2.70	2.85 / 2.88	2.65 / 2.75 ⁵³
		¹⁺² J _{P,H}	8.9 / 9.0 Hz	8.8 / 8.8 Hz	7.8 / 7.8 Hz	--
	N-CH ₃	δ	2.99 / 3.02	2.80 / 2.84	2.85 / 2.91	2.65 / 2.75
		²⁺³ J _{P,H}	14.9 / 15.2 Hz	15.6 / 15.6 Hz	15.8 / 15.8 Hz	--
¹³ C{ ¹ H}	PCHtms ₂	δ	21.1	--	16.7 / 17.1	--
		¹ J _{P,C}	34.1 Hz	--	27.0 / 27.0 Hz	--
	CO _{cis}	δ	216.8	--	194.4	--
		² J _{P,C}	14.3 Hz	--	7.7 Hz	--
	CO _{trans}	δ	219.1	--	194.5	--
		² J _{P,C}	5.2 Hz	--	29.7 Hz	--

⁵³ Die Signale des Protons an C¹ sowie die der NCH₃-Protonen überschneiden sich, sodaß keine exakte Zuordnung möglich ist. Dies ist auf temperaturbedingte Viskositätseffekte zurückzuführen.

3.3.1.2. Diskussion ausgewählter massenspektrometrischer Daten der Komplexe **74**, **75** und **76**

Für das Imin **73** sieht man im ESI-Massenspektrum das protonierte Radikalkation (m/z 269), welches zwei Fragmentierungswege hat: Der eine verläuft unter Abspaltung der beiden Methylgruppen (m/z 238), der andere unter Verlust einer Imineinheit (m/z 228). In den ESI-Massenspektren der Verbindungen **74** und **76** beobachtet man jeweils neben dem protonierten Molekülradikalkation den Verlust eines Phosphinidenkomplexes (für **74**: m/z 651, für **76** m/z 783). Für **74** beobachtete man noch die Anlagerung eines Natriumkations unter vermutlicher Bildung des N-Koordinationskomplexes (m/z 1055), den Verlust einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit (m/z 841) sowie das Iminiumkation von **73** (m/z 269).

3.3.1.3. Diskussion ausgewählter Daten der Röntgenstrukturanalyse

Die für die röntgendiffraktometrische Analyse geeigneten Einkristalle wurden aus einer gesättigten in *n*-Pentan-Lösung durch Abkühlen auf +4 °C erhalten. Komplex **76** hat, im Gegensatz zu Monoazaphosphiridinkomplexen **20-24** und **27** kein *triklines Kristallsystem* in der Raumgruppe $P(-1)$, sondern kristallisierte *monoklin* in $P21/c$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküleinheiten, wovon je zwei unabhängig voneinander sind und als Diastereomerenpaare vorliegen. Da die Abweichungen der Abstände und Winkel, bis auf eine Ausnahme, innerhalb des 3σ -Kriteriums lagen, wird im Folgenden nur ausgewählte Aspekte des Datensatzes von **76** besprochen. Die endocyclischen C-N-Abstände in den beiden Azaphosphiridin-Wolframeinheiten von **76** unterscheiden sich: so beträgt der Abstand C(1)-N(1) 1.446(9) und der von C(20)-N(2) 1.474(9) Å.

Die in Kapitel 3.1.2.4 diskutierten Gemeinsamkeiten (S. 40f) treffen auch auf den Bis(azaphosphiridinkomplex) **76** zu. So beträgt die Winkelsumme am Phosphoratom des Liganden (ohne die Pentacarbonylmetallgruppe) ungefähr 260-261 °, der endocyclische Winkel am Phosphor ist mit 48.0 bis 48.7 ° erwartungsgemäß sehr

spitz, der P-N-Abstand im Dreiring ist um etwa 10 pm kürzer als der P-C-Abstand und der W-P-Abstand beträgt um 250 pm. Die Cp-Ringe des Ferrocens sind im Rahmen der Genauigkeit nicht gegeneinander verkippt.⁵⁴ Der Interplanarwinkel zwischen der Ebene des Dreirings und dem damit verbundenen Cp-Ring beträgt 68.2° bzw. 66.5° für die P2-C20-N2-Ebene und den angrenzenden Cp-Ring. Die Winkelsumme an den N-Atomen beträgt 309.4(3) (für N2) bzw. 311.5(6) ° (für N1).

Auch hier fällt ein Konfigurationsaspekt besonders auf: Die *N*-Methylgruppe ist auf derselben Seite des Azaphosphiridinrings gebunden, wie die W(CO)₅-Gruppe, womit die CH(SiMe₃)₂-Gruppe und der heteroaromatische Rest Positionen auf der anderen Seite des Rings einnehmen. Auch ist in den Festkörperstrukturen die CHtms₂-Gruppe immer so orientiert, daß das CH-Proton vom W(CO)₅-Fragment weg und zum heteroaromatischen Rest hin zeigt und die Distanz zwischen Phosphor und dem entsprechenden C-Atom der (Bis(trimethylsilyl)methyl)gruppe entspricht der der vorher diskutierten Derivate **11**, **20-21** und **25-27**.

Lagen die Atome C(1) und N im Fall von **11**, **20-23** und **25-27** in der durch die den aromatischen Substituenten (Phenyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, Cp bei Ferrocen) aufgespannten Ebene, so ist dies hier nicht mehr der Fall. Die beiden endocyclischen Kohlenstoffatome C(1) und C(20) sind noch Bestandteil der Ebenen, die durch die direkt gebundenen Cp-Ringe aufgespannt werden, die Stickstoffatome N(1) und N(2) liegen jeweils auf der dem Phosphoratom abgewandten Seite.

⁵⁴ Der Winkel zwischen den beiden Cp-Ringen beträgt 1.2°. Für **27** wurde ein durchschnittlicher Winkel von 2.3° gemessen.

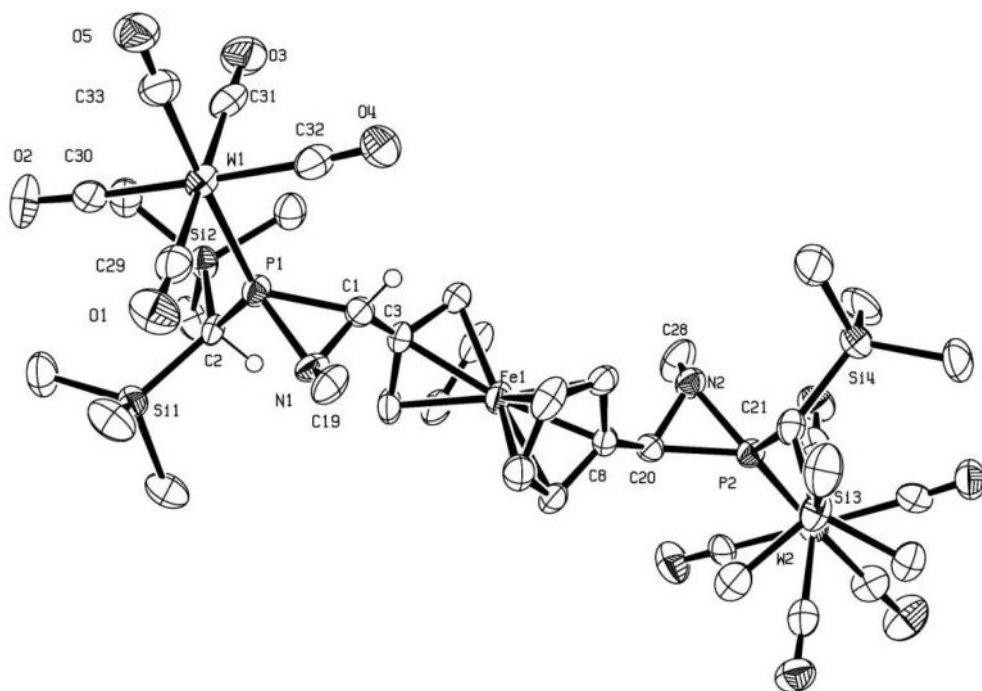
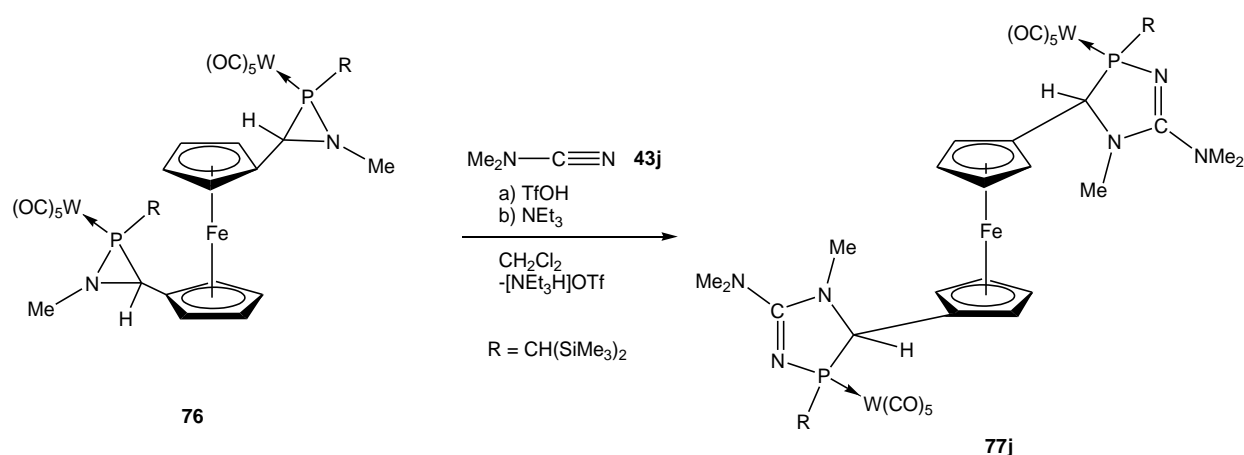


Abbildung 39: Molekülstruktur von **76** im Einkristall (Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, außer an C(1) zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; weitere Daten im Anhang unter gstr031/joerg49); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W(1)–P(1) 2.508(2), P(1)–C(1) 1.820(8), P(1)–N(1) 1.730(6), P(1)–C(2) 1.803(8), C(1)–N(1) 1.446(9), N(1)–C(19) 1.478(9), C(1)–C(3) 1.483(11); N(1)–P(1)–C(1) 48.0(3), C(1)–N(1)–P(1) 69.3(4), N(1)–C(1)–P(1) 62.7(4), C(1)–P(1)–C(2) 108.1(4), N(1)–P(1)–C(2) 104.0(3), P(1)–N(1)–C(19) 125.2(5), C(1)–N(1)–C(19) 118.1(6).

3.3.2. Ringerweiterung von Bis(azaphosphiridinkomplex) **76**

3.3.3. Brønstedsäureinduzierte Ringerweiterung

Im Folgenden wurde versucht, das Konzept der säureinduzierten Ringerweiterung von Azaphosphiridinkomplexen mit Cyanamiden auf den Bis(azaphosphiridinwolframkomplex) **76** zu übertragen, um so perspektivisch auch einen Zugang zu Makrocyclen zu erhalten. Durch zweifache säureinduzierte Ringerweiterung von Komplex **76** mit Dimethylcyanamid **43j** konnte, nach Säulenchromatographie bei -30 °C, der 1,1'-ferrocendiylverbrückte Bis(diazaphosphol-2-enkomplex) **77j** in 52 % Ausbeute isoliert werden (Schema 39). Da bei der Synthese mehrere Stereoisomere auftraten, hatten die Signale der Komplexe im ^{31}P -NMR-Spektrum eine große Halbwertsbreite (Tabelle 12), wodurch die Bestimmung des ^{183}W , ^{31}P -Kopplungskonstantenbetrages mit einem Fehler behaftet war.



Schema 39: Zweifache Ringerweiterung von Bis(azaphosphiridinkomplex) **76**.

Für die angestrebte Synthese eines Makrocyclenkomplexes, der eine koordinationschemisch interessante Cavität aufweisen könnte, wurde das flexible ethylenverbrückte Bis(*N*-Methylcyanamid) **78** gewählt, da es zusätzlich auch keinen hohen sterischen Anspruch und vermutlich auch einen geeigneten Abstand der beiden Nitrilfunktionen hat (Schema 40). Die säureinduzierte Ringerweiterung von

Komplex **76** wurde in verdünnter Lösung bei 0 °C durchgeführt, wodurch, nach zweifacher Ringerweiterung von **76** mit dem Dinitril **78** und abschließender Deprotonierung, der Makrocyclus **79** in guter Selektivität erhalten werden konnte. Nach säulenchromatographischer Reinigung bei -30 °C konnten so 82 % des Cavitandkomplexes **79** isoliert werden.

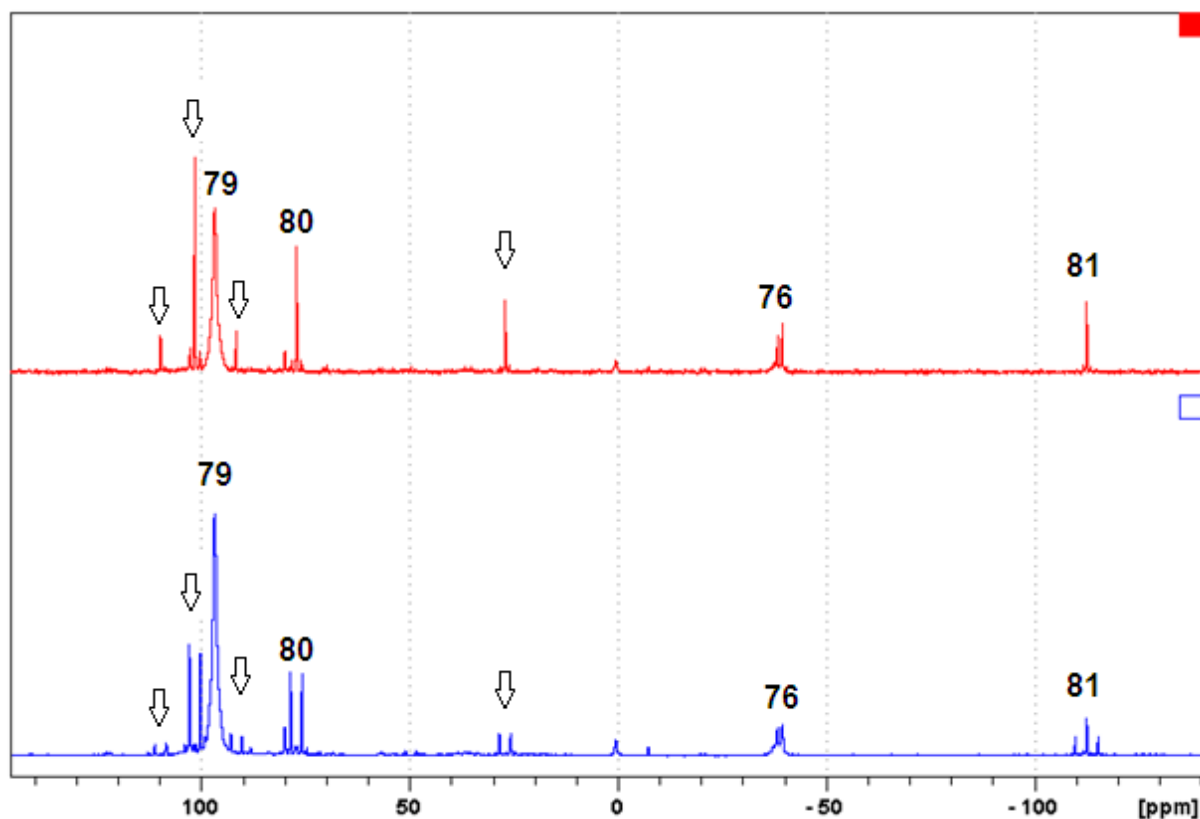
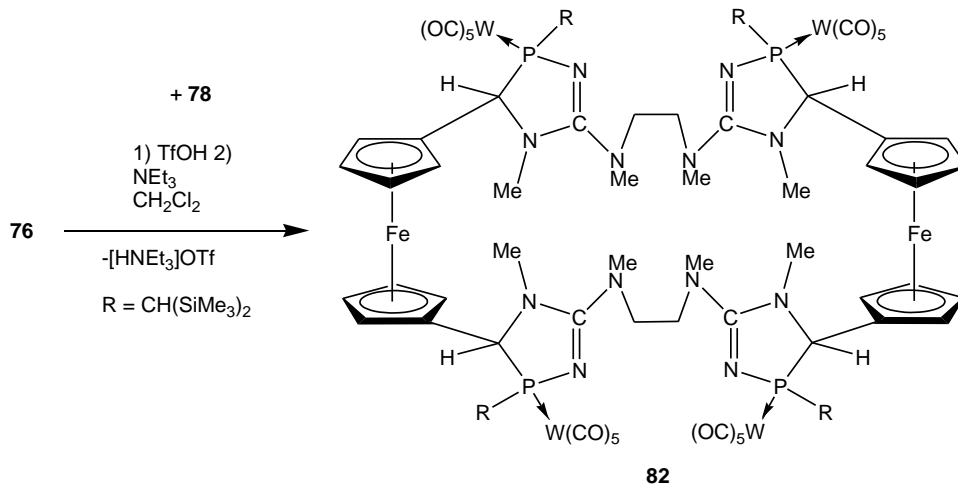


Abbildung 40: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) der Reaktionslösung der Darstellung von Makrocyclenkomplexes **79**.

Im Spektrum erkennt man noch das Startmaterial, den Komplex **76** sowie den sekundären Phosphankomplex **80** und den bekannten primären Phosphankomplex **81** und weitere unbekannte sekundäre Phosphankomplexe (dargestellt als Pfeile) mit Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 27.0, 91.4, 101.3 und 109.6 ppm. Auffällig ist die Breite des Signals des Komplexes **79**, welche auf eine große, aber nicht bestimmte Zahl von Stereoisomeren hinweist. Die Breite am Fuß des Signals von



Schema 41: Bildung des verbrückenden Makrocyclenkomplexes **82**.

Man erkennt, daß das Isotopenmuster der berechneten protonierten Spezies (unteres Spektrum in Abbildung 41) mit dem Molekülpeak (Abbildung 41, oben) gut übereinstimmen; die Genauigkeit beträgt 1.05 ppm.

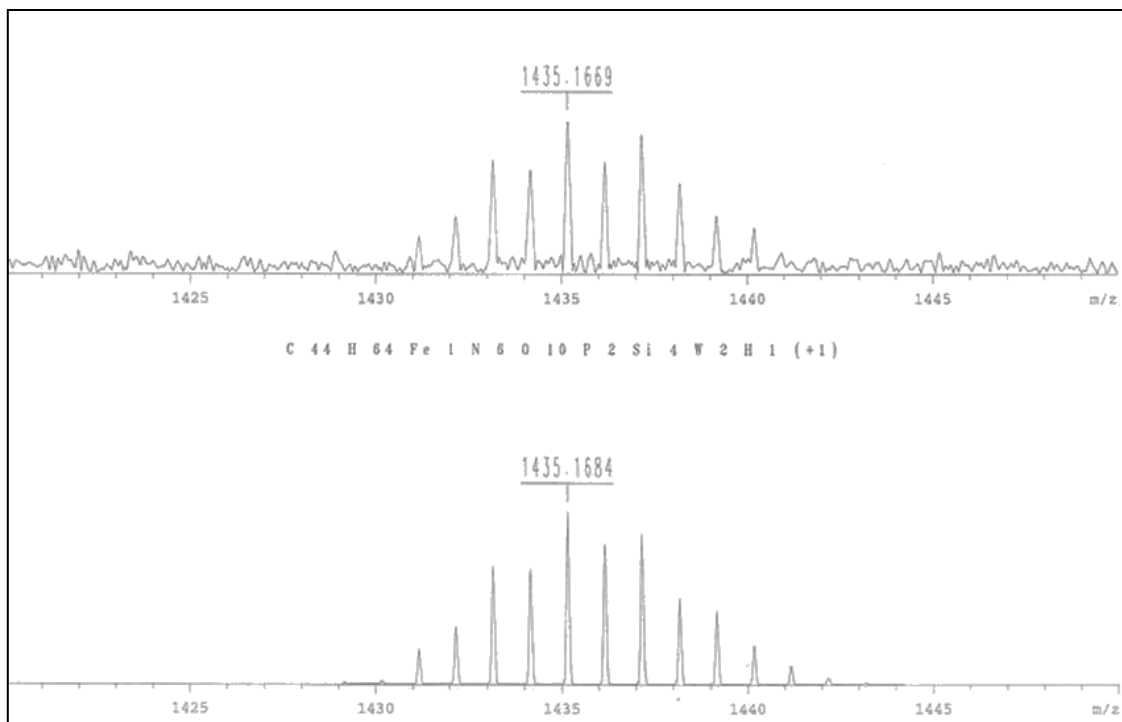


Abbildung 41: Hochaufgelöstes Massenspektrum (HRMS) des Makrocyclenkomplexes **79** als protonierte Spezies $[M+H^+]$.

Tabelle 12: Ausgewählte NMR-Daten der isolierten Komplexe **77** und **79**.

NMR			77	79
³¹ P{ ¹ H}	P	δ	102.4 (h _{1/2} = 70 Hz)	96.4 (h _{1/2} = 55 Hz)
		¹ J _{W,P}	~278 Hz	~ 271 Hz
¹ H	PCHtms ₂	δ	1.49	1.45
		² J _{P,H}	9.3 Hz	s, br
	PCHCp	δ	3.82	3.96
		²⁺³ J _{P,H}	s, br.	s, br.
	N-CH ₃	δ	2.89	3.01 / 3.37
		²⁺³ J _{P,H}	s	s / 6.2 Hz
¹³ C{ ¹ H}	PCHtms ₂	δ	34.2	40.1
		¹ J _{P,C}	s	2.8 Hz
	CO _{cis}	δ	198.6	198.0
		² J _{P,C}	8.0 Hz	7.9

3.3.3.1. Reaktion mit einer Lewisäure in Anwesenheit eines Nitrils

Am Beispiel des Komplexes **76** wurde geprüft, ob die Ringerweiterung mit der Lewisäure Li[B(C₆F₅)₄]^[208] ähnlich verläuft, wie mit der starken Brønstedsäure Trifluormethansulfonsäure. Die entsprechende Umsetzung des Bis(azaphosphiridinwolframkomplexes) **76** mit Li[B(C₆F₅)₄] in Gegenwart von Dimethylcyanamid **43j** ergab das Ringerweiterungsprodukt jedoch nur zu ca. 37 % im Gemisch mit Produkten, die im ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 42) Resonanzen bei 26.7, 54.6 und 76.6 ppm zeigten, die jeweils zusätzlich eine Phosphor-Wasserstoff-Kopplung aufwiesen, die das Vorliegen von P-H-funktionalisierten Komplexen

anzeigte. Das Produkt mit einer Resonanzverschiebung bei 94.8 ppm (Tabelle 11) wurde dem Komplex **77** zugeordnet.

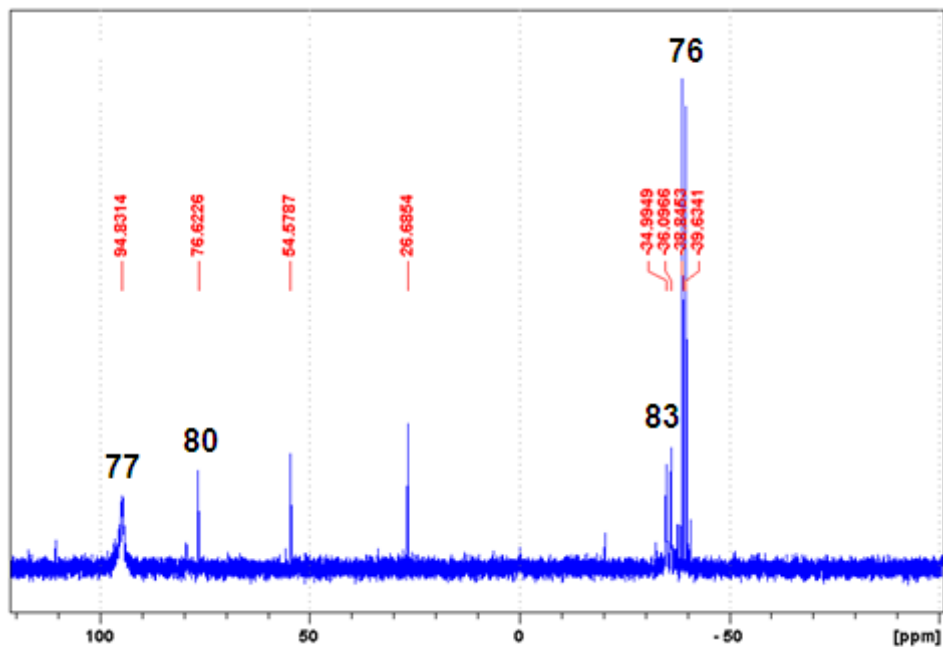


Abbildung 42: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **76** und **34j** mit Li[B(C₆F₅)₄].

Abbildung 42 zeigt die ³¹P-NMR-Resonanzen des Startmaterials **76** (-38.8 und -39.9 ppm) sowie eine weitere Verbindung **83**, die zwei breite Signale mit einer chemischen Verschiebung zu etwas tieferem Feld (36.1 und 35.0 ppm) aufwies; diese sind in Abbildung 43 noch einmal vergrößert dargestellt.

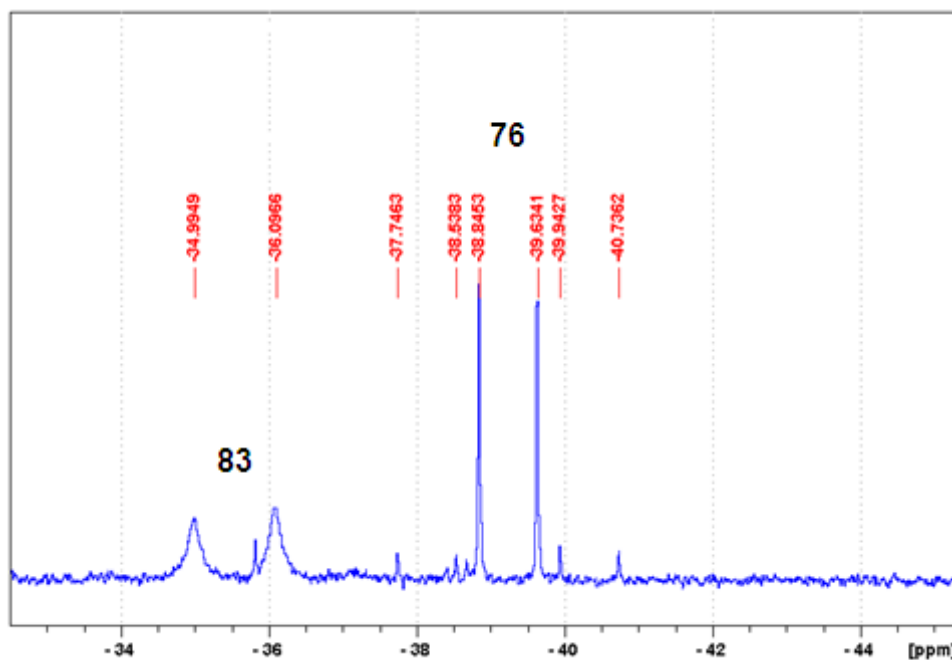


Abbildung 43: Ausschnitt und Vergrößerung von Abbildung 42.

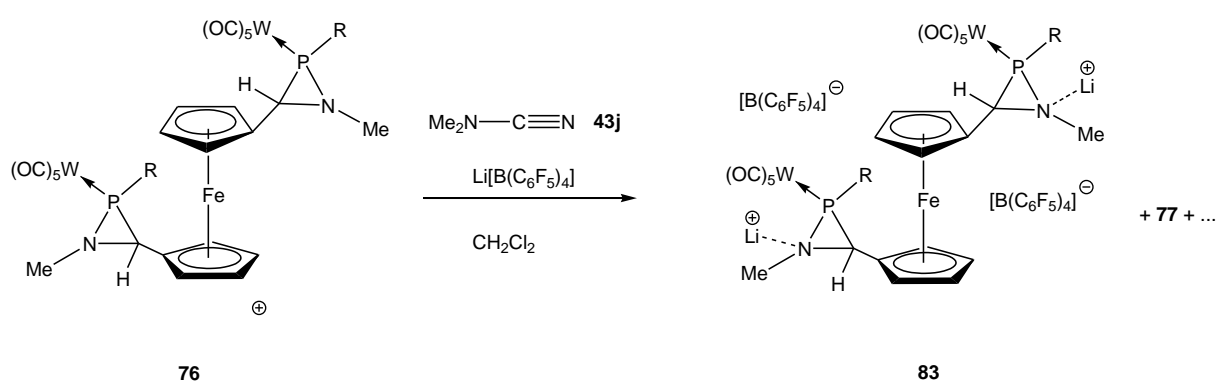
Nach 25 Stunden bei 25 °C waren u. a. neben einem 6 %-igem Anteil des Edukts **76** und 48 % des Produkts **77** noch 33 % des Komplexes **83** vorhanden (Tabelle 13), d. h. Komplex **76** hatte zum *N*-lithiumkoordinierten Komplex **83** und dem Bis(diazaphosphol-2-enkomplex) **77** abreagiert. Anscheinend reagierte **83** aber nicht hinreichend schnell mit dem Nitril **34j**, da sich nach 25 Stunden immer noch Startmaterial **76** und Komplex **83** in der Reaktionslösung befanden (Schema 42).

Tabelle 13: Produktverteilung⁵⁶ in Prozent der Ringerweiterung von **76** und **34j** mit Li[B(C₆F₅)₄]

Zeit	Edukt 76	Produkt 77	Komplex 83
1 h	18 %	37 %	26 %
25 h	6 %	48 %	33 %

⁵⁶ Die Produktverteilung wurde durch Normierung der Integrale des ³¹P-NMR-Spektrums berechnet.

Gründe für die vermutete *N*-Koordination des Lithiums sind das breite Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum und die nur leichte Tieffeldverschiebung des Signals von **83** im Vergleich zu der des Komplexes **76**. Der Dreiring sollte in diesem Fall noch intakt sein, da auch schon bei der vorher beschriebenen Protonierung ein intakter Dreiring vermutet wird und dies auch durch Rechnungen bestätigt wurde. Für **83** ist die hohe Stabilität des *N*-koordinierten Dreirings wichtig, da durch die *N*-Lithium-Koordination die P-N-Bindung des Dreirings nicht entscheidend geschwächt wird und daher die nukleophile Ringöffnung durch das Nitril erschwert ist.



Schema 42: *N*-Li-koordinierter Bis(azaphosphoridinkomplex) **83**.

Für beide Syntheserouten wurde ein plausibler Reaktionsverlauf entwickelt, die für *i*) über Iminiumphosphanylidkomplexe **(30-32)a-e** durch Koordination eines Imins an einen Phosphinidenkomplex **4** und anschließender Valenzisomerisierung oder formaler [2+1]-Cycloaddition eines Imins mit **4** ablaufen und für *ii*) über die intermediär gebildeten Phosphinidenoid-Komplexe **14**, **35** und **36** ablaufen, welche nukleophil mit den jeweiligen Iminderivaten **19a-e** zu den transienten Chlor(organo)phosphankomplexen **(30'-32')a-e** reagieren und unter intramolekularem nukleophilen Ringschluß und formaler Chlorid-Eliminierung die Azaphosphiridinkomplexe **11** und **20-27** liefern.⁵⁷

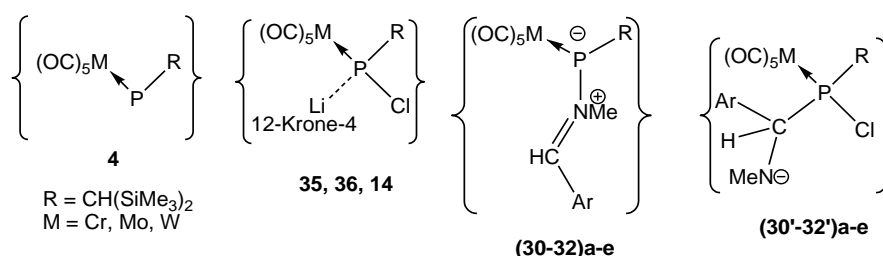


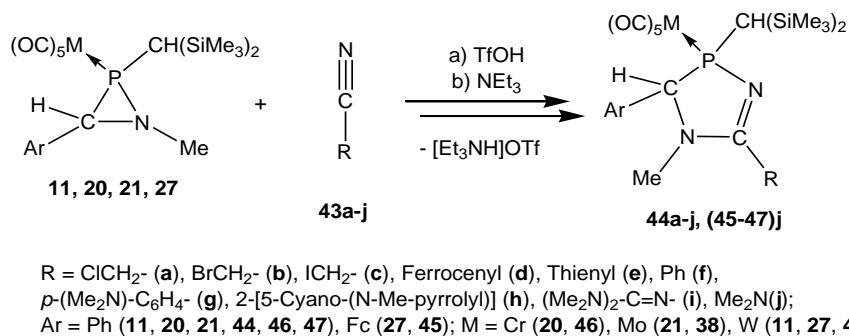
Abbildung 44: Transiente Komplexe **4**, **14**, **35**, **36** sowie **(30-32)a-e** und **(30'-32')a-e**.

Die Komplexe **20-24** und **27** wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie strukturell bestimmt und vergleichend diskutiert, wobei die Gemeinsamkeiten, wie z. B. die Winkelsumme am Phosphoratom von ungefähr 260 °, die kleine endocyclische Winkelsumme am Phosphoratom von ca. 49 ° und der Interplanarwinkel zwischen dem Dreiring und dem Ring des organischen Substituenten von 64-68 ° festgestellt wurden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden experimentelle und theoretische Studien zum Verlauf der Ringerweiterung vorgestellt. Der Umsatz des Komplexes **11** mit unterschiedlichen Nitrilderivaten **43a-j** ergab, daß elektronenreiche Nitrile höhere Selektivitäten und vollständigere Umsetzungen aufwiesen. Weiterhin konnte gezeigt

⁵⁷ Alternativ dazu könnte die Ringbildungsreaktion, nach primärer Salzeliminierung aus **14**, **35** und **36** über die transienten Phosphinidenkomplexe **4** und eine konzertierte Bildung der [2+1]-Cycloaddition ablaufen.

werden, daß in einer P,N-Bindungsselektiven Reaktion die Komplexe **11**, **20**, **21** und **27** mit Dimethylcyanamid durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure die 1,3,4-Diazaphosphol-2-enkomplexen (**44-47**)**j** bildeten (Schema 44).



Schema 44: Säureinduzierte Ringerweiterung der $\sigma^3\lambda^3$ -Azaphosphiridinkomplexe **11**, **20**, **21** und **27**.

Durch Protonierung von Komplex **11** mit TfOH konnte der *N*-protonierte Azaphosphiridiniumkomplex **50** (Abbildung 45) bei -70 °C mittels NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Auch für die N³-protonierten 1,3,4-diazaphosphol-2-enkomplexe **53** und **54** konnten mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie Hinweise erhalten werden (Abbildung 45).

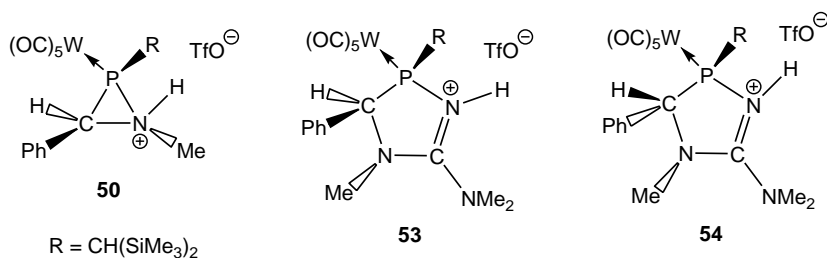


Abbildung 45: Komplexe **50**, **53** und **54**.

Um einen verfeinerten Mechanismusvorschlag zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (s. Kapitel 3.2.3.1, Schema 32, S. 69): die eine *N*-Protonierung von **55**, die nachfolgende Ringöffnung durch das Nitril und dann die Ringschlußreaktion als wesentliche Schritte der Fünfringbildung ergaben.

Um zu verstehen, warum selektiv die P-N-Bindung nach Protonierung geöffnet wird, wurden zusätzlich an einem Chrommodellkomplex **59** DFT-Compliance-Konstanten-Rechnungen durchgeführt, die eine signifikant größere Schwächung der P,N-Bindung bestätigen.

In einer vergleichenden Studie wurde die Ringöffnung von Komplex **11** mittels Carbonsäurederivaten, Chlorwasserstoff und HBF_4 untersucht. Die erhaltenen Ringöffnungsprodukte konnten teilweise isoliert und charakterisiert, wie z. B. Komplex **66** (Abbildung 46) bzw. wie im Fall von **62b** (Abbildung 46) anhand eines ^{31}P -NMR-Datenvergleichs mit literaturbekannten Verbindungen bestimmt werden.

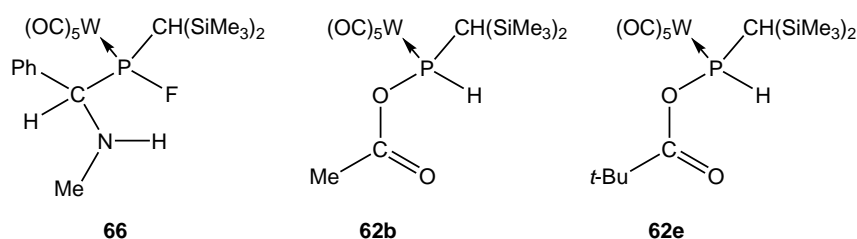


Abbildung 46: Komplexe **66**, **62b** und Referenzkomplex **62e**.

Im dritten Kapitel wurden die ersten Beispiele einer Synthese von 1,1'-ferrocendiylverbrückten Dreiringphosphorheterocyclen, die neben einem Phosphor noch ein weiteres Heteroatom enthalten, vorgestellt. Die Bis(azaphosphiridinkomplexe) **74-76** (Abbildung 47) wurden vollständig mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert und **76** zusätzlich strukturell abgesichert. Von besonderem Interesse ist, dass Komplex **76** nicht nur eine zweifache Ringerweiterungsreaktion gestattet, was zu dem 1,1'-ferrocendiylverbrückten Bis(1,3,4-diazaphosphol-2-en-Wolframkomplexen) **77j** führte, sondern so auch Zugang zu dem Cavitandkomplex **79** ermöglicht (Abbildung 47).

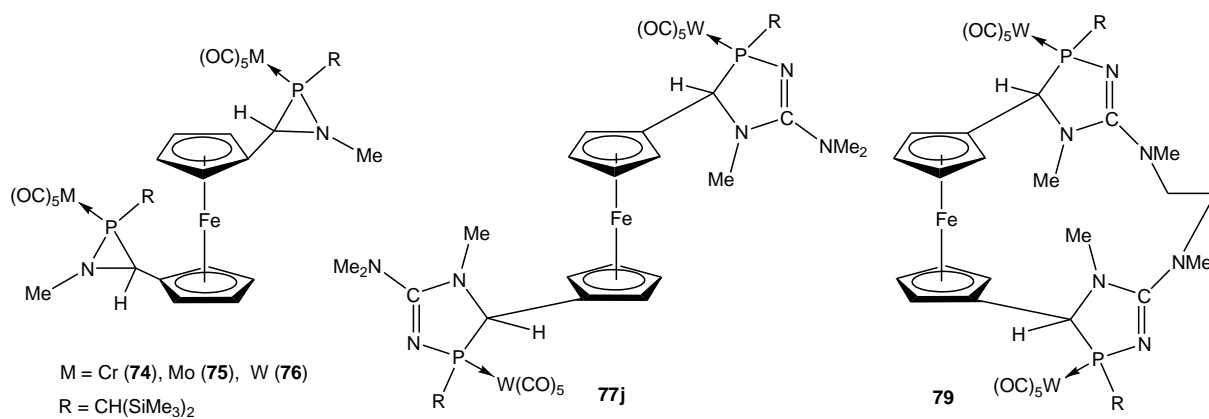


Abbildung 47: Komplexe **74-76**, **77j** und **79**.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden in unter deoxygenierter (BTS-Katalysator, 100-120 °C, Merck®) und getrockneter (Silicagel, Phosphor(V)-oxid) Argonatmosphäre in handelsüblichen Schlenkgefäßen durchgeführt. Diese wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Schutzgas gefüllt. Lösungsmittel wurden gemäß der in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet und in Braunglasflaschen inert über Natriumdraht bzw. bei halogenhaltigen Verbindungen über Molekularsieb geeigneter Porengröße gelagert. Die Reinigung der erhaltenen Produkte (Metallkomplexe) erfolgte durch Säulenchromatografie bei niedriger Temperatur. Die verwendeten Chromatographiesäulen besitzen eine integrierte Kühlung, die von einem Vakuummantel nach außen abgeschlossen ist und über einen externen Kryostaten in einem Temperaturbereich von 20 °C bis -50 °C betrieben werden kann. Durchmesser, Höhe, Säulenmaterial (Kieselgel, silica gel 60, 60-200 mesh, Merck® oder neutrales Aluminiumoxid, Merck®) und Temperatur werden bei der Reinigung neben dem Laufmittelgemisch angegeben. Die Retentionsfaktoren wurden mittels DC ermittelt und konnten auf die Säulenchromatografie übertragen werden.

5.2. Analytische Methoden

5.2.1. Schmelzpunktbestimmung

Schmelz- und Zersetzungstemperaturen wurden in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Büchi® Type S gemessen. Die Werte sind nicht korrigiert.

5.2.2. Kristallstrukturanalyse

Einkristallbeugungsbilder wurden auf einem Diffraktometer Nonius KappaCCD mit einem Tieftemperaturaufsatz (Cryostream, Oxford Cryosystems) bei 123 K aufgenommen. Als Röntgenstrahlung wurde monochromatische Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Angström) benutzt. Die Datenauswertungen erfolgten nach Pattersonmethoden oder durch direkte Methoden (SHELXS-97),^[218-220] die Verfeinerung der Schweratome erfolgt anisotrop mit voller Matrix sowie dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-97). Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell berechnet. Adsorptionskorrekturen erfolgten analytisch oder semi-empirisch.

5.2.3. Elementaranalysen

Die Analyse erfolgte auf die enthaltenen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Das verwendete Gerät ist ein Gaschromatograph der Firma Elementar des Typs VarioEL. Angegeben sind je die Mittelwerte aus zwei oder drei unabhängigen Messungen.

5.2.4. Massenspektrometrie

Je nach verwendeter Ionisationsmethode stand ein Spektrometer mit der Firma Kratos des Concept 1H (FAB+, *m*NBA), MAT 95 XL Finnigan (EI, 70 eV), Bruker Daltonik autoflex II TOF/TOF (MALDI), Bruker Daltonik mircOTOF-Q (ESI) und ein Bruker APEX IV (FT-ICR, ESI bzw. ESI-Tandem) mit einer Apollo ESI-Quelle. Angegeben ist je eine Auswahl an plausiblen Fragmenten. Bei Verbindungen mit Elementen mit einer Isotopenverteilung ist das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit und die diesem Molekül(fragment) entsprechende Masse angegeben.

5.2.5. Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit FTIR-Spektrometer der Firma Thermo des Typs Nicolet 380 FT-IR entweder als KBr-Preßling oder in Nujol bzw. Parafinöl bzw. als Lösung in Dichlormethan zwischen zwei KBr-Platten aufgenommen. Angegeben wird eine Auswahl an signifikanten Absorptionsbanden.

5.2.6. UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden entweder in Dichlormethan oder *n*-Pentan mit einem Zweistrahlphotometer der Firma Shimadzu des Typs 1650 PC mit einem Meßbereich von 190 bis 1100 nm aufgenommen. Die verwendeten Quarzglasküvetten erlauben eine Schichtdicke von 10 mm.

5.2.7. Cyclovoltammetrie

Für cyclovoltammetrische Messungen wurde ein EG&G Potentiostat/Galvanostat M273 der Firma Autolab verwendet. Die Messungen erfolgten in Dichlormethan mit 0.1 mol/L [*n*-Bu₄N][PF₆] als Elektrolyt, als Meßelektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode (GCE), die Referenzelektrode bestand aus einer AgCl/Ag-Elektrode (2 mol/L LiCl in EtOH), als Gegenelektrode diente ein Platindraht. Alle Messungen wurden mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 50 und 500 mV/s bei 25 °C durchgeführt. Die angegebenen Potentiale ($E_{1/2}$) wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s bestimmt und gegen (FcH/FcH⁺) als Referenzelektrode umgerechnet.

5.2.8. NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Daten erfolgte entweder auf Gerät der Firma Bruker der Typen Avance 300 bzw. DPX 300 (¹H: 300.13 MHz, ¹³C: 75.5 MHz, ²⁹Si: 59.6 MHz, ³¹P: 121.5 MHz) oder der Typen DPX 500 bzw. DRX 500 (¹H: 500.13 MHz, ¹³C:

125.8 MHz, ^{29}Si : 99.4 MHz, ^{31}P : 202.4 MHz) bei 298 bzw. 303 K (Ausnahmen bei Tieftemperatur-Reaktionsverfolgung sind angegeben). Als Lösungsmittel wurden C_6D_6 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 oder $[\text{D}_6]$ -Aceton verwendet. Die Restprotonensignale wurden neben Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und 85%-iger ortho-Phosphorsäure (^{31}P) als interner Standard genutzt.

5.3. Kommerziell erhältliche Reagenzien und Lösungsmittel

Die folgenden Verbindungen wurden kommerziell erworben und, falls erforderlich, vor Verwendung gereinigt:

Aceton (Biesterfeld); Acetonitril (Merck); ; Aluminiumoxid neutral (Merck); Ammoniak (PraxAir); Ammoniumhexafluorophosphat (Aldrich); Benzaldehyd (Aldrich); $[\text{D}_6]$ -Benzol, (Euriso-Top); Benzonitril (Merck); 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane, DPPE (Aldrich); *N*-Benzylidenmethanamin (Acros); Bortrifluordiethyletherat (Acros); Brombenzol (Aldrich); *n*-Butyllithium, 1.6 mol/L in *n*-Hexan, (Aldrich); *tert*-Butyllithium, 1.6 mol/L in *n*-Pentan (Aldrich); Calciumchlorid (KMF); Calciumhydrid (Acros); $[\text{D}_1]$ -Chloroform (Merck); 2-Chloro-2-methylpropan (Aldrich); Chlortrimethylsilan (Acros); Chromhexacarbonyl (Acros); 12-Krone-4 (Acros); Cyclohexylisocyanid (Merck); Dichloromethan (Biesterfeld); $[\text{D}_2]$ -Dichloromethan (Euriso-Top); Diethylether (Prolabo); *N,N*-Dimethylcyanamide (Acros); Epichlorohydrin (Aldrich); Ethanol, technisch (Hofmann); Ethylenglycoldimethylether (Merck); Essigsäure (Merck); Ferrocen (Acros); Ferrocencarboxaldehyd (Acros); 2-Furancarboxaldehyd (Acros); 2-Furanylitril (Aldrich); Iodmethan (Acros); Eisen(III)-chlorid (Alfa Aesar); Natrium (Riedel-deHäen); Kaliumbromid (Aldrich); Kaliumcyanid (Alfa Aesar); Kaliumtetraphenylborat (Aldrich); Kieselgel, silica gel 60, 60-200 mesh (Merck); Lithiumhexafluorophosphat (Acros); Methylamin (Aldrich); Methyltrifluoromethanesulfonat (Acros); *N*-Methylpyrrolcarboxaldehyd (Acros); Mineralöl (Fluka); Molekularsieb Größe 3 und 4 Angström (Merck); Molybdäenhexacarbonyl (Acros); Oleum, $w(\text{SO}_3) = 0.30$ (Acros), *n*-Pentan (Grüssing); Petrolether 40/60 (Biesterfeld); Phosphor(V)-oxid (Riedel-de Häen); Phosphor(III)-chlorid (Aldrich); Pyridin (Merck); Salzsäure, 37 % (Riedel-deHäen); Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ % (Merck); Schwefelsäure, rauchend (Acros); Tetrabutylammoniumfluorid (Acros); Tetrabutyl-

ammoniumhexafluorophosphat (Fluka); Tetrabutylammoniumtetraphenylborat (Aldrich); Tetrabutylammoniumtrifluoromethansulfonat (Alfa Aesar); Tetrahydrofuran (Aldrich); *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine, TMEDA (Aldrich); 2-Thienylnitril (Acros); Thiophen (Aldrich); 2-Thiophencarboxaldehyd (Acros); Toluol (Acros); Trichloressigsäure (Merck); Triethylamin (Grüssing); Trifluoressigsäure (Acros); Trifluormethansulfonsäure (Acros); Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Aldrich); Wolframhexacarbonyl (Acros).

5.4.Literaturbekannte Verbindungen und Komplexe

Die nachfolgend aufgeführten Verbindungen und Komplexe wurden nach den publizierten Vorschriften synthetisiert:

- Lithioferrocen^[209]
- 1,1'-Dilithioferrocen als 3:2 Addukt mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin^[210]
- [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorophosphan^[211, 212]
- [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0)^[213]
- [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylmolybdäen(0)^[214]
- [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylwolfram(0)^[215]
- [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-κP]pentacarbonylchrom(0)^[216]
- [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-κP]pentacarbonylmolybdäen(0)^[216]
- [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren-κP]pentacarbonylwolfram(0)^[146]
- *N*-[(Thiophen-2-yl)methylen]methanamin^[133, 135]

- *N*-[(Furan-2-yl)methylen]methanamin^[134, 138]
- *N*-[(Ferrocenyl)methylen]methanamin^[132]
- *N*-[(*N*-Methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)methylen]methanamin^[136, 137]
- Triethyloxoniumtetrafluoroborat^[217]

5.5. Entsorgung

Die Entsorgung der Chemikalien wurde fachgerecht nach den geltenden Rechtsvorschriften der Gefahrstoffverordnung durchgeführt. Alle in diesem Sinne anfallenden Arbeiten erfolgten mit entsprechender Schutzausrüstung unter dem Laborabzug. Die Lösungsmittel wurden - falls möglich - zurück gewonnen, destillativ gereinigt und wieder verwertet. Alle nicht wieder verwertbaren Rückstände wurden gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Rückstände von Metallen (bes. Alkalimetalle) wurden in ihre Alkoholate überführt, neutralisiert und der Entsorgung zugeführt. Andernfalls wurden die Metalle (bes. Schwermetalle) in ihre Oxide überführt und nach dem Trocknen ebenso wie das verbrauchte Silicagel und Aluminiumoxid über den entsprechenden Feststoffabfall entsorgt. Leere Chemikaliengefäße wurden gründlich gereinigt, die Gefahrstoffsymbole und Etiketten unkenntlich gemacht und die Gebinde dem Recyclingprozess zugeführt.

5.6.Synthese der Azaphosphiridinkomplexe

5.7.Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 11

Zu einer Lösung von 500 mg (0.85 mmol) Dichlor[bis(trimethylsilyl)methyl]-phosphankomplex **13**, 139 μL (0.85 mmol) 12-Krone-4 und 530 μL (4.25 mmol) *N*-Benzylidenmethanamin **19a** in 30 mL Et_2O gelöst wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.68 mL (1.02 mmol) *tert.*-Butyllithium (1.5 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Die gelbe Suspension wärmte für 2 h im Kältebad unter Rühren auf. Die so erhaltene orange Suspension wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) bis zur Trockene eingengt und das Produkt an neutralem Aluminiumoxid durch Säulenchromatographie ($-30\text{ }^\circ\text{C}$, $d = 2\text{ cm}$, $h = 5\text{ cm}$, Petrolether/ Et_2O : 5/1) getrennt und nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, hellgelben Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als hellgelber Feststoff erhalten.

{2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin- κP }pentacarbonyl-wolfram(0)^[35] (**11**): hellgelber Feststoff, Ausbeute: 390 mg (0,62 mmol, 73 % d. Th., Lit.: 26 %, ^[35]); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl_3): $\delta = 0.1$ (d_{sat} , ¹J(Si,C) = 6.7, ²J(P,Si) = 6.4 Hz), 2.3 (d_{sat} , ¹J(Si,C) = 2.7, ²J(P,Si) = 2.4 Hz,); ³¹P{¹H} NMR (CDCl_3): $\delta = -37.3$ (s_{sat} , ¹J(W,P) = 269.9 Hz); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2072.6$ (w), 2064.8 (vw, CO), 1947.5 (vs, CO), 1941.0 (vs, CO), 1914.8 cm^{-1} (m, CO), UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (abs.) = 237.0 nm (2.490); weitere Daten sind literaturbekannt.^[35]

5.8.Darstellung des Azaphosphiridin-Chromkomplexes 20

Syntheseweg I: Zu einer Lösung von 500 mg (1.10 mmol) Dichlor[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphankomplex **32** und 0.19 mL (1.20 mmol) 12-Krone-4 in 14 mL Et_2O wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.90 mL (1.42 mmol) *tert.*-Butyllithium (1.5 M in Hexan) langsam zu dosiert. Die gelbe Lösung wurde im Ethanol/ N_2 -Bad gerührt bis sie $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hatte. Dann wurden 0.43 mL (3.50 mmol) Benzylidenmethanamin **19a** zugetropft wodurch sich die Lösung orange färbte. Nach dem Auftauen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurden alle

flüchtigen Komponenten im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt. Man erhielt das Produkt an neutralem Aluminiumoxid durch Säulenchromatographie (-30 °C, d = 2 cm, h = 8 cm, Petrolether/Et₂O: 4/1) getrennt und nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, hellgelben Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 417 mg (0.82 mmol, 76 %) enthielt Spuren von 12-Krone-4, nach Waschen und Kristallisieren erhielt man: 203 mg (0.40 mmol, 37 %)

Syntheseweg II: 486 mg (1.0 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **17** und 136 μ L (1.1 mmol) *N*-Benzylidenmethanamin **19a** wurden in 6.0 mL Toluol für 3 h bei 75 °C gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von braun nach dunkelrot. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, d = 2 cm, h = 2 cm, -30 °C, *n*-Pentan/Et₂O: 100/1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, hellgelben Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 254 mg (0.52 mmol, 52 %)

{2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin- κ P}pentacarbonylchrom(0) (**20**): hellgelber Feststoff; ¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.17 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.29 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.67 (d, ²J(P,H) = 17.5 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.88 (d, ²J(P,H) = 6.7 Hz, 1H; P-C(H)-N), 3.44 (s, 3H; N-CH₃), 7.00-7.20 (m_c, 5H; Phenyl-H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 219.5 (d, ²J(P,C) = 5.1 Hz; CO_{trans}), 216.8 (d, ²J(P,C) = 14.4 Hz; CO_{cis}), 136.6 (d, ²J(P,C) = 4.4 Hz; *ipso*-C_{phenyl}), 128.1 (s; *para*-C_{phenyl}), 127.8 (d, ⁴J(P,C) = 2.1 Hz; *meta*-C_{phenyl}), 127.5 (d, ³J(P,C) = 2.1 Hz; *ortho*-C_{phenyl}), 54.6 (s; NCH₃), 40.1 (d, ¹⁺³J(P,C) = 2.4 Hz, PCN), 20.4 (d, ²J(P,C) = 34.0 Hz; CH(SiMe₃)₂), 1.9 (d, ³J(P,C) = 3.3 Hz; Si(CH₃)₃), 1.4 (d, ³J(P,C) = 3.6 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -0.06 (d, ²J(P,Si) = 6.7 Hz), 2.36 (d, ²J(P,Si) = 2.3 Hz); ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 11.5 (s); MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): *m/z* (%): 501.0 ([*M*]⁺, 4), 473.0 ([*M*-CO]⁺, 45), 417.0 ([*M*-3CO]⁺, 20), 389.1 ([*M*-4CO]⁺, 5), 361.1 ([*M*-5CO]⁺, 85), 354.0 ([*M*-2CO-C₆H₇]⁺, 60), 326.0 ([*M*-3CO-C₆H₇]⁺, 60), 294.1 ([*M*-Cr(CO)₅-Me]⁺, 10), 270.0 ([*M*-2CO-CHtms₂-Me-H]⁺, 80), 243.0 ([*M*-CHtms₂-3CO-Me]⁺, 30), 73.1 ([Me₃Si]⁺, 40); Elementaranalyse (%)

berechnet für C₂₀H₂₈CrNO₆PSi₂ (501.28 g/mol): C 47.88, H 5.63, N 2.79; gefunden: C 47.83, H 5.29, N 2.30.

5.9. Darstellung des Azaphosphiridin-Molybdänkomplexes 21

Syntheseweg I: Zu einer Lösung von 400 mg (0.80 mmol) Dichlor[bis(trimethylsilyl)-methyl]phosphankomplex **33** und 0.14 mL (0.85 mmol) 12-Krone-4 in 10 mL Et₂O wurden bei -80 °C 0.64 mL (1.03 mmol) *tert.*-Butyllithium (1.5 M in Hexan) langsam zu dosiert. Die gelbe Lösung wird im Ethanol/N₂-Bad gerührt bis sie -40 °C erreicht. Dann werden 0.21 mL (1.69 mmol) Benzylidenmethanamin **19a** zugetropft wodurch sich die Lösung orange färbt. Nach dem Auftauen auf 0 °C werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt. Man erhielt das Produkt durch Säulenchromatografie mit neutralem Aluminiumoxid (-30 °C, d = 2 cm, h = 2 cm, Petrolether/Et₂O = 4/1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, hellgelben Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 285 mg (0.52 mmol, 62 %)

Syntheseweg II: 265 mg (0.5 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **18** und 68 µL (0.55 mmol) *N*-Benzylidenmethanamin **19a** werden in 3.0 mL Toluol für 3 h bei 75 °C gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von braun zu dunkelrot. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, d = 2 cm, h = 8 cm, -30 °C, *n*-Pentan/Et₂O: 100/1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, gelben Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 132 mg (0.24 mmol, 48 %)

{2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin-κP}pentacarbonylmolybdän(0) (**21**): gelber Feststoff; ¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.13 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.31 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.16 (d, ²J(P,H) = 7.0 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.90 (d, ²J(P,H) = 7.2 Hz, 1H; P-C(H)-N), 3.32 (s, 3H; N-CH₃), 7.11-7.25 (m_c, 5H; Phenyl-H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 208.5 (d, ²J(P,C) = 10.0 Hz; CO_{trans}), 201.0 (s; CO_{cis}), 137.2 (s; *ipso*-C_{phenyl}), 130.4 (s; *para*-C_{phenyl}), 129.4 (s; *meta*-C_{phenyl}), 128.7 (s; *ortho*-C_{phenyl}), 48.1 (s;

NCH₃), 41.4 (d, ¹⁺³J(P,C) = 0.8 Hz, PCN), 27.3 (s; CH(SiMe₃)₂), 1.9 (d, ³J(P,C) = 3.4 Hz; Si(CH₃)₃), 1.4 (d, ³J(P,C) = 4.1 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (d, ²J(P,Si) = 7.5 Hz), 2.36 (d, ²J(P,Si) = 1.7 Hz); ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -16.3 (s_{sat}, ¹J(Mo,P) = ~750 Hz); MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z (%): 547.0 ([M]⁺, 3), 463.0 ([M-3CO]⁺, 10), 435.0 ([M-4CO]⁺, 5), 400 ([M-2CO-C₆H₇]⁺, 20), 344 ([M-C₆H₇-4CO]⁺, 15), 315.9 ([M-C₆H₈-5CO]⁺, 15), 309.1 ([M-Mo(CO)₅]⁺, 10), 288.0 ([M-CHtms₂-Me-3CO-H]⁺, 15), 77.0 ([C₆H₅]⁺, 15), 73.1 ([Me₃Si]⁺, 40); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₀H₂₈MoNO₆PSi₂ (545.52 g/mol): C 44.03, H 5.17, N 2.57; gefunden: C 41.03, H 5.02, N 2.99.

5.9.1. Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 22

Zu einer Lösung von 500 mg (0.85 mmol) Dichlor[bis(trimethylsilyl)methyl]-phosphankomplex **13** und 139 µL (0.85 mmol) 12-Krone-4 in 30 mL Et₂O wurden bei -80 °C 0.68 mL (1.02 mmol) of *tert.*-Butyllithium (1.5 M in Hexan) langsam zu dosiert. Die gelbe Lösung wird im Ethanol/N₂-Bad gerührt bis sie -40 °C erreicht. Dann werden 465 µL (4.25 mmol) *N*-[(Furan-2-yl)methylen]methanamin **19b** zugetropft wodurch sich die Lösung orange färbt. Nach Auftauen auf 0 °C wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt. Man erhält das Produkt als Diastereomere im Verhältnis 5.9:1. Hauptisomer: δ(³¹P) = -35.9, ¹J(W,P) = 271.8 Hz, Nebenisomer: δ(³¹P) = -38.5, ¹J(W,P) = 277.0 Hz. Die Hauptisomer wurde durch Säulenchromatografie an neutralem Aluminiumoxid (-30 °C, d = 2 cm, h = 8 cm, Petrolether/Et₂O = 4/1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, hellgelben Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellgelber Feststoff erhalten und kristallisierte bei -30 °C aus Et₂O.

{2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-(2-furanyl)-azaphosphiridin-κP}pentacarbonylwolfram(0) (**22**): hellgelber Feststoff, Ausbeute: 464 mg (0.74 mmol, 88 %); ¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.04 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.32 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.09 (d, ²J(P,H) = 17.5 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.65 (d, ²J(P,H) = 17.5 Hz, 3H; N-CH₃), 3.09 (d, ²J(P,H) = 7.0 Hz, 1H; P-C(H)-N), 6.18 (m_c, 1H; subst. Ring H³), 6.41 (m_c, 1H; subst. Ring H⁴),

7.44 (m_c, 1H; subst. Ring H⁵); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 196.2 (d, ²J(P,C) = 30.3 Hz; CO_{trans}), 196.0 (d_{sat}, ²J(P,C) = 7.6 Hz, ¹J(W,C) = 125.0 Hz; CO_{cis}), 151.5 (d, ²J(P,C) = 5.5 Hz; ipso-C_{furanyl}), 142.7 (d, ⁵J(P,C) = 2.4 Hz; C⁵_{furanyl}), 110.7 (d, ⁴J(P,C) = 2.5 Hz; C⁴_{furanyl}), 107.3 (d, ³J(P,C) = 4.0 Hz; C³_{furanyl}), 50.1 (d, ²⁺³J(P,C) = 2.4 Hz; NCH₃), 42.0 (d, ¹⁺³J(P,C) = 2.2 Hz, PCN), 19.5 (d, ²J(P,C) = 26.6 Hz; CH(SiMe₃)₂), 1.9 (d, ³J(P,C) = 3.7 Hz, ¹J(Si,C) = 52.5 Hz; Si(CH₃)₃), 0.8 (d_{sat}, ³J(P,C) = 3.9 Hz, ¹J(Si,C) = 52.6 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (d_{sat}, ¹J(Si,C) = 56.0, ²J(P,Si) = 6.4 Hz), 1.61 (d_{sat}, ¹J(Si,C) = 52.3, ²J(P,Si) = 2.4 Hz.); ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -35.1 (s_{sat}, ¹J(W,P) = 270.7 Hz); MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): *m/z* (%): 623.0 ([M]⁺, 39), 539.0 ([M-3CO]⁺, 18), 514.0 ([M-C₆H₇NO]⁺, 13), 486 ([M-C₆H₇NO-CO]⁺, 100), 458 ([M-C₆H₇NO-2CO]⁺, 20), 430 ([M-C₆H₇NO-3CO]⁺, 38), 402 ([M-C₆H₇NO-4CO]⁺, 30), 374 ([M-C₆H₇NO-5CO]⁺, 22), 358.0 ([M-C₆H₇NO-5CO-CH₃-H]⁺, 50), 110.1 ([CH(furanyl)NMe+H]⁺, 15), 73.1 ([Me₃Si]⁺, 40); Elementaranalyse (%) berechnet für C₁₈H₂₆NO₆PSi₂W: C 34.68, H 4.20, N 2.25; gefunden: C 34.33, H 4.18, N 2.23.

5.9.2. Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes **23**

617 mg (1.0 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1** und 250 μL (2.0 mmol) *N*-[(Thiophen-2-yl)methylen]methanamin **23** wurden in 6.0 mL Toluol für 3 h bei 75 °C gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von braun nach dunkelrot. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, d = 3 cm, h = 8 cm, -30 °C, *n*-Pentan/Et₂O: 5/1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, braunen Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellbrauner Feststoff erhalten.

{2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-(2-thienyl)-azaphosphiridin-κP}pentacarbonylwolfram(0) (**23**): hellbrauner Feststoff, Ausbeute: 165 mg (0.26 mmol, 26 %); ¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.10 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.32 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.89 (d, ²J(P,H) = 16.4 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.66 (d, ²J(P,H) = 15.8 Hz, 3H; N-CH₃), 3.12 (d, ²J(P,H) = 6.6 Hz, 1H; P-C(H)-N), 7.12 (m_c, 2H; subst. Ring H^{3/4}), 7.35 (m_c, 1H; subst. Ring H⁵). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 196.3 (d, ²J(P,C) = 30.1 Hz; CO_{trans}), 196.3 (d_{sat}, ²J(P,C) =

7.7 Hz, $^1J(W,C) = 125.3$ Hz; CO_{cis}), 138.4 (d, $^2J(P,C) = 4.6$ Hz; *ipso*- $C_{thienyl}$), 127.8 (d, $^3J(P,C) = 0.7$ Hz; $C^3_{thienyl}$), 126.2 (d, $^4J(P,C) = 0.8$ Hz; $C^4_{thienyl}$), 121.2 (d, $^5J(P,C) = 3.8$ Hz; $C^5_{thienyl}$), 52.8 (d, $^{2+3}J(P,C) = 2.4$ Hz; NCH_3), 42.1 (d, $^{1+3}J(P,C) = 2.4$ Hz, PCN), 18.6 (d, $^2J(P,C) = 26.9$ Hz; $CH(SiMe_3)_2$), 1.9 (d, $^3J(P,C) = 3.5$ Hz; $Si(CH_3)_3$), 1.2 (d, $^3J(P,C) = 3.9$ Hz; $Si(CH_3)_3$); $^{29}Si\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.06$ (d, $^2J(P,Si) = 6.7$ Hz), 2.08 (d, $^2J(P,Si) = 2.5$ Hz); $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta = -37.7$ (s_{sat} , $^1J(W,P) = 269.5$ Hz); MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z (%): 639.0 ($[M]^+$, 13), 543.0 ($[M-CH(thienyl)]^+$, 10), 514.0 ($[M-C_6H_7NO]^+$, 13), 486 ($[M-C_6H_7NO-CO]^+$, 57), 458 ($[M-C_6H_7NO-2CO]^+$, 20), 430 ($[M-C_6H_7NO-3CO]^+$, 27), 402 ($[M-C_6H_7NO-4CO]^+$, 28), 374 ($[M-C_6H_7NO-5CO]^+$, 20), 358.0 ($[M-C_6H_7NO-5CO-CH_3-H]^+$, 50), 97.0 ($[CH(thienyl)+H]^+$, 15), 73.1 ($[Me_3Si]^+$, 40).

5.9.3. Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 24

617 mg (1.0 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1** und 250 μ L (2.0 mmol) *N*-[(1-Methyl-2-pyrrolyl)methylen]methanamin **19d** werden in 6.0 mL Toluol für 3 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs braune Lösung wird mit vorschreitender Reaktionsdauer dunkelrot. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt wurden erhält man das Produkt als Mischung von Diastereomeren im Verhältnis >100:1 (Hauptisomer: $\delta(^{31}P) = -42.0$ ppm, $^1J(W,P) = 265.2$ Hz, Nebenisomer: $\delta(^{31}P) = -45.7$ ppm. Der Komplex zersetzt sich beim Versuch ihn säulenchromatographisch bei -50 °C an Aluminiumoxid zu reinigen. Durch Waschen der Mischung mit kaltem *n*-Pentan (-50 °C) konnte das Hauptisomer angereichert werden.

{2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-[2-(*N*-methyl-1*H*-pyrrolyl)]-azaphosphiridin- κP }pentacarbonylwolfram(0) (**24**): dunkelbraunes Öl, Ausbeute: 516 mg (0.81 mmol, 81 %); 1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.10$ (s, 9 H; $Si(CH_3)_3$), 0.34 (s, 9 H; $Si(CH_3)_3$), 1.22 (d, $^2J_{H,P} = 17.8$ Hz, 1 H; $PCH(SiMe_3)_2$), 2.65 (d, $^2J_{P,H} = 16.0$ Hz, 3 H; NCH_3), 2.99 (d, $^2J_{P,H} = 8.8$ Hz, 1 H; $PCH(1\text{-methylpyrrolyl})$), 3.69 (s, 3 H; 1- CH_3 -pyrrolyl), 5.97 (m, 1 H; pyrrolyl- H^3), 6.12 (m, 1 H; pyrrolyl- H^4), 6.68 (m, 1 H; pyrrolyl- H^5); $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta = 196.5$ (d, $^2J(P,C) = 39.7$ Hz; CO_{trans}), 196.3 (d_{sat} , $^2J(P,C) = 7.7$ Hz, $^1J(W,C) = 125.4$

Hz; CO_{cis}), 127.7 (d, $^2J(P,C) = 4.4$ Hz; *ipso*-C_{pyrryl}), 123.7 (d, $^5J(P,C) = 2.4$ Hz; C⁵_{pyrryl}), 107.4 (d, $^4J(P,C) = 3.5$ Hz; C⁴_{pyrryl}), 107.1 (d, $^3J(P,C) = 2.4$ Hz; C³_{pyrryl}), 50.7 (d, $^{2+3}J(P,C) = 1.5$ Hz; NCH₃), 42.3 (d, $^{1+3}J(P,C) = 2.4$ Hz, PCN), 33.9 (s, N-CH₃-pyrryl), 17.5 (d, $^2J(P,C) = 25.6$ Hz; CH(SiMe₃)₂), 2.0 (d, $^3J(P,C) = 3.7$ Hz, $^1J(Si,C) = 52.6$ Hz; Si(CH₃)₃), 0.7 (d, $^3J(P,C) = 3.8$ Hz, $^1J(Si,C) = 52.2$ Hz; Si(CH₃)₃); $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = 0.06$ (d_{sat}, $^2J(P,Si) = 6.9$ Hz, $^1J(Si,C) = 52.3$ Hz), 2.20 (d_{sat}, $^2J(P,Si) = 3.1$ Hz, $^1J(Si,C) = 52.1$ Hz); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = -40.7$ (s_{sat}, $^1J(W,P) = 265.8$ Hz); MS (EI, 70 eV, ^{184}W): *m/z* (%): 607.1 ([M-NMe]⁺, 18), 122.1 ([CH(1-Me-pyrryl)NMe]⁺, 18), 73.1 ([tms]⁺, 40); Elementaranalyse (%) berechnet für C₁₉H₂₉N₂O₅PSi₂W: C 35.86, H 4.59, N 4.40; gefunden: C 35.26, H 4.64, N 4.20.

5.9.4. Darstellung des Azaphosphiridin-Chromkomplexes 25

Eine Lösung von 534 mg (1.10 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **17** und 275 mg (1.21 mmol) *N*-[(Ferrocenyl)methylen]methanamin **19e** in 4.0 mL Toluol wurde für 3 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs braune Lösung wurde dunkelrot. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt wurden wird das Produkt säulenchromatographisch mit Aluminiumoxid (-30 °C, d = 2 cm, h = 7 cm, *n*-Pentan:Et₂O = 50:1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, gelben Bande im Vakuum als gelber Feststoff erhalten und kristallisierte bei -30 °C aus Et₂O.

2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-ferrocenyl-azaphosphiridin-κP]pentacarbonylchrom(0) (**25**): gelber Feststoff, Ausbeute: 162 mg (0.27 mmol, 24 %); m.p. 111-115 °C; 1H NMR (CDCl₃): $\delta = 0.00$ (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.39 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.85 (d, $^2J(P,H) = 17.9$ Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.80 (d, $^2J(P,H) = 9.1.3$ Hz, 1H; PNCH), 2.94 (d, $^3J(P,H) = 14.9$ Hz, 3H; NCH₃), 4.28 (s, 5H; unsubst. Ring), 4.03 (m_c, 3H; subst. Ring), 4.48 (m_c, 1H; subst. Ring); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = 219.9$ (d, $^2J(P,C) = 5.3$ Hz; CO_{trans}), 216.7 (d, $^2J(P,C) = 14.3$ Hz; CO_{cis}), 85.4 (s, *ipso*-C_{ferrocenyl}), 69.3 (s, subst. Ring), 69.1 (s, unsubst. Ring), 68.7 (s, subst. Ring), 67.6 (s, subst. Ring), 66.8 (s, subst. Ring), 52.6 (s; NCH₃), 40.9 (d, $^{1+3}J(P,C) = 2.3$ Hz, PCN), 20.8 (d, $^2J(P,C) = 33.8$ Hz; CH(SiMe₃)₂), 2.0 (d, $^3J(P,C) = 3.2$ Hz; Si(CH₃)₃), 1.5 (d, $^3J(P,C) = 3.6$ Hz;

Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 0.05 (d, ²J(P,Si) = 6.5 Hz), 1.86 (d, ²J(P,Si) = 2.8 Hz); ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 8.4 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925.1 (s, Me), 2853.8 (s, Me), 1948.7 (m, CO), 1940.6 (m, CO); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 227.0 nm (1.21); MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): *m/z* (%): 609.0 ([*M*]⁺, 35), 581.0 ([*M*-CO]⁺, 80), 498.2 ([*M*-4CO+H]⁺, 10), 469.0 ([*M*-5CO]⁺, 45), 432.1 ([*M*-Fe-Cp-2CO]⁺, 60), 227 ([Fc-C(H)=NMe]⁺, 85), 73.0 ([tms]⁺, 100); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₄H₃₂CrFeN₂O₅PSi₂ (609.50 g/mol): C 47.29, H 5.29, N 2.30; gefunden: C 47.83, H 5.63, N 2.70.

5.9.5. Darstellung des Azaphosphiridin-Molybdänkomplexes 26

Eine Lösung von 825 mg (1.56 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **18** und 390 mg (1.72 mmol) *N*-[(Ferrocenyl)methylen]methanamin **19e** in 5.0 mL Toluol wurde für 3 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs braune Lösung verfärbte sich nach dunkelrot. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt wurden, konnte das Produkt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (-30 °C, d = 3 cm, h = 8 cm, *n*-Pentan:Et₂O = 50:1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, dunkelgelben Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellgelber Feststoff erhalten werden. Das Produkt kristallisierte bei -30 °C aus Et₂O.

2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-ferrocenyl-azaphosphiridin-κP]pentacarbonylmolybdän(0) (**26**): gelber Feststoff, Ausbeute: 127 mg (0.19 mmol, 13 %); m.p. 105-107 °C, ¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.03 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.35 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.77 (d, ²J(P,H) = 16.1 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.76 (d, ²J(P,H) = 9.5 Hz, 1H; PNCH), 2.84 (d, ³J(P,H) = 15.5 Hz, 3H; NCH₃), 4.25 (s, 5H; unsubst. Ring), 4.26-4.28 (m_c, 3H; subst. Ring), 4.44 (m_c, 1H; subst. Ring); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 208.4 (d, ²J(P,C) = 30.4 Hz; CO_{trans}), 205.7 (d, ²J(P,C) = 10.0 Hz; CO_{cis}), 85.3 (s, *ipso*-C_{ferrocenyl}), 69.3 (s, subst. Ring), 69.1 (s, unsubst. Ring), 68.6 (s, subst. Ring), 67.6 (s, subst. Ring), 67.0 (s, subst. Ring), 52.6 (d, ²⁺³J(P,C) = 1.1 Hz; NCH₃), 40.2 (d, ¹⁺³J(P,C) = 0.8 Hz, PCN), 18.6 (d, ²J(P,C) = 33.8 Hz; CH(SiMe₃)₂), 2.0 (d, ³J(P,C) = 3.4 Hz; Si(CH₃)₃), 1.4 (d, ³J(P,C) = 3.8 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (d, ²J(P,Si) = 7.4

Hz), 1.74 (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 2.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -17.0$ (s_{sat} , $^1J(\text{Mo},\text{P}) = \sim 590$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930.5$ (s, Me), 2854.2 (s, Me), 1953.3 (m, CO), 1942.0 (s, CO); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 234.0 (1.50), 210.0 nm (1.23); MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z (%): 656.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 1), 600.0 ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 1), 572.0 ($[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 10), 227 ($[\text{Fc}-\text{C}(\text{H})=\text{NMe}]^+$, 100); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{FeMoN}_2\text{O}_5\text{PSi}_2$ (653.44 g/mol): C 44.11, H 4.94, N 2.14; gefunden: C 44.26, H 4.64, N 1.98.

5.9.6. Darstellung des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes 27

Eine Lösung von 617 mg (1.00 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1** und 227 mg (1.00 mmol) *N*-[(Ferrocenyl)methylen]methanamin **19e** in 1.5 mL Toluol wurde für 1.5 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs braune Lösung färbte sich dunkelrot. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt waren, wurde das Produkt säulenchromatographisch mit Aluminiumoxid (-30 °C, *n*-Pentan) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, roten Bande im Vakuum als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Das Produkt kristallisierte bei -30 °C aus Et_2O .

2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-ferrocenyl-azaphosphiridin- κP]pentacarbonyl-wolfram(0) (**27**): orangefarbener Feststoff, Ausbeute: 535 mg (0.72 mmol, 72 %); m.p. 99 °C, ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.04$ (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.35 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.01 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 17.8$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.68 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 15.7$ Hz, 3H; NCH_3), 2.89 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.3$ Hz, 1H; PNCH), 4.01 (m_c , 2H; subst. Ring), 4.05 (s, 5H; unsubst. Ring), 4.13 (m_c , 1H; subst. Ring), 4.24 (m_c , 1H; subst. Ring); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 194.8$ (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 29.4$ Hz; CO_{trans}), 194.6 (d_{sat} , $^2J(\text{P},\text{C}) = 7.4$ Hz, $^1J(\text{W},\text{C}) = 125.4$ Hz; CO_{cis}), 83.0 (s, *ipso*- $\text{C}_{\text{ferrocenyl}}$), 67.5 (s, subst. Ring), 67.2 (s, unsubst. Ring), 66.5 (s, subst. Ring), 65.5 (s, subst. Ring), 65.0 (s, subst. Ring), 52.8 (d, $^{2+3}J(\text{P},\text{C}) = 1.9$ Hz; NCH_3), 40.4 (d, $^{1+3}J(\text{P},\text{C}) = 2.6$ Hz, PCN), 17.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 27.2$ Hz; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.0 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.2$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.9$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 6.5$ Hz), 2.34 (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 3.2$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = -39.2$ (s_{sat} , $^1J(\text{W},\text{P}) = 267.0$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2071.6$ (m, sh, CO), 1988.6 (m, CO), 1929.1 (s, CO); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 296.0

(0.068), 256.6 (0.300), 233.0 (0.851), 209.5 nm (0.088); MS (FAB pos., *m*NBA): *m/z* (%): 741.1 ([*M*+*H*]⁺, 20), 657.1 ([*M*-3CO]⁺, 22), 599.1 ([*M*-5CO]⁺, 10), 358.0 (*M*-W(CO)₅-tms]⁺, 24), 227 ([Fc-C=NMe]⁺, 100); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₄H₃₂FeN₂O₅PSi₂W: C 38.88, H 4.35, N 1.89; gefunden: C 38.76, H 4.56, N 1.88.

5.10. Synthese der Diazaphosphol-2enkomplexe

5.10.1. Darstellung der Diazaphospholen-Wolframkomplexe **44j** und **44j'**

Zu einer Lösung von 279 mg (0.44 mmol) Azaphosphiridinkomplex **11** in 6.0 mL CH₂Cl₂ und 39 µL (0.48 mmol) Dimethylcyanamid wurden bei 25 °C 39 µL (0.44 mmol) TfOH getropft. Nach 2 min wurde mit 62 µL (0.44 mmol) NEt₃ neutralisiert. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum (10⁻² mbar) erhielt man das Produkt als Mischung von Diastereomeren im Verhältnis 11:2: Hauptisomer **44j**: δ(³¹P) = 103.3 ppm, ¹J(W,P) = 281.0 Hz, Nebenisomer **44j'**: δ(³¹P) = 90.8 ppm ¹J(W,P) = 269.6 Hz. Das Hauptisomer **44j** wurde durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, d = 2 cm, h = 5 cm, -30 °C, Petrolether/Et₂O: 10/1, CH₂Cl₂) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellorangefarbener Feststoff erhalten und kristallisierte bei -30 °C aus *n*-Pentan. Für das Nebenisomer **35j'** konnten NMR-Daten aufgrund der relativen Intensitäten zugeordnet werden.

4-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-2-dimethylamino-1-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en-κP]pentacarbonylwolfram(0) (**44j**): hellorangefarbener Feststoff, Ausbeute: 122 mg (0.17 mmol, 40 %); m.p. 154 °C (Zers.); ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.40 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.68 (d, ²J(P,H) = 9.1 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.90 (s, 6H; N(CH₃)₂), 2.93 (s, 3H; NCH₃), 4.85 (d, ²J(P,H) = 6.1 Hz 1H, PC(H)N), 7.25 (m_c, 1H; H_{phenyl}), 7.28 (m_c, 1H; H_{phenyl}), 7.37(m_c, 2H; H_{phenyl}), 7.39 ppm (m_c, 1H; H_{phenyl}); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 201.2 (d, ²J(P,C) = 25.9 Hz; CO_{trans}), 197.9 (d_{sat}, ²J(P,C) = 8.1 Hz, ¹J(W,C) = 127.1 Hz; CO_{cis}), 161.6 (d, ²⁺³J(P,C) = 5.2 Hz; NCN), 136.7 (d,

$^2J(\text{P,C}) = 5.2 \text{ Hz}$; *ipso*-C_{phenyl}), 127.8 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.9 \text{ Hz}$; *meta*-C_{phenyl}), 127.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3.3 \text{ Hz}$; *ortho*-C_{phenyl}), 127.2 (d, $^5J(\text{P,C}) = 1.9 \text{ Hz}$; *para*-C_{phenyl}), 78.0 (d, $^{1+4}J(\text{P,C}) = 5.5 \text{ Hz}$; PCN), 39.8 (s; N(CH₃), N(CH₃)₂), 39.4 (s; N(CH₃)₂), 31.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 13.9 \text{ Hz}$; CH(SiMe₃)₂), 2.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 1.9 \text{ Hz}$; Si(CH₃)₃), 1.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4.5 \text{ Hz}$; Si(CH₃)₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -1.9$ (s, SiMe₃), -0.5 (d, $^2J(\text{P,Si}) = 8.1 \text{ Hz}$, SiMe₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = 103.3$ (s_{sat}, $^1J(\text{W,P}) = 281.0 \text{ Hz}$); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2067.8$ (w, CO), 1985.1 (w, CO), 1929.9 cm⁻¹ (s, CO), 1899.8 (s), 1863.3 (m); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 297.5 (0.069), 287.0 (0.062), 258.0 (0.281), 233.0 (0.955), 212.0 nm (0.242); MS (EI, 70 eV, ^{184}W) = m/z (%): 703.1 (2) [M]⁺, 675.2 (40) [M-CO]⁺, 647.2 (25) [M-2CO]⁺, 619.2 (100) [M-3CO]⁺, 563.2 (25) [M-5CO]⁺, 549.1 (45) [M-5CO-Me+H]⁺, 491.1 (30) [M-5CO-Me₃Si]⁺, 220.1 (5) M-W(CO)₅-CHtms₂⁺, 118.1 (10) [PhC=NMe]⁺, 73.1 (50) [Me₃Si]⁺; Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₃H₃₄N₃O₅PSi₂W: C 39.27, H 4.87, N 5.97; gefunden: C 38.89, H 5.10, N 5.61.

4-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-2-dimethylamino-1-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en-κP]pentacarbonylwolfram(0) (**44j'**): ^1H NMR (CDCl₃): $\delta = -0.07$ (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.30 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.14 (d, $^2J(\text{P,H}) = 18.3 \text{ Hz}$, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.90 (s, 6H; N(CH₃)₂), 2.99 (s, 3H; NCH₃), 4.91 (d, $^2J(\text{P,H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 1H, PC(H)N), 7.25 (m_c, 1H; H_{phenyl}), 7.28 (m_c, 1H; H_{phenyl}), 7.37 (m_c, 2H; H_{phenyl}), 7.39 ppm (m_c, 1H; H_{phenyl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = \text{CO}_{\text{trans}}$ n. b., 198.5 (d_{sat}, $^2J(\text{P,C}) = 7.5 \text{ Hz}$; CO_{cis}), 162.7 (d, $^{2+3}J(\text{P,C}) = 5.4 \text{ Hz}$; NCN), 137.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 5.3 \text{ Hz}$; *ipso*-C_{phenyl}, *meta*-C_{phenyl}, *ortho*-C_{phenyl}, *para*-C_{phenyl}, PCN: n. b.; 40.6 (s; N(CH₃), N(CH₃)₂), 36.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 8.4 \text{ Hz}$; CH(SiMe₃)₂), 3.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3.5 \text{ Hz}$; Si(CH₃)₃), 3.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 1.6 \text{ Hz}$; Si(CH₃)₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -2.2$ (d, $^2J(\text{P,Si}) = 9.6 \text{ Hz}$, SiMe₃), 2.0 (d, $^2J(\text{P,Si}) = 3.4 \text{ Hz}$, SiMe₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta = 90.8$ (s_{sat}, $^1J(\text{W,P}) = 271.6 \text{ Hz}$).

5.10.2. Darstellung des Diazaphospholen-Chromkomplexes 46j

Zu einer Lösung von 251 mg (0.50 mmol) Azaphosphiridinkomplex **20** in 6.3 mL CH₂Cl₂ und 41 μL (0.50 mmol) Dimethylcyanamid wurden bei -20 °C 44 μL (0.50 mmol) TfOH getropft. Die hellgrüne Lösung rührte 4 h nach und wurde mit 70 μL

(0.50 mmol) NEt_3 neutralisiert. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum (10^{-2} mbar) wurde das Produkt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (-20 °C, Petrolether/ Et_2O : 10/1, Diethylether mit 1 % Triethylamin) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, hellgelben Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als hellgelber Feststoff erhalten und kristallisierte bei -30 °C aus *n*-Pentan.

4-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-2-dimethylamino-1-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κP]pentacarbonylchrom(0) (**46j**): hellgelber Feststoff, Ausbeute: 194 mg (0.34 mmol, 68 %); ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 0.21 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.34 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.0$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.83 (s, 9H; $\text{N}(\text{CH}_3)$), 4.79 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 5.4$ Hz, 1H, $\text{PC}(\text{H})\text{N}$), 7.20 - 7.40 (m_c, 5H; H_{phenyl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 222.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 6.2$ Hz; CO_{trans}), 216.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.9$ Hz; CO_{cis}), 163.2 (d, $^{2+3}J(\text{P},\text{C}) = 12.6$ Hz; NCN), 139.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.0$ Hz; *ipso*- C_{phenyl}), 128.4 (s, br; *meta*- C_{phenyl}), 128.3 (s, br; *ortho*- C_{phenyl}), 127.8 (d, $^5J(\text{P},\text{C}) = 2.0$ Hz; *para*- C_{phenyl}), 72.5 (d, $^{1+4}J(\text{P},\text{C}) = 1.0$ Hz; PCN), 40.4 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 32.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 17.9$ Hz; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.3$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.3 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = -2.6 (s, SiMe_3), -1.7 (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 9.2$ Hz, SiMe_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 144.3; MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z (%) = 571.2 (2) [M] $^+$, 543.2 (5) [$M\text{-CO}$] $^+$, 487.2 (15) [$M\text{-3CO}$] $^+$, 459.2 (20) [$M\text{-4CO}$] $^+$, 432.2 (40) [$M\text{-5CO+H}$] $^+$, 416.2 (2) [$M\text{-5CO-Me}$] $^+$, 379.3 (10) [$M\text{-Cr}(\text{CO})_5$] $^+$, 271.1 (15) [$M\text{-5CO-CHtms}_2$] $^+$, 220.1 (5) [$M\text{-Cr}(\text{CO})_5\text{-CHtms}_2$] $^+$, 143.1 (40) [$M\text{-Cr}(\text{CO})_5\text{-Ph-CHtms}_2$] $^+$, 73.1 (40) [Me_3Si] $^+$.

5.10.3. Darstellung des Diazaphospholen-Molybdänkomplexes 47j

Zu einer Lösung von 180 mg (0.33 mmol) Azaphosphoridinkomplex **21** in 3.6 mL CH_2Cl_2 und 27 μL (0.33 mmol) Dimethylcyanamid wurde bei -20 °C 29 μL (0.33 mmol) TfOH getropft Die hellgrüne Lösung rührte 4 h nach und wurde mit 46 μL (0.33 mmol) NEt_3 neutralisiert. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum (10^{-2} mbar) wurde das Produkt aus Diethylether umkristallisiert.

4-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-2-dimethylamino-1-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κ P]pentacarbonylmolybdän(0) (**47j**): helloranger Feststoff, Ausbeute: 122 mg (0.17 mmol, 40 %); ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.23 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.34 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.49 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 7.9$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.90 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.93 (s, 3H; NCH_3), 4.85 (s, 1H, $\text{PC}(\text{H})\text{N}$), 7.25 (m_c, 1H; H_{phenyl}), 7.28 (m_c, 1H; H_{phenyl}), 7.37 (m_c, 2H; H_{phenyl}), 7.39 ppm (m_c, 1H; H_{phenyl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = kein CO_{trans} gef., 206.0 (d_{sat}, $^2J(\text{P},\text{C}) = 9.9$ Hz; CO_{cis}), 164.1 (s, br; NCN), 140.5 (s, br; *ipso*- C_{phenyl}), 128.8 (s, br; *meta*- C_{phenyl}), 128.4 (s, br; *ortho*- C_{phenyl}), 128.1 (s, br; *para*- C_{phenyl}), 72.5 (s, br; PCN), 40.7 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 (s, br; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.9 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.5$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.7 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 1.3$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = -1.64 (s; SiMe_3) -1.52 (s; SiMe_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 123.4 (d_{sat}, $^1J_{\text{Mo},\text{P}} = \sim 775$ Hz); MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z (%) = 617.9 (1) [$M+\text{H}$]⁺, 561.9 (1) [$M+\text{H}-2\text{CO}$]⁺, 532.9 (2) [$M-3\text{CO}$]⁺, 504.9 (2) [$M-4\text{CO}$]⁺, 478.0 (2) [$M-5\text{CO}$]⁺, 428.9 (2) [$\{(\text{OC})_5\text{Mo}\}\text{PCHtms}_2+\text{H}$]⁺, 307.0 (2) [$M-\text{Mo}(\text{CO})_5-\text{SiMe}_3$]⁺, 118.1 (5) [$\text{PhC}=\text{NMe}$]⁺, 86.1 (100) [CHSiMe_3]⁺, 73.0 (30) [Me_3Si]⁺.

5.10.4. Darstellung des Diazaphospholen-Wolframkomplexes **45j**

300 mg (0.41 mmol) Azaphosphiridinkomplex **27** und 37 μL (0.45 mmol) Dimethylcyanamid wurden in 3.0 mL CH_2Cl_2 gelöst. Bei 25 °C wurden 36 μL (0.41 mmol) TfOH zugegeben und nach 5 min Nachrührzeit mit 57 μL (0.41 mmol) NEt_3 neutralisiert. Die hellorangefarbene Lösung färbte sich rotbraun. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum (10^{-2} mbar) erhielt man das Produkt als Mischung von Diastereomeren im Verhältnis 22:1: Hauptisomer: $\delta(^{31}\text{P}) = 103.1$ ppm, $^1J(\text{W},\text{P}) = 279.8$ Hz, Nebenisomer: $\delta(^{31}\text{P}) = 91.0$ ppm, $^1J(\text{W},\text{P}) = 263.5$ Hz. Das Hauptisomer wurde durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, $d = 2$ cm, $h = 7$ cm, -30 °C, Petrolether) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als hellorangefarbener Feststoff erhalten und kristallisierte bei -30 °C aus *n*-Pentan.

4-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-2-dimethylamino-1-methyl-5-ferrocenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κ P]pentacarbonylwolfram(0) (**45j**): hellorangefarbener Feststoff, Ausbeute: 97 mg (0.12 mmol, 29 %); m.p. 167 °C (Zers.); ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.19 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.26 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 19.3$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.91 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.30 (s, 3H; NCH_3), 3.84 (s, br, 1H, $\text{PC}(\text{H})\text{NMe}$), 4.07 (m_c , 1H; $\text{H}_{\text{Fc-4/5}}$), 4.10 (s, 5H; $\text{H}_{\text{Fc-unsubst}}$), 4.21 (m_c , 1H; $\text{H}_{\text{Fc-4/5}}$), 4.35 (m_c , 1H; $\text{H}_{\text{Fc-2/3}}$), 4.43 (m_c , 1H; $\text{H}_{\text{Fc-2/3}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 199.2 (d, br, $^1J(\text{W},\text{C}) = 22.7$ Hz; CO_{trans}), 196.8 (d_{sat} , $^1J(\text{W},\text{C}) = 7.8$ Hz, $^2J(\text{P},\text{C}) = 127.0$ Hz, CO_{cis}), 164.6 (s, NCN), 128.8 (s, PCN), 67.8 (s, *ipso*- $\text{C}_{\text{ferrocenyl}}$), 68.0 (s, subst. Ring), 67.6 (s, unsubst. Ring), 66.4 (s, subst. Ring), 66.3 (s, subst. Ring), 65.9 (s, subst. Ring), 39.9 (s, N-CH_3), 39.3 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.22 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.18 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = -1.8 (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 2.6$ Hz), 1.0 (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 4.8$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 101.9 (s_{sat} , $^1J(\text{W},\text{P}) = 278.5$ Hz); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2067.4 (m, CO), 1977.3 (m, CO) 1932.5 cm^{-1} (s, CO). 1916.6 (s), 1899.0 (s); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 296.0 (0.068), 256.0 (0.300), 233.0 (0.851), 209.5 nm (0.088); MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z (%): 811.1 (15) $[\text{M}]^+$, 783.1 (40) $[\text{M-CO}]^+$, 727.1 (30) $[\text{M-3CO}]^+$, 699.1 (100) $[\text{M-4CO}]^+$, 671.1 (20) $[\text{M-5CO}]^+$, 657.1 (100) $[\text{M-5CO-Me+H}]^+$, 629.1 (25) $[\text{M-Cp-Me}_3\text{Si-NMe}_2]^+$, 599.1 (25) $[\text{M-Cp}_2\text{Fe-CO}]^+$, 512.0 (10) $[\text{M-5CO-CH}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 486.0 (70) $[\text{M-5CO-Cp}_2\text{Fe}]^+$, 414.1 (10) $[\text{M-W}(\text{CO})_5\text{-Me}_3\text{Si}]^+$, 328.1 (25) $[\text{M-W}(\text{CO})_5\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 227.1 (40) $[\text{Cp}_2\text{Fe-C}(\text{H})=\text{NMe}]^+$, 143.1 (90) $[\text{M-W}(\text{CO})_5\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Cp}_2\text{Fe}]^+$, 73.1 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{FeN}_3\text{O}_5\text{PSi}_2\text{W}$ 39.96, H 4.72, N 5.18; gefunden: C 39.98, H 4.76, N 4.97.

5.11. Reaktionen von Azaphosphiridinkomplexen mit Säuren

5.11.1. Darstellung des Azaphosphiridinium-Wolframkomplexes

50

95 mg (0.15 mmol) Azaphosphiridinkomplex **11** wurden in 0.6 mL CD_2Cl_2 gelöst und bei -70 °C im NMR-Rohr mit 13 μL (0.15 mmol) Trifluormethansulfonsäure (TfOH) versetzt. Die hellgelbe Lösung färbte sich an der Eintropfstelle leicht grünlich. Bei -70 °C wurden dann NMR-Messungen durchgeführt.

[[2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin-3-ium- κ P}penta-carbonyl-wolfram(0)]trifluormethansulfonat (**50**): ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 0.00 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.59 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.94 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 17.2$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.20 (s, br, 3H; NCH_3), 4.35 (s, br, 1H; PNCH), 7.67-7.76 (m, br, 5H; subst. Ph-Ring), 8.31 (s, 1H; NHMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = [CO_{trans} wird nicht beobachtet] 192.7 (d_{sat} , br, $^2J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz, $^1J(\text{W},\text{C}) = 128$ Hz; CO_{cis}), 129.1 (s, br; subst. Ph-Ring), 128.5 (s, br; subst. Ph-Ring), 126.1 (s, br; subst. Ph-Ring), 126.0 (s, br; subst. Ph-Ring), 60.1 (s, br; PNC), 39.4 (d, br; N-CH_3), 17.7 (d, br; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.0 (s, br; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.2 (s, br; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 4.95 (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 7.2$ Hz), 5.21 (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 45.1 (s_{sat} , $^1J(\text{W},\text{P}) = 298.2$ Hz); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2074.4 (m, CO), 1987.9 (w, CO) 1939.9 cm^{-1} (s, br CO); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (abs.) = 296.0 (0.068), 256.5 (0.300), 233.0 (0.851), 209.5 nm (0.088).

5.11.2. Darstellung des Azaphosphiridinium-Wolframkomplexes

51

37 mg (0.05 mmol) Azaphosphiridinkomplex **27** wurden in 0.8 mL CD_2Cl_2 gelöst und bei -70 °C im NMR-Rohr mit 4 μL (0.05 mmol) Trifluormethansulfonsäure (TfOH), in 0.5 mL CD_2Cl_2 , versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde im Laufe der Messung hellorange. Bei -70 °C wurden dann NMR-Messungen durchgeführt. Diese Reaktion verlief nicht sehr selektiv und es konnten nur die ^{31}P -NMR-Daten ausgewertet werden konnten.

[[2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-methyl-3-ferrocenyl-azaphosphiridin-3-ium- κ P}penta-carbonyl-wolfram(0)]trifluormethansulfonat (**51**):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 51.0 (s_{sat} , $^1J(\text{W},\text{P}) = 301.9$ Hz)

5.11.3. Darstellung der Komplexe 62a-d

Je 30.0 mg (0.05 mmol) Azaphosphiridinkomplex **27** wurden in 0.6 mL CH₂Cl₂ gelöst und die entstandene gelbe Lösung bei 20 °C mit (0.05 mmol) der entsprechenden Carbonsäure versetzt. Die gelben Lösungen rührten bei 20 °C für 48 h weiter. Anschließend wurde ein ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösungen aufgenommen.

³¹P NMR (CH₂Cl₂) δ =

86.9 ppm (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 273.4 Hz, ¹J_{P,H} = 354.8 Hz) (**62a**),

88.2 ppm (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 274.7 Hz, ¹J_{P,H} = 351.0 Hz) (**62b**),

97.8 ppm (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 277.2 Hz, ¹J_{P,H} = 356.0 Hz) (**62c**),

114.4 ppm (d_{sat}, ¹J_{W,P} = 282.5 Hz, ¹J_{P,H} = 357.0 Hz) (**62d**).

5.11.4. Darstellung von Komplex 65

30 mg (0.05 mmol) Azaphosphiridinkomplex **27** wurden in 0.6 mL CH₂Cl₂ gelöst und auf die gelbe Lösung bei 25 °C HCl-Gas auf geleitet. Die Lösung wurde blass gelb. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt wurden, erhielt man das Produkt nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -30 °C, d = 0.5 cm, h = 3 cm, Et₂O mit 1% NEt₃) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, leicht gelben Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als blass gelben Feststoff. Allerdings konnte **65** nicht in reiner Form, sondern nur zusammen ca. 10 % Verunreinigung erhalten werden. Die NMR-Daten wurden aufgrund der relativen Intensitäten zugeordnet.

Komplex **65**: blass gelber Feststoff; Ausbeute: 16 mg (0.02 mmol, 48 %); m.p. 107.8-108.4 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.48 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.54 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.08 (d, ²J(P,H) = 11.8 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 2.71 (s, 3H; NCH₃), 4.12 (d, ²J(P,H) = 17.1 Hz, 1H; PNCH), 4.51 (m, 1H; N-H), 7.51 (m, 5H; subst. Ph-Ring); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -0.1 (d, ²J(P,Si) = 9.0 Hz), 5.1 (s); ³¹P NMR (CDCl₃): δ = 121.9 (s_{sat}, ¹J(W,P) =

294.1 Hz); MS (ESI+, 10 eV): m/z (%): gef. 670.0607 (ber. 670.0582 [$M+H^+$], 100); 670.1 [$M+H^+$], 20), 634.1 ($[M-Cl-H]^+$, 20), 515.0 ($[PCH(tms)_2Cr(CO)_5+H]^+$, 100), 489.0 ($[M-Cl-2SiMe_3]^+$, 45); EI, 70 eV, ^{184}W): m/z (%) = 604.0 ($[Ph(H)C=P(CHtms_2)W(CO)_5]^+$, 30), 549.9 ($[Cl(H-P(CHtms_2)W(CO)_5)^+]$, 20), 494.0 ($[Cl(H-P(CHtms_2)W(CO)_3)^+]$, 10), 466.0 ($[Cl(H-P(CHtms_2)W(CO)_2)^+]$, 25), 410.0 ($[Cl(H-P(CHtms_2)W)^+]$, 20), 191.1 ($[Cl(H-P(CHtms_2)+H)^+]$, 35), 118.0 ($[PhC=NMe]^+$, 10), 73.0 ($[tms]$, 100).

5.11.5. Darstellung von Komplex 66

123.5 mg (0.20 mmol) Azaphosphiridinkomplex **27** wurden in 3.0 mL CH_2Cl_2 gelöst und die gelbe Lösung bei $-80\text{ }^\circ C$ mit 27 μL (0.20 mmol) etherischer HF_4 -Lösung tropfenweise versetzt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der beim Aufwärmen auf $25\text{ }^\circ C$ noch vorhanden war. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt wurden, wurde das Produkt durch Extraktion in 3x 20mL *n*-Pentan als gelbes Öl erhalten. Nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, $-30\text{ }^\circ C$, $d = 1$ cm, $h = 3$ cm, CH_2Cl_2) erhielt man **66** zusammen mit einer Verunreinigung (ca. 5 %) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als gelbes Öl. Die NMR-Daten wurden aufgrund der relativen Intensitäten zugeordnet.

{Bis(trimethylsilyl)methyl-fluoro-[(α -*N*-methylamino-1-phenyl-)methyl]phosphan- κP }-pentacarbonyl-wolfram(0) (**66**): gelbes Öl; Ausbeute: 34 mg (0.05 mmol, 27 %); 1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.20$ (s, 18H; $Si(CH_3)_3$), 1.63 (d, $^2J(P,H) = 18.1$ Hz, 2H; $CHPh/CH(SiMe_3)_2$), 2.41 (s, 3H; NCH_3), 3.79 (d, $^2J(P,H) = 16.1$ Hz, 1H; $PNCH$), 7.40-7.48 (m, 5H; subst. Ph-Ring); $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) $\delta = 201.8$ ppm (d_{sat} , $^1J_{W,P} = 292.4$ Hz, $^1J_{P,F} = 833.0$ Hz).

5.12. Synthese der Bis(azaphosphiridinkomplexe)

5.12.1. Darstellung des Bis(azaphosphiridin-Chromkomplexes)

74

783 mg (1.6 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **17** und 204 mg (0.8 mmol) Bis{*N*-[(1,1'-Ferrocendiyl)methylen]methanamin} **73** wurden in 5.0 mL Toluol für 4 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs dunkelrote Lösung wurde mit vorschreitender Reaktionsdauer schwarz. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt wurden, erhielt man das Produkt nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -30 °C, d = 3 cm, h = 8 cm, *n*-Pentan:Et₂O = 100:1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als orangefarbenen Feststoff.

{1,1'-Bis[2-bis(trimethylsilyl)methyl]-(1-methyl-azaphosphiridin-3-yl)-κP}ferrocen-bis(pentacarbonylchrom(0)) **74**: Orangefarbener Feststoff; Ausbeute: 282 mg (0.28 mmol, 35 %); m.p. 156 °C; ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.00 / 0.00 (je s, zus., 18H; Si(CH₃)₃), 0.38 / 0.39 (je s, zus. 18H; Si(CH₃)₃), 0.85 / 0.86 (je d, ²J(P,H) = 17.8 Hz, zus. 2H; CH(SiMe₃)₂), 2.80 / 2.86 (je d, ²J(P,H) = 8.9 / 9.1 Hz, zus. 2H; PNCH), 2.99 / 3.02 (je d, ³J(P,H) = 14.9 / 15.2 Hz, zus. 6H; NCH₃), 4.25 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.30 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.36 (m_c, 3H; subst. Cp-Ring), 4.42 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.49 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.52 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring); ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 216.8 (d, ²J(P,C) = 14.3 Hz; CO_{cis}), 219.1 (d, ²J(P,C) = 5.2 Hz; CO_{trans}), 86.5 / 86.2 (s; Fc-C_{ipso}), 70.4 / 70.4 (s; subst. Cp-Ring), 69.9 (s; subst. Cp-Ring), 69.5 (s; subst. Cp-Ring), 68.7 (s; subst. Cp-Ring), 68.6 (s; subst. Cp-Ring), 68.2 (s; subst. Cp-Ring), 68.0 (s; subst. Cp-Ring), 41.3 / 41.2 (je d, ³J(P,C) = 2.3 / 2.5 Hz; N-CH₃), 35.1 (d, ¹⁺³J(P,C) = 7.3 Hz; PCN), 21.3 / 20.8 (je s; CH(SiMe₃)₂), 2.09 / 2.05 (je d, ³J(P,C) = 3.3 Hz; Si(CH₃)₃), 1.55 / 1.54 (je d, ³J(P,C) = 3.6 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -0.01 / 0.06 (je d, ²J(P,Si) = 6.6 Hz), 1.81 / 1.85 (je d, ²J(P,Si) = 2.7 Hz); ³¹P NMR (CDCl₃): δ = 7.9 (s), 8.6 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960.6 (w, CH₃/CH), 2063.7 (m, sh, CO), 1978.6 (m, sh, CO), 1927.8 (s, CO), 1552.4 cm⁻¹ (w, CN); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 441.0 (0.015), 230.0 (1.80); MS (ESI+, 10 eV): *m/z* (%): 1033.0571 (ber. 1033.0569) [*M*+H⁺], 100) 1055.0367 (ber. 1055.0387) [*M*+Na⁺] 27); 1004.1 ([*M*-CO], 5), 892.1 ([*M*-5CO], 5), 841.1 ([*M*+H⁺-Cr(CO)₅], 6), 651.1 ([*M*+H⁺-

PCH(tms)₂Cr(CO)₅], 21), 459.1 ([M+H⁺-PCH(tms)₂2{Cr(CO)₅}, 22) 383.0 ([M-2{PCH(tms)₂}Cr(CO)₅+H] 32), 269.1 ([H⁺+Fc-(CH=NMe)₂], 100); Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₈H₅₄FeN₂O₁₀P₂Si₄Cr₂ [1232.97 g/mol]: C 44.18, H 5.27, N 2.71; gefunden: C 43.96, H 5.59, N 2.55.

5.12.2. Darstellung des Bis(azaphosphiridin-Molybdänkomplexes) 75

530 mg (1.0 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **18** und 134 mg (0.5 mmol) Bis{*N*-[(1,1'-Ferrocendiyl)methylen]methanamin} **73** wurden in 6.0 mL Toluol für 3 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs dunkelrote Lösung wurde mit voranschreitender Reaktionsdauer immer dunkler. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10⁻² mbar) entfernt wurden, erhielt man das Produkt nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -30 °C, d = 3 cm, h = 7 cm, *n*-Pentan:Et₂O = 100:1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als gelborangefarbenen Feststoff

{1,1'-Bis[2-bis(trimethylsilyl)methyl]-(1-methyl-azaphosphiridin-3-yl)-κP]ferrocen}-bis(pentacarbonylmolybdän(0)) **75**: gelborangener Feststoff; Ausbeute: 595 mg (0.46 mmol, 46 %); ¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.09 (s, 18H; Si(CH₃)₃), 0.28 (s, 18H; Si(CH₃)₃), 0.69 (d, ²J(P,H) = 16.0 Hz, 2H; CH(SiMe₃)₂), 2.67 / 2.70 (je d, ²J(P,H) = 19.6 Hz, zus. 2H; PNCH), 2.80 / 2.84 (je d, ³J(P,H) = 15.6 Hz, zus. 6H; NCH₃), 4.14 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.19 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.26 (m_c, 3H; subst. Cp-Ring), 4.30 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.36 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring), 4.39 (m_c, 1H; subst. Cp-Ring); ³¹P NMR (CDCl₃): δ = -16.5 (s), -15.7 (s).

5.12.3. Darstellung des Bis(azaphosphiridin-Wolframkomplexes) 76

Syntheseweg I: 617 mg (1.0 mmol) 2*H*-Azaphosphirenkomplex **1** und 134 mg (0.5 mmol) Bis{*N*-[(1,1'-Ferrocendiyl)methylen]methanamin} **73** wurden in 12 mL Toluol

für 3 h bei 75 °C gerührt. Die anfangs rote Lösung färbte sich dabei dunkelrot. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt wurden, erhielt man das Produkt nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -20 °C, d = 3 cm, h = 5 cm, Petrolether:Et₂O = 20:1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als gelborangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 420 mg (0.32 mmol, 65 %)

Syntheseweg II: 100 mg (0.17 mmol) Dichlorphosphankomplex **13** und 28 µL (0.17 mmol) 12-Krone-4 wurden in 6.2 mL Et₂O gelöst und bei -80 °C 0.13 mL (0.20 mmol) *tert.*-Butyllithium zugetropft. Die hellgelbe Lösung färbte sich dunkelgelb. Nach Aufwärmen auf -40 °C wurden 22.9 mg (0.09 mmol) Bis{*N*-[(1,1'-Ferrocendiyl)methylen]methanamin} **73**, in 0.8 mL Et₂O gelöst, zugetropft. Der Ansatz wärmte auf 25 °C auf, alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt und man erhielt das Produkt nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -30 °C, d = 2 cm, h = 3 cm, *n*-Pentan:Et₂O = 100:1) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als gelborangefarbenen Feststoff..

Ausbeute: 150 mg (0.116 mmol, 68 %)

{1,1'-Bis[2-bis(trimethylsilyl)methyl]-(1-methyl-azaphosphiridin-3-yl)-κP}ferrocen}-bis(pentacarbonylwolfram(0)) **76**: gelb-orangefarbener Feststoff; Ausbeute: 420 mg (0.32 mmol, 65 %); m.p. 148 °C; ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.00 / 0.00 (je s, zus. 18H; Si(CH₃)₃), 0.36 / 0.37 (je s, zus. 18H; Si(CH₃)₃), 1.05 (d, ²J(P,H) = 17.8 Hz, 2H; CH(SiMe₃)₂), 2.85 / 2.88 (je d, ²J(P,H) = 7.8 Hz, zus. 2H; PNCH), 2.85 / 2.91 (je d, ³J(P,H) = 15.8 Hz, zus. 6H; NCH₃), 4.22 / 4.28 (m_c, 2H; subst. Cp-Ring), 4.35 / 4.39 (m_c, 4H; subst. Cp-Ring), 4.45 / 4.48 (m_c, 2H; subst. Cp-Ring); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 194.5 (d, ²J(P,C) = 29.7 Hz; CO_{trans}), 194.4 (d, ²J(P,C) = 7.7 Hz; CO_{cis}), 84.4 / 83.7 (s; Fc-C_{ipso}), 68.1 / 68.0 (s; subst. Cp-Ring), 67.4 / 67.0 (s; subst. Cp-Ring), 66.3 / 66.2 (s; subst. Cp-Ring), 65.9 / 65.7 (s; subst. Cp-Ring), 52.4 (d, br; ³J(P,C) = 1.3 Hz; N-CH₃), 40.7 / 40.6 (je d, ¹⁺³J(P,C) = 2.1 / 1.9 Hz; PCN), 17.1 / 16.7 (je d; ¹J(P,C) = 27.0 Hz; CH(SiMe₃)₂), 0.0 (d, ³J(P,C) = 3.4 Hz; Si(CH₃)₃), -0.6 ppm (d, ³J(P,C) = 4.0 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 0.04 / 0.05 (je d, ²J(P,Si) = 6.7 Hz), 1.46

/1.52 ppm (je d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 2.8$ Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = -38.0$ ppm (s_{sat} , $^1J(\text{WP}) = 268.0$ Hz), -38.7 ppm (s_{sat} , $^1J(\text{WP}) = 268.0$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962.5$ (w, CH_3/CH), 2071.4 (m, sh, CO), 1925.1 cm^{-1} (s, CO); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 287.0 (0.249), 231.0 nm (1.186); MS (ESI+, 10 eV): m/z (%): 1297.0810 (ber. 1297.0777) $[\text{M}+\text{H}^+]$, 100) 783.0801 $[\text{M}-\{\text{PCH}(\text{tms})_2\text{W}(\text{CO})_5\}]$, 29); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{FeN}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_4\text{W}_2$ [1296.66 g/mol]: C 35.20, H 4.20, N 2.16; gefunden: C 34.96, H 4.20, N 2.19.

5.13. Synthese der Bis(diazaphosphol-2enkomplexe)

5.13.1. Darstellung des Bis(diazaphospholen-Wolframkomplexes)

77

Zu einer Lösung von 300 mg (0.23 mmol) Bis(azaphosphiridin-Wolframkomplex) **76** in 6.0 mL CH_2Cl_2 und 38 μL (0.46 mmol) Dimethylcyanamid **43j** wurden bei 20 °C 41 μL (0.46 mmol) TfOH zugetropft. Dabei wurde aus der dunkelroten Lösung eine rotbraune Suspension. Nach 1 h wurde mit 65 μL (0.46 mmol) NEt_3 versetzt und man erhielt eine hellrote Lösung. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum (10^{-2} mbar) erhielt man das Produkt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -30 °C, d = 2 cm, h = 6 cm, Et_2O mit 1% NEt_3) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) als Hellorangefarbenen Feststoff..

{1,1'-Bis[2-bis(trimethylsilyl)methyl]-(1-methyl-2-dimethylamino-1,3,4-diazaphosphol-2-en-5-yl)- κP]ferrocen}-bis(pentacarbonylwolfram(0)) **77**: hellorangefarbenen Feststoff, Ausbeute: 163 mg (0.11 mmol, 49 %); ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.28$ (s, zus. 18H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.32/0.34 (je s, zus. 18H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (s, br, 2H; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.01 (s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)$), 3.96 (s, br, 2H; $\text{PC}(\text{H})\text{N}$), 4.18-4.48 (m_c , 8H; Cp-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = \text{CO}_{\text{trans}}$ n. b., 198.0 (d_{sat} , $^2J(\text{P},\text{C}) = 7.9$ Hz; CO_{cis}), 165.2 (s, br; NCN), 70.1 (s, br; Cp-Ring), 70.0 (s, br; Cp-Ring), 68.7 (s, br; Cp-Ring), 68.4 (s, br; Cp-Ring), 68.1 (s, br; Cp-Ring), PCN n. b., 47.0 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)$), 40.1 (s,

br; CH(SiMe₃)₂, 3.1 (d, ³J(P,C) = 3.3 Hz; Si(CH₃)₃, 3.0 (d, ³J(P,C) = 2.5 Hz; Si(CH₃)₃); ²⁹Si{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = -2.1 (s, SiMe₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 102.5 (s_{sat}, br, h_{1/2} = 70 Hz; ¹J(W,P) = 278 Hz); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2955.1 (w, CH₃/CH), 2068.6 (m, CO), 1980.6 (m, sh, CO), 1924.0 (s, CO), 1553.5 cm⁻¹ (w, CN); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 234.0 nm (1.22); MS (ESI+, 10 eV, ¹⁸⁴W) *m/z* (%): 1437.1 (1) [M+H]⁺, 1290.2 (1) [M-2tms]⁺, 1247.2 (1) [M-CHtms₂-Me]⁺, 1113.2 (2) [M-W(CO)₅]⁺, 726.2 (4) [M-(diazaphosphol-2-enkomplex)-NMe₂-Me+H]⁺, 544.0 (25) [(OC)₅WPCHtms₂]⁺, 380.2 (100) [Fe-Cp-(*N*-methyl-*P*-Chtms₂)-diazaphosphol-2-en = C₁₅H₂₉FeN₂PSi₂]⁺; Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₄H₆₆FeN₆O₁₀P₂Si₄W₂ (1436.84 g/mol): C 36.78, H 4.63, N 5.85; gefunden: C 34.88, H 4.71, N 5.48.

5.14. Synthese des Cavitandkomplexes

5.14.1. Darstellung des Cavitandkomplexes 79

Zu einer Lösung von 300 mg (0.23 mmol) Bis(azaphosphiridin-Wolframkomplex) **76** in 20 mL CH₂Cl₂ und 32 mg (0.23 mmol) 1,2-Bis(*N*-methyl-*N*-cyano)ethan **78** wurden bei 25 °C 41 μL (0.46 mmol) TfOH zugetropft. Dabei färbte sich die orangefarbene Lösung dunkelrot. Nach 1 h wurde mit 65 μL (0.46 mmol) NEt₃ versetzt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum (10⁻² mbar) erhielt man das Produkt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, -30 °C, d = 2 cm, h = 6 cm, Et₂O mit 1% NEt₃) nach dem Entfernen des Lösungsmittel der ersten, orangefarbenen Bande im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) als hellorangefarbenen Feststoff.

Komplex **79**: helloranger Feststoff, Ausbeute: 274 mg (0.19 mmol, 83 %); m.p. 172-175 °C (Zers.); ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.19 (s, 18H; Si(CH₃)₃), 0.31 (s, 18H; Si(CH₃)₃), 1.49 (d, ²J(P,H) = 9.3 Hz, 2H; CH(SiMe₃)₂), 2.89 (s, 12H; N(CH₃)), 3.49-3.52 (s, br 4H; N(CH₂)), 3.82 (s, br, 2H; PC(H)N), 4.09-4.57 (m_c, 8H; Cp-H); ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = CO_{trans} n. b., 198.6 (d, ²J(P,C) = 8.0 Hz; CO_{cis}), 162.6 (s, br; NCN), 69.9, 69.7, 69.3, 68.0, 67.7 (je s, br; Cp-Ring), 68.6 (s, br; NCH₂), PCN n. b., 47.8 (s; N(CH₃)), 34.2 (s, br; CH(SiMe₃)₂), 3.1 (d, ³J(P,C) = 3.0 Hz; Si(CH₃)₃), 3.0 (d,

$^3J(\text{P,C}) = 2.0 \text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -1.2$ (s; SiMe_3), -1.1 (s; SiMe_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 96.4$ (s_{sat} , br, $h_{1/2} = 55 \text{ Hz}$; $^1J(\text{W,P}) = 271 \text{ Hz}$); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2962.7$ (w, CH_3/CH), 2065.9 (m, CO), 1986.2 (m, CO), 1923.4 (s, CO), 1594.0 cm^{-1} (w, CN); UV/Vis (*n*-Pentan): λ_{max} (abs.) = 234.0 nm (1.85); HRMS (Apex FTICR) berechnet: 1435.1684 [$\text{M}+\text{H}^+$], gefunden: 1435.1669 [$\text{M}+\text{H}^+$].

6. Abkürzungsverzeichnis

Å	Angstrøm
abs.	Absorption
Ar	Aryl
ber.	berechnet
br	breit
°C	Grad Celsius
COSMO	„conductor-like screening model“
COSY	„correlation spectroscopy“
Cp	Cyclopenta-2,4-dien-1-yl oder η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl
CV	Cyclovoltammetrie oder Cyclovoltammogramm
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e) oder Dublett (NMR) oder Abstand
d _{sat}	Dublett mit Satelliten (NMR)
δ	chemische Verschiebung
DEPT	„distorsionless enhancement by polarisation transfer“
DFT	„density functional theory“
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
E	Elektrodenpotenzial
E _{1/2}	Halbzellenpotenzial

E_{pa}	anodisches Spitzenpotenzial
E_{pc}	kathodisches Spitzenpotenzial
Ed.	Editor, auch Edition
EI	Elektronenionisation / Elektronenstoß
ESI+	Elektrospray-Ionisation (positive Mode)
Et	Ethyl
F	Faradaykonstante
FAB+	fast atom bombardement (positive Mode)
Fc	Ferrocenyl
FT	Fouriertransformation
g	Gramm
GCE	Glas-Kohlenstoff-Elektrode
h	Stunde(n)
$h_{1/2}$	full width at half maximum
$\{^1H\}$	1H -Breitbandentkopplung
HR	high resolution, Hochauflösung
Hz	Hertz
i_{pa}	anodischer Spitzenstrom
i_{pc}	kathodischer Spitzenstrom
<i>i</i> -Pr / <i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot (Spektroskopie)
J	Joule

k	kilo
K	Kelvin
κ	gibt die Zahl der koordinierenden Atome an
L	Liter
λ	Wellenlänge oder Angaben der Bindungszahl
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
m	Meter oder mittel (IR)
m_c	zentriertes Multiplett (NMR)
M	Metall oder mega oder mol · L ⁻¹
[M] ⁺	Molekülradikalkation
μ	micro
MALDI ⁺	matrix-assisted laser desorption/ionization (positive Mode)
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mes*	2,4,6-Tris(<i>tert</i> -butyl)phenyl
Min	Minute(n)
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
mNBA	<i>meta</i> -Nitrobenzylalkohol
mp	melting point, Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
n	nano

<i>n</i> -Bu / ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuklearmagnetresonanz (Spektroskopie)
Nr.	Nummer
p	pico
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n) oder Singulett (NMR) oder stark (IR)
s _{sat}	Singulett mit Satelliten (NMR)
σ	gibt die Zahl der Koordinationsstellen an
S	Seite
SET	Single Electron Transfer
sh	scharf (IR) oder Schulter (UV/Vis)
t	Triplett (NMR)
T	Temperatur
Tf	Trifluoromethanesulfonyl
THF / thf	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,2-ethandiamin
tms	Tetramethylsilys
TMS	Tetramethylsilan
TOF	time of flight

UV/Vis	Ultraviolett/Visual (Spektroskopie)
vs	very strong (IR)
vw	very weak (IR)
w	weak (IR)
°	Grad

7. Literaturzitate

- [1] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 110, 125-128.
- [2] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, 21, 2664; S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, 21, 1049.
- [3] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Vol. 4. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] R. I. Wagner, *Chem. Abstr.* **1963**, 59, 10124; R. I. Wagner, *US Patent* **1963**, 3 086 053; R. I. Wagner, *Chem. Abstr.* **1964**, 60, 559-660; R. I. Wagner, *US Patent* **1963**, 3 086 056.
- [5] R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1102-1104.
- [6] D. Hellwinkel, *Nomenklatur der Organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.
- [7] A. K. Yudin, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] J. F. Olin, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 3322-3327.
- [9] R. M. Kellogg, M. Noteboom, J. K. Kaiser, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2573-2574.
- [10] D. Tanner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 599-619; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 625-646.
- [11] H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2328.
- [12] H. M. I. Osborn, J. Sweeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1963.
- [13] S. K. Kim, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4042-4044; S. K. Kim, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 3952-3954; Y. Tsuchiya, T. Kumamoto, T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8504-8505.
- [14] T. L. Gilchrist, *Aldrichimica Acta* **2001**, 34, 51-55.
- [15] W. J. Richter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 292-293; W. J. Richter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 739-743.
- [16] W. J. Richter, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3293.
- [17] A. Maercker, W. Brieden, F. Kastner, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2033-2036.
- [18] M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1985**, 441.
- [19] A. Marinetti, *Synthesis* **1992**, 157; A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1993**, 12, 1207-1212.
- [20] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1673-1674.

- [21] P. Becker, H. Brombach, G. David, M. Leuer, H.-J. Metternich, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 771-782.
- [22] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [23] E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 453-461.
- [24] M. Yoshifuji, H. Yoshimura, K. Toyota, *Chem. Lett.* **1990**, 827-830; K. Toyota, H. Yoshimura, T. Uesugi, M. Yoshifuji, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6879; M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 124; M. Yoshifuji, M. Yoshifuji, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 195.
- [25] L. Weber, A. Ruehlicke, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1993**, *12*, 4653-4656.
- [26] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 456-461.
- [27] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914-11921.
- [28] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 2189-2191.
- [29] H. Ngoc Hoa Tran, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *47*, 477.
- [30] J. Borm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 29; F. Mathey, M. Regitz, *Phosphiranes, phosphirenes and heavier analogues in Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, **1996**; K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: the Carbon Copy*, Wiley, **1998**.
- [31] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997-1025.
- [32] E. Niecke, A. Seyer, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 675-677; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 687-688.
- [33] N. Dufour, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4813-4814.
- [34] E. Niecke, J. Böske, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3227-3240.
- [35] 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.
- [36] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 597-600.
- [37] M. J. M. Vlaar, P. Valkier, F. J. J. d. Kanter, S. M., A. W. Ehlers, A. L. Spek, M. Lutz, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3551-3557.
- [38] I. Absar, L. J. Schaad, J. R. v. Wazer, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *29*, 173.
- [39] O. Krahe, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2594-2601.
- [40] A. Espinosa, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2010**, submitted.

- [41] A. Espinosa, (Ed.: R. Streubel), Murcia, **2010**.
- [42] A. Padwa, R. K. Alan, A. R. Christopher, F. V. S. Eric, J. K. T. Richard, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, Oxford, **2008**, pp. 1-104; A. Padwa, A. D. Woolhouse, R. K. Alan, W. R. Charles, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1984**, pp. 47-93.
- [43] G. E. Ham, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3052-3055.
- [44] H. W. Heine, R. Peavy, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 3123-3126; A. Padwa, L. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4363-4367; P. Dauban, G. Malik, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 9026-9029.
- [45] C. Gaebert, J. Mattay, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14297-14316; M. Nakagawa, M. Kawahara, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 953-955; J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, S. K. Pandey, P. Srihari, I. Prathap, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9089-9092; R. J. Madhushaw, C.-C. Hu, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4151-4153; C.-H. Ding, L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Synlett* **2004**, *2004*, 1691-1694.
- [46] I. Ungureanu, C. Bologa, S. Chayer, A. Mann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5315-5318.
- [47] S. Haber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1799; S. Haber, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *75*, 225.
- [48] N. Huy, *Synlett* **1995**, 353; N. H. Tran Huy, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 652-654.
- [49] H. Quast, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 901-909.
- [50] F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9098-9100; A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, *4*, 2134-2138.
- [51] A. Marinetti, F. Mathey, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3061-3070.
- [52] G. Märkl, W. Hölzl, I. Trötsch-Schaller, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2693-2696.
- [53] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 1492-1495.
- [54] R. Benn, R. Mynott, W. Jürgen Richter, G. Schroth, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3273-3276.
- [55] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, R. T. Galiaskarova, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 597-599.
- [56] T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3832-3842.
- [57] T. J. Katz, J. C. Carnahan, G. M. Clarke, N. Action, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 734-735.
- [58] N. S. Rao, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5960-5961.

- [59] G. Märkl, B. Alig, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3981-3984.
- [60] W. J. Richter, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1575-1579; W. J. Richter, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 97-106.
- [61] L. D. Quin, N. S. Rao, R. J. Topping, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4519-4526; L. D. Quin, N. S. Rao, J. Szewczyk, *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1986**, 27, 109 - 117; L. D. Quin, E.-Y. Yao, J. Szewczyk, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1077-1080.
- [62] G. Märkl, H. J. Beckh, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1134-1141; G. Märkl, H. J. Beckh, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1214-1216.
- [63] Y. Rassukana, P. Onys'ko, K. Davydova, A. Sinitsa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 3643-3649.
- [64] L. S. Boulos, M. H. N. Arsanious, E.-S. M. A. Yakout, *Monatsh. Chem.* **2007**, 138, 979-984.
- [65] J. Fawcett, M. J. P. Harger, D. R. Russell, R. Sreedharan-Menon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1826-1828.
- [66] Z. Lu, M. Findlater, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2007**, 2873-2875.
- [67] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, W. W. Schoeller, *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1983**, 18, 35 - 38.
- [68] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 1543-1559.
- [69] H. Helten, J. M. Perez, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, 28, 1221-1226.
- [70] X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899-7900.
- [71] G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3289-3293; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3353-3357.
- [72] U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 535-540.
- [73] U. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 523-528.
- [74] F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 275-286.
- [75] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285-296.
- [76] B. Weber, M. Regitz, *Methoden der Organischen Chemie, Vol. E1*, Thieme, **1982**.
- [77] F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938-2957.

- [78] K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 95, 95-119.
- [79] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 225-234.
- [80] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2831-2838.
- [81] M. T. Nguyen, A. Van Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7077-7084; H.-J. r. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Inorg. Chem.* **2000**, 40, 396-407.
- [82] P. V. Sudhakar, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6067-6071.
- [83] N. H. Tran-Huy, H. T. Le, F. Mathey, M. T. Nguyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 2140-2145.
- [84] J.-P. Majoral, K. Lammertsma, in *New Aspects in Phosphorus Chemistry III, Vol. 229*, Springer Berlin / Heidelberg, **2003**, pp. 407-422.
- [85] M. J. Amme, A. B. Kazi, T. R. Cundari, *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 1702-1711.
- [86] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 714-715.
- [87] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445-451.
- [88] S. Grigoleit, A. Alijah, A. B. Rozhenko, R. Streubel, W. W. Schoeller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643, 223-230.
- [89] Z. Benko, R. Streubel, L. Nyulaszi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 4321-4327.
- [90] H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2148-2159; H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2102-2113.
- [91] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1395-1401.
- [92] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 769-778.
- [93] R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227, 175-192.
- [94] R. Streubel, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 223, 91-109.
- [95] R. Streubel, N. Hoffmann, H. M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957-967.
- [96] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1492-1494.
- [97] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529-1530.

- [98] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542-1553.
- [99] H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627-5642.
- [100] R. Streubel, N. Hoffmann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Polyhedron* **2002**, *21*, 119-124.
- [101] N. Hoffmann, C. Wismach, L. Ernst, H. M. Schiebel, P. G. Jones, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1815-1821.
- [102] R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Organometallics* **2006**, *25*, 4830-4834.
- [103] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, U. Schiemann, R. Streubel, D. J. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1659-1660.
- [104] R. Streubel, H. Wilkens, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *146*, 473-476.
- [105] R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 21-26.
- [106] H. Wilkens, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2317-2318.
- [107] R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475-481.
- [108] H. Wilkens, R. Streubel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *125*, 83-92.
- [109] A. A. Khan, C. Neumann, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 212-217.
- [110] R. Streubel, C. Neumann, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 72-76.
- [111] H. Helten, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **2009**.
- [112] C. Wang, W.-H. Mu, D.-C. Fang, *Huaxue Xuebao* **2006**, *64*, 1665-1672.
- [113] R. Streubel, M. Bode, G. von Frantzius, C. Hrib, P. G. Jones, A. Monsees, *Organometallics* **2007**, *26*, 1371-1375.
- [114] E. Ionescu, G. von Frantzius, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2005**, *24*, 2237-2240.
- [115] M. L. G. Borst, R. E. Bulow, C. W. Winkel, D. I. J. Gibney, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5800-5801.
- [116] N. Minh Tho, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2185-2190.

- [117] A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1135-1140.
- [118] R. Streubel, N. Hoffmann, G. von Frantzius, C. Wismach, P. G. Jones, H. M. Schiebel, J. Grunenberg, H. Vong, P. Chaigne, C. Compain, N. H. T. Huy, F. Mathey, *Organometallics* **2003**, 22, 5427-5435; R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, J. Grunenberg, H. M. Schiebel, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2471-2474; R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2113-2114.
- [119] F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1305-1307.
- [120] H. Ngoc Hoa Tran, J. Fischer, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, 7, 240-242.
- [121] N. H. Tran Huy, Y. Inubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, 16, 2506-2508.
- [122] B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1010-1012.
- [123] B. Deschamps, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 83-90.
- [124] E. Ionescu, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. Nieger, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2005**, 4842-4844.
- [125] E. Ionescu, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2002**, 2204-2205.
- [126] A. Ozbolat, G. von Frantzius, J. M. Perez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 9327-9330.
- [127] R. Streubel, M. Bode, J. M. Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1163-1171.
- [128] A. Ozbolat, A. A. Khan, G. von Frantzius, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 2104-2107.
- [129] A. Ozbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 2674-2676.
- [130] M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, 28, 4636-4638.
- [131] M. Bode, Dissertation thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **2009**.
- [132] I. M. Al-Najjar, A. M. Abdulrahman, J. K. Al-Refai, L. A. Al-Shabanah, L. A. Mutabagani, *Trans. Met. Chem.* **2002**, 27, 799-804.
- [133] C. Spinu, A. Kriza, M. Mateescu, L. Spinu, *J. Soc. Chim. Tunis.* **2001**, 4, 1383-1387.
- [134] S. S. Al-Showiman, I. M. Al-Najjar, A. M. Al-Shalaan, *Spectrochim. Acta, Part A* **1987**, 43, 1055-1058.

- [135] T. Morimoto, M. Sekiya, *Chem. Lett.* **1985**, 1371-1372.
- [136] A. Bottino, M. L. Longo, D. Sciotto, M. Torre, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 1205-1207.
- [137] R. A. Jones, S. M. Pemberton, *J. Chem. Res., Synop.* **1977**, *8*, 191.
- [138] D. M. Robertson, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 47-49.
- [139] M. M. Sprung, *Chem. Rev.* **1940**, *26*, 297-338.
- [140] J. Svara, F. Mathey, *Organometallics* **1986**, *5*, 1159-1161.
- [141] R. E. Bulo, A. W. Ehlers, F. J. J. De Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2732-2738.
- [142] R. Streubel, E. Ionescu, N. Hoffmann, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 809-811.
- [143] Y. Inubushi, N. H. T. Huy, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1996**, 1903-1904.
- [144] M. J. M. Vlaar, P. Valkier, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 1797-1802.
- [145] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jonesa, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 2892-2893.
- [146] R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257-261.
- [147] R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 575-578.
- [148] R. Streubel, M. Beckmann, C. Neumann, S. Fankel, H. Helten, O. Feier-Iova, P. G. Jones, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2090-2095.
- [149] R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997-4000.
- [150] Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3359-3367.
- [151] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [152] R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, S. Priemer, U. Rohde, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *125*, 93-102.
- [153] R. L. Keiter, R. D. Borger, M. J. Madigan, S. L. Kaiser, D. L. Rowley, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L5-L6.
- [154] M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2008**, *27*, 2664-2667.
- [155] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.

- [156] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831-847.
- [157] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.
- [158] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 461-466.
- [159] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432-4438.
- [160] L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 25-29.
- [161] S. W. Kirtley, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. e, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [162] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [163] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1724-1727; J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1623-1626.
- [164] I. D. G. Watson, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5160-5167; R. V. Amand, G. Pandey, V. K. Singh, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3975-3976.
- [165] J. B. Sweeney, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 247-258.
- [166] T. H. Chuang, K. B. Sharpless, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3555-3557; D. R. Christ, N. J. Leonard, *Angew. Chem.* **1969**, 23, 953-1008; D. R. Christ, N. J. Leonard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 962-974.
- [167] E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 834-835; *Angew. Chem.* **1986**, 98, 817-818.
- [168] H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2062-2065.
- [169] H. Helten, M. Engeser, D. Gudat, R. Schilling, G. Schnakenburg, M. Nieger, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2602-2616.
- [170] S. Fankel, H. Helten, G. v. Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, V. Chu, C. Müller, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3472-3481.
- [171] A. N. Chekhlov, A. V. Levkovskii, V. B. Sokolov, A. Y. Aksinenko, I. V. Martynov, *Dokl. Akad. Nauk* **1994**, 334, 200-203.
- [172] R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbstirmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 80-82.
- [173] L. Duan, geplante Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **2011**.
- [174] M. Bigorgne, R. Poliblanco, M. Pankowski, *Spectrochim. Acta, Part A* **1970**, 26, 1217-1224.
- [175] F. T. Delbeke, G. P. V. D. Kelen, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 64, 239-244.

- [176] G. t. Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. v. Gisbergen, C. F. Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.
- [177] C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. t. Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391-403.
- [178] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1558-1567.
- [179] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [180] G. W. T. M. J. Frisch, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A., J. R. C. Robb, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N., J. C. B. Kudin, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone,, M. C. B. Mennucci, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H., M. H. Nakatsuji, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,, T. N. M. Ishida, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X., J. E. K. Li, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo,, R. G. J. Jaramillo, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin,, C. P. R. Cammi, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A., P. S. Voth, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich,, M. C. S. A. D. Daniels, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck,, J. B. F. K. Raghavachari, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul,, J. C. S. Clifford, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P., I. K. Piskorz, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-, C. Y. P. Laham, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,, W. C. B. G. Johnson, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, in *GAUSSIAN 03 (Revision B.02)*, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, **2004**.
- [181] L. H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *36*, 398-403.
- [182] J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 241-248.
- [183] A. Ostrowski, Technische Universität Braunschweig **1997**.
- [184] A. Marinetti, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1989**, 311.
- [185] J. M. Pérez, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **2011**.
- [186] A. Özbolat-Schön, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **2010**.
- [187] M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1981**, *36B*; R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 902.
- [188] N. H. Tran Huy, E. Perrier, L. Ricard, F. o. Mathey, *Organometallics* **2006**, *25*, 5176-5179.
- [189] A. Marinetti, J.-P. Genêt, S. Jus, D. Blanc, V. Ratovelomanana-Vidal, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1160-1165.
- [190] A. Marinetti, F. Labrue, J.-P. Genêt, *Synlett* **1999**, 1999, 1975,1977.

- [191] U. Berens, M. Burk, A. Gerlach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1981-1084; U. Berens, M. Burk, A. Gerlach, *Vol. WO0027855* (Ed.: EPO), CHIROTECH TECHNOLOGY LTD, **2000**, p. 15.
- [192] U. Berens, *Vol. WO9924444* (Ed.: EPO), CHIROTECH TECHNOLOGY LTD, **1999**, p. 16.
- [193] X. Zhang, W. Tang, *Vol. WO03042135* (Ed.: EPO), PENN STATE RES FOUND, **2003**, p. 70.
- [194] X. Zhang, W. Tang, *Vol. 2004229846* (Ed.: U. S. P. A. Publ.), The Penn State Research Foundation, **2004**, p. 41.
- [195] F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3547-3553; F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2194-2199.
- [196] H. Huang, G. Mei, Q. Jiao, *Huaxue Shiji* **2007**, 29, 321-323.
- [197] D. K. Parker, *Vol. 20060160774* (Ed.: U. S. P. Application), The Goodyear Tire & Rubber Company; Intellectual Property Law Dept, **2005**, p. 13.
- [198] F. Oton, I. Ratera, A. Espinosa, A. Tarraga, J. Veciana, P. Molina, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3183-3191.
- [199] F. Oton, A. Tarraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, D. Bautista, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6603-6608.
- [200] F. Oton, A. Tarraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4590-4598.
- [201] F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4034-4044; F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9196.
- [202] A. Caballero, A. Tarraga, M. D. Velasco, A. Espinosa, P. Molina, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3171-3174.
- [203] A. Caballero, V. Lloveras, D. Curiel, A. Tarraga, A. Espinosa, R. Garcia, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 825-838; T. Romero, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *Dalton Trans.* **2009**, 2121-2129.
- [204] S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 451.
- [205] J. You, H.-J. Drexler, S. Zhong, C. Fischer, D. Heller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 913.
- [206] S. Mourges, D. Serra, F. Lamy, S. Vincendeau, J.-C. Daran, E. Manoury, M. Gouygou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 14, 2820.
- [207] A. Marinetti, F. Labru, B. Pons, S. Jus, L. Ricard, J.-P. Genet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 14, 2583.

- [208] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
- [209] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 219-224.
- [210] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, 4, 2196-2201.
- [211] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159-2160.
- [212] K. Issleib, M. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Chem.* **1981**, 21, 357-358.
- [213] E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1339-1346.
- [214] K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 3597-3604.
- [215] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1071-1074.
- [216] R. Streubel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 571-574.
- [217] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* **1937**, 147, 257-285.
- [218] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [219] SHELXL-97, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**.
- [220] SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467-473.

8. Anhang

8.1. [2-Bis(trimethylsilyl)methyl-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin- κP]-pentacarbonylchrom(0) **20** (GSTR132)

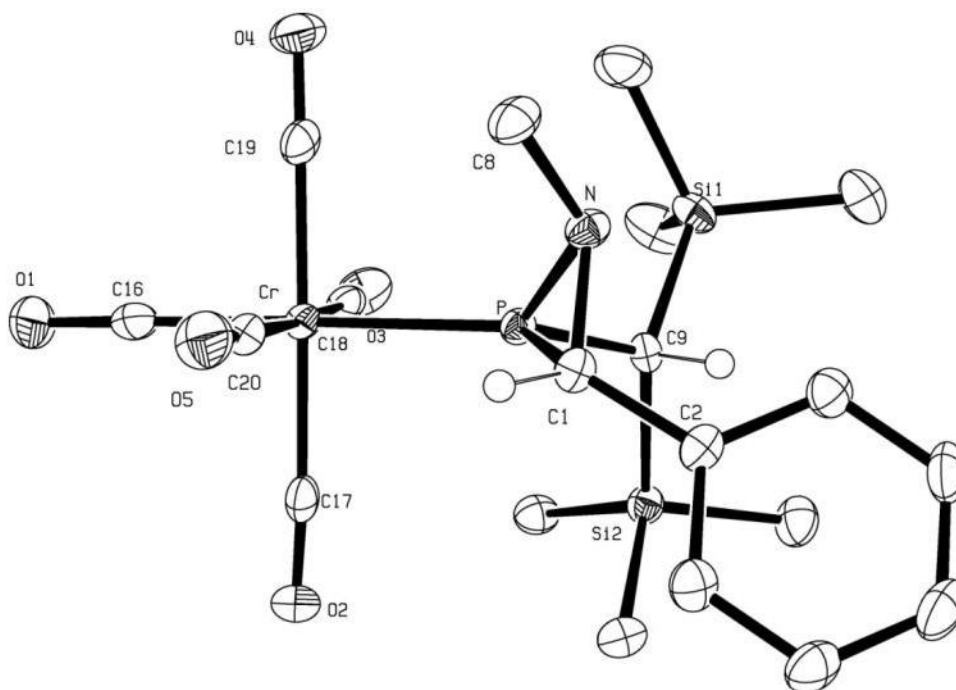


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **20**.

Strukturname	SFA-CB-07F1/GSTR132, Greg1132
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	C ₂₀ H ₂₈ CrNO ₅ PSi ₂
Molare Masse	501.58
Temperatur	123(2) K

Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Elementarzelle	a = 9.2689(4) Å, $\alpha = 72.459(2)^\circ$ b = 9.7363(4) Å, $\beta = 75.197(3)^\circ$ c = 15.5040(6) Å, $\gamma = 76.412(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1270.74(9) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.311 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.636 mm ⁻¹
F(000)	524
Kristallgröße	0.40 x 0.27 x 0.25 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.76 bis 28.00 °
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20
gemessene Reflexe / davon unabhängige	15003 / 5952 [R _{int} = 0.0580]
Vollständigkeit für $\Theta = 28.00^\circ$	96.9 %
Absorptionskorrektur	halbempirisch
Max. und min. Transmission	0.8557 und 0.7837
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	5952 / 0 / 279
Güte F ²	1.021
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R ₁ = 0.0343, wR ₂ = 0.0853
R-Werte (aller Daten)	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.0906
Größtes Minimum und Maximum	0.382 und -0.713 e Å ⁻³

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **20**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	11031(2)	2604(2)	2567(1)	18(1)
C(2)	11865(2)	1665(2)	1939(1)	18(1)
C(3)	11781(2)	2050(2)	1010(1)	23(1)
C(4)	12508(2)	1097(2)	463(1)	30(1)
C(5)	13340(2)	-232(2)	823(1)	32(1)
C(6)	13472(2)	-604(2)	1738(1)	28(1)
C(7)	12743(2)	334(2)	2290(1)	24(1)
C(8)	10512(2)	5349(2)	2320(1)	26(1)
C(9)	8122(2)	2321(2)	2233(1)	17(1)
C(10)	6787(2)	5661(2)	1643(2)	35(1)
C(11)	7451(3)	3770(2)	322(1)	40(1)
C(12)	4770(2)	3499(2)	1936(2)	41(1)
C(13)	7430(2)	-152(2)	1699(1)	29(1)
C(14)	5941(2)	173(2)	3631(1)	24(1)
C(15)	9345(2)	-866(2)	3127(1)	25(1)
C(16)	7007(2)	3426(2)	5653(1)	27(1)
C(17)	8139(2)	1168(2)	4950(1)	21(1)

C(18)	5847(2)	3183(2)	4321(1)	22(1)
C(19)	7383(2)	5285(2)	3983(1)	22(1)
C(20)	9738(2)	3361(2)	4619(1)	23(1)
Cr	7816(1)	3227(1)	4452(1)	17(1)
N	10169(2)	4047(1)	2168(1)	19(1)
O(1)	6530(2)	3534(2)	6394(1)	43(1)
O(2)	8277(1)	-58(1)	5295(1)	28(1)
O(3)	4630(1)	3190(1)	4283(1)	33(1)
O(4)	7062(2)	6521(1)	3715(1)	31(1)
O(5)	10867(2)	3472(1)	4742(1)	33(1)
P	8959(1)	2941(1)	2955(1)	15(1)
Si(1)	6775(1)	3797(1)	1559(1)	23(1)
Si(2)	7667(1)	391(1)	2703(1)	18(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **20**.

C(1)-N	1.482(2)	C(1)-C(2)	1.483(2)
C(1)-P	1.8414(17)	C(1)-H(1A)	1.0000
C(2)-C(3)	1.393(2)	C(2)-C(7)	1.394(2)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(3)-H(3A)	0.9500

C(4)-C(5)	1.377(3)	C(4)-H(4A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.385(3)	C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.382(3)	C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9500	C(8)-N	1.474(2)
C(8)-H(8C)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(9)-P	1.8140(15)
C(9)-Si(2)	1.9055(16)	C(9)-Si(1)	1.9065(16)
C(9)-H(9A)	1.0000	C(10)-Si(1)	1.8615(19)
C(10)-H(10C)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(11)-Si(1)	1.865(2)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-Si(1)	1.864(2)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(13)-Si(2)	1.8646(18)
C(13)-H(13A)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800	C(14)-Si(2)	1.8642(18)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-Si(2)	1.8689(17)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(16)-O(1)	1.148(2)
C(16)-Cr	1.871(2)	C(17)-O(2)	1.143(2)
C(17)-Cr	1.8997(18)	C(18)-O(3)	1.143(2)

C(18)-Cr	1.8990(18)	C(19)-O(4)	1.142(2)
C(19)-Cr	1.8964(18)	C(20)-O(5)	1.145(2)
C(20)-Cr	1.9033(18)	Cr-P	2.3615(5)
N-P	1.7272(14)	N-C(1)-C(2)	118.22(14)
N-C(1)-P	61.51(8)	C(2)-C(1)-P	124.98(11)
N-C(1)-H(1A)	114.0	C(2)-C(1)-H(1A)	114.0
P-C(1)-H(1A)	114.0	C(3)-C(2)-C(7)	118.42(17)
C(3)-C(2)-C(1)	122.33(15)	C(7)-C(2)-C(1)	119.23(15)
C(4)-C(3)-C(2)	120.27(17)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.9
C(2)-C(3)-H(3A)	119.9	C(5)-C(4)-C(3)	120.79(18)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.6	C(3)-C(4)-H(4A)	119.6
C(4)-C(5)-C(6)	119.37(18)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.3
C(6)-C(5)-H(5A)	120.3	C(7)-C(6)-C(5)	120.26(18)
C(7)-C(6)-H(6A)	119.9	C(5)-C(6)-H(6A)	119.9
C(6)-C(7)-C(2)	120.83(17)	C(6)-C(7)-H(7A)	119.6
C(2)-C(7)-H(7A)	119.6	N-C(8)-H(8C)	109.5
N-C(8)-H(8B)	109.5	H(8C)-C(8)-H(8B)	109.5
N-C(8)-H(8A)	109.5	H(8C)-C(8)-H(8A)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8A)	109.5	P-C(9)-Si(2)	116.20(8)
P-C(9)-Si(1)	114.93(8)	Si(2)-C(9)-Si(1)	118.58(8)
P-C(9)-H(9A)	100.8	Si(2)-C(9)-H(9A)	100.8

Si(1)-C(9)-H(9A)	100.8	Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5	H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5	Si(1)-C(11)-H(11A)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	Si(1)-C(12)-H(12C)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12A)	109.5	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5	Si(2)-C(13)-H(13A)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	Si(2)-C(14)-H(14A)	109.5
Si(2)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
Si(2)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	Si(2)-C(15)-H(15A)	109.5
Si(2)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(2)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	O(1)-C(16)-Cr	178.98(18)
O(2)-C(17)-Cr	176.03(16)	O(3)-C(18)-Cr	176.19(16)
O(4)-C(19)-Cr	177.23(15)	O(5)-C(20)-Cr	177.52(16)
C(16)-Cr-C(19)	90.08(7)	C(16)-Cr-C(18)	89.34(8)

C(19)-Cr-C(18)	87.07(7)	C(16)-Cr-C(17)	88.30(7)
C(19)-Cr-C(17)	176.96(7)	C(18)-Cr-C(17)	90.34(7)
C(16)-Cr-C(20)	88.11(8)	C(19)-Cr-C(20)	90.71(7)
C(18)-Cr-C(20)	176.62(7)	C(17)-Cr-C(20)	91.81(7)
C(16)-Cr-P	177.12(6)	C(19)-Cr-P	90.91(5)
C(18)-Cr-P	93.41(6)	C(17)-Cr-P	90.83(5)
C(20)-Cr-P	89.17(6)	C(8)-N-C(1)	117.64(13)
C(8)-N-P	124.08(12)	C(1)-N-P	69.55(8)
N-P-C(9)	103.43(7)	N-P-C(1)	48.94(7)
C(9)-P-C(1)	108.12(8)	N-P-Cr	123.81(5)
C(9)-P-Cr	125.99(6)	C(1)-P-Cr	121.86(5)
C(10)-Si(1)-C(12)	107.03(10)	C(10)-Si(1)-C(11)	107.74(10)
C(12)-Si(1)-C(11)	109.18(10)	C(10)-Si(1)-C(9)	112.65(7)
C(12)-Si(1)-C(9)	113.29(8)	C(11)-Si(1)-C(9)	106.80(9)
C(14)-Si(2)-C(13)	109.18(8)	C(14)-Si(2)-C(15)	109.63(8)
C(13)-Si(2)-C(15)	107.27(9)	C(14)-Si(2)-C(9)	115.59(8)
C(13)-Si(2)-C(9)	106.24(8)	C(15)-Si(2)-C(9)	108.59(7)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **20**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	13(1)	21(1)	19(1)	-7(1)	-2(1)	-3(1)
C(2)	12(1)	21(1)	22(1)	-9(1)	1(1)	-5(1)
C(3)	22(1)	25(1)	22(1)	-6(1)	1(1)	-6(1)
C(4)	35(1)	37(1)	18(1)	-11(1)	4(1)	-10(1)
C(5)	32(1)	31(1)	32(1)	-18(1)	10(1)	-9(1)
C(6)	23(1)	25(1)	33(1)	-11(1)	4(1)	-2(1)
C(7)	18(1)	28(1)	23(1)	-7(1)	-1(1)	-4(1)
C(8)	27(1)	21(1)	31(1)	-10(1)	-1(1)	-10(1)
C(9)	17(1)	20(1)	13(1)	-4(1)	-3(1)	-3(1)
C(10)	42(1)	24(1)	39(1)	-2(1)	-20(1)	3(1)
C(11)	57(2)	40(1)	23(1)	-2(1)	-16(1)	-4(1)
C(12)	26(1)	43(1)	50(1)	8(1)	-21(1)	-6(1)
C(13)	36(1)	31(1)	28(1)	-11(1)	-5(1)	-13(1)
C(14)	22(1)	21(1)	27(1)	-4(1)	-3(1)	-6(1)
C(15)	25(1)	19(1)	30(1)	-7(1)	-5(1)	-2(1)
C(16)	34(1)	17(1)	25(1)	-5(1)	-4(1)	3(1)
C(17)	20(1)	27(1)	16(1)	-11(1)	-1(1)	-1(1)

C(18)	26(1)	17(1)	20(1)	-7(1)	2(1)	1(1)
C(19)	21(1)	24(1)	20(1)	-10(1)	3(1)	-3(1)
C(20)	31(1)	18(1)	18(1)	-7(1)	-5(1)	1(1)
Cr	19(1)	15(1)	16(1)	-5(1)	-2(1)	0(1)
N	17(1)	16(1)	22(1)	-6(1)	0(1)	-4(1)
O(1)	62(1)	36(1)	20(1)	-11(1)	2(1)	6(1)
O(2)	36(1)	17(1)	28(1)	-3(1)	-9(1)	0(1)
O(3)	20(1)	31(1)	47(1)	-15(1)	-3(1)	1(1)
O(4)	35(1)	18(1)	36(1)	-7(1)	-4(1)	-2(1)
O(5)	34(1)	33(1)	39(1)	-12(1)	-17(1)	-4(1)
P	14(1)	15(1)	15(1)	-5(1)	-2(1)	-2(1)
Si(1)	23(1)	23(1)	20(1)	0(1)	-9(1)	-4(1)
Si(2)	18(1)	18(1)	19(1)	-6(1)	-3(1)	-4(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 10^3$) für **20**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11605	2621	3027	21
H(3A)	11223	2969	750	28
H(4A)	12431	1363	-168	36

H(5A)	13819	-887	447	38
H(6A)	14066	-1507	1987	34
H(7A)	12840	68	2917	28
H(8C)	11455	5600	1900	39
H(8B)	10627	5142	2960	39
H(8A)	9682	6171	2200	39
H(9A)	9014	2178	1726	20
H(10C)	6163	6386	1235	53
H(10B)	7829	5853	1458	53
H(10A)	6377	5724	2281	53
H(11A)	7408	2814	253	60
H(11B)	8497	3949	117	60
H(11C)	6802	4534	-53	60
H(12C)	4147	4254	1540	62
H(12B)	4396	3554	2577	62
H(12A)	4714	2533	1888	62
H(13A)	8338	-44	1210	44
H(13B)	6546	476	1465	44
H(13C)	7283	-1173	1894	44
H(14A)	5098	939	3446	36
H(14B)	6140	253	4204	36
H(14C)	5676	-788	3732	36

H(15A)	9646	-481	3558	37
H(15B)	10187	-940	2602	37
H(15C)	9083	-1837	3443	37

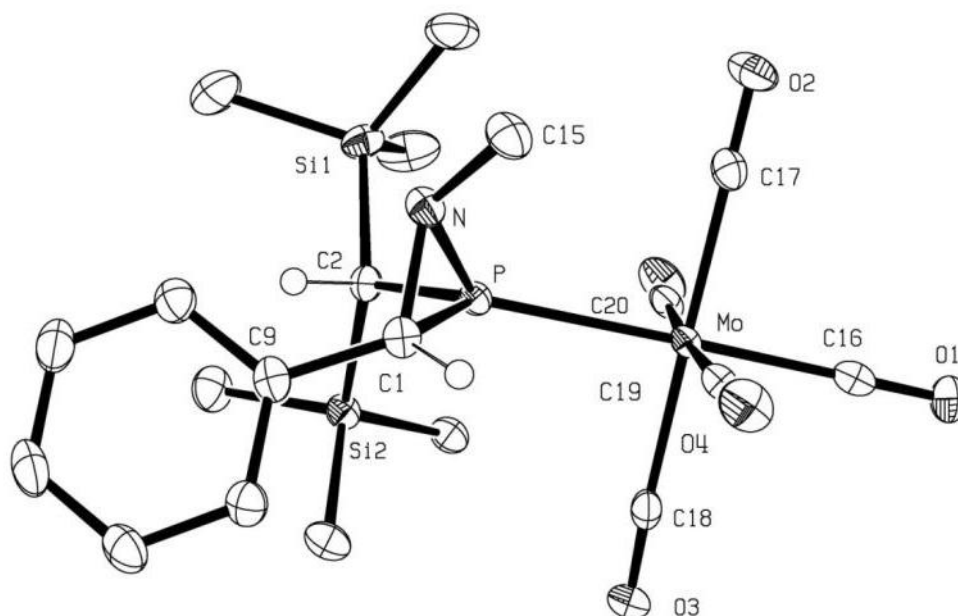
Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **20**.

N-C(1)-C(2)-C(3)	-4.4(2)	P-C(1)-C(2)-C(3)	69.0(2)
N-C(1)-C(2)-C(7)	176.95(14)	P-C(1)-C(2)-C(7)	-109.62(16)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	2.5(2)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.09(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.9(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.7(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.0(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-2.1(2)	C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	176.60(15)
O(1)-C(16)-Cr-C(19)	-133(10)	O(1)-C(16)-Cr-C(18)	140(10)
O(1)-C(16)-Cr-C(17)	50(10)	O(1)-C(16)-Cr-C(20)	-42(10)
O(1)-C(16)-Cr-P	-23(11)	O(4)-C(19)-Cr-C(16)	-62(3)
O(4)-C(19)-Cr-C(18)	27(3)	O(4)-C(19)-Cr-C(17)	-5(4)
O(4)-C(19)-Cr-C(20)	-150(3)	O(4)-C(19)-Cr-P	120(3)
O(3)-C(18)-Cr-C(16)	18(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(19)	-72(2)
O(3)-C(18)-Cr-C(17)	107(2)	O(3)-C(18)-Cr-C(20)	-23(3)
O(3)-C(18)-Cr-P	-162(2)	O(2)-C(17)-Cr-C(16)	15(2)

O(2)-C(17)-Cr-C(19)	-42(3)	O(2)-C(17)-Cr-C(18)	-74(2)
O(2)-C(17)-Cr-C(20)	104(2)	O(2)-C(17)-Cr-P	-167(2)
O(5)-C(20)-Cr-C(16)	-29(4)	O(5)-C(20)-Cr-C(19)	62(4)
O(5)-C(20)-Cr-C(18)	13(4)	O(5)-C(20)-Cr-C(17)	-117(4)
O(5)-C(20)-Cr-P	152(4)	C(2)-C(1)-N-C(8)	-124.64(16)
P-C(1)-N-C(8)	118.67(14)	C(2)-C(1)-N-P	116.68(13)
C(8)-N-P-C(9)	147.31(13)	C(1)-N-P-C(9)	-102.47(10)
C(8)-N-P-C(1)	-110.22(16)	C(8)-N-P-Cr	-5.21(16)
C(1)-N-P-Cr	105.01(8)	Si(2)-C(9)-P-N	146.02(9)
Si(1)-C(9)-P-N	69.22(10)	Si(2)-C(9)-P-C(1)	95.24(10)
Si(1)-C(9)-P-C(1)	-120.00(9)	Si(2)-C(9)-P-Cr	-62.27(11)
Si(1)-C(9)-P-Cr	82.49(9)	C(2)-C(1)-P-N	-106.07(17)
N-C(1)-P-C(9)	92.24(10)	C(2)-C(1)-P-C(9)	-13.83(16)
N-C(1)-P-Cr	-109.13(8)	C(2)-C(1)-P-Cr	144.80(12)
C(16)-Cr-P-N	67.3(11)	C(19)-Cr-P-N	42.88(8)
C(18)-Cr-P-N	130.00(8)	C(17)-Cr-P-N	-139.61(7)
C(20)-Cr-P-N	-47.81(8)	C(16)-Cr-P-C(9)	146.4(11)
C(19)-Cr-P-C(9)	-103.42(8)	C(18)-Cr-P-C(9)	-16.30(8)
C(17)-Cr-P-C(9)	74.09(8)	C(20)-Cr-P-C(9)	165.88(8)
C(16)-Cr-P-C(1)	-8.2(11)	C(19)-Cr-P-C(1)	101.92(8)
C(18)-Cr-P-C(1)	-170.97(8)	C(17)-Cr-P-C(1)	-80.57(8)
C(20)-Cr-P-C(1)	11.22(8)	P-C(9)-Si(1)-C(10)	8.20(13)

Si(2)-C(9)-Si(1)-C(10)	152.08(11)	P-C(9)-Si(1)-C(12)	-113.47(12)
Si(2)-C(9)-Si(1)-C(12)	30.40(14)	P-C(9)-Si(1)-C(11)	126.29(11)
Si(2)-C(9)-Si(1)-C(11)	-89.83(12)	P-C(9)-Si(2)-C(14)	76.49(11)
Si(1)-C(9)-Si(2)-C(14)	-66.94(12)	P-C(9)-Si(2)-C(13)	-162.25(10)
Si(1)-C(9)-Si(2)-C(13)	54.32(12)	P-C(9)-Si(2)-C(15)	-47.15(12)
Si(1)-C(9)-Si(2)-C(15)	169.42(10)		

8.2.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-1-methyl-3-phenyl-azaphosphiridin- κP]-
pentacarbonylmolybdän(0) **21** (GSTR051/joerg148)



Strukturname	SFA-240/GSTR051/joerg148
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{20}H_{28}MoNO_5PSi_2$
Molare Masse	545.52
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Elementarzelle	$a = 9.2801(3)$ Å, $\alpha = 72.381(2)^\circ$ $b = 9.8290(3)$ Å, $\beta = 75.4170(10)^\circ$

	$c = 15.6651(4) \text{ \AA}, \gamma = 76.715(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1299.73(7) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.394 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.686 mm^{-1}
F(000)	560
Kristallgröße	$0.25 \times 0.20 \times 0.09 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	3.24 bis 27.49°
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	26772 / 5924 [$R_{\text{int}} = 0.0376$]
Vollständigkeit für $\Theta = 28.00^\circ$	99.1 %
Absorptionskorrektur	analytisch
Max. und min. Transmission	0.9440 und 0.8472
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	5924 / 0 / 278
Güte F^2	1.017
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0277, wR_2 = 0.0620$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0371, wR_2 = 0.0645$
Größtes Minimum und Maximum	$0.512 \text{ und } -0.597 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **21**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
Mo	7250(1)	6798(1)	5525(1)	15(1)
Si(1)	8199(1)	6230(1)	8483(1)	22(1)
Si(2)	7329(1)	9605(1)	7340(1)	18(1)
P	6029(1)	7092(1)	7096(1)	15(1)
N	4805(2)	5986(2)	7862(1)	19(1)
O(1)	8566(2)	6419(2)	3533(1)	37(1)
O(2)	8010(2)	3386(1)	6333(1)	29(1)
O(3)	6745(2)	10214(1)	4651(1)	26(1)
O(4)	4077(2)	6509(2)	5208(1)	30(1)
O(5)	10580(2)	6882(2)	5688(1)	31(1)
C(1)	3962(2)	7412(2)	7464(1)	18(1)
C(2)	6852(2)	7697(2)	7821(1)	17(1)
C(3)	8151(3)	4388(2)	8406(2)	33(1)
C(4)	10202(2)	6507(3)	8090(2)	40(1)
C(5)	7560(3)	6267(3)	9706(2)	41(1)
C(6)	7571(2)	10164(2)	8328(1)	29(1)
C(7)	9060(2)	9795(2)	6422(1)	21(1)

C(8)	5674(2)	10847(2)	6901(1)	25(1)
C(9)	3120(2)	8340(2)	8083(1)	18(1)
C(10)	3195(2)	7948(2)	9004(1)	23(1)
C(11)	2464(2)	8895(2)	9547(1)	30(1)
C(12)	1651(2)	10208(2)	9183(1)	30(1)
C(13)	1527(2)	10592(2)	8275(1)	27(1)
C(14)	2258(2)	9657(2)	7729(1)	22(1)
C(15)	4483(2)	4712(2)	7686(1)	25(1)
C(16)	8106(2)	6556(2)	4251(1)	24(1)
C(17)	7706(2)	4603(2)	6044(1)	20(1)
C(18)	6898(2)	8997(2)	4984(1)	19(1)
C(19)	5183(2)	6635(2)	5336(1)	21(1)
C(20)	9371(2)	6877(2)	5653(1)	21(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **21**.

Mo-C(16)	2.018(2)	Mo-C(17)	2.0462(19)
Mo-C(20)	2.049(2)	Mo-C(18)	2.050(2)
Mo-C(19)	2.061(2)	Mo-P	2.5102(5)
Si(1)-C(4)	1.861(2)	Si(1)-C(3)	1.862(2)

Si(1)-C(5)	1.867(2)	Si(1)-C(2)	1.9069(19)
Si(2)-C(8)	1.867(2)	Si(2)-C(7)	1.8686(19)
Si(2)-C(6)	1.8695(19)	Si(2)-C(2)	1.9070(18)
P-N	1.7317(15)	P-C(2)	1.8117(17)
P-C(1)	1.8401(17)	N-C(15)	1.468(2)
N-C(1)	1.476(2)	O(1)-C(16)	1.136(2)
O(2)-C(17)	1.139(2)	O(3)-C(18)	1.143(2)
O(4)-C(19)	1.134(2)	O(5)-C(20)	1.139(2)
C(1)-C(9)	1.487(2)	C(1)-H(1)	1.0000
C(2)-H(2)	1.0000	C(3)-H(3A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(3)-H(3C)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	C(4)-H(4B)	0.9800
C(4)-H(4C)	0.9800	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-C(10)	1.391(3)
C(9)-C(14)	1.392(3)	C(10)-C(11)	1.396(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.373(3)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.385(3)

C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.391(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(16)-Mo-C(17)	89.92(7)
C(16)-Mo-C(20)	89.38(8)	C(17)-Mo-C(20)	87.62(7)
C(16)-Mo-C(18)	88.89(7)	C(17)-Mo-C(18)	177.35(7)
C(20)-Mo-C(18)	90.00(7)	C(16)-Mo-C(19)	87.18(8)
C(17)-Mo-C(19)	90.60(7)	C(20)-Mo-C(19)	176.13(7)
C(18)-Mo-C(19)	91.70(7)	C(16)-Mo-P	176.49(6)
C(17)-Mo-P	90.22(5)	C(20)-Mo-P	94.13(5)
C(18)-Mo-P	91.11(5)	C(19)-Mo-P	89.32(5)
C(4)-Si(1)-C(3)	106.75(11)	C(4)-Si(1)-C(5)	109.38(11)
C(3)-Si(1)-C(5)	108.09(10)	C(4)-Si(1)-C(2)	113.28(9)
C(3)-Si(1)-C(2)	112.57(9)	C(5)-Si(1)-C(2)	106.67(9)
C(8)-Si(2)-C(7)	109.40(9)	C(8)-Si(2)-C(6)	107.48(9)
C(7)-Si(2)-C(6)	109.31(9)	C(8)-Si(2)-C(2)	108.63(8)
C(7)-Si(2)-C(2)	115.47(8)	C(6)-Si(2)-C(2)	106.24(8)
N-P-C(2)	103.83(8)	N-P-C(1)	48.71(7)
C(2)-P-C(1)	108.49(8)	N-P-Mo	123.20(5)
C(2)-P-Mo	126.25(6)	C(1)-P-Mo	121.36(6)
C(15)-N-C(1)	117.46(15)	C(15)-N-P	123.27(12)
C(1)-N-P	69.48(9)	N-C(1)-C(9)	118.31(15)

N-C(1)-P	61.81(9)	C(9)-C(1)-P	124.63(12)
N-C(1)-H(1)	114.0	C(9)-C(1)-H(1)	114.0
P-C(1)-H(1)	114.0	P-C(2)-Si(1)	114.60(9)
P-C(2)-Si(2)	115.29(9)	Si(1)-C(2)-Si(2)	118.70(9)
P-C(2)-H(2)	101.4	Si(1)-C(2)-H(2)	101.4
Si(2)-C(2)-H(2)	101.4	Si(1)-C(3)-H(3A)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3B)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
Si(1)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	Si(1)-C(5)-H(5A)	109.5
Si(1)-C(5)-H(5B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
Si(1)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	Si(2)-C(6)-H(6A)	109.5
Si(2)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(2)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	Si(2)-C(7)-H(7A)	109.5
Si(2)-C(7)-H(7B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(2)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5
Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5

Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(10)-C(9)-C(14)	118.85(17)
C(10)-C(9)-C(1)	121.99(17)	C(14)-C(9)-C(1)	119.14(17)
C(9)-C(10)-C(11)	120.02(19)	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(11)-C(10)-H(10)	120.0	C(12)-C(11)-C(10)	120.56(19)
C(12)-C(11)-H(11)	119.7	C(10)-C(11)-H(11)	119.7
C(11)-C(12)-C(13)	120.03(18)	C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(13)-C(12)-H(12)	120.0	C(12)-C(13)-C(14)	119.7(2)
C(12)-C(13)-H(13)	120.1	C(14)-C(13)-H(13)	120.1
C(13)-C(14)-C(9)	120.77(18)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(9)-C(14)-H(14)	119.6	N-C(15)-H(15A)	109.5
N-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
N-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	O(1)-C(16)-Mo	178.92(18)
O(2)-C(17)-Mo	177.55(16)	O(3)-C(18)-Mo	177.21(16)
O(4)-C(19)-Mo	177.12(15)	O(5)-C(20)-Mo	176.35(16)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **21**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo	15(1)	13(1)	16(1)	-6(1)	-2(1)	1(1)
Si(1)	24(1)	22(1)	21(1)	0(1)	-10(1)	-5(1)
Si(2)	18(1)	17(1)	20(1)	-6(1)	-5(1)	-5(1)
P	14(1)	14(1)	17(1)	-5(1)	-3(1)	-3(1)
N	17(1)	17(1)	23(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
O(1)	50(1)	33(1)	21(1)	-12(1)	-1(1)	5(1)
O(2)	32(1)	16(1)	37(1)	-6(1)	-5(1)	-1(1)
O(3)	32(1)	16(1)	27(1)	-4(1)	-7(1)	1(1)
O(4)	26(1)	29(1)	41(1)	-12(1)	-13(1)	-5(1)
O(5)	17(1)	31(1)	48(1)	-18(1)	-6(1)	1(1)
C(1)	15(1)	20(1)	20(1)	-6(1)	-3(1)	-5(1)
C(2)	17(1)	19(1)	16(1)	-6(1)	-3(1)	-4(1)
C(3)	39(1)	22(1)	37(1)	-1(1)	-18(1)	2(1)
C(4)	24(1)	40(1)	48(1)	7(1)	-19(1)	-5(1)
C(5)	56(2)	39(1)	25(1)	-1(1)	-18(1)	-3(1)
C(6)	33(1)	30(1)	29(1)	-12(1)	-7(1)	-10(1)

C(7)	21(1)	18(1)	27(1)	-7(1)	-5(1)	-5(1)
C(8)	23(1)	18(1)	34(1)	-7(1)	-7(1)	-3(1)
C(9)	13(1)	22(1)	21(1)	-9(1)	1(1)	-7(1)
C(10)	23(1)	24(1)	23(1)	-7(1)	-1(1)	-6(1)
C(11)	36(1)	33(1)	21(1)	-11(1)	2(1)	-10(1)
C(12)	29(1)	30(1)	31(1)	-17(1)	9(1)	-8(1)
C(13)	20(1)	24(1)	32(1)	-10(1)	3(1)	-2(1)
C(14)	17(1)	26(1)	23(1)	-8(1)	-2(1)	-4(1)
C(15)	24(1)	20(1)	31(1)	-9(1)	0(1)	-9(1)
C(16)	28(1)	15(1)	28(1)	-5(1)	-7(1)	1(1)
C(17)	18(1)	22(1)	21(1)	-9(1)	0(1)	-3(1)
C(18)	17(1)	24(1)	16(1)	-10(1)	-3(1)	0(1)
C(19)	25(1)	15(1)	22(1)	-8(1)	-5(1)	2(1)
C(20)	23(1)	15(1)	22(1)	-7(1)	-1(1)	2(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **21**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3401	7401	6999	21
H(2)	5963	7840	8321	20
H(3A)	8806	3668	8789	50
H(3B)	8507	4337	7770	50
H(3C)	7114	4189	8618	50
H(4A)	10832	5739	8466	59
H(4B)	10287	7449	8148	59
H(4C)	10542	6480	7449	59
H(5A)	6524	6064	9924	61
H(5B)	7590	7224	9764	61
H(5C)	8228	5531	10073	61
H(6A)	7683	11187	8132	43
H(6B)	8473	9573	8548	43
H(6C)	6683	10027	8820	43
H(7A)	9339	10745	6314	32
H(7B)	8858	9707	5858	32
H(7C)	9891	9034	6613	32

H(8A)	4820	10911	7411	37
H(8B)	5394	10470	6463	37
H(8C)	5939	11811	6596	37
H(10)	3744	7036	9263	28
H(11)	2529	8628	10173	35
H(12)	1174	10854	9554	36
H(13)	945	11491	8025	32
H(14)	2167	9920	7106	26
H(15A)	3541	4444	8090	37
H(15B)	5313	3903	7801	37
H(15C)	4379	4939	7048	37

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **21**.

C(16)-Mo-P-N	48.7(9)	C(17)-Mo-P-N	-43.59(8)
C(20)-Mo-P-N	-131.22(8)	C(18)-Mo-P-N	138.70(8)
C(19)-Mo-P-N	47.01(8)	C(16)-Mo-P-C(2)	-164.8(9)
C(17)-Mo-P-C(2)	102.91(9)	C(20)-Mo-P-C(2)	15.28(9)
C(18)-Mo-P-C(2)	-74.80(9)	C(19)-Mo-P-C(2)	-166.49(9)
C(16)-Mo-P-C(1)	-9.6(9)	C(17)-Mo-P-C(1)	-101.94(9)

C(20)-Mo-P-C(1)	170.44(8)	C(18)-Mo-P-C(1)	80.35(8)
C(19)-Mo-P-C(1)	-11.34(8)	C(2)-P-N-C(15)	-147.30(15)
C(1)-P-N-C(15)	110.08(18)	Mo-P-N-C(15)	5.42(18)
C(2)-P-N-C(1)	102.63(10)	Mo-P-N-C(1)	-104.66(9)
C(15)-N-C(1)-C(9)	125.91(16)	P-N-C(1)-C(9)	-116.34(15)
C(15)-N-C(1)-P	-117.75(14)	C(2)-P-C(1)-N	-92.39(10)
Mo-P-C(1)-N	108.55(8)	N-P-C(1)-C(9)	106.48(19)
C(2)-P-C(1)-C(9)	14.09(18)	Mo-P-C(1)-C(9)	-144.97(14)
N-P-C(2)-Si(1)	69.95(11)	C(1)-P-C(2)-Si(1)	120.58(10)
Mo-P-C(2)-Si(1)	-81.65(10)	N-P-C(2)-Si(2)	-146.88(9)
C(1)-P-C(2)-Si(2)	-96.25(11)	Mo-P-C(2)-Si(2)	61.52(11)
C(4)-Si(1)-C(2)-P	111.39(12)	C(3)-Si(1)-C(2)-P	-9.85(14)
C(5)-Si(1)-C(2)-P	-128.23(11)	C(4)-Si(1)-C(2)-Si(2)	-30.44(14)
C(3)-Si(1)-C(2)-Si(2)	-151.68(11)	C(5)-Si(1)-C(2)-Si(2)	89.94(12)
C(8)-Si(2)-C(2)-P	47.42(12)	C(7)-Si(2)-C(2)-P	-75.87(12)
C(6)-Si(2)-C(2)-P	162.79(10)	C(8)-Si(2)-C(2)-Si(1)	-171.00(10)
C(7)-Si(2)-C(2)-Si(1)	65.71(12)	C(6)-Si(2)-C(2)-Si(1)	-55.63(12)
N-C(1)-C(9)-C(10)	4.6(2)	P-C(1)-C(9)-C(10)	-69.1(2)
N-C(1)-C(9)-C(14)	-176.87(15)	P-C(1)-C(9)-C(14)	109.39(18)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.6(3)	C(1)-C(9)-C(10)-C(11)	175.92(17)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.8(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.3(3)

C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	2.3(3)	C(1)-C(9)-C(14)-C(13)	-176.20(16)
C(17)-Mo-C(16)-O(1)	91(9)	C(20)-Mo-C(16)-O(1)	179(100)
C(18)-Mo-C(16)-O(1)	-91(9)	C(19)-Mo-C(16)-O(1)	1(9)
P-Mo-C(16)-O(1)	-1(10)	C(16)-Mo-C(17)-O(2)	86(4)
C(20)-Mo-C(17)-O(2)	-4(4)	C(18)-Mo-C(17)-O(2)	22(5)
C(19)-Mo-C(17)-O(2)	173(4)	P-Mo-C(17)-O(2)	-98(4)
C(16)-Mo-C(18)-O(3)	-20(3)	C(17)-Mo-C(18)-O(3)	44(4)
C(20)-Mo-C(18)-O(3)	70(3)	C(19)-Mo-C(18)-O(3)	-107(3)
P-Mo-C(18)-O(3)	164(3)	C(16)-Mo-C(19)-O(4)	31(4)
C(17)-Mo-C(19)-O(4)	-59(4)	C(20)-Mo-C(19)-O(4)	4(4)
C(18)-Mo-C(19)-O(4)	120(4)	P-Mo-C(19)-O(4)	-149(4)
C(16)-Mo-C(20)-O(5)	-22(3)	C(17)-Mo-C(20)-O(5)	67(3)
C(18)-Mo-C(20)-O(5)	-111(3)	C(19)-Mo-C(20)-O(5)	5(3)
P-Mo-C(20)-O(5)	158(3)		

8.3.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-ferrocenyl-1-methyl-azaphosphiridin- κP]-
pentacarbonylwolfram(0) **27** (GSTR177)

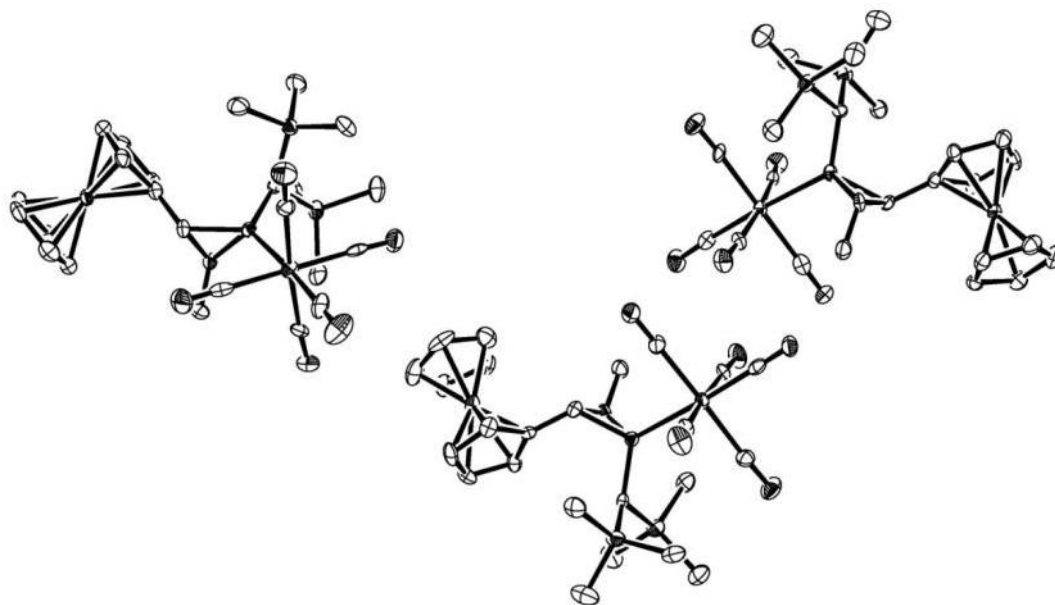


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **27**.

Strukturname	SFA-120-F1/GSTR006
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	C ₂₄ H ₃₂ FeNO ₅ PSi ₂ W
Molare Masse	741.36
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Elementarzelle	a = 14.5415(2) Å, α = 109.0050(7) °

	$b = 16.5338(2) \text{ \AA}, \beta = 90.3535(6)^\circ$
	$c = 19.5865(2) \text{ \AA}, \gamma = 97.4184(6)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$4409.30(9) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	6, 1.675 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.572 mm^{-1}
F(000)	2196
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.08 mm
Gemessener Θ -Bereich	1.91 bis 29.00°
Indexgrenzen	-
	$-19 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 22, -26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	49604 / 22997 [$R_{\text{int}} = 0.0853$]
Vollständigkeit für $\Theta = 28.00^\circ$	98.1 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Max. und min. Transmission	0.67580 und 0.48284
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	22997 / 0 / 946
Güte F^2	0.744
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.0634$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.1033, wR_2 = 0.0738$
Größtes Minimum und Maximum	1.989 und $-1.823 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **20**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2760(4)	-498(4)	4597(3)	18(1)
C(2)	2168(4)	-930(3)	5021(3)	15(1)
C(3)	2454(4)	-1047(4)	5682(3)	24(1)
C(4)	1663(5)	-1449(4)	5929(3)	32(2)
C(5)	902(4)	-1589(4)	5431(3)	25(2)
C(6)	1215(4)	-1266(4)	4874(3)	22(1)
C(7)	873(5)	748(4)	5792(3)	31(2)
C(8)	311(4)	369(4)	6204(3)	32(2)
C(9)	852(5)	357(5)	6803(3)	43(2)
C(10)	1770(5)	758(4)	6746(3)	41(2)
C(11)	1778(5)	998(4)	6116(3)	36(2)
C(12)	2383(4)	621(4)	4069(3)	28(2)
C(13)	2359(4)	-2040(3)	3303(3)	20(1)
C(14)	365(4)	-2581(4)	2713(3)	38(2)
C(15)	1557(4)	-1195(4)	2267(3)	31(2)
C(16)	1851(5)	-3101(4)	1651(3)	36(2)
C(17)	3794(4)	-3344(4)	2622(3)	33(2)
C(18)	2032(5)	-3892(4)	3282(3)	45(2)
C(19)	3596(4)	-2691(4)	4234(3)	32(2)
C(20)	5709(4)	-58(4)	2823(3)	23(1)
C(21)	5257(4)	-1341(4)	3433(3)	27(2)
C(22)	4829(4)	351(4)	4188(3)	26(2)

C(23)	3928(4)	381(4)	2855(3)	25(1)
C(24)	4190(4)	-1371(4)	2151(3)	26(2)
C(25)	2091(4)	1973(4)	11104(3)	21(1)
C(26)	1885(4)	2714(4)	11719(3)	21(1)
C(27)	2389(4)	3049(4)	12404(3)	25(2)
C(28)	1992(4)	3753(4)	12853(3)	27(2)
C(29)	1226(4)	3865(4)	12467(3)	25(2)
C(30)	1146(4)	3225(3)	11763(3)	19(1)
C(31)	145(4)	1530(4)	12288(3)	31(2)
C(32)	931(4)	1465(4)	12685(3)	31(2)
C(33)	980(4)	2120(4)	13364(3)	31(2)
C(34)	249(4)	2606(4)	13395(3)	28(2)
C(35)	-286(4)	2235(4)	12731(3)	30(2)
C(36)	1024(4)	761(4)	10244(3)	30(2)
C(37)	2396(4)	3065(3)	10163(3)	17(1)
C(38)	751(4)	3747(4)	9707(3)	32(2)
C(39)	2317(4)	3458(4)	8691(3)	36(2)
C(40)	1086(4)	1923(4)	8838(3)	30(2)
C(41)	4421(4)	3737(4)	9762(3)	35(2)
C(42)	3999(4)	3891(4)	11306(3)	34(2)
C(43)	3139(5)	4988(4)	10594(3)	37(2)
C(44)	4320(5)	101(4)	9002(3)	33(2)
C(45)	2437(4)	234(4)	8907(3)	23(1)
C(46)	3398(4)	410(4)	10317(3)	29(2)
C(47)	4740(5)	1737(4)	10104(3)	26(2)
C(48)	3697(4)	1571(4)	8765(3)	22(1)
C(49)	6956(4)	3284(3)	2027(3)	18(1)
C(50)	7634(4)	3662(4)	1607(3)	21(1)

C(51)	7421(4)	3847(4)	952(3)	26(2)
C(52)	8280(5)	4139(4)	709(3)	31(2)
C(53)	9011(5)	4141(4)	1183(3)	28(2)
C(54)	8616(4)	3839(4)	1737(3)	22(1)
C(55)	7645(4)	1688(4)	539(3)	22(1)
C(56)	7671(4)	1899(4)	-103(3)	27(2)
C(57)	8606(5)	2115(4)	-233(3)	31(2)
C(58)	9156(5)	2026(4)	331(3)	30(2)
C(59)	8556(4)	1760(4)	800(3)	25(2)
C(60)	7097(4)	2069(4)	2497(3)	27(2)
C(61)	7516(4)	4752(3)	3355(3)	18(1)
C(62)	8091(4)	3760(4)	4369(3)	33(2)
C(63)	8111(5)	5688(4)	5016(3)	39(2)
C(64)	9504(4)	4999(4)	3923(3)	36(2)
C(65)	6374(4)	5528(4)	2480(3)	28(2)
C(66)	6300(4)	6237(4)	4110(3)	32(2)
C(67)	8089(5)	6588(4)	3388(3)	41(2)
C(68)	3983(4)	3037(4)	3824(3)	24(1)
C(69)	4568(4)	4383(4)	3291(3)	21(1)
C(70)	5641(4)	4208(4)	4482(3)	23(1)
C(71)	5651(4)	2441(4)	3722(3)	22(1)
C(72)	4745(4)	2593(4)	2433(3)	25(2)
Fe(1)	1395(1)	-306(1)	5854(1)	23(1)
Fe(2)	1050(1)	2654(1)	12555(1)	19(1)
Fe(3)	8280(1)	2919(1)	751(1)	20(1)
N(1)	2255(3)	-293(3)	4025(2)	21(1)
N(2)	1431(3)	1665(3)	10472(2)	20(1)
N(3)	7379(3)	2982(3)	2570(2)	20(1)

O(1)	6400(3)	205(3)	2628(2)	29(1)
O(2)	5731(3)	-1773(3)	3573(2)	44(1)
O(3)	4990(3)	827(3)	4767(2)	40(1)
O(4)	3624(3)	872(3)	2655(2)	39(1)
O(5)	4015(3)	-1822(3)	1573(2)	38(1)
O(6)	4747(3)	-438(3)	8672(2)	53(2)
O(7)	1848(3)	-187(3)	8515(2)	36(1)
O(8)	3303(3)	81(3)	10759(2)	44(1)
O(9)	5406(3)	2116(3)	10396(2)	43(1)
O(10)	3779(3)	1866(3)	8316(2)	37(1)
O(11)	3284(3)	2762(3)	4015(2)	37(1)
O(12)	4185(3)	4916(3)	3220(2)	34(1)
O(13)	5892(3)	4605(3)	5056(2)	34(1)
O(14)	5853(3)	1892(3)	3897(2)	33(1)
O(15)	4510(3)	2147(3)	1870(2)	29(1)
P(1)	3048(1)	-995(1)	3653(1)	17(1)
P(2)	2519(1)	2031(1)	10239(1)	18(1)
P(3)	6703(1)	3786(1)	2975(1)	18(1)
Si(1)	1555(1)	-2221(1)	2476(1)	24(1)
Si(2)	2969(1)	-2981(1)	3344(1)	25(1)
Si(3)	1662(1)	3039(1)	9343(1)	23(1)
Si(4)	3494(1)	3900(1)	10435(1)	23(1)
Si(5)	8273(1)	4801(1)	4173(1)	23(1)
Si(6)	7046(1)	5778(1)	3349(1)	24(1)
W(1)	4527(1)	-503(1)	3166(1)	20(1)
W(2)	3553(1)	993(1)	9541(1)	22(1)
W(3)	5175(1)	3416(1)	3464(1)	18(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **27**.

C(1)-C(2)	1.475(6)	C(1)-N(1)	1.487(6)
C(1)-P(1)	1.838(5)	C(1)-H(1A)	1.0000
C(2)-C(6)	1.415(8)	C(2)-C(3)	1.437(7)
C(2)-Fe(1)	2.053(5)	C(3)-C(4)	1.420(8)
C(3)-Fe(1)	2.052(5)	C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.416(8)	C(4)-Fe(1)	2.028(5)
C(4)-H(4A)	0.9500	C(5)-C(6)	1.415(6)
C(5)-Fe(1)	2.038(6)	C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-Fe(1)	2.043(6)	C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.384(7)	C(7)-C(11)	1.409(9)
C(7)-Fe(1)	2.026(6)	C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(9)	1.416(8)	C(8)-Fe(1)	2.042(5)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(9)-C(10)	1.433(10)
C(9)-Fe(1)	2.048(6)	C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-C(11)	1.413(7)	C(10)-Fe(1)	2.045(7)
C(10)-H(10A)	0.9500	C(11)-Fe(1)	2.045(7)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(12)-N(1)	1.472(6)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(13)-P(1)	1.799(6)
C(13)-Si(1)	1.909(5)	C(13)-Si(2)	1.910(5)
C(13)-H(13A)	1.0000	C(14)-Si(1)	1.868(6)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-Si(1)	1.870(5)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(16)-Si(1)	1.885(5)

C(16)-H(16A)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(17)-Si(2)	1.858(5)
C(17)-H(17A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(18)-Si(2)	1.868(7)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800	C(19)-Si(2)	1.850(6)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800	C(20)-O(1)	1.159(6)
C(20)-W(1)	1.989(6)	C(21)-O(2)	1.146(6)
C(21)-W(1)	2.041(6)	C(22)-O(3)	1.152(6)
C(22)-W(1)	2.044(6)	C(23)-O(4)	1.143(6)
C(23)-W(1)	2.042(6)	C(24)-O(5)	1.140(7)
C(24)-W(1)	2.050(6)	C(25)-N(2)	1.471(7)
C(25)-C(26)	1.477(7)	C(25)-P(2)	1.836(4)
C(25)-H(25A)	1.0000	C(26)-C(27)	1.430(8)
C(26)-C(30)	1.437(7)	C(26)-Fe(2)	2.066(5)
C(27)-C(28)	1.405(7)	C(27)-Fe(2)	2.027(6)
C(27)-H(27A)	0.9500	C(28)-C(29)	1.407(8)
C(28)-Fe(2)	2.044(6)	C(28)-H(28A)	0.9500
C(29)-C(30)	1.430(7)	C(29)-Fe(2)	2.049(5)
C(29)-H(29A)	0.9500	C(30)-Fe(2)	2.059(4)
C(30)-H(30A)	0.9500	C(31)-C(32)	1.413(8)
C(31)-C(35)	1.428(8)	C(31)-Fe(2)	2.046(6)
C(31)-H(31A)	0.9500	C(32)-C(33)	1.409(8)
C(32)-Fe(2)	2.049(6)	C(32)-H(32A)	0.9500
C(33)-C(34)	1.404(7)	C(33)-Fe(2)	2.047(5)
C(33)-H(33A)	0.9500	C(34)-C(35)	1.420(8)
C(34)-Fe(2)	2.038(5)	C(34)-H(34A)	0.9500

C(35)-Fe(2)	2.046(5)	C(35)-H(35A)	0.9500
C(36)-N(2)	1.455(7)	C(36)-H(36C)	0.9800
C(36)-H(36B)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9800
C(37)-P(2)	1.795(5)	C(37)-Si(3)	1.908(5)
C(37)-Si(4)	1.919(6)	C(37)-H(37A)	1.0000
C(38)-Si(3)	1.871(5)	C(38)-H(38A)	0.9800
C(38)-H(38B)	0.9800	C(38)-H(38C)	0.9800
C(39)-Si(3)	1.854(5)	C(39)-H(39A)	0.9800
C(39)-H(39B)	0.9800	C(39)-H(39C)	0.9800
C(40)-Si(3)	1.868(6)	C(40)-H(40A)	0.9800
C(40)-H(40B)	0.9800	C(40)-H(40C)	0.9800
C(41)-Si(4)	1.873(5)	C(41)-H(41A)	0.9800
C(41)-H(41B)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800
C(42)-Si(4)	1.858(5)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-Si(4)	1.865(5)	C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9800
C(44)-O(6)	1.171(7)	C(44)-W(2)	1.990(6)
C(45)-O(7)	1.139(7)	C(45)-W(2)	2.045(7)
C(46)-O(8)	1.165(6)	C(46)-W(2)	2.045(6)
C(47)-O(9)	1.122(7)	C(47)-W(2)	2.063(7)
C(48)-O(10)	1.138(5)	C(48)-W(2)	2.042(6)
C(49)-N(3)	1.475(6)	C(49)-C(50)	1.491(7)
C(49)-P(3)	1.832(5)	C(49)-H(49A)	1.0000
C(50)-C(54)	1.424(8)	C(50)-C(51)	1.454(7)
C(50)-Fe(3)	2.044(5)	C(51)-C(52)	1.422(8)
C(51)-Fe(3)	2.044(5)	C(51)-H(51A)	0.9500
C(52)-C(53)	1.406(8)	C(52)-Fe(3)	2.045(5)

C(52)-H(52A)	0.9500	C(53)-C(54)	1.430(6)
C(53)-Fe(3)	2.061(6)	C(53)-H(53A)	0.9500
C(54)-Fe(3)	2.041(6)	C(54)-H(54A)	0.9500
C(55)-C(59)	1.393(8)	C(55)-C(56)	1.410(6)
C(55)-Fe(3)	2.031(6)	C(55)-H(55A)	0.9500
C(56)-C(57)	1.407(8)	C(56)-Fe(3)	2.046(6)
C(56)-H(56A)	0.9500	C(57)-C(58)	1.417(8)
C(57)-Fe(3)	2.052(5)	C(57)-H(57A)	0.9500
C(58)-C(59)	1.404(7)	C(58)-Fe(3)	2.047(5)
C(58)-H(58A)	0.9500	C(59)-Fe(3)	2.039(5)
C(59)-H(59A)	0.9500	C(60)-N(3)	1.472(7)
C(60)-H(60C)	0.9800	C(60)-H(60B)	0.9800
C(60)-H(60A)	0.9800	C(61)-P(3)	1.797(6)
C(61)-Si(5)	1.911(5)	C(61)-Si(6)	1.913(5)
C(61)-H(61A)	1.0000	C(62)-Si(5)	1.868(5)
C(62)-H(62A)	0.9800	C(62)-H(62B)	0.9800
C(62)-H(62C)	0.9800	C(63)-Si(5)	1.858(6)
C(63)-H(63A)	0.9800	C(63)-H(63B)	0.9800
C(63)-H(63C)	0.9800	C(64)-Si(5)	1.874(6)
C(64)-H(64A)	0.9800	C(64)-H(64B)	0.9800
C(64)-H(64C)	0.9800	C(65)-Si(6)	1.855(6)
C(65)-H(65A)	0.9800	C(65)-H(65B)	0.9800
C(65)-H(65C)	0.9800	C(66)-Si(6)	1.863(5)
C(66)-H(66A)	0.9800	C(66)-H(66B)	0.9800
C(66)-H(66C)	0.9800	C(67)-Si(6)	1.873(7)
C(67)-H(67C)	0.9800	C(67)-H(67B)	0.9800
C(67)-H(67A)	0.9800	C(68)-O(11)	1.173(6)
C(68)-W(3)	1.979(6)	C(69)-O(12)	1.146(6)

C(69)-W(3)	2.041(5)	C(70)-O(13)	1.132(6)
C(70)-W(3)	2.051(6)	C(71)-O(14)	1.140(5)
C(71)-W(3)	2.035(5)	C(72)-O(15)	1.132(7)
C(72)-W(3)	2.072(7)	N(1)-P(1)	1.735(4)
N(2)-P(2)	1.738(5)	N(3)-P(3)	1.738(4)
P(1)-W(1)	2.5059(14)	P(2)-W(2)	2.4973(14)
P(3)-W(3)	2.5081(14)	C(2)-C(1)-N(1)	114.9(5)
C(2)-C(1)-P(1)	125.6(4)	N(1)-C(1)-P(1)	61.9(2)
C(2)-C(1)-H(1A)	114.5	N(1)-C(1)-H(1A)	114.5
P(1)-C(1)-H(1A)	114.5	C(6)-C(2)-C(3)	107.7(4)
C(6)-C(2)-C(1)	126.8(5)	C(3)-C(2)-C(1)	125.4(5)
C(6)-C(2)-Fe(1)	69.4(3)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.4(3)
C(1)-C(2)-Fe(1)	124.3(4)	C(4)-C(3)-C(2)	107.2(5)
C(4)-C(3)-Fe(1)	68.8(3)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.6(3)
C(4)-C(3)-H(3A)	126.4	C(2)-C(3)-H(3A)	126.4
Fe(1)-C(3)-H(3A)	126.8	C(5)-C(4)-C(3)	108.8(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)	70.0(3)	C(3)-C(4)-Fe(1)	70.5(3)
C(5)-C(4)-H(4A)	125.6	C(3)-C(4)-H(4A)	125.6
Fe(1)-C(4)-H(4A)	125.4	C(6)-C(5)-C(4)	107.7(5)
C(6)-C(5)-Fe(1)	69.9(3)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.2(4)
C(6)-C(5)-H(5A)	126.1	C(4)-C(5)-H(5A)	126.1
Fe(1)-C(5)-H(5A)	126.3	C(2)-C(6)-C(5)	108.6(5)
C(2)-C(6)-Fe(1)	70.2(3)	C(5)-C(6)-Fe(1)	69.5(3)
C(2)-C(6)-H(6A)	125.7	C(5)-C(6)-H(6A)	125.7
Fe(1)-C(6)-H(6A)	126.2	C(8)-C(7)-C(11)	109.7(5)
C(8)-C(7)-Fe(1)	70.7(3)	C(11)-C(7)-Fe(1)	70.5(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	125.2	C(11)-C(7)-H(7A)	125.2
Fe(1)-C(7)-H(7A)	125.2	C(7)-C(8)-C(9)	108.5(6)

C(7)-C(8)-Fe(1)	69.5(3)	C(9)-C(8)-Fe(1)	70.0(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	125.7	C(9)-C(8)-H(8A)	125.7
Fe(1)-C(8)-H(8A)	126.4	C(8)-C(9)-C(10)	106.6(5)
C(8)-C(9)-Fe(1)	69.5(3)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.4(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	126.7	C(10)-C(9)-H(9A)	126.7
Fe(1)-C(9)-H(9A)	126.0	C(11)-C(10)-C(9)	108.4(6)
C(11)-C(10)-Fe(1)	69.8(4)	C(9)-C(10)-Fe(1)	69.6(4)
C(11)-C(10)-H(10A)	125.8	C(9)-C(10)-H(10A)	125.8
Fe(1)-C(10)-H(10A)	126.3	C(7)-C(11)-C(10)	106.8(6)
C(7)-C(11)-Fe(1)	69.0(4)	C(10)-C(11)-Fe(1)	69.8(4)
C(7)-C(11)-H(11A)	126.6	C(10)-C(11)-H(11A)	126.6
Fe(1)-C(11)-H(11A)	126.2	N(1)-C(12)-H(12C)	109.5
N(1)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
N(1)-C(12)-H(12A)	109.5	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5	P(1)-C(13)-Si(1)	116.0(2)
P(1)-C(13)-Si(2)	114.9(3)	Si(1)-C(13)-Si(2)	117.9(3)
P(1)-C(13)-H(13A)	101.3	Si(1)-C(13)-H(13A)	101.3
Si(2)-C(13)-H(13A)	101.3	Si(1)-C(14)-H(14A)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	Si(1)-C(15)-H(15A)	109.5
Si(1)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(1)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	Si(1)-C(16)-H(16A)	109.5
Si(1)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
Si(1)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	Si(2)-C(17)-H(17A)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5

Si(2)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	Si(2)-C(18)-H(18A)	109.5
Si(2)-C(18)-H(18B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
Si(2)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	Si(2)-C(19)-H(19A)	109.5
Si(2)-C(19)-H(19B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
Si(2)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	O(1)-C(20)-W(1)	179.4(6)
O(2)-C(21)-W(1)	174.4(5)	O(3)-C(22)-W(1)	179.2(6)
O(4)-C(23)-W(1)	176.6(4)	O(5)-C(24)-W(1)	176.6(5)
N(2)-C(25)-C(26)	117.3(5)	N(2)-C(25)-P(2)	62.3(2)
C(26)-C(25)-P(2)	125.5(4)	N(2)-C(25)-H(25A)	113.9
C(26)-C(25)-H(25A)	113.9	P(2)-C(25)-H(25A)	113.9
C(27)-C(26)-C(30)	106.4(5)	C(27)-C(26)-C(25)	125.5(5)
C(30)-C(26)-C(25)	128.0(5)	C(27)-C(26)-Fe(2)	68.1(3)
C(30)-C(26)-Fe(2)	69.4(3)	C(25)-C(26)-Fe(2)	126.2(4)
C(28)-C(27)-C(26)	109.4(5)	C(28)-C(27)-Fe(2)	70.5(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)	71.0(3)	C(28)-C(27)-H(27A)	125.3
C(26)-C(27)-H(27A)	125.3	Fe(2)-C(27)-H(27A)	124.8
C(27)-C(28)-C(29)	108.0(5)	C(27)-C(28)-Fe(2)	69.2(4)
C(29)-C(28)-Fe(2)	70.1(4)	C(27)-C(28)-H(28A)	126.0
C(29)-C(28)-H(28A)	126.0	Fe(2)-C(28)-H(28A)	126.3
C(28)-C(29)-C(30)	108.5(5)	C(28)-C(29)-Fe(2)	69.7(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)	70.0(3)	C(28)-C(29)-H(29A)	125.7
C(30)-C(29)-H(29A)	125.7	Fe(2)-C(29)-H(29A)	126.1
C(29)-C(30)-C(26)	107.6(5)	C(29)-C(30)-Fe(2)	69.2(3)
C(26)-C(30)-Fe(2)	69.8(3)	C(29)-C(30)-H(30A)	126.2
C(26)-C(30)-H(30A)	126.2	Fe(2)-C(30)-H(30A)	126.3

C(32)-C(31)-C(35)	107.8(6)	C(32)-C(31)-Fe(2)	69.9(4)
C(35)-C(31)-Fe(2)	69.6(4)	C(32)-C(31)-H(31A)	126.1
C(35)-C(31)-H(31A)	126.1	Fe(2)-C(31)-H(31A)	126.0
C(33)-C(32)-C(31)	107.6(5)	C(33)-C(32)-Fe(2)	69.8(3)
C(31)-C(32)-Fe(2)	69.7(3)	C(33)-C(32)-H(32A)	126.2
C(31)-C(32)-H(32A)	126.2	Fe(2)-C(32)-H(32A)	125.9
C(34)-C(33)-C(32)	109.3(6)	C(34)-C(33)-Fe(2)	69.5(3)
C(32)-C(33)-Fe(2)	69.9(3)	C(34)-C(33)-H(33A)	125.3
C(32)-C(33)-H(33A)	125.3	Fe(2)-C(33)-H(33A)	126.8
C(33)-C(34)-C(35)	107.4(5)	C(33)-C(34)-Fe(2)	70.3(3)
C(35)-C(34)-Fe(2)	70.0(3)	C(33)-C(34)-H(34A)	126.3
C(35)-C(34)-H(34A)	126.3	Fe(2)-C(34)-H(34A)	125.1
C(34)-C(35)-C(31)	107.8(5)	C(34)-C(35)-Fe(2)	69.3(3)
C(31)-C(35)-Fe(2)	69.6(3)	C(34)-C(35)-H(35A)	126.1
C(31)-C(35)-H(35A)	126.1	Fe(2)-C(35)-H(35A)	126.6
N(2)-C(36)-H(36C)	109.5	N(2)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36C)-C(36)-H(36B)	109.5	N(2)-C(36)-H(36A)	109.5
H(36C)-C(36)-H(36A)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36A)	109.5
P(2)-C(37)-Si(3)	115.6(3)	P(2)-C(37)-Si(4)	114.8(3)
Si(3)-C(37)-Si(4)	117.2(2)	P(2)-C(37)-H(37A)	101.9
Si(3)-C(37)-H(37A)	101.9	Si(4)-C(37)-H(37A)	101.9
Si(3)-C(38)-H(38A)	109.5	Si(3)-C(38)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	Si(3)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
Si(3)-C(39)-H(39A)	109.5	Si(3)-C(39)-H(39B)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	Si(3)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
Si(3)-C(40)-H(40A)	109.5	Si(3)-C(40)-H(40B)	109.5

H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	Si(3)-C(40)-H(40C)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
Si(4)-C(41)-H(41A)	109.5	Si(4)-C(41)-H(41B)	109.5
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	Si(4)-C(41)-H(41C)	109.5
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
Si(4)-C(42)-H(42A)	109.5	Si(4)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	Si(4)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
Si(4)-C(43)-H(43A)	109.5	Si(4)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	Si(4)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
O(6)-C(44)-W(2)	177.9(7)	O(7)-C(45)-W(2)	175.4(5)
O(8)-C(46)-W(2)	179.5(5)	O(9)-C(47)-W(2)	177.1(6)
O(10)-C(48)-W(2)	177.7(5)	N(3)-C(49)-C(50)	114.7(5)
N(3)-C(49)-P(3)	62.3(2)	C(50)-C(49)-P(3)	126.2(4)
N(3)-C(49)-H(49A)	114.3	C(50)-C(49)-H(49A)	114.3
P(3)-C(49)-H(49A)	114.3	C(54)-C(50)-C(51)	107.3(5)
C(54)-C(50)-C(49)	126.5(5)	C(51)-C(50)-C(49)	126.0(6)
C(54)-C(50)-Fe(3)	69.5(3)	C(51)-C(50)-Fe(3)	69.2(3)
C(49)-C(50)-Fe(3)	122.7(4)	C(52)-C(51)-C(50)	106.9(6)
C(52)-C(51)-Fe(3)	69.7(3)	C(50)-C(51)-Fe(3)	69.2(3)
C(52)-C(51)-H(51A)	126.6	C(50)-C(51)-H(51A)	126.6
Fe(3)-C(51)-H(51A)	126.1	C(53)-C(52)-C(51)	109.6(5)
C(53)-C(52)-Fe(3)	70.6(3)	C(51)-C(52)-Fe(3)	69.6(3)
C(53)-C(52)-H(52A)	125.2	C(51)-C(52)-H(52A)	125.2
Fe(3)-C(52)-H(52A)	126.2	C(52)-C(53)-C(54)	107.7(5)
C(52)-C(53)-Fe(3)	69.4(4)	C(54)-C(53)-Fe(3)	68.9(3)
C(52)-C(53)-H(53A)	126.1	C(54)-C(53)-H(53A)	126.1

Fe(3)-C(53)-H(53A)	127.2	C(50)-C(54)-C(53)	108.5(5)
C(50)-C(54)-Fe(3)	69.7(3)	C(53)-C(54)-Fe(3)	70.3(3)
C(50)-C(54)-H(54A)	125.8	C(53)-C(54)-H(54A)	125.8
Fe(3)-C(54)-H(54A)	125.8	C(59)-C(55)-C(56)	108.1(5)
C(59)-C(55)-Fe(3)	70.3(3)	C(56)-C(55)-Fe(3)	70.4(3)
C(59)-C(55)-H(55A)	125.9	C(56)-C(55)-H(55A)	125.9
Fe(3)-C(55)-H(55A)	125.0	C(57)-C(56)-C(55)	108.1(5)
C(57)-C(56)-Fe(3)	70.2(4)	C(55)-C(56)-Fe(3)	69.2(3)
C(57)-C(56)-H(56A)	125.9	C(55)-C(56)-H(56A)	125.9
Fe(3)-C(56)-H(56A)	126.3	C(56)-C(57)-C(58)	107.4(5)
C(56)-C(57)-Fe(3)	69.7(3)	C(58)-C(57)-Fe(3)	69.6(3)
C(56)-C(57)-H(57A)	126.3	C(58)-C(57)-H(57A)	126.3
Fe(3)-C(57)-H(57A)	126.0	C(59)-C(58)-C(57)	107.9(6)
C(59)-C(58)-Fe(3)	69.6(3)	C(57)-C(58)-Fe(3)	70.0(3)
C(59)-C(58)-H(58A)	126.0	C(57)-C(58)-H(58A)	126.0
Fe(3)-C(58)-H(58A)	125.9	C(55)-C(59)-C(58)	108.4(5)
C(55)-C(59)-Fe(3)	69.7(3)	C(58)-C(59)-Fe(3)	70.2(3)
C(55)-C(59)-H(59A)	125.8	C(58)-C(59)-H(59A)	125.8
Fe(3)-C(59)-H(59A)	125.9	N(3)-C(60)-H(60C)	109.5
N(3)-C(60)-H(60B)	109.5	H(60C)-C(60)-H(60B)	109.5
N(3)-C(60)-H(60A)	109.5	H(60C)-C(60)-H(60A)	109.5
H(60B)-C(60)-H(60A)	109.5	P(3)-C(61)-Si(5)	116.2(2)
P(3)-C(61)-Si(6)	113.5(3)	Si(5)-C(61)-Si(6)	118.5(3)
P(3)-C(61)-H(61A)	101.6	Si(5)-C(61)-H(61A)	101.6
Si(6)-C(61)-H(61A)	101.6	Si(5)-C(62)-H(62A)	109.5
Si(5)-C(62)-H(62B)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
Si(5)-C(62)-H(62C)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	Si(5)-C(63)-H(63A)	109.5

Si(5)-C(63)-H(63B)	109.5	H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5
Si(5)-C(63)-H(63C)	109.5	H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5	Si(5)-C(64)-H(64A)	109.5
Si(5)-C(64)-H(64B)	109.5	H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5
Si(5)-C(64)-H(64C)	109.5	H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5
H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5	Si(6)-C(65)-H(65A)	109.5
Si(6)-C(65)-H(65B)	109.5	H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5
Si(6)-C(65)-H(65C)	109.5	H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5
H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5	Si(6)-C(66)-H(66A)	109.5
Si(6)-C(66)-H(66B)	109.5	H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5
Si(6)-C(66)-H(66C)	109.5	H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5
H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5	Si(6)-C(67)-H(67C)	109.5
Si(6)-C(67)-H(67B)	109.5	H(67C)-C(67)-H(67B)	109.5
Si(6)-C(67)-H(67A)	109.5	H(67C)-C(67)-H(67A)	109.5
H(67B)-C(67)-H(67A)	109.5	O(11)-C(68)-W(3)	176.0(5)
O(12)-C(69)-W(3)	175.9(4)	O(13)-C(70)-W(3)	176.1(5)
O(14)-C(71)-W(3)	174.4(5)	O(15)-C(72)-W(3)	179.7(5)
C(7)-Fe(1)-C(4)	169.1(3)	C(7)-Fe(1)-C(5)	131.1(3)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.8(2)	C(7)-Fe(1)-C(8)	39.8(2)
C(4)-Fe(1)-C(8)	130.6(2)	C(5)-Fe(1)-C(8)	109.1(3)
C(7)-Fe(1)-C(6)	110.0(2)	C(4)-Fe(1)-C(6)	68.3(2)
C(5)-Fe(1)-C(6)	40.58(18)	C(8)-Fe(1)-C(6)	117.5(3)
C(7)-Fe(1)-C(10)	67.6(3)	C(4)-Fe(1)-C(10)	116.1(3)
C(5)-Fe(1)-C(10)	148.8(2)	C(8)-Fe(1)-C(10)	68.0(3)
C(6)-Fe(1)-C(10)	169.3(3)	C(7)-Fe(1)-C(11)	40.5(2)
C(4)-Fe(1)-C(11)	148.6(3)	C(5)-Fe(1)-C(11)	169.7(2)
C(8)-Fe(1)-C(11)	67.9(3)	C(6)-Fe(1)-C(11)	131.1(2)
C(10)-Fe(1)-C(11)	40.4(2)	C(7)-Fe(1)-C(9)	67.8(2)

C(4)-Fe(1)-C(9)	107.7(2)	C(5)-Fe(1)-C(9)	116.0(3)
C(8)-Fe(1)-C(9)	40.5(2)	C(6)-Fe(1)-C(9)	149.0(3)
C(10)-Fe(1)-C(9)	41.0(3)	C(11)-Fe(1)-C(9)	68.6(3)
C(7)-Fe(1)-C(3)	149.7(2)	C(4)-Fe(1)-C(3)	40.7(2)
C(5)-Fe(1)-C(3)	68.6(2)	C(8)-Fe(1)-C(3)	168.8(2)
C(6)-Fe(1)-C(3)	68.5(2)	C(10)-Fe(1)-C(3)	108.0(3)
C(11)-Fe(1)-C(3)	116.3(3)	C(9)-Fe(1)-C(3)	129.7(2)
C(7)-Fe(1)-C(2)	117.7(2)	C(4)-Fe(1)-C(2)	68.6(2)
C(5)-Fe(1)-C(2)	68.4(2)	C(8)-Fe(1)-C(2)	149.4(2)
C(6)-Fe(1)-C(2)	40.4(2)	C(10)-Fe(1)-C(2)	130.4(3)
C(11)-Fe(1)-C(2)	108.8(2)	C(9)-Fe(1)-C(2)	169.1(3)
C(3)-Fe(1)-C(2)	41.00(18)	C(27)-Fe(2)-C(34)	137.9(3)
C(27)-Fe(2)-C(28)	40.4(2)	C(34)-Fe(2)-C(28)	110.5(2)
C(27)-Fe(2)-C(35)	178.0(2)	C(34)-Fe(2)-C(35)	40.7(2)
C(28)-Fe(2)-C(35)	140.1(2)	C(27)-Fe(2)-C(31)	138.5(2)
C(34)-Fe(2)-C(31)	68.6(2)	C(28)-Fe(2)-C(31)	177.1(2)
C(35)-Fe(2)-C(31)	40.8(2)	C(27)-Fe(2)-C(33)	110.5(2)
C(34)-Fe(2)-C(33)	40.2(2)	C(28)-Fe(2)-C(33)	109.9(2)
C(35)-Fe(2)-C(33)	67.6(2)	C(31)-Fe(2)-C(33)	67.6(2)
C(27)-Fe(2)-C(32)	110.2(2)	C(34)-Fe(2)-C(32)	68.3(2)
C(28)-Fe(2)-C(32)	136.8(3)	C(35)-Fe(2)-C(32)	68.2(2)
C(31)-Fe(2)-C(32)	40.4(2)	C(33)-Fe(2)-C(32)	40.2(2)
C(27)-Fe(2)-C(29)	67.8(2)	C(34)-Fe(2)-C(29)	111.4(2)
C(28)-Fe(2)-C(29)	40.2(2)	C(35)-Fe(2)-C(29)	113.7(2)
C(31)-Fe(2)-C(29)	142.6(3)	C(33)-Fe(2)-C(29)	137.6(2)
C(32)-Fe(2)-C(29)	176.9(3)	C(27)-Fe(2)-C(30)	68.4(2)
C(34)-Fe(2)-C(30)	139.8(2)	C(28)-Fe(2)-C(30)	68.3(2)
C(35)-Fe(2)-C(30)	113.6(2)	C(31)-Fe(2)-C(30)	114.2(2)

C(33)-Fe(2)-C(30)	178.2(3)	C(32)-Fe(2)-C(30)	141.3(2)
C(29)-Fe(2)-C(30)	40.8(2)	C(27)-Fe(2)-C(26)	40.9(2)
C(34)-Fe(2)-C(26)	178.8(3)	C(28)-Fe(2)-C(26)	68.5(2)
C(35)-Fe(2)-C(26)	140.5(2)	C(31)-Fe(2)-C(26)	112.3(2)
C(33)-Fe(2)-C(26)	139.2(2)	C(32)-Fe(2)-C(26)	111.8(2)
C(29)-Fe(2)-C(26)	68.5(2)	C(30)-Fe(2)-C(26)	40.78(19)
C(55)-Fe(3)-C(59)	40.0(2)	C(55)-Fe(3)-C(54)	127.8(2)
C(59)-Fe(3)-C(54)	108.8(2)	C(55)-Fe(3)-C(50)	106.0(2)
C(59)-Fe(3)-C(50)	116.51(19)	C(54)-Fe(3)-C(50)	40.8(2)
C(55)-Fe(3)-C(51)	115.9(2)	C(59)-Fe(3)-C(51)	149.6(2)
C(54)-Fe(3)-C(51)	69.1(2)	C(50)-Fe(3)-C(51)	41.66(19)
C(55)-Fe(3)-C(52)	150.4(3)	C(59)-Fe(3)-C(52)	168.8(3)
C(54)-Fe(3)-C(52)	68.2(2)	C(50)-Fe(3)-C(52)	68.8(2)
C(51)-Fe(3)-C(52)	40.7(2)	C(55)-Fe(3)-C(56)	40.45(19)
C(59)-Fe(3)-C(56)	67.5(2)	C(54)-Fe(3)-C(56)	165.6(2)
C(50)-Fe(3)-C(56)	127.0(2)	C(51)-Fe(3)-C(56)	106.6(2)
C(52)-Fe(3)-C(56)	118.2(2)	C(55)-Fe(3)-C(58)	67.6(2)
C(59)-Fe(3)-C(58)	40.19(19)	C(54)-Fe(3)-C(58)	119.3(2)
C(50)-Fe(3)-C(58)	150.8(2)	C(51)-Fe(3)-C(58)	167.3(2)
C(52)-Fe(3)-C(58)	130.9(2)	C(56)-Fe(3)-C(58)	67.6(2)
C(55)-Fe(3)-C(57)	67.9(2)	C(59)-Fe(3)-C(57)	67.8(2)
C(54)-Fe(3)-C(57)	153.0(3)	C(50)-Fe(3)-C(57)	165.7(3)
C(51)-Fe(3)-C(57)	128.0(2)	C(52)-Fe(3)-C(57)	109.7(2)
C(56)-Fe(3)-C(57)	40.1(2)	C(58)-Fe(3)-C(57)	40.5(2)
C(55)-Fe(3)-C(53)	167.2(2)	C(59)-Fe(3)-C(53)	130.8(3)
C(54)-Fe(3)-C(53)	40.78(18)	C(50)-Fe(3)-C(53)	68.7(2)
C(51)-Fe(3)-C(53)	68.5(2)	C(52)-Fe(3)-C(53)	40.0(2)
C(56)-Fe(3)-C(53)	151.9(2)	C(58)-Fe(3)-C(53)	111.0(3)

C(57)-Fe(3)-C(53)	119.9(2)	C(12)-N(1)-C(1)	116.0(5)
C(12)-N(1)-P(1)	123.4(3)	C(1)-N(1)-P(1)	69.1(3)
C(36)-N(2)-C(25)	117.0(4)	C(36)-N(2)-P(2)	124.1(3)
C(25)-N(2)-P(2)	69.2(3)	C(60)-N(3)-C(49)	115.8(5)
C(60)-N(3)-P(3)	122.8(3)	C(49)-N(3)-P(3)	69.0(3)
N(1)-P(1)-C(13)	104.7(2)	N(1)-P(1)-C(1)	49.08(19)
C(13)-P(1)-C(1)	108.0(2)	N(1)-P(1)-W(1)	121.65(16)
C(13)-P(1)-W(1)	126.37(17)	C(1)-P(1)-W(1)	122.0(2)
N(2)-P(2)-C(37)	104.2(2)	N(2)-P(2)-C(25)	48.5(2)
C(37)-P(2)-C(25)	109.8(2)	N(2)-P(2)-W(2)	120.90(17)
C(37)-P(2)-W(2)	126.94(16)	C(25)-P(2)-W(2)	120.42(17)
N(3)-P(3)-C(61)	105.1(2)	N(3)-P(3)-C(49)	48.74(19)
C(61)-P(3)-C(49)	108.5(2)	N(3)-P(3)-W(3)	120.19(16)
C(61)-P(3)-W(3)	126.58(17)	C(49)-P(3)-W(3)	122.0(2)
C(14)-Si(1)-C(15)	109.5(3)	C(14)-Si(1)-C(16)	107.0(3)
C(15)-Si(1)-C(16)	109.9(2)	C(14)-Si(1)-C(13)	106.5(2)
C(15)-Si(1)-C(13)	110.7(3)	C(16)-Si(1)-C(13)	113.1(3)
C(19)-Si(2)-C(17)	108.7(3)	C(19)-Si(2)-C(18)	107.2(3)
C(17)-Si(2)-C(18)	109.5(3)	C(19)-Si(2)-C(13)	109.7(3)
C(17)-Si(2)-C(13)	115.0(2)	(18)-Si(2)-C(13)	106.3(3)
C(39)-Si(3)-C(40)	107.7(3)	C(39)-Si(3)-C(38)	108.1(2)
C(40)-Si(3)-C(38)	109.1(3)	C(39)-Si(3)-C(37)	114.2(3)
C(40)-Si(3)-C(37)	111.5(2)	C(38)-Si(3)-C(37)	106.0(2)
C(42)-Si(4)-C(43)	107.4(3)	(42)-Si(4)-C(41)	108.4(3)
C(43)-Si(4)-C(41)	108.8(2)	C(42)-Si(4)-C(37)	108.8(2)
C(43)-Si(4)-C(37)	107.7(3)	C(41)-Si(4)-C(37)	115.4(3)
C(63)-Si(5)-C(62)	108.2(3)	C(63)-Si(5)-C(64)	107.3(3)
C(62)-Si(5)-C(64)	109.0(3)	C(63)-Si(5)-C(61)	114.6(3)

C(62)-Si(5)-C(61)	111.6(3)	C(64)-Si(5)-C(61)	105.8(2)
C(65)-Si(6)-C(66)	109.1(3)	C(65)-Si(6)-C(67)	109.3(3)
C(66)-Si(6)-C(67)	109.4(3)	C(65)-Si(6)-C(61)	108.0(3)
C(66)-Si(6)-C(61)	114.9(2)	C(67)-Si(6)-C(61)	105.9(3)
C(20)-W(1)-C(21)	86.7(2)	C(20)-W(1)-C(23)	87.0(2)
C(21)-W(1)-C(23)	173.7(2)	C(20)-W(1)-C(22)	91.4(2)
C(21)-W(1)-C(22)	88.8(2)	C(23)-W(1)-C(22)	91.7(2)
C(20)-W(1)-C(24)	90.2(2)	C(21)-W(1)-C(24)	91.3(2)
C(23)-W(1)-C(24)	88.3(2)	C(22)-W(1)-C(24)	178.3(2)
C(20)-W(1)-P(1)	177.12(17)	C(21)-W(1)-P(1)	94.06(15)
C(23)-W(1)-P(1)	92.22(15)	C(22)-W(1)-P(1)	85.83(16)
C(24)-W(1)-P(1)	92.52(17)	C(44)-W(2)-C(48)	90.8(2)
C(44)-W(2)-C(46)	89.4(2)	C(48)-W(2)-C(46)	179.6(3)
C(44)-W(2)-C(45)	87.3(3)	C(48)-W(2)-C(45)	85.4(2)
C(46)-W(2)-C(45)	94.2(2)	C(44)-W(2)-C(47)	89.2(3)
C(48)-W(2)-C(47)	91.4(2)	C(46)-W(2)-C(47)	89.0(2)
C(45)-W(2)-C(47)	175.2(2)	C(44)-W(2)-P(2)	176.03(19)
C(48)-W(2)-P(2)	92.31(14)	C(46)-W(2)-P(2)	87.54(16)
C(45)-W(2)-P(2)	90.45(15)	C(47)-W(2)-P(2)	93.21(16)
C(68)-W(3)-C(71)	85.2(2)	C(68)-W(3)-C(69)	88.0(2)
C(71)-W(3)-C(69)	172.80(19)	C(68)-W(3)-C(70)	91.6(2)
C(71)-W(3)-C(70)	87.1(2)	C(69)-W(3)-C(70)	90.7(2)
C(68)-W(3)-C(72)	89.4(2)	C(71)-W(3)-C(72)	91.3(2)
C(69)-W(3)-C(72)	91.0(2)	C(70)-W(3)-C(72)	178.0(2)
C(68)-W(3)-P(3)	175.96(17)	C(71)-W(3)-P(3)	91.50(15)
C(69)-W(3)-P(3)	95.39(15)	C(70)-W(3)-P(3)	90.52(15)
C(72)-W(3)-P(3)	88.30(16)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **27**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	14(3)		24(4)		15(3)	4(3)
C(2)	13(3)		15(3)		16(3)	2(2)
C(3)	19(4)		32(4)		24(3)	10(3)
C(4)	40(4)		37(4)		31(4)	26(3)
C(5)	19(4)		22(4)		36(4)	14(3)
C(6)	24(4)		27(4)		20(3)	13(3)
C(7)	33(4)		35(4)		26(3)	7(3)
C(8)	20(4)		44(5)		35(4)	12(3)
C(9)	50(5)		53(5)		30(4)	14(4)
C(10)	46(5)		37(5)		27(4)	-11(3)
C(11)	32(4)		34(4)		43(4)	14(4)
C(12)	37(4)		24(4)		28(3)	12(3)
C(13)	25(4)		23(4)		11(3)	7(3)
C(14)	22(4)		51(5)		43(4)	23(4)
C(15)	36(4)		34(4)		23(3)	10(3)
C(16)	46(5)		34(4)		25(3)	4(3)
C(17)	43(5)		22(4)		30(3)	4(3)
C(18)	45(5)		33(5)		59(5)	23(4)
C(19)	37(4)		29(4)		36(4)	17(3)
C(20)	32(4)		22(4)		14(3)	2(3)
C(21)	29(4)		27(4)		25(3)	13(3)
C(22)	19(4)		37(4)		20(3)	8(3)

C(23)	22(4)	25(4)	24(3)	9(3)	8(3)	-7(3)
C(24)	23(4)	26(4)	27(3)	6(3)	-1(3)	0(3)
C(25)	21(4)	27(4)	17(3)	11(3)	5(3)	4(3)
C(26)	19(3)	26(4)	21(3)	11(3)	3(3)	4(3)
C(27)	18(3)	32(4)	26(3)	13(3)	6(3)	0(3)
C(28)	31(4)	26(4)	19(3)	6(3)	0(3)	-5(3)
C(29)	32(4)	12(3)	28(3)	4(3)	10(3)	-2(3)
C(30)	20(3)	20(3)	22(3)	14(3)	2(3)	0(3)
C(31)	35(4)	31(4)	24(3)	9(3)	4(3)	-6(3)
C(32)	30(4)	27(4)	43(4)	19(3)	4(3)	11(3)
C(33)	28(4)	41(4)	33(4)	27(4)	-3(3)	-7(3)
C(34)	25(4)	36(4)	28(3)	15(3)	7(3)	7(3)
C(35)	8(3)	48(5)	41(4)	28(4)	0(3)	-7(3)
C(36)	30(4)	26(4)	29(3)	6(3)	5(3)	-9(3)
C(37)	16(3)	19(3)	14(3)	7(2)	0(2)	-1(3)
C(38)	23(4)	42(4)	36(4)	21(3)	0(3)	1(3)
C(39)	35(4)	56(5)	28(3)	25(4)	4(3)	14(4)
C(40)	27(4)	43(4)	21(3)	12(3)	-9(3)	3(3)
C(41)	30(4)	34(4)	45(4)	20(4)	8(3)	-3(3)
C(42)	35(4)	31(4)	35(4)	12(3)	-11(3)	-4(3)
C(43)	51(5)	22(4)	39(4)	10(3)	12(4)	5(4)
C(44)	31(4)	53(5)	19(3)	16(3)	-5(3)	9(4)
C(45)	20(4)	14(3)	31(4)	5(3)	7(3)	-1(3)
C(46)	26(4)	18(4)	34(4)	-3(3)	-10(3)	2(3)
C(47)	26(4)	24(4)	25(3)	4(3)	4(3)	2(3)
C(48)	14(3)	15(3)	27(3)	-9(3)	1(3)	5(3)
C(49)	19(3)	20(3)	14(3)	1(2)	2(3)	4(3)
C(50)	29(4)	18(3)	18(3)	5(3)	4(3)	9(3)

C(51)	30(4)	29(4)	25(3)	11(3)	8(3)	14(3)
C(52)	38(4)	27(4)	39(4)	22(3)	20(4)	10(3)
C(53)	31(4)	28(4)	26(3)	7(3)	9(3)	8(3)
C(54)	21(4)	25(4)	24(3)	10(3)	8(3)	6(3)
C(55)	22(4)	18(3)	25(3)	6(3)	5(3)	2(3)
C(56)	27(4)	32(4)	22(3)	8(3)	-5(3)	6(3)
C(57)	39(5)	37(4)	21(3)	10(3)	9(3)	14(4)
C(58)	26(4)	31(4)	28(3)	4(3)	3(3)	8(3)
C(59)	32(4)	24(4)	20(3)	7(3)	4(3)	10(3)
C(60)	31(4)	29(4)	24(3)	9(3)	9(3)	8(3)
C(61)	21(3)	13(3)	20(3)	4(2)	4(3)	4(3)
C(62)	33(4)	40(4)	30(3)	18(3)	-4(3)	2(3)
C(63)	40(5)	46(5)	28(3)	7(3)	-4(3)	7(4)
C(64)	28(4)	50(5)	31(4)	11(3)	0(3)	6(4)
C(65)	37(4)	26(4)	24(3)	14(3)	-1(3)	4(3)
C(66)	35(4)	29(4)	34(4)	13(3)	-2(3)	12(3)
C(67)	41(5)	32(4)	48(4)	15(4)	-4(4)	-2(4)
C(68)	22(4)	29(4)	21(3)	7(3)	-2(3)	12(3)
C(69)	24(4)	24(4)	14(3)	6(3)	4(3)	1(3)
C(70)	15(3)	35(4)	16(3)	3(3)	8(3)	4(3)
C(71)	21(4)	25(4)	22(3)	13(3)	3(3)	2(3)
C(72)	20(4)	30(4)	35(4)	19(3)	6(3)	13(3)
Fe(1)	21(1)	32(1)	21(1)	11(1)	4(1)	10(1)
Fe(2)	17(1)	24(1)	17(1)	10(1)	2(1)	0(1)
Fe(3)	20(1)	24(1)	16(1)	8(1)	2(1)	4(1)
N(1)	23(3)	24(3)	22(2)	15(2)	4(2)	5(2)
N(2)	19(3)	24(3)	17(2)	7(2)	2(2)	3(2)
N(3)	19(3)	26(3)	18(2)	13(2)	7(2)	6(2)

O(1)	25(3)	40(3)	23(2)	12(2)	3(2)	-1(2)
O(2)	35(3)	55(4)	55(3)	33(3)	3(3)	14(3)
O(3)	42(3)	43(3)	26(2)	6(2)	4(2)	-11(3)
O(4)	53(3)	39(3)	40(3)	29(2)	11(2)	17(3)
O(5)	34(3)	49(3)	24(2)	3(2)	-3(2)	2(3)
O(6)	48(4)	66(4)	42(3)	4(3)	0(3)	31(3)
O(7)	38(3)	25(3)	38(3)	5(2)	-2(2)	-4(2)
O(8)	56(4)	46(3)	39(3)	26(3)	-8(2)	2(3)
O(9)	26(3)	51(4)	48(3)	14(3)	-6(2)	-4(3)
O(10)	46(3)	40(3)	26(2)	14(2)	5(2)	9(2)
O(11)	25(3)	52(3)	34(3)	15(2)	3(2)	3(2)
O(12)	37(3)	32(3)	37(3)	14(2)	0(2)	15(2)
O(13)	31(3)	44(3)	22(2)	3(2)	-4(2)	9(2)
O(14)	38(3)	37(3)	35(2)	24(2)	3(2)	15(2)
O(15)	33(3)	29(3)	21(2)	3(2)	1(2)	6(2)
P(1)	19(1)	18(1)	14(1)	5(1)	1(1)	3(1)
P(2)	17(1)	19(1)	17(1)	7(1)	0(1)	1(1)
P(3)	18(1)	23(1)	16(1)	9(1)	1(1)	4(1)
Si(1)	22(1)	27(1)	22(1)	6(1)	-4(1)	3(1)
Si(2)	30(1)	19(1)	25(1)	7(1)	-4(1)	1(1)
Si(3)	21(1)	32(1)	21(1)	13(1)	0(1)	7(1)
Si(4)	24(1)	24(1)	23(1)	10(1)	-2(1)	0(1)
Si(5)	22(1)	28(1)	18(1)	4(1)	-1(1)	4(1)
Si(6)	28(1)	22(1)	21(1)	7(1)	2(1)	2(1)
W(1)	20(1)	23(1)	17(1)	8(1)	2(1)	0(1)
W(2)	20(1)	23(1)	21(1)	5(1)	1(1)	5(1)
W(3)	17(1)	22(1)	17(1)	8(1)	2(1)	5(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **27**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3239	-20	4893	22
H(3A)	3059	-886	5911	28
H(4A)	1647	-1598	6358	38
H(5A)	291	-1852	5464	30
H(6A)	847	-1274	4469	27
H(7A)	678	828	5358	37
H(8A)	-330	153	6101	39
H(9A)	647	128	7171	51
H(10A)	2284	846	7075	49
H(11A)	2295	1274	5944	43
H(12C)	2029	685	3667	42
H(12B)	3044	815	4041	42
H(12A)	2162	971	4528	42
H(13A)	1902	-2008	3687	24
H(14A)	179	-2131	3134	57
H(14B)	365	-3115	2827	57
H(14C)	-74	-2684	2302	57
H(15A)	2189	-988	2171	46
H(15B)	1337	-758	2680	46
H(15C)	1145	-1302	1839	46
H(16A)	1803	-3647	1754	54
H(16B)	2486	-2950	1525	54

H(16C)	1416	-3165	1247	54
H(17A)	4273	-2860	2645	50
H(17B)	3458	-3548	2149	50
H(17C)	4086	-3815	2693	50
H(18A)	1669	-4049	2823	67
H(18B)	1624	-3714	3685	67
H(18C)	2311	-4392	3306	67
H(19A)	3152	-2574	4617	49
H(19B)	4051	-2175	4307	49
H(19C)	3917	-3171	4250	49
H(25A)	2306	1499	11249	25
H(27A)	2910	2830	12536	30
H(28A)	2203	4094	13333	32
H(29A)	829	4293	12643	30
H(30A)	687	3152	11393	23
H(31A)	-60	1169	11812	37
H(32A)	1350	1054	12524	37
H(33A)	1437	2217	13741	38
H(34A)	133	3093	13787	34
H(35A)	-833	2422	12603	36
H(36C)	593	636	9824	45
H(36B)	686	644	10641	45
H(36A)	1517	395	10114	45
H(37A)	1987	3300	10568	20
H(38A)	1049	4336	9967	48
H(38B)	379	3523	10039	48
H(38C)	347	3753	9307	48
H(39A)	2819	3114	8512	54

H(39B)	2580	4062	8932	54
H(39C)	1898	3418	8284	54
H(40A)	683	1708	9158	45
H(40B)	1560	1543	8667	45
H(40C)	713	1933	8423	45
H(41A)	4173	3760	9303	53
H(41B)	4624	3173	9684	53
H(41C)	4950	4193	9946	53
H(42A)	4156	3315	11249	51
H(42B)	3545	4039	11680	51
H(42C)	4561	4315	11450	51
H(43A)	2708	5107	10986	56
H(43B)	2833	5001	10151	56
H(43C)	3690	5427	10728	56
H(49A)	6429	2870	1725	22
H(51A)	6822	3785	729	32
H(52A)	8349	4306	290	38
H(53A)	9651	4313	1142	34
H(54A)	8953	3769	2127	27
H(55A)	7102	1525	756	27
H(56A)	7147	1896	-397	32
H(57A)	8828	2288	-626	38
H(58A)	9815	2128	383	36
H(59A)	8740	1649	1223	30
H(60C)	7418	1933	2879	41
H(60B)	7262	1701	2024	41
H(60A)	6425	1965	2540	41
H(61A)	7980	4686	2972	21

H(62A)	8246	3293	3948	49
H(62B)	7439	3635	4473	49
H(62C)	8491	3807	4788	49
H(63A)	7464	5621	5148	58
H(63B)	8263	6245	4938	58
H(63C)	8521	5667	5407	58
H(64A)	9606	5545	3821	55
H(64B)	9622	4525	3493	55
H(64C)	9927	5030	4326	55
H(65A)	5857	5068	2440	41
H(65B)	6780	5337	2078	41
H(65C)	6129	6047	2463	41
H(66A)	6659	6387	4570	47
H(66B)	5762	5808	4097	47
H(66C)	6087	6756	4063	47
H(67C)	7888	7129	3383	61
H(67B)	8459	6364	2968	61
H(67A)	8467	6694	3832	61

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **27**.

N(1)-C(1)-C(2)-C(6)	9.3(8)
P(1)-C(1)-C(2)-C(6)	-62.8(7)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-167.5(5)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	120.4(5)
N(1)-C(1)-C(2)-Fe(1)	-79.5(6)
P(1)-C(1)-C(2)-Fe(1)	-151.6(3)
C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.4(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	176.9(5)
Fe(1)-C(2)-C(3)-C(4)	58.7(4)
C(6)-C(2)-C(3)-Fe(1)	-59.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Fe(1)	118.2(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.6(6)
Fe(1)-C(3)-C(4)-C(5)	59.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-Fe(1)	-59.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.6(6)
Fe(1)-C(4)-C(5)-C(6)	59.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)-Fe(1)	-60.1(4)
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	0.0(6)
C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	-177.2(5)
Fe(1)-C(2)-C(6)-C(5)	-59.1(4)
C(3)-C(2)-C(6)-Fe(1)	59.1(4)
C(1)-C(2)-C(6)-Fe(1)	-118.2(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	0.3(6)
Fe(1)-C(5)-C(6)-C(2)	59.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)-Fe(1)	-59.1(4)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.7(7)

Fe(1)-C(7)-C(8)-C(9)	59.3(4)
C(11)-C(7)-C(8)-Fe(1)	-60.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.8(7)
Fe(1)-C(8)-C(9)-C(10)	59.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)-Fe(1)	-59.0(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.6(7)
Fe(1)-C(9)-C(10)-C(11)	59.3(4)
C(8)-C(9)-C(10)-Fe(1)	-59.9(4)
C(8)-C(7)-C(11)-C(10)	0.3(7)
Fe(1)-C(7)-C(11)-C(10)	-59.8(4)
C(8)-C(7)-C(11)-Fe(1)	60.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(7)	0.2(7)
Fe(1)-C(10)-C(11)-C(7)	59.3(4)
C(9)-C(10)-C(11)-Fe(1)	-59.2(5)
N(2)-C(25)-C(26)-C(27)	173.4(5)
P(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-112.5(6)
N(2)-C(25)-C(26)-C(30)	-5.0(8)
P(2)-C(25)-C(26)-C(30)	69.0(8)
N(2)-C(25)-C(26)-Fe(2)	86.0(5)
P(2)-C(25)-C(26)-Fe(2)	160.0(3)
C(30)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.2(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.9(5)
Fe(2)-C(26)-C(27)-C(28)	-60.2(4)
C(30)-C(26)-C(27)-Fe(2)	59.1(3)
C(25)-C(26)-C(27)-Fe(2)	-119.7(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.0(6)
Fe(2)-C(27)-C(28)-C(29)	-59.6(4)
C(26)-C(27)-C(28)-Fe(2)	60.6(4)

C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.5(6)
Fe(2)-C(28)-C(29)-C(30)	-59.4(4)
C(27)-C(28)-C(29)-Fe(2)	59.0(4)
C(28)-C(29)-C(30)-C(26)	-0.3(6)
Fe(2)-C(29)-C(30)-C(26)	-59.5(3)
C(28)-C(29)-C(30)-Fe(2)	59.2(4)
C(27)-C(26)-C(30)-C(29)	0.9(6)
C(25)-C(26)-C(30)-C(29)	179.6(5)
Fe(2)-C(26)-C(30)-C(29)	59.1(3)
C(27)-C(26)-C(30)-Fe(2)	-58.3(3)
C(25)-C(26)-C(30)-Fe(2)	120.4(6)
C(35)-C(31)-C(32)-C(33)	0.2(6)
Fe(2)-C(31)-C(32)-C(33)	59.8(4)
C(35)-C(31)-C(32)-Fe(2)	-59.5(4)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-1.2(6)
Fe(2)-C(32)-C(33)-C(34)	58.5(4)
C(31)-C(32)-C(33)-Fe(2)	-59.7(4)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.6(6)
Fe(2)-C(33)-C(34)-C(35)	60.4(4)
C(32)-C(33)-C(34)-Fe(2)	-58.8(4)
C(33)-C(34)-C(35)-C(31)	-1.5(6)
Fe(2)-C(34)-C(35)-C(31)	59.1(4)
C(33)-C(34)-C(35)-Fe(2)	-60.6(4)
C(32)-C(31)-C(35)-C(34)	0.7(6)
Fe(2)-C(31)-C(35)-C(34)	-59.0(4)
C(32)-C(31)-C(35)-Fe(2)	59.7(4)
N(3)-C(49)-C(50)-C(54)	-7.4(8)
P(3)-C(49)-C(50)-C(54)	65.3(7)

N(3)-C(49)-C(50)-C(51)	166.9(5)
P(3)-C(49)-C(50)-C(51)	-120.4(6)
N(3)-C(49)-C(50)-Fe(3)	80.1(6)
P(3)-C(49)-C(50)-Fe(3)	152.8(3)
C(54)-C(50)-C(51)-C(52)	-0.5(6)
C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	-175.7(5)
Fe(3)-C(50)-C(51)-C(52)	-59.8(4)
C(54)-C(50)-C(51)-Fe(3)	59.3(4)
C(49)-C(50)-C(51)-Fe(3)	-116.0(5)
C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	0.0(7)
Fe(3)-C(51)-C(52)-C(53)	-59.4(4)
C(50)-C(51)-C(52)-Fe(3)	59.4(4)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	0.5(7)
Fe(3)-C(52)-C(53)-C(54)	-58.3(4)
C(51)-C(52)-C(53)-Fe(3)	58.8(4)
C(51)-C(50)-C(54)-C(53)	0.8(6)
C(49)-C(50)-C(54)-C(53)	176.0(5)
Fe(3)-C(50)-C(54)-C(53)	59.9(4)
C(51)-C(50)-C(54)-Fe(3)	-59.1(4)
C(49)-C(50)-C(54)-Fe(3)	116.1(5)
C(52)-C(53)-C(54)-C(50)	-0.8(6)
Fe(3)-C(53)-C(54)-C(50)	-59.4(4)
C(52)-C(53)-C(54)-Fe(3)	58.7(4)
C(59)-C(55)-C(56)-C(57)	-0.9(7)
Fe(3)-C(55)-C(56)-C(57)	59.6(4)
C(59)-C(55)-C(56)-Fe(3)	-60.4(4)
C(55)-C(56)-C(57)-C(58)	0.6(7)
Fe(3)-C(56)-C(57)-C(58)	59.6(4)

C(55)-C(56)-C(57)-Fe(3)	-59.0(4)
C(56)-C(57)-C(58)-C(59)	-0.2(7)
Fe(3)-C(57)-C(58)-C(59)	59.5(4)
C(56)-C(57)-C(58)-Fe(3)	-59.7(4)
C(56)-C(55)-C(59)-C(58)	0.7(7)
Fe(3)-C(55)-C(59)-C(58)	-59.7(4)
C(56)-C(55)-C(59)-Fe(3)	60.5(4)
C(57)-C(58)-C(59)-C(55)	-0.3(7)
Fe(3)-C(58)-C(59)-C(55)	59.4(4)
C(57)-C(58)-C(59)-Fe(3)	-59.7(4)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(4)	30.1(14)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(4)	150.2(12)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(5)	68.3(4)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(5)	-171.6(3)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(8)	120.1(5)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(6)	109.3(4)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(6)	-130.6(3)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(10)	-81.9(4)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(10)	38.2(3)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(11)	-120.1(5)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(9)	-37.5(4)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(9)	82.6(4)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(3)	-169.5(5)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(3)	-49.3(6)
C(8)-C(7)-Fe(1)-C(2)	152.9(4)
C(11)-C(7)-Fe(1)-C(2)	-87.0(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(7)	45.5(14)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(7)	165.0(12)

C(3)-C(4)-Fe(1)-C(5)	119.4(5)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(8)	70.5(4)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(8)	-170.0(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(6)	-37.7(3)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(6)	81.7(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(10)	153.0(3)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(10)	-87.6(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(11)	-172.7(4)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(11)	-53.2(5)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(9)	109.5(4)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(9)	-131.0(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(3)	-119.4(5)
C(5)-C(4)-Fe(1)-C(2)	-81.3(3)
C(3)-C(4)-Fe(1)-C(2)	38.1(3)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(7)	71.3(4)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(7)	-169.7(3)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(4)	-119.1(5)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(8)	110.2(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(8)	-130.7(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(6)	119.1(5)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(10)	-171.0(5)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(10)	-52.0(6)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(11)	39.0(14)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(11)	158.1(12)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(9)	153.6(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(9)	-87.3(4)
C(6)-C(5)-Fe(1)-C(3)	-81.5(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(3)	37.6(3)

C(6)-C(5)-Fe(1)-C(2)	-37.2(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)-C(2)	81.8(3)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(7)	-119.8(6)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(4)	-172.8(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(4)	67.3(5)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(5)	-132.2(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(5)	108.0(4)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(6)	-88.7(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(6)	151.4(4)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(10)	81.1(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(10)	-38.7(4)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(11)	37.3(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(11)	-82.5(5)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(9)	119.8(6)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(3)	151.6(13)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(3)	31.8(16)
C(7)-C(8)-Fe(1)-C(2)	-52.6(7)
C(9)-C(8)-Fe(1)-C(2)	-172.4(5)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(7)	109.6(3)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(7)	-130.6(3)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(4)	-82.0(3)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(4)	37.9(3)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(5)	-119.8(4)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(8)	152.4(3)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(8)	-87.7(4)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(10)	34.3(14)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(10)	154.2(12)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(11)	68.7(4)

C(5)-C(6)-Fe(1)-C(11)	-171.4(4)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(9)	-170.6(4)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(9)	-50.7(5)
C(2)-C(6)-Fe(1)-C(3)	-38.0(3)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(3)	81.8(3)
C(5)-C(6)-Fe(1)-C(2)	119.8(4)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(7)	-38.2(3)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(7)	81.4(4)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(4)	153.0(4)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(4)	-87.4(4)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(5)	-172.1(4)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(5)	-52.5(6)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(8)	-81.3(4)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(8)	38.3(3)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(6)	41.0(14)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(6)	160.7(11)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(11)	119.6(6)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(9)	-119.6(6)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(3)	109.8(4)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(3)	-130.6(4)
C(11)-C(10)-Fe(1)-C(2)	69.8(4)
C(9)-C(10)-Fe(1)-C(2)	-170.6(3)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(7)	118.2(5)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(4)	-169.6(4)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(4)	-51.5(6)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(5)	38.3(14)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(5)	156.4(12)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(8)	-36.7(3)

C(10)-C(11)-Fe(1)-C(8)	81.5(4)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(6)	71.2(4)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(6)	-170.7(4)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(10)	-118.2(5)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(9)	-80.4(4)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(9)	37.7(4)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(3)	154.7(3)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(3)	-87.1(4)
C(7)-C(11)-Fe(1)-C(2)	110.8(3)
C(10)-C(11)-Fe(1)-C(2)	-131.0(4)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(7)	36.8(4)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(7)	-81.0(4)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(4)	-132.6(4)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(4)	109.6(4)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(5)	-89.4(4)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(5)	152.8(4)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(8)	-117.8(6)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(6)	-55.3(6)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(6)	-173.1(4)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(10)	117.8(6)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(11)	80.6(4)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(11)	-37.3(4)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(3)	-172.4(4)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(3)	69.8(5)
C(8)-C(9)-Fe(1)-C(2)	159.1(11)
C(10)-C(9)-Fe(1)-C(2)	41.2(14)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(7)	-174.4(5)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(7)	-55.6(6)

C(2)-C(3)-Fe(1)-C(4)	118.9(5)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(5)	-37.6(3)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(5)	81.2(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(8)	42.6(15)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(8)	161.5(13)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(6)	-81.4(4)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(6)	37.5(3)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(10)	109.3(4)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(10)	-131.8(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(11)	152.3(4)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(11)	-88.9(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(9)	69.0(5)
C(2)-C(3)-Fe(1)-C(9)	-172.1(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)-C(2)	-118.9(5)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(7)	-88.8(4)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(7)	152.0(4)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(7)	32.4(6)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(4)	81.3(4)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(4)	-37.9(4)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(4)	-157.5(5)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(5)	37.4(3)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(5)	-81.8(4)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(5)	158.6(5)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(8)	-53.9(6)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(8)	-173.0(5)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(8)	67.4(7)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(6)	-119.2(5)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(6)	121.2(6)

C(6)-C(2)-Fe(1)-C(10)	-172.1(3)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(10)	68.7(4)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(10)	-50.9(5)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(11)	-132.1(3)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(11)	108.7(4)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(11)	-10.9(5)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(9)	153.3(12)
C(3)-C(2)-Fe(1)-C(9)	34.1(14)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(9)	-85.5(13)
C(6)-C(2)-Fe(1)-C(3)	119.2(5)
C(1)-C(2)-Fe(1)-C(3)	-119.6(6)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(34)	-60.3(5)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(34)	180.0(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(28)	-119.7(5)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(35)	-105(8)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(35)	135(8)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(31)	-175.9(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(31)	64.4(5)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(33)	-96.9(4)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(33)	143.4(3)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(32)	-140.0(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(32)	100.4(3)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(29)	37.4(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(29)	-82.2(3)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(30)	81.5(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)-C(30)	-38.1(3)
C(28)-C(27)-Fe(2)-C(26)	119.7(5)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(27)	-59.9(5)

C(35)-C(34)-Fe(2)-C(27)	-177.9(4)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(28)	-96.8(4)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(28)	145.2(4)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(35)	118.0(6)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(31)	80.2(4)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(31)	-37.8(4)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(33)	-118.0(6)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(32)	36.7(4)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(32)	-81.3(4)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(29)	-140.0(4)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(29)	102.0(4)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(30)	-177.2(4)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(30)	64.9(5)
C(33)-C(34)-Fe(2)-C(26)	-60(11)
C(35)-C(34)-Fe(2)-C(26)	-178(100)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(27)	119.3(5)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(34)	141.6(3)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(34)	-99.2(3)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(35)	177.1(3)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(35)	-63.7(4)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(31)	69(4)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(31)	-171(4)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(33)	98.6(4)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(33)	-142.1(3)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(32)	61.8(4)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(32)	-178.9(3)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(29)	-119.3(5)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(30)	-81.7(3)

C(29)-C(28)-Fe(2)-C(30)	37.6(3)
C(27)-C(28)-Fe(2)-C(26)	-37.7(3)
C(29)-C(28)-Fe(2)-C(26)	81.6(3)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(27)	47(8)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(27)	-73(8)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(34)	-119.3(5)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(28)	-56.5(5)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(28)	-175.8(3)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(31)	119.3(5)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(33)	38.1(3)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(33)	-81.2(4)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(32)	81.7(4)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(32)	-37.7(3)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(29)	-95.7(4)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(29)	145.0(3)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(30)	-140.4(3)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(30)	100.3(4)
C(34)-C(35)-Fe(2)-C(26)	179.9(3)
C(31)-C(35)-Fe(2)-C(26)	60.6(5)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(27)	58.3(5)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(27)	177.2(3)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(34)	-81.3(3)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(34)	37.6(3)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(28)	-8(5)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(28)	111(4)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(35)	-118.9(5)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(33)	-37.8(3)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(33)	81.1(3)

C(35)-C(31)-Fe(2)-C(32)	118.9(5)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(29)	-178.8(3)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(29)	-59.9(5)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(30)	142.4(3)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(30)	-98.7(3)
C(32)-C(31)-Fe(2)-C(26)	97.9(3)
C(35)-C(31)-Fe(2)-C(26)	-143.2(3)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(27)	141.8(4)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(27)	-97.4(4)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(34)	120.8(6)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(28)	98.6(4)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(28)	-140.6(4)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(35)	-38.5(4)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(35)	82.3(4)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(31)	-82.9(4)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(31)	37.9(4)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(32)	-120.8(6)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(29)	62.6(5)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(29)	-176.6(4)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(30)	91(7)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(30)	-148(7)
C(34)-C(33)-Fe(2)-C(26)	178.4(4)
C(32)-C(33)-Fe(2)-C(26)	-60.8(6)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(27)	98.2(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(27)	-143.1(3)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(34)	-36.6(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(34)	82.1(4)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(28)	60.7(5)

C(31)-C(32)-Fe(2)-C(28)	179.4(3)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(35)	-80.6(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(35)	38.1(3)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(31)	-118.7(5)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(33)	118.7(5)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(29)	48(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(29)	167(4)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(30)	178.5(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(30)	-62.8(5)
C(33)-C(32)-Fe(2)-C(26)	142.1(4)
C(31)-C(32)-Fe(2)-C(26)	-99.2(4)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(27)	-37.6(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(27)	82.1(3)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(34)	97.0(4)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(34)	-143.3(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(28)	119.7(5)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(35)	141.1(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(35)	-99.2(4)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(31)	179.3(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(31)	-61.0(5)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(33)	59.0(5)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(33)	178.7(4)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(32)	14(4)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(32)	133(4)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(30)	-119.7(5)
C(28)-C(29)-Fe(2)-C(26)	-81.8(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)-C(26)	37.9(3)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(27)	-80.7(4)

C(26)-C(30)-Fe(2)-C(27)	38.2(4)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(34)	59.4(5)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(34)	178.4(4)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(28)	-37.1(3)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(28)	81.8(4)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(35)	99.5(4)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(35)	-141.5(4)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(31)	144.4(4)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(31)	-96.6(4)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(33)	-29(7)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(33)	90(7)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(32)	-176.4(4)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(32)	-57.5(5)
C(26)-C(30)-Fe(2)-C(29)	119.0(5)
C(29)-C(30)-Fe(2)-C(26)	-119.0(5)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(27)	-118.5(5)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(27)	118.8(6)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(34)	0(11)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(34)	-119(11)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(34)	119(11)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(28)	37.2(3)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(28)	-81.3(4)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(28)	156.0(6)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(35)	-177.8(4)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(35)	63.7(5)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(35)	-59.0(6)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(31)	-139.8(3)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(31)	101.7(4)

C(25)-C(26)-Fe(2)-C(31)	-21.0(6)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(33)	-58.7(5)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(33)	-177.2(4)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(33)	60.1(7)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(32)	-96.1(4)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(32)	145.4(4)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(32)	22.7(6)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(29)	80.6(4)
C(30)-C(26)-Fe(2)-C(29)	-37.9(4)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(29)	-160.6(6)
C(27)-C(26)-Fe(2)-C(30)	118.5(5)
C(25)-C(26)-Fe(2)-C(30)	-122.7(7)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(59)	-118.6(4)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(54)	-73.1(4)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(54)	168.3(3)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(50)	-112.4(3)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(50)	129.0(3)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(51)	-155.9(3)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(51)	85.4(4)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(52)	172.5(4)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(52)	53.9(5)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(56)	118.6(4)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(58)	37.4(3)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(58)	-81.2(3)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(57)	81.3(3)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(57)	-37.3(3)
C(59)-C(55)-Fe(3)-C(53)	-48.8(11)
C(56)-C(55)-Fe(3)-C(53)	-167.4(9)

C(58)-C(59)-Fe(3)-C(55)	119.4(5)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(54)	127.0(3)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(54)	-113.5(4)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(50)	83.4(4)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(50)	-157.2(4)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(51)	46.5(6)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(51)	165.9(5)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(52)	-160.8(11)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(52)	-41.4(13)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(56)	-38.1(3)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(56)	81.4(4)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(58)	-119.4(5)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(57)	-81.6(4)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(57)	37.8(4)
C(55)-C(59)-Fe(3)-C(53)	167.3(3)
C(58)-C(59)-Fe(3)-C(53)	-73.3(4)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(55)	-68.6(4)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(55)	172.0(3)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(59)	-109.1(3)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(59)	131.4(3)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(50)	-119.4(4)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(51)	38.6(3)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(51)	-80.9(3)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(52)	82.4(3)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(52)	-37.0(3)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(56)	-36.7(10)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(56)	-156.1(8)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(58)	-151.9(3)

C(53)-C(54)-Fe(3)-C(58)	88.7(4)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(57)	173.2(4)
C(53)-C(54)-Fe(3)-C(57)	53.7(6)
C(50)-C(54)-Fe(3)-C(53)	119.4(4)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(55)	130.1(3)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(55)	-111.1(4)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(55)	9.1(5)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(59)	88.4(4)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(59)	-152.8(4)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(59)	-32.5(6)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(54)	118.8(5)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(54)	-121.0(6)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(51)	-118.8(5)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(51)	120.2(7)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(52)	-80.7(4)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(52)	38.1(4)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(52)	158.3(5)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(56)	169.3(3)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(56)	-72.0(4)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(56)	48.3(5)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(58)	57.5(6)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(58)	176.3(5)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(58)	-63.5(8)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(57)	-167.3(8)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(57)	-48.5(10)
C(49)-C(50)-Fe(3)-C(57)	71.7(10)
C(54)-C(50)-Fe(3)-C(53)	-37.6(3)
C(51)-C(50)-Fe(3)-C(53)	81.2(4)

C(49)-C(50)-Fe(3)-C(53)	-158.6(5)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(55)	-156.7(4)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(55)	85.2(4)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(59)	172.1(5)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(59)	54.0(7)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(54)	80.4(4)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(54)	-37.8(3)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(50)	118.2(6)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(52)	-118.2(6)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(56)	-114.2(4)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(56)	127.6(4)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(58)	-53.6(14)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(58)	-171.8(11)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(57)	-75.4(5)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(57)	166.4(4)
C(52)-C(51)-Fe(3)-C(53)	36.5(3)
C(50)-C(51)-Fe(3)-C(53)	-81.7(4)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(55)	166.9(4)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(55)	46.2(6)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(59)	-38.5(13)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(59)	-159.2(10)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(54)	37.7(3)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(54)	-83.0(4)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(50)	81.7(3)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(50)	-38.9(4)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(51)	120.7(5)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(56)	-156.6(3)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(56)	82.7(4)

C(53)-C(52)-Fe(3)-C(58)	-72.8(4)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(58)	166.5(4)
C(53)-C(52)-Fe(3)-C(57)	-113.4(3)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(57)	125.9(4)
C(51)-C(52)-Fe(3)-C(53)	-120.7(5)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(55)	-119.4(5)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(59)	-81.7(4)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(59)	37.7(3)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(54)	-159.5(8)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(54)	-40.1(10)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(50)	171.2(3)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(50)	-69.3(4)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(51)	130.0(3)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(51)	-110.6(3)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(52)	87.5(4)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(52)	-153.0(3)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(58)	-38.1(3)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(58)	81.3(3)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(57)	119.4(5)
C(57)-C(56)-Fe(3)-C(53)	54.7(6)
C(55)-C(56)-Fe(3)-C(53)	174.1(4)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(55)	-37.3(3)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(55)	81.7(4)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(59)	119.0(6)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(54)	84.7(4)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(54)	-156.3(4)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(50)	45.4(7)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(50)	164.4(5)

C(59)-C(58)-Fe(3)-C(51)	-145.8(11)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(51)	-26.8(14)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(52)	170.2(4)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(52)	-70.8(5)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(56)	-81.2(4)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(56)	37.8(4)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(57)	-119.0(6)
C(59)-C(58)-Fe(3)-C(53)	129.0(4)
C(57)-C(58)-Fe(3)-C(53)	-112.0(4)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(55)	37.6(3)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(55)	-80.9(4)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(59)	81.0(4)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(59)	-37.6(4)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(54)	168.9(4)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(54)	50.4(6)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(50)	-29.5(10)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(50)	-148.0(8)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(51)	-68.7(4)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(51)	172.8(4)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(52)	-110.8(4)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(52)	130.7(4)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(56)	-118.5(5)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(58)	118.5(5)
C(56)-C(57)-Fe(3)-C(53)	-153.7(3)
C(58)-C(57)-Fe(3)-C(53)	87.8(4)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(55)	-149.5(9)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(55)	-29.9(11)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(59)	170.8(3)

C(54)-C(53)-Fe(3)-C(59)	-69.6(4)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(54)	-119.6(5)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(50)	-82.0(3)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(50)	37.7(3)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(51)	-37.1(3)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(51)	82.6(3)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(52)	119.6(5)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(56)	48.0(6)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(56)	167.6(4)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(58)	129.4(3)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(58)	-111.0(3)
C(52)-C(53)-Fe(3)-C(57)	85.4(4)
C(54)-C(53)-Fe(3)-C(57)	-155.0(3)
C(2)-C(1)-N(1)-C(12)	123.3(5)
P(1)-C(1)-N(1)-C(12)	-118.0(4)
C(2)-C(1)-N(1)-P(1)	-118.7(4)
C(26)-C(25)-N(2)-C(36)	-123.5(5)
P(2)-C(25)-N(2)-C(36)	118.6(4)
C(26)-C(25)-N(2)-P(2)	117.8(5)
C(50)-C(49)-N(3)-C(60)	-123.1(5)
P(3)-C(49)-N(3)-C(60)	117.3(4)
C(50)-C(49)-N(3)-P(3)	119.5(4)
C(12)-N(1)-P(1)-C(13)	-150.7(4)
C(1)-N(1)-P(1)-C(13)	101.3(3)
C(12)-N(1)-P(1)-C(1)	108.0(5)
C(12)-N(1)-P(1)-W(1)	1.2(5)
C(1)-N(1)-P(1)-W(1)	-106.8(3)
Si(1)-C(13)-P(1)-N(1)	69.8(3)

Si(2)-C(13)-P(1)-N(1)	-147.1(2)
Si(1)-C(13)-P(1)-C(1)	121.0(3)
Si(2)-C(13)-P(1)-C(1)	-95.9(3)
Si(1)-C(13)-P(1)-W(1)	-80.3(3)
Si(2)-C(13)-P(1)-W(1)	62.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)-N(1)	101.8(5)
C(2)-C(1)-P(1)-C(13)	7.7(5)
N(1)-C(1)-P(1)-C(13)	-94.0(3)
C(2)-C(1)-P(1)-W(1)	-152.1(4)
N(1)-C(1)-P(1)-W(1)	106.1(3)
C(36)-N(2)-P(2)-C(37)	146.7(4)
C(25)-N(2)-P(2)-C(37)	-104.0(3)
C(36)-N(2)-P(2)-C(25)	-109.3(5)
C(36)-N(2)-P(2)-W(2)	-4.3(5)
C(25)-N(2)-P(2)-W(2)	105.0(3)
Si(3)-C(37)-P(2)-N(2)	-71.4(3)
Si(4)-C(37)-P(2)-N(2)	147.3(3)
Si(3)-C(37)-P(2)-C(25)	-122.0(3)
Si(4)-C(37)-P(2)-C(25)	96.7(3)
Si(3)-C(37)-P(2)-W(2)	77.2(3)
Si(4)-C(37)-P(2)-W(2)	-64.1(3)
C(26)-C(25)-P(2)-N(2)	-105.2(6)
N(2)-C(25)-P(2)-C(37)	91.7(3)
C(26)-C(25)-P(2)-C(37)	-13.4(6)
N(2)-C(25)-P(2)-W(2)	-106.0(3)
C(26)-C(25)-P(2)-W(2)	148.8(4)
C(60)-N(3)-P(3)-C(61)	150.5(4)
C(49)-N(3)-P(3)-C(61)	-101.6(3)

C(60)-N(3)-P(3)-C(49)	-107.9(5)
C(60)-N(3)-P(3)-W(3)	-0.1(5)
C(49)-N(3)-P(3)-W(3)	107.8(3)
Si(5)-C(61)-P(3)-N(3)	-70.2(3)
Si(6)-C(61)-P(3)-N(3)	147.2(2)
Si(5)-C(61)-P(3)-C(49)	-121.1(3)
Si(6)-C(61)-P(3)-C(49)	96.3(3)
Si(5)-C(61)-P(3)-W(3)	78.0(3)
Si(6)-C(61)-P(3)-W(3)	-64.6(3)
C(50)-C(49)-P(3)-N(3)	-101.5(5)
N(3)-C(49)-P(3)-C(61)	94.1(3)
C(50)-C(49)-P(3)-C(61)	-7.4(5)
N(3)-C(49)-P(3)-W(3)	-103.9(3)
C(50)-C(49)-P(3)-W(3)	154.5(4)
P(1)-C(13)-Si(1)-C(14)	-125.6(3)
Si(2)-C(13)-Si(1)-C(14)	92.4(3)
P(1)-C(13)-Si(1)-C(15)	-6.7(4)
Si(2)-C(13)-Si(1)-C(15)	-148.6(3)
P(1)-C(13)-Si(1)-C(16)	117.1(3)
Si(2)-C(13)-Si(1)-C(16)	-24.8(4)
P(1)-C(13)-Si(2)-C(19)	44.1(3)
Si(1)-C(13)-Si(2)-C(19)	-173.6(3)
P(1)-C(13)-Si(2)-C(17)	-78.9(3)
Si(1)-C(13)-Si(2)-C(17)	63.5(4)
P(1)-C(13)-Si(2)-C(18)	159.7(3)
Si(1)-C(13)-Si(2)-C(18)	-57.9(4)
P(2)-C(37)-Si(3)-C(39)	-115.1(3)
Si(4)-C(37)-Si(3)-C(39)	25.2(4)

P(2)-C(37)-Si(3)-C(40)	7.3(4)
Si(4)-C(37)-Si(3)-C(40)	147.6(3)
P(2)-C(37)-Si(3)-C(38)	125.9(3)
Si(4)-C(37)-Si(3)-C(38)	-93.7(3)
P(2)-C(37)-Si(4)-C(42)	-46.5(3)
Si(3)-C(37)-Si(4)-C(42)	172.8(3)
P(2)-C(37)-Si(4)-C(43)	-162.7(3)
Si(3)-C(37)-Si(4)-C(43)	56.6(3)
P(2)-C(37)-Si(4)-C(41)	75.5(3)
Si(3)-C(37)-Si(4)-C(41)	-65.2(4)
P(3)-C(61)-Si(5)-C(63)	-118.0(3)
Si(6)-C(61)-Si(5)-C(63)	22.6(4)
P(3)-C(61)-Si(5)-C(62)	5.5(4)
Si(6)-C(61)-Si(5)-C(62)	146.1(3)
P(3)-C(61)-Si(5)-C(64)	123.9(3)
Si(6)-C(61)-Si(5)-C(64)	-95.5(3)
P(3)-C(61)-Si(6)-C(65)	-39.9(3)
Si(5)-C(61)-Si(6)-C(65)	178.4(3)
P(3)-C(61)-Si(6)-C(66)	82.2(4)
Si(5)-C(61)-Si(6)-C(66)	-59.5(4)
P(3)-C(61)-Si(6)-C(67)	-156.9(3)
Si(5)-C(61)-Si(6)-C(67)	61.4(3)
O(1)-C(20)-W(1)-C(21)	-88(56)
O(1)-C(20)-W(1)-C(23)	92(56)
O(1)-C(20)-W(1)-C(22)	0(56)
O(1)-C(20)-W(1)-C(24)	-180(100)
O(1)-C(20)-W(1)-P(1)	18(58)
O(2)-C(21)-W(1)-C(20)	11(5)

O(2)-C(21)-W(1)-C(23)	14(7)
O(2)-C(21)-W(1)-C(22)	-80(5)
O(2)-C(21)-W(1)-C(24)	101(5)
O(2)-C(21)-W(1)-P(1)	-166(5)
O(4)-C(23)-W(1)-C(20)	28(10)
O(4)-C(23)-W(1)-C(21)	25(11)
O(4)-C(23)-W(1)-C(22)	120(10)
O(4)-C(23)-W(1)-C(24)	-62(10)
O(4)-C(23)-W(1)-P(1)	-154(10)
O(3)-C(22)-W(1)-C(20)	-170(100)
O(3)-C(22)-W(1)-C(21)	-83(46)
O(3)-C(22)-W(1)-C(23)	103(46)
O(3)-C(22)-W(1)-C(24)	12(51)
O(3)-C(22)-W(1)-P(1)	11(46)
O(5)-C(24)-W(1)-C(20)	-45(9)
O(5)-C(24)-W(1)-C(21)	-132(9)
O(5)-C(24)-W(1)-C(23)	42(9)
O(5)-C(24)-W(1)-C(22)	133(9)
O(5)-C(24)-W(1)-P(1)	134(9)
N(1)-P(1)-W(1)-C(20)	42(3)
C(13)-P(1)-W(1)-C(20)	-172(3)
C(1)-P(1)-W(1)-C(20)	-16(3)
N(1)-P(1)-W(1)-C(21)	148.1(3)
C(13)-P(1)-W(1)-C(21)	-66.4(3)
C(1)-P(1)-W(1)-C(21)	89.6(3)
N(1)-P(1)-W(1)-C(23)	-31.9(3)
C(13)-P(1)-W(1)-C(23)	113.5(3)
C(1)-P(1)-W(1)-C(23)	-90.4(2)

N(1)-P(1)-W(1)-C(22)	59.6(2)
C(13)-P(1)-W(1)-C(22)	-154.9(3)
C(1)-P(1)-W(1)-C(22)	1.1(2)
N(1)-P(1)-W(1)-C(24)	-120.3(2)
C(13)-P(1)-W(1)-C(24)	25.1(3)
C(1)-P(1)-W(1)-C(24)	-178.9(2)
O(6)-C(44)-W(2)-C(48)	-85(14)
O(6)-C(44)-W(2)-C(46)	95(14)
O(6)-C(44)-W(2)-C(45)	1(14)
O(6)-C(44)-W(2)-C(47)	-176(100)
O(6)-C(44)-W(2)-P(2)	56(15)
O(10)-C(48)-W(2)-C(44)	32(13)
O(10)-C(48)-W(2)-C(46)	-76(34)
O(10)-C(48)-W(2)-C(45)	-55(13)
O(10)-C(48)-W(2)-C(47)	121(13)
O(10)-C(48)-W(2)-P(2)	-145(13)
O(8)-C(46)-W(2)-C(44)	-151(82)
O(8)-C(46)-W(2)-C(48)	-43(100)
O(8)-C(46)-W(2)-C(45)	-64(82)
O(8)-C(46)-W(2)-C(47)	120(82)
O(8)-C(46)-W(2)-P(2)	26(82)
O(7)-C(45)-W(2)-C(44)	-55(7)
O(7)-C(45)-W(2)-C(48)	36(7)
O(7)-C(45)-W(2)-C(46)	-145(7)
O(7)-C(45)-W(2)-C(47)	-12(9)
O(7)-C(45)-W(2)-P(2)	128(7)
O(9)-C(47)-W(2)-C(44)	-4(11)
O(9)-C(47)-W(2)-C(48)	-95(11)

O(9)-C(47)-W(2)-C(46)	85(11)
O(9)-C(47)-W(2)-C(45)	-48(12)
O(9)-C(47)-W(2)-P(2)	172(11)
N(2)-P(2)-W(2)-C(44)	-15(3)
C(37)-P(2)-W(2)-C(44)	-159(3)
C(25)-P(2)-W(2)-C(44)	42(3)
N(2)-P(2)-W(2)-C(48)	125.7(2)
C(37)-P(2)-W(2)-C(48)	-18.3(3)
C(25)-P(2)-W(2)-C(48)	-177.2(3)
N(2)-P(2)-W(2)-C(46)	-53.9(3)
C(37)-P(2)-W(2)-C(46)	162.1(3)
C(25)-P(2)-W(2)-C(46)	3.2(3)
N(2)-P(2)-W(2)-C(45)	40.3(2)
C(37)-P(2)-W(2)-C(45)	-103.7(3)
C(25)-P(2)-W(2)-C(45)	97.3(3)
N(2)-P(2)-W(2)-C(47)	-142.8(2)
C(37)-P(2)-W(2)-C(47)	73.2(3)
C(25)-P(2)-W(2)-C(47)	-85.7(3)
O(11)-C(68)-W(3)-C(71)	-44(7)
O(11)-C(68)-W(3)-C(69)	139(7)
O(11)-C(68)-W(3)-C(70)	-131(7)
O(11)-C(68)-W(3)-C(72)	48(7)
O(11)-C(68)-W(3)-P(3)	-8(9)
O(14)-C(71)-W(3)-C(68)	-14(6)
O(14)-C(71)-W(3)-C(69)	6(7)
O(14)-C(71)-W(3)-C(70)	78(6)
O(14)-C(71)-W(3)-C(72)	-103(6)
O(14)-C(71)-W(3)-P(3)	169(6)

O(12)-C(69)-W(3)-C(68)	16(8)
O(12)-C(69)-W(3)-C(71)	-4(9)
O(12)-C(69)-W(3)-C(70)	-76(8)
O(12)-C(69)-W(3)-C(72)	105(8)
O(12)-C(69)-W(3)-P(3)	-167(8)
O(13)-C(70)-W(3)-C(68)	59(7)
O(13)-C(70)-W(3)-C(71)	-26(7)
O(13)-C(70)-W(3)-C(69)	147(7)
O(13)-C(70)-W(3)-C(72)	-64(11)
O(13)-C(70)-W(3)-P(3)	-117(7)
O(15)-C(72)-W(3)-C(68)	111(100)
O(15)-C(72)-W(3)-C(71)	-164(100)
O(15)-C(72)-W(3)-C(69)	23(100)
O(15)-C(72)-W(3)-C(70)	-126(100)
O(15)-C(72)-W(3)-P(3)	-72(100)
N(3)-P(3)-W(3)-C(68)	-3(2)
C(61)-P(3)-W(3)-C(68)	-147(2)
C(49)-P(3)-W(3)-C(68)	54(2)
N(3)-P(3)-W(3)-C(71)	31.9(2)
C(61)-P(3)-W(3)-C(71)	-111.9(3)
C(49)-P(3)-W(3)-C(71)	89.5(2)
N(3)-P(3)-W(3)-C(69)	-150.2(2)
C(61)-P(3)-W(3)-C(69)	66.0(3)
C(49)-P(3)-W(3)-C(69)	-92.6(2)
N(3)-P(3)-W(3)-C(70)	119.1(2)
C(61)-P(3)-W(3)-C(70)	-24.8(3)
C(49)-P(3)-W(3)-C(70)	176.7(2)
N(3)-P(3)-W(3)-C(72)	-59.3(2)

C(61)-P(3)-W(3)-C(72)	156.8(2)
C(49)-P(3)-W(3)-C(72)	-1.7(2)

8.4.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-1-methyl-3-(2-thienyl) -azaphosphiridin- κP]pentacarbonylwolfram(0) **23** (GSTR068)

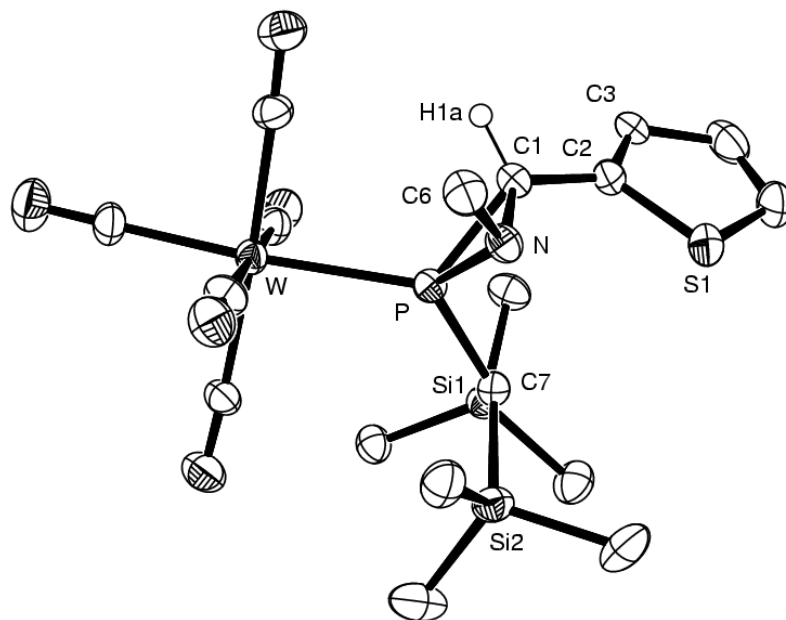


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **23**.

Strukturname	SFA-VC19.12/GSTR068, Greg607
Gerätetyp	STOE IPDS 2T
Summenformel	$C_{18}H_{26}NO_5PSSi_2W$
Molare Masse	639.46
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1

Elementarzelle	$a = 9.3006(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.259(3)^\circ$ $b = 9.8061(4) \text{ \AA}$, $\beta = 75.155(3)^\circ$ $c = 15.3241(6) \text{ \AA}$, $\gamma = 77.227(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1275.21(9) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.665 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.794 mm^{-1}
F(000)	628
Kristallgröße	$0.22 \times 0.15 \times 0.13 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	2.20 bis 28.00°
Indexgrenzen	- $-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	10310 / 5790 [$R_{\text{int}} = 0.0282$]
Vollständigkeit für $\Theta = 28.00^\circ$	94.2 %
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.6961 und 0.4876
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	5790 / 6 / 289
Güte F^2	1.046
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0841$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0358$, $wR_2 = 0.0850$
Größtes Minimum und Maximum	1.191 und $-1.253 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **23**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3938(5)	7471(5)	7374(3)	25(1)
C(2)	3039(5)	8386(5)	7996(3)	26(1)
C(3)	2200(20)	9700(20)	7760(17)	29(3)
C(3S)	2840(70)	8250(60)	9210(50)	37(2)
C(4)	1462(6)	10275(6)	8563(4)	42(1)
C(5)	1850(6)	9374(7)	9355(4)	47(1)
C(6)	4412(5)	4767(5)	7627(4)	32(1)
C(7)	6789(5)	7708(5)	7835(3)	25(1)
C(8)	7405(8)	6283(6)	9770(4)	47(1)
C(9)	10096(6)	6497(7)	8143(5)	48(1)
C(10)	8009(6)	4400(5)	8422(4)	37(1)
C(11)	7527(6)	10144(6)	8403(4)	40(1)
C(12)	9013(5)	9820(5)	6449(4)	31(1)
C(13)	5622(5)	10867(5)	6956(4)	34(1)
C(14)	8195(5)	6606(5)	4162(3)	31(1)
C(15)	6938(5)	9016(5)	4961(3)	28(1)
C(16)	9400(5)	6887(5)	5646(3)	28(1)
C(17)	7718(5)	4620(5)	5997(3)	29(1)
C(18)	5250(5)	6661(5)	5258(3)	29(1)
N	4736(4)	6045(4)	7810(3)	26(1)
O(1)	8683(5)	6489(4)	3434(3)	45(1)
O(2)	6760(4)	10231(4)	4646(3)	36(1)
O(3)	10572(4)	6884(4)	5717(3)	39(1)
O(4)	7975(4)	3424(4)	6298(3)	37(1)

O(5)	4160(4)	6541(4)	5126(3)	38(1)
P	6015(1)	7120(1)	7066(1)	22(1)
S(1)	3000(3)	7846(2)	9165(2)	37(1)
S(1S)	1950(30)	9940(30)	7630(20)	25(4)
Si(1)	7274(1)	9619(1)	7383(1)	26(1)
Si(2)	8083(1)	6239(1)	8520(1)	30(1)
W	7296(1)	6821(1)	5475(1)	22(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **23**.

C(1)-C(2)	1.475(6)
C(1)-N	1.483(5)
C(1)-P	1.846(4)
C(1)-H(1A)	1.0000
C(2)-C(3)	1.356(17)
C(2)-S(1S)	1.66(2)
C(2)-S(1)	1.704(5)
C(2)-C(3S)	1.78(7)
C(3)-C(4)	1.45(3)
C(3)-H(3)	0.9500
C(3S)-C(5)	1.31(6)
C(3S)-H(3S)	0.9500
C(4)-C(5)	1.356(9)
C(4)-S(1S)	1.49(4)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(5)-S(1)	1.691(6)

C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-N	1.468(6)
C(6)-H(6C)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800
C(7)-P	1.805(4)
C(7)-Si(2)	1.903(4)
C(7)-Si(1)	1.910(4)
C(7)-H(7A)	1.0000
C(8)-Si(2)	1.867(6)
C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800
C(9)-Si(2)	1.863(6)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si(2)	1.870(5)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-Si(1)	1.865(5)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si(1)	1.868(5)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800

C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-Si(1)	1.870(5)
C(13)-H(13C)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800
C(14)-O(1)	1.121(6)
C(14)-W	2.025(5)
C(15)-O(2)	1.138(6)
C(15)-W	2.046(4)
C(16)-O(3)	1.122(5)
C(16)-W	2.057(4)
C(17)-O(4)	1.122(5)
C(17)-W	2.055(4)
C(18)-O(5)	1.121(6)
C(18)-W	2.059(4)
N-P	1.725(4)
P-W	2.4952(12)
C(2)-C(1)-N	117.5(4)
C(2)-C(1)-P	125.4(3)
N-C(1)-P	61.3(2)
C(2)-C(1)-H(1A)	114.1
N-C(1)-H(1A)	114.1
P-C(1)-H(1A)	114.1
C(3)-C(2)-C(1)	127.9(11)
C(3)-C(2)-S(1S)	5.7(19)
C(1)-C(2)-S(1S)	123.5(12)
C(3)-C(2)-S(1)	111.4(11)

C(1)-C(2)-S(1)	120.7(3)
S(1S)-C(2)-S(1)	115.7(12)
C(3)-C(2)-C(3S)	99(2)
C(1)-C(2)-C(3S)	133.1(18)
S(1S)-C(2)-C(3S)	103(2)
S(1)-C(2)-C(3S)	13.1(18)
C(2)-C(3)-C(4)	112.3(15)
C(2)-C(3)-H(3)	123.9
C(4)-C(3)-H(3)	123.9
C(5)-C(3S)-C(2)	104(4)
C(5)-C(3S)-H(3S)	128.1
C(2)-C(3S)-H(3S)	127.9
C(5)-C(4)-C(3)	111.3(8)
C(5)-C(4)-S(1S)	123.9(10)
C(3)-C(4)-S(1S)	13.2(12)
C(5)-C(4)-H(4A)	124.4
C(3)-C(4)-H(4A)	124.4
S(1S)-C(4)-H(4A)	111.6
C(4)-C(5)-C(3S)	113(3)
C(4)-C(5)-S(1)	112.4(5)
C(3S)-C(5)-S(1)	5(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	123.8
C(3S)-C(5)-H(5A)	122.8
S(1)-C(5)-H(5A)	123.8
N-C(6)-H(6C)	109.5
N-C(6)-H(6B)	109.5
H(6C)-C(6)-H(6B)	109.5
N-C(6)-H(6A)	109.5

H(6C)-C(6)-H(6A)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6A)	109.5
P-C(7)-Si(2)	114.7(2)
P-C(7)-Si(1)	115.5(2)
Si(2)-C(7)-Si(1)	118.8(2)
P-C(7)-H(7A)	101.2
Si(2)-C(7)-H(7A)	101.2
Si(1)-C(7)-H(7A)	101.2
Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5
Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Si(2)-C(10)-H(10A)	109.5
Si(2)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
Si(2)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11A)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11B)	109.5

H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12A)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13C)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13C)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13A)	109.5
H(13C)-C(13)-H(13A)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13A)	109.5
O(1)-C(14)-W	179.5(4)
O(2)-C(15)-W	177.7(4)
O(3)-C(16)-W	177.1(4)
O(4)-C(17)-W	177.8(4)
O(5)-C(18)-W	177.8(4)
C(6)-N-C(1)	117.2(4)
C(6)-N-P	124.2(3)
C(1)-N-P	69.8(2)
N-P-C(7)	104.1(2)
N-P-C(1)	48.94(18)
C(7)-P-C(1)	109.7(2)
N-P-W	122.94(14)

C(7)-P-W	126.57(15)
C(1)-P-W	119.61(15)
C(5)-S(1)-C(2)	92.6(3)
C(4)-S(1S)-C(2)	95.2(15)
C(11)-Si(1)-C(12)	108.8(2)
C(11)-Si(1)-C(13)	107.7(3)
C(12)-Si(1)-C(13)	110.0(2)
C(11)-Si(1)-C(7)	106.8(2)
C(12)-Si(1)-C(7)	114.8(2)
C(13)-Si(1)-C(7)	108.4(2)
C(9)-Si(2)-C(8)	109.3(3)
C(9)-Si(2)-C(10)	106.9(3)
C(8)-Si(2)-C(10)	108.3(3)
C(9)-Si(2)-C(7)	113.3(2)
C(8)-Si(2)-C(7)	106.8(2)
C(10)-Si(2)-C(7)	112.1(2)
C(14)-W-C(15)	89.39(19)
C(14)-W-C(17)	90.68(19)
C(15)-W-C(17)	178.29(17)
C(14)-W-C(16)	89.90(19)
C(15)-W-C(16)	90.79(18)
C(17)-W-C(16)	87.50(17)
C(14)-W-C(18)	87.4(2)
C(15)-W-C(18)	91.33(18)
C(17)-W-C(18)	90.39(18)
C(16)-W-C(18)	176.52(18)
C(14)-W-P	176.07(13)
C(15)-W-P	89.71(14)

C(17)-W-P	90.34(14)
C(16)-W-P	93.93(14)
C(18)-W-P	88.84(14)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **23**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	20(2)	27(2)	26(2)	-7(2)	-4(2)	-3(2)
C(2)	21(2)	33(2)	25(2)	-10(2)	-1(2)	-6(2)
C(3)	17(7)	39(8)	31(7)	-12(6)	-3(5)	-2(5)
C(3S)	31(2)	51(3)	28(2)	-14(2)	-2(2)	0(2)
C(4)	26(2)	46(3)	55(4)	-23(3)	-1(2)	0(2)
C(5)	37(3)	70(4)	41(3)	-34(3)	1(2)	-6(3)
C(6)	32(2)	29(2)	37(3)	-11(2)	-4(2)	-8(2)
C(7)	23(2)	30(2)	22(2)	-8(2)	-3(2)	-5(2)
C(8)	67(4)	47(3)	30(3)	-7(2)	-23(3)	-4(3)
C(9)	35(3)	50(3)	55(4)	4(3)	-20(3)	-9(2)
C(10)	45(3)	32(2)	32(3)	-7(2)	-11(2)	1(2)
C(11)	47(3)	42(3)	38(3)	-17(2)	-9(2)	-12(2)
C(12)	30(2)	31(2)	34(3)	-12(2)	-3(2)	-6(2)
C(13)	30(2)	27(2)	46(3)	-9(2)	-10(2)	-2(2)
C(14)	34(2)	31(2)	26(2)	-12(2)	-3(2)	1(2)
C(15)	31(2)	26(2)	26(2)	-7(2)	-6(2)	-2(2)

C(16)	22(2)	28(2)	35(2)	-12(2)	-5(2)	-1(2)
C(17)	27(2)	20(2)	35(3)	-5(2)	-8(2)	0(2)
C(18)	29(2)	29(2)	33(2)	-11(2)	-11(2)	-3(2)
N	24(2)	24(2)	28(2)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
O(1)	54(2)	46(2)	30(2)	-13(2)	-4(2)	1(2)
O(2)	45(2)	27(2)	35(2)	-6(1)	-10(2)	-2(1)
O(3)	28(2)	41(2)	54(2)	-21(2)	-9(2)	0(1)
O(4)	38(2)	29(2)	42(2)	-11(2)	-6(2)	-2(1)
O(5)	38(2)	37(2)	45(2)	-13(2)	-17(2)	-3(1)
P	22(1)	22(1)	22(1)	-5(1)	-4(1)	-4(1)
S(1)	31(1)	51(1)	28(1)	-14(1)	-2(1)	0(1)
S(1S)	13(7)	28(7)	39(10)	-15(6)	-11(4)	7(5)
Si(1)	26(1)	26(1)	29(1)	-9(1)	-7(1)	-5(1)
Si(2)	30(1)	32(1)	28(1)	-3(1)	-11(1)	-5(1)
W	23(1)	22(1)	23(1)	-8(1)	-4(1)	-1(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **23**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3434	7451	6875	30
H(3)	2097	10196	7139	35
H(3S)	3346	7524	9642	45
H(4A)	795	11166	8537	51

H(5A)	1515	9578	9950	56
H(6C)	5167	3931	7820	48
H(6B)	4446	4943	6959	48
H(6A)	3408	4574	7981	48
H(7A)	5880	7842	8337	30
H(8A)	6358	6109	9978	71
H(8B)	7463	7231	9838	71
H(8C)	8037	5532	10151	71
H(9A)	10188	7437	8209	72
H(9B)	10458	6463	7489	72
H(9C)	10699	5728	8532	72
H(10A)	8360	4358	7769	56
H(10B)	6971	4205	8641	56
H(10C)	8658	3675	8805	56
H(11A)	8386	9505	8643	60
H(11B)	6614	10057	8893	60
H(11C)	7714	11145	8209	60
H(12A)	8829	9713	5873	47
H(12B)	9842	9074	6647	47
H(12C)	9281	10777	6339	47
H(13C)	5880	11840	6677	51
H(13B)	4762	10893	7481	51
H(13A)	5359	10522	6487	51

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **23**.

N-C(1)-C(2)-C(3)	-178.5(13)
P-C(1)-C(2)-C(3)	108.7(13)
N-C(1)-C(2)-S(1S)	-173.9(13)
P-C(1)-C(2)-S(1S)	113.2(14)
N-C(1)-C(2)-S(1)	3.0(5)
P-C(1)-C(2)-S(1)	-69.9(5)
N-C(1)-C(2)-C(3S)	9(3)
P-C(1)-C(2)-C(3S)	-64(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.8(7)
S(1S)-C(2)-C(3)-C(4)	138(24)
S(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.5(18)
C(3S)-C(2)-C(3)-C(4)	-5(3)
C(3)-C(2)-C(3S)-C(5)	7(4)
C(1)-C(2)-C(3S)-C(5)	-178.5(16)
S(1S)-C(2)-C(3S)-C(5)	4(4)
S(1)-C(2)-C(3S)-C(5)	-157(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.6(18)
C(2)-C(3)-C(4)-S(1S)	-161(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(3S)	3(3)
S(1S)-C(4)-C(5)-C(3S)	8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-S(1)	-2.5(11)
S(1S)-C(4)-C(5)-S(1)	2.0(16)
C(2)-C(3S)-C(5)-C(4)	-6(4)
C(2)-C(3S)-C(5)-S(1)	78(34)
C(2)-C(1)-N-C(6)	123.7(4)
P-C(1)-N-C(6)	-119.0(4)
C(2)-C(1)-N-P	-117.3(4)

C(6)-N-P-C(7)	-146.3(4)
C(1)-N-P-C(7)	104.0(3)
C(6)-N-P-C(1)	109.7(4)
C(6)-N-P-W	7.2(4)
C(1)-N-P-W	-102.5(2)
Si(2)-C(7)-P-N	71.0(3)
Si(1)-C(7)-P-N	-145.2(2)
Si(2)-C(7)-P-C(1)	122.0(2)
Si(1)-C(7)-P-C(1)	-94.2(3)
Si(2)-C(7)-P-W	-81.2(3)
Si(1)-C(7)-P-W	62.6(3)
C(2)-C(1)-P-N	104.9(5)
C(2)-C(1)-P-C(7)	13.0(4)
N-C(1)-P-C(7)	-91.8(3)
C(2)-C(1)-P-W	-145.6(3)
N-C(1)-P-W	109.5(2)
C(4)-C(5)-S(1)-C(2)	1.4(5)
C(3S)-C(5)-S(1)-C(2)	-97(34)
C(3)-C(2)-S(1)-C(5)	0.1(11)
C(1)-C(2)-S(1)-C(5)	178.9(4)
S(1S)-C(2)-S(1)-C(5)	-3.9(12)
C(3S)-C(2)-S(1)-C(5)	17(9)
C(5)-C(4)-S(1S)-C(2)	-4(2)
C(3)-C(4)-S(1S)-C(2)	14(8)
C(3)-C(2)-S(1S)-C(4)	-37(22)
C(1)-C(2)-S(1S)-C(4)	-178.1(7)
S(1)-C(2)-S(1S)-C(4)	4.8(19)
C(3S)-C(2)-S(1S)-C(4)	0(3)

P-C(7)-Si(1)-C(11)	164.6(3)
Si(2)-C(7)-Si(1)-C(11)	-53.2(3)
P-C(7)-Si(1)-C(12)	-74.6(3)
Si(2)-C(7)-Si(1)-C(12)	67.6(3)
P-C(7)-Si(1)-C(13)	48.8(3)
Si(2)-C(7)-Si(1)-C(13)	-168.9(3)
P-C(7)-Si(2)-C(9)	110.5(3)
Si(1)-C(7)-Si(2)-C(9)	-32.0(4)
P-C(7)-Si(2)-C(8)	-129.1(3)
Si(1)-C(7)-Si(2)-C(8)	88.3(3)
P-C(7)-Si(2)-C(10)	-10.6(3)
Si(1)-C(7)-Si(2)-C(10)	-153.2(3)
O(1)-C(14)-W-C(15)	-74(49)
O(1)-C(14)-W-C(17)	108(49)
O(1)-C(14)-W-C(16)	-165(100)
O(1)-C(14)-W-C(18)	17(49)
O(1)-C(14)-W-P	2(51)
O(2)-C(15)-W-C(14)	0(10)
O(2)-C(15)-W-C(17)	92(12)
O(2)-C(15)-W-C(16)	90(10)
O(2)-C(15)-W-C(18)	-87(10)
O(2)-C(15)-W-P	-176(100)
O(4)-C(17)-W-C(14)	120(13)
O(4)-C(17)-W-C(15)	28(17)
O(4)-C(17)-W-C(16)	30(13)
O(4)-C(17)-W-C(18)	-152(13)
O(4)-C(17)-W-P	-64(13)
O(3)-C(16)-W-C(14)	-34(9)

O(3)-C(16)-W-C(15)	-123(9)
O(3)-C(16)-W-C(17)	57(9)
O(3)-C(16)-W-C(18)	4(11)
O(3)-C(16)-W-P	147(9)
O(5)-C(18)-W-C(14)	40(12)
O(5)-C(18)-W-C(15)	129(12)
O(5)-C(18)-W-C(17)	-51(12)
O(5)-C(18)-W-C(16)	1(14)
O(5)-C(18)-W-P	-141(12)
N-P-W-C(14)	60(2)
C(7)-P-W-C(14)	-152(2)
C(1)-P-W-C(14)	2(2)
N-P-W-C(15)	136.83(19)
C(7)-P-W-C(15)	-75.8(2)
C(1)-P-W-C(15)	79.0(2)
N-P-W-C(17)	-44.88(19)
C(7)-P-W-C(17)	102.5(2)
C(1)-P-W-C(17)	-102.7(2)
N-P-W-C(16)	-132.39(19)
C(7)-P-W-C(16)	15.0(2)
C(1)-P-W-C(16)	169.7(2)
N-P-W-C(18)	45.5(2)
C(7)-P-W-C(18)	-167.1(2)
C(1)-P-W-C(18)	-12.4(2)

8.5.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-(2-furanyl)-1-methyl-azaphosphiridin- κP]pentacarbonylwolfram(0) Komplex **22** (GSTR067)

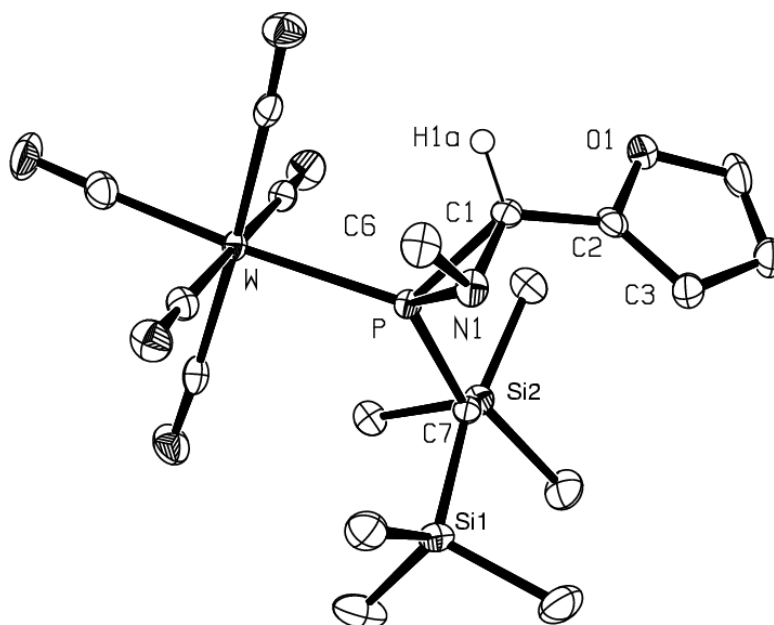


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **22**.

Strukturname	SFA-VC-22.3/GSTR067
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{18}H_{26}NO_6PSi_2W$
Molare Masse	623.40
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Elementarzelle	$a = 9.2166(3)$ Å, $\alpha = 73.292(2)^\circ$

	$b = 9.7609(5) \text{ \AA}, \beta = 74.587(2)^\circ$
	$c = 15.0733(4) \text{ \AA}, \gamma = 78.755(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1241.70(8) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.667 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.843 mm^{-1}
F(000)	612
Kristallgröße	0.40 x 0.31 x 0.27 mm
Gemessener Θ -Bereich	2.89 bis 28.00°
Indexgrenzen	-
	$-12 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	14037 / 5794 [$R_{\text{int}} = 0.0593$]
Vollständigkeit für $\Theta = 28.00^\circ$	96.8 %
Absorptionskorrektur	halbempirisch
Max. und min. Transmission	0.41248 und 0.28705
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	5794 / 0 / 269
Güte F^2	0.997
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0315, wR_2 = 0.0645$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0367, wR_2 = 0.0661$
Größtes Minimum und Maximum	1.305 und $-3.531 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **22**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3877(4)	7419(4)	7377(2)	16(1)
C(2)	2993(4)	8276(4)	8040(2)	18(1)
C(3)	2813(4)	8114(5)	8988(3)	24(1)
C(4)	1836(4)	9361(5)	9204(3)	29(1)
C(5)	1487(4)	10176(5)	8384(3)	29(1)
C(6)	4315(4)	4742(5)	7574(3)	23(1)
C(7)	6673(4)	7694(4)	7889(2)	14(1)
C(8)	7891(5)	4406(5)	8460(3)	28(1)
C(9)	9964(5)	6576(6)	8238(3)	40(1)
C(10)	7176(5)	6245(6)	9869(3)	35(1)
C(11)	7319(5)	10139(5)	8535(3)	32(1)
C(12)	5508(4)	10809(5)	7037(3)	25(1)
C(13)	8943(4)	9886(5)	6537(3)	23(1)
C(14)	8295(4)	6679(5)	4120(3)	25(1)
C(15)	7690(4)	4679(5)	5975(2)	18(1)
C(16)	9418(4)	6936(5)	5659(2)	21(1)
C(17)	7009(4)	9068(5)	4929(2)	18(1)
C(18)	5316(4)	6702(4)	5200(2)	19(1)
N(1)	4633(3)	6002(4)	7802(2)	18(1)
O(1)	2185(3)	9525(3)	7658(2)	23(1)
O(2)	8809(3)	6570(4)	3355(2)	37(1)
O(3)	7908(3)	3475(3)	6278(2)	26(1)

O(4)	10605(3)	6935(4)	5758(2)	32(1)
O(5)	6837(3)	10274(3)	4633(2)	30(1)
O(6)	4203(3)	6568(3)	5048(2)	27(1)
P	5962(1)	7107(1)	7071(1)	13(1)
Si(1)	7942(1)	6242(1)	8585(1)	20(1)
Si(2)	7147(1)	9621(1)	7469(1)	18(1)
W	7336(1)	6862(1)	5447(1)	14(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **22**.

C(1)-C(2)	1.465(5)
C(1)-N(1)	1.470(5)
C(1)-P	1.838(3)
C(1)-H(1A)	1.0000
C(2)-O(1)	1.358(5)
C(2)-C(3)	1.360(5)
C(3)-C(4)	1.429(6)
C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.345(6)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(5)-O(1)	1.372(4)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-N(1)	1.468(5)
C(6)-H(6C)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800

C(6)-H(6A)	0.9800
C(7)-P	1.806(3)
C(7)-Si(2)	1.902(4)
C(7)-Si(1)	1.904(4)
C(7)-H(7A)	1.0000
C(8)-Si(1)	1.866(5)
C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800
C(9)-Si(1)	1.864(4)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si(1)	1.876(4)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-Si(2)	1.870(4)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si(2)	1.859(4)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-Si(2)	1.872(4)
C(13)-H(13C)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800

C(13)-H(13A)	0.9800
C(14)-O(2)	1.151(4)
C(14)-W	2.006(4)
C(15)-O(3)	1.131(5)
C(15)-W	2.043(4)
C(16)-O(4)	1.142(5)
C(16)-W	2.045(4)
C(17)-O(5)	1.128(5)
C(17)-W	2.059(4)
C(18)-O(6)	1.147(4)
C(18)-W	2.036(4)
N(1)-P	1.730(3)
P-W	2.4935(8)
C(2)-C(1)-N(1)	116.1(3)
C(2)-C(1)-P	124.1(3)
N(1)-C(1)-P	61.87(18)
C(2)-C(1)-H(1A)	114.7
N(1)-C(1)-H(1A)	114.7
P-C(1)-H(1A)	114.7
O(1)-C(2)-C(3)	110.3(3)
O(1)-C(2)-C(1)	116.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	133.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)	106.1(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	127.0
C(4)-C(3)-H(3A)	127.0
C(5)-C(4)-C(3)	106.6(3)
C(5)-C(4)-H(4A)	126.7

C(3)-C(4)-H(4A)	126.7
C(4)-C(5)-O(1)	110.2(4)
C(4)-C(5)-H(5A)	124.9
O(1)-C(5)-H(5A)	124.9
N(1)-C(6)-H(6C)	109.5
N(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6C)-C(6)-H(6B)	109.5
N(1)-C(6)-H(6A)	109.5
H(6C)-C(6)-H(6A)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6A)	109.5
P-C(7)-Si(2)	115.30(18)
P-C(7)-Si(1)	114.6(2)
Si(2)-C(7)-Si(1)	119.08(17)
P-C(7)-H(7A)	101.2
Si(2)-C(7)-H(7A)	101.2
Si(1)-C(7)-H(7A)	101.2
Si(1)-C(8)-H(8A)	109.5
Si(1)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
Si(1)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5

Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
Si(2)-C(11)-H(11A)	109.5
Si(2)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
Si(2)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
Si(2)-C(12)-H(12A)	109.5
Si(2)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
Si(2)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13C)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13C)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13A)	109.5
H(13C)-C(13)-H(13A)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13A)	109.5
O(2)-C(14)-W	178.2(3)
O(3)-C(15)-W	178.5(3)
O(4)-C(16)-W	177.2(3)
O(5)-C(17)-W	179.1(3)

O(6)-C(18)-W	177.5(3)
C(6)-N(1)-C(1)	117.2(3)
C(6)-N(1)-P	123.6(2)
C(1)-N(1)-P	69.58(19)
C(2)-O(1)-C(5)	106.8(3)
N(1)-P-C(7)	103.80(15)
N(1)-P-C(1)	48.55(16)
C(7)-P-C(1)	108.56(16)
N(1)-P-W	123.02(11)
C(7)-P-W	127.04(11)
C(1)-P-W	120.27(11)
C(9)-Si(1)-C(8)	107.8(2)
C(9)-Si(1)-C(10)	108.9(2)
C(8)-Si(1)-C(10)	107.9(2)
C(9)-Si(1)-C(7)	113.17(19)
C(8)-Si(1)-C(7)	112.42(17)
C(10)-Si(1)-C(7)	106.48(18)
C(12)-Si(2)-C(11)	107.5(2)
C(12)-Si(2)-C(13)	110.62(18)
C(11)-Si(2)-C(13)	108.86(18)
C(12)-Si(2)-C(7)	108.02(17)
C(11)-Si(2)-C(7)	107.02(18)
C(13)-Si(2)-C(7)	114.57(18)
C(14)-W-C(18)	87.49(14)
C(14)-W-C(15)	91.44(16)
C(18)-W-C(15)	90.57(15)
C(14)-W-C(16)	90.19(14)
C(18)-W-C(16)	176.87(14)

C(15)-W-C(16)	87.40(16)
C(14)-W-C(17)	89.00(16)
C(18)-W-C(17)	90.49(15)
C(15)-W-C(17)	178.87(13)
C(16)-W-C(17)	91.56(16)
C(14)-W-P	175.88(11)
C(18)-W-P	88.45(9)
C(15)-W-P	89.24(10)
C(16)-W-P	93.90(9)
C(17)-W-P	90.39(10)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **22**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	14(2)	19(2)	18(2)	-5(2)	-4(1)	-5(2)
C(2)	11(2)	21(2)	22(2)	-7(2)	-4(1)	-2(2)
C(3)	18(2)	34(3)	21(2)	-12(2)	-2(2)	-3(2)
C(4)	22(2)	42(3)	28(2)	-21(2)	-1(2)	-2(2)
C(5)	20(2)	32(3)	37(2)	-22(2)	2(2)	2(2)
C(6)	24(2)	19(2)	26(2)	-6(2)	0(2)	-13(2)
C(7)	13(2)	16(2)	15(2)	-5(2)	-3(1)	-4(2)

C(8)	35(2)	21(2)	27(2)	-4(2)	-11(2)	2(2)
C(9)	27(2)	43(3)	45(3)	4(2)	-18(2)	-7(2)
C(10)	47(3)	37(3)	20(2)	-4(2)	-13(2)	0(2)
C(11)	37(2)	33(3)	35(2)	-19(2)	-9(2)	-8(2)
C(12)	23(2)	17(2)	35(2)	-8(2)	-7(2)	-4(2)
C(13)	21(2)	19(2)	29(2)	-7(2)	-4(2)	-5(2)
C(14)	23(2)	24(3)	30(2)	-11(2)	-5(2)	-2(2)
C(15)	16(2)	17(2)	20(2)	-5(2)	-3(1)	3(2)
C(16)	23(2)	18(2)	21(2)	-10(2)	1(2)	-3(2)
C(17)	19(2)	18(2)	17(2)	-5(2)	-2(1)	-3(2)
C(18)	25(2)	17(2)	15(2)	-7(2)	-4(1)	0(2)
N(1)	19(2)	17(2)	21(1)	-6(1)	-1(1)	-7(1)
O(1)	19(1)	26(2)	23(1)	-10(1)	-4(1)	1(1)
O(2)	42(2)	45(2)	21(1)	-17(2)	1(1)	-1(2)
O(3)	29(2)	18(2)	33(1)	-7(1)	-9(1)	-2(1)
O(4)	19(2)	39(2)	43(2)	-21(2)	-5(1)	4(1)
O(5)	44(2)	18(2)	27(1)	-2(1)	-10(1)	-2(2)
O(6)	26(2)	27(2)	34(2)	-9(1)	-11(1)	-7(1)
P	14(1)	12(1)	14(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
Si(1)	20(1)	21(1)	18(1)	-2(1)	-8(1)	-4(1)
Si(2)	19(1)	16(1)	22(1)	-8(1)	-5(1)	-5(1)
W	15(1)	13(1)	14(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **22**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3379	7426	6861	19
H(3A)	3248	7330	9420	29
H(4A)	1498	9574	9808	35
H(5A)	850	11074	8317	35
H(6C)	5053	3909	7765	34
H(6B)	4392	4947	6889	34
H(6A)	3288	4528	7917	34
H(7A)	5733	7788	8396	17
H(8A)	8331	4364	7799	43
H(8B)	6837	4204	8637	43
H(8C)	8478	3687	8877	43
H(9A)	10027	7520	8323	59
H(9B)	10378	6561	7571	59
H(9C)	10549	5822	8639	59
H(10A)	6120	6047	10062	53
H(10B)	7222	7191	9957	53
H(10C)	7785	5500	10259	53
H(11A)	8175	9529	8781	48
H(11B)	6382	10008	9027	48
H(11C)	7490	11152	8356	48
H(12A)	4610	10765	7562	37
H(12B)	5307	10485	6528	37
H(12C)	5744	11804	6792	37

H(13C)	9180	10866	6424	35
H(13B)	8814	9744	5945	35
H(13A)	9775	9186	6752	35

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **22**.

N(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-174.3(3)
P-C(1)-C(2)-O(1)	113.4(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	7.4(6)
P-C(1)-C(2)-C(3)	-65.0(6)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	177.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	-0.1(5)
C(2)-C(1)-N(1)-C(6)	125.4(3)
P-C(1)-N(1)-C(6)	-118.2(3)
C(2)-C(1)-N(1)-P	-116.5(3)
C(3)-C(2)-O(1)-C(5)	0.6(4)
C(1)-C(2)-O(1)-C(5)	-178.1(3)
C(4)-C(5)-O(1)-C(2)	-0.3(4)
C(6)-N(1)-P-C(7)	-147.5(3)
C(1)-N(1)-P-C(7)	102.7(2)
C(6)-N(1)-P-C(1)	109.7(4)
C(6)-N(1)-P-W	6.5(4)
C(1)-N(1)-P-W	-103.18(18)

Si(2)-C(7)-P-N(1)	-144.11(19)
Si(1)-C(7)-P-N(1)	72.0(2)
Si(2)-C(7)-P-C(1)	-93.6(2)
Si(1)-C(7)-P-C(1)	122.45(19)
Si(2)-C(7)-P-W	63.2(2)
Si(1)-C(7)-P-W	-80.7(2)
C(2)-C(1)-P-N(1)	103.9(4)
C(2)-C(1)-P-C(7)	11.6(4)
N(1)-C(1)-P-C(7)	-92.3(2)
C(2)-C(1)-P-W	-147.1(3)
N(1)-C(1)-P-W	109.05(17)
P-C(7)-Si(1)-C(9)	111.0(2)
Si(2)-C(7)-Si(1)-C(9)	-31.4(3)
P-C(7)-Si(1)-C(8)	-11.4(2)
Si(2)-C(7)-Si(1)-C(8)	-153.82(19)
P-C(7)-Si(1)-C(10)	-129.4(2)
Si(2)-C(7)-Si(1)-C(10)	88.2(2)
P-C(7)-Si(2)-C(12)	48.9(2)
Si(1)-C(7)-Si(2)-C(12)	-168.88(19)
P-C(7)-Si(2)-C(11)	164.4(2)
Si(1)-C(7)-Si(2)-C(11)	-53.4(2)
P-C(7)-Si(2)-C(13)	-74.9(2)
Si(1)-C(7)-Si(2)-C(13)	67.3(2)
O(2)-C(14)-W-C(18)	-2(13)
O(2)-C(14)-W-C(15)	88(13)
O(2)-C(14)-W-C(16)	176(100)
O(2)-C(14)-W-C(17)	-93(13)
O(2)-C(14)-W-P	-11(15)

O(6)-C(18)-W-C(14)	50(7)
O(6)-C(18)-W-C(15)	-41(7)
O(6)-C(18)-W-C(16)	8(9)
O(6)-C(18)-W-C(17)	139(7)
O(6)-C(18)-W-P	-130(7)
O(3)-C(15)-W-C(14)	114(13)
O(3)-C(15)-W-C(18)	-159(13)
O(3)-C(15)-W-C(16)	24(13)
O(3)-C(15)-W-C(17)	1(17)
O(3)-C(15)-W-P	-70(13)
O(4)-C(16)-W-C(14)	-40(8)
O(4)-C(16)-W-C(18)	2(9)
O(4)-C(16)-W-C(15)	52(8)
O(4)-C(16)-W-C(17)	-129(8)
O(4)-C(16)-W-P	141(8)
O(5)-C(17)-W-C(14)	4(22)
O(5)-C(17)-W-C(18)	-83(22)
O(5)-C(17)-W-C(15)	117(22)
O(5)-C(17)-W-C(16)	94(22)
O(5)-C(17)-W-P	-172(100)
N(1)-P-W-C(14)	54.9(19)
C(7)-P-W-C(14)	-157.2(18)
C(1)-P-W-C(14)	-2.8(19)
N(1)-P-W-C(18)	45.85(18)
C(7)-P-W-C(18)	-166.3(2)
C(1)-P-W-C(18)	-11.82(19)
N(1)-P-W-C(15)	-44.73(17)
C(7)-P-W-C(15)	103.16(19)

C(1)-P-W-C(15)	-102.41(18)
N(1)-P-W-C(16)	-132.08(18)
C(7)-P-W-C(16)	15.8(2)
C(1)-P-W-C(16)	170.25(19)
N(1)-P-W-C(17)	136.33(17)
C(7)-P-W-C(17)	-75.78(19)
C(1)-P-W-C(17)	78.66(18)

8.6.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-dimethylamino-3-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κP]pentacarbonylwolfram(0) Komplex **44j**
(GSTR024)

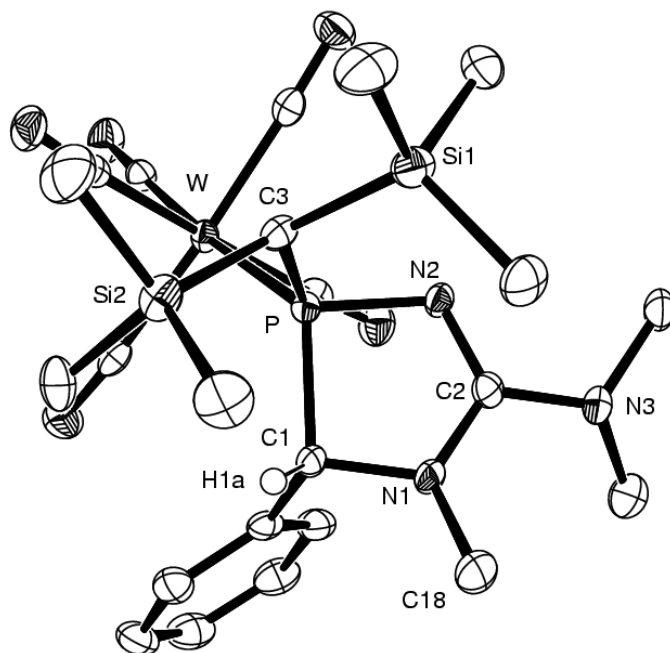


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **44j**.

Strukturname	SFA-206F1/GSTR024
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{23}H_{34}N_3O_5PSi_2W$
Molare Masse	703.53
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1

Elementarzelle	$a = 9.8089(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.801(2)^\circ$ $b = 10.0809(5) \text{ \AA}$, $\beta = 87.041(3)^\circ$ $c = 16.4987(9) \text{ \AA}$, $\gamma = 66.682(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1496.07(13) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.563 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.032 mm^{-1}
F(000)	700
Kristallgröße	$0.32 \times 0.24 \times 0.12 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	2.82 bis 30.00°
Indexgrenzen	-
	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 13$, $-23 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	17963 / 8457 [$R_{\text{int}} = 0.0587$]
Vollständigkeit für $\Theta = 30.00^\circ$	96.9 %
Absorptionskorrektur	halbempirisch
Max. und min. Transmission	0.61286 und 0.40853
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	8457 / 0 / 352
Güte F^2	0.839
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0319$, $wR_2 = 0.0527$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0471$, $wR_2 = 0.0561$
Größtes Minimum und Maximum	1.501 und $-1.330 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **44j**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	12701(3)	6205(3)	7442(2)	18(1)
C(2)	12399(3)	5516(3)	8818(2)	19(1)
C(3)	12826(3)	3202(3)	7184(2)	19(1)
C(4)	11820(3)	7765(3)	7188(2)	19(1)
C(5)	10709(3)	8657(3)	7710(2)	25(1)
C(6)	9874(3)	10088(4)	7484(2)	31(1)
C(7)	10148(4)	10647(4)	6743(2)	34(1)
C(8)	11252(3)	9795(4)	6229(2)	33(1)
C(9)	12096(3)	8349(4)	6450(2)	26(1)
C(10)	12401(4)	6971(4)	9953(2)	38(1)
C(11)	12051(3)	4721(4)	10185(2)	30(1)
C(12)	14776(4)	9(4)	7552(2)	40(1)
C(13)	15080(3)	2208(4)	8623(2)	32(1)
C(14)	12294(4)	1508(4)	8714(2)	34(1)
C(15)	15942(3)	2959(4)	6489(2)	38(1)
C(16)	14203(4)	1591(4)	5614(2)	42(1)
C(17)	13187(3)	4809(4)	5560(2)	30(1)

C(18)	14542(3)	6227(4)	8440(2)	34(1)
C(19)	6899(3)	6432(3)	6648(2)	20(1)
C(20)	8312(3)	7170(3)	7969(2)	21(1)
C(21)	8750(3)	4269(3)	7692(2)	20(1)
C(22)	9755(3)	4488(3)	6067(2)	20(1)
C(23)	8965(3)	7596(3)	6254(2)	21(1)
N(1)	13177(3)	6060(3)	8277(2)	20(1)
N(2)	11516(2)	4969(3)	8552(2)	17(1)
N(3)	12627(3)	5561(3)	9631(2)	24(1)
O(1)	5707(2)	6725(3)	6443(1)	32(1)
O(2)	7943(2)	7860(3)	8533(1)	31(1)
O(3)	8519(2)	3387(2)	8080(1)	31(1)
O(4)	10183(2)	3669(2)	5567(1)	29(1)
O(5)	8810(2)	8580(3)	5831(2)	34(1)
P	11579(1)	5017(1)	7520(1)	16(1)
Si(1)	13735(1)	1790(1)	8023(1)	26(1)
Si(2)	14032(1)	3151(1)	6237(1)	24(1)
W	8982(1)	5877(1)	6993(1)	16(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **44j**.

C(1)-N(1)	1.458(4)	C(1)-C(4)	1.511(4)
C(1)-P	1.917(3)	C(1)-H(1A)	1.0000
C(2)-N(2)	1.300(4)	C(2)-N(1)	1.373(4)
C(2)-N(3)	1.377(4)	C(3)-P	1.850(3)
C(3)-Si(2)	1.901(3)	C(3)-Si(1)	1.908(3)
C(3)-H(3A)	1.0000	C(4)-C(9)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.397(4)	C(5)-C(6)	1.387(4)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(6)-C(7)	1.377(5)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(7)-C(8)	1.371(5)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(8)-C(9)	1.400(4)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-N(3)	1.476(4)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-N(3)	1.453(4)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si(1)	1.869(3)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-Si(1)	1.876(3)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-Si(1)	1.869(3)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-Si(2)	1.872(3)	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-Si(2)	1.873(4)	C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-Si(2)	1.875(3)	C(17)-H(17A)	0.9800

C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-N(1)	1.455(3)	C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-O(1)	1.152(3)	C(19)-W	1.998(3)
C(20)-O(2)	1.148(4)	C(20)-W	2.042(3)
C(21)-O(3)	1.155(4)	C(21)-W	2.016(3)
C(22)-O(4)	1.142(4)	C(22)-W	2.037(3)
C(23)-O(5)	1.144(4)	C(23)-W	2.057(3)
N(2)-P	1.700(3)	P-W	2.5286(7)
N(1)-C(1)-C(4)	111.8(3)	N(1)-C(1)-P	100.1(2)
C(4)-C(1)-P	114.57(19)	N(1)-C(1)-H(1A)	110.0
C(4)-C(1)-H(1A)	110.0	P-C(1)-H(1A)	110.0
N(2)-C(2)-N(1)	119.9(3)	N(2)-C(2)-N(3)	123.1(3)
N(1)-C(2)-N(3)	117.0(3)	P-C(3)-Si(2)	116.22(16)
P-C(3)-Si(1)	116.14(16)	Si(2)-C(3)-Si(1)	115.98(14)
P-C(3)-H(3A)	101.5	Si(2)-C(3)-H(3A)	101.5
Si(1)-C(3)-H(3A)	101.5	C(9)-C(4)-C(5)	118.6(3)
C(9)-C(4)-C(1)	121.7(3)	C(5)-C(4)-C(1)	119.7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.6
C(4)-C(5)-H(5A)	119.6	C(7)-C(6)-C(5)	120.0(3)
C(7)-C(6)-H(6A)	120.0	C(5)-C(6)-H(6A)	120.0
C(8)-C(7)-C(6)	120.1(3)	C(8)-C(7)-H(7A)	120.0
C(6)-C(7)-H(7A)	120.0	C(7)-C(8)-C(9)	120.3(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.8	C(9)-C(8)-H(8A)	119.8
C(4)-C(9)-C(8)	120.3(3)	C(4)-C(9)-H(9A)	119.9
C(8)-C(9)-H(9A)	119.9	N(3)-C(10)-H(10A)	109.5
N(3)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5

N(3)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	N(3)-C(11)-H(11A)	109.5
N(3)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
N(3)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	Si(1)-C(12)-H(12A)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	Si(1)-C(13)-H(13A)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	Si(1)-C(14)-H(14A)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	Si(2)-C(15)-H(15A)	109.5
Si(2)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(2)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	Si(2)-C(16)-H(16A)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	Si(2)-C(17)-H(17A)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	N(1)-C(18)-H(18A)	109.5
N(1)-C(18)-H(18B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
N(1)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	O(1)-C(19)-W	178.6(3)
O(2)-C(20)-W	177.9(3)	O(3)-C(21)-W	175.5(3)
O(4)-C(22)-W	177.4(3)	O(5)-C(23)-W	173.1(2)

C(2)-N(1)-C(18)	125.6(3)	C(2)-N(1)-C(1)	114.0(2)
C(18)-N(1)-C(1)	119.3(3)	C(2)-N(2)-P	110.1(2)
C(2)-N(3)-C(11)	116.3(3)	C(2)-N(3)-C(10)	117.8(3)
C(11)-N(3)-C(10)	112.3(3)	N(2)-P-C(3)	108.04(13)
N(2)-P-C(1)	93.22(13)	C(3)-P-C(1)	107.32(13)
N(2)-P-W	110.05(8)	C(3)-P-W	113.64(10)
C(1)-P-W	122.17(10)	C(12)-Si(1)-C(14)	105.14(17)
C(12)-Si(1)-C(13)	107.65(15)	C(14)-Si(1)-C(13)	110.43(16)
C(12)-Si(1)-C(3)	108.66(16)	C(14)-Si(1)-C(3)	110.68(14)
C(13)-Si(1)-C(3)	113.84(15)	C(15)-Si(2)-C(16)	108.43(16)
C(15)-Si(2)-C(17)	108.50(16)	C(16)-Si(2)-C(17)	105.83(17)
C(15)-Si(2)-C(3)	112.06(15)	C(16)-Si(2)-C(3)	109.80(16)
C(17)-Si(2)-C(3)	111.98(13)	C(19)-W-C(21)	88.11(12)
C(19)-W-C(22)	90.36(12)	C(21)-W-C(22)	88.82(12)
C(19)-W-C(20)	92.62(12)	C(21)-W-C(20)	88.91(12)
C(22)-W-C(20)	176.19(12)	C(19)-W-C(23)	85.42(12)
C(21)-W-C(23)	173.48(11)	C(22)-W-C(23)	92.01(12)
C(20)-W-C(23)	90.59(13)	C(19)-W-P	174.93(9)
C(21)-W-P	86.86(8)	C(22)-W-P	90.18(8)
C(20)-W-P	86.64(8)	C(23)-W-P	99.61(8)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **44j**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18(1)	25(2)	15(2)	0(1)	-3(1)	-12(1)
C(2)	19(2)	17(2)	19(2)	3(1)	-5(1)	-5(1)
C(3)	17(1)	19(2)	21(2)	3(1)	-4(1)	-7(1)
C(4)	16(2)	19(2)	26(2)	3(1)	-8(1)	-9(1)
C(5)	28(2)	21(2)	29(2)	-1(2)	-1(1)	-13(1)
C(6)	28(2)	23(2)	42(2)	-9(2)	-2(2)	-9(2)
C(7)	32(2)	22(2)	49(3)	5(2)	-12(2)	-12(2)
C(8)	34(2)	37(2)	35(2)	18(2)	-14(2)	-24(2)
C(9)	21(2)	31(2)	28(2)	2(2)	-2(1)	-13(2)
C(10)	55(2)	44(3)	23(2)	-6(2)	-2(2)	-29(2)
C(11)	35(2)	47(2)	16(2)	5(2)	-5(1)	-26(2)
C(12)	38(2)	21(2)	55(3)	-3(2)	-14(2)	-5(2)
C(13)	28(2)	31(2)	36(2)	3(2)	-14(2)	-9(2)
C(14)	42(2)	35(2)	32(2)	11(2)	-13(2)	-22(2)
C(15)	22(2)	45(2)	44(3)	-1(2)	0(2)	-11(2)
C(16)	47(2)	40(3)	37(2)	-16(2)	6(2)	-16(2)
C(17)	32(2)	39(2)	17(2)	-5(2)	6(1)	-10(2)

C(18)	31(2)	51(3)	29(2)	5(2)	-8(2)	-26(2)
C(19)	22(2)	20(2)	17(2)	0(1)	2(1)	-9(1)
C(20)	16(2)	20(2)	24(2)	2(2)	-2(1)	-5(1)
C(21)	16(2)	24(2)	19(2)	-6(1)	1(1)	-6(1)
C(22)	17(2)	20(2)	22(2)	5(2)	-5(1)	-8(1)
C(23)	17(2)	25(2)	23(2)	-5(2)	-6(1)	-8(1)
N(1)	19(1)	30(2)	17(1)	1(1)	-5(1)	-15(1)
N(2)	17(1)	22(2)	15(1)	0(1)	-4(1)	-9(1)
N(3)	31(2)	32(2)	15(2)	2(1)	-6(1)	-18(1)
O(1)	20(1)	46(2)	28(2)	-1(1)	-5(1)	-11(1)
O(2)	33(1)	31(2)	24(1)	-7(1)	3(1)	-9(1)
O(3)	43(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	8(1)	-16(1)
O(4)	38(1)	27(1)	20(1)	-7(1)	2(1)	-11(1)
O(5)	43(1)	32(2)	33(2)	11(1)	-13(1)	-20(1)
P	17(1)	17(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	-8(1)
Si(1)	25(1)	21(1)	32(1)	3(1)	-11(1)	-8(1)
Si(2)	19(1)	27(1)	25(1)	-7(1)	2(1)	-7(1)
W	15(1)	20(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	-7(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **44j**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	13583	5776	7066	21
H(3A)	12101	2839	6978	22
H(5A)	10524	8280	8225	30
H(6A)	9112	10681	7841	37
H(7A)	9571	11625	6587	41
H(8A)	11446	10188	5721	39
H(9A)	12861	7766	6091	31
H(10A)	11360	7467	10132	56
H(10B)	12650	7563	9528	56
H(10C)	13043	6820	10415	56
H(11A)	12252	3784	9954	44
H(11B)	10977	5245	10268	44
H(11C)	12535	4567	10707	44
H(12A)	15598	62	7207	59
H(12B)	14105	-226	7223	59
H(12C)	15171	-743	7981	59
H(13A)	14531	2990	8990	48
H(13B)	15726	2509	8251	48
H(13C)	15686	1344	8942	48
H(14A)	11728	1100	8411	52
H(14B)	11621	2436	8928	52
H(14C)	12779	839	9165	52
H(15A)	16427	2057	6809	56

H(15B)	15874	3779	6805	56
H(15C)	16526	2938	5986	56
H(16A)	13215	1703	5453	63
H(16B)	14655	687	5937	63
H(16C)	14829	1568	5128	63
H(17A)	12193	5404	5774	46
H(17B)	13115	4523	5011	46
H(17C)	13813	5365	5542	46
H(18A)	14376	7252	8388	51
H(18B)	15326	5682	8050	51
H(18C)	14846	5859	8993	51

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **44j**.

N(1)-C(1)-C(4)-C(9)	133.9(3)
P-C(1)-C(4)-C(9)	-113.2(3)
N(1)-C(1)-C(4)-C(5)	-45.3(4)
P-C(1)-C(4)-C(5)	67.7(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	1.7(5)
C(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.8(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.7(5)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-1.4(5)
C(1)-C(4)-C(9)-C(8)	179.5(3)

C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.2(5)
N(2)-C(2)-N(1)-C(18)	-157.0(3)
N(3)-C(2)-N(1)-C(18)	21.8(5)
N(2)-C(2)-N(1)-C(1)	11.0(4)
N(3)-C(2)-N(1)-C(1)	-170.1(3)
C(4)-C(1)-N(1)-C(2)	105.9(3)
P-C(1)-N(1)-C(2)	-15.8(3)
C(4)-C(1)-N(1)-C(18)	-85.2(3)
P-C(1)-N(1)-C(18)	153.1(2)
N(1)-C(2)-N(2)-P	1.8(3)
N(3)-C(2)-N(2)-P	-177.0(2)
N(2)-C(2)-N(3)-C(11)	11.3(4)
N(1)-C(2)-N(3)-C(11)	-167.5(3)
N(2)-C(2)-N(3)-C(10)	-126.5(3)
N(1)-C(2)-N(3)-C(10)	54.7(4)
C(2)-N(2)-P-C(3)	99.5(2)
C(2)-N(2)-P-C(1)	-9.9(2)
C(2)-N(2)-P-W	-135.90(18)
Si(2)-C(3)-P-N(2)	-143.06(15)
Si(1)-C(3)-P-N(2)	-1.3(2)
Si(2)-C(3)-P-C(1)	-43.66(19)
Si(1)-C(3)-P-C(1)	98.13(18)
Si(2)-C(3)-P-W	94.52(15)
Si(1)-C(3)-P-W	-123.69(13)
N(1)-C(1)-P-N(2)	14.25(19)
C(4)-C(1)-P-N(2)	-105.5(2)
N(1)-C(1)-P-C(3)	-95.8(2)
C(4)-C(1)-P-C(3)	144.5(2)

N(1)-C(1)-P-W	130.41(15)
C(4)-C(1)-P-W	10.6(3)
P-C(3)-Si(1)-C(12)	174.17(17)
Si(2)-C(3)-Si(1)-C(12)	-43.9(2)
P-C(3)-Si(1)-C(14)	59.2(2)
Si(2)-C(3)-Si(1)-C(14)	-158.92(17)
P-C(3)-Si(1)-C(13)	-65.9(2)
Si(2)-C(3)-Si(1)-C(13)	76.0(2)
P-C(3)-Si(2)-C(15)	96.51(19)
Si(1)-C(3)-Si(2)-C(15)	-45.3(2)
P-C(3)-Si(2)-C(16)	-142.93(18)
Si(1)-C(3)-Si(2)-C(16)	75.2(2)
P-C(3)-Si(2)-C(17)	-25.7(2)
Si(1)-C(3)-Si(2)-C(17)	-167.53(16)
O(1)-C(19)-W-C(21)	-58(12)
O(1)-C(19)-W-C(22)	31(12)
O(1)-C(19)-W-C(20)	-147(12)
O(1)-C(19)-W-C(23)	123(12)
O(1)-C(19)-W-P	-65(12)
O(3)-C(21)-W-C(19)	-8(4)
O(3)-C(21)-W-C(22)	-98(4)
O(3)-C(21)-W-C(20)	85(4)
O(3)-C(21)-W-C(23)	-1(4)
O(3)-C(21)-W-P	172(4)
O(4)-C(22)-W-C(19)	-91(6)
O(4)-C(22)-W-C(21)	-3(6)
O(4)-C(22)-W-C(20)	51(6)
O(4)-C(22)-W-C(23)	-176(100)

O(4)-C(22)-W-P		84(6)
O(2)-C(20)-W-C(19)		104(7)
O(2)-C(20)-W-C(21)		16(7)
O(2)-C(20)-W-C(22)		-37(8)
O(2)-C(20)-W-C(23)		-170(7)
O(2)-C(20)-W-P		-71(7)
O(5)-C(23)-W-C(19)		4(2)
O(5)-C(23)-W-C(21)		-3(3)
O(5)-C(23)-W-C(22)		94(2)
O(5)-C(23)-W-C(20)		-89(2)
O(5)-C(23)-W-P		-175(2)
N(2)-P-W-C(19)	-	47.4(10)
C(3)-P-W-C(19)		73.9(10)
C(1)-P-W-C(19)		-154.9(10)
N(2)-P-W-C(21)		-54.74(13)
C(3)-P-W-C(21)		66.57(14)
C(1)-P-W-C(21)		-162.20(14)
N(2)-P-W-C(22)		-143.54(13)
C(3)-P-W-C(22)		-22.24(14)
C(1)-P-W-C(22)		109.00(14)
N(2)-P-W-C(20)		34.36(13)
C(3)-P-W-C(20)		155.66(14)
C(1)-P-W-C(20)		-73.10(15)
N(2)-P-W-C(23)		124.39(13)
C(3)-P-W-C(23)		-114.31(14)
C(1)-P-W-C(23)		16.93(15)

8.7.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-dimethylamino-3-methyl-5-phenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κP]pentacarbonylchrom(0) Komplex **47j**
(GSTR126)

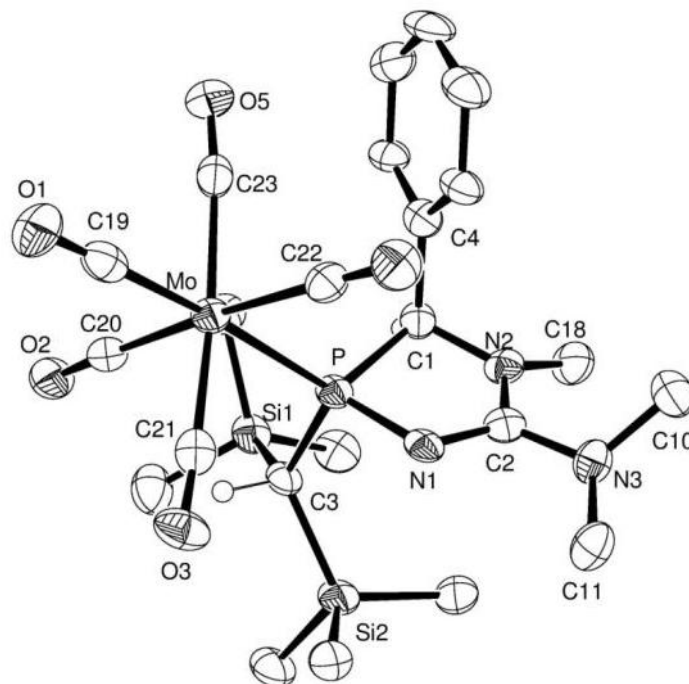


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **47j**.

Strukturname	SFA-CB17/GSTR126
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{23}H_{34}MoN_3O_5PSi_2$
Molare Masse	615.62
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1

Elementarzelle	$a = 9.8288(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.805(5)^\circ$ $b = 10.0823(12) \text{ \AA}$, $\beta = 86.961(7)^\circ$ $c = 16.5267(18) \text{ \AA}$, $\gamma = 66.625(6)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1500.1(3) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.363 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.605 mm^{-1}
F(000)	636
Kristallgröße	$0.13 \times 0.12 \times 0.05 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	$2.54 \text{ bis } 26.04^\circ$
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 12$, $-19 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	$15867 / 5732$ [$R_{\text{int}} = 0.1457$]
Vollständigkeit für $\Theta = 26.04^\circ$	96.6%
Absorptionskorrektur	halbempirisch
Max. und min. Transmission	0.9733 und 0.9244
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	$5732 / 0 / 325$
Güte F^2	0.908
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0657$, $wR_2 = 0.1384$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.1260$, $wR_2 = 0.1582$
Größtes Minimum und Maximum	1.296 und $-1.041 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **47j**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	12740(6)	6191(7)	7447(4)	29(2)
C(2)	12423(6)	5507(7)	8817(4)	28(2)
C(3)	12832(7)	3198(7)	7187(4)	31(2)
C(4)	11853(7)	7768(7)	7199(4)	32(2)
C(5)	12127(7)	8340(7)	6453(4)	32(2)
C(6)	11274(8)	9779(8)	6239(5)	45(2)
C(7)	10168(8)	10630(8)	6749(5)	45(2)
C(8)	9884(8)	10082(8)	7492(5)	44(2)
C(9)	10726(7)	8641(7)	7712(4)	35(2)
C(10)	12402(8)	6967(8)	9952(4)	45(2)
C(11)	12069(7)	4702(8)	10182(4)	39(2)
C(12)	13197(8)	4809(8)	5554(4)	43(2)
C(13)	14200(8)	1595(9)	5626(5)	54(2)
C(14)	15953(7)	2960(8)	6496(5)	47(2)
C(15)	14793(8)	12(8)	7557(5)	51(2)
C(16)	15090(7)	2217(7)	8609(4)	43(2)
C(17)	12311(8)	1495(8)	8714(4)	47(2)

C(18)	14557(7)	6226(8)	8442(4)	44(2)
C(19)	6943(8)	6428(7)	6646(4)	35(2)
C(20)	9755(7)	4500(8)	6071(4)	34(2)
C(21)	8757(6)	4269(8)	7694(4)	30(2)
C(22)	8313(7)	7174(8)	7974(4)	33(2)
C(23)	8972(7)	7621(8)	6255(4)	33(2)
Mo	8997(1)	5882(1)	6995(1)	27(1)
N(1)	11530(5)	4972(5)	8548(3)	27(1)
N(2)	13195(5)	6054(6)	8281(3)	31(1)
N(3)	12628(6)	5569(6)	9631(3)	33(1)
O(1)	5734(5)	6724(5)	6449(3)	43(1)
O(2)	10173(5)	3680(5)	5569(3)	42(1)
O(3)	8527(5)	3395(5)	8073(3)	41(1)
O(4)	7944(5)	7871(5)	8533(3)	41(1)
O(5)	8805(5)	8596(6)	5832(3)	44(1)
P	11597(2)	5022(2)	7520(1)	27(1)
Si(1)	14047(2)	3145(2)	6239(1)	36(1)
Si(2)	13746(2)	1788(2)	8027(1)	37(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **47j**.

C(1)-N(2)	1.454(7)	C(1)-C(4)	1.523(9)
C(1)-P	1.920(6)	C(1)-H(1A)	1.0000
C(2)-N(1)	1.304(7)	C(2)-N(2)	1.367(8)
C(2)-N(3)	1.380(7)	C(3)-P	1.852(6)
C(3)-Si(1)	1.909(7)	C(3)-Si(2)	1.911(6)
C(3)-H(3A)	1.0000	C(4)-C(9)	1.390(9)
C(4)-C(5)	1.391(9)	C(5)-C(6)	1.394(9)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(6)-C(7)	1.368(10)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(7)-C(8)	1.379(10)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(8)-C(9)	1.395(9)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-N(3)	1.463(8)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-N(3)	1.461(8)	C(11)-H(11C)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(12)-Si(1)	1.890(7)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-Si(1)	1.862(7)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9800
C(14)-Si(1)	1.877(6)	C(14)-H(14A)	0.9800

C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-Si(2)	1.865(7)	C(15)-H(15C)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(16)-Si(2)	1.869(6)	C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-Si(2)	1.868(8)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-N(2)	1.457(7)	C(18)-H(18C)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(19)-O(1)	1.165(7)	C(19)-Mo	1.980(7)
C(20)-O(2)	1.146(8)	C(20)-Mo	2.030(7)
C(21)-O(3)	1.140(7)	C(21)-Mo	2.026(7)
C(22)-O(4)	1.146(7)	C(22)-Mo	2.048(7)
C(23)-O(5)	1.136(8)	C(23)-Mo	2.073(8)
Mo-P	2.5347(16)	N(1)-P	1.696(5)
N(2)-C(1)-C(4)	111.0(5)	N(2)-C(1)-P	100.1(4)
C(4)-C(1)-P	114.0(4)	N(2)-C(1)-H(1A)	110.4
C(4)-C(1)-H(1A)	110.4	P-C(1)-H(1A)	110.4
N(1)-C(2)-N(2)	119.9(5)	N(1)-C(2)-N(3)	123.1(6)
N(2)-C(2)-N(3)	117.1(5)	P-C(3)-Si(1)	115.8(3)
P-C(3)-Si(2)	116.3(3)	Si(1)-C(3)-Si(2)	115.8(3)
P-C(3)-H(3A)	101.8	Si(1)-C(3)-H(3A)	101.8

Si(2)-C(3)-H(3A)	101.8	C(9)-C(4)-C(5)	119.3(6)
C(9)-C(4)-C(1)	119.9(6)	C(5)-C(4)-C(1)	120.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(7)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.3
C(6)-C(5)-H(5A)	120.3	C(7)-C(6)-C(5)	121.0(7)
C(7)-C(6)-H(6A)	119.5	C(5)-C(6)-H(6A)	119.5
C(6)-C(7)-C(8)	120.5(7)	C(6)-C(7)-H(7A)	119.8
C(8)-C(7)-H(7A)	119.8	C(7)-C(8)-C(9)	119.1(7)
C(7)-C(8)-H(8A)	120.4	C(9)-C(8)-H(8A)	120.4
C(4)-C(9)-C(8)	120.8(7)	C(4)-C(9)-H(9A)	119.6
C(8)-C(9)-H(9A)	119.6	N(3)-C(10)-H(10A)	109.5
N(3)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(3)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	N(3)-C(11)-H(11C)	109.5
N(3)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11C)-C(11)-H(11B)	109.5
N(3)-C(11)-H(11A)	109.5	H(11C)-C(11)-H(11A)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11A)	109.5	Si(1)-C(12)-H(12A)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
Si(1)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	Si(1)-C(13)-H(13C)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13C)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13A)	109.5	H(13C)-C(13)-H(13A)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13A)	109.5	Si(1)-C(14)-H(14A)	109.5

Si(1)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	Si(2)-C(15)-H(15C)	109.5
Si(2)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(2)-C(15)-H(15A)	109.5	H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5	Si(2)-C(16)-H(16A)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	Si(2)-C(17)-H(17A)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	N(2)-C(18)-H(18C)	109.5
N(2)-C(18)-H(18B)	109.5	H(18C)-C(18)-H(18B)	109.5
N(2)-C(18)-H(18A)	109.5	H(18C)-C(18)-H(18A)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18A)	109.5	O(1)-C(19)-Mo	178.6(6)
O(2)-C(20)-Mo	177.3(6)	O(3)-C(21)-Mo	175.5(5)
O(4)-C(22)-Mo	178.5(6)	O(5)-C(23)-Mo	172.5(5)
C(19)-Mo-C(21)	88.0(2)	C(19)-Mo-C(20)	89.6(3)
C(21)-Mo-C(20)	88.8(3)	C(19)-Mo-C(22)	92.7(2)
C(21)-Mo-C(22)	88.6(3)	C(20)-Mo-C(22)	176.5(3)
C(19)-Mo-C(23)	85.1(3)	C(21)-Mo-C(23)	173.1(2)
C(20)-Mo-C(23)	92.2(3)	C(22)-Mo-C(23)	90.7(3)

C(19)-Mo-P	175.2(2)	C(21)-Mo-P	87.18(16)
C(20)-Mo-P	90.56(17)	C(22)-Mo-P	86.90(16)
C(23)-Mo-P	99.66(17)	C(2)-N(1)-P	110.2(4)
C(2)-N(2)-C(1)	114.3(5)	C(2)-N(2)-C(18)	125.9(5)
C(1)-N(2)-C(18)	118.6(5)	C(2)-N(3)-C(11)	116.1(5)
C(2)-N(3)-C(10)	118.4(6)	C(11)-N(3)-C(10)	113.0(5)
N(1)-P-C(3)	107.8(3)	N(1)-P-C(1)	93.1(3)
C(3)-P-C(1)	107.2(3)	N(1)-P-Mo	109.95(17)
C(3)-P-Mo	113.31(19)	C(1)-P-Mo	123.00(19)
C(13)-Si(1)-C(14)	109.3(3)	C(13)-Si(1)-C(12)	105.6(3)
C(14)-Si(1)-C(12)	108.6(3)	C(13)-Si(1)-C(3)	109.2(3)
C(14)-Si(1)-C(3)	111.9(3)	C(12)-Si(1)-C(3)	112.0(3)
C(15)-Si(2)-C(17)	105.0(4)	C(15)-Si(2)-C(16)	107.4(3)
C(17)-Si(2)-C(16)	111.4(3)	C(15)-Si(2)-C(3)	108.6(3)
C(17)-Si(2)-C(3)	110.6(3)	C(16)-Si(2)-C(3)	113.4(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **47j**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	22(3)	26(4)	33(4)	-6(3)	-2(3)	-3(3)
C(2)	19(3)	23(4)	33(4)	-1(3)	2(3)	0(3)
C(3)	26(3)	18(3)	44(4)	-4(3)	-7(3)	-3(3)
C(4)	25(3)	31(4)	39(4)	-2(3)	-1(3)	-11(3)
C(5)	27(3)	23(4)	41(4)	0(3)	-1(3)	-5(3)
C(6)	38(4)	45(5)	60(5)	15(4)	-17(4)	-24(4)
C(7)	32(4)	18(4)	80(6)	4(4)	-12(4)	-3(3)
C(8)	34(4)	28(4)	62(5)	-9(4)	-2(4)	-3(3)
C(9)	30(4)	23(4)	49(4)	-2(3)	-2(3)	-8(3)
C(10)	57(5)	39(5)	43(4)	-8(4)	-1(4)	-22(4)
C(11)	33(4)	54(5)	33(4)	3(4)	-5(3)	-20(4)
C(12)	39(4)	36(5)	43(4)	-6(4)	0(3)	-4(3)
C(13)	49(5)	50(5)	58(5)	-17(4)	-5(4)	-12(4)
C(14)	33(4)	41(5)	57(5)	-7(4)	6(3)	-6(3)
C(15)	46(4)	25(4)	77(6)	2(4)	-19(4)	-8(4)
C(16)	37(4)	28(4)	51(5)	1(4)	-15(3)	1(3)
C(17)	55(5)	37(5)	51(5)	8(4)	-20(4)	-21(4)

C(18)	37(4)	48(5)	49(5)	6(4)	-13(3)	-21(4)
C(19)	48(5)	28(4)	29(4)	-3(3)	7(3)	-17(3)
C(20)	37(4)	26(4)	35(4)	4(3)	-7(3)	-10(3)
C(21)	19(3)	33(4)	32(4)	-10(3)	4(3)	-6(3)
C(22)	22(3)	30(4)	41(4)	2(4)	-9(3)	-5(3)
C(23)	29(4)	34(4)	34(4)	-8(4)	-4(3)	-9(3)
Mo	21(1)	22(1)	33(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
N(1)	20(3)	16(3)	40(3)	-2(2)	-2(2)	-1(2)
N(2)	22(3)	29(3)	38(3)	3(3)	-5(2)	-6(2)
N(3)	28(3)	40(4)	30(3)	-2(3)	-2(2)	-12(3)
O(1)	22(3)	50(3)	50(3)	-1(3)	-6(2)	-6(2)
O(2)	52(3)	30(3)	38(3)	-9(3)	-1(2)	-8(2)
O(3)	50(3)	25(3)	44(3)	-5(2)	13(2)	-11(2)
O(4)	37(3)	40(3)	39(3)	-10(3)	6(2)	-6(2)
O(5)	52(3)	37(3)	41(3)	10(3)	-8(2)	-16(3)
P	21(1)	20(1)	35(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
Si(1)	27(1)	28(1)	43(1)	-11(1)	2(1)	-2(1)
Si(2)	31(1)	19(1)	54(1)	1(1)	-13(1)	-1(1)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **47j**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	13624	5759	7073	34
H(3A)	12106	2838	6983	37
H(5A)	12888	7756	6093	38
H(6A)	11464	10175	5732	54
H(7A)	9592	11606	6590	54
H(8A)	9125	10677	7849	53
H(9A)	10527	8252	8220	42
H(10A)	11365	7459	10134	68
H(10B)	12644	7563	9526	68
H(10C)	13048	6816	10410	68
H(11C)	12565	4534	10700	59
H(11B)	12271	3773	9943	59
H(11A)	10998	5219	10274	59
H(12A)	13830	5357	5525	64
H(12B)	12211	5416	5772	64
H(12C)	13110	4519	5010	64
H(13C)	14556	1725	5074	82
H(13B)	13224	1549	5606	82
H(13A)	14900	693	5874	82
H(14A)	16432	2067	6823	70
H(14B)	15878	3790	6804	70
H(14C)	16544	2925	5995	70
H(15C)	15586	81	7195	76

H(15B)	14118	-247	7247	76
H(15A)	15226	-733	7984	76
H(16A)	15758	1337	8892	64
H(16B)	14546	2945	9007	64
H(16C)	15670	2594	8235	64
H(17A)	11636	2420	8932	70
H(17B)	12797	823	9162	70
H(17C)	11748	1088	8410	70
H(18C)	15345	5669	8058	65
H(18B)	14852	5875	8997	65
H(18A)	14391	7251	8380	65

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **47j**.

N(2)-C(1)-C(4)-C(9)	-46.3(7)
P-C(1)-C(4)-C(9)	65.8(7)
N(2)-C(1)-C(4)-C(5)	135.4(6)
P-C(1)-C(4)-C(5)	-112.4(6)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	0.5(9)
C(1)-C(4)-C(5)-C(6)	178.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.5(9)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.7(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.9(10)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0.7(9)
C(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-178.9(5)

C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.9(10)
O(1)-C(19)-Mo-C(21)	-8(25)
O(1)-C(19)-Mo-C(20)	81(25)
O(1)-C(19)-Mo-C(22)	-96(25)
O(1)-C(19)-Mo-C(23)	173(100)
O(1)-C(19)-Mo-P	-11(27)
O(3)-C(21)-Mo-C(19)	-4(7)
O(3)-C(21)-Mo-C(20)	-93(7)
O(3)-C(21)-Mo-C(22)	89(7)
O(3)-C(21)-Mo-C(23)	5(9)
O(3)-C(21)-Mo-P	176(7)
O(2)-C(20)-Mo-C(19)	-87(12)
O(2)-C(20)-Mo-C(21)	1(12)
O(2)-C(20)-Mo-C(22)	44(14)
O(2)-C(20)-Mo-C(23)	-172(12)
O(2)-C(20)-Mo-P	88(12)
O(4)-C(22)-Mo-C(19)	121(21)
O(4)-C(22)-Mo-C(21)	33(21)
O(4)-C(22)-Mo-C(20)	-10(24)
O(4)-C(22)-Mo-C(23)	-154(21)
O(4)-C(22)-Mo-P	-54(21)
O(5)-C(23)-Mo-C(19)	0(5)
O(5)-C(23)-Mo-C(21)	-9(6)
O(5)-C(23)-Mo-C(20)	89(5)
O(5)-C(23)-Mo-C(22)	-93(5)
O(5)-C(23)-Mo-P	-180(100)
N(2)-C(2)-N(1)-P	2.5(7)
N(3)-C(2)-N(1)-P	-178.2(5)

N(1)-C(2)-N(2)-C(1)	9.6(8)
N(3)-C(2)-N(2)-C(1)	-169.7(5)
N(1)-C(2)-N(2)-C(18)	-157.8(6)
N(3)-C(2)-N(2)-C(18)	22.8(10)
C(4)-C(1)-N(2)-C(2)	106.1(6)
P-C(1)-N(2)-C(2)	-14.6(6)
C(4)-C(1)-N(2)-C(18)	-85.5(7)
P-C(1)-N(2)-C(18)	153.8(5)
N(1)-C(2)-N(3)-C(11)	13.9(9)
N(2)-C(2)-N(3)-C(11)	-166.7(5)
N(1)-C(2)-N(3)-C(10)	-125.6(7)
N(2)-C(2)-N(3)-C(10)	53.7(8)
C(2)-N(1)-P-C(3)	99.5(4)
C(2)-N(1)-P-C(1)	-9.7(4)
C(2)-N(1)-P-Mo	-136.6(4)
Si(1)-C(3)-P-N(1)	-143.0(3)
Si(2)-C(3)-P-N(1)	-2.0(4)
Si(1)-C(3)-P-C(1)	-43.9(4)
Si(2)-C(3)-P-C(1)	97.1(4)
Si(1)-C(3)-P-Mo	95.1(3)
Si(2)-C(3)-P-Mo	-123.9(3)
N(2)-C(1)-P-N(1)	13.5(4)
C(4)-C(1)-P-N(1)	-105.1(5)
N(2)-C(1)-P-C(3)	-96.2(4)
C(4)-C(1)-P-C(3)	145.3(5)
N(2)-C(1)-P-Mo	129.7(3)
C(4)-C(1)-P-Mo	11.2(6)
C(19)-Mo-P-N(1)	-52(2)

C(21)-Mo-P-N(1)	-54.6(3)
C(20)-Mo-P-N(1)	-143.4(3)
C(22)-Mo-P-N(1)	34.2(3)
C(23)-Mo-P-N(1)	124.3(3)
C(19)-Mo-P-C(3)	69(2)
C(21)-Mo-P-C(3)	66.0(3)
C(20)-Mo-P-C(3)	-22.7(3)
C(22)-Mo-P-C(3)	154.8(3)
C(23)-Mo-P-C(3)	-115.0(3)
C(19)-Mo-P-C(1)	-159(2)
C(21)-Mo-P-C(1)	-162.3(3)
C(20)-Mo-P-C(1)	108.9(3)
C(22)-Mo-P-C(1)	-73.6(3)
C(23)-Mo-P-C(1)	16.6(3)
P-C(3)-Si(1)-C(13)	-143.0(3)
Si(2)-C(3)-Si(1)-C(13)	75.8(4)
P-C(3)-Si(1)-C(14)	95.9(4)
Si(2)-C(3)-Si(1)-C(14)	-45.3(5)
P-C(3)-Si(1)-C(12)	-26.4(4)
Si(2)-C(3)-Si(1)-C(12)	-167.6(3)
P-C(3)-Si(2)-C(15)	175.0(3)
Si(1)-C(3)-Si(2)-C(15)	-43.9(4)
P-C(3)-Si(2)-C(17)	60.3(4)
Si(1)-C(3)-Si(2)-C(17)	-158.7(3)
P-C(3)-Si(2)-C(16)	-65.7(5)
Si(1)-C(3)-Si(2)-C(16)	75.3(4)

8.8.[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-dimethylamino-3-methyl-5-ferrocenyl-1,3,4-diazaphosphol-2-en- κ^P]pentacarbonylwolfram(0) Komplex **27**
(GSTR027)

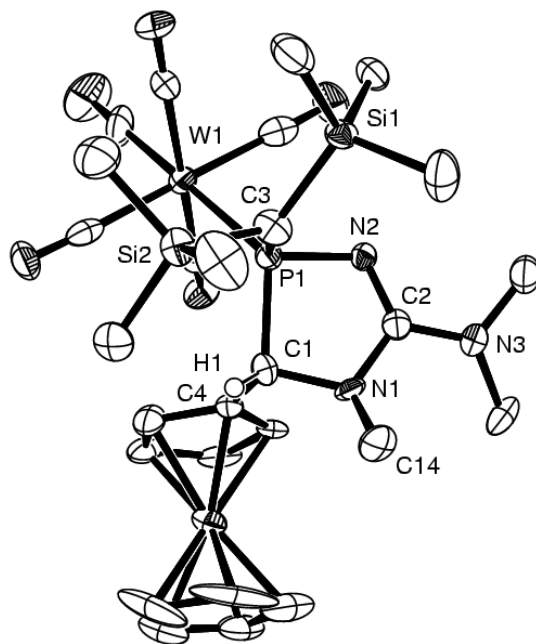


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **45j**.

Strukturname	SFA- /GSTR027/joerg34
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{27}H_{38}N_3O_5PSi_2W$
Molare Masse	811.45
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P21

Elementarzelle	$a = 10.6420(10) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
	$b = 13.2433(8) \text{ \AA}, \beta = 91.678(3)^\circ$
	$c = 11.7490(10) \text{ \AA}, \gamma = 90.0^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1655.1(2) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.628 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.628 mm^{-1}
F(000)	808
Kristallgröße	$0.14 \times 0.13 \times 0.03 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	2.32 bis 25.50°
Indexgrenzen	- $-11 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 12$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	10273 / 5726 [$R_{\text{int}} = 0.0505$]
Vollständigkeit für $\Theta = 25.50^\circ$	96.9 %
Absorptionskorrektur	halbempirisch
Max. und min. Transmission	0.8877 und 0.5996
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	5726 / 1 / 370
Güte F^2	0.904
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0365, wR_2 = 0.0724$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.0686$
Größtes Minimum und Maximum	1.159 und $-1.988 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^3$) für **45j**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	0.09249(3)	0.24486(3)	0.28989(2)	0.02605(8)
Fe	-0.30656(12)	0.55698(8)	0.26085(10)	0.0307(3)
P	-0.1243(2)	0.22252(13)	0.19969(16)	0.0225(6)
Si1	-0.1701(3)	-0.00890(19)	0.1475(2)	0.0258(7)
Si2	-0.2798(2)	0.08611(16)	0.37665(18)	0.0295(5)
N1	-0.3108(6)	0.3162(4)	0.0953(5)	0.0262(16)
N2	-0.1233(6)	0.2297(5)	0.0560(4)	0.0217(15)
N3	-0.2622(7)	0.2772(4)	-0.0929(5)	0.0306(18)
C2	-0.2500(8)	0.3239(6)	0.2090(6)	0.0257(19)
C3	-0.2150(10)	0.1075(6)	0.2304(8)	0.033(2)
C4	-0.2053(9)	0.4272(6)	0.2359(7)	0.024(2)
C5	-0.1780(9)	0.4695(6)	0.3457(7)	0.036(2)
C6	-0.1302(9)	0.5680(6)	0.3317(7)	0.039(2)
C7	-0.1295(10)	0.5893(7)	0.2119(9)	0.039(3)
C8	-0.1746(10)	0.5008(7)	0.1519(9)	0.023(3)
C9	-0.4944(10)	0.5285(8)	0.2588(15)	0.026(6)
C10	-0.4533(13)	0.5817(8)	0.3636(11)	0.087(5)
C11	-0.4060(10)	0.6742(7)	0.3266(9)	0.054(3)
C12	-0.4111(9)	0.6769(6)	0.2094(9)	0.048(3)
C13	-0.4649(10)	0.5882(7)	0.1643(10)	0.058(3)
C14	-0.4462(8)	0.3012(6)	0.0849(7)	0.038(2)
C15	-0.3305(9)	0.3633(6)	-0.1430(7)	0.037(2)

C16	-0.1898(9)	0.2198(6)	-0.1741(6)	0.042(3)
C17	-0.0189(8)	-0.0031(6)	0.0717(6)	0.033(2)
C18	-0.1585(13)	-0.1246(7)	0.2362(8)	0.053(3)
C19	-0.2980(9)	-0.0293(7)	0.0371(7)	0.051(3)
C20	-0.3260(8)	0.2029(6)	0.4537(6)	0.035(2)
C21	-0.4219(10)	0.0037(7)	0.3529(8)	0.058(3)
C22	-0.1665(10)	0.0232(6)	0.4788(7)	0.050(3)
C23	0.1671(8)	0.2143(5)	0.1360(8)	0.034(2)
C24	0.1148(9)	0.0983(6)	0.3347(7)	0.034(2)
C25	0.0160(8)	0.2764(5)	0.4417(7)	0.031(2)
C26	0.1025(8)	0.3943(6)	0.2445(7)	0.0283(19)
C27	0.2639(10)	0.2664(8)	0.3588(7)	0.047(3)
O1	0.2109(6)	0.1960(4)	0.0491(5)	0.0476(18)
O2	0.1351(6)	0.0150(4)	0.3590(5)	0.0463(17)
O3	-0.0236(6)	0.2930(4)	0.5310(5)	0.0392(16)
O4	0.1248(6)	0.4750(4)	0.2193(5)	0.0367(15)
O5	0.3655(7)	0.2827(5)	0.3939(6)	0.071(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **45j**.

W1 C27	1.994(10)	W1 P1	2.528(2)
W1 C24	2.023(9)	Fe1 C12	2.021(9)
W1 C25	2.026(9)	Fe1 C10	2.027(10)
W1 C23	2.036(9)	Fe1 C7	2.032(11)
W1 C26	2.054(8)	Fe1 C5	2.032(8)

Fe1 C9	2.034(11)	C4 C8	1.432(12)
Fe1 C6	2.036(9)	C5 C6	1.411(11)
Fe1 C11	2.043(9)	C5 H5	0.9500
Fe1 C13	2.046(10)	C6 C7	1.436(13)
Fe1 C4	2.055(8)	C6 H6	0.9500
Fe1 C8	2.066(10)	C7 C8	1.443(13)
P1 N2	1.691(5)	C7 H7	0.9500
P1 C3	1.844(9)	C8 H8	0.9500
P1 C1	1.901(8)	C9 C13	1.406(16)
Si1 C18	1.856(10)	C9 C10	1.474(18)
Si1 C17	1.863(9)	C9 H9	0.9500
Si1 C19	1.872(10)	C10 C11	1.399(14)
Si1 C3	1.893(9)	C10 H10	0.9500
Si2 C20	1.865(8)	C11 C12	1.377(13)
Si2 C22	1.871(9)	C11 H11	0.9500
Si2 C21	1.878(10)	C12 C13	1.404(13)
Si2 C3	1.892(9)	C12 H12	0.9500
N1 C2	1.419(9)	C13 H13	0.9500
N1 C14	1.455(10)	C14 H14A	0.9800
N1 C1	1.471(10)	C14 H14B	0.9800
N2 C2	1.302(10)	C14 H14C	0.9800
N3 C2	1.348(9)	C15 H15A	0.9800
N3 C16	1.458(9)	C15 H15B	0.9800
N3 C15	1.467(9)	C15 H15C	0.9800
C1 C4	1.478(10)	C16 H16A	0.9800
C1 H1	1.0000	C16 H16B	0.9800
C3 H3	1.0000	C16 H16C	0.9800
C4 C5	1.428(11)	C17 H17A	0.9800

C17 H17B	0.9800	C25 W1 C23	179.1(4)
C17 H17C	0.9800	C27 W1 C26	85.1(4)
C18 H18A	0.9800	C24 W1 C26	170.3(4)
C18 H18B	0.9800	C25 W1 C26	93.2(3)
C18 H18C	0.9800	C23 W1 C26	86.3(3)
C19 H19A	0.9800	C27 W1 P1	178.3(3)
C19 H19B	0.9800	C24 W1 P1	95.5(3)
C19 H19C	0.9800	C25 W1 P1	90.5(2)
C20 H20A	0.9800	C23 W1 P1	88.8(3)
C20 H20B	0.9800	C26 W1 P1	93.3(3)
C20 H20C	0.9800	C12 Fe1 C10	68.0(4)
C21 H21A	0.9800	C12 Fe1 C7	104.8(4)
C21 H21B	0.9800	C10 Fe1 C7	150.6(5)
C21 H21C	0.9800	C12 Fe1 C5	162.1(4)
C22 H22A	0.9800	C10 Fe1 C5	108.6(5)
C22 H22B	0.9800	C7 Fe1 C5	69.0(4)
C22 H22C	0.9800	C12 Fe1 C9	67.1(5)
C23 O1	1.160(9)	C10 Fe1 C9	42.6(5)
C24 O2	1.159(9)	C7 Fe1 C9	162.7(6)
C25 O3	1.163(9)	C5 Fe1 C9	123.2(5)
C26 O4	1.135(9)	C12 Fe1 C6	124.0(4)
C27 O5	1.167(11)	C10 Fe1 C6	117.5(5)
		C7 Fe1 C6	41.4(4)
C27 W1 C24	86.1(4)	C5 Fe1 C6	40.6(3)
C27 W1 C25	90.0(4)	C9 Fe1 C6	155.8(6)
C24 W1 C25	90.9(3)	C12 Fe1 C11	39.6(4)
C27 W1 C23	90.7(4)	C10 Fe1 C11	40.2(4)
C24 W1 C23	89.7(3)	C7 Fe1 C11	116.2(4)

C5 Fe1 C11	126.6(4)	N2 P1 C1	92.4(3)
C9 Fe1 C11	68.0(4)	C3 P1 C1	101.5(4)
C6 Fe1 C11	105.8(4)	N2 P1 W1	112.3(2)
C12 Fe1 C13	40.4(4)	C3 P1 W1	119.4(4)
C10 Fe1 C13	70.2(5)	C1 P1 W1	121.9(3)
C7 Fe1 C13	123.8(5)	C18 Si1 C17	105.0(5)
C5 Fe1 C13	156.8(4)	C18 Si1 C19	107.7(5)
C9 Fe1 C13	40.3(5)	C17 Si1 C19	107.2(4)
C6 Fe1 C13	161.2(4)	C18 Si1 C3	113.4(4)
C11 Fe1 C13	68.2(4)	C17 Si1 C3	116.5(4)
C12 Fe1 C4	154.3(4)	C19 Si1 C3	106.6(5)
C10 Fe1 C4	129.5(4)	C20 Si2 C22	103.4(4)
C7 Fe1 C4	69.0(4)	C20 Si2 C21	109.3(4)
C5 Fe1 C4	40.9(3)	C22 Si2 C21	109.7(4)
C9 Fe1 C4	111.3(4)	C20 Si2 C3	115.1(4)
C6 Fe1 C4	68.7(3)	C22 Si2 C3	113.8(5)
C11 Fe1 C4	165.8(4)	C21 Si2 C3	105.4(4)
C13 Fe1 C4	121.1(4)	C2 N1 C14	122.2(6)
C12 Fe1 C8	118.4(4)	C2 N1 C1	109.9(6)
C10 Fe1 C8	167.4(5)	C14 N1 C1	119.6(6)
C7 Fe1 C8	41.2(4)	C2 N2 P1	109.7(5)
C5 Fe1 C8	68.8(4)	C2 N3 C16	117.9(7)
C9 Fe1 C8	127.7(5)	C2 N3 C15	123.2(6)
C6 Fe1 C8	69.1(4)	C16 N3 C15	114.0(6)
C11 Fe1 C8	151.3(4)	N1 C1 C4	112.9(6)
C13 Fe1 C8	107.0(4)	N1 C1 P1	101.0(5)
C4 Fe1 C8	40.7(3)	C4 C1 P1	116.3(6)
N2 P1 C3	105.1(4)	N1 C1 H1	108.8

C4 C1 H1	108.8	Fe1 C6 H6	126.8
P1 C1 H1	108.8	C6 C7 C8	107.9(8)
N2 C2 N3	124.3(7)	C6 C7 Fe1	69.5(6)
N2 C2 N1	120.1(6)	C8 C7 Fe1	70.7(6)
N3 C2 N1	115.7(7)	C6 C7 H7	126.0
P1 C3 Si2	120.6(5)	C8 C7 H7	126.0
P1 C3 Si1	115.5(5)	Fe1 C7 H7	125.4
Si2 C3 Si1	116.7(5)	C4 C8 C7	107.2(9)
P1 C3 H3	99.0	C4 C8 Fe1	69.2(5)
Si2 C3 H3	99.0	C7 C8 Fe1	68.1(5)
Si1 C3 H3	99.0	C4 C8 H8	126.4
C5 C4 C8	108.1(8)	C7 C8 H8	126.4
C5 C4 C1	127.7(7)	Fe1 C8 H8	127.8
C8 C4 C1	124.1(8)	C13 C9 C10	108.9(10)
C5 C4 Fe1	68.7(4)	C13 C9 Fe1	70.3(6)
C8 C4 Fe1	70.1(5)	C10 C9 Fe1	68.5(7)
C1 C4 Fe1	129.6(7)	C13 C9 H9	125.6
C6 C5 C4	108.8(7)	C10 C9 H9	125.6
C6 C5 Fe1	69.9(5)	Fe1 C9 H9	127.2
C4 C5 Fe1	70.4(5)	C11 C10 C9	105.0(10)
C6 C5 H5	125.6	C11 C10 Fe1	70.5(6)
C4 C5 H5	125.6	C9 C10 Fe1	68.9(5)
Fe1 C5 H5	125.7	C11 C10 H10	127.5
C5 C6 C7	107.9(8)	C9 C10 H10	127.5
C5 C6 Fe1	69.5(5)	Fe1 C10 H10	124.7
C7 C6 Fe1	69.2(5)	C12 C11 C10	109.3(10)
C5 C6 H6	126.0	C12 C11 Fe1	69.4(5)
C7 C6 H6	126.0	C10 C11 Fe1	69.3(5)

C12 C11 H11	125.4	N3 C16 H16B	109.5
C10 C11 H11	125.4	H16A C16 H16B	109.5
Fe1 C11 H11	127.6	N3 C16 H16C	109.5
C11 C12 C13	111.0(9)	H16A C16 H16C	109.5
C11 C12 Fe1	71.0(5)	H16B C16 H16C	109.5
C13 C12 Fe1	70.7(5)	Si1 C17 H17A	109.5
C11 C12 H12	124.5	Si1 C17 H17B	109.5
C13 C12 H12	124.5	H17A C17 H17B	109.5
Fe1 C12 H12	125.3	Si1 C17 H17C	109.5
C12 C13 C9	105.7(11)	H17A C17 H17C	109.5
C12 C13 Fe1	68.9(6)	H17B C17 H17C	109.5
C9 C13 Fe1	69.4(7)	Si1 C18 H18A	109.5
C12 C13 H13	127.1	Si1 C18 H18B	109.5
C9 C13 H13	127.1	H18A C18 H18B	109.5
Fe1 C13 H13	126.2	Si1 C18 H18C	109.5
N1 C14 H14A	109.5	H18A C18 H18C	109.5
N1 C14 H14B	109.5	H18B C18 H18C	109.5
H14A C14 H14B	109.5	Si1 C19 H19A	109.5
N1 C14 H14C	109.5	Si1 C19 H19B	109.5
H14A C14 H14C	109.5	H19A C19 H19B	109.5
H14B C14 H14C	109.5	Si1 C19 H19C	109.5
N3 C15 H15A	109.5	H19A C19 H19C	109.5
N3 C15 H15B	109.5	H19B C19 H19C	109.5
H15A C15 H15B	109.5	Si2 C20 H20A	109.5
N3 C15 H15C	109.5	Si2 C20 H20B	109.5
H15A C15 H15C	109.5	H20A C20 H20B	109.5
H15B C15 H15C	109.5	Si2 C20 H20C	109.5
N3 C16 H16A	109.5	H20A C20 H20C	109.5

H20B C20 H20C	109.5	H22A C22 H22B	109.5
Si2 C21 H21A	109.5	Si2 C22 H22C	109.5
Si2 C21 H21B	109.5	H22A C22 H22C	109.5
H21A C21 H21B	109.5	H22B C22 H22C	109.5
Si2 C21 H21C	109.5	O1 C23 W1	179.0(8)
H21A C21 H21C	109.5	O2 C24 W1	175.9(8)
H21B C21 H21C	109.5	O3 C25 W1	177.3(7)
Si2 C22 H22A	109.5	O4 C26 W1	170.9(8)
Si2 C22 H22B	109.5	O5 C27 W1	176.1(9)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^3$) für **45j**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W1	0.02706(17)	0.02511(14)	0.02568(14)	-0.0009(2)	-0.00425(11)	0.0032(2)
Fe1	0.0327(8)	0.0231(6)	0.0366(7)	-0.0026(5)	0.0074(6)	0.0060(5)
P1	0.0272(13)	0.0201(16)	0.0202(9)	0.0008(7)	0.0016(9)	0.0012(8)
Si1	0.028(2)	0.0189(15)	0.0305(17)	-0.0021(12)	-0.0001(15)	0.0006(13)
Si2	0.0314(15)	0.0291(12)	0.0283(12)	0.0013(9)	0.0046(11)	-0.0070(10)
N1	0.025(4)	0.022(4)	0.031(4)	0.000(3)	-0.011(3)	0.010(3)
N2	0.021(4)	0.024(4)	0.021(3)	-0.002(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
N3	0.033(5)	0.035(5)	0.024(4)	-0.001(2)	-0.006(3)	0.003(3)
C1	0.029(6)	0.029(5)	0.019(4)	-0.001(3)	0.004(4)	-0.001(4)
C2	0.035(5)	0.016(5)	0.024(4)	0.002(3)	0.000(4)	-0.002(3)

C3	0.036(7)	0.023(5)	0.040(5)	-0.001(4)	0.004(4)	-0.007(5)
C4	0.019(5)	0.028(5)	0.024(4)	-0.003(4)	0.000(4)	0.005(4)
C5	0.051(7)	0.022(5)	0.035(5)	-0.002(3)	-0.011(4)	0.008(4)
C6	0.042(6)	0.021(5)	0.052(6)	-0.013(4)	-0.021(5)	0.011(4)
C7	0.023(6)	0.025(5)	0.068(8)	0.004(4)	0.001(5)	0.009(4)
C8	0.020(7)	0.017(5)	0.032(6)	-0.001(4)	0.003(5)	0.008(4)
C9	0.041(7)	0.031(5)	0.038(6)	-0.002(4)	0.023(5)	0.006(4)
C1	0.040(7)	0.045(7)	0.059(7)	0.013(6)	0.034(7)	0.019(6)
C11	0.052(8)	0.037(6)	0.074(8)	-0.006(5)	0.022(6)	0.017(5)
C12	0.040(7)	0.029(5)	0.073(7)	-0.006(4)	-0.001(6)	0.016(4)
C13	0.033(7)	0.039(6)	0.100(9)	-0.008(6)	-0.012(6)	0.013(5)
C14	0.021(6)	0.045(5)	0.049(6)	-0.008(4)	-0.011(4)	-0.003(4)
C15	0.039(6)	0.032(5)	0.038(5)	0.011(4)	-0.020(4)	-0.007(4)
C16	0.057(7)	0.037(7)	0.033(5)	-0.003(3)	-0.011(5)	0.003(4)
C17	0.035(6)	0.033(5)	0.030(5)	-0.007(3)	0.005(4)	0.004(4)
C18	0.080(10)	0.037(6)	0.044(6)	-0.008(5)	0.010(6)	0.011(6)
C19	0.038(7)	0.080(7)	0.035(5)	-0.009(5)	-0.002(5)	-0.008(5)
C20	0.029(6)	0.041(5)	0.037(5)	0.005(3)	0.013(4)	-0.004(4)
C21	0.057(8)	0.054(6)	0.063(7)	-0.008(5)	0.023(6)	-0.028(6)
C22	0.057(8)	0.041(6)	0.051(6)	0.010(4)	0.005(5)	0.002(5)
C23	0.024(5)	0.021(5)	0.056(6)	0.003(3)	-0.007(5)	-0.006(3)
C24	0.038(6)	0.036(5)	0.026(5)	-0.007(4)	0.000(4)	0.009(4)
C25	0.025(5)	0.022(5)	0.047(6)	0.003(3)	-0.013(4)	0.002(3)
C26	0.026(5)	0.028(5)	0.030(5)	-0.003(4)	-0.002(4)	0.001(4)
C27	0.048(7)	0.063(9)	0.029(4)	-0.007(4)	-0.015(4)	0.000(6)
O1	0.042(5)	0.060(4)	0.041(4)	-0.008(3)	0.016(3)	0.006(3)
O2	0.060(5)	0.033(4)	0.046(4)	0.005(3)	0.008(3)	0.021(3)
O3	0.054(5)	0.039(3)	0.025(3)	-0.008(2)	0.005(3)	0.001(3)
O4	0.037(4)	0.027(3)	0.045(4)	0.008(3)	-0.005(3)	-0.005(3)
O5	0.033(5)	0.096(7)	0.083(5)	0.002(4)	-0.022(4)	-0.009(4)

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **45j**.

C27 W1 P1 N2	57(10)	N2 P1 C1 C4	-98.4(6)
C24 W1 P1 N2	-107.3(4)	C3 P1 C1 C4	155.6(6)
C25 W1 P1 N2	161.8(3)	W1 P1 C1 C4	19.8(7)
C23 W1 P1 N2	-17.7(3)	P1 N2 C2 N3	-170.9(6)
C26 W1 P1 N2	68.6(4)	P1 N2 C2 N1	8.4(9)
C27 W1 P1 C3	-180(100)	C16 N3 C2 N2	8.7(11)
C24 W1 P1 C3	16.4(4)	C15 N3 C2 N2	-145.3(8)
C25 W1 P1 C3	-74.5(4)	C16 N3 C2 N1	-170.6(6)
C23 W1 P1 C3	106.0(4)	C15 N3 C2 N1	35.3(10)
C26 W1 P1 C3	-167.8(4)	C14 N1 C2 N2	-135.9(8)
C27 W1 P1 C1	-51(10)	C1 N1 C2 N2	12.0(9)
C24 W1 P1 C1	144.7(4)	C14 N1 C2 N3	43.4(9)
C25 W1 P1 C1	53.8(3)	C1 N1 C2 N3	-168.7(6)
C23 W1 P1 C1	-125.7(3)	N2 P1 C3 Si2	-163.2(6)
C26 W1 P1 C1	-39.4(4)	C1 P1 C3 Si2	-67.5(7)
C3 P1 N2 C2	83.4(6)	W1 P1 C3 Si2	69.7(7)
C1 P1 N2 C2	-19.2(6)	N2 P1 C3 Si1	47.5(7)
W1 P1 N2 C2	-145.3(5)	C1 P1 C3 Si1	143.2(5)
C2 N1 C1 C4	101.9(7)	W1 P1 C3 Si1	-79.6(6)
C14 N1 C1 C4	-109.2(8)	C20 Si2 C3 P1	32.3(8)
C2 N1 C1 P1	-23.0(6)	C22 Si2 C3 P1	-86.8(7)
C14 N1 C1 P1	125.9(6)	C21 Si2 C3 P1	152.9(6)
N2 P1 C1 N1	24.1(5)	C20 Si2 C3 Si1	-178.7(5)
C3 P1 C1 N1	-81.8(5)	C22 Si2 C3 Si1	62.2(7)
W1 P1 C1 N1	142.4(4)	C21 Si2 C3 Si1	-58.1(7)

C18 Si1 C3 P1	135.8(6)	C12 Fe1 C4 C1	-75.7(12)
C17 Si1 C3 P1	13.8(8)	C10 Fe1 C4 C1	50.6(11)
C19 Si1 C3 P1	-105.8(6)	C7 Fe1 C4 C1	-156.2(9)
C18 Si1 C3 Si2	-14.7(8)	C5 Fe1 C4 C1	122.0(10)
C17 Si1 C3 Si2	-136.8(5)	C9 Fe1 C4 C1	5.3(10)
C19 Si1 C3 Si2	103.7(6)	C6 Fe1 C4 C1	159.3(8)
N1 C1 C4 C5	159.4(8)	C11 Fe1 C4 C1	89.6(18)
P1 C1 C4 C5	-84.6(10)	C13 Fe1 C4 C1	-38.5(9)
N1 C1 C4 C8	-24.7(12)	C8 Fe1 C4 C1	-118.3(10)
P1 C1 C4 C8	91.4(10)	C8 C4 C5 C6	-0.3(10)
N1 C1 C4 Fe1	66.8(9)	C1 C4 C5 C6	176.2(9)
P1 C1 C4 Fe1	-177.1(4)	Fe1 C4 C5 C6	-59.5(6)
C12 Fe1 C4 C5	162.3(8)	C8 C4 C5 Fe1	59.2(6)
C10 Fe1 C4 C5	-71.4(9)	C1 C4 C5 Fe1	-124.3(9)
C7 Fe1 C4 C5	81.8(6)	C12 Fe1 C5 C6	-34.9(15)
C9 Fe1 C4 C5	-116.7(7)	C10 Fe1 C5 C6	-110.8(6)
C6 Fe1 C4 C5	37.4(5)	C7 Fe1 C5 C6	38.0(5)
C11 Fe1 C4 C5	-32.4(19)	C9 Fe1 C5 C6	-155.7(6)
C13 Fe1 C4 C5	-160.5(6)	C11 Fe1 C5 C6	-69.8(7)
C8 Fe1 C4 C5	119.7(8)	C13 Fe1 C5 C6	166.1(10)
C12 Fe1 C4 C8	42.6(11)	C4 Fe1 C5 C6	119.7(7)
C10 Fe1 C4 C8	168.9(8)	C8 Fe1 C5 C6	82.3(6)
C7 Fe1 C4 C8	-37.9(6)	C12 Fe1 C5 C4	-154.6(12)
C5 Fe1 C4 C8	-119.7(8)	C10 Fe1 C5 C4	129.5(6)
C9 Fe1 C4 C8	123.6(8)	C7 Fe1 C5 C4	-81.7(6)
C6 Fe1 C4 C8	-82.4(6)	C9 Fe1 C5 C4	84.6(7)
C11 Fe1 C4 C8	-152.1(16)	C6 Fe1 C5 C4	-119.7(7)
C13 Fe1 C4 C8	79.7(7)	C11 Fe1 C5 C4	170.6(5)

C13 Fe1 C5 C4	46.4(13)	C11 Fe1 C7 C6	84.3(6)
C8 Fe1 C5 C4	-37.4(5)	C13 Fe1 C7 C6	164.6(5)
C4 C5 C6 C7	1.2(10)	C4 Fe1 C7 C6	-81.3(5)
Fe1 C5 C6 C7	-58.7(6)	C8 Fe1 C7 C6	-118.6(7)
C4 C5 C6 Fe1	59.8(6)	C12 Fe1 C7 C8	-116.4(6)
C12 Fe1 C6 C5	167.7(5)	C10 Fe1 C7 C8	172.3(8)
C10 Fe1 C6 C5	86.9(6)	C5 Fe1 C7 C8	81.3(6)
C7 Fe1 C6 C5	-119.6(7)	C9 Fe1 C7 C8	-56.8(16)
C9 Fe1 C6 C5	57.1(11)	C6 Fe1 C7 C8	118.6(7)
C11 Fe1 C6 C5	128.5(5)	C11 Fe1 C7 C8	-157.1(6)
C13 Fe1 C6 C5	-162.9(11)	C13 Fe1 C7 C8	-76.8(7)
C4 Fe1 C6 C5 -	37.6(5)	C4 Fe1 C7 C8	37.4(5)
C8 Fe1 C6 C5	-81.3(5)	C5 C4 C8 C7	-0.7(11)
C12 Fe1 C6 C7	-72.7(6)	C1 C4 C8 C7	-177.4(9)
C10 Fe1 C6 C7	-153.5(5)	Fe1 C4 C8 C7	57.6(6)
C5 Fe1 C6 C7	119.6(7)	C5 C4 C8 Fe1	-58.3(6)
C9 Fe1 C6 C7	176.7(9)	C1 C4 C8 Fe1	125.0(9)
C11 Fe1 C6 C7	-111.9(5)	C6 C7 C8 C4	1.4(11)
C13 Fe1 C6 C7	-43.3(14)	Fe1 C7 C8 C4	-58.4(6)
C4 Fe1 C6 C7	81.9(5)	C6 C7 C8 Fe1	59.8(7)
C8 Fe1 C6 C7	38.2(5)	C12 Fe1 C8 C4	-160.5(6)
C5 C6 C7 C8	-1.6(11)	C10 Fe1 C8 C4	-43(3)
Fe1 C6 C7 C8	-60.5(7)	C7 Fe1 C8 C4	119.6(8)
C5 C6 C7 Fe1	58.9(7)	C5 Fe1 C8 C4	37.6(5)
C12 Fe1 C7 C6	125.0(5)	C9 Fe1 C8 C4	-78.7(8)
C10 Fe1 C7 C6	53.6(10)	C6 Fe1 C8 C4	81.2(6)
C5 Fe1 C7 C6	-37.3(5)	C11 Fe1 C8 C4	166.2(8)
C9 Fe1 C7 C6	-175.4(12)	C13 Fe1 C8 C4	-118.2(6)

C12 Fe1 C8 C7	79.9(7)	C7 Fe1 C10 C11	45.1(13)
C10 Fe1 C8 C7	-162(2)	C5 Fe1 C10 C11	125.2(7)
C5 Fe1 C8 C7	-82.0(6)	C9 Fe1 C10 C11	-115.6(11)
C9 Fe1 C8 C7	161.7(7)	C6 Fe1 C10 C11	81.9(8)
C6 Fe1 C8 C7	-38.4(5)	C13 Fe1 C10 C11	-79.3(8)
C11 Fe1 C8 C7	46.6(11)	C4 Fe1 C10 C11	166.1(6)
C13 Fe1 C8 C7	122.2(6)	C8 Fe1 C10 C11	-159(2)
C4 Fe1 C8 C7	-119.6(8)	C12 Fe1 C10 C9	79.6(8)
C12 Fe1 C9 C13	38.8(6)	C7 Fe1 C10 C9	160.6(9)
C10 Fe1 C9 C13	120.7(9)	C5 Fe1 C10 C9	-119.2(7)
C7 Fe1 C9 C13	-26.1(17)	C6 Fe1 C10 C9	-162.5(7)
C5 Fe1 C9 C13	-157.9(6)	C11 Fe1 C10 C9	115.6(11)
C6 Fe1 C9 C13	161.3(8)	C13 Fe1 C10 C9	36.2(7)
C11 Fe1 C9 C13	81.8(7)	C4 Fe1 C10 C9	-78.3(9)
C4 Fe1 C9 C13	-113.5(6)	C8 Fe1 C10 C9	-43(3)
C8 Fe1 C9 C13	-70.2(8)	C9 C10 C11 C12	2.7(12)
C12 Fe1 C9 C10	-81.9(6)	Fe1 C10 C11 C12	57.9(8)
C7 Fe1 C9 C10	-146.7(13)	C9 C10 C11 Fe1	-60.7(7)
C5 Fe1 C9 C10	81.4(7)	C10 Fe1 C11 C12	-121.3(11)
C6 Fe1 C9 C10	40.6(12)	C7 Fe1 C11 C12	81.5(7)
C11 Fe1 C9 C10	-38.9(6)	C5 Fe1 C11 C12	164.0(6)
C13 Fe1 C9 C10	-120.7(9)	C9 Fe1 C11 C12	-80.1(8)
C4 Fe1 C9 C10	125.8(6)	C6 Fe1 C11 C12	124.6(6)
C8 Fe1 C9 C10	169.1(6)	C13 Fe1 C11 C12	-36.5(7)
C13 C9 C10 C11	2.9(12)	C4 Fe1 C11 C12	-170.1(15)
Fe1 C9 C10 C11	61.7(8)	C8 Fe1 C11 C12	49.3(12)
C13 C9 C10 Fe1	-58.8(7)	C12 Fe1 C11 C10	121.3(11)
C12 Fe1 C10 C11	-36.0(7)	C7 Fe1 C11 C10	-157.2(8)

C5 Fe1 C11 C10	-74.7(10)	C10 C9 C13 C12	-1.9(12)
C9 Fe1 C11 C10	41.1(9)	Fe1 C9 C13 C12	-59.6(7)
C6 Fe1 C11 C10	-114.1(9)	C10 C9 C13 Fe1	57.7(8)
C13 Fe1 C11 C10	84.7(9)	C10 Fe1 C13 C12	78.9(7)
C4 Fe1 C11 C10	-49(2)	C7 Fe1 C13 C12	-71.9(7)
C8 Fe1 C11 C10	170.5(10)	C5 Fe1 C13 C12	170.2(9)
C10 C11 C12 C13	1.7(12)	C9 Fe1 C13 C12	117.1(10)
Fe1 C11 C12 C13	59.6(7)	C6 Fe1 C13 C12	-38.9(15)
C10 C11 C12 Fe1	-57.9(8)	C11 Fe1 C13 C12	35.8(6)
C10 Fe1 C12 C11	36.5(7)	C4 Fe1 C13 C12	-156.2(6)
C7 Fe1 C12 C11	-113.4(7)	C8 Fe1 C13 C12	-114.1(6)
C5 Fe1 C12 C11	-45.9(16)	C12 Fe1 C13 C9	-117.1(10)
C9 Fe1 C12 C11	82.8(8)	C10 Fe1 C13 C9	-38.2(6)
C6 Fe1 C12 C11	-72.6(8)	C7 Fe1 C13 C9	171.0(7)
C13 Fe1 C12 C11	121.5(10)	C5 Fe1 C13 C9	53.1(13)
C4 Fe1 C12 C11	174.4(8)	C6 Fe1 C13 C9	-156.0(11)
C8 Fe1 C12 C11	-155.5(6)	C11 Fe1 C13 C9	-81.3(7)
C10 Fe1 C12 C13	-85.0(8)	C4 Fe1 C13 C9	86.7(7)
C7 Fe1 C12 C13	125.2(7)	C8 Fe1 C13 C9	128.8(7)
C5 Fe1 C12 C13	-167.4(12)	C27 W1 C23 O1	48(45)
C9 Fe1 C12 C13	-38.7(7)	C24 W1 C23 O1	-38(45)
C6 Fe1 C12 C13	165.9(6)	C25 W1 C23 O1	-170(35)
C11 Fe1 C12 C13	-121.5(10)	C26 W1 C23 O1	133(45)
C4 Fe1 C12 C13	52.9(12)	P1 W1 C23 O1	-134(45)
C8 Fe1 C12 C13	83.0(8)	C27 W1 C24 O2	-35(10)
C11 C12 C13 C9	0.2(12)	C25 W1 C24 O2	-125(10)
Fe1 C12 C13 C9	59.9(7)	C23 W1 C24 O2	56(10)
C11 C12 C13 Fe1	-59.8(7)	C26 W1 C24 O2	-10(12)

P1 W1 C24 O2	144(10)
C27 W1 C25 O3	-30(14)
C24 W1 C25 O3	57(14)
C23 W1 C25 O3	-172(41)
C26 W1 C25 O3	-115(14)
P1 W1 C25 O3	152(14)
C27 W1 C26 O4	28(5)
C24 W1 C26 O4	3(6)
C25 W1 C26 O4	118(5)
C23 W1 C26 O4	-63(5)
P1 W1 C26 O4	-152(5)
C24 W1 C27 O5	140(14)
C25 W1 C27 O5	-129(14)
C23 W1 C27 O5	51(14)
C26 W1 C27 O5	-36(14)
P1 W1 C27 O5	-24(22)

8.9. {1,1'-Bis[2-bis(trimethylsilyl)methyl]-(1-methyl-azaphosphiridin-3-yl)- κ P]ferrocen}-bis(pentacarbonylwolfram(0)) Komplex **76** (GSTR031)

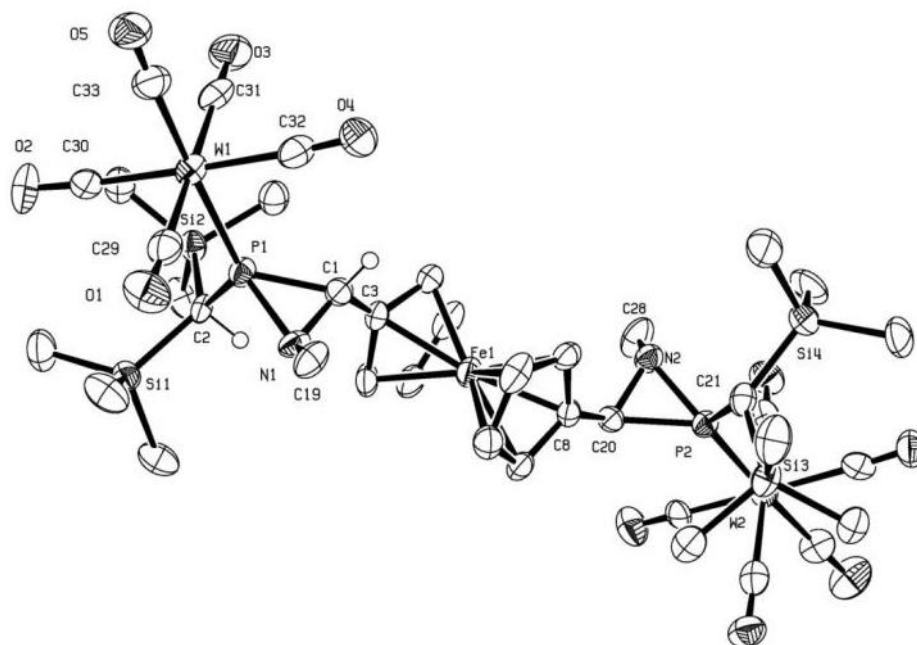


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **76**.

Strukturname	SFA-237/GSTR031/joerg49
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{38}H_{54}FeN_2O_{10}P_2Si_4W_2$
Molare Masse	1296.68
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P21/c
Elementarzelle	$a = 16.0797(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$

	$b = 15.6098(7) \text{ \AA}, \beta = 94.836(3)^\circ$
	$c = 20.3685(9) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$5094.3(4) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, 1.691 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.993 mm^{-1}
F(000)	2544
Kristallgröße	$0.12 \times 0.09 \times 0.03 \text{ mm}$
Gemessener Θ -Bereich	2.03 bis 27.47°
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 19, -26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe / davon unabhängige	66968 / 11427 [$R_{\text{int}} = 0.1268$]
Vollständigkeit für $\Theta = 27.47^\circ$	97.8 %
Absorptionskorrektur	halbempirisch
Max. und min. Transmission	0.8647 und 0.5857
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	11427 / 0 / 546
Güte F^2	0.881
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0426, wR_2 = 0.0745$
R-Werte (aller Daten)	$R_1 = 0.1227, wR_2 = 0.1015$
Größtes Minimum und Maximum	1.086 und $-1.606 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 2. Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **76**. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	5504(1)	3135(1)	6001(1)	34(1)
W(2)	9333(1)	7435(1)	1148(1)	33(1)
Fe(1)	7721(1)	4883(1)	3560(1)	31(1)
P(1)	6460(1)	3018(1)	5094(1)	29(1)
P(2)	8559(1)	7187(1)	2146(1)	28(1)
Si(1)	7327(1)	1229(1)	4997(1)	32(1)
Si(2)	5674(1)	1745(1)	4031(1)	32(1)
Si(3)	9528(1)	8234(2)	3271(1)	35(1)
Si(4)	7662(1)	8815(2)	2629(2)	48(1)
N(1)	7401(3)	3558(4)	5117(3)	30(2)
N(2)	7644(4)	6604(4)	2149(3)	34(2)
O(1)	7082(4)	3078(4)	7073(3)	55(2)
O(2)	5345(4)	1106(4)	6189(3)	64(2)
O(3)	3884(4)	3227(4)	4987(3)	64(2)
O(4)	5529(4)	5155(4)	5843(3)	53(2)
O(5)	4336(4)	3391(4)	7151(3)	55(2)
O(6)	7715(4)	7380(4)	134(3)	50(2)
O(7)	9416(4)	5453(4)	808(3)	56(2)
O(8)	11088(3)	7211(4)	1981(3)	49(2)
O(9)	9146(3)	9455(4)	1293(3)	51(2)
O(10)	10423(4)	7996(5)	-1(3)	68(2)
C(1)	6786(4)	3963(5)	4659(4)	30(2)

C(2)	6616(4)	2093(4)	4589(4)	27(2)
C(3)	6949(4)	4012(5)	3954(4)	31(2)
C(4)	6504(4)	4516(5)	3453(4)	35(2)
C(5)	6876(5)	4369(6)	2863(4)	45(2)
C(6)	7549(5)	3805(5)	2992(4)	40(2)
C(7)	7595(5)	3587(5)	3660(4)	36(2)
C(8)	8337(4)	5893(4)	3173(4)	27(2)
C(9)	8920(4)	5329(5)	3525(4)	31(2)
C(10)	8713(5)	5293(5)	4188(4)	37(2)
C(11)	8012(5)	5816(5)	4256(4)	41(2)
C(12)	7780(4)	6186(5)	3623(4)	32(2)
C(13)	8233(5)	1138(6)	4475(5)	59(3)
C(14)	7713(6)	1534(6)	5846(5)	56(3)
C(15)	6836(5)	61(5)	5044(5)	53(3)
C(16)	4896(5)	1140(5)	4460(4)	45(2)
C(17)	5172(5)	2687(5)	3618(4)	41(2)
C(18)	6056(6)	1045(5)	3385(4)	49(2)
C(19)	7769(5)	4070(5)	5679(4)	39(2)
C(20)	8353(4)	6114(5)	2465(4)	28(2)
C(21)	8489(5)	7956(5)	2808(4)	33(2)
C(22)	10158(5)	9037(5)	2845(4)	39(2)
C(23)	10135(5)	7224(5)	3419(4)	42(2)
C(24)	9257(6)	8679(6)	4073(4)	54(3)
C(25)	6915(6)	8686(6)	3260(6)	79(4)
C(26)	8088(5)	9928(5)	2669(5)	52(3)
C(27)	7086(5)	8685(6)	1805(5)	69(3)
C(28)	7211(5)	6250(6)	1539(4)	54(3)
C(29)	6526(5)	3116(5)	6683(5)	41(2)

C(30)	5416(4)	1828(6)	6082(4)	32(2)
C(31)	4470(5)	3173(6)	5334(5)	43(2)
C(32)	5550(5)	4414(6)	5912(4)	41(2)
C(33)	4753(5)	3278(6)	6732(5)	45(2)
C(34)	8278(5)	7422(5)	515(4)	38(2)
C(35)	9390(5)	6173(6)	951(4)	37(2)
C(36)	10431(5)	7320(5)	1705(4)	37(2)
C(37)	9232(4)	8741(6)	1243(4)	34(2)
C(38)	10004(5)	7760(6)	405(5)	47(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **76**.

W(1)-C(32)	2.008(9)
W(1)-C(33)	2.008(10)
W(1)-C(30)	2.052(9)
W(1)-C(31)	2.057(9)
W(1)-C(29)	2.062(9)
W(1)-P(1)	2.508(2)
W(2)-C(38)	1.997(10)
W(2)-C(35)	2.015(9)
W(2)-C(36)	2.025(9)
W(2)-C(34)	2.043(8)
W(2)-C(37)	2.055(9)
W(2)-P(2)	2.502(2)
Fe(1)-C(4)	2.033(7)

Fe(1)-C(12)	2.040(8)
Fe(1)-C(5)	2.044(8)
Fe(1)-C(7)	2.044(7)
Fe(1)-C(6)	2.047(8)
Fe(1)-C(3)	2.050(7)
Fe(1)-C(8)	2.055(7)
Fe(1)-C(9)	2.057(7)
Fe(1)-C(11)	2.059(8)
Fe(1)-C(10)	2.060(7)
P(1)-N(1)	1.730(6)
P(1)-C(2)	1.803(8)
P(1)-C(1)	1.820(8)
P(2)-N(2)	1.730(6)
P(2)-C(21)	1.815(8)
P(2)-C(20)	1.837(8)
Si(1)-C(14)	1.850(9)
Si(1)-C(15)	1.850(8)
Si(1)-C(13)	1.881(9)
Si(1)-C(2)	1.912(7)
Si(2)-C(16)	1.844(9)
Si(2)-C(17)	1.846(8)
Si(2)-C(18)	1.855(9)
Si(2)-C(2)	1.896(7)
Si(3)-C(24)	1.860(9)
Si(3)-C(23)	1.866(8)
Si(3)-C(22)	1.870(8)
Si(3)-C(21)	1.899(7)
Si(4)-C(25)	1.843(11)

Si(4)-C(27)	1.858(10)
Si(4)-C(26)	1.868(8)
Si(4)-C(21)	1.901(8)
N(1)-C(1)	1.446(9)
N(1)-C(19)	1.478(9)
N(2)-C(20)	1.474(9)
N(2)-C(28)	1.478(10)
O(1)-C(29)	1.145(9)
O(2)-C(30)	1.155(9)
O(3)-C(31)	1.132(9)
O(4)-C(32)	1.164(10)
O(5)-C(33)	1.142(10)
O(6)-C(34)	1.143(8)
O(7)-C(35)	1.162(10)
O(8)-C(36)	1.166(9)
O(9)-C(37)	1.129(9)
O(10)-C(38)	1.169(10)
C(1)-C(3)	1.483(11)
C(1)-H(1)	1.0000
C(2)-H(2)	1.0000
C(3)-C(7)	1.408(11)
C(3)-C(4)	1.431(10)
C(4)-C(5)	1.405(12)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.403(11)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.399(11)
C(6)-H(6)	0.9500

C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(12)	1.411(11)
C(8)-C(9)	1.434(10)
C(8)-C(20)	1.485(10)
C(9)-C(10)	1.420(11)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.408(11)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.432(11)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800

C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-H(20)	1.0000
C(21)-H(21)	1.0000
C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800
C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800

C(32)-W(1)-C(33)	89.2(4)
C(32)-W(1)-C(30)	178.2(3)
C(33)-W(1)-C(30)	90.1(3)
C(32)-W(1)-C(31)	86.9(3)
C(33)-W(1)-C(31)	89.1(3)
C(30)-W(1)-C(31)	91.4(3)
C(32)-W(1)-C(29)	92.4(3)
C(33)-W(1)-C(29)	89.8(3)
C(30)-W(1)-C(29)	89.3(3)
C(31)-W(1)-C(29)	178.7(4)
C(32)-W(1)-P(1)	88.6(3)
C(33)-W(1)-P(1)	177.6(3)
C(30)-W(1)-P(1)	92.2(2)
C(31)-W(1)-P(1)	91.6(2)
C(29)-W(1)-P(1)	89.5(2)
C(38)-W(2)-C(35)	93.5(4)
C(38)-W(2)-C(36)	86.9(3)
C(35)-W(2)-C(36)	88.4(3)
C(38)-W(2)-C(34)	89.8(3)
C(35)-W(2)-C(34)	85.1(3)
C(36)-W(2)-C(34)	172.5(3)
C(38)-W(2)-C(37)	82.6(4)
C(35)-W(2)-C(37)	173.8(3)
C(36)-W(2)-C(37)	96.2(3)
C(34)-W(2)-C(37)	90.1(3)
C(38)-W(2)-P(2)	173.2(3)
C(35)-W(2)-P(2)	92.5(2)
C(36)-W(2)-P(2)	90.0(2)

C(34)-W(2)-P(2)	93.9(2)
C(37)-W(2)-P(2)	91.7(2)
C(4)-Fe(1)-C(12)	109.1(3)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.3(3)
C(12)-Fe(1)-C(5)	117.4(3)
C(4)-Fe(1)-C(7)	68.2(3)
C(12)-Fe(1)-C(7)	169.9(3)
C(5)-Fe(1)-C(7)	67.4(3)
C(4)-Fe(1)-C(6)	68.0(3)
C(12)-Fe(1)-C(6)	149.1(3)
C(5)-Fe(1)-C(6)	40.1(3)
C(7)-Fe(1)-C(6)	40.0(3)
C(4)-Fe(1)-C(3)	41.0(3)
C(12)-Fe(1)-C(3)	131.5(3)
C(5)-Fe(1)-C(3)	67.8(3)
C(7)-Fe(1)-C(3)	40.2(3)
C(6)-Fe(1)-C(3)	67.6(3)
C(4)-Fe(1)-C(8)	131.8(3)
C(12)-Fe(1)-C(8)	40.3(3)
C(5)-Fe(1)-C(8)	110.4(3)
C(7)-Fe(1)-C(8)	148.5(3)
C(6)-Fe(1)-C(8)	117.4(3)
C(3)-Fe(1)-C(8)	170.7(3)
C(4)-Fe(1)-C(9)	171.2(3)
C(12)-Fe(1)-C(9)	68.1(3)
C(5)-Fe(1)-C(9)	132.8(3)
C(7)-Fe(1)-C(9)	116.0(3)
C(6)-Fe(1)-C(9)	109.9(3)

C(3)-Fe(1)-C(9)	147.0(3)
C(8)-Fe(1)-C(9)	40.8(3)
C(4)-Fe(1)-C(11)	115.7(3)
C(12)-Fe(1)-C(11)	40.9(3)
C(5)-Fe(1)-C(11)	148.7(4)
C(7)-Fe(1)-C(11)	130.6(3)
C(6)-Fe(1)-C(11)	169.3(3)
C(3)-Fe(1)-C(11)	108.1(3)
C(8)-Fe(1)-C(11)	68.4(3)
C(9)-Fe(1)-C(11)	68.0(3)
C(4)-Fe(1)-C(10)	147.3(4)
C(12)-Fe(1)-C(10)	67.8(3)
C(5)-Fe(1)-C(10)	170.9(4)
C(7)-Fe(1)-C(10)	108.9(3)
C(6)-Fe(1)-C(10)	131.8(3)
C(3)-Fe(1)-C(10)	115.2(3)
C(8)-Fe(1)-C(10)	68.1(3)
C(9)-Fe(1)-C(10)	40.3(3)
C(11)-Fe(1)-C(10)	40.0(3)
N(1)-P(1)-C(2)	104.0(3)
N(1)-P(1)-C(1)	48.0(3)
C(2)-P(1)-C(1)	108.1(4)
N(1)-P(1)-W(1)	122.3(2)
C(2)-P(1)-W(1)	127.0(3)
C(1)-P(1)-W(1)	121.3(3)
N(2)-P(2)-C(21)	103.9(4)
N(2)-P(2)-C(20)	48.7(3)
C(21)-P(2)-C(20)	108.4(4)

N(2)-P(2)-W(2)	124.4(2)
C(21)-P(2)-W(2)	124.5(3)
C(20)-P(2)-W(2)	123.1(3)
C(14)-Si(1)-C(15)	107.2(5)
C(14)-Si(1)-C(13)	109.5(4)
C(15)-Si(1)-C(13)	108.4(5)
C(14)-Si(1)-C(2)	111.5(4)
C(15)-Si(1)-C(2)	114.6(3)
C(13)-Si(1)-C(2)	105.7(4)
C(16)-Si(2)-C(17)	109.6(4)
C(16)-Si(2)-C(18)	108.3(4)
C(17)-Si(2)-C(18)	107.7(4)
C(16)-Si(2)-C(2)	113.7(4)
C(17)-Si(2)-C(2)	110.0(3)
C(18)-Si(2)-C(2)	107.3(4)
C(24)-Si(3)-C(23)	109.4(4)
C(24)-Si(3)-C(22)	109.5(4)
C(23)-Si(3)-C(22)	110.2(4)
C(24)-Si(3)-C(21)	105.1(4)
C(23)-Si(3)-C(21)	108.3(3)
C(22)-Si(3)-C(21)	114.3(3)
C(25)-Si(4)-C(27)	108.3(5)
C(25)-Si(4)-C(26)	109.2(5)
C(27)-Si(4)-C(26)	107.1(5)
C(25)-Si(4)-C(21)	106.0(4)
C(27)-Si(4)-C(21)	112.5(4)
C(26)-Si(4)-C(21)	113.5(4)
C(1)-N(1)-C(19)	118.1(6)

C(1)-N(1)-P(1)	69.3(4)
C(19)-N(1)-P(1)	125.2(5)
C(20)-N(2)-C(28)	117.7(6)
C(20)-N(2)-P(2)	69.4(4)
C(28)-N(2)-P(2)	122.3(6)
N(1)-C(1)-C(3)	118.7(6)
N(1)-C(1)-P(1)	62.7(4)
C(3)-C(1)-P(1)	126.5(6)
N(1)-C(1)-H(1)	113.1
C(3)-C(1)-H(1)	113.1
P(1)-C(1)-H(1)	113.1
P(1)-C(2)-Si(2)	115.4(4)
P(1)-C(2)-Si(1)	115.1(4)
Si(2)-C(2)-Si(1)	118.5(4)
P(1)-C(2)-H(2)	101.2
Si(2)-C(2)-H(2)	101.2
Si(1)-C(2)-H(2)	101.2
C(7)-C(3)-C(4)	107.3(7)
C(7)-C(3)-C(1)	125.8(7)
C(4)-C(3)-C(1)	126.9(7)
C(7)-C(3)-Fe(1)	69.7(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)	68.8(4)
C(1)-C(3)-Fe(1)	125.1(5)
C(5)-C(4)-C(3)	107.3(7)
C(5)-C(4)-Fe(1)	70.3(4)
C(3)-C(4)-Fe(1)	70.1(4)
C(5)-C(4)-H(4)	126.4
C(3)-C(4)-H(4)	126.4

Fe(1)-C(4)-H(4)	124.8
C(6)-C(5)-C(4)	108.7(8)
C(6)-C(5)-Fe(1)	70.1(5)
C(4)-C(5)-Fe(1)	69.4(4)
C(6)-C(5)-H(5)	125.7
C(4)-C(5)-H(5)	125.7
Fe(1)-C(5)-H(5)	126.5
C(7)-C(6)-C(5)	108.1(8)
C(7)-C(6)-Fe(1)	69.9(5)
C(5)-C(6)-Fe(1)	69.8(5)
C(7)-C(6)-H(6)	126.0
C(5)-C(6)-H(6)	126.0
Fe(1)-C(6)-H(6)	125.9
C(6)-C(7)-C(3)	108.6(7)
C(6)-C(7)-Fe(1)	70.1(5)
C(3)-C(7)-Fe(1)	70.1(4)
C(6)-C(7)-H(7)	125.7
C(3)-C(7)-H(7)	125.7
Fe(1)-C(7)-H(7)	125.7
C(12)-C(8)-C(9)	107.4(7)
C(12)-C(8)-C(20)	128.3(7)
C(9)-C(8)-C(20)	124.3(7)
C(12)-C(8)-Fe(1)	69.3(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.7(4)
C(20)-C(8)-Fe(1)	126.8(5)
C(10)-C(9)-C(8)	107.6(7)
C(10)-C(9)-Fe(1)	69.9(4)
C(8)-C(9)-Fe(1)	69.5(4)

C(10)-C(9)-H(9)	126.2
C(8)-C(9)-H(9)	126.2
Fe(1)-C(9)-H(9)	126.0
C(11)-C(10)-C(9)	108.9(7)
C(11)-C(10)-Fe(1)	69.9(4)
C(9)-C(10)-Fe(1)	69.7(4)
C(11)-C(10)-H(10)	125.5
C(9)-C(10)-H(10)	125.5
Fe(1)-C(10)-H(10)	126.4
C(10)-C(11)-C(12)	107.2(8)
C(10)-C(11)-Fe(1)	70.1(5)
C(12)-C(11)-Fe(1)	68.9(4)
C(10)-C(11)-H(11)	126.4
C(12)-C(11)-H(11)	126.4
Fe(1)-C(11)-H(11)	126.2
C(8)-C(12)-C(11)	108.8(7)
C(8)-C(12)-Fe(1)	70.4(4)
C(11)-C(12)-Fe(1)	70.2(4)
C(8)-C(12)-H(12)	125.6
C(11)-C(12)-H(12)	125.6
Fe(1)-C(12)-H(12)	125.3
Si(1)-C(13)-H(13A)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(1)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14A)	109.5

Si(1)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
Si(1)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
Si(1)-C(15)-H(15A)	109.5
Si(1)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(1)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16A)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
Si(2)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17A)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
Si(2)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
Si(2)-C(18)-H(18A)	109.5
Si(2)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
Si(2)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5

H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
N(1)-C(19)-H(19A)	109.5
N(1)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(1)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(2)-C(20)-C(8)	118.0(6)
N(2)-C(20)-P(2)	61.9(4)
C(8)-C(20)-P(2)	125.0(6)
N(2)-C(20)-H(20)	114.0
C(8)-C(20)-H(20)	114.0
P(2)-C(20)-H(20)	114.0
P(2)-C(21)-Si(3)	114.4(4)
P(2)-C(21)-Si(4)	114.2(4)
Si(3)-C(21)-Si(4)	120.4(4)
P(2)-C(21)-H(21)	101.2
Si(3)-C(21)-H(21)	101.2
Si(4)-C(21)-H(21)	101.2
Si(3)-C(22)-H(22A)	109.5
Si(3)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
Si(3)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
Si(3)-C(23)-H(23A)	109.5
Si(3)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5

Si(3)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
Si(3)-C(24)-H(24A)	109.5
Si(3)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
Si(3)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
Si(4)-C(25)-H(25A)	109.5
Si(4)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
Si(4)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
Si(4)-C(26)-H(26A)	109.5
Si(4)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
Si(4)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
Si(4)-C(27)-H(27A)	109.5
Si(4)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
Si(4)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N(2)-C(28)-H(28A)	109.5

N(2)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
N(2)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
O(1)-C(29)-W(1)	177.4(8)
O(2)-C(30)-W(1)	173.3(8)
O(3)-C(31)-W(1)	176.4(8)
O(4)-C(32)-W(1)	175.9(7)
O(5)-C(33)-W(1)	177.4(8)
O(6)-C(34)-W(2)	175.4(7)
O(7)-C(35)-W(2)	176.9(7)
O(8)-C(36)-W(2)	174.0(7)
O(9)-C(37)-W(2)	177.6(7)
O(10)-C(38)-W(2)	175.0(8)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **2X**. Der Exponent des anisotropen Auslenkung wurde berechnet aus: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	33(1)	37(1)	33(1)	2(1)	8(1)	-3(1)
W(2)	38(1)	35(1)	26(1)	3(1)	3(1)	0(1)
Fe(1)	35(1)	24(1)	35(1)	0(1)	10(1)	-4(1)

P(1)	30(1)	25(1)	31(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
P(2)	27(1)	28(1)	31(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
Si(1)	32(1)	27(1)	35(1)	2(1)	2(1)	2(1)
Si(2)	37(1)	26(1)	32(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
Si(3)	43(1)	35(1)	28(1)	0(1)	4(1)	-11(1)
Si(4)	43(1)	30(1)	72(2)	- 1(1)	15(1)	6(1)
N(1)	23(3)	31(4)	38(4)	-8(3)	7(3)	-7(3)
N(2)	30(3)	36(4)	35(4)	4(3)	-1(3)	-4(3)
O(1)	54(4)	69(5)	40(4)	-1(3)	-12(3)	10(3)
O(2)	84(5)	44(4)	67(5)	24(4)	15(4)	-14(4)
O(3)	34(3)	82(5)	73(5)	16(4)	-9(3)	-3(3)
O(4)	56(4)	35(4)	69(5)	-7(3)	16(3)	5(3)
O(5)	49(4)	71(5)	46(4)	13(4)	17(3)	13(3)
O(6)	50(4)	54(4)	43(4)	3(3)	-10(3)	7(3)
O(7)	74(4)	40(4)	55(5)	1(4)	11(3)	12(3)
O(8)	37(3)	63(4)	48(4)	5(3)	-1(3)	-6(3)
O(9)	52(4)	34(4)	65(5)	6(3)	-8(3)	-5(3)
O(10)	76(5)	93(6)	37(4)	7(4)	19(4)	-18(4)
C(1)	30(4)	24(4)	36(5)	3(4)	9(4)	0(3)
C(2)	30(4)	21(4)	30(5)	5(3)	6(3)	-6(3)
C(3)	30(4)	21(4)	41(5)	2(4)	5(4)	-6(3)
C(4)	29(4)	28(5)	47(6)	4(4)	2(4)	-6(3)
C(5)	51(5)	50(6)	36(6)	0(5)	6(4)	-23(5)
C(6)	45(5)	29(5)	49(6)	-6(4)	17(4)	-9(4)
C(7)	48(5)	19(4)	43(6)	5(4)	15(4)	-1(4)
C(8)	29(4)	21(4)	32(5)	1(4)	5(4)	-3(3)
C(9)	28(4)	30(5)	37(5)	2(4)	6(4)	-7(3)
C(10)	39(5)	35(5)	37(5)	5(4)	-2(4)	-4(4)

C(11)	56(5)	38(5)	32(5)	-14(4)	17(4)	-19(4)
C(12)	28(4)	28(4)	42(5)	-5(4)	8(4)	-5(3)
C(13)	53(6)	48(6)	78(8)	-4(6)	15(5)	24(5)
C(14)	59(6)	61(7)	47(6)	-3(5)	-9(5)	21(5)
C(15)	61(6)	36(5)	62(7)	12(5)	-8(5)	-9(4)
C(16)	40(5)	43(5)	47(6)	10(5)	-14(4)	-9(4)
C(17)	44(5)	36(5)	44(6)	1(4)	0(4)	-6(4)
C(18)	71(6)	38(5)	36(6)	5(4)	-8(5)	9(4)
C(19)	41(5)	36(5)	43(6)	-10(4)	9(4)	-17(4)
C(20)	28(4)	24(4)	33(5)	-5(4)	7(3)	2(3)
C(21)	42(4)	30(5)	28(5)	3(4)	9(4)	-4(4)
C(22)	44(5)	41(5)	31(5)	3(4)	-4(4)	-11(4)
C(23)	42(5)	52(6)	30(5)	8(4)	-6(4)	-9(4)
C(24)	80(7)	50(6)	34(6)	4(5)	5(5)	-14(5)
C(25)	77(7)	39(6)	131(12)	-1(7)	63(7)	12(5)
C(26)	67(6)	23(5)	68(7)	-4(5)	21(5)	2(4)
C(27)	42(5)	49(6)	109(10)	9(6)	-29(6)	15(5)
C(28)	51(6)	59(6)	47(6)	8(5)	-14(5)	-28(5)
C(29)	45(5)	37(5)	44(6)	-1(5)	17(5)	0(4)
C(30)	22(4)	42(5)	29(5)	4(4)	-10(3)	-4(4)
C(31)	38(5)	51(6)	42(6)	0(5)	18(4)	-9(4)
C(32)	36(5)	43(6)	44(6)	-6(5)	13(4)	-5(4)
C(33)	33(5)	56(6)	47(6)	7(5)	5(5)	-2(4)
C(34)	49(5)	28(5)	36(5)	0(4)	3(4)	5(4)
C(35)	37(5)	38(5)	38(5)	17(4)	5(4)	7(4)
C(36)	51(5)	34(5)	27(5)	-1(4)	18(4)	-1(4)
C(37)	29(4)	44(6)	27(5)	-5(4)	-12(4)	3(4)
C(38)	48(5)	58(7)	36(6)	1(5)	3(5)	-4(4)

Tabelle 5. Koordinaten der Wasserstoffatome (10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **76**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6563	4509	4831	36
H(2)	6982	2336	4262	32
H(4)	6043	4882	3509	42
H(5)	6700	4611	2447	54
H(6)	7911	3606	2679	48
H(7)	7996	3215	3879	43
H(9)	9365	5032	3346	38
H(10)	9000	4968	4530	45
H(11)	7743	5907	4648	50
H(12)	7325	6566	3523	39
H(13A)	8612	686	4652	89
H(13B)	8533	1684	4479	89
H(13C)	8027	995	4022	89
H(14A)	7254	1503	6132	85
H(14B)	7930	2121	5846	85
H(14C)	8159	1141	6009	85
H(15A)	6579	1	4608	80
H(15B)	6406	180	5357	80
H(15C)	7261	-262	5190	80
H(16A)	4639	1520	4768	67
H(16B)	5171	662	4703	67
H(16C)	4464	918	4136	67
H(17A)	4661	2508	3358	62

H(17B)	5555	2947	3327	62
H(17C)	5033	3105	3951	62
H(18A)	6273	510	3586	74
H(18B)	6502	1338	3175	74
H(18C)	5596	915	3054	74
H(19A)	8164	4486	5522	59
H(19B)	8062	3689	6004	59
H(19C)	7325	4374	5884	59
H(20)	8546	5636	2189	34
H(21)	8226	7600	3142	39
H(22A)	9822	9551	2746	58
H(22B)	10326	8790	2434	58
H(22C)	10657	9189	3131	58
H(23A)	10702	7361	3603	63
H(23B)	10160	6916	3002	63
H(23C)	9862	6863	3731	63
H(24A)	8917	8262	4292	82
H(24B)	8940	9211	3996	82
H(24C)	9769	8798	4353	82
H(25A)	6445	9081	3167	119
H(25B)	7194	8814	3695	119
H(25C)	6708	8095	3254	119
H(26A)	7626	10339	2654	78
H(26B)	8419	10027	2293	78
H(26C)	8444	10003	3080	78
H(27A)	6807	8127	1781	103
H(27B)	7479	8719	1463	103
H(27C)	6669	9141	1736	103

H(28A)	7623	6005	1264	80
H(28B)	6904	6709	1296	80
H(28C)	6820	5803	1653	80

Tabelle 6. Torsionswinkel [°] für **76**.

C(32)-W(1)-P(1)-N(1)	53.0(4)
C(33)-W(1)-P(1)-N(1)	34(6)
C(30)-W(1)-P(1)-N(1)	-128.7(3)
C(31)-W(1)-P(1)-N(1)	139.8(4)
C(29)-W(1)-P(1)-N(1)	-39.4(4)
C(32)-W(1)-P(1)-C(2)	-160.4(4)
C(33)-W(1)-P(1)-C(2)	-179(100)
C(30)-W(1)-P(1)-C(2)	18.0(3)
C(31)-W(1)-P(1)-C(2)	-73.5(4)
C(29)-W(1)-P(1)-C(2)	107.2(4)
C(32)-W(1)-P(1)-C(1)	-4.2(4)
C(33)-W(1)-P(1)-C(1)	-23(6)
C(30)-W(1)-P(1)-C(1)	174.2(3)
C(31)-W(1)-P(1)-C(1)	82.7(4)
C(29)-W(1)-P(1)-C(1)	-96.6(4)
C(38)-W(2)-P(2)-N(2)	154(2)
C(35)-W(2)-P(2)-N(2)	-53.9(3)
C(36)-W(2)-P(2)-N(2)	-142.3(4)

C(34)-W(2)-P(2)-N(2)	31.3(3)
C(37)-W(2)-P(2)-N(2)	121.5(3)
C(38)-W(2)-P(2)-C(21)	9(2)
C(35)-W(2)-P(2)-C(21)	160.6(4)
C(36)-W(2)-P(2)-C(21)	72.2(4)
C(34)-W(2)-P(2)-C(21)	-114.2(4)
C(37)-W(2)-P(2)-C(21)	-24.0(3)
C(38)-W(2)-P(2)-C(20)	-146(2)
C(35)-W(2)-P(2)-C(20)	5.6(3)
C(36)-W(2)-P(2)-C(20)	-82.8(3)
C(34)-W(2)-P(2)-C(20)	90.8(3)
C(37)-W(2)-P(2)-C(20)	-179.0(3)
C(2)-P(1)-N(1)-C(1)	102.0(5)
W(1)-P(1)-N(1)-C(1)	-105.0(4)
C(2)-P(1)-N(1)-C(19)	-147.6(6)
C(1)-P(1)-N(1)-C(19)	110.5(7)
W(1)-P(1)-N(1)-C(19)	5.5(7)
C(21)-P(2)-N(2)-C(20)	-102.5(5)
W(2)-P(2)-N(2)-C(20)	106.2(4)
C(21)-P(2)-N(2)-C(28)	146.9(6)
C(20)-P(2)-N(2)-C(28)	-110.5(8)
W(2)-P(2)-N(2)-C(28)	-4.3(7)
C(19)-N(1)-C(1)-C(3)	121.5(7)
P(1)-N(1)-C(1)-C(3)	-118.7(6)
C(19)-N(1)-C(1)-P(1)	-119.7(6)
C(2)-P(1)-C(1)-N(1)	-92.7(4)
W(1)-P(1)-C(1)-N(1)	107.1(4)
N(1)-P(1)-C(1)-C(3)	106.9(7)

C(2)-P(1)-C(1)-C(3)	14.2(7)
W(1)-P(1)-C(1)-C(3)	-146.0(5)
N(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	-143.6(4)
C(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	-93.7(4)
W(1)-P(1)-C(2)-Si(2)	65.0(5)
N(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	72.8(5)
C(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	122.7(4)
W(1)-P(1)-C(2)-Si(1)	-78.6(4)
C(16)-Si(2)-C(2)-P(1)	-78.4(5)
C(17)-Si(2)-C(2)-P(1)	44.9(6)
C(18)-Si(2)-C(2)-P(1)	161.8(4)
C(16)-Si(2)-C(2)-Si(1)	63.9(6)
C(17)-Si(2)-C(2)-Si(1)	-172.8(4)
C(18)-Si(2)-C(2)-Si(1)	-55.9(5)
C(14)-Si(1)-C(2)-P(1)	0.0(6)
C(15)-Si(1)-C(2)-P(1)	121.9(5)
C(13)-Si(1)-C(2)-P(1)	-118.8(5)
C(14)-Si(1)-C(2)-Si(2)	-142.4(5)
C(15)-Si(1)-C(2)-Si(2)	-20.5(6)
C(13)-Si(1)-C(2)-Si(2)	98.8(5)
N(1)-C(1)-C(3)-C(7)	10.1(11)
P(1)-C(1)-C(3)-C(7)	-65.7(9)
N(1)-C(1)-C(3)-C(4)	-167.5(6)
P(1)-C(1)-C(3)-C(4)	116.6(8)
N(1)-C(1)-C(3)-Fe(1)	-78.9(8)
P(1)-C(1)-C(3)-Fe(1)	-154.8(4)
C(4)-Fe(1)-C(3)-C(7)	119.0(7)
C(12)-Fe(1)-C(3)-C(7)	-171.7(5)

C(5)-Fe(1)-C(3)-C(7)	80.7(5)
C(6)-Fe(1)-C(3)-C(7)	37.2(5)
C(8)-Fe(1)-C(3)-C(7)	161.6(18)
C(9)-Fe(1)-C(3)-C(7)	-55.1(8)
C(11)-Fe(1)-C(3)-C(7)	-132.3(5)
C(10)-Fe(1)-C(3)-C(7)	-89.8(5)
C(12)-Fe(1)-C(3)-C(4)	69.4(6)
C(5)-Fe(1)-C(3)-C(4)	-38.2(5)
C(7)-Fe(1)-C(3)-C(4)	-119.0(7)
C(6)-Fe(1)-C(3)-C(4)	-81.7(5)
C(8)-Fe(1)-C(3)-C(4)	43(2)
C(9)-Fe(1)-C(3)-C(4)	-174.1(6)
C(11)-Fe(1)-C(3)-C(4)	108.7(5)
C(10)-Fe(1)-C(3)-C(4)	151.2(5)
C(4)-Fe(1)-C(3)-C(1)	-121.0(8)
C(12)-Fe(1)-C(3)-C(1)	-51.6(8)
C(5)-Fe(1)-C(3)-C(1)	-159.2(7)
C(7)-Fe(1)-C(3)-C(1)	120.1(8)
C(6)-Fe(1)-C(3)-C(1)	157.3(7)
C(8)-Fe(1)-C(3)-C(1)	-78(2)
C(9)-Fe(1)-C(3)-C(1)	64.9(9)
C(11)-Fe(1)-C(3)-C(1)	-12.3(7)
C(10)-Fe(1)-C(3)-C(1)	30.2(7)
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	1.5(8)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	179.5(7)
Fe(1)-C(3)-C(4)-C(5)	60.8(5)
C(7)-C(3)-C(4)-Fe(1)	-59.3(5)
C(1)-C(3)-C(4)-Fe(1)	118.7(7)

C(12)-Fe(1)-C(4)-C(5)	110.1(5)
C(7)-Fe(1)-C(4)-C(5)	-80.2(6)
C(6)-Fe(1)-C(4)-C(5)	-37.0(5)
C(3)-Fe(1)-C(4)-C(5)	-117.7(7)
C(8)-Fe(1)-C(4)-C(5)	70.8(6)
C(9)-Fe(1)-C(4)-C(5)	41(2)
C(11)-Fe(1)-C(4)-C(5)	154.0(5)
C(10)-Fe(1)-C(4)-C(5)	-171.5(6)
C(12)-Fe(1)-C(4)-C(3)	-132.2(5)
C(5)-Fe(1)-C(4)-C(3)	117.7(7)
C(7)-Fe(1)-C(4)-C(3)	37.5(5)
C(6)-Fe(1)-C(4)-C(3)	80.7(5)
C(8)-Fe(1)-C(4)-C(3)	-171.5(5)
C(9)-Fe(1)-C(4)-C(3)	158(2)
C(11)-Fe(1)-C(4)-C(3)	-88.3(5)
C(10)-Fe(1)-C(4)-C(3)	-53.8(8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.5(8)
Fe(1)-C(4)-C(5)-C(6)	59.2(5)
C(3)-C(4)-C(5)-Fe(1)	-60.7(5)
C(4)-Fe(1)-C(5)-C(6)	-120.0(7)
C(12)-Fe(1)-C(5)-C(6)	152.3(5)
C(7)-Fe(1)-C(5)-C(6)	-37.5(5)
C(3)-Fe(1)-C(5)-C(6)	-81.1(5)
C(8)-Fe(1)-C(5)-C(6)	108.7(5)
C(9)-Fe(1)-C(5)-C(6)	67.8(7)
C(11)-Fe(1)-C(5)-C(6)	-169.6(6)
C(10)-Fe(1)-C(5)-C(6)	30(2)
C(12)-Fe(1)-C(5)-C(4)	-87.6(5)

C(7)-Fe(1)-C(5)-C(4)	82.6(5)
C(6)-Fe(1)-C(5)-C(4)	120.0(7)
C(3)-Fe(1)-C(5)-C(4)	38.9(5)
C(8)-Fe(1)-C(5)-C(4)	-131.3(5)
C(9)-Fe(1)-C(5)-C(4)	-172.2(5)
C(11)-Fe(1)-C(5)-C(4)	-49.6(9)
C(10)-Fe(1)-C(5)-C(4)	150(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.8(9)
Fe(1)-C(5)-C(6)-C(7)	59.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)-Fe(1)	-58.8(5)
C(4)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-81.9(5)
C(12)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-172.6(5)
C(5)-Fe(1)-C(6)-C(7)	-119.1(7)
C(3)-Fe(1)-C(6)-C(7)	- 37.5(5)
C(8)-Fe(1)-C(6)-C(7)	151.2(5)
C(9)-Fe(1)-C(6)-C(7)	107.2(5)
C(11)-Fe(1)-C(6)-C(7)	31(2)
C(10)-Fe(1)-C(6)-C(7)	67.0(6)
C(4)-Fe(1)-C(6)-C(5)	37.2(5)
C(12)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-53.4(8)
C(7)-Fe(1)-C(6)-C(5)	119.1(7)
C(3)-Fe(1)-C(6)-C(5)	81.7(5)
C(8)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-89.7(5)
C(9)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-133.7(5)
C(11)-Fe(1)-C(6)-C(5)	149.7(17)
C(10)-Fe(1)-C(6)-C(5)	-173.9(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	0.1(9)
Fe(1)-C(6)-C(7)-C(3)	59.8(5)

C(5)-C(6)-C(7)-Fe(1)	-59.6(5)
C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	-1.0(8)
C(1)-C(3)-C(7)-C(6)	-179.1(7)
Fe(1)-C(3)-C(7)-C(6)	-59.8(5)
C(4)-C(3)-C(7)-Fe(1)	58.7(5)
C(1)-C(3)-C(7)-Fe(1)	-119.3(7)
C(4)-Fe(1)-C(7)-C(6)	81.3(5)
C(12)-Fe(1)-C(7)-C(6)	157.7(16)
C(5)-Fe(1)-C(7)-C(6)	37.6(5)
C(3)-Fe(1)-C(7)-C(6)	119.5(7)
C(8)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-54.9(8)
C(9)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-90.4(5)
C(11)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-172.9(5)
C(10)-Fe(1)-C(7)-C(6)	-133.5(5)
C(4)-Fe(1)-C(7)-C(3)	-38.2(5)
C(12)-Fe(1)-C(7)-C(3)	38.2(19)
C(5)-Fe(1)-C(7)-C(3)	-81.9(5)
C(6)-Fe(1)-C(7)-C(3)	-119.5(7)
C(8)-Fe(1)-C(7)-C(3)	-174.4(5)
C(9)-Fe(1)-C(7)-C(3)	150.2(5)
C(11)-Fe(1)-C(7)-C(3)	67.7(6)
C(10)-Fe(1)-C(7)-C(3)	107.0(5)
C(4)-Fe(1)-C(8)-C(12)	68.0(6)
C(5)-Fe(1)-C(8)-C(12)	108.6(5)
C(7)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-171.6(6)
C(6)-Fe(1)-C(8)-C(12)	152.1(5)
C(3)-Fe(1)-C(8)-C(12)	31(2)
C(9)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-118.7(6)

C(11)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-37.8(4)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(12)	-81.0(5)
C(4)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-173.3(5)
C(12)-Fe(1)-C(8)-C(9)	118.7(6)
C(5)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-132.6(5)
C(7)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-52.9(8)
C(6)-Fe(1)-C(8)-C(9)	-89.2(5)
C(3)-Fe(1)-C(8)-C(9)	150.1(18)
C(11)-Fe(1)-C(8)-C(9)	80.9(5)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(9)	37.7(5)
C(4)-Fe(1)-C(8)-C(20)	-55.1(8)
C(12)-Fe(1)-C(8)-C(20)	-123.0(8)
C(5)-Fe(1)-C(8)-C(20)	-14.4(7)
C(7)-Fe(1)-C(8)-C(20)	65.4(9)
C(6)-Fe(1)-C(8)-C(20)	29.0(7)
C(3)-Fe(1)-C(8)-C(20)	-92(2)
C(9)-Fe(1)-C(8)-C(20)	118.2(8)
C(11)-Fe(1)-C(8)-C(20)	-160.9(7)
C(10)-Fe(1)-C(8)-C(20)	155.9(7)
C(12)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.5(8)
C(20)-C(8)-C(9)-C(10)	178.9(7)
Fe(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-59.8(5)
C(12)-C(8)-C(9)-Fe(1)	59.3(5)
C(20)-C(8)-C(9)-Fe(1)	-121.3(7)
C(4)-Fe(1)-C(9)-C(10)	154(2)
C(12)-Fe(1)-C(9)-C(10)	81.1(5)
C(5)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-171.3(5)
C(7)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-88.9(5)

C(6)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-132.0(5)
C(3)-Fe(1)-C(9)-C(10)	-52.7(8)
C(8)-Fe(1)-C(9)-C(10)	118.8(7)
C(11)-Fe(1)-C(9)-C(10)	36.8(5)
C(4)-Fe(1)-C(9)-C(8)	35(2)
C(12)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-37.7(5)
C(5)-Fe(1)-C(9)-C(8)	69.9(6)
C(7)-Fe(1)-C(9)-C(8)	152.4(5)
C(6)-Fe(1)-C(9)-C(8)	109.3(5)
C(3)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-171.5(6)
C(11)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-82.0(5)
C(10)-Fe(1)-C(9)-C(8)	-118.8(7)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.4(8)
Fe(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-59.1(5)
C(8)-C(9)-C(10)-Fe(1)	59.5(5)
C(4)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-52.6(8)
C(12)-Fe(1)-C(10)-C(11)	38.4(5)
C(5)-Fe(1)-C(10)-C(11)	164(2)
C(7)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-131.4(5)
C(6)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-170.1(5)
C(3)-Fe(1)-C(10)-C(11)	-88.4(5)
C(8)-Fe(1)-C(10)-C(11)	82.1(5)
C(9)-Fe(1)-C(10)-C(11)	120.2(7)
C(4)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-172.8(5)
C(12)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-81.8(5)
C(5)-Fe(1)-C(10)-C(9)	44(2)
C(7)-Fe(1)-C(10)-C(9)	108.3(5)
C(6)-Fe(1)-C(10)-C(9)	69.7(6)

C(3)-Fe(1)-C(10)-C(9)	151.4(5)
C(8)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-38.2(4)
C(11)-Fe(1)-C(10)-C(9)	-120.2(7)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.1(8)
Fe(1)-C(10)-C(11)-C(12)	-59.1(5)
C(9)-C(10)-C(11)-Fe(1)	59.0(5)
C(4)-Fe(1)-C(11)-C(10)	151.6(5)
C(12)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-118.5(7)
C(5)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-175.3(6)
C(7)-Fe(1)-C(11)-C(10)	69.0(6)
C(6)-Fe(1)-C(11)-C(10)	44(2)
C(3)-Fe(1)-C(11)-C(10)	107.9(5)
C(8)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-81.2(5)
C(9)-Fe(1)-C(11)-C(10)	-37.1(5)
C(4)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-89.9(5)
C(5)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-56.7(8)
C(7)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-172.5(4)
C(6)-Fe(1)-C(11)-C(12)	162.1(17)
C(3)-Fe(1)-C(11)-C(12)	-133.5(4)
C(8)-Fe(1)-C(11)-C(12)	37.3(4)
C(9)-Fe(1)-C(11)-C(12)	81.4(5)
C(10)-Fe(1)-C(11)-C(12)	118.5(7)
C(9)-C(8)-C(12)-C(11)	0.5(8)
C(20)-C(8)-C(12)-C(11)	-178.9(7)
Fe(1)-C(8)-C(12)-C(11)	60.0(5)
C(9)-C(8)-C(12)-Fe(1)	-59.5(5)
C(20)-C(8)-C(12)-Fe(1)	121.1(8)
C(10)-C(11)-C(12)-C(8)	-0.2(8)

Fe(1)-C(11)-C(12)-C(8)	-60.1(5)
C(10)-C(11)-C(12)-Fe(1)	59.8(5)
C(4)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-133.0(5)
C(5)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-89.8(5)
C(7)-Fe(1)-C(12)-C(8)	154.2(16)
C(6)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-54.2(7)
C(3)-Fe(1)-C(12)-C(8)	-173.5(4)
C(9)-Fe(1)-C(12)-C(8)	38.2(4)
C(11)-Fe(1)-C(12)-C(8)	119.4(6)
C(10)-Fe(1)-C(12)-C(8)	81.8(5)
C(4)-Fe(1)-C(12)-C(11)	107.6(5)
C(5)-Fe(1)-C(12)-C(11)	150.8(5)
C(7)-Fe(1)-C(12)-C(11)	34.8(19)
C(6)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-173.6(6)
C(3)-Fe(1)-C(12)-C(11)	67.0(6)
C(8)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-119.4(6)
C(9)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-81.3(5)
C(10)-Fe(1)-C(12)-C(11)	-37.6(5)
C(28)-N(2)-C(20)-C(8)	-126.6(7)
P(2)-N(2)-C(20)-C(8)	116.9(6)
C(28)-N(2)-C(20)-P(2)	116.5(7)
C(12)-C(8)-C(20)-N(2)	-9.3(11)
C(9)-C(8)-C(20)-N(2)	171.5(6)
Fe(1)-C(8)-C(20)-N(2)	82.3(8)
C(12)-C(8)-C(20)-P(2)	64.5(10)
C(9)-C(8)-C(20)-P(2)	-114.8(7)
Fe(1)-C(8)-C(20)-P(2)	156.1(4)
C(21)-P(2)-C(20)-N(2)	92.5(5)

W(2)-P(2)-C(20)-N(2)	-109.0(4)
N(2)-P(2)-C(20)-C(8)	-105.9(7)
C(21)-P(2)-C(20)-C(8)	-13.5(7)
W(2)-P(2)-C(20)-C(8)	145.0(5)
N(2)-P(2)-C(21)-Si(3)	145.9(4)
C(20)-P(2)-C(21)-Si(3)	95.3(4)
W(2)-P(2)-C(21)-Si(3)	-62.8(5)
N(2)-P(2)-C(21)-Si(4)	-69.6(5)
C(20)-P(2)-C(21)-Si(4)	-120.3(4)
W(2)-P(2)-C(21)-Si(4)	81.6(4)
C(24)-Si(3)-C(21)-P(2)	-159.7(5)
C(23)-Si(3)-C(21)-P(2)	-42.9(6)
C(22)-Si(3)-C(21)-P(2)	80.2(5)
C(24)-Si(3)-C(21)-Si(4)	58.2(6)
C(23)-Si(3)-C(21)-Si(4)	175.0(5)
C(22)-Si(3)-C(21)-Si(4)	-61.8(6)
C(25)-Si(4)-C(21)-P(2)	118.4(5)
C(27)-Si(4)-C(21)-P(2)	0.2(6)
C(26)-Si(4)-C(21)-P(2)	-121.6(5)
C(25)-Si(4)-C(21)-Si(3)	-99.5(6)
C(27)-Si(4)-C(21)-Si(3)	142.3(5)
C(26)-Si(4)-C(21)-Si(3)	20.5(7)
C(32)-W(1)-C(29)-O(1)	150(17)
C(33)-W(1)-C(29)-O(1)	61(17)
C(30)-W(1)-C(29)-O(1)	-29(17)
C(31)-W(1)-C(29)-O(1)	93(22)
P(1)-W(1)-C(29)-O(1)	-121(17)
C(32)-W(1)-C(30)-O(2)	-87(12)

C(33)-W(1)-C(30)-O(2)	-21(5)
C(31)-W(1)-C(30)-O(2)	-110(5)
C(29)-W(1)-C(30)-O(2)	69(5)
P(1)-W(1)-C(30)-O(2)	158(5)
C(32)-W(1)-C(31)-O(3)	-50(13)
C(33)-W(1)-C(31)-O(3)	39(13)
C(30)-W(1)-C(31)-O(3)	129(13)
C(29)-W(1)-C(31)-O(3)	7(24)
P(1)-W(1)-C(31)-O(3)	-139(13)
C(33)-W(1)-C(32)-O(4)	-72(11)
C(30)-W(1)-C(32)-O(4)	-6(20)
C(31)-W(1)-C(32)-O(4)	17(11)
C(29)-W(1)-C(32)-O(4)	-162(11)
P(1)-W(1)-C(32)-O(4)	108(11)
C(32)-W(1)-C(33)-O(5)	-20(17)
C(30)-W(1)-C(33)-O(5)	162(17)
C(31)-W(1)-C(33)-O(5)	-107(17)
C(29)-W(1)-C(33)-O(5)	72(17)
P(1)-W(1)-C(33)-O(5)	-1(22)
C(38)-W(2)-C(34)-O(6)	50(9)
C(35)-W(2)-C(34)-O(6)	-43(9)
C(36)-W(2)-C(34)-O(6)	-14(11)
C(37)-W(2)-C(34)-O(6)	133(9)
P(2)-W(2)-C(34)-O(6)	-135(9)
C(38)-W(2)-C(35)-O(7)	-44(13)
C(36)-W(2)-C(35)-O(7)	-131(13)
C(34)-W(2)-C(35)-O(7)	45(13)
C(37)-W(2)-C(35)-O(7)	7(15)

P(2)-W(2)-C(35)-O(7)	139(13)
C(38)-W(2)-C(36)-O(8)	-49(7)
C(35)-W(2)-C(36)-O(8)	45(7)
C(34)-W(2)-C(36)-O(8)	16(9)
C(37)-W(2)-C(36)-O(8)	-131(7)
P(2)-W(2)-C(36)-O(8)	137(7)
C(38)-W(2)-C(37)-O(9)	127(17)
C(35)-W(2)-C(37)-O(9)	75(18)
C(36)-W(2)-C(37)-O(9)	-147(17)
C(34)-W(2)-C(37)-O(9)	37(17)
P(2)-W(2)-C(37)-O(9)	-57(17)
C(35)-W(2)-C(38)-O(10)	-142(10)
C(36)-W(2)-C(38)-O(10)	-54(10)
C(34)-W(2)-C(38)-O(10)	133(10)
C(37)-W(2)-C(38)-O(10)	43(10)
P(2)-W(2)-C(38)-O(10)	10(11)
