

# Synthese, Ringöffnungs- und Deoxygenierungsreaktionen von Oxaphosphiran-Metallkomplexen

## **Dissertation**

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

vorgelegt von

**Carolin Albrecht**

aus

Schmalkalden

Bonn, März 2013



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

1. Gutachter

Prof. Dr. R. Streubel

2. Gutachter

Prof. Dr. J. Beck

Eingereicht am 28.03.2013

Tag der Promotion: 27.06.2013

Erscheinungsjahr: 2013

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online/](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/) elektronisch publiziert



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

– J. M. Pérez, C. Albrecht, H. Helten, G. Schnakenburg, R. Streubel, “Competing ring cleavage of transient O-protonated oxaphosphirane complexes: 1,3-oxaphospholane and  $\eta^2$ -Wittig ylide complex formation” *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7244–7246.

– C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, G. Schnakenburg, R. Streubel, “First example of oxaphosphirane chromium and molybdenum complexes: synthesis, structures and reactions” *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2654–2665.

– C. Albrecht, L. Shi, J. M. Pérez, M. van Gastel, S. Schwieger, F. Neese, R. Streubel, “Deoxygenation of coordinated oxaphosphiranes – A novel route to P–C double bond systems” *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9780–9783.

– C. Albrecht, E. Schneider, M. Engeser, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, „Synthesis and DFT Calculations of Spirooxaphosphirane Complexes“, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8897–8906.

– M. Klein, C. Albrecht, G. Schnakenburg, R. Streubel, „A New Route to Phosphaalkene Chelate Complexes: SET Deoxygenation of Oxaphosphirane Complexes Followed by Intramolecular CO Substitution” *Organometallics* **2013**, 32, 4938–4943.

## Tagungsbeiträge

– C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, R. Streubel, 6th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Florenz / Italien, 26.-27. März **2009**: „*Synthesis, structures and reactions of oxaphosphirane chromium complexes*“, (Poster).

– C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, R. Streubel, 3. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiter-Workshop, Tecklenburg / Deutschland, 4.-5. April **2009**: „*Synthesis, structures and reactions of oxaphosphirane Chromium complexes*“, (Vortrag).

– C. Albrecht, M. Bode, R. Streubel, 12<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Ring Systems, Goa / Indien, 16.–21. August **2009**: „*Synthesis, structures and reactions of oxaphosphirane chromium and molybdenum complexes*“, (Poster).

- C. Albrecht, J. M. Pérez, R. Streubel, SFB 813-Chemistry at Spin Centers Doktorandenworkshop, Schleiden / Deutschland, 20.–22. November **2009**: *“Investigations on Ti-induced ring opening of oxaphosphirane complexes”*, (Poster).
- C. Albrecht, J. M. Pérez, R. Streubel, Winterschool “Elektrochemie”, Hirschegg / Österreich, 06.–10. Februar **2010**: *„Synthesis, ring-opening and rearrangement reactions of oxaphosphirane complexes”*, (Vortrag).
- C. Albrecht, R. Streubel, 7th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Budapest / Ungarn, 27.–29. März **2010**: *„Synthesis, Ring-opening and Rearrangement Reactions of Oxaphosphirane Complexes”*, (Poster).
- C. Albrecht, R. Streubel, 18th International Conference on Phosphorus Chemistry, Wroclaw / Polen, 11.–15. Juli **2010**: *„Synthesis, Ring-opening and Rearrangement Reactions of Oxaphosphirane Complexes”*, (Poster).
- C. Albrecht, J. M. Pérez, R. Streubel, International Symposium 2010 Chemistry at Spin Centers SFB 813, Bad Honnef / Deutschland, 22.–24. September **2010**: *„Ti<sup>III</sup> induced ring-opening of oxaphosphirane complexes: deoxygenation and/or rearrangement reactions”*, (Poster)
- A. Cangönül, M. van Gastel, M. Behlendorf, A. Gansäuer, V. Nesterov, C. Albrecht, J. M. Pérez, R. Streubel, International Symposium 2010 Chemistry at Spin Centers SFB 813, Bad Honnef / Deutschland, 22.–24. September **2010**: *„Spectroscopic investigations of radical-based epoxide and oxaphosphirane ring opening reactions”*, (Poster).
- C. Albrecht, R. Streubel, 4. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiter-Workshop, Blaubeuren / Deutschland, 24.–26. September **2010**: *„Synthesis, ring-opening and rearrangement reactions of oxaphosphirane complexes”*, (Vortrag).
- C. Albrecht, E. Schneider, R. Streubel, 8th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Münster / Deutschland 28.–29. März **2011**: *“Ring-opening and rearrangement reactions of P-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-substituted oxaphosphirane complexes”*, (Vortrag).
- C. Albrecht, M. Klein, R. Streubel, 9th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Rennes / Frankreich, 22.–24. März **2012**: *“Synthesis, Ti(III)-induced deoxygenation and ring-opening reactions of oxaphosphirane complexes”* (Poster).
- E. A. Schneider, C. Albrecht, A. Kyri, R. Streubel, 9th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Rennes / Frankreich, 22.–24. März **2012**: *“Synthesis of spirooxaphosphirane complexes”* (Poster).





## DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Streubel für die Überlassung des überaus interessanten und ergiebigen Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft und zahlreichen Anregungen sowie für den dreimonatigen Forschungsaufenthalt am Massachusetts Institute of Technology (MIT, Cambridge, USA) und die vielen Möglichkeiten, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen präsentieren zu dürfen, aber auch für seine „väterliche“ Fürsorge sowie für die oftmals eigenhändig zubereiteten kulinarischen Gaumenfreuden zur alljährlichen Weihnachtsfeier.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Beck für sein Interesse und die Übernahme des Korreferates danken.

Herrn Prof. Dr. C. C. Cummins danke ich für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe am Massachusetts Institute of Technology (MIT, Cambridge, USA) sowie für die hervorragende Unterstützung und die vielen Anregungen und Diskussionen während meines Aufenthaltes. Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit, speziell Dr. Anthony Cozzolino für die Hilfe im Labor und für die Hilfestellung im Umgang mit den analytischen Geräten.

Allen Mitarbeitern und Angehörigen der Zentralanalytik der Chemischen Institute, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bin ich ebenfalls zum Dank verpflichtet, insbesondere:

- Herrn Dr. Gregor Schnakenburg, Frau Charlotte Rödde, Herrn Dr. Jörg Daniels und Herrn Dr. Sebastian Schwiager für die Anfertigung der zahlreichen und nicht immer einfachen Einkristallröntgenstrukturanalysen
- Frau Karin Prochnicki für die Aufnahme unzähliger Spektren und Durchführung der NMR-Sondermessungen sowie Frau Hannelore Spitz, Frau Ulrike Weynand und Herrn Dr. Claus Schmidt für die Aufnahme von NMR-Spektren
- Frau Christine Sondag und Frau Dr. Marianne Engeser für die Aufnahme der MS-Spektren sowie für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft
- Frau Anna Martens für die Anfertigung der Elementaranalysen
- Herrn Dr. Maurice van Gastel und Frau Asli Cangönül für die Anfertigung und Auswertung der EPR-Spektren

Für die Anfertigung der DFT-Berechnungen möchte ich mich bei Herrn Dr. Arturo Espinosa, Herrn Dr. Holger Helten, Frau Dr. Lili Shi, Herrn Dr. Maurice van Gastel und Herrn Prof. Dr. F. Neese bedanken.

Ein ebenfalls erwähnenswerter Aspekt, der zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, ist das angenehme Arbeitsklima in unserem Arbeitskreis. Besonders in ergebnislosen und frustrierenden Zeiten standen insbesondere Dr. Maren Bode, Tobias Heurich, Melina Kein, Dr. Janaina Marinas-Pérez, Andreas Kyri, Eva Schneider, Cristina Murcia, Dr. Vitaly Nesterov, José Manuel Villalba Franco, Paresch Kumar Majhi, Dr. Stefan Fankel, Dr. Aysel Özbolat-Schön, Dr. Holger Helten, Gerd von Frantzius, Dr. Susanne Sauerbrey, Dr. Lili Duan, und Dr. Christian Schulten mit Rat und Tat sowie aufbauenden Worten zur Seite.

Für die anfängliche Einarbeitung möchte ich mich bei Dr. Maren Bode, Dr. Janaina Marinas-Pérez und Dr. Aysel Özbolat-Schön bedanken.

Herrn Tobias Heurich danke ich für die Anfertigung des simulierten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **53** sowie für seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft auch über die Grenzen des Laboralltags hinaus.

Bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Praktikanten Cristina Murcia, Robert May, Christopher Kremer, Eva Schneider und Mathias Käseborn sowie dem „Azubi“ Christof Grimmling.

Den Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Glaum danke ich für die allzeit vorhandene „Etagennachbarschaftshilfe“.

Aber den größten Dank widme ich meiner ganzen Familie sowie meinen Freunden, speziell Alexander und Nancy, denn ohne ihre mentale Unterstützung wäre die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Danke!



Tue erst das Notwendigste,  
dann das Mögliche  
und plötzlich schaffst du das Unmögliche!

**Angelika Nickel** (Klassenlehrerin)

Juni 2001

“Es ist sinnlos zu sagen: Wir tun unser Bestes.  
Es muss dir gelingen, das zu tun, was erfolgreich ist.“  
**Winston Churchill**



# Inhaltsverzeichnis

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
1.1.	Zielsetzung.....	13
2.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	14
2.1.	SYNTHESE VON OXAPHOSPHIRANKOMPLEXEN DURCH REAKTION MIT EINEM TRANSIENT GEBILDETEN LI/Cl-PHOSPHINIDENOIDKOMPLEX.....	14
2.1.1.	Darstellung und Charakterisierung der Edukte.....	14
2.1.2.	Synthese von Oxaphosphirankomplexderivaten $[M(CO)_5\{\overline{RPC(R')R''-O}\}]$ .....	17
2.1.2.1.	Darstellung und Charakterisierung der Chrom- und Molybdänderivate $[M(CO)_5\{Cp^*\overline{PCH(R)-O}\}]$ ( <b>12-15b,c</b> ) und $[M(CO)_5\{Me_3Si\}_2\overline{HCPCH(R)-O}\}]$ ( <b>18-21b,c</b> ).....	17
2.1.2.2.	Synthese von $[M(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PCH(o-Pyr)-O}\}]$ ( <b>22a-c</b> ).....	27
2.1.2.3.	Umsetzung des Dichloro(organo)phosphankomplexes $[W(CO)_5(Me_5C_5PCl_2)]$ ( <b>1a</b> ) mit Ketonen in Gegenwart von <sup>t</sup> BuLi und 12-Krone-4.....	32
2.1.2.4.	Versuchte Darstellung eines <i>P</i> -dialkylamino-substituierten Oxaphosphirankomplexes.....	35
2.1.3.	Synthese von Spirooxaphosphiranmetallkomplexen $[M(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PC(C_nH_m)-O}\}]$ .....	36
2.1.3.1.	Darstellung und Charakterisierung von <i>P</i> -Cp*-substituierten Spirooxaphosphiran- komplexderivaten <b>31/33a-c</b> , <b>32a,c</b> und <b>34a</b> .....	38
2.1.3.2.	Untersuchungen zur Isomerisierung der Spirooxaphosphirankomplexe $[W(CO)_5\{\overline{RPC(C_5H_{10})-O}\}]$ ( <b>30/33a,a'</b> ).....	41
2.1.3.3.	Umsetzungen von $[W(CO)_5(Me_5C_5PCl_2)]$ ( <b>1a</b> ) mit Cyclopentanon in Gegenwart von <sup>t</sup> BuLi und 12-Krone-4 in THF.....	53
2.1.3.4.	Reaktivitätsuntersuchungen zu Li/Cl-Austauschreaktionen von Mangan- und Eisen- dichloro(organo)phosphankomplexderivaten .....	67
2.1.3.5.	Umsetzungen von $[Mn(CO)_2Cp'(R_2PCl_2)]$ ( <b>3-5</b> ) und $[Fe(CO)_4(R_2PCl_2)]$ ( <b>6-8</b> ) mit Aldehyden in Gegenwart von <sup>t</sup> BuLi und 12-Krone-4.....	68
2.1.3.6.	Synthese des Butterflykomplexes $[Fe(CO)_4P(H)Cp^*]_2$ ( <b>53</b> ).....	69
2.2.	REAKTIONEN VON OXAPHOSPHIRANKOMPLEXEN.....	79
2.2.1.	BRØNSTED-säureinduzierte Ringöffnungsreaktionen.....	79
2.2.1.1.	Darstellung von <i>P</i> -X-substituierten bicyclischen 1,3-Oxaphospholankomplexderivaten.....	82

2.2.2.	Reaktivitätsuntersuchungen von Oxaphosphirankomplexderivaten gegenüber Übergangsmetallverbindungen.....	95
2.2.2.1.	Reaktivität gegenüber d <sup>1</sup> -konfigurierten Metallverbindungen (Ti(III), MoCl <sub>5</sub> ).....	95
2.2.2.1.1.	Synthese von Phosphaalkenkomplexen durch Deoxygenierung von Oxaphosphirankomplexen.....	100
2.2.2.1.2.	Reaktion von [W(CO) <sub>5</sub> { $\overline{\text{RPCR}'(\text{R}'')\text{-O}}$ }] mit den sterisch anspruchsvollen Ti(III)-Verbindungen Ti[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> und Ti[N( <sup>t</sup> Bu)-3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> .....	119
2.2.2.2.	Reaktivität von [W(CO) <sub>5</sub> { $\overline{\text{RPCH}(\text{Ph})\text{-O}}$ }] gegenüber einem Titanocenalkincomplex.....	123
2.2.2.2.1.	Umsetzung des P-Cp*-substituierten Derivates [W(CO) <sub>5</sub> {C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> $\overline{\text{PCH}(\text{Ph})\text{-O}}$ }] ( <b>12a</b> ) mit TiCp <sub>2</sub> (btmsa).....	124
2.2.2.2.2.	Umsetzung des P-CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -substituierten Derivates [W(CO) <sub>5</sub> {(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH $\overline{\text{PCH}(\text{Ph})\text{-O}}$ }] ( <b>17a</b> ) mit TiCp <sub>2</sub> (btmsa).....	130
3.	ZUSAMMENFASSUNG.....	132
4.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	139
4.1.	Allgemeine Arbeitstechniken.....	139
4.2.	Messmethoden und Geräte.....	139
4.3.	Ausgangsverbindungen und Bezugsquellen der Chemikalien.....	141
4.4.	Entsorgung.....	142
4.5.	Allgemeine Synthesevorschriften für Dichlorophosphankomplexe <b>1b,c</b> und <b>2a</b> .....	144
4.5.1.	{Pentacarbonyl[dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> (Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub> )] ( <b>1b</b> ).....	144
4.5.2.	{Pentacarbonyl[dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> (Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub> )] ( <b>1c</b> ).....	145
4.5.3.	{Pentacarbonyl[dichloro(diisopropylamino)phosphan]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub> )] ( <b>2a</b> ).....	146
4.6.	Allgemeine Synthesevorschriften für Oxaphosphirankomplexe.....	147
4.6.1.	Synthese der P-Cp*-substituierten Oxaphosphirankomplexe des Chroms und Molybdäns <b>12-15b,c</b> .....	147
4.6.1.1.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran-κP]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH(Ph)-O}] ( <b>12b</b> ).....	148

4.6.1.2. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>t</sup> Bu)-O}] ( <b>13b</b> ).....	149
4.6.1.3. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>14b</b> ).....	150
4.6.1.4. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>n</sup> Pr)-O}] ( <b>15b</b> ).....	150
4.6.1.5. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH(Ph)-O}] ( <b>12c</b> ).....	151
4.6.1.6. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>t</sup> Bu)-O}] ( <b>13c</b> ).....	152
4.6.1.7. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>14c</b> ).....	153
4.6.1.8. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>n</sup> Pr)-O}] ( <b>15c</b> ).....	153
4.6.2. Synthese der <i>P</i> -CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -substituierten Oxaphosphiranderivate des Chroms und Molybdäns <b>18/19b,c</b> und <b>20c</b> .....	154
4.6.2.1. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>t</sup> Bu)-O}] ( <b>18b</b> ).....	156
4.6.2.2. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>19b</b> ).....	156
4.6.2.3. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>t</sup> Bu)-O}] ( <b>18c</b> ).....	157
4.6.2.4. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>19c</b> ).....	158
4.6.2.5. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>n</sup> Pr)-O}] ( <b>20c</b> ).....	158
4.6.3. Reaktion von <b>9b</b> und <b>9c</b> mit Acetaldehyd und Propionaldehyd in Gegenwart von <sup>t</sup> BuLi und 12-Krone-4.....	159
4.6.4. Synthese von <i>P</i> -Cp*-substituierten Derivaten [M(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <i>o</i> -Pyr)-O}] ( <b>22a-c</b> ).....	160
4.6.4.1. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>ortho</i> -pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <i>o</i> -Pyr)-O}] ( <b>22a</b> ).....	161
4.6.4.2. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>ortho</i> -pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <i>o</i> -Pyr)-O}] ( <b>22b</b> ).....	162
4.6.4.3. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3- <i>ortho</i> -pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <i>o</i> -Pyr)-O}] ( <b>22c</b> ).....	162

4.6.5.	Synthese von {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3,3-dimethyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCMe <sub>2</sub> -O}] ( <b>27a</b> ) .....	163
4.6.6.	Reaktion von <b>1a</b> bzw. <b>10a</b> mit Benzophenon in Gegenwart einer Organolithiumbase und 12-Krone-4.....	164
4.6.7.	Reaktion von <b>2a</b> mit Benzaldehyd in Gegenwart von <sup>t</sup> BuLi und 12-Krone-4.....	165
4.7.	Allgemeine Synthesevorschriften für <i>P</i> -Cp*-substituierte Spirooxaphosphirankomplexe <b>31/33a-c</b> , <b>32a,c</b> und <b>34a</b> .....	165
4.7.1.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.3]-hexan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )-O}] ( <b>31a</b> ).....	167
4.7.2.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.4]-heptan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )-O}] ( <b>32a</b> ).....	167
4.7.3.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.5]-octan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )-O}] ( <b>33a,a'</b> ).....	168
4.7.4.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.3]-hexan- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )-O}] ( <b>31b</b> ).....	169
4.7.5.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphaspiro [2.3]hexan- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )-O}] ( <b>31c</b> ).....	170
4.7.6.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.4]-heptan- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )-O}] ( <b>32c</b> ).....	170
4.7.7.	Versuch der Darstellung von [M(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )-O}] ( <b>33b,c</b> ) und [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )-O}] ( <b>34a</b> ).....	171
4.7.8.	Reaktionen von <b>1a</b> mit Cycloketonen in Gegenwart von <sup>t</sup> BuLi und 12-Krone-4 in THF.....	172
4.7.8.1.	Synthese von {Lithium(12-Krone-4)}{pentacarbonyl[1-cyclopenten-(1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphinito- $\kappa P$ ]wolfram(0)} {2-Cyclopentylidencyclopentanon} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> )-OLi(12-Krone-4) <sub>0.5</sub> }] <sub>n-m</sub> [C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O] <sub>n</sub> ( <b>41a</b> ).....	173
4.7.8.2.	Synthese von Bis{lithium[2-cyclopentylidencyclopentanon]pentacarbonyl [1-cyclopenten(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphinito- $\kappa P$ ] wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )-OLi(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O)}] <sub>2</sub> ( <b>42a</b> ).....	174
4.8.	Versuchte Darstellung von Oxaphosphiranmangan- und eisenkomplexen.....	176
4.8.1.	Reaktionen von Dichlorophosphanmangankomplexen <b>3-5</b> mit verschiedenen Aldehyden...	176
4.8.2.	Reaktionen von Dichlorophosphan-eisenkomplexen <b>6-8</b> in An- und Abwesenheit verschiedener Aldehyde.....	178

4.8.3. Synthese von {Hexacarbonylbis[ $\mu$ -(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphino- $\kappa P$ ]dieisen (Fe–Fe)} ( <b>53</b> ).....	180
4.9. Allgemeine Synthesevorschriften für bicyclische 1,3-Oxaphospholanmetallkomplexe <b>77/83a-c</b> .....	181
4.9.1. Synthese von <i>P</i> -F-substituierten 1,3-Oxaphospholanmetallkomplexen <b>77a-c</b> .....	181
4.9.1.1. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo [3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} ( <b>77a</b> ).....	182
4.9.1.2. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo [3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]molybdän(0)} ( <b>77b</b> ).....	182
4.9.1.3. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo [3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} ( <b>77c</b> ).....	183
4.9.2. Synthese von <i>P</i> -Cl-substituierten 1,3-Oxaphospholanmetallkomplexen <b>83a-c</b> .....	184
4.9.2.1. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo [3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} ( <b>83a</b> ).....	184
4.9.2.2. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phosphabicyclo [3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]molybdän(0)} ( <b>83b</b> ).....	185
4.9.2.3. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phosphabicyclo [3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} ( <b>83c</b> ).....	185
4.10. Reaktionen von Oxaphosphirankomplexen mit Übergangsmetallkomplexen.....	186
4.10.1. Allgemeine Synthesevorschriften für <i>E/Z</i> -konfigurierte Phosphaalkenkomplexe <b>96a,a'</b> , <b>98a</b> und <b>99a-c/a'-c'</b> .....	186
4.10.1.1. {Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-phenylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ] wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> PCHPh}] ( <b>96a,a'</b> ).....	187
4.10.1.2. {Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-dimethylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ] wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> PCHMe <sub>2</sub> }] ( <b>98a</b> ).....	188
4.10.1.3. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> PCHPh)] ( <b>99a,a'</b> ).....	188
4.10.1.4. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> PCHPh)] ( <b>99b,b'</b> ).....	189
4.10.1.5. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> PCHPh)] ( <b>99c,c'</b> ).....	190
4.10.2. Versuch der Darstellung von Phosphaalkenkomplexen mit P(NEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	190
4.10.3. Reaktion von <i>C</i> -Phenyl-substituierten Oxaphosphirankomplexen <b>12a,c</b> mit MoCl <sub>5</sub> .....	191

4.10.3.1.	{Pentacarbonyl[7-chloro-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxa-8-phenyl-7-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} ( <b>103a</b> ).....	192
4.10.3.2.	{Pentacarbonyl[7-chloro-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxa-8-phenyl-7-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} ( <b>103c</b> ).....	192
4.10.4.	Reaktion von $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexen mit sperrigen Ti(III)-Verbindungen.....	193
4.10.4.1.	Synthese von {Decacarbonyl{[(1,2,3,4,5-pentamethyl)-8-oxabicyclo[3.3.0]-oct-2-en]- $\mu$ -oxo-[9,10,11,13-tetramethyl-12-methylen-7,14-phosphabicyclo[3.2.0]-hept-10-en]-6,15-diphenyl- $\kappa P^7:\kappa P^{14}$ }diwolfram(0)} ( <b>104a</b> ).....	194
4.10.5.	Thermische Zersetzung des Oxaphosphiranwolframkomplexes <b>12a</b> in Abhängigkeit des Lösungsmittels.....	195
4.10.6.	Synthese von {Pentacarbonyl[2,3,4,5-pentamethyl-11-phenyl-1-phospha-pentacyclo-[6.2.1.1.0 <sup>2,6</sup> ]-deca-4-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} ( <b>106a</b> ).....	195
4.10.7.	Umsetzung des $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Komplexes <b>17a</b> mit dem Alkintitanocenkomplex $Ti(Cp)_2(btmsa)$ .....	197
5.	LITERATURVERZEICHNIS.....	198
6.	ANHANG.....	207
7.	LEBENS LAUF.....	344

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS UND GLOSSAR

R, R', R'':	organischer Rest	M:	Metall
X:	Halogen oder Proton	L:	Ligand
E:	Heteroelement (O, N, S)	Do:	Donor
Cp*:	1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopenta-2,4-dien-1-yl-	Cp*H:	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclo- pentacyclopenta-2,4-dien
<i>o</i> -Pyr:	Pyridyl-	Cx:	Cyclohexyl-
Et:	Ethyl-	<sup>n</sup> Pr:	<i>n</i> -Propyl-
<sup>i</sup> Pr:	<i>iso</i> -Propyl-	<sup>t</sup> Bu:	<i>tert</i> -Butyl-
Ph:	Phenyl-	Me:	Methyl-
TEMPO:	2,2,6,6-Tetramethyl piperidinyloxyl	TMEDA:	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
Cp:	Cyclopentadienyl-	Et <sub>2</sub> O:	Diethylether
THF:	Tetrahydrofuran		
CDCl <sub>3</sub> :	deutiertes Chloroform	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> :	deutiertes Benzol
E 338:	Phosphorsäure	E 341:	Calciumphosphate
E 345:	Magnesiumphosphate	RT:	Raumtemperatur
h:	Stunden oder Höhe	min:	Minuten
∅	Durchmesser	eq:	Äquivalent
<i>T</i> <sub>Schmelz</sub> :	Schmelztemperatur	<i>T</i> <sub>Zers.</sub> :	Zersetzungstemperatur
°C:	Grad Celcius	K:	Kelvin
<i>m</i> -CPBA:	<i>meta</i> -Chloroperbenzoe- säure	Mes:	1,3,5-Trimethylbenzyl-
DOPO:	9,10-Dihydro-9-oxa-10- phosphaphenanthren- 10-oxid	LDA:	Lithiumdiisopropylamid
KBr:	Kaliumbromid	TfOH:	Trifluormethansulfonsäure
btmsa:	Bis(trimethylsilyl)acetylene	EA:	Elementaranalyse
NMR:	Magnetische Kernresonanz Spektroskopie	δ:	chemische Verschiebung in ppm
ppm:	parts per million	<sup>n</sup> <i>J</i> <sub>X,Y</sub> :	Kopplungskonstante (von Element X mit Element Y über <i>n</i> Bindungen) / Hz
Hz:	Hertz		

s:	Singulett	d:	Duplett
t:	Triplett	br:	breit
m <sub>c</sub> :	kompliziertes Multiplett zentriert bei	q:	Quartett
quint:	Quintett	s <sub>sat</sub> :	Singulett mit Satelliten
ber.:	berechnet	gef.:	gefunden
M:	Molare Masse / g/mol	%:	Prozent
MS:	Massenspektrometrie	EI:	Elektronenstoß-Ionisation
ESI:	Elektronenspray-Ionisation	eV:	Elektronenvolt
m/z:	Masse-Ladungs-Quotient	IR:	Infrarot
λ:	Wellenlänge in nm	ATR:	Attenuated Total Reflection (dt.: abgeschwächte Totalreflexion)
ν̃:	Wellenzahl / cm <sup>-1</sup>	v:	Valenzschwingung
w:	weak	m:	medium
s:	strong	kcal:	Kilokalorien
Å:	Ångstrom (1 · 10 <sup>-10</sup> m)	h <sub>1/2</sub> :	Halbwertsbreite
WB:	Wasserstoffbrücken	∠:	Ebenen- bzw. Torsionswinkel
CSD:	Cambridge Structural Database (Kristallstrukturdatenbank)	EPR:	Elektronenspinresonanz Spektroskopie
SET:	Single-electron-transfer	Nu <sup>-</sup> :	Nukleophil
G(r):	Lagrange kinetische Energiedichte	au:	atomic unit
ΔE:	Energiedifferenz	ΔH:	Bindungsenergie
UV/Vis:	Ultraviolette und sichtbare Spektroskopie / nm	hν:	photochemische Reaktion
CV:	Cyclovoltammetrie	V:	Volt
Fc:	Ferrocen	Fc <sup>+</sup> :	Ferrocenium
Red:	Reduktion	Ox:	Oxidation

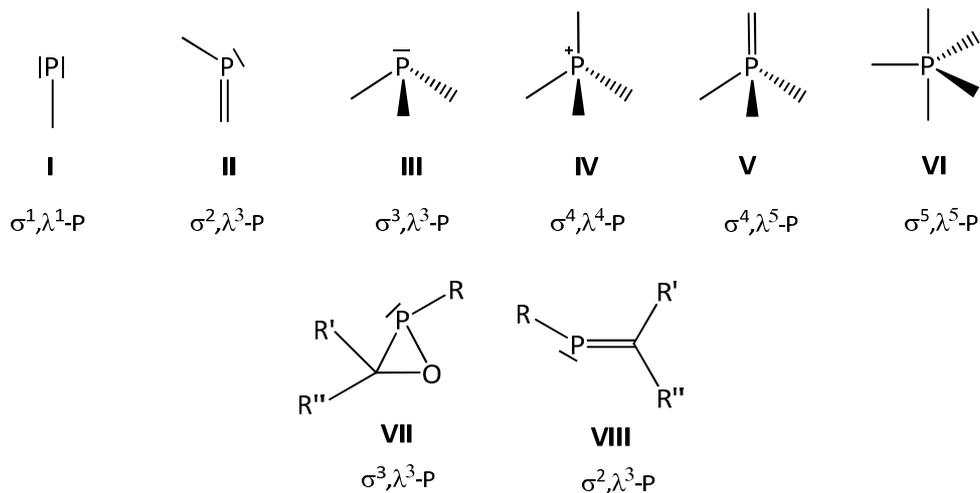
## 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Phosphor ist für den lebenden Organismus essentiell und seine Verbindungen sind in der chemischen Industrie fest etabliert.<sup>[1,2]</sup> Vor allem Blut, Muskelfasern, Nerven- und Hirnsubstanz sowie Knochen und Zähne, wobei in letzteren Phosphor in Form von Hydroxyl- und Fluoridapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$  enthalten ist, gelten als besonders phosphorreich. Darüber hinaus sind Phosphorverbindungen an den meisten Prozessen im Körper beteiligt, wie beispielsweise bei der Gewinnung und Speicherung von Energie sowie zur Regulierung der Nierenfunktion, des Herzens und des Säure-Basen-Haushaltes.<sup>[1-3]</sup>

Aufgrund seiner großen Affinität zu Sauerstoff kommt Phosphor (fast) ausschließlich in Form von organischen und anorganischen Derivaten der Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vor, insbesondere als Apatit und Phosphorit, seltener als Eisen- und Aluminiumphosphate. Ausgedehnte Phosphatlager sind vor allem in Afrika, den USA, in Südamerika, in Russland und in China zu finden.<sup>[3]</sup> Phosphor wird zur Herstellung von Phosphorsäure und Phosphaten benötigt. Diese wiederum werden heutzutage u.a. in der Lebensmittelindustrie als Stabilisatoren und Verdickungsmittel (E 338 – E 341, E 345) in Cola, Limonade, Süßigkeiten, Schmelzkäse, Wurst und in vielen Fertiggerichten zugesetzt.<sup>[4]</sup> Ebenso auch als Grundstoff für die Herstellung von Flammschutzmitteln (DOPO), Dünge- und Trockenmitteln, Additive sowie Weichmachern finden Phosphorverbindungen eine breite Anwendung.

Seit der Entdeckung der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen Mitte der 60er Jahre von WILKINSON sind Phosphanokomplexe aus der Katalyse nicht mehr wegzudenken.<sup>[5]</sup> Insbesondere Verbindungen mit Phosphorliganden werden in der homogenen Katalyse vielseitig verwendet.<sup>[6]</sup> Heutzutage richtet sich in der Forschung das Hauptaugenmerk auf die Entwicklung und Verbesserung von Katalysatoren bzw. Modifizierung der verwendeten Liganden. So kann gezielt auf sterische und elektronische Eigenschaften, aber auch auf die Aktivität, Selektivität und Produktivität des Katalysators Einfluss genommen werden.<sup>[6]</sup>

In Verbindungen vermag Phosphor alle Oxidationsstufen zwischen -3 und +5 zu besitzen, wobei +3 (mit einem freien Elektronenpaar) und +5 besonders häufig sind. Aufgrund der Vielzahl der Verbindungen hat sich ein Präfixsystem für Molekül-Strukturtypen **I-VI** (Abbildung 1) etabliert, mit dem die Bindungssituation des Phosphoratoms wie folgt beschrieben werden kann: Die Anzahl der vom Phosphoratom ausgehenden  $\sigma$ -Bindungen (Koordinationszahl) wird durch  $\sigma^n$  angegeben, während die Wertigkeit, d.h. die Zahl aller vom Phosphoratom ausgehenden Bindungen (inkl.  $\pi$ -Bindungen) durch  $\lambda^n$  beschrieben wird.<sup>[1]</sup>

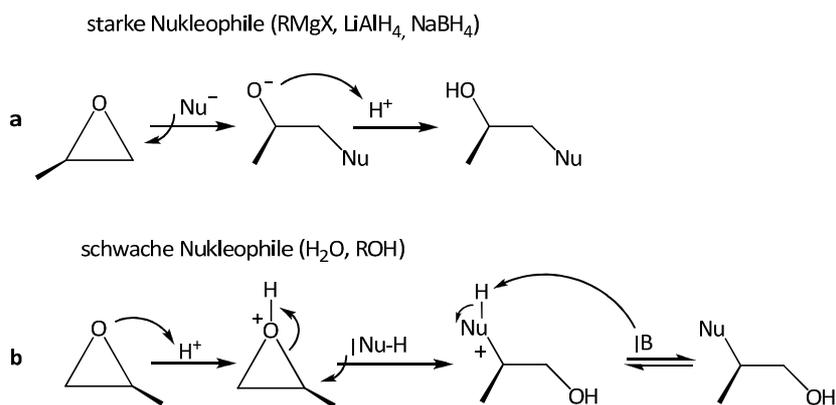


**Abbildung 1.** Ausgewählte allgemeine Bindungssituationen von Phosphoratomen in Molekülverbindungen **I-VI** und konkrete Beispiele **VII, VIII**.<sup>[7]</sup>

Somit werden beispielsweise Oxaphosphirane<sup>[8]</sup> **VII** und deren Komplexe, wenn sie als Komplexliganden gebunden sind, mit einem  $\sigma$ -gebundenen dreifach koordinierten Phosphoratom mit  $\sigma^3, \lambda^3$  bezeichnet und Phosphaalkene **VIII** (Alkylidenphosphane) mit  $\sigma^2, \lambda^3$ .

### *Epoxide und seine Heteroatomanaloga*

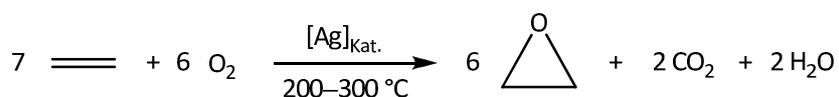
Dreigliedrige Heterocyclen sind schon seit dem vorletzten Jahrhundert bekannt. Der bedeutungsvollste Vertreter dieser Verbindungsklasse, das Ethylenoxid (1,2-Epoxyethan)<sup>[9]</sup>, gehört zu den sogenannten Oxiranen, die auch als Epoxide bezeichnet werden.<sup>[8,10]</sup> Diese sind cyclische organische Verbindungen bei denen ein Kohlenstoffzentrum im Cyclopropan durch ein Sauerstoffatom ersetzt wurde. Die resultierende Ringspannung beträgt nach theoretischen Berechnungen 25 – 26 kcal/mol<sup>[11]</sup> und die polare C–O-Bindung bewirkt eine hohe Reaktivität.<sup>[12]</sup> So kann diese beispielsweise durch einen nukleophilen Angriff an das elektrophile Kohlenstoffatom regioselektiv gespalten werden, was in Schema 1 abgebildet ist.<sup>[10,13]</sup>



**Schema 1.** Schematische Darstellung regioselektiver Angriffe von Nucleophilen an substituierte Epoxide.<sup>[13b,c]</sup>

Gemäß Schema 1a greifen nucleophile Zentren unter basischen Bedingungen S<sub>N</sub>2-artig das sterisch ungehinderte Kohlenstoffatom an. Demgegenüber erfolgt unter neutralen bis sauren Bedingungen der Angriff schwach nucleophiler Zentren an das sterisch belastete Kohlenstoffatom (Schema 1b). Ferner lassen sich Epoxide mittels reduktiven *Single-Electron-Transfer*-Reagenzien (SET), wie beispielsweise niedervalenten Titanspezies oder auch SmI<sub>2</sub><sup>[14]</sup>, radikalisch öffnen.

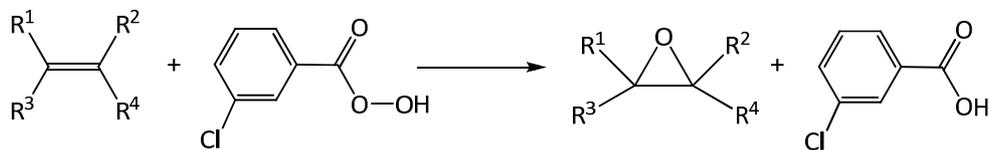
Ethylenoxid wurde schon 1859 von WURTZ durch Umsetzung von 2-Chlorethanol mit einer Base synthetisiert. Dies stellt auch heute noch eine der am häufigsten verwendeten Synthesemethoden im Labormaßstab dar.<sup>[15]</sup> Industriell wurde Ethylenoxid erstmals 1914 von der Firma BASF nach dem Chlorhydrinprozess (Reaktion von 2-Chlorethanol mit Calciumhydroxid) produziert. Diese Methode wurde später durch die viel effizientere Direktoxidation in Gegenwart eines Silberkatalysators abgelöst<sup>[16]</sup>. Seit 1994 wird Ethylenoxid nach der METEOR-Methode (*Most-Effective Technology for Ethylene Oxide Reactions*) der Firma UNION CARBIDE CHEMICALS durch Umsetzung von Ethen mit Sauerstoff (10 bar) bei hohen Temperaturen an einem Silberkatalysator in Ausbeuten von 80 % bis 90 % hergestellt (Schema 2). 2008 lag die Weltjahresproduktion von Ethylenoxid bei 19 Millionen Tonnen.<sup>[6b,17]</sup>



**Schema 2.** Industrielle Darstellung von Ethylenoxid.<sup>[16a]</sup>

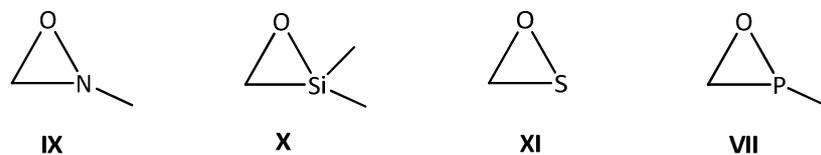
Ethylenoxid dient überwiegend als Ausgangsverbindung für weitere wichtige Chemikalien, wie Ethylenglycol und andere Glycole, Polyester und Ethoxylate. Angesichts der vielfältigen Eigenschaften wird es beispielsweise auch in Weichmachern und Verdünnern, in der Textil- und Kosmetikindustrie, aber auch zur Sterilisierung von Lebensmitteln sowie von empfindlichen Medizinprodukten und chirurgischen Instrumenten verwendet.

Zur Synthese von substituierten Epoxiden hat sich, wie in Schema 3 gezeigt, eine weitere Methode etabliert, die jedoch infolge der langsamen Umsetzung und geringen Ausbeute nicht industriell angewendet wird. Sterisch anspruchsvolle Epoxide lassen sich somit durch Epoxidierung eines Olefins mit Peroxysäuren, zumeist *meta*-Chlorperoxybenzoesäure, darstellen.



**Schema 3.** Allgemeine Synthesemethode von substituierten Epoxiden.<sup>[5a,18]</sup>

Wird in Oxiran formal eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch eine weitere Heteroatombaugruppe, wie NR, SiR<sub>2</sub>, S oder PR substituiert, gelangt man zu den Verbindungsklassen der Oxaziridine **IX**, Oxasilirane **X**, Oxathiirane **XI** und Oxaphosphirane **VII** (Abbildung 2),<sup>[19]</sup> auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.

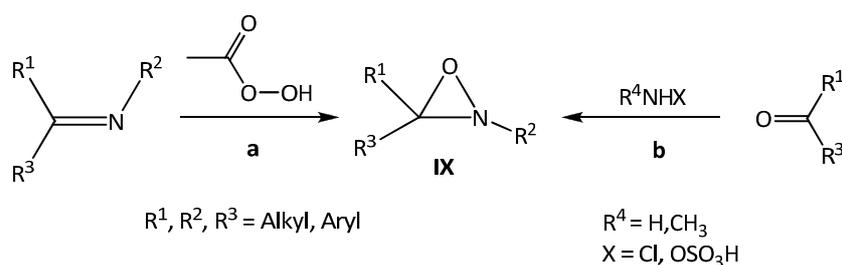


**Abbildung 2.** Oxiranverwandte Ringsysteme.

Oxaziridinen **IX** wird eine deutlich geringere Bedeutung als Epoxiden beigemessen. Üblicherweise reagieren Stickstoff und Sauerstoff als Nukleophile. In Oxaziridinen **IX** jedoch können auch elektrophile Transferreaktionen auf beide Heteroatome stattfinden, was auf die hohe Ringspannung (27 kcal/mol<sup>[20]</sup>), eine schwache N–O-Bindung und die Möglichkeit des Aufbaus eines chiralen Zentrums am N-Atom zurückzuführen ist. Kleine Reste begünstigen die Oxygenierung, während durch

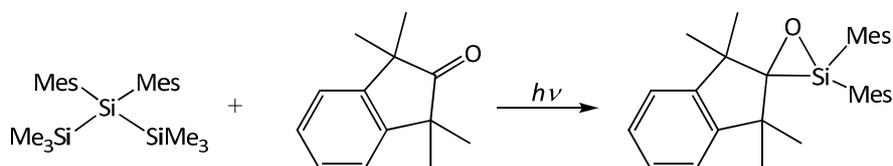
sperrige oder elektronenziehende Substituenten die Aminierung bevorzugt wird.<sup>[21]</sup> Als Beispiele hierfür seien die  $\alpha$ -Hydroxylierung von Enolaten, die Epoxidierung von Alkenen<sup>[22]</sup> oder die Aminierung von *N*-Nucleophilen<sup>[23]</sup> genannt.

Analog zur Synthese von Ethylenoxid<sup>[13a,18]</sup> wurden Oxaziridine **IX** erstmals 1956 von EMMONS<sup>[24]</sup> und später von KRIMM<sup>[25]</sup> und HORNER<sup>[26]</sup> durch Epoxidierung von Iminen in Gegenwart von Peroxyessigsäure (Schema 4, Weg a) oder durch Aminierung von Carbonylen (Schema 4, Weg b) synthetisiert.

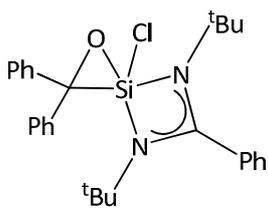


**Schema 4.** Synthese von Oxaziridinen durch Oxygenierung (a) bzw. Aminierung (b).<sup>[24-26]</sup>

Über die sehr reaktiven Siliziumanaloga – die Oxasilirane **X**<sup>[9]</sup> – ist bis heute nur wenig in der Literatur beschrieben worden.<sup>[27-29]</sup> Erste Hinweise für die Existenz dieser Verbindungsklasse ergaben sich bereits Ende der 70er Jahre durch Reaktion von Dimethylsilylen mit Ketonderivaten.<sup>[28]</sup> Dennoch vergingen weitere fünf Jahre bis es gelang, ein stabiles Vertreter darzustellen (Schema 5).<sup>[29]</sup> Die Synthese der sperrig substituierten Oxasiliranverbindung erfolgte durch photochemische Reaktion eines Trisilans mit einem Indanonderivat.

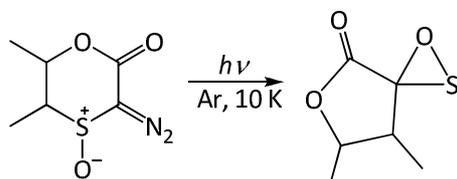


**Schema 5.** Synthese des ersten stabilen Oxasilirans.<sup>[29]</sup>



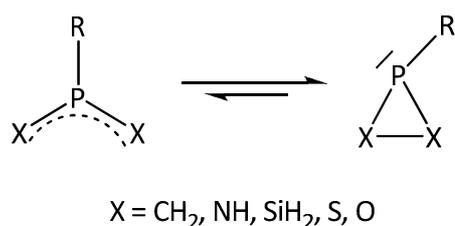
Trotz intensiver Forschung wurden erst kürzlich weitere Derivate von STALKE und ROESKY dargestellt, welche intramolekulare, neutrale  $\sigma$ -Donor-Liganden besitzen. Ein Beispiel hierfür ist nebenstehend abgebildet, welches durch Umsetzung von Benzophenon mit einer Monochlorsilylen stabilisierten *N*-Donor-Base ( $\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiCl}$ ) erhalten wurde.<sup>[30]</sup>

Im Vergleich dazu sind Oxathiirane **XI** nahezu unbekannt. Erstmals gelang es 2006 Derivate dieser Verbindungsklasse (Schema 6) photochemisch zu generieren und IR-spektroskopisch zu belegen.<sup>[31]</sup> Auf diese Weise wurden weitere Oxathiirane nachgewiesen,<sup>[32]</sup> jedoch gelang es bisher nicht ein stabiles Derivat zu isolieren und zu charakterisieren.



**Schema 6.** Generierung des ersten Oxathiirans in einer Argon-Matrix bei 10 K.<sup>[31]</sup>

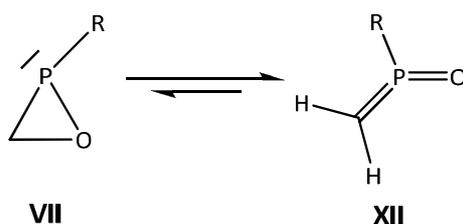
Demgegenüber sind bis heute die Phosphoranaloga – die  $\sigma^3, \lambda^3$ -Oxaphosphirane **VII** – in freier Form gänzlich unbekannt. Dass Derivate dieser Verbindungsklasse noch nicht nachgewiesen werden konnten, liegt wahrscheinlich in der möglichen Valenzisomerisierung begründet. Schon Ende der 80er Jahre wurden theoretische Untersuchungen zur Isomerisierung (Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen) von Aziridinen<sup>[33]</sup> und später an weiteren dreigliedrigen Heterocyclen durchgeführt<sup>[34]</sup>. *Ab-initio*-Berechnungen (SCF/CEPA-Niveau) von SCHOELLER zeigten, dass die jeweilig vorliegende Form von den Baugruppen X im Ring abhängt (Schema 7).<sup>[34]</sup> So befindet sich das Gleichgewicht für Kohlenstoff- und Silizium-Ringglieder ( $X = \text{CH}_2$  bzw.  $\text{SiH}_2$ ) eher auf der rechten (geschlossene Form) und für die anderen elektronegativeren Heteroatome mit freien Elektronenpaaren ( $X = \text{NH}, \text{S}, \text{O}$ ) eher auf der linken Seite (offene Form).



X	$\Delta E$ / kcal/mol
CH <sub>2</sub>	-46.8
NH	19.7
SiH <sub>2</sub>	-42.2
S	9.0
O	79.6

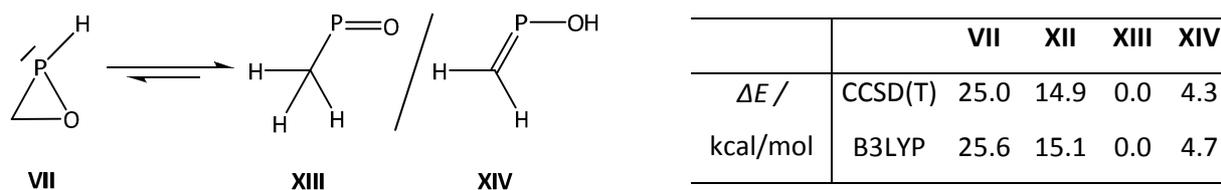
**Schema 7.** Valenzisomerisierung verschiedener Dreiring-Phosphorheterocyclen und deren berechnete Reaktionsenthalpien.<sup>[34]</sup>

Der Einfluss der Substituenten wurde ebenfalls in die Berechnungen mit einbezogen. Diese ergaben, dass die Energiedifferenz zwischen der offenen und der geschlossenen Form sowohl vom Kohlenstoff- als auch vom Phosphorsubstituenten abhängt und dementsprechend das Gleichgewicht verlagert werden kann.<sup>[33,34]</sup> Folglich ist sehr wahrscheinlich, dass die Stammverbindung der  $\sigma^3, \lambda^3$ -Oxaphosphirane **VII** bevorzugt in der offenen Form als  $\sigma^3, \lambda^5$ -Methylen(oxo)phosphorane **XII** vorliegen (Schema 8).



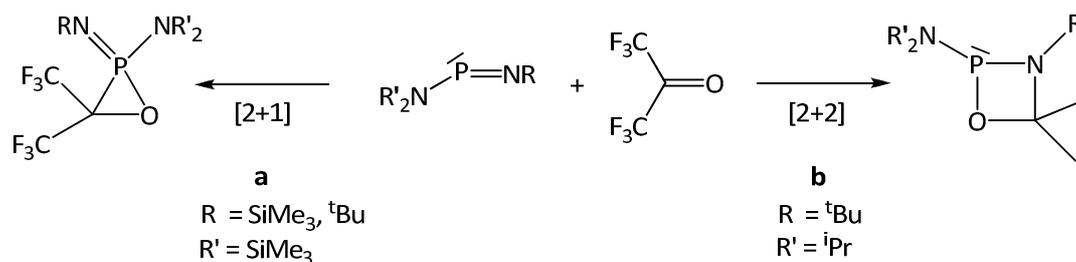
**Schema 8.** Mögliche Valenzisomerisierung von  $\sigma^3, \lambda^3$ -Oxaphosphiranen **VII**, in Anlehnung an die theoretischen Berechnungen von SCHOELLER<sup>[34]</sup> vergleichbarer  $\sigma^3, \lambda^3$ -P-Derivate.

Weiterführende theoretische Berechnungen der angenommenen Valenzisomerisierung wurden 2009 an einer Modelverbindung von NEESE und STREUBEL angefertigt. Die relativen Energien sind der in Schema 9 rechtsstehenden Tabelle zu entnehmen. Das in diesen Rechnungen gefundene stabilste Isomer war hierbei Phosphinidenoxid **XIII**, wobei das Phosphaalken-Isomer **XIV** nur wenig höher in der Energie lag. Das durch Valenzisomerisierung (formale Spaltung der C–O-Bindung) vorgeschlagene  $\sigma^3, \lambda^5$ -Methylen(oxo)phosphoran **XII** (14.9 kcal/mol) in Schema 8 wurde ebenfalls gefunden. Dieser Befund lieferte erste Hinweise auf eine beträchtliche Ringspannung in Oxaphosphiranen **VII**.<sup>[11]</sup>



**Schema 9.** Ausgewählte Valenzisomere des Oxaphosphirans und deren relativen Energien bezogen auf das Isomer **XIII** (cc-p VQZ basis set).<sup>[11]</sup>

Das erste Highlight in der Oxaphosphiransynthese war sicherlich die Darstellung des ersten  $\sigma^4, \lambda^5$ -Oxaphosphiranderivates **XV** 1978 von RÖSCHENTHALER und SCHMUTZLER.<sup>[35]</sup> Wie in Schema 10 (Weg a) gezeigt, setzten sie ein Iminophosphanderivat mit Hexafluoroaceton in einer [2+1]-Cycloaddition um.

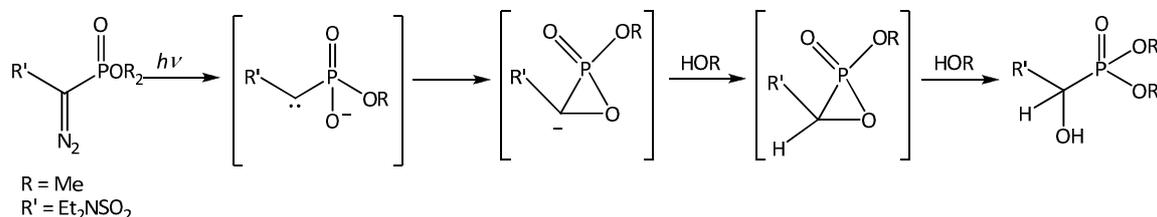


**Schema 10.** Umsetzung eines Iminophosphans mit Hexafluoroaceton in Abhängigkeit der Stickstoffsubstituenten.<sup>[35,36]</sup>

Zwar war diese Art der Ringbildung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O wohl bekannt, jedoch bis dahin nur auf Übergangsmetalle wie Ni und Rh begrenzt<sup>[37]</sup> und mit Hauptgruppenelementverbindungen (und auch Phosphor) unbeschrieben. NIECKE konnte einige Jahre später zeigen, dass diese Reaktion stark von den Substituenten an den beiden Stickstoffatomen abhängt. So reagieren *N*-Silyl-substituierte Iminophosphane carbenartig (Schema 10a), während *N*-alkyl-substituierte Iminophosphane olefinartig reagieren (Schema 10 (Weg b)).<sup>[36]</sup>

Ein weiteres Beispiel für ein  $\sigma^4, \lambda^5$ -Oxaphosphiran-Derivat **XV**, welches als reaktives Intermediat postuliert wurde, ist in Abbildung 3 dargestellt. BARTLETT beobachtete in einer photochemischen Reaktion eines  $\alpha$ -Diazophosphonates die Bildung eines  $\alpha$ -Hydroxymonophosphorsäureesters.<sup>[38]</sup> Er vermutete, dass die Reaktion über eine WOLFF-Umlagerung eines Carben-Intermediates abläuft,

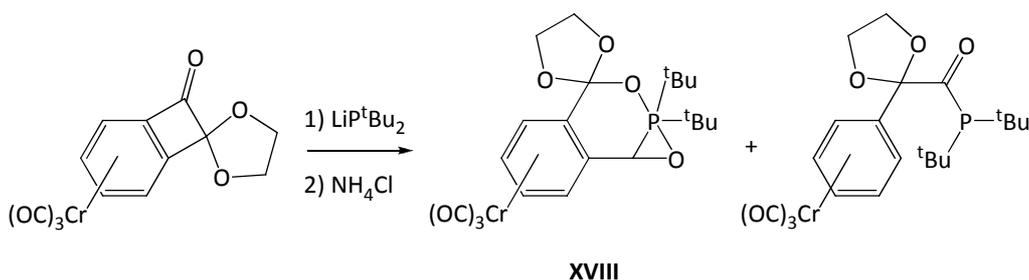
wobei als reaktives Intermediat ein  $\sigma^4, \lambda^5$ -Oxaphosphiran auftritt. Dies wurde jedoch experimentell nicht weiter untermauert.



**Abbildung 3.** Vermuteter Mechanismus einer WOLFF-Umlagerung eines Carbens.<sup>[38]</sup>

Ein  $\sigma^5, \lambda^5$ -Oxaphosphiran **XVI** wurde erstmals 1988 von BOISDAN und BARRANS in einer Umsetzung eines Dioxaphospholans mit Benzaldehyd als reaktive Zwischenstufe erwähnt.<sup>[39]</sup> Die erhaltenen NMR- (teilweise Tieftemperatur-NMR) und massenspektroskopischen Daten wurden als Hinweis auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht eines  $\sigma^5, \lambda^5$ -Oxaphosphirans gedeutet. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nur, das stabilere Spirodioxaphospholan-Dimer zu isolieren und zu charakterisieren.

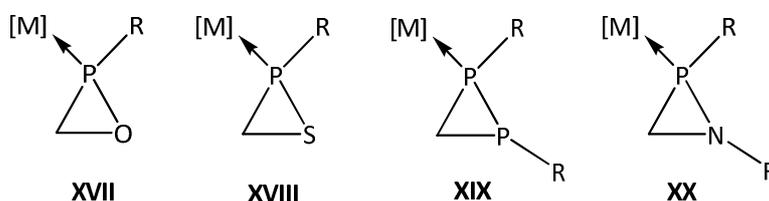
Die erste erfolgreiche Synthese eines stabilen  $\sigma^5, \lambda^5$ -Derivates **XVI** gelang 2003 BUTENSCHÖN durch Reaktion eines Ketonacetals mit Lithium-*tert*-butylphosphid, welches säulenchromatographisch isoliert und sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch charakterisiert werden konnte (Schema 11).<sup>[40]</sup>



**Schema 11.** Darstellung des ersten (isolierten)  $\sigma^5, \lambda^5$ -Oxaphosphirans.<sup>[40]</sup>

Zwar sind  $\sigma^3, \lambda^3$ -Oxaphosphirane **VII** bis heute nicht bekannt, wohl aber, aufgrund des freien Elektronenpaars am Phosphors (Abbildung 2), einige  $\sigma^3, \lambda^3$ -Koordinationsverbindungen mit einem Heteroatom im Ring (**XVII**: O, **XVIII**: S, **XIX**: P und **XX**: N) (Abbildung 4). Interessanterweise sind

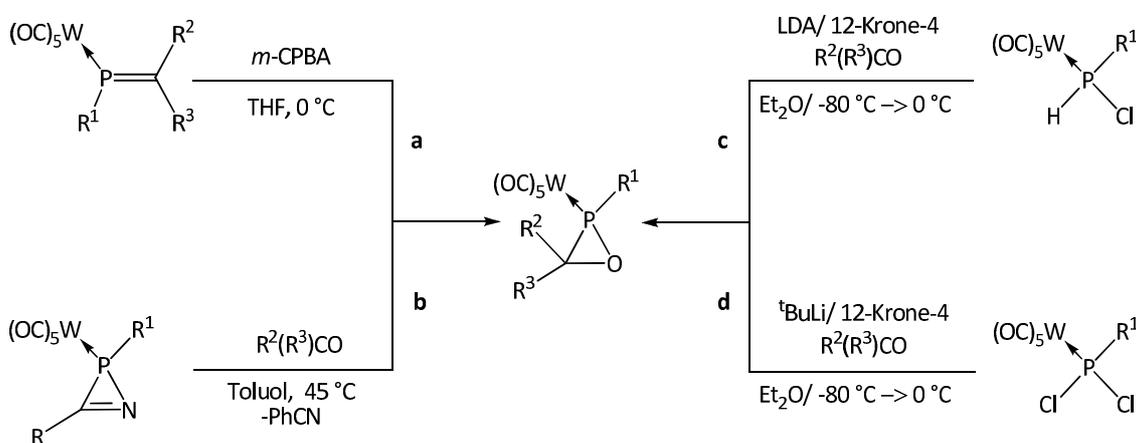
Derivate des Typs **XVIII**<sup>[41,42]</sup> und **XIX**<sup>[43]</sup> weitaus weniger beschrieben als die unkomplexierten Liganden (Thiaphosphirane bzw. Diphosphirane).



**Abbildung 4.** Übergangsmetall-koordinierte Oxaphosphiranderivate **XVII** und verwandte Komplexe **XVIII-XX**.

Ein Meilenstein in der Oxaphosphirankomplexchemie war die Synthese der ersten metallkomplexierten  $\sigma^3, \lambda^3$ -Oxaphosphirane von MATHEY und Mitarbeitern im Jahre 1990, durch Epoxidierung eines *end-on* Phosphaalkenkomplexes mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure<sup>[44]</sup>, was in (Schema 12, Weg a) gezeigt ist. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegte zweifelsfrei die Struktur der Verbindung, d.h. den ersten Vertreter der Verbindungsklasse **XVII**. Ohne die Komplexierung des Metallatoms durch das freie Elektronenpaar am Phosphor würde ggf. eine Oxidation unter Bildung von Methylene(oxo)phosphoranen des Typs **XII** (Schema 8) stattfinden.<sup>[45]</sup>

SCHRÖDER erweiterte im Rahmen seiner Dissertation die Bandbreite der Produkte unter Verwendung der von MATHEY etablierten Epoxidierungsmethode. Ihm gelang es erstmals auch Chrom- und Manganderivate mit sperrigen *C*- und *P*-Substituenten zu synthetisieren, wobei sich diese Verbindungen durch eine erhöhte Säure- und Temperaturempfindlichkeit auszeichneten.<sup>[42]</sup>



**Schema 12.** Übersicht über wichtige Darstellungsmöglichkeiten von Oxaphosphirankomplexen.

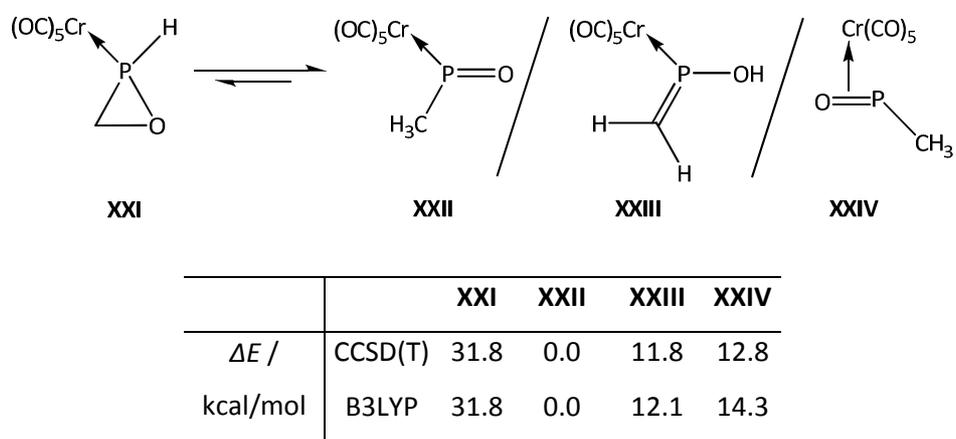
1994 wurde von STREUBEL und Mitarbeitern ein weiterer Zugang beschrieben: Mittels thermisch induzierter Ringöffnung eines Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-Azaphosphirenkomplexes wurde ein terminaler Phosphinidenkomplex erzeugt, welcher in Gegenwart von Aldehyden zum entsprechenden Oxaphosphirankomplex reagierte (Schema 12, Weg b).<sup>[46]</sup> Allerdings ergaben nachfolgende Untersuchungen, dass diese Methode nur sehr eingeschränkt nutzbar ist<sup>[47]</sup>, da sie im Fall aliphatischer Aldehyde und Ketone unselektiv ist und selbst bei Verwendung von Benzophenon Nebenreaktionen<sup>[48,49]</sup> auftreten.

Erst 2007 wurde eine weitere, sehr selektive und leicht zugängliche Syntheseroute von STREUBEL und Mitarbeitern entwickelt (Schema 12, Wege c und d), welche über die Bildung eines transienten Phosphinidenoidkomplexes verläuft.<sup>[50]</sup> Trotz intensiver Forschungen und Bemühungen gelang es bis vor Kurzem nicht, Phosphinidenoxide oder ihre Komplexe zweifelsfrei nachzuweisen. Erst in jüngster Vergangenheit lieferten STREUBEL und Mitarbeiter den Beleg für deren Existenz anhand eines *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Phosphinidenoidkomplexes<sup>[51,52]</sup>, der durch Deprotonierung eines Mono- (Schema 12, Weg c) bzw. Lithiierung eines Dichloro(organo)phosphankomplexes (Schema 12, Weg d) mit Organolithiumbasen (LDA bzw. <sup>t</sup>BuLi) bei tiefer Temperatur in Gegenwart von 12-Krone-4 erhalten wurde.<sup>[52]</sup> Mit einer Vielzahl von Aldehyden konnten Oxaphosphirankomplexe selektiv dargestellt werden.<sup>[53]</sup> Der Nachweis von Phosphinidenoidkomplexen gelang durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung<sup>[54]</sup> und das entsprechende Li/F-Derivat konnte sogar isoliert und strukturell belegt werden.<sup>[51]</sup> Darüberhinaus wies BODE die entsprechende *P*-Cp\*-substituierte Phosphinidenoidverbindung durch NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei tiefer Temperatur nach.<sup>[55]</sup>

In der Folgezeit bewährten sich diese beiden Zugangsmethoden, sodass zahlreiche *C*-alkyl und *C*-aryl-funktionelle<sup>[47,50,53,56]</sup> sowie die ersten Spirooxaphosphirankomplexderivate<sup>[56-58]</sup>, sogar mit einem zusätzlichen Heteroatom im Ringsystem<sup>[59,60]</sup>, dargestellt werden konnten.

Im Zusammenhang mit der Valenzisomerisierung von Oxaphosphiranen wurden auch theoretische Berechnungen zu deren übergangsmetallkoordinierten Verbindungen an einem Cr(CO)<sub>5</sub>-Modellsystem durchgeführt, dessen stabilste Isomere in Abbildung 5 aufgeführt sind. Im Wesentlichen stimmen die Ergebnisse mit den unkomplexierten Isomeren überein. Auch hier wurde als stabilstes Isomer ein terminaler Phosphinidenoxidkomplex **XXII** erhalten, dessen relative thermodynamische Stabilität auf die starke Cr-P- und P=O-Bindung zurückgeführt wurde.<sup>[11]</sup> Interessanterweise liegen zwischen **XXII** und den nächsten energetisch höher liegenden Isomeren **XXIII** und **XXIV** mehr als 10 kcal/mol, was aus der in Abbildung 5 aufgeführten Tabelle zu entnehmen

ist. Die Rechnungen deuteten zudem darauf hin, dass diese Art von Komplexen unter C–O- bzw. P–O-Bindungsbruch *side-on*-gebundene Verbindungen wie **XXIV** bilden können. Darüberhinaus sind Umlagerungsreaktionen möglich.



**Abbildung 5.** Ausgewählte Valenzisomere des Oxaphosphirankomplexes **XXI** und deren zu **XXII** relative Energien (Strukturen und ZPE-Berechnungen: BP86/def2-TZVP).<sup>[11]</sup>

## 1.1. Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten schwerpunktmäßig die folgenden Aspekte untersucht werden:

- Synthese neuer Oxaphosphirankomplexderivate des Chroms- und Molybdäns
- Studien zu Ringöffnungs- und Deoxygenierungsreaktionen von Oxaphosphirankomplexen mittels BRØNSTED-Säuren und LEWIS-sauren Titankomplexen

Desweiteren sollten Versuche unternommen werden, die Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexroute für Oxaphosphirankomplexe durch Einbeziehung neuer Mangan- und Eisenkomplexe zu erweitern.

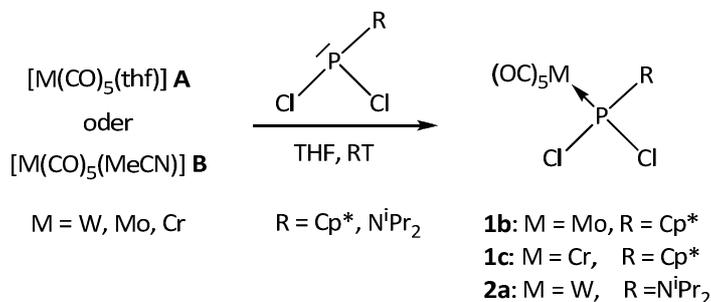
## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1. SYNTHESE VON OXAPHOSPHIRANKOMPLEXEN DURCH REAKTION MIT EINEM TRANSIENT GEBILDETEN LI/Cl-PHOSPHINIDENOIDKOMPLEX

#### 2.1.1. Darstellung und Charakterisierung der Edukte

*Synthese der Mono- und Dichloro(organo)phosphankomplexe (M = W, Mo, Cr)*

Die Synthese von Mono- und Dichloro(organo)phosphankomplexen erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften.<sup>[55,56,61-67]</sup> In Anlehnung an diese gut ausgearbeiteten Syntheserouten gelang es sowohl den *P*-Cp\*-substituierten Molybdän- als auch den Chromkomplex  $[M(CO)_5(Cp^*PCL_2)]$  (**1b,c**)<sup>[67]</sup> aus den entsprechenden Acetonitrilkomplexen  $[M(CO)_5(MeCN)]$  in Gegenwart von  $Cp^*PCL_2$  in THF, gemäß Protokoll **B**, darzustellen. Der Komplex  $[W(CO)_5(iPr_2NPCl_2)]$  (**2a**)<sup>[63]</sup> ließ sich, trotz mehrmaliger Versuche, nur schwer nach der von KING veröffentlichten Methode (gemäß Protokoll **A**, Schema 13) darstellen und in reiner Form isolieren.<sup>[63]</sup> Es gelang jedoch, durch Reaktion des Acetonitrilkomplexes  $[W(CO)_5(CH_3CN)]$  mit Diisopropylaminodichlorophosphan in THF bei Raumtemperatur (Protokoll **B**) und anschließender säulenchromatographischer Trennung, die Ausbeute der Verbindung **2a** auf 89 % zu steigern (Literaturausbeute 40 %). Im Vergleich zu den *P*-Cp\*- und *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Derivaten ist der *P*-N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-substituierte Komplex **2a** deutlich luft- und feuchtigkeitsempfindlicher.



**Schema 13.** Darstellung der Komplexe  $[M(CO)_5 RPCL_2]$  **1b,c** und **2a**.<sup>[63]</sup>

Wie bereits angedeutet wurde, ließ sich der Chromkomplex **1c** sowohl nach dem von JUTZI beschriebenen Syntheseprotokoll **A** (ausgehend von  $[W(CO)_5(thf)]$ ) als auch aus  $[W(CO)_5(CH_3CN)]$  (Protokoll **B**) darstellen. Zwar konnte die Literaturausbeute des aus dem Acetonitril synthetisierten Chromkomplexes **1c** von 93 % (hier 75 %) nicht erreicht werden, dafür jedoch in besserer Qualität, wie aus den elementaranalytischen Werten hervorgeht.

## Charakterisierung

Die Identität der Dichloro(organo)phosphankomplexe wurde NMR-, teilweise IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch belegt und mit den literaturbekannten Werten verglichen. Im Folgenden werden nur der bisher unbekannte Komplex **1b** sowie die Komplexe **1c** und **2a**, deren Synthesen optimiert wurden, diskutiert.

Generell sind alle NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **1b,c** und **2a** miteinander vergleichbar und unterscheiden sich im Wesentlichen nur in den  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebungen. In Tabelle 1 sind ausgewählte spektroskopische Daten von **1b,c** und **2a** den bereits bekannten Werten der Verbindungen **1a**<sup>[55]</sup>,**c**<sup>[67]</sup> und **2a**<sup>[63]</sup> vergleichend aufgeführt. Aus dem Vergleich dieser Daten geht hervor, dass sich die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen von den Wolfram- zu den Chromkomplexen im Durchschnitt um 35 ppm, auch  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ -Wert genannt, zu tieferem Feld verschieben.

**Tabelle 1.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1a**<sup>[55]</sup>,**c**<sup>[67]</sup> und **2a**<sup>[63]</sup>.

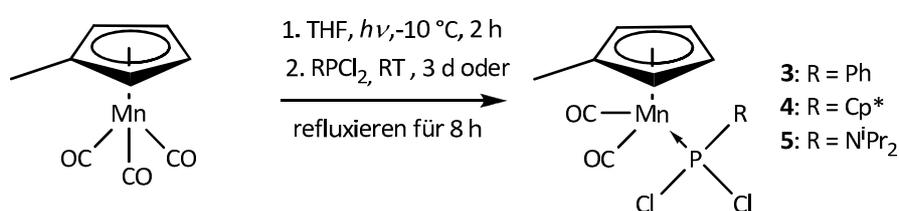
M	W	Mo	Cr	Cr	W	W
R	Cp*	Cp*	Cp*	Cp*	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
$\delta$	<b>1a</b> <sup>[55]</sup>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1c</b> <sup>[67]</sup>	<b>2a</b>	<b>2a</b> <sup>[63]</sup> <sup>b</sup>
$\delta(^{31}\text{P}\{\text{H}\})$ ( $ ^1J_{\text{W,P}} $ ) <sup>a</sup>	153.2 (329.3)	190.7	223.5	222.5	118.1 (371.3)	116.8 (371)
$\delta(^{13}\text{C}\{\text{H}\})$ ( $ ^2J_{\text{P,C}} $ ) <i>cis</i> -CO	197.6 (7.8)	203.6 (10.0)	214.1 (14.2)	–	195.7 (8.9)	–
$\delta(^{13}\text{C}\{\text{H}\})$ ( $ ^2J_{\text{P,C}} $ ) <i>trans</i> -CO	200.1 (45.6)	208.7 (46.2)	219.4 (s)	–	198.5 (50.1)	–

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>b</sup> vermessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im Wesentlichen enthalten die Massenspektren der Komplexe **1b,c** und **2a** neben dem Molekülradikalkationen-peak vor allem das  $[\text{PRCl}]^{+\bullet}$ -Fragment (**1b,c**: R = Cp\* ( $m/z$  201); **2a**: R = N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> ( $m/z$  166)) als Basispeak und als bemerkenswerte Fragmentation. Alle Spektren zeigen zuerst die Abtrennung eines Cl-Atoms und dann die sukzessive Abspaltung aller CO-Gruppen. Ebenso wurden für die Verbindungen **1b** und **1c** die Bildung von  $[\text{Cp}^*]^{+\bullet}$  ( $m/z$  135) und die daraus resultierenden Zerfallsprodukte beobachtet, während im Fall von **2a** die Diisopropylaminogruppe nicht vom Phosphoratom abgespalten wird.

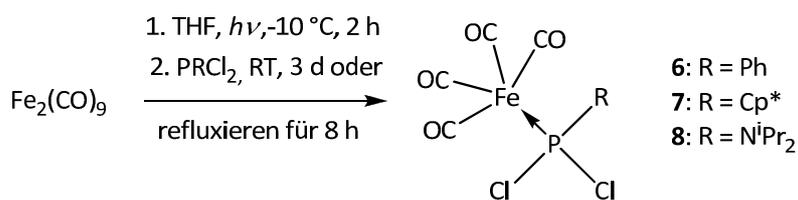
### Synthese von Dichloro(organo)phosphankomplexen des Eisens und Mangans

In Anlehnung an die Arbeiten von SCHRÖDER<sup>[42]</sup> und zwecks Ausweitung des in dieser Arbeit verwendeten Synthesekonzeptes der Li/Cl-Phosphinidenoid-Metallkomplexe sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob sich auf diese Weise auch Oxaphosphiranmangan- und auch -eisenkomplexderivate synthetisieren lassen. Die Komplexe des Typs  $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'(\text{L})]$  (**3-5**)<sup>[68b,69]</sup> wurden in Analogie zu den Wolfram-, Molybdän- und Chromderivaten, gemäß Schema 14, aus  $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'(\text{thf})]$  und dem entsprechenden Dichlorophosphan ( $\text{PhPCl}_2$ ,  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCl}_2$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ ) in einem 1 : 1 Verhältnis dargestellt.<sup>[68b,69]</sup>



**Schema 14.** Darstellung der Mangankomplexe  $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{R-PCl}_2)]$  (**3-5**).<sup>[68b,69]</sup>

Die Synthese der Dichlorophosphaneisenkomplexe **6-8**<sup>[68,69]</sup> erfolgte, wie in Schema 15 gezeigt, durch Erhitzen von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit dem jeweiligen Dichlorophosphan in Toluol. Während die Umsetzung mit  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  sehr selektiv verlief, wurde mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$  und  $\text{PhPCl}_2$  die Bildung von verbrückten Eisenverbindungen beobachtet.<sup>[68,69]</sup> Hingegen führt die Reaktion mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCl}_2$  zu einem Dieisen- $\mu$ -chloro(organo)phosphankomplex.<sup>[69]</sup>

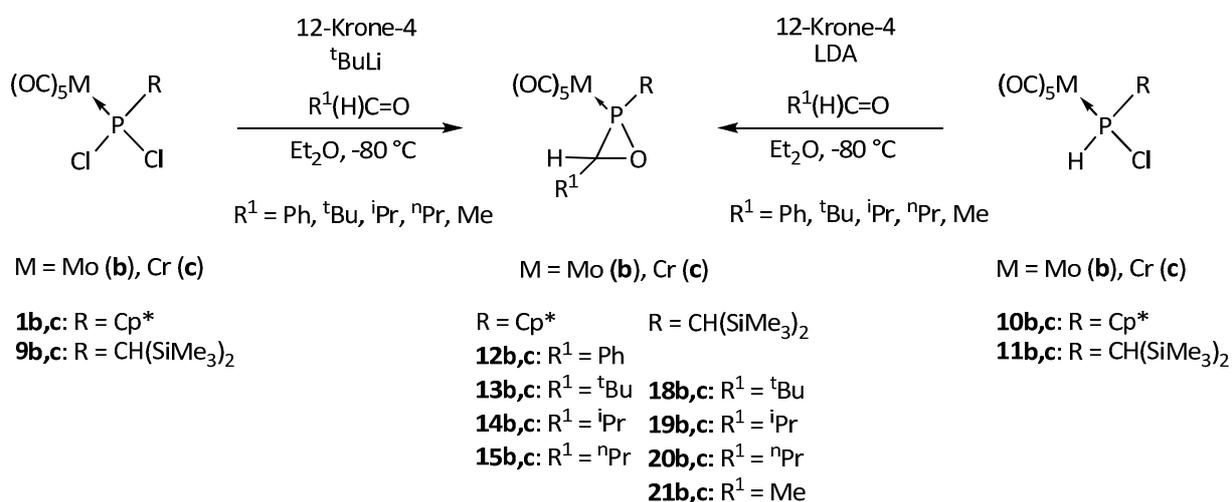


**Schema 15.** Darstellung der Eisenkomplexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{R-PCl}_2)]$  (**6-8**).<sup>[68,69]</sup>

## 2.1.2. Synthese von Oxaphosphiranmetallkomplexderivaten $[M(CO)_5\{RPC(R')R''-O\}]$

### 2.1.2.1. Darstellung und Charakterisierung der Chrom- und Molybdänderivate $[M(CO)_5\{Cp^*PCH(R)-O\}]$ (**12-15b,c**) und $[M(CO)_5\{Me_3Si\}_2HCPCH(R)-O\}]$ (**18-21b,c**)

Die Verbindungen wurden in Analogie zu den Wolframderivaten<sup>[53]</sup> durch Reaktion eines transient gebildeten Phosphinidenoidkomplexes mit Organolithiumbasen, wie LDA oder <sup>t</sup>BuLi, bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von 12-Krone-4 und den entsprechenden Aldehyden in mittleren bis guten Ausbeuten (Tabelle 2), gemäß Schema 16, synthetisiert. Während die *P*-Cp\*-Derivate durch Umkristallisieren aus einer stark gekühlten *n*-Pentan-Lösung in Form von zumeist hellgelben Pulvern erhalten wurden, mussten die *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Derivate durch Tieftemperatursäulenchromatographie gereinigt werden.



**Schema 16.** Allgemeines Syntheschema der Darstellung der Oxaphosphirankomplexe **12-15b,c** und **18-21b,c**.<sup>[70]</sup>

**Tabelle 2.** Ausbeuten der Oxaphosphirankomplexe **12-21b,c**.

M	Mo					Cr				
R <sup>1</sup>	Cp*									
Nr.	<b>12b</b>	<b>13b</b>	<b>14b</b>	<b>15b</b>	<b>16b</b> <sup>[55]</sup>	<b>12c</b>	<b>13c</b>	<b>14c</b>	<b>15c</b>	<b>16c</b> <sup>[55]</sup>
R <sup>2</sup>	Ph	<sup>t</sup> Bu	<sup>i</sup> Pr	<sup>n</sup> Pr	Me	Ph	<sup>t</sup> Bu	<sup>i</sup> Pr	<sup>n</sup> Pr	Me
Ausb. / %	65	54	43	57	79 (81)	58	42	43	63	43 (40)
R <sup>1</sup>	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>									
Nr.	<b>17b</b> <sup>[56]</sup>	<b>18b</b>	<b>19b</b>	<b>20b</b>	<b>21b</b>	<b>17c</b> <sup>[56]</sup>	<b>18c</b>	<b>19c</b>	<b>20c</b>	<b>21c</b>
Ausb. / %	68	69	55	– <sup>a</sup>	– <sup>a</sup>	65	36	47	43	– <sup>a</sup>

<sup>a</sup> wurde nur in der Reaktionslösung beobachtet (Et<sub>2</sub>O).

Lediglich die Komplexe **20/21b** und **21c** konnten nicht in reiner Form isoliert werden, weshalb nur eine <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionslösungen erfolgte ( $\delta(^{31}\text{P})$ : **20b**: 52.3 ppm, **21b**: 53.2 ppm, **21c**: 80.3 ppm). Alle Versuche diese Derivate durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln und Tieftemperatursäulenchromatographie zu isolieren schlugen fehl.

Im Vergleich zu den Wolframkomplexen<sup>[53,55,56]</sup> sind die Molybdän- und Chromverbindungen deutlich licht- und hydrolyseempfindlicher, sodass nur frisch destillierte Lösungsmittel und Aldehyde verwendet und die erhaltenen Produkte stets kühl und dunkel gelagert werden mussten. Prinzipiell können zur Synthese der Oxaphosphirankomplexe beide Syntheserouten verwendet werden. Zwar lassen sich die Derivate aus den [M(CO)<sub>5</sub>(RP(H)Cl)]-Komplexen (**10/11b,c**) mit LDA selektiver darstellen, allerdings ist die Synthese dieser Verbindungen sehr aufwendig.

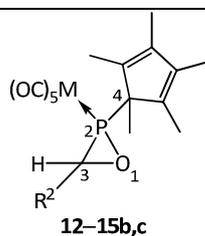
### Charakterisierung

Die Konstitution aller Verbindungen wurde NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch, elementaranalytisch und teilweise einkristalldiffraktometrisch belegt. Aus den NMR-spektroskopischen Daten sind, wie schon bei den entsprechenden Wolframkomplexen, gewisse Tendenzen erkennbar, die nachfolgend näher erläutert werden. In Tabelle 3 und 4 sind ausgewählte chemische Verschiebungen der Chrom- sowie Molybdän-*P*-Cp\*- und -*P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Derivate gegenübergestellt.

Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten zeigt (Tabelle 3), dass das Metallfragment einen größeren Einfluss auf die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen hat, als die Substituenten am Phosphor- bzw. Ring-

Kohlenstoffatom. So beobachtet man beim Übergang von (Wolfram zu) Molybdän zu Chrom immer eine Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  zwischen 20 ppm und 30 ppm. Des Weiteren fällt auf, dass der Cp\*-Substituent den Phosphorkern geringfügig mehr abschirmt als der  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituent, was sich in den hochfeldverschobenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungswerten widerspiegelt. Auffallend ist auch die Tieffeldverschiebung der  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{-Ph}$ -Verbindungen **12/17**<sup>[56]</sup>**b,c** gegenüber den C-alkyl-substituierten Oxaphosphirankomplexen. Überraschenderweise sind Resonanzen der Komplexe **13/18b,c**, mit dem sperrigen Substituenten <sup>t</sup>Bu am Ringkohlenstoff, im Vergleich zu den weniger sterisch anspruchsvoll substituierten ( $\text{R} = \text{Me}^{[55]}, \text{}^n\text{Pr}, \text{}^i\text{Pr}$ ) Verbindungen, immer zu höherem Feld verschoben. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Wolframkomplexverbindungen.<sup>[53]</sup>

**Tabelle 3.** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **12-15b,c**.



R	M = Mo					M = Cr						
	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$		$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( {}^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( J_{\text{P,H}} )$		$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$		$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( {}^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( J_{\text{P,H}} )$	
	$\text{C}^3$		$\text{C}^4$	$\text{C}^3\text{H}$	$\text{C}^4\text{-CH}_3$	$\text{C}^3$		$\text{C}^4$	$\text{C}^3\text{H}$	$\text{C}^4\text{-CH}_3$		
<b>12b,c</b> Ph	52.3	55.4 (13.3)	63.9 (16.5)	4.55	1.18 (10.4)	75.7	55.7 (13.9)	65.3 (16.2)	4.60	1.18 (10.8)		
<b>13b,c</b> <sup>t</sup> Bu	32.1	63.4 (13.6)	63.1 (13.8)	3.07	1.00 (9.8)	60.3	63.8 (15.0)	64.8 (14.6)	3.09	1.00 (10.4)		
<b>14b,c</b> <sup>i</sup> Pr	45.6	60.8 (15.2)	62.7 (14.2)	2.96 (10.0)	1.02 (10.6)	70.6	61.1 (15.5)	64.2 (14.2)	3.01 (10.4)	1.02 (11.1)		
<b>15b,c</b> <sup>n</sup> Pr	43.7	55.1 (16.2)	62.7 (14.2)	3.32 (6.6)	1.01 (10.5)	68.4	55.4 (18.2)	64.2 (14.9)	3.38 (6.6)	1.01 (7.3)		

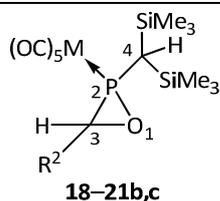
$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Molybdän- und Chromkomplexe unterscheiden sich im Wesentlichen nur geringfügig voneinander (Tabelle 3). Die  $\text{C}^4$ -Kohlenstoffresonanzen der  $\text{P-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Derivate sind gegenüber den  $\text{P-Cp}^*$ -substituierten Komplexen um 30 ppm bis 35 ppm, deutlich mehr abgeschirmt, d.h. zu höherem Feld verschoben. Hingegen weisen die  $\text{P-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Verbindungen nur minimal zu tieferem Feld verschobene  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der  $\text{C}^3$ -Ringkohlenstoffatome auf. Generell wird in der aliphatischen Reihe von  $\text{R} = \text{Me}^{[55]}$  über <sup>n</sup>Pr und <sup>i</sup>Pr zu <sup>t</sup>Bu eine Entschirmung des Ringkohlenstoffatoms beobachtet, d.h. Zunahme der chemischen Verschiebung. Die Abschirmung des Phosphor- und die Entschirmung des

Kohlenstoffkerns, insbesondere bei **13/18b** (R = <sup>t</sup>Bu), ist vermutlich auf die partielle Umhybridisierung und die damit verbundene Bindungsverlängerung und Ladungszunahme am Phosphor- und am Kohlenstoffatom zurückzuführen, was auch schon für die entsprechenden Wolframderivaten als Erklärung vorgeschlagen wurde.<sup>[53]</sup>

Die P,C-Kopplungskonstanten unterscheiden sich ebenfalls nur wenig voneinander. Tendenziell sind bei den P-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Chromkomplexen die <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> der Ringkohlenstoffe etwas größer und die der C<sup>4</sup>-Kohlenstoffe etwas kleiner, als bei den Molybdänderivaten. Bei den entsprechenden P-Cp\*-Verbindungen [M(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(HR)-O}] (**13-15b,c**) ist diesbezüglich kein Trend erkennbar.

**Tabelle 4.** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **18-21b,c**.



R	M = Mo					M = Cr				
	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( ^2J_{\text{P,H}} )$		$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( ^2J_{\text{P,H}} )$	
		C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> H	C <sup>4</sup> H		C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> H	C <sup>4</sup> H
<b>18b,c</b> <sup>t</sup> Bu	47.0	67.1 (23.9)	33.7 (21.7)	2.84	0.96	77.8	67.7 (24.9)	34.3 (20.7)	2.85	0.99
<b>19b,c</b> <sup>i</sup> Pr	55.5	64.1 (25.0)	30.8 (27.1)	2.79 (9.7)	0.96	83.4	64.4 (25.2)	31.2 (22.6)	2.81 (10.1)	1.01
<b>20b,c</b> <sup>n</sup> Pr	52.3 <sup>a</sup>	–	–	–	–	81.7	58.7 (27.5)	30.9 (21.7)	3.17 (6.5)	0.99
<b>21b,c</b> Me	53.2 <sup>a</sup>	–	–	–	–	80.3 <sup>a</sup>	–	–	–	–

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in CDCl<sub>3</sub>; <sup>a</sup> wurde nur in Reaktionslösung beobachtet (Et<sub>2</sub>O).

Auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist kein wesentlicher Unterschied ersichtlich. Die Substituenten am P- und C-Atom beeinflussen die chemischen Verschiebungen mehr als das Metallfragment. Beispielsweise sind die chemischen Verschiebung der C<sup>3</sup><sub>Ring</sub>H-Protonen der P-Cp\*-substituierten Derivate **12-15b,c** im Vergleich zu denen der P-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Verbindungen **18/19b,c** und **21c** etwas tieffeldverschoben. Des Weiteren findet man bei den Cp\*-Derivaten **12-15b** und **14/15c** eine <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung zwischen Phosphor und den Methylprotonen (C<sup>4</sup>-CH<sub>3</sub>) am Cp\*-Ring zwischen 7 Hz bis 11 Hz, während bei den P-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Derivaten keine <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung zwischen Phosphor und dem C<sup>4</sup>H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Proton beobachtet wurde.

**Tabelle 5.**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Oxaphosphirankomplexe **18/19b,c** und **20c**.

Nr	<b>18b</b>		<b>19b</b>		<b>18c</b>		<b>19c</b>		<b>20c</b>	
M	Mo		Mo		Cr		Cr		Cr	
R	<sup>t</sup> Bu		<sup>i</sup> Pr		<sup>t</sup> Bu		<sup>i</sup> Pr		<sup>n</sup> Pr	
$\delta (^{29}\text{Si})$	-1.8	0.1	-1.7	-0.1	-2.2	-0.6	-1.6	-0.1	-1.8	-0.1
$( ^2J_{\text{P,Si}} )$	4.4	7.5	4.8	7.6	4.3	7.8	4.6	8.0	4.7	7.5

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Resonanzen (Tabelle 5) der beiden Trimethylsilylgruppen der Verbindungen **18/19b,c** und **20c** unterscheiden sich deutlich voneinander, was vermutlich auf die gehinderte Drehung um die P–C-Bindung und die Asymmetrie der Ringkohlenstoff-Substitutionsmuster zurückzuführen ist. Die chemischen Verschiebungen wurden im Bereich von -1.8 ppm bzw. um -0.1 ppm mit einer  $^2J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante von 4.6 Hz bzw. 7.6 Hz beobachtet. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Daten der Wolframanaloga überein<sup>[53,56]</sup>.

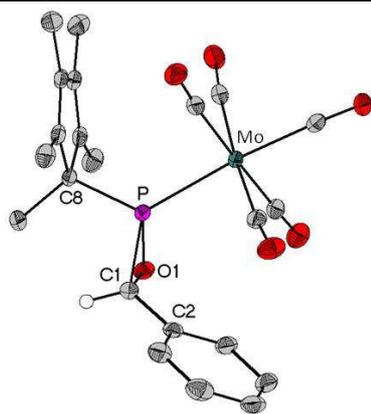
In den Massenspektren der Komplexe **12-15**, **18/19b,c** und **20c** wurden die Signale der Molekülradikalkationen mit Intensitäten zwischen 3 % und 35 % erfasst. In Übereinstimmung mit den Befunden zu den Wolframderivaten,<sup>[53,55]</sup> ergaben sich auch hier in Abhängigkeit der  $P$ -Substituenten unterschiedliche Basispeaks. So wurden für die  $P\text{-Cp}^*$ -Verbindungen **12-15b,c** zwei Fragmentierungsmuster beobachtet. Entweder erfolgte zuerst die Abspaltung der Aldehyd-Formeleinheit unter Bildung des  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PC}_5\text{Me}_5]^+$ -Fragmentes (Komplex **14b** mit  $\text{M} = \text{Mo}$  ( $m/z$  404) bzw. Komplexe **13-15c** mit  $\text{M} = \text{Cr}$  ( $m/z$  358)), was erstmals von LAMMERTSMA an einem Wolframderivat mittels ESI-MS nachgewiesen wurde,<sup>[71]</sup> und dann die sukzessive Entfernung der Carbonylgruppen. Oder es erfolgt zuerst die Eliminierung der CO-Gruppen und dann die Abspaltung des Aldehyds (**12b,c** und **13/15b**). Darüber hinaus fällt bei den Komplexen  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PC}}(\text{H})\text{R-O}\}]$  (**12-15c**) die recht hohe Intensität (30 % bis 100 %) des  $[\text{CrP}(\text{O})\text{C}_5\text{Me}_5]^+$ -Fragmentes ( $m/z$  234) auf. Als Basispeaks wurden bei den  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Chromderivaten häufig die  $[\text{M-5}(\text{CO})]^+$ - (**12c**:  $m/z$  324, **13c**:  $m/z$  304) bzw. die  $[(\text{OC})_2\text{MoPCp}^*]^+$ -Fragmente ( $m/z$  320) (**14/15b**) detektiert. Letztere Fragmentationen wurden auch bei den anderen Molybdänderivaten **12/13b** mit hohen Intensitäten (92 % und 20 %) beobachtet.

In den Massenspektren der  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Komplexe **18-20c** findet man ausschließlich zuerst die Entfernung des Aldehyds und die Bildung des  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ -Fragmentes

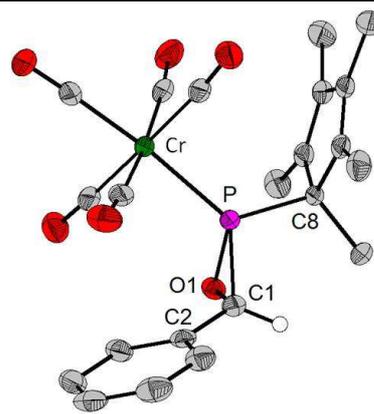
( $m/z$  382) und dann die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen. Generell zeigten die Spektren eine recht hohe Intensität des  $[M(CO)_4PCH(SiMe_3)_2]^{+*}$ -Fragmentes (für **15/16b**:  $m/z$  400 bzw. für **15-17c**:  $m/z$  354). Es sei erwähnt, dass bei den Chromkomplexen **15/17c**, wie auch bei den Wolframderivaten<sup>[53,56]</sup>, als Basispeak das  $[CrPCH(SiMe_3)_2]^{+*}$ -Fragment ( $m/z$  242) beobachtet wurde.

Die IR-Spektren der Oxaphosphirankomplexe von Cr-W zeigen drei IR-aktive Valenzschwingungen, zwei der Rasse A1 und eine der Rasse E1<sup>[72]</sup>, welche sich aus der für  $M(CO)_5L$  lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie ergibt. Alle Verbindungen wiesen sehr ähnliche Absorptionsbanden im Bereich der CO-Streckschwingungen von  $1937\text{ cm}^{-1}$  bis  $2078\text{ cm}^{-1}$  auf, die den Rassen E1 bzw. A1 zugeordnet werden können.<sup>[71]</sup> Die erhaltenen Werte sind typisch für Oxaphosphiran-Metallpentacarbonylkomplexe.<sup>[53]</sup> Diese unterscheiden sich nur unwesentlich von acyclischen Komplexen des Typs  $[W(CO)_5\{(Me_3Si)_2CH(H)POR\}]$  deren A1- $\tilde{\nu}(CO)$ -Bande zwischen  $2069\text{ cm}^{-1}$  und  $2075\text{ cm}^{-1}$  gefunden wurden.<sup>[48,73]</sup> Dies zeigt, dass sowohl das Metall als auch die Substituenten keinen Einfluss auf die Lage der Banden nehmen. Hervorzuheben ist, dass die Frequenzen der Chromderivate (**c**) im Vergleich zu den Molybdänderivaten (**b**) eher im langwelligeren Bereich (d.h. kleinere Wellenzahlen) zu finden sind. Als Beispiel hierfür seien die *tert*-Butyl-Verbindungen ( $\nu(CO)\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : **12b** M = **Mo**: 1952, 1988, 2076; **13c** M = **Cr**: 1948, 1988, 2068 bzw. **18b** M = **Mo**: 1959, 1997, 2078; **18c**: M = **Cr**: 1947, 1993, 2070) aufgeführt.

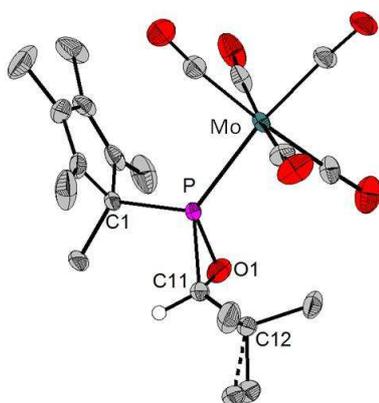
Für die Vermessung geeignete Einkristalle der *P*-Cp\*-substituierten Oxaphosphirankomplexe **12/13b,c** und **14/15c** wurden aus *n*-Pentan-Lösungen bei  $-20\text{ °C}$  erhalten. Die Strukturen je eines frei ausgewählten Moleküls aus der Elementarzelle sind in Abbildung 6 gezeigt. Die dargestellten Enantiomere (des racemischen Gemisches) unterscheiden sich in der relativen Orientierung der C–O-Bindung im Oxaphosphiranring. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind Tabelle 6 zu entnehmen. Die Komplexe **13b** und **14c** weisen Fehlordnungen im Substituenten (siehe Legende) bzw. im Oxaphosphiranring auf, ebenso wie das zweite unabhängige Molekül in **15c**.



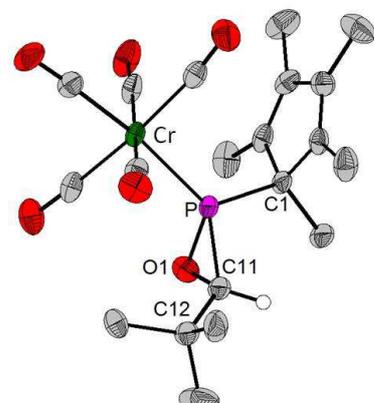
**12b** (R = Ph)



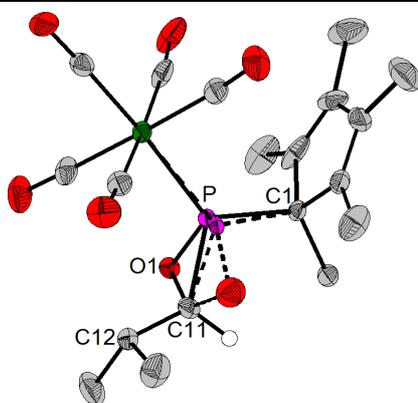
**12c** (R = Ph)



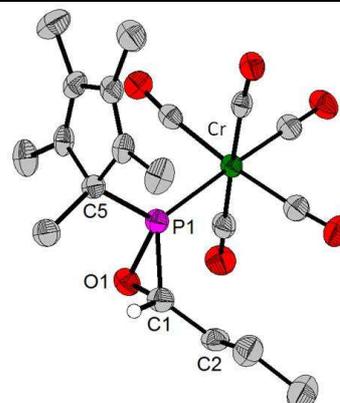
**13b<sup>a</sup>** (R = <sup>t</sup>Bu)



**13c** (R = <sup>t</sup>Bu)



**14c<sup>b</sup>** (R = <sup>i</sup>Pr)



**15c<sup>c</sup>** (R = <sup>n</sup>Pr)

<sup>a</sup>: In Verbindung **13b** liegt eine Methylgruppe (C14) des Substituenten auf einer Splitlage; <sup>b</sup>: In **14c** liegen die Atome O1 und P auf einer Splitlage. <sup>c</sup>: Struktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle im Kristall von **12c**. Im zweiten Molekül von **12c** liegen O1 und die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Substituenten auf einer Splitlage (50 % Besetzung).

**Abbildung 6.** Molekülstrukturen von  $[M(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PC}}(\text{HR})\text{-O}\}]$  (M = Mo, Cr; R = Ph, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Pr) (**12/13b,c** und **14/15c**). Auf die Abbildung der wenig strukturelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

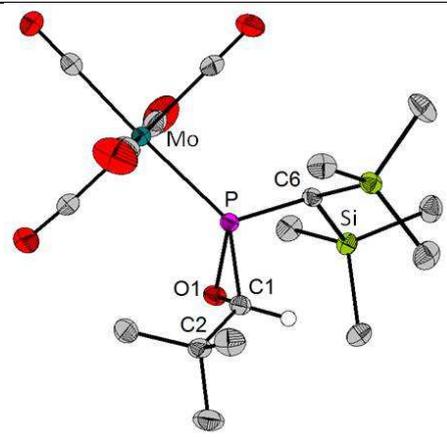
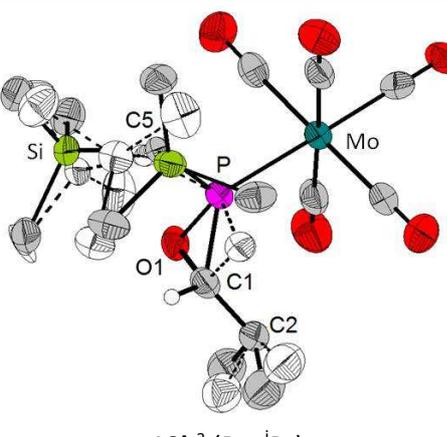
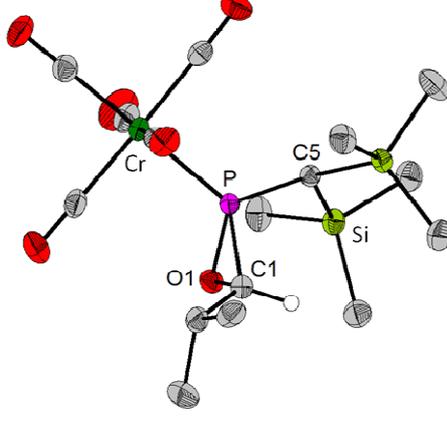
**Tabelle 6.** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) von  $[M(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PC}}(\text{HR})\text{-O}\}]$   
(M = Mo, Cr; R = Ph, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Pr) (**12/13b,c** und **14/15c**).

M	<b>12b</b>	<b>12c</b>	<b>13b</b>	<b>13c</b>	<b>14c</b>	<b>15c</b>
R	Mo	Cr	Mo	Cr	Cr	Cr
	Ph	Ph	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	<sup>i</sup> Pr	<sup>n</sup> Pr
Bindungslängen						
M–P	2.4770(4)	2.3326(5)	2.4975(4)	2.3524(6)	2.3251(16)	2.3494(7) / 2.3346(7)
P–O	1.6706(12)	1.6662(11)	1.6768(14)	1.6706(18)	1.667(3)	1.6688(18) / 1.738(3)
P–C <sub>Ring</sub>	1.8056(17)	1.8046(16)	1.7980(18)	1.794(2)	1.806(3)	1.789(3) / 1.759(3)
C <sub>Ring</sub> –O	1.465(2)	1.4685(19)	1.487(3)	1.482(3)	1.542(4)	1.487(3) / 1.300(5)
C <sub>Ring</sub> –C(R)	1.485(2)	1.488(2)	1.522(3)	1.525(4)	1.507(4)	1.503(4) / 1.528(6)
Bindungswinkel						
C <sub>Ring</sub> –P–O	49.68(7)	49.87(6)	50.51(10)	50.51(10)	52.53(13)	50.79(11) / 45.48(14)
P–C <sub>Ring</sub> –O	60.36(8)	60.17(7)	60.51(9)	60.43(11)	59.10(14)	60.42(12) / 67.8(2)
C <sub>ring</sub> –O–P	69.96(8)	69.97(8)	68.97(10)	69.06(12)	68.37(14)	68.79(12) / 68.7(2)

Ebenfalls gelang es aus einer *n*-Pentan-Lösung bei -20 °C die *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Oxaphosphirankomplexe **18b** und **17b,c** in einkristalliner Form zu erhalten. Die Strukturen sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die dargestellten Enantiomere unterscheiden sich auch hier in der relativen Orientierung der C–O-Bindung im Oxaphosphiranring. Die Verbindung **19b** weist starke Fehlordnungen im Substituenten auf, die in der Abbildung weiß unterlegt sind. Strukturell unterscheiden sich die Oxaphosphiranmolybdän- und -chromkomplexverbindungen nur wenig voneinander bzw. von den entsprechenden Wolframderivaten. Die Substituenten am Phosphor haben nur einen geringen Einfluss auf die Ringgeometrie. Die *P*-Cp\*-substituierten Verbindungen **12/13b,c** und **14/16c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und die *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Komplexe **18b** und **19b,c** in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. Die in kristalliner Form erhaltenen Oxaphosphirankomplexe weisen ein tetraedrisch koordiniertes *P*-Atom mit einem für Dreiringsysteme charakteristischen endocyclischen Winkel zwischen 49.7 ° und 53.1 ° (M = **Mo**) sowie 49.9 ° und 52.5 ° (M = **Cr**) auf. Diese sind mit strukturanalogen Oxaphosphiranen vergleichbar (C<sub>Ring</sub>–P–O Median: 50.809 °, oberes /

unteres Quantil: 50.993 ° / 50.262 °, 19 Messwerte). Ebenso befinden sich die beiden anderen Winkel P–C<sub>Ring</sub>–O (60.4 ° – 61.1 ° (M = **Mo**); 59.1 ° – 60.4 ° (M = **Cr**)) und C<sub>Ring</sub>–O–P (65.8 ° – 70.0 ° (M = **Mo**); 68.7 – 70.0 ° (M = **Cr**)) des Dreiringes im typischen Bereich (P–C<sub>Ring</sub>–O Median: 60.44 °, oberes / unteres Quantil: 60.722 ° / 60.275 °, 19 Messwerte; C<sub>Ring</sub>–O–P Median: 68.769 °, oberes / unteres Quantil: 69.517 ° / 68.479 °, 19 Messwerte).<sup>[74]</sup> Werden nun die Bindungslängen im Oxaphosphiranring betrachtet, fällt auf, dass sich diese, in Abhängigkeit des Metallfragmentes, signifikant (unter Berücksichtigung des 3 $\sigma$ -Kriteriums) voneinander unterscheiden. Gegenüber den bereits beschriebenen Wolframkomplexderivaten sind die Bindungslängen im Oxaphosphiranring etwas größer, welche in Tabelle 8 mit den literaturbekannten Werten zusammengefasst sind. Der Chrom-Phosphor-Abstand ist erheblich verkürzt (2.32 Å bis 2.35 Å) im Vergleich zur Molybdän-Phosphor-Bindung (2.47 Å bis 2.49 Å). Letztere liegt im Bereich von Wolfram-Phosphor-Abständen (ca. 2.47 Å)<sup>[53]</sup>, was auf die durch die Lanthanoidenkontraktion nahezu gleichen Ionenradien der Metalle (Mo = 62 pm; W = 68 pm)<sup>[75]</sup> zurückzuführen ist.

**Tabelle 7.** Molekülstrukturen von  $[M(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH(R)-O}]$  ( $M = \text{Mo}, \text{Cr}; R = \text{}^t\text{Bu}, \text{}^i\text{Pr}$ ) (**18b** und **19b,c**). Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) sind nebenstehend aufgeführt.

 <p><b>18b</b> (<math>R = \text{}^t\text{Bu}</math>)</p>	Bindungslängen und –winkel	
	M–P	2.4878(4)
	P–O	1.6767(10)
	P–C <sub>Ring</sub>	1.7940(13)
	C <sub>Ring</sub> –O	1.4803(16)
	C <sub>Ring</sub> –C(R)	1.514(2)
	C <sub>Ring</sub> –P–O	50.35(5)
P–C <sub>Ring</sub> –O	60.71(6)	
C <sub>Ring</sub> –O–P	68.94(7)	
 <p><b>19b<sup>a</sup></b> (<math>R = \text{}^i\text{Pr}</math>)</p>	M–P	2.4707(14)
	P–O	1.707(5)
	P–C <sub>Ring</sub>	1.778(6)
	C <sub>Ring</sub> –O	1.559(8)
	C <sub>Ring</sub> –C(R)	1.497(7)
	C <sub>Ring</sub> –P–O	53.1(3)
	P–C <sub>Ring</sub> –O	61.1(3)
C <sub>Ring</sub> –O–P	65.8(3)	
 <p><b>19c</b> (<math>R = \text{}^i\text{Pr}</math>)</p>	M–P	2.3207(5)
	P–O	1.6661(12)
	P–C <sub>Ring</sub>	1.7842(16)
	C <sub>Ring</sub> –O	1.489(2)
	C <sub>Ring</sub> –C(R)	1.501(2)
	C <sub>Ring</sub> –P–O	50.98(7)
	P–C <sub>Ring</sub> –O	60.40(7)
C <sub>Ring</sub> –O–P	68.62(8)	

a: Die stark fehlgeordneten Atome sind weiß unterlegt.

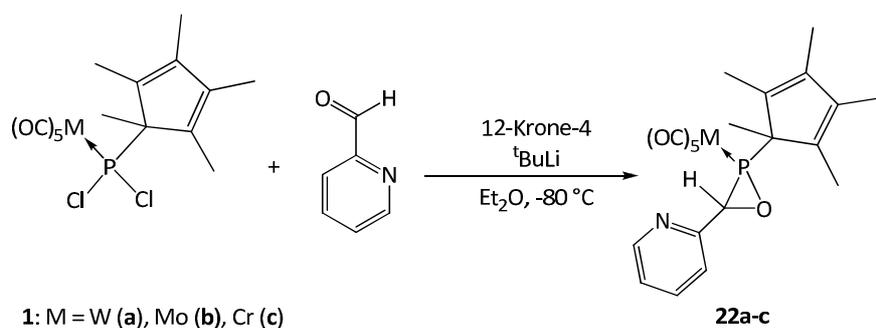
**Tabelle 8.** Durchschnittliche Bindungslängen (in Å) im Ring der Komplexe **12/13/19b,c**, **14/15c** und **18b** sowie literaturbekannter Oxaphosphirankomplexe<sup>[73]</sup>.

	P–C <sub>Ring</sub>	P–O	C <sub>Ring</sub> –O
M = Mo ( <b>12/13/18/19b</b> )	1.7939	1.6828	1.4978
M = Cr ( <b>12-15/19c</b> )	1.7895	1.6795	1.4614
Median <sup>a</sup>	1.789	1.671	1.487
Oberes Quantil	1.799	1.679	1.491
Unteres Quantil	1.785	1.667	1.479

a: Literaturstelle<sup>[73]</sup> entnommen; aus 19 Messwerten ermittelt.

#### 2.1.2.2. Synthese von $[M(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PCH(o-Pyr)-O}\}]$ (**22a-c**)

Die Komplexe **22a-c** wurden, gemäß Schema 17, durch Umsetzung der Dichlorophosphankomplexe **1a-c** mit <sup>t</sup>BuLi in Gegenwart von 12-Krone-4 und einem dreifachen Überschuss an Pyridin-2-carbaldehyd synthetisiert. Im Fall des Wolframderivates **22a** wurde unmittelbar nach der Zugabe des Aldehyds eine Rotfärbung der Suspension beobachtet. Ebenso waren die Reaktionslösungen der Molybdän- und Chromkomplexe **22b,c** intensiver gefärbt als die zuvor beschriebenen Oxaphosphirankomplexe. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Produkte **22a-c** zunächst mit *n*-Pentan in der Kälte extrahiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Nur die Synthese des Wolframkomplexes **22a** verlief nahezu selektiv, sodass die hellgelbe Verbindung in 72 %iger Ausbeute erhalten werden konnte. Demgegenüber wurden die Molybdän- und Chromderivate als Öle in geringer Ausbeute (31 % bzw. 42 %) isoliert, die sich schnell an Luft und bei Raumtemperatur verfärbten. Im Falle der Chromverbindung **22c** wurde die Bildung einiger Nebenprodukte, vor allem des Phosphankomplexes  $[Cr(CO)_5(Me_5C_5PH_2)]$  (**23c**) zu 5 % (Integration der <sup>31</sup>P-NMR-Daten) beobachtet, der sich auch nicht durch eine säulenchromatographische Reinigung bei tiefen Temperaturen abtrennen ließ. Ferner enthielt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **22c** noch zu 17 % (mittels <sup>31</sup>P-NMR-Integration abgeschätzt) das Edukt.



**Schema 17.** Synthese der Komplexe **22a-c**.

Hingegen verlief die Reaktion in äquimolaren Mengenverhältnissen sehr unselektiv. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **22a** wurde die Bildung einer Verbindung vom AB-Spintyp ( $\delta_{\text{A}}(^{31}\text{P}) = 221.5$  ppm und  $\delta_{\text{B}}(^{31}\text{P}) = 220.8$  ppm mit  $J_{\text{A,B}} = 22.3$  Hz) als Hauptprodukt beobachtet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Reaktion jedoch nicht weiter verfolgt bzw. die Konstitution dieses Produktes nicht geklärt.

### Charakterisierung

Die Charakterisierung der in Schema 17 abgebildeten monocyclischen Oxaphosphorinankomplexe **22a-c** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Darüber hinaus gelang es Verbindung **22a** elementaranalytisch, röntgenkristallographisch und cyclovoltammetrisch zu charakterisieren.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **22a-c** sind Tabelle 9 zu entnehmen. Wie auch schon bei den C-aryl und C-alkyl-substituierten Komplexen zu beobachten war, hat das Metallfragment den größten Einfluss auf die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebung, die aber dennoch im typischen Bereich von Oxaphosphoranverbindungen zu finden sind.<sup>[53]</sup> Die Resonanzen sind beim Übergang von Wolfram über Molybdän zu Chrom um jeweils ca. 25 ppm ( $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ -Wert) zu tieferem Feld verschoben, was ebenfalls im Einklang mit vergleichbaren Derivaten steht.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren fallen besonders die  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten der  $\text{C}^3$ - und  $\text{C}^4$ -Kohlenstoffatome auf (Tabelle 9). Beim Übergang von Wolfram zu Chrom nehmen diese für den Ringkohlenstoff zu und für den Cp\*-Kohlenstoff ab. Der Vergleich der Protonenresonanzen der Metallkomplexe zeigt, dass die chemische Verschiebung des Protons am  $\text{C}^3_{\text{Ring}}$ -Atom im Falle des Chromkomplexes bei tieferem Feld liegt.

**Tabelle 9.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **22a-c**.

**22a-c**

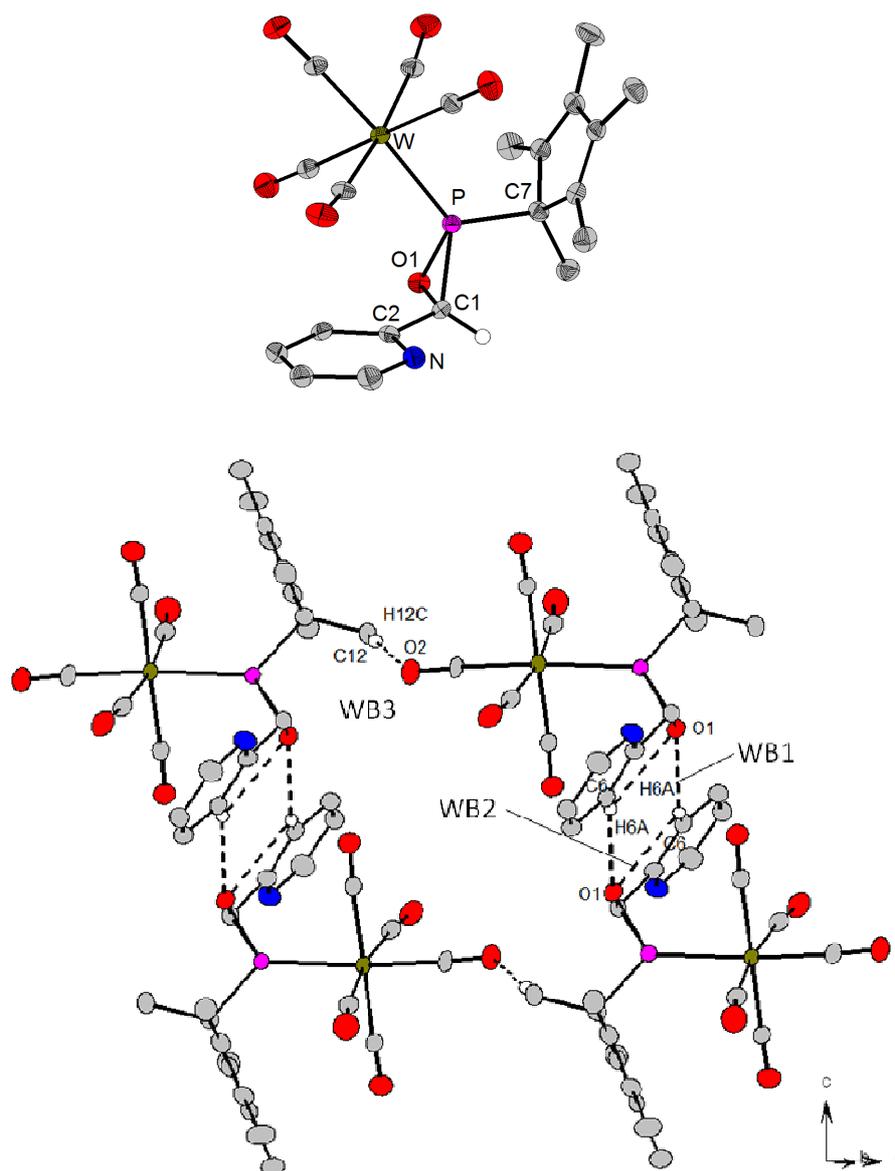
M	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{W,P}} )$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( J_{\text{P,H}} )$	
		C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> H	C <sup>4</sup> -CH <sub>3</sub>
<b>22a</b>	W	31.7 (309.0)	57.8 (9.7)    64.9 (17.8)	4.61 (2.4)	0.88 (11.9)
<b>22b</b>	Mo	53.4	56.0 (12.5)    64.3 (16.0)	4.64	1.20 (11.9)
<b>22c</b>	Cr	77.7	56.3 (13.3)    65.6 (15.8)	4.66 (1.5)	1.20 (11.4)

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in CDCl<sub>3</sub>.

Gegenüber den Massenspektren der *P*-Cp\*-substituierten Oxaphosphirankomplexe **12-15b,c** wurde in den Verbindungen **22a-c** zuerst die sukzessive Entfernung der Carbonylgruppen beobachtet. Zudem fällt auf, dass im Spektrum des Molybdänderivates **22b** kein Molekülradikalkationen-peak sondern die Abspaltung eines CO-Fragmentes detektiert wurde. Bei näherer Betrachtung der Spektren unterscheiden sich diese unerwartet deutlich voneinander. Hierbei hob sich vor allem das Chromderivat hervor. So wurde bei **22c** die schrittweise Abspaltung jeder einzelnen Carbonylgruppe beobachtet, während man bei **22a,b** nur jedes Fragment in Folge zweier CO-Abspaltungen im Spektrum fand. Ungewöhnlich waren auch die detektierten Basispeaks für **22a**: M = **W** [W(CO)<sub>2</sub>PCp\*]<sup>++</sup> ( $m/z$  243), für **22b**: M = **Mo** [Cp\*-3Me-H]<sup>++</sup> ( $m/z$  89) und für **22c**: M = **Cr** [M-5(CO)]<sup>++</sup> ( $m/z$  325). Zudem zeigte das Spektrum der Verbindung **22c** nicht das typische Zerfallsmuster des Cp\*-Substituenten wie in den Komplexen **22a,b**.

Die aus den IR-Spektren erhaltenen Absorptionsbanden (1911 cm<sup>-1</sup> – 2086 cm<sup>-1</sup>) liegen im typischen Bereich von Oxaphosphirankomplexen.<sup>[53]</sup> Im Vergleich zum Pyridin-2-carbaldehyd (1607 cm<sup>-1</sup>)<sup>[76]</sup> sind die C=N-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe **22a-c** ( $\tilde{\nu}$  (C=N) / cm<sup>-1</sup>: **22a**: 1589, **22b**: 1552 und **22c**: 1558) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Geeignete Einkristalle des Komplexes **22a** wurden aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert, wie schon mehrfach bei *P*-Cp\*-substituierten Oxaphosphiranderivaten beobachtet, mit beiden Enantiomeren in einer Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen.



**Abbildung 7.** Molekülstruktur von  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PCH}(\text{o-Pyr})\text{-O}}\}]$  **22a** sowie die Wasserstoffbrückenbindungen ( $H$ -Atome wurden berechnet). Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °): W–P 2.4681(10), P–O1 1.671(3), P–C1 1.792(4), P–C7 1.856(4), C1–O1 1.474(4), C1–C2 1.484(5), C1–P–O1 50.22(15), P–C1–O1 60.64(17), C1–O1–P 69.14(19).

Die Bindungslängen und –winkel unterscheiden sich, unter Berücksichtigung des  $3\sigma$ -Kriteriums, nicht signifikant von den C–Ph- und C–*o*-Tolyl-substituierten Derivaten.<sup>[53]</sup> Die Ebenen zwischen dem Oxaphosphiranring und dem Cp\*-Ring sind nahezu parallel zueinander (Ebenenwinkel  $\angle = 7.4^\circ$ ).

Demgegenüber ist der Interplanarwinkel von 69.1 ° zwischen dem Dreiring und dem Pyridinring erheblich größer.

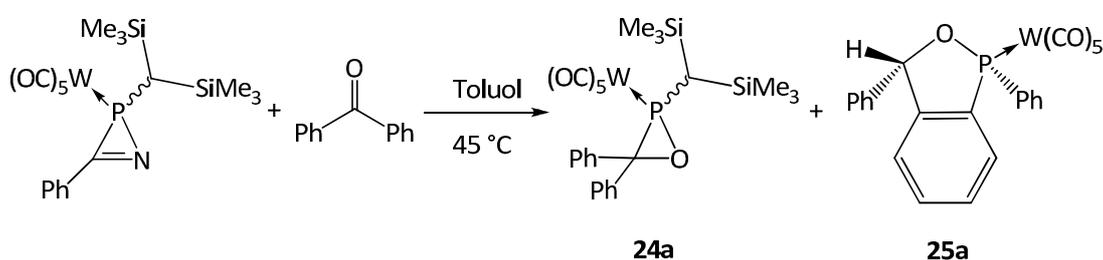
Auffallend ist, dass die Moleküle im Festkörper durch eine intra- (WB1) und zwei intermolekulare (WB2 und WB3) Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind, welche schematisch in Abbildung 7 angedeutet sind. Als charakteristisches Strukturelement bilden sich zentrosymmetrische Dimere zwischen den Atomen C6–H6A–O1' (WB2) aus, welche entlang der kristallographischen  $\alpha$ -Achse durch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung (C12–H12A–O2' (WB3)) zu Bändern miteinander verknüpft sind. Diese bilden sich zwischen einer Methylgruppe des Cp\*-Ringes und einem O-Atom einer benachbarten Carbonylgruppe aus, welches als Akzeptoratom für C–H...O-Brücken wirkt. Das H6A-Proton bildet hierbei eine Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung<sup>[77]</sup> zum Ringsauerstoff (WB1 (intramolekular)) und zu einem O-Atom eines benachbarten Oxaphosphiranringes (WB2 (intermolekular)) aus. Die ermittelten H-Brücken, welche in Tabelle 10 aufgeführt sind, befinden sich im Erwartungsbereich.<sup>[55,76]</sup>

**Tabelle 10.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen WB1 – WB3 der Verbindung **22a**.

D–H...A	D...A	D–H	H...A	D–H...A
C6–H6A...O1 (WB1)	2.907(5)	0.95	2.58	100
C6–H6A...O1' (WB2)	3.358(5)	0.95	2.54	145
C12–H12A...O2' (WB3)	3.384(5)	0.98	2.42	168

2.1.2.3. Umsetzungen des Dichloro(organo)phosphankomplexes  $[W(CO)_5(Me_5C_5PCl_2)]$  (**1a**) mit Ketonen in Gegenwart von  $tBuLi$  und 12-Krone-4

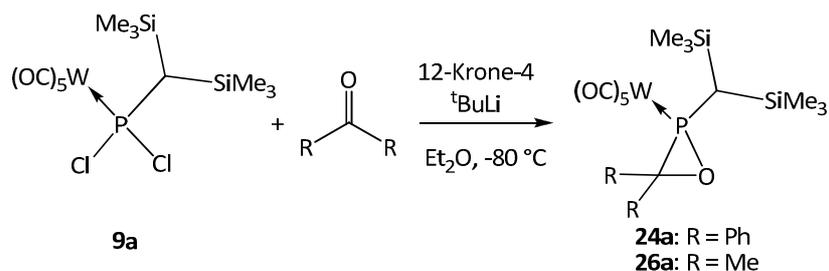
Über  $C,C'$ -disubstituierte Oxaphosphirankomplexe ist bis heute relativ wenig bekannt. Die erste Verbindung wurde 1997 von OSTROWSKI durch thermische Reaktion eines  $2H$ -Azaphosphirenkomplexes mit Benzophenon, gemäß Schema 18, dargestellt.<sup>[47]</sup> Allerdings konnte die Verbindung **24a** nur „unter deutlichen Ausbeuteverlusten in einer mit 5 % bis 10 % **25a** schwach verunreinigten Form erhalten“<sup>[47]</sup> werden. Dennoch wurde die Konnektivität der Verbindung **24a** mittels einer Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen.



**Schema 18.** Synthese des ersten  $C,C'$ -disubstituierten Oxaphosphirankomplexes **24a**.<sup>[47]</sup>

Nur wenige Jahre später wurden weitere Derivate mit zwei Substituenten am Ringkohlenstoff von SCHRÖDER im Rahmen seiner Dissertation beschrieben, welche über die bereits vorher von MATHEY etablierte Epoxidierung eines Phosphaalkenkomplexes mittels  $m$ -CPBA erhalten werden konnten.<sup>[42]</sup>

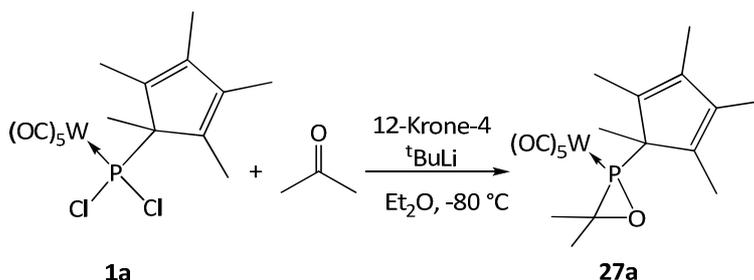
Da sich die Phosphinidenoidkomplexroute bereits bei der Synthese von  $C$ -monosubstituierten Oxaphosphirankomplexen bewährte, lag es nahe, die Verwendung von Ketonen zu untersuchen. So gelang es MARINAS-PÉREZ mittels dieser Methode die Ausbeute der bereits bekannten Verbindung **24a** auf 80 % zu steigern.<sup>[56]</sup> Wie in Schema 19 gezeigt, lässt sich der Komplex durch Umsetzung des Dichlorophosphankomplexes **9a** mit einem zehnfachen Überschuss an Benzophenon und anschließender säulenchromatographischer Reinigung sehr selektiv darstellen. Auf diese Weise wurde ebenfalls das  $C$ -Dimethylderivat **26a** erhalten und vollständig charakterisiert.<sup>[56]</sup>



**Schema 19.** Synthese der Verbindungen **24a** und **26a** mittels eines transient gebildeten Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes.<sup>[56]</sup>

### Synthese

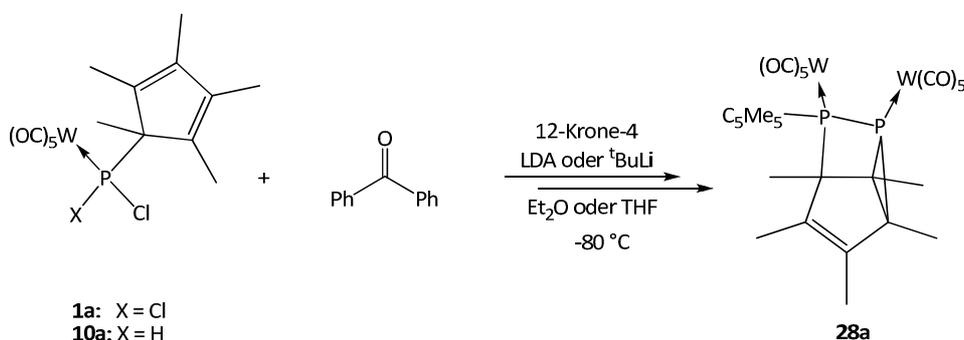
In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde in der vorliegenden Arbeit auch die Anwendbarkeit der Phosphinidenoidkomplex-route auf *P*-Cp\*-substituierte Derivate untersucht. Die in Schema 20 gezeigte Synthese des Dimethylkomplexes **27a** gelang sehr selektiv durch Reaktion von **1a** mit <sup>t</sup>BuLi in Gegenwart von 12-Krone-4 und einem achtfachen Überschuss an Aceton. Nach mehrmaligem Extrahieren der Reaktionslösung mit *n*-Pentan wurde Komplex **27a** als weißes Pulver (Schmelzpunkt von 118 °C) in einer Ausbeute von 87 % erhalten.



**Schema 20.** Synthese des Komplexes **27a**.

Wurde hingegen Benzophenon als Abfangreagenz verwendet, wurde überraschenderweise die Bildung des bereits beschriebenen polycyclischen dinuklearen Diphosphankomplexes **28a**<sup>[55]</sup> ( $\delta(^{31}P) = -101.6$  ppm,  $^1J_{W,P} = 234.0$  Hz,  $^1J_{P,P} = 142.4$  Hz;  $\delta(^{31}P) = 41.4$  ppm,  $^1J_{W,P} = 225.1$  Hz,  $^1J_{P,P} = 142.4$  Hz) beobachtet, was sich auch bei einem zehnfachen Überschuss an Benzophenon nicht änderte (Schema 21). Das gleiche, unbefriedigende Ergebnis wurde auch durch kleinere Variationen der Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Lösungsmiteleinfluss (Et<sub>2</sub>O vs. THF), Zugabe einer Benzophenonlösung im entsprechenden Lösungsmittel, Temperaturänderungen oder längere Reaktionszeiten, erhalten. Vermutlich ist dies auf den sterischen Anspruch der Phenylgruppen, aber

auch auf die geringe Löslichkeit des Benzophenons unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zurückzuführen.



**Schema 21.** Versuchte Synthese eines  $C,C'$ -diphenylsubstituierten Oxaphosphirankomplexes unter Verwendung der Phosphinidenoidkomplexroute.

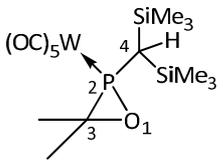
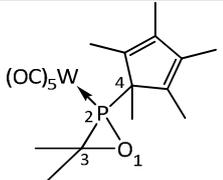
Der dinukleare Komplex **28a**<sup>[55]</sup> wurde von BODE im Zuge der Reaktivitätsuntersuchungen des Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexes aus  $[W(CO)_5(Me_5C_5P(X)Cl)]$  (**1/10a**) und frisch hergestelltem LDA in Gegenwart von 12-Krone-4 bei tiefen Temperaturen ( $-80\text{ °C}$ ) in Abwesenheit eines Abfangreagenz gezielt hergestellt und vollständig charakterisiert. Erklärt wurde die Bildung des Käfigliganden durch eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition eines intermediär auftretenden zweikernigen Diphosphenkomplexes.<sup>[55]</sup>

Die Charakterisierung von **28a** erfolgte durch Datenvergleich der NMR-spektroskopischen Verschiebungen ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) mit den von BODE erhaltenen Werten.<sup>[55]</sup>

#### Charakterisierung des Komplexes $[W(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PCMe_2O}\}]$ (**27a**)

Die Bildung der Verbindung **27a** wurde mittels NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse belegt. In Tabelle 11 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **27a** dem bereits beschriebenen  $P-CH(SiMe_3)_2$ -Derivat **26a**<sup>[56]</sup> gegenübergestellt. Das  $^{31}P$ -NMR-Signal von **27a** ist zu deutlich höherem Feld verschoben. Demgegenüber weisen die  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen von **27a** eine Tieffeldverschiebung auf. Die  $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstante des Ringkohlenstoffs ist hier ebenfalls etwas kleiner und die des  $P$ -Substituenten  $C^4$  nur geringfügig größer als in Verbindung **26a**<sup>[56]</sup>. Ebenso weisen die Methylgruppen am Ringkohlenstoff ( $C^3(CH_3)_2$ ) von **27a** größere  $^1H$ -NMR-chemische Verschiebungen (d.h. zu tieferem Feld verschoben) sowie kleinere  $^3J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten auf.

**Tabelle 11.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindung **27a**; vergleichend sind die Daten für **26a**<sup>[56]</sup> aufgeführt.

 <b>26a</b> <sup>[59]</sup>						 <b>27a</b>					
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ ( $ ^1J_{\text{W,P}} $ )	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( J_{\text{P,H}} )$			$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ ( $ ^1J_{\text{W,P}} $ )	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{P,C}} )$		$\delta(^1\text{H})( ^3J_{\text{P,H}} )$		
	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sup>4</sup> H			C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sup>4</sup> -CH <sub>3</sub>	
55.6 (296.2)	61.1 (31.0)	30.5 (17.4)	1.46 (15.0)	1.63 (9.1)	1.25 (3.0)	46.9 (293.7)	67.7 (24.9)	34.3 (20.7)	1.60 (13.9)	1.94 (7.6)	1.15 (10.9)

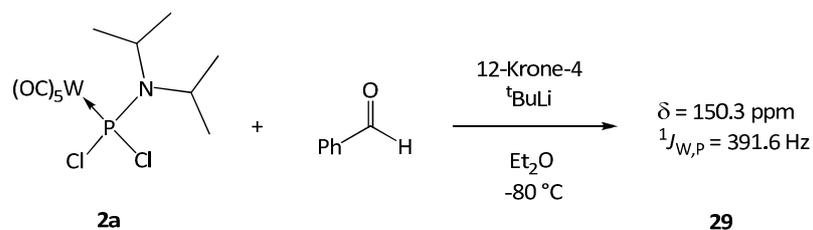
$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in CDCl<sub>3</sub>.

Im Massenspektrum von **27a** wurde zuerst die Abspaltung des Aldehyds unter Bildung des [W(CO)<sub>5</sub>PCp\*]<sup>++</sup>-Fragmentes ( $m/z$  490) und dann die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen beobachtet. Neben [W(CO)<sub>2</sub>PCp\*]<sup>++</sup> als Basispeak wurden die typischen Zerfallsprodukte der Cp\*-Gruppe bei  $m/z$  135, 119 und 91 dedektiert.<sup>[55]</sup> Das IR-Spektrum von **27a** wies die typischen drei Absorptionsbanden für M(CO)<sub>5</sub>-Komplexe mit C<sub>4v</sub>-Geometrie bei 1945 cm<sup>-1</sup>, 1982 cm<sup>-1</sup> und 2073 cm<sup>-1</sup> (Nujol) auf, welche sich nur geringfügig vom C-monomethylsubstituierten Derivat unterscheiden (1931 cm<sup>-1</sup>, 1990 cm<sup>-1</sup> und 2076 cm<sup>-1</sup> (KBr))<sup>[56]</sup>.

#### 2.1.2.4. Versuchte Darstellung eines *P*-dialkylamino-substituierten Oxaphosphirankomplexes

Bis heute wurden Dialkylamino(dichloro)phosphankomplexe in Hinblick auf eine Oxaphosphirankomplex-Synthese nicht untersucht.

Analog zur Darstellung der *P*-Cp\*- und *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Oxaphosphirankomplexe **12/17a** wurde auch hier der Amino(dichloro)phosphankomplex **2a** mit Benzaldehyd in Gegenwart von 12-Krone-4 und <sup>t</sup>BuLi bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht (Schema 22), wobei Benzaldehyd zuerst äquimolar, dann aber auch in zwei-, drei- und zehnfachem Überschuss eingesetzt wurde. In allen Fällen wurde das Reaktionsgemisch nach Erwärmen auf Raumtemperatur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

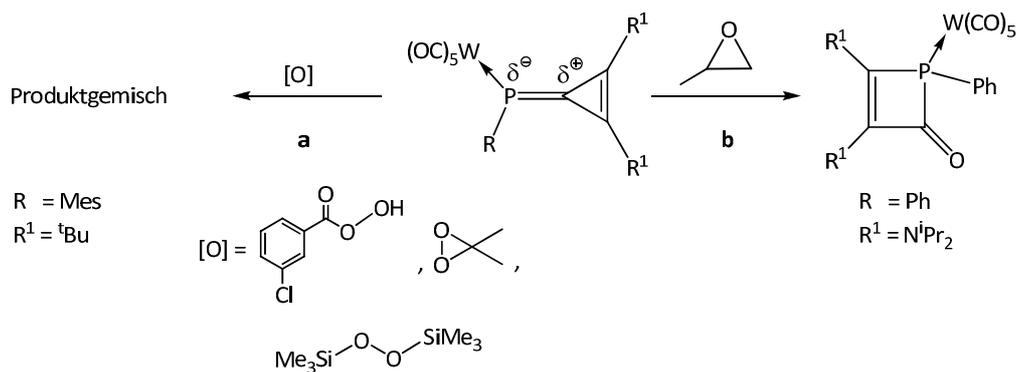


**Schema 22.** Versuchte Darstellung eines  $P-NH^iPr_2$ -substituierten Oxaphosphirankomplexes.

Unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis von **2a** zu Benzaldehyd, führten die Umsetzungen fast immer zur Bildung des Produktes **29** ( $\delta(^{31}P) = 150.3 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{W,P} = 391.6 \text{ Hz}$ ). Nur in einer einzigen unselektiven Reaktion wurde ein Produkt mit der chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}P) = 86.3 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{W,P} = 307.7 \text{ Hz}$  beobachtet; aufgrund der Tatsache, dass sich der Wert dieser Kopplungskonstante im typischen Bereich von Oxaphosphirankomplexen befindet und auch eine Tieffeldverschiebung des Phosphorkerns durch den Einfluss des Stickstoffs der Aminogruppe zu erwarten ist, kann dieses Signal möglicherweise der Zielverbindung zugeordnet werden. Die Verbindung **29** konnte jedoch nicht isoliert und charakterisiert werden, da sich die Verbindung bei allen angewendeten Aufreinigungsmethoden zersetzte.

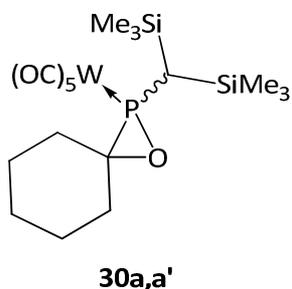
### 2.1.3. Synthese von Spirooxaphosphiranmetallkomplexen $[M(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_nH_m)-O\}]$

Lange Zeit waren polycyclische Oxaphosphiranderivate unbekannt. Auch die bewährte Epoxidierung eines Phosphaalkenkomplexes mittels *m*-CPBA führte nicht zu den gewünschten Spirokomplexen. SCHRÖDER untersuchte Reaktionen eines invers polarisierten Cyclopropenylidenphosphaalkenkomplexes (d.h. partiell negative Ladung am Phosphoratom und partiell positive über die Cyclopropenylid-Baugruppe delokalisiert) mit verschiedenen Oxidantien, wie beispielsweise *m*-CPBA, Dimethyldioxiran oder Bis(trimethylsilyl)peroxid und erhielt in allen Fällen lediglich ein nicht identifiziertes Produktgemisch (Schema 23, Weg a).<sup>[42]</sup>



**Schema 23.** Reaktionen invers polarisierter Phosphaalkenkomplexe mit verschiedenen Oxidantien (Weg a, SCHRÖDER)<sup>[42]</sup> bzw. mit einem Epoxid (Weg b, BERTRAND und MATHEY).<sup>[78]</sup>

BERTRAND und MATHEY versuchten durch Reaktion mit einem Epoxid ein Spirooxaphosphiranderivat zu synthetisieren, erhielten jedoch überraschenderweise einen 1,2-Dihydrophosphet-2-onkomplex (Schema 23, Weg b), dessen Bildung durch einen als Zwischenstufe auftretenden Spirooxaphosphirankomplex erklärt wurde (nicht gezeigt).<sup>[78]</sup> Diesbezüglich durchgeführte DFT-Berechnungen an einem Modellkomplex ergaben, dass der 1,2 Dihydrophosphet-2-onkomplex um 46.0 kcal/mol stabiler als der erwartete spirocyclische Komplex ist.

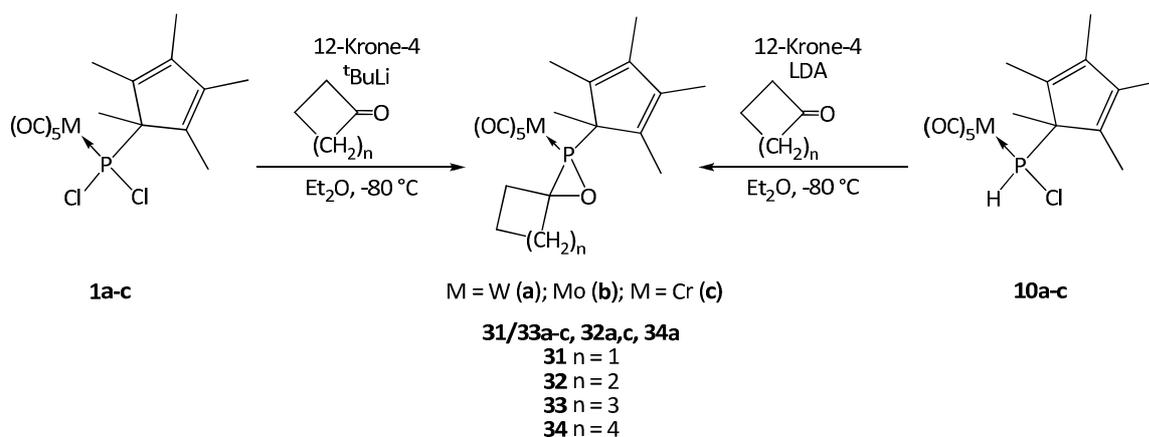


Vor dem Hintergrund, dass sich die Phosphinidenoidkomplex-route bereits bei aliphatischen Ketonen bewährte, wurde von MARINAS-PÉREZ im Rahmen ihrer Dissertation<sup>[57]</sup> die Reaktivität gegenüber Cyclohexanon untersucht. Ausgehend vom Dichloro(organo)phosphan-komplex **9a** erhielt sie die ersten isomeren Spirooxaphosphiranderivate **30a,a'** (77 : 23), welche sich mittels Säulenchromatographie reinigen, jedoch nicht trennen ließen. Die Bildung dieser Verbindung wurde zweifelsfrei u.a. durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. Weitere Untersuchungen von KYRI (AK Streubel) an  $P-CH(SiMe_3)_2$ -Derivaten mit verschiedenen Ringgrößen und Metallzentren wie Chrom und Molybdän zeigten, dass sich mit steigender Ringgröße die Synthese dieser Verbindungsklasse zunehmend schwieriger gestaltete, sodass die Umsetzung mit Cycloketonen auf die Ringgröße 6-7 (nur noch für Wolfram) limitiert war.<sup>[58]</sup>

2.1.3.1. Darstellung und Charakterisierung von *P*-Cp\*-substituierten Spirooxaphosphiran-komplexderivaten **31/33a-c**, **32a,c** und **34a**

Synthese der Komplexe des Typs  $[W(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PC(C_nH_m)-O}\}]$

Die hier durchgeführten Untersuchungen zur Darstellung der Spirooxaphosphirankomplexe gelangen ohne größere Probleme (Schema 24) durch Reaktion der Organophosphankomplexe **1/9a-c** mit einer Organolithiumbase (LDA oder <sup>t</sup>BuLi) und einem dreifachen Überschuss des entsprechenden Cycloketons in Gegenwart von 12-Krone-4 in Diethylether bei tiefen Temperaturen. Wurde hingegen das Keton in äquivalenten Mengen zugesetzt, verlief die Reaktion unvollständig und unselektiv. In allen Fällen wurde, nach Erwärmen der Reaktionslösung und dem Entfernen des Lösungsmittels, das Produkt mit *n*-Pentan extrahiert und mit Ausnahme von **31a-c** säulenchromatographisch gereinigt. Die Verbindungen **31a-c**, **32a,c** und **33a,a'** konnten auf diese Weise als hellgelbe Pulver bzw. Öle in mittleren Ausbeuten von 54 % bis 61 % erhalten werden. Im Vergleich zu den *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Derivaten erwiesen sich die *P*-Cp\*-Verbindungen als deutlich empfindlicher. Insbesondere die Chromkomplexe **33c,c'** und **33b,b'** konnten nur in Reaktionslösung beobachtet werden, da entweder die Reaktion unvollständig verlief bzw. eine rasche Zersetzung eintrat. Im Einklang mit den *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Komplexen erfolgte mit zunehmender Ringgröße des Cycloketons nur noch eine geringe (für M = W) bzw. keine Umsetzung (für M = Cr, Mo) mehr, beispielsweise mit Cycloheptanon. So ließen sich auch die *P*-Cp\*-substituierten Spirooxaphosphirankomplexe mit n = 1 (**31a-c**) am selektivsten synthetisieren.



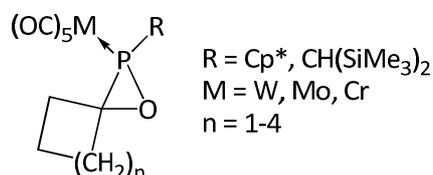
**Schema 24.** Synthese der *P*-Cp\*-substituierten Spirooxaphosphiranderivate **31/33a-c**, **32a,c** und **34a**.

### Charakterisierung der Komplexe des Typs $[W(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PC(C_nH_m)-O}\}]$

Die Konstitution der Spirooxaphosphirankomplexe **31a-c**, **32a,c** und **34a,a'** erfolgte durch NMR- (**33b,c** und **34a** nur  $^{31}\text{P}$ -NMR), IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse, teilweise Cyclovoltammetrie, UV/Vis-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse. In Tabelle 12 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **31/33a-c**, **32a,c** und **34a** den  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Derivaten gegenübergestellt. Überraschenderweise wurden für die  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Verbindungen nur in einem einzigen Fall mit  $n = 6$  (**33a-c**) ein nahezu identisches Isomerengemisch von 87 : 13 erhalten, während für alle anderen bicyclischen Systeme die selektive Bildung eines Isomers beobachtet wurde. Hingegen lagen die Vergleichsverbindungen immer als Isomerengemisch vor, dessen Isomerenverhältnisse sich mit zunehmender Ringgröße umkehrten (Ausnahme für  $n = 4$ ).

Im Allgemeinen ist festzustellen, dass sowohl die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen als auch die  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten im typischen Bereich von Oxaphosphirankomplexen liegen.<sup>[54]</sup> Auch hier beeinflusst das Metallfragment die chemische Verschiebung mehr als die Größe des Spiroringes. So sind die  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte um 20 ppm bis 30 ppm zu tieferem Feld beim Übergang von Wolfram über Molybdän zu Chrom verschoben. Im Falle des sechsgliedrigen Ringsystems (**34a-c/a'-c'**) scheint das Metallfragment das Verhältnis des Isomerengemisches nicht zu beeinflussen. Die  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante der Wolframderivate **31-34a** nimmt mit zunehmender Ringgröße nur geringfügig zu. Im Vergleich zu den mit aufgeführten  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Komplexen sind die Resonanzen des Hauptisomers immer um ca. 5 ppm bis 7 ppm zu tieferem Feld verschoben (Tabelle 12). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Verschiebungen der monocyclischen Verbindungen. Des Weiteren sind die  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten der Vergleichsverbindungen (des Hauptisomers) geringfügig größer gegenüber den Werten der  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Komplexe.

**Tabelle 12.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})(|^1J_{\text{W,P}}|)$ ) der synthetisierten spirocyclischen Oxaphosphirankomplexe **31/33a-c**, **32a,c** und **34a**. Die erhaltenen Isomerenverhältnisse (bezogen auf  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten) sind in Klammern angegeben.

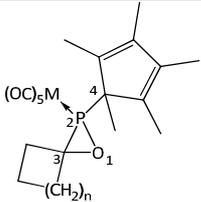


M	n	1		2		3		4	
		Cp*	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Cp*	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Cp*	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cp*	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>
<b>Nr</b>		<b>31a</b>		<b>32a</b>		<b>33a,a'</b>		<b>34a<sup>b</sup></b>	
W		38.4 (293.0)	31.4 (292.5) 46.9 (296.3) (31 : 69)	41.6 (293.3)	36.2 (293.7) 48.4 (296.3) (45 : 55)	50.2 (293.7)	44.7 (298.8) 56.1 (300.1) (79 : 21)	49.3 (296.6)	42.3 (297.6) 57.0 (297.6) (55 : 45)
						60.7 (283.5) (87 : 13)			
<b>Nr</b>		<b>31b</b>		<b>33b,b<sup>b</sup></b>					
Mo		59.2	52.6 70.7 (37 : 63)	–	57.3 71.9 (64 : 36)	67.9 79.5 (87 : 13)	67.5 80.5 (75 : 25)	–	–
<b>Nr</b>		<b>31c</b>		<b>32c</b>		<b>33c,c<sup>b</sup></b>			
Cr		83.8	80.9 97.1 (25 : 75)	98.0	85.5 98.3 (85 : 15)	92.4 133.3 (83 : 17)	95.5 107.0 (56 : 44)	–	–

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>a</sup>: entnommen aus Literaturstelle <sup>[57,58]</sup>; <sup>b</sup>: wurde nur in Reaktionslösung beobachtet ( $\text{Et}_2\text{O}$ ).

Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der isolierten Komplexe **31a-c**, **32a,c** und **33a,a'** sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Resonanzen des Spiroringkohlenstoffs  $\text{C}^3$  liegen im Wertebereich zwischen 67 ppm und 74 ppm und die des  $\text{P-Cp}^*$ -Kohlenstoffs  $\text{C}^4$  zwischen 64 ppm und 66 ppm. Hierbei fällt vor allem das deutlich tieffeldverschobene  $\text{C}^3$ -Signal der Verbindungen **32a,c** mit 73 ppm bzw. 74 ppm gegenüber den anderen Derivaten auf. Die  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante des Spiroringkohlenstoffatoms der Wolframderivate **31-34a,a'** ist im Vergleich zu den Chrom- und Molybdänverbindungen größer. Allerdings findet man auch hier einen deutlich größeren Wert für  $^1J_{\text{P,C}}$  in **32a,c**. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den  $\text{P-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Derivaten.<sup>[57]</sup> Hingegen ist den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten kein Trend zu entnehmen. Sowohl die Resonanzen als auch deren  $J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten der Methylprotonen am  $\text{C}^4$ -gekennzeichneten  $\text{Cp}^*$ -Ring liegen im Bereich der literaturbekannten monocyclischen Komplexe.<sup>[54]</sup>

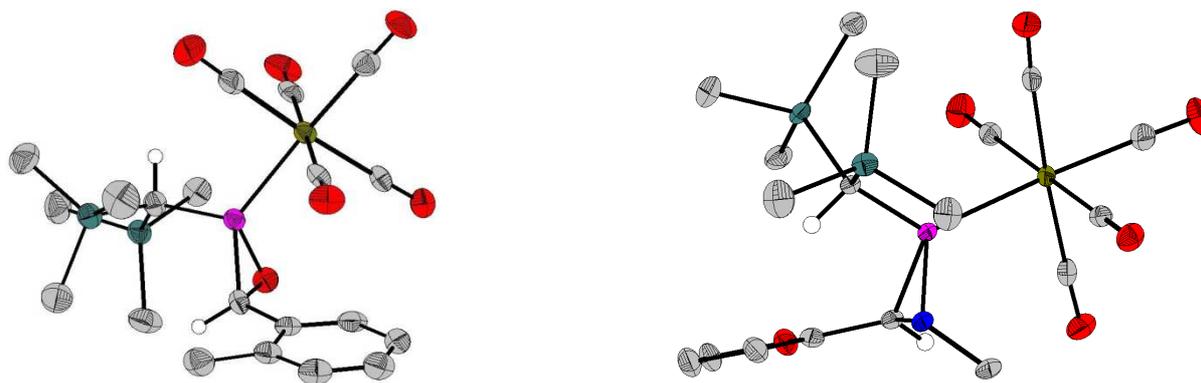
**Tabelle 13.** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **31a-c**, **32a,c** und **34a,a'**.

	Nr.	31a	31b	31c	32a	32c	34a,a'
	M	W	Mo	Cr	W	Cr	W
	n	1	1	1	2	2	3
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{P,C}} )$	$\text{C}^3$	69.6 (13.3)	67.8 (7.4)	68.1 (8.7)	73.9 (29.0)	72.9 (15.2)	69.4 (14.7) 70.7 (19.1)
	$\text{C}^4$	64.4 (11.0)	64.3 (16.5)	65.8 (16.5)	65.2 (12.3)	66.1 (18.7)	64.3 (15.0) 63.6 (11.6)
$\delta(^1\text{H})( ^3J_{\text{P,H}} )$	$\text{C}^4\text{-CH}_3$	0.96 (11.8)	0.93 (10.9)	0.93 (11.3)	0.87 (11.4)	1.06 (10.9)	1.16 (10.4) 1.06 (12.7)

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ .

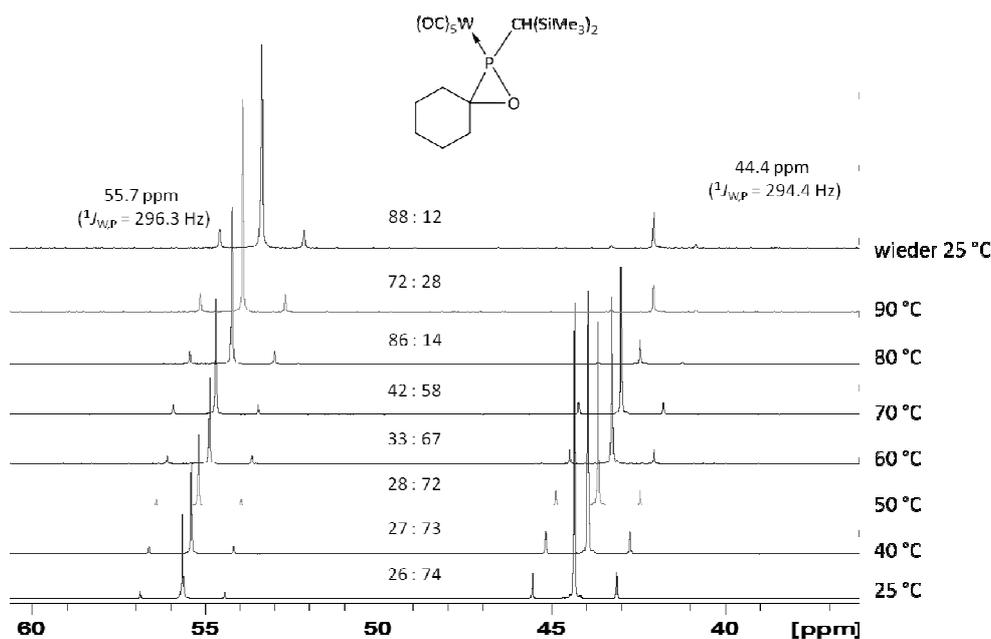
### 2.1.3.2. Untersuchungen zur Isomerisierung von Spirooxaphosphirankomplexen $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{RPC}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{-O}\}]$ (**30/33a,a'**)

Dass  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierte Verbindungen Atropisomere bilden, ist für einige Fälle bekannt.<sup>[56,79]</sup> Wobei diese Fälle „Sonderfälle“ der axialen Chiralität darstellen, d.h. das Molekül weist eine Chiralitätsachse auf, aber kein chirales Zentrum. In diesen Isomeren ist die Rotation um eine Einfachbindung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten derart eingeschränkt, dass zwei Konformere energetisch hinreichend verschieden sind, sodass sie bei Raumtemperatur getrennt erhalten werden können. Im vorliegenden Fall kann das Proton der  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe hinsichtlich der *exo* P–C-Bindung zum Metallcarbonylfragment hingerrichtet oder abgewendet sein. Ersteres wird als „*s-cis*“ Form und letzteres als „*s-trans*“ Form bezeichnet, was bereits an mehreren Beispielen („*s-cis*“<sup>[53]</sup>, „*s-trans*“<sup>[80]</sup>) beobachtet wurde (Abbildung 8). Welche Form sich bei Oxaphosphirankomplexen ausbildet hängt maßgeblich vom Substituenten am Ringkohlenstoff ab. So wird die „*s-cis*“ Form bei kleinen Substituenten am C-Atom bevorzugt. Hingegen bildet sich vor allem die „*s-trans*“ Form bei sterisch anspruchsvollen Substituenten am Kohlenstoffatom, aufgrund des größeren Platzbedarfs des Substituenten, aus.



**Abbildung 8.** Links: „*s-cis*“-*o*-Tol-substituierter Oxaphosphirankomplex<sup>[53]</sup>; rechts „*s-trans*“-furanyl-substituierter Azaphosphiridinkomplex<sup>[79]</sup>.

Am Beispiel der Verbindung **30a,a'** (mit dem sterisch anspruchsvollen Sechsring am Spiroringkohlenstoffatom) wurde die thermische Abhängigkeit des vorliegenden Isomerenverhältnisses untersucht. In Abbildung 9 ist die <sup>31</sup>P-NMR-Hochtemperatur-Reaktionsverfolgung einer 0.16 millimolaren Toluollösung von **30a,a'** gezeigt. Hieraus ist ersichtlich, dass sich das Isomerenverhältnis ausgehend von 26 : 74 durch schrittweises Erwärmen (von 25 °C auf 90 °C) auf 72 : 28 (*s-cis*/*s-trans*) ändert bzw. umkehrt. Da diese Probe nach Erreichen der maximalen Temperatur (90 °C) jedoch nicht sofort abgekühlt wurde, sondern nach Abkühlen auf Raumtemperatur vermessen wurde (ca. zwei Stunden später), stellte man eine geringfügige Weiterumwandlung zur „*s-cis*“- Form (Verhältnis 88 : 22) fest. Weiteres Erwärmen auf 105 °C führte zu keiner maßgeblichen Änderung des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass sich das Verhältnis der beiden Isomere zwischen 70 °C und 80 °C umkehrt. Ein Koaleszenzphänomen wurde hier jedoch nicht beobachtet.

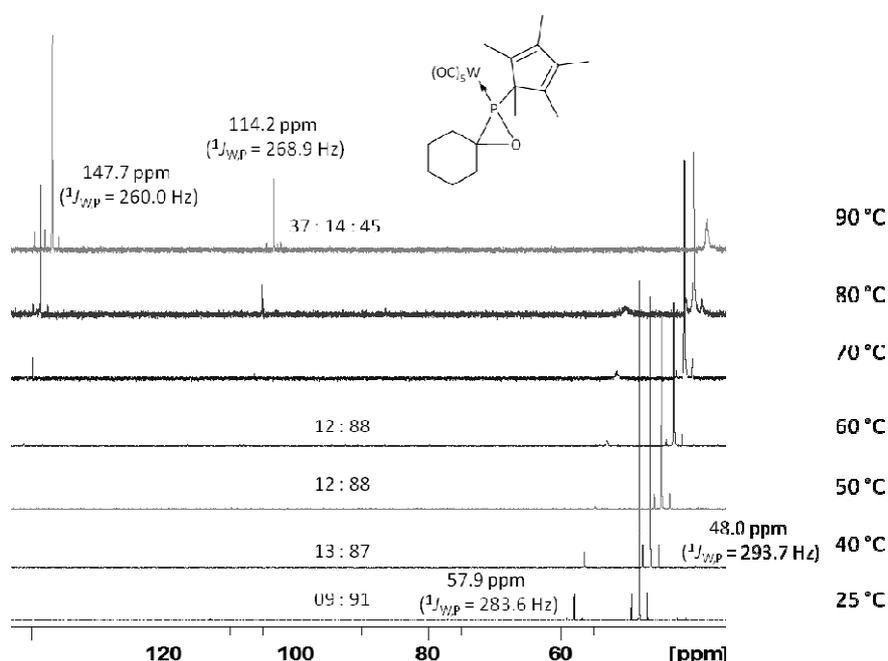


**Abbildung 9.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Hochtemperatur-Reaktionsverfolgung einer toluolischen Lösung von **30a,a'** ( $c = 0.16 \text{ mmol/L}$ ).

Da nur im Falle des sechsgliedrigen Spiroringensystems der  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Oxaphosphirankomplexe **33a-c** die Bildung zweier Konformere beobachtet wurde, liegt hier die Vermutung nahe, dass das Isomerenphänomen auf andere Gründe zurückzuführen ist. Zum einen kann das stereogene Phosphoratom in der  $R$ - oder  $S$ -Konfiguration auftreten und zum anderen sind unterschiedliche Konformationen des cyclischen Restes am Spirozentrum möglich, die nun im Folgenden näher beschrieben werden.

Der Cyclohexanring kann in drei unterschiedlichen Konformationen vorliegen; in der Sessel-, der Twist- oder der Wannens- bzw. Bootkonformation.<sup>[81]</sup> Alle drei unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Energien. Das Sesselkonformer, welches in zwei Formen existiert, stellt die energetisch günstigste (spannungsfreieste) Konformation dar. Diese stehen miteinander im Gleichgewicht und sind oftmals im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nicht zu unterscheiden. Die Umwandlung cyclischer Konformere gleicher Ringformen durch Rotation um eine Einfachbindung wird auch als Ringinversion bezeichnet<sup>[80]</sup>, dessen bekanntester Vertreter Cyclohexan ist. Beim Übergang von der einen Form in die andere werden aus axialen äquatoriale Wasserstoffatome und umgekehrt. Die nächste energetisch günstige Form ist die Twistkonformation, die über einen energiereichen Halbsesselübergangszustand verläuft. Die Bootform liegt energetisch nur minimal höher als die Twistform und stellt einen Übergang der beiden Twistkonformationen dar.

Analog zu **30a,a'** wurde auch am Beispiel der Verbindungen **33a,a'** der Einfluss einer Temperaturänderung auf das Isomerenverhältnis untersucht. In Abbildung 10 ist die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Hochtemperatur-Reaktionsverfolgung einer 0.14 millimolaren-Lösung von **33a,a'** in Toluol dargestellt. Im Vergleich zu dem zuvor gezeigten Spektrum (bei RT) änderte sich überraschenderweise das Isomerenverhältnis durch schrittweises Erwärmen (von 25 °C auf 60 °C) nur geringfügig von 9 : 91 zu 12 : 88. Bei einer Temperatur von 70 °C trat jedoch ein weiteres Signal bei 147.7 ppm auf, dessen Intensität mit steigender Temperatur zunahm. Die dazugehörige  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante ist mit 260.0 Hz deutlich kleiner als die des Spirooxaphosphirankomplexes **33a**. Ab 80 °C beobachtet man im Spektrum einerseits die Bildung einer weiteren Verbindung mit der chemischen Verschiebung von 114.2 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 268.9$  Hz) und andererseits das Verschwinden des zu Beginn mit 9 % vorhandenen Isomers **33a'**. Bei einer Temperatur von 90 °C ist das Signal des Spirooxaphosphirankomplexes **33a** stark verbreitert und liegt mit den beiden anderen Verbindungen in einem Verhältnis von 45 : 14 : 37 vor; diese wurden jedoch nicht weiter identifiziert. Weiteres Erwärmen auf 105 °C ergab lediglich die Bildung weiterer Produkte sowie eine Verfärbung der Reaktionslösung von blassgelb zu grün. Auch hier wurde im Spektrum keine Koaleszenz der Resonanzen beobachtet.



**Abbildung 10.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionsverfolgung beim Erwärmen einer toluolischen Lösung von **33a,a'** ( $c = 0.14$  mmol/L).

Eine Reaktion mit sich selbst, gemäß Verbindung **28a** (Schema 21) ist auszuschließen, da im Spektrum keinerlei Hinweise auf die Bildung eines Diphosphankomplexes gefunden wurde. Wie schon an einigen anderen Beispielen gezeigt wurde, könnte man unter Umständen durch thermische

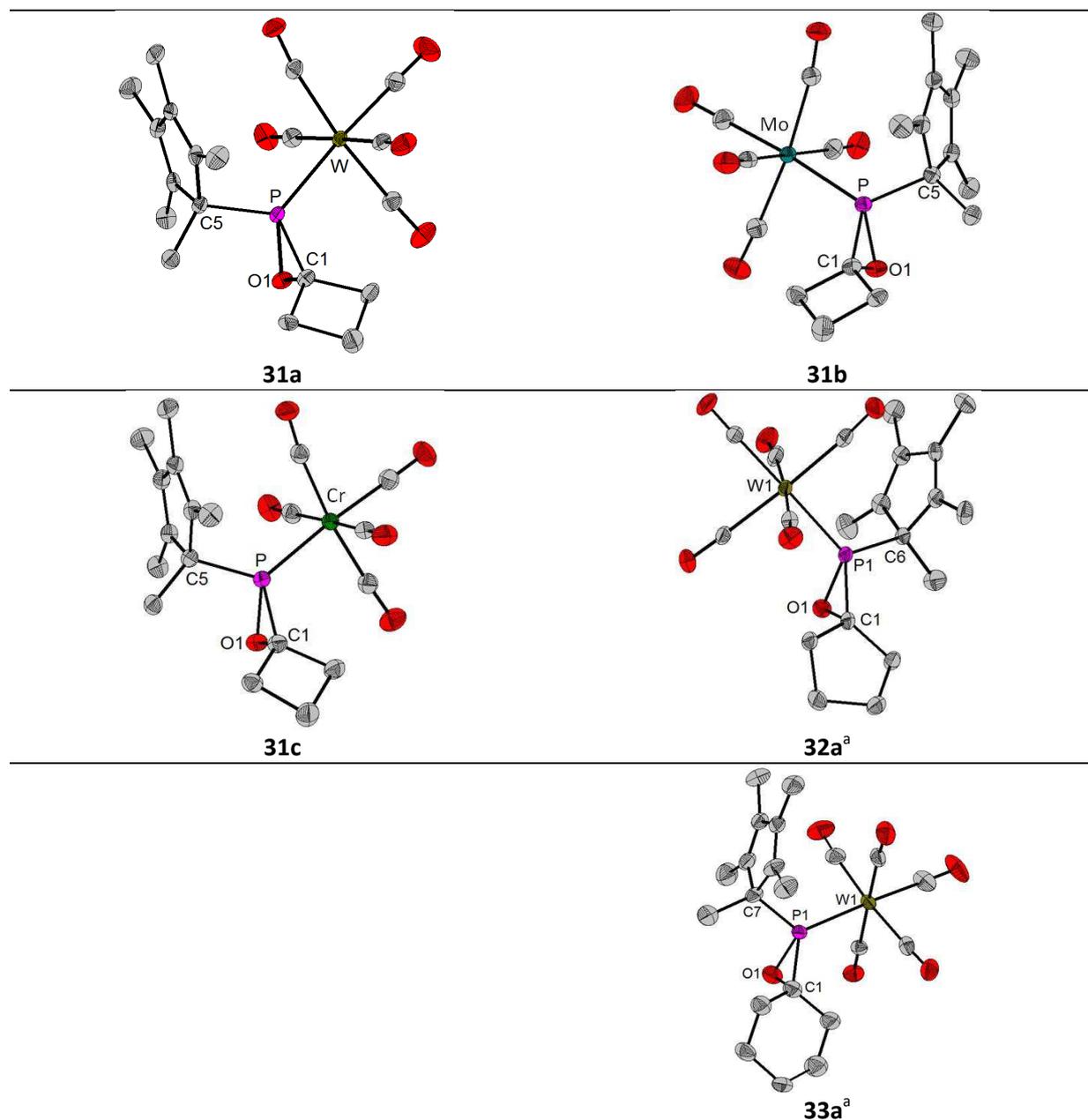
Einwirkung auf *P*-Cp\*-substituierte Oxaphosphirankomplexe die Bildung von „O,P,C-Käfigliganden“ erwarten.<sup>[55,82]</sup> Allerdings beobachtete BODE für diese Art von Käfigkomplexen eine um ca. 30 ppm größere  $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante (im Bereich von 334 Hz) gegenüber dem *C*-Phenyl-substituierten Oxaphosphirankomplex **12a** ( $^1J_{W,P} = 309$  Hz). Im vorliegenden Fall ist die  $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante von 260.0 Hz kleiner im Vergleich zum Spirooxaphosphiranderivat **33a**, sodass die Bildung eines verwandten Käfigkomplexes ausgeschlossen wird.

Vergleicht man allerdings die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von **12a** mit den Werten des Dioxaphospholanderivates<sup>[55]</sup> ergibt sich eine um ca. 113 ppm tieffeldverschobene Resonanz und eine um ca. 21 Hz kleinere  $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante. Überträgt man nun diese Werte auf die Spirooxaphosphiranverbindung **33a** und einen hypothetisch angenommenen Dioxaphospholankomplex, würde man einen Erwartungsbereich des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals um 160 ppm mit einer  $^1J_{W,P}$ -Konstanten um 270 Hz erhalten. Die gemessene chemische Verschiebung des Produktes mit 147.7 ppm ( $^1J_{W,P} = 260.0$  Hz) befindet sich nur knapp unter den berechneten Werten. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine ähnliche Verbindung handeln könnte, die durch eine thermisch induzierte Ringerweiterung von **33a** mit nicht vollständig abgetrenntem Cyclohexanon gebildet wurde.

In den Massenspektren der Komplexe **31a-c** und **33a,a'** wurden die Signale der Molekülradikalkationen mit Intensitäten zwischen 3 % und 38 % gefunden. Bis auf die Verbindungen **33a,a'** erfolgte immer zuerst die Abspaltung des Ketons unter Bildung des  $[(\text{OC})_5\text{MPC}_5\text{Me}_5]^{+\bullet}$ -Fragmentes und dann die sukzessive Entfernung der Carbonylgruppen. Nur in den Komplexen **33a,a'** wurden zuerst drei CO-Gruppen eliminiert und dann das Keton entfernt. Diese Beobachtung steht auch in Einklang mit den massenspektroskopischen Befunden der *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Derivaten.<sup>[57,58]</sup> Als Basispeaks wurden fast immer das  $[\text{M}(\text{CO})_2\text{PCp}^*]^{+\bullet}$ -Fragment (Komplexe **31a** und **33a,a'** mit *M* = *W*: *m/z* 406 bzw. Komplex **31b** mit *M* = *Mo*: *m/z* 320) detektiert. In Verbindung **31c** wurde das analoge Fragment ( $[\text{Cr}(\text{CO})\text{PCp}^*]^{+\bullet}$ ) mit nur einer CO-Gruppe am Chrom mit *m/z* 246 als Basispeak erhalten. Nur der Fünfringkomplex **32a** wies als Basispeak das  $[\text{Cp}^*\text{H}]^{+\bullet}$ -Fragment auf. Generell wurden in allen Spektren die typischen kationischen Zerfallsprodukte des Cyclopentadienylringes beobachtet.

Geeignete Einkristalle der racemischen Spirooxaphosphirankomplexe **31a-c**, **32a** und **33a** wurden aus gesättigten *n*-Pentan-Lösungen bei -20 °C erhalten. Die Strukturen eines frei ausgewählten Moleküls aus der Elementarzelle sind in Abbildung 11 gezeigt. Die dargestellten Enantiomere unterscheiden sich am stereogenen Phosphor in der Stellung des Metallcarbonylfragmentes zum *P*-Cp\*-Ring. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 14 zu entnehmen. In der asymmetrischen

Einheit von **32a** und **33a** befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle mit annähernd identischen Molekülstrukturparametern, weshalb nur eines der beiden Moleküle abgebildet und diskutiert wird. Die Verbindungen kristallisieren entweder in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (**31a-c**) oder in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  (**32/33a**).



a: zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

**Abbildung 11.** Molekülstrukturen der Spirooxaphosphirankomplexe  $[M(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_nH_m)-O\}]$  **31a-c**, **32a** und **33a**. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

**Tabelle 14.** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Spirooxaphosphirankomplexe **31a-c**, **32a** und **33a** (nur jeweils ein ausgewähltes Molekül).

M	<b>31a</b> W	<b>31b</b> Mo	<b>31c</b> Cr	<b>32a</b> W	<b>33a</b> W
Raumgruppe	Monoklin $2_1/c$	Monoklin $2_1/c$	Monoklin $2_1/c$	Triklin $P-1$	Triklin $P-1$
Bindungslängen in Å					
M–P	2.4677(7)	2.4768(4)	2.3273(5)	2.4840(12) / 2.4813(16)	2.4958(12) / 2.5132(11)
P–O	1.673(2)	1.6760(12)	1.6760(13)	1.669(4) / 1.696(4)	1.702(4) / 1.668(3)
P–C <sub>Ring</sub>	1.788(3)	1.7915(16)	1.7868(17)	1.796(5) / 1.804(6)	1.786(5) / 1.813(4)
C <sub>Ring</sub> –O	1.472(3)	1.4734(18)	1.485(2)	1.492(6) / 1.544(7)	1.442(7) / 1.473(5)
P – C <sub>Cp</sub> *	1.861(3)	1.8588(14)	1.8644(16)	1.866(5) / 1.857(6)	1.866(5) / 1.856(4)
Bindungswinkel in °					
C <sub>Ring</sub> –P–O	50.21(12)	50.15(6)	50.67(7)	50.8(2) / 52.2(2)	48.7(2) / 49.83(16)
P–C <sub>Ring</sub> –O	60.84(13)	60.85(7)	60.80(8)	60.2(2) / 60.3(2)	62.6(2) / 59.97(19)
C <sub>ring</sub> –O–P	68.95(14)	68.99(8)	68.53(8)	69.0(3) / 67.5(2)	68.7(3) / 70.2(2)

Die ermittelten Bindungslängen und –winkel sind im Wesentlichen mit den Werten der  $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Verbindungen vergleichbar.<sup>[57,58]</sup> Auffällig ist in den Wolframverbindungen **31-33a** die Verlängerung der W–P-Bindung mit zunehmender Ringgröße von 2.4677 Å (**31a**) auf 2.5132 (**33a**) Å. Wie auch schon bei den  $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Derivaten beobachtet wurde, ist in Verbindung **33a** der endocyclische Winkel am Phosphoratom der kleinste im Vergleich zu den Vier- und Fünfringderivaten **31a-c** und **32a** (unabhängig vom Metallatom).

Im Allgemeinen treten in cyclischen Verbindungen Ringspannungen wie die PITZER-Spannung oder BAEYER-Spannung auf.<sup>[18]</sup> Erstere ist eine durch Van-der-Waals-Abstoßung hervorgerufene Ringspannung von benachbarten *ekliptisch* und *gauche* angeordneten Wasserstoffatomen. Die BAEYER-Spannung tritt vor allem bei kleinen Ringen auf, deren Winkel vom idealen (spannungsfreien) Tertaederwinkel des sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatoms abweichen. Cycloalkane liegen häufig als gefaltete Konformere vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen, wie schon am Beispiel des Cyclohexans gezeigt wurde. Die spannungsfreiesten Konformationen sind der Briefumschlag (auch *Envelope*-Konformation genannt) in Cyclobutan und -pentan sowie der Sessel in Cyclohexan.

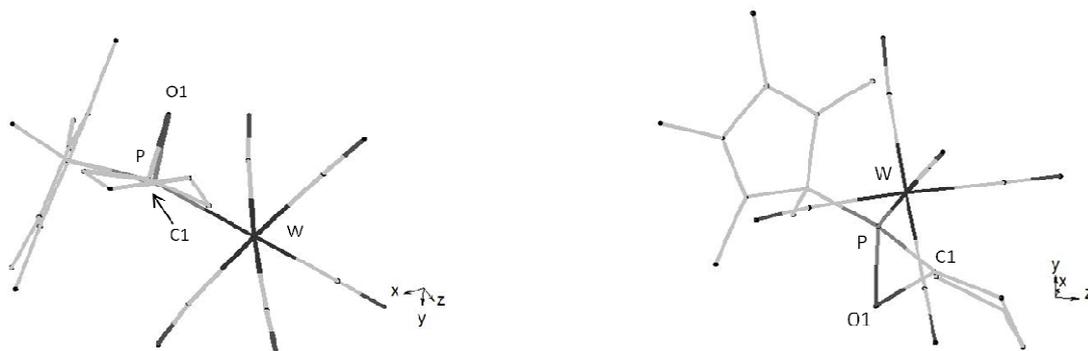
Bei genauerer Betrachtung der Molekülstrukturen der Spirooxaphosphiranverbindungen **31a-c**, **32a** und **33a** ist ebenfalls die Abwinklung des Spiroringes sichtbar. In Tabelle 15 sind die Abweichungen des jeweiligen Spiroringes von der Planarität sowie die Ebenenwinkel zwischen den Oxaphosphiranringen (O1–C1–P) und den Spiroringen der Komplexe **31a-c** und **32a** zusammengefasst. Im Vergleich zum freien Cyclobutan, dessen Abwinklung 26 °<sup>[83]</sup> beträgt, sind in den Verbindungen **31a,b** die Vierringe überraschenderweise nahezu planar (3 ° bzw. 6 °). Nur der Chromkomplex **31c** weist eine vergleichsweise hohe Abwinklung von 13 ° auf. Die experimentell ermittelten Winkel  $\alpha$  zwischen den exocyclischen Substituenten am Ringkohlenstoff (n = 1: 91.87 °; n = 2: 108.43 °; n = 3: 114.24 °, Tabelle 16)<sup>[84]</sup> weichen nur geringfügig von den berechneten Werten der vereinfachten P–H-substituierten Chromkomplexe **36-38c** ab. In allen strukturell vermessenen Derivaten, mit Ausnahme von **33a**, steht der Oxaphosphiranring mit 88 ° nahezu senkrecht zum Spiroring. Das Metallfragment übt somit keinen Einfluss auf die Ebenenwinkel aus.

**Tabelle 15.** Abweichungen der Spiroringe aus der Ebene ( $\gamma$ ) sowie die Ebenenwinkel zwischen den Oxaphosphiran- und den Spiroringen ( $\angle_{\text{Ebenen}}$ ) der Komplexe **31a-c** und **32/33a**.

M	<b>31a</b> W	<b>31b</b> Mo	<b>31c</b> Cr	<b>32a</b> W	<b>33a</b> W
$\gamma_{\text{Spiroring}}$ in °	6.067	3.110	12.761	40.044	–
$\angle_{\text{Ebenen}}$ in °	87.926	88.218	88.092	88.402	89.303 / 85.825
$\alpha$	91.8(2)	91.90(12)	91.33(13)	106.7(4)	112.3(4)

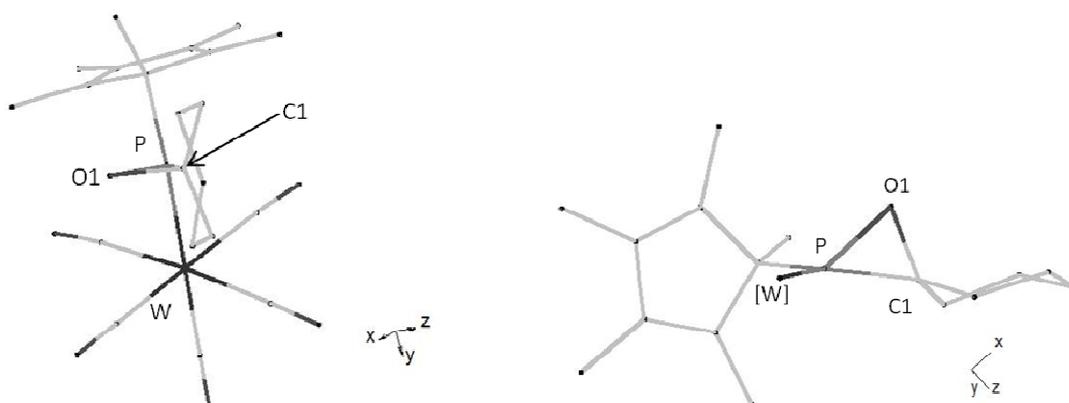
$\gamma$  bezeichnet die Abwinklung des Spiroringes aus der Ebene;  $\angle$  bezeichnet den Winkel zwischen Oxaphosphiranring und Spiroring;  $\alpha$  bezeichnet den Winkel zwischen den exocyclischen Substituenten am Ringkohlenstoff.

Richtet man in der Molekülstruktur von **32a** den Blick entlang der C1–P-Bindung, ist eine Verdrehung der beiden Ringe zueinander deutlich sichtbar (links dargestellt). Die für Fünfringe typische Briefumschlagkonformation<sup>[80]</sup> (rechts abgebildet) geht aus der Betrachtung entlang der x-Achse, auf die Oxaphosphiranringebene, hervor. Beide Perspektiven und die resultierenden Molekülformen sind in der Abbildung 12 mittels Stäbchenformen dargestellt.



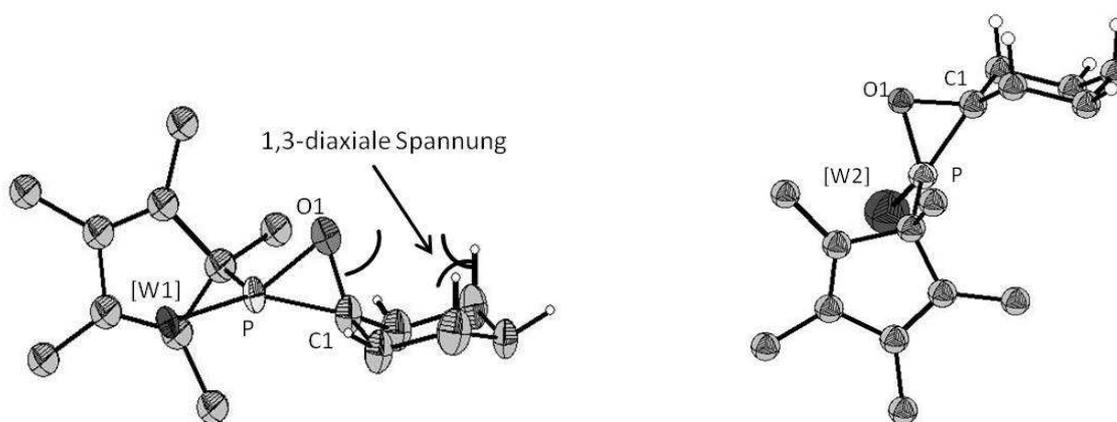
**Abbildung 12.** Links: Blick entlang der P–C1-Achse (xz-Ebene); Rechts: Blick auf den Oxaphosphiranring (x-Achse) der reduzierten Molekülstruktur von **32a**. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

In Abbildung 13 ist die reduzierte Darstellung des Isomergemisches **33a,a'** aus zwei verschiedenen Blickwinkeln gezeigt. In der links dargestellten Struktur ist die nahezu senkrechte Stellung der beiden Ringe zueinander dargestellt, während in der rechten Abbildung die Sesselkonformation des cyclischen Restes deutlich zum Vorschein kommt.



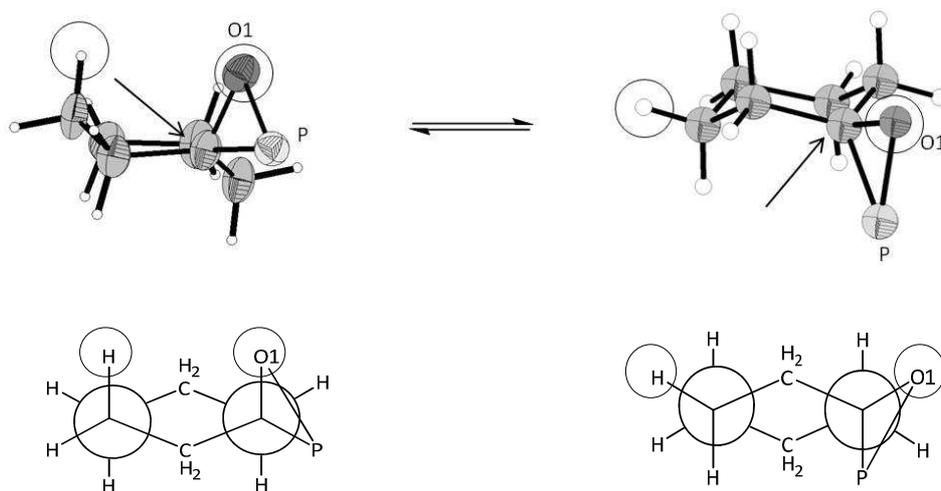
**Abbildung 13.** Links: Blick entlang der P–C1-Achse (xz-Ebene); Rechts: Blick auf den Oxaphosphiranring (y-Achse) der reduzierten Molekülstruktur ([W] = W(CO)<sub>5</sub>) von **33a,a'**. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Betrachtet man nun die Elementarzelle des Einkristalls des Isomerengemisches **33a,a'** genauer, fällt auf, dass neben der *R*- und *S*-konfigurierten Form auch zusätzlich die beiden Sesselkonfigurationen vorliegen, die in Abbildung 14 gezeigt sind. In substituierten Cyclohexanen kann der Rest, hier das Sauerstoffatom des Oxaphosphiranringes, axial oder äquatorial angeordnet sein. Die axiale Position (links) ist aufgrund von 1,3-diaxialen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen und dem Sauerstoffatom weniger begünstigt als die rechts dargestellte Form. Durch eine Ringinversion des Cyclohexanringes kann eine Umwandlung in die stabilere äquatoriale Form (rechts) stattfinden, die mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Cyclohexanring nahezu „eingefroren“ werden kann.



**Abbildung 14.** Reduzierte Darstellung der beiden im Kristall gefundenen Konformere der Spirooxaphosphiran-Komplexe **33a,a'** ( $[W1] = [W2] = W(CO)_5$ ). Links: Axiale Position des O1-Atoms mit gekennzeichneten 1,3-diaxialen Wechselwirkungen; rechts: äquatoriale Position des O1-Atoms. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 15 die Newman-Projektionen der beiden im Kristall beobachteten Konformationen von **33a,a'** gezeigt, die hier stark vereinfacht dargestellt wurden. Die Pfeile geben den Blickwinkel auf das jeweilige C1-Atom an. Aus der links abgebildeten Projektion wird die Wechselwirkung zwischen dem axial stehenden sterisch anspruchsvollen Sauerstoffatom mit dem Wasserstoffatom ersichtlich. Demgegenüber resultiert keine Wechselwirkung aus dem äquatorial stehenden Oxaphosphiranring mit dem entsprechenden Wasserstoffatom.

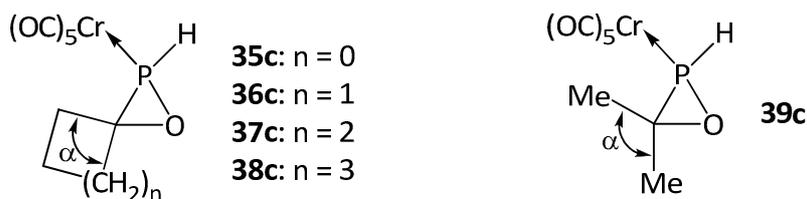


**Abbildung 15.** Newman-Projektion der in der Kristallstruktur gefundenen Sesselkonformationen von **33a,a'**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung aller in diesem Zusammenhang belanglosen Atome verzichtet. Die Pfeile geben den Blickwinkel auf das jeweilige C1-Atom an. Die relevanten Atome sind mit Kreisen versehen. Rechts: axial stehendes O-Atom des Oxaphosphiranrings; Links: äquatorial stehendes O-Atom.<sup>[80]</sup>

Da im Kristall die Spirooxaphosphiranderivate **33a,a'** vorliegen, d.h. eine Kombination von *R*- und *S*-konfigurierten *P*-Zentren mit verschiedenen Sesselkonformationen gefunden wurde, scheinen die relativen Energien der beiden Isomere ähnlich zu sein. Daraus kann geschlossen werden, dass die beiden Isomere auch bei Raumtemperatur nebeneinander in Lösung auftreten können.

#### *DFT Berechnungen zu Ringspannungsenergien und $G(r)$ -Werte von Spirooxaphosphirankomplexen*

Um die Erhöhung der Ringspannungsenergie (*RSE*) von Spirooxaphosphirankomplexen besser zu verstehen, welche durch den Spiroring hervorgerufen wird, wurden von ESPINOSA quantenchemische Rechnungen von homodesmotischen Reaktionen an vereinfachten Chromkomplexen **35-38c** (Abbildung 16) in Anlehnung an früher beschriebene Systemen<sup>[11,85]</sup> durchgeführt. Da die LAGRANGE kinetische Energiedichte  $G(r)$  ebenfalls wichtig für die Betrachtung von Ringsystemen ist und mit der *RSE* in verwandten Verbindungen<sup>[86]</sup> sehr gut korreliert, wurde diese ebenfalls kalkuliert. Darüber hinaus erfordert  $G(r)$  einen deutlich geringeren Rechenaufwand, sodass auch das monocyclische dimethyl-substituierte Derivat **39c** und die schon beschriebenen trimethyl-substituierten Metallkomplexe **40a-c**<sup>[87]</sup> mit einbezogen wurden. Zudem ermöglicht der  $G(r)$ -Parameter, einen Zusammenhang zu anspruchsvolleren bzw. rechen aufwendigeren Systemen herzustellen. Für eine homodesmotische Reaktion sind sowohl die berechneten Ringspannungen als auch die  $G(r)$ -Werte in Tabelle 16 zusammengefasst.



**Abbildung 16.** Strukturen der berechneten Verbindungen **35-39c**.<sup>[84]</sup>

**Tabelle 16.** Ausgewählte geometrische Parameter und Ringspannungsenergien der berechneten Verbindungen **35-40c** und **40a,b**.<sup>[84]</sup>

	$RSE$ <sup>[a]</sup>	$G(r)$ / au	$\alpha$ / °	$\%s^{endo}$ <sup>[b]</sup>
<b>35c</b>	31.65	0.1732	62.75	21.92 (27.86)
<b>36c</b>	25.63	0.1643	91.87	19.44 (30.45)
<b>37c</b>	22.81	0.1629	108.43	18.34 (31.56)
<b>38c</b>	20.11	0.1536	114.24	17.74 (32.18)
<b>39c</b>	23.02	0.1573	116.09	17.51 (32.41)
<b>40a</b>	-	0.1559	114.59	17.71 (32.20)
<b>40b</b> <sup>[85]</sup>	-	0.1568	114.98	17.61 (32.30)
<b>40c</b> <sup>[85]</sup>	-	0.1564	114.72	17.65 (32.25)

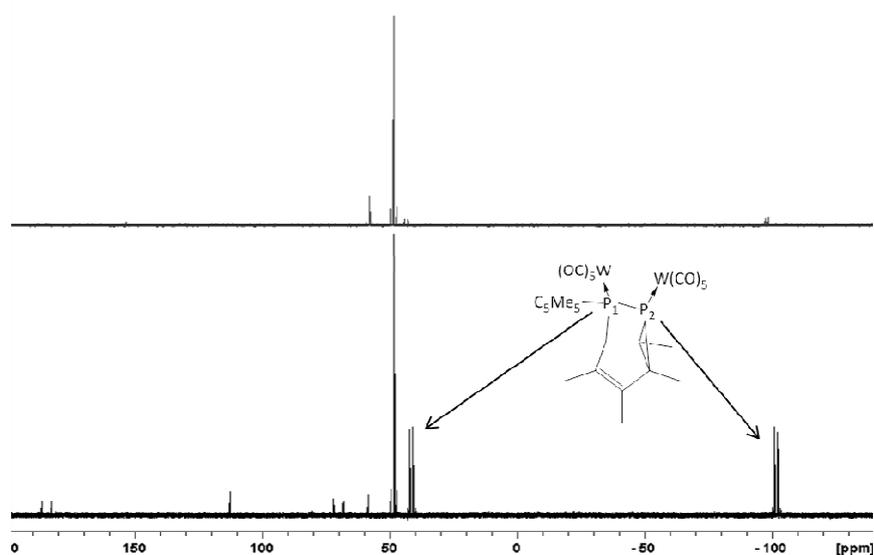
<sup>[a]</sup> In kcal/mol. <sup>[b]</sup> Mittelwert des s-Charakter (%) für endocyclische Bindungen am  $C^3$ -Atom; in Klammern der Durchschnitt für exocyclische Bindungen.

Wie erwartet, sinken die  $RSE$  als auch die  $G(r)$ -Werte mit zunehmender Größe des Spiroringes. In der Reihe der Spirooxaphosphirankomplexe von **35c** zu **38c** wurde ein Minimum für  $G(r)$  für den sechsgliedrigen Spiroring gefunden (**38c**), welcher einen sehr ähnlichen Wert zu den monocyclischen Derivaten **39/40c** und **40a,b** aufweist.

Eines der wichtigsten Merkmale von  $C$ -dimethyl-substituierten Oxaphosphirankomplexen **39/40c** und **40a,b** sind die überaus großen Bindungswinkel  $\alpha$  für die exocyclischen Substituenten, welche eher einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom entsprechen. Die Erhöhung des exocyclischen Bindungswinkels  $\alpha$  am  $C^3$ -Atom von **35c** zu **38c** ist auf die Abnahme des s-Charakters im entsprechenden Orbital zurückzuführen, welches an der endocyclischen Bindung ( $\%s^{endo}$ ) des  $C^3$ -Atoms beteiligt ist. Darüber hinaus ergaben die Berechnungen für den Spirobutanring in **36c** eine gefaltete Struktur, entgegen den experimentellen Befunden. Die somit im Festkörper von **31a-c** gefundenen, nahezu planaren Konformationen resultieren daher möglicherweise aus Packungseffekten.

### 2.1.3.3. Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCl}_2)]$ (**1a**) mit Cyclopentanon in Gegenwart von $^t\text{BuLi}$ und 12-Krone-4 in THF

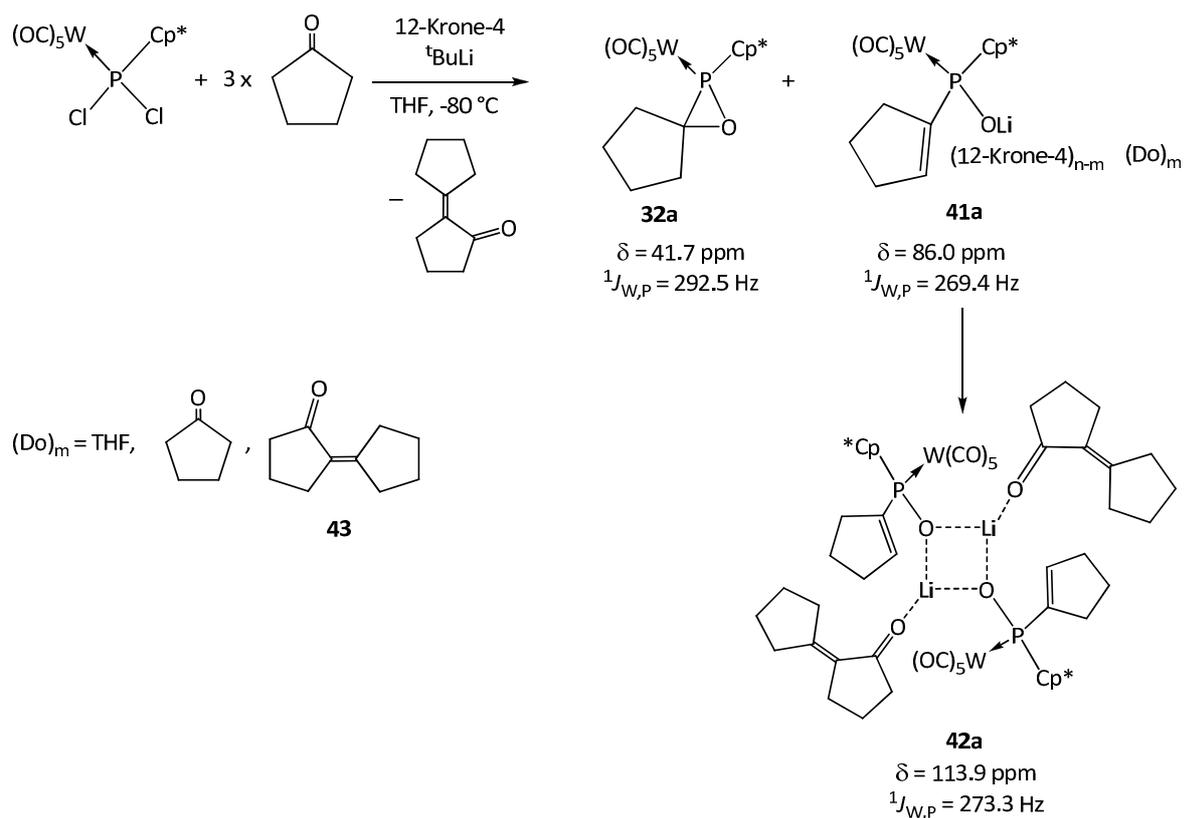
Die Synthese der Oxaphosphiranderivate **12-21** über die Phosphinidenoidkomplex-route erfolgte überwiegend in Diethylether (seltener in THF), da die verwendeten Organolithiumbasen in THF reaktiver sind und daher diese Umsetzungen unterhalb von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  (oftmals zwischen  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ) erfolgen mussten. In der direkten Gegenüberstellung wurde, außer einer stärker gelb gefärbten Reaktionslösung und teilweise schlechteren Ausbeuten, kein wesentlicher Unterschied festgestellt. Im Vergleich zu den „monocyclischen“ Oxaphosphirankomplexen hat sich die Chemie der Spirooxaphosphirankomplexe erst in allerjüngster Zeit entwickelt. Bislang wurden Vertreter dieser Verbindungsklasse ausschließlich nach der oben genannten Methode in Diethylether synthetisiert. Infolge der Darstellung der  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Derivate wurde ebenfalls die Darstellung in THF untersucht. In Anlehnung an die Synthesen der Spirooxaphosphiranderivate in  $\text{Et}_2\text{O}$ , wurde hier zu einer auf ca.  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 12-Krone-4 und  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{Me}_5\text{PCl}_2)]$  (**1a**) in THF langsam  $^t\text{BuLi}$  hinzugegeben und anschließend mit einem dreifachen Überschuss an Cyclobutanon, -pentanon oder -hexanon versetzt. Im Unterschied zu den in  $\text{Et}_2\text{O}$  durchgeführten Reaktionen blieben die Reaktionslösungen in THF bis ca.  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  klar. Erst oberhalb dieser Temperatur bildeten sich gelbe Suspensionen. Zur Reaktionsverfolgung wurde nach drei Stunden ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, was in Abbildung 17 beispielhaft für den Fall von **33a,a'** gegenübergestellt ist. Während die Bildungen von **31a** und **33a,a'** in Diethylether (oben abgebildet) selektiv verliefen, führten die Umsetzungen in THF zur Bildung erheblicher Mengen des tricyclischen Diphosphankomplexes **28a**.



**Abbildung 17.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionslösungsspektren der Verbindung **33a,a'**; durchgeführt und vermessen in  $\text{Et}_2\text{O}$  (oben) und in THF (unten).

Darstellung der Komplexe  $[W(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_5H_7)-OLi(12\text{-Krone-}4)_{0.5}\}][C_{10}H_{14}O]_{0.5}$  (**41a**) und  $[W(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_5H_7)-OLi(C_{10}H_{14}O)\}]_2$  (**42a**)

Überraschenderweise wurde ausschließlich bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel in der Umsetzung von  $[W(CO)_5(C_5Me_5PCl_2)]$  **1a** mit Cyclopentanon ein anderes Ergebnis als bei der Durchführung in Et<sub>2</sub>O erhalten. Wird, wie in Abbildung 18 gezeigt, bei tiefen Temperaturen (zwischen -90 °C und -100 °C) **1a** und 12-Krone-4 mit <sup>t</sup>BuLi und einem dreifachen Überschuss an Cyclopentanon in THF zur Reaktion gebracht, so wird zunächst auch hier die Bildung einer gelben Reaktionslösung beobachtet, die sich erst zwischen -60 °C und -50 °C in eine Suspension umwandelte. Aus dem vermessenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, welches nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgenommen wurde, ist ersichtlich, dass sich, neben dem Spirooxaphosphirankomplex **32a**, ein weiteres Produkt **41a** mit der chemischen Verschiebung 86.0 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 296.4 Hz) bildet. Ließ man nun dieses Gemisch anschließend für weitere 5 bis 6 Stunden rühren, so beobachtete man sowohl eine Weiterreaktion von **28a** zu **41a** sowie die Bildung eines neuen Signals bei 113.9 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 273.3 Hz) (**42a**). Wurde die Reaktionslösung nun für mehrere Stunden auf 40 °C erwärmt oder für weitere 48 Stunden gerührt, zeigte das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung des Spirooxaphosphirankomplexes **32a** zu **41a** und das Auftreten eines neuen Produktes mit der chemischen Verschiebung von 148.2 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 293.7 Hz) (5 %).



**Abbildung 18.** Schematische Darstellung der Umsetzung von  $[W(CO)_5(sMe_5PCl_2)]$  (**1a**) mit Cyclopentanone in THF in Gegenwart von  $tBuLi$  und 12-Krone-4 sowie die daraus resultierenden Produkte **32a**, **41a** und **42a**.

Es gelang durch gezieltes Aufarbeiten, was im Folgenden ausgeführt wird, die bei der Reaktion entstandenen Produkte **41a** (2-Cyclopentylidencyclopentanone (**43**) als Donor) und **32a** zu isolieren. Um die Verbindung **41a** zu erhalten, wurde nach 5 – 6 Stunden Reaktionszeit, sobald sich das Produkt **42a** im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum abzeichnete, das Lösungsmittel aus der gelb-orangen Suspension im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde im Anschluss daran nur einmal mit *n*-Pentan extrahiert, um den noch vorhandenen Spirooxaphosphirankomplex **32a**, der hervorragend darin löslich ist, abzutrennen. Der leicht gelblich gefärbte Feststoff wurde erneut im Vakuum getrocknet und mehrmals mit THF extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde Komplex **41a** als gelbes Öl erhalten, welches nur mit THF hinreichend mischbar ist. In *n*-Pentan, Benzol, Toluol und Petrolether löst sich die Verbindung unvollständig bzw. nur mäßig, sodass das Signal von **31a** im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (in den erwähnten Lösungsmitteln) so stark verbreitert ( $h_{1/2} = 590.4 \text{ Hz}$ ) war, dass keine  $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante zu erkennen war. Außerdem war das Signal ca. 20 ppm zu tieferem Feld verschoben, was signifikant vom verwendeten Lösungsmittel abhing, wie beispielsweise 108.5 ppm in Petrolether und 86.0 ppm in THF.

Komplex **42a** wurde, nach zwei Tagen Reaktionszeit, auf folgende Weise isoliert. Zunächst wurde das Lösungsmittel aus der gelb-orangen Suspension im Vakuum entfernt, sobald die Bildung des Produktes mit der chemischen Verschiebung von 148.2 ppm ( $^1J_{W,P} = 293.7$  Hz) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auftrat. Der verbleibende Rückstand wurde darauffolgend mehrmals mit kaltem *n*-Pentan extrahiert, da sich so **42a** und das Nebenprodukt bei 148 ppm abtrennen ließen. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, verblieb ebenso ein gelbliches, nur mit THF sehr gut mischbares Öl.

Interessanterweise wurde dieses Phänomen ausschließlich mit Cyclopentanon und nur in THF als Lösungsmittel beobachtet. Selbst durch Erwärmen der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Reaktionslösungen von **31a**, **33a,a'** wurden keine Hinweise von Folgereaktion dieser Art in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gefunden.

#### *Charakterisierung der Verbindungen **41a** und **42a***

Die Charakterisierung von **41a** und **42a** erfolgte durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie (**41a**) und darüber hinaus im Falle von **42a** durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse.

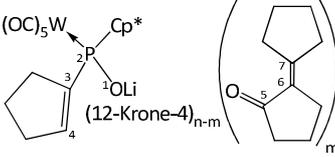
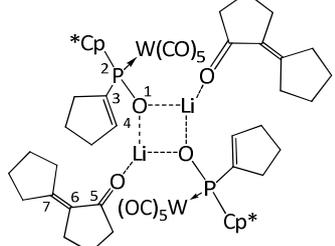
Wie bereits in Abbildung 18 schematisch dargestellt ist, kann das Lithiumatom im Komplex **41a** durch unterschiedliche Donoren (THF, 12-Krone-4, Cyclopentanon und **43**) koordiniert sein. Sowohl die NMR-spektroskopischen Daten als auch ein aufgenommenes EI-Massenspektrum zeigten das Vorhandensein von 12-Krone-4 und 2-Cyclopentylidencyclopentanon (**43**). Durch Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergab sich überraschenderweise, dass beide Donormoleküle, im Vergleich zum Monomer **41a**, nur zu 50 % vorlagen, d.h. ein 1 : 1-Verhältnis bestand.

Aus der lithiumorganischen Chemie ist hinreichend bekannt, dass, neben der Aggregation, auch das Lösungsmittel die Struktur solcher Verbindungen beeinflussen kann. So wurden seit 1954 von FUOSS<sup>[88]</sup>, GRUNWALD<sup>[89]</sup> und WINSTEIN<sup>[90]</sup> die Begriffe Kontaktionenpaar (CIP) und solvenssepariertes Ionenpaar (SIP) und später von MARCUS<sup>[91]</sup> solvensüberbrücktes Ionenpaar (SSIP) eingeführt. Monomere Organolithiumverbindungen treten jedoch nur in den ersten beiden Typen auf. In Kontaktionenpaaren sind Anion und Kation direkt aneinander gebunden und von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben, während in SIP Anion und Kation getrennt voneinander vorliegen und sich deren Solvathüllen berühren.<sup>[92]</sup> Aufschluss darüber könnte nur ein DOSY-NMR-Experiment liefern, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde.

In Tabelle 17 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **41a** (mit **43** als Donor) und **42a** gegenübergestellt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz des Dimers **42a** ist um ca. 28 ppm zu höherem Feld verschoben; ebenso ist die  $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante mit 272.8 Hz, im Vergleich zum

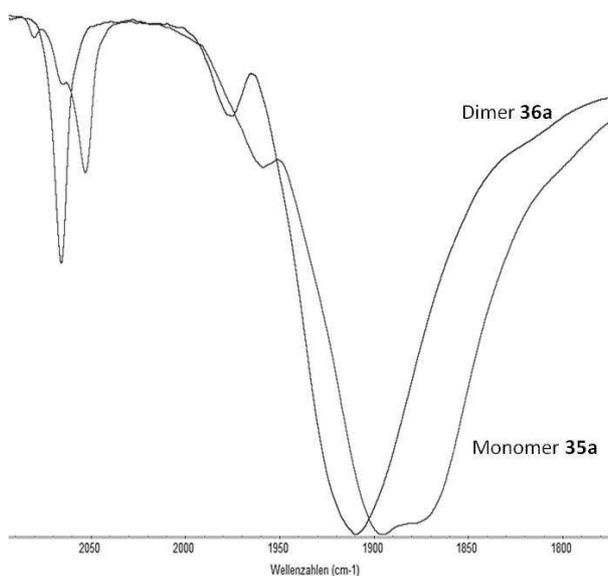
Monomer **41a**, etwas erhöht ( $^1J_{W,P} = 267.8$  Hz). Deutlicher unterscheiden sich die  $^7\text{Li}$ -NMR-Signale der beiden Verbindungen ( $\Delta\delta(^7\text{Li}) = 6.4$  ppm). Beide Werte sind gegenüber LiCl (1.39 ppm) und LiOH (0.26 ppm) erheblich hochfeldverschoben. Die Resonanzen sind zudem in  $\text{C}_6\text{D}_6$  stark verbreitert (Suspensionsbildung), im Vergleich zu den Signalen in deuteriertem THF. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der  $\text{C}^3=\text{C}^4$ -Bindung des Dimers **42a** wurden bei 144.3 ppm und 147.7 ppm bestimmt. Im Monomer **41a** weist der *ipso*-Kohlenstoff der C–C-Doppelbindung ( $\text{C}^3$ ) mit 16.7 Hz eine größere Kopplungskonstante auf als im Dimer **42a** (12.6 Hz). Die ermittelten Kohlenstoffresonanzen des 2-Cyclopentylidencyclopentanons (**43**) sind mit den literaturbekannten Daten der reinen Verbindung nahezu identisch.<sup>[93,94]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterscheiden sich vor allem die Protonenresonanzen der  $\text{C}^4\text{--H}$ -Kerne voneinander, welche im Dimer **42a** stark tieffeldverschoben sind (6.24 ppm) und eine um 0.9 Hz größere  $^3J_{P,H}$ -Kopplungskonstante besitzen.

**Tabelle 17.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **41a** mit **43** als Donor und **42a**.

	 <b>41a</b>	 <b>42a</b>
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})( ^1J_{W,P})$	86.1 (267.8)	113.9 (272.8)
$\delta(^7\text{Li})$	-6.75	-0.35
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( J_{P,C} )$		
Cp*– $\text{C}^1$ – $\text{CH}_3$	15.8	15.1 (2.9)
$\text{C}^3=\text{C}$	156.1 (16.7)	144.3 (12.6)
$\text{C}=\text{C}^4\text{--H}$	137.7 (12.5)	147.7 (24.9)
$\text{C}^5$	205.5	205.5
$\text{C}^6$	128.8	128.8
$\text{C}^7$	157.0	157.0
$\delta(^1\text{H})( ^3J_{P,H} )$		
$\text{C}^4\text{--H}$	5.97 (8.2)	6.24 (9.1)

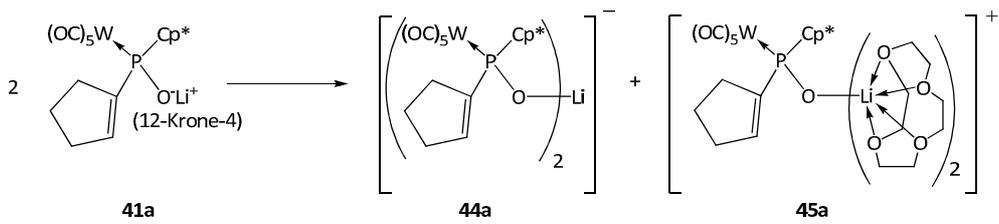
$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in THF- $d_8$ .

Die IR-Spektren (ATR-Modus) zeigten, dass die Absorptionen der Valenzschwingungen der Carbonyl-Gruppen sich ebenfalls deutlich voneinander unterscheiden, was aus Abbildung 19 ersichtlich wird. Während das Dimer **42a** eine scharfe Absorptionsbande bei  $2066\text{ cm}^{-1}$  ergab, wies das Spektrum des Monomers **41a** ein Signal bei  $2055\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $2066\text{ cm}^{-1}$  auf. Auffällig ist auch die Linienverbreiterung des Monomers **41a** im Bereich von  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Anhand der literaturbekannten Daten der Verbindung **43** konnten sowohl im IR-Spektrum von **41a** als auch im Spektrum von **42a** die Absorptionsbanden für die CO-Gruppe des 2-Cyclopentylidencyclopentanons (**43**) zugeordnet werden, welche sehr ähnliche Wellenzahlen aufwiesen.<sup>[91,92]</sup>



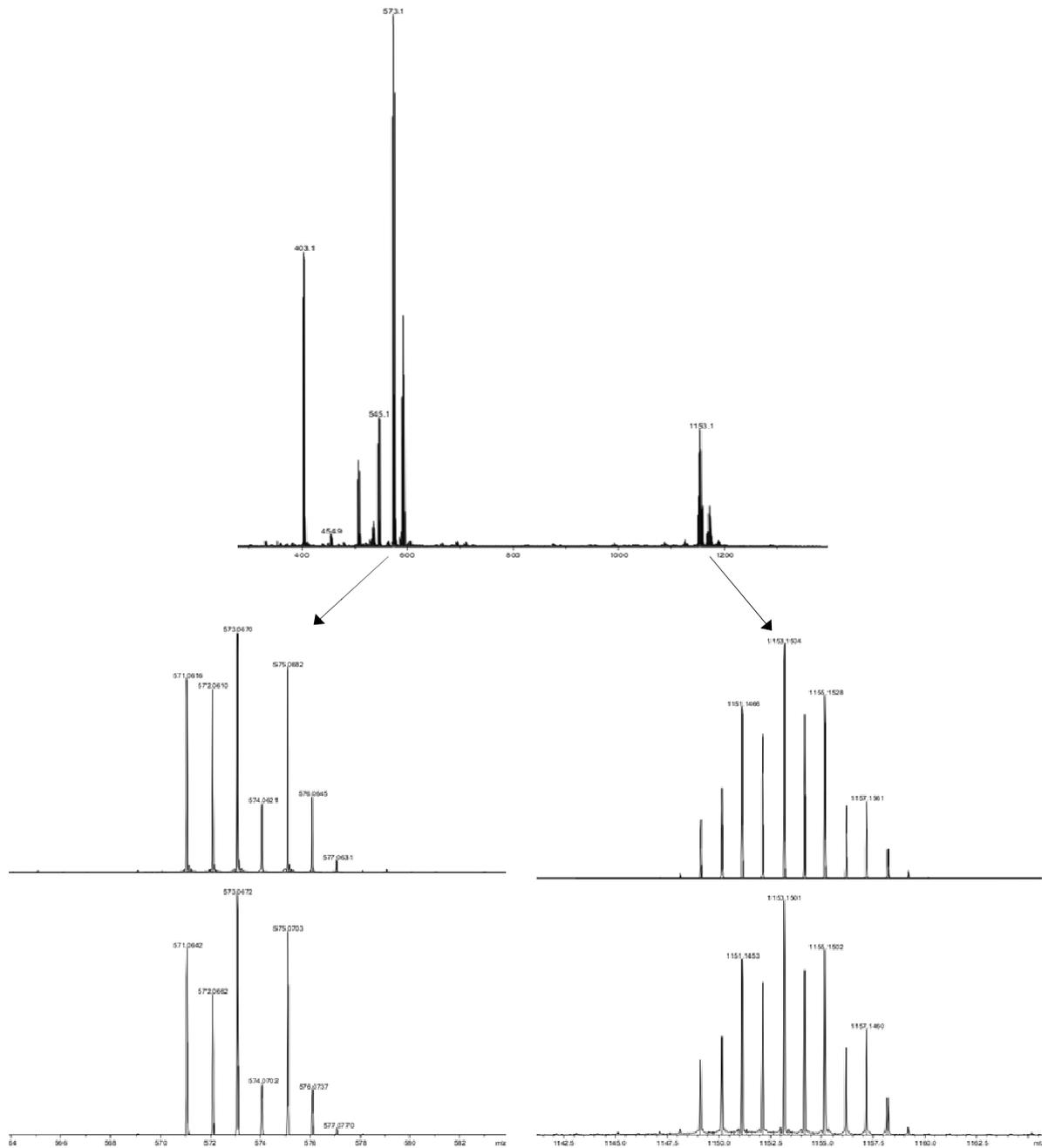
**Abbildung 19.** Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen **41a** und **42a**.

Mittels EI-MS-Experimenten konnte ebenfalls zweifelsfrei das Vorhandensein von 2-Cyclopentylidencyclopentanon (**43**) belegt werden, dessen Molekülradikalkationen-peak  $[M]^+$  bei  $m/z$  150 gefunden wurde. Darüber hinaus konnte der Komplex **41a** mit der Elektronenspray-Ionisierungstechnik nachgewiesen werden, wobei THF als Lösungsmittel verwendet wurde. Neben den gemessenen negativ-ESI-MS-Spektren der Verbindung **41a** sind in Abbildung 21 auch die simulierten Spektren des Molekül- und des Basispeaks dargestellt. Demnach lässt sich der Molekülpeak mit  $m/z$  1153.1504 zweifelsfrei der in Abbildung 20 gezeigten Verbindung **44a** zuordnen, was sehr gut mit dessen simuliertem Spektrum ( $m/z$  1153.1501) übereinstimmt.



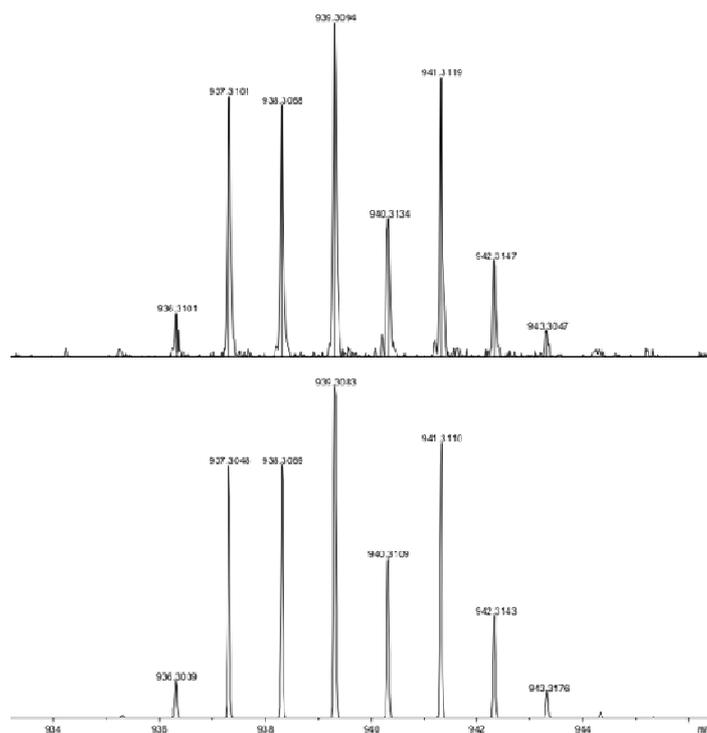
**Abbildung 20.** Gefundene  $m/z$ -Ionen (**44/45a**) der Verbindung **41a** im ESI-MS-Experiment.

Der detektierte Basispeak mit  $m/z$  573.0670 entspricht einem  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PCp}^*\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^-$ -Ion, was ebenfalls mit dem berechneten Wert ( $m/z$  573.0672) im Einklang steht. Des Weiteren wurden im Spektrum Ionen mit  $m/z$  545 beobachtet, was einer Abspaltung einer Carbonylgruppe entspricht sowie  $m/z$  403, was dem Ion  $[(\text{Cp}^*\text{PC}(\text{C}_5\text{H}_7)\text{-O})\text{W-2Me}]^-$  zugeordnet werden kann; weiterhin wurde das Ion  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Cp}^*\text{PHC-O})]^-$  ( $m/z$  507) gemessen, was als Abspaltung des Fünfringes interpretiert werden kann.



**Abbildung 21.** Übersichtsspektrum des negativ-ESI-MS-Experimentes der Verbindung **41a**. Darunter sind die vergrößerten Ausschnitte des gefundenen Molekül- sowie Basispeaks und die dazugehörigen simulierten Spektren abgebildet.

Ein Ausschnitt aus dem gemessenen und dem berechneten positiv-ESI-MS-Spektrum der Verbindung **41a** ist in Abbildung 22 gezeigt. Auch hier stimmt der gefundene Wert des Basispeaks ( $m/z$  939.3094) gut mit dem simulierten Wert ( $m/z$  929.3083) überein, was die Existenz des Fragmentes **45a** in Verbindung **41a** belegt.

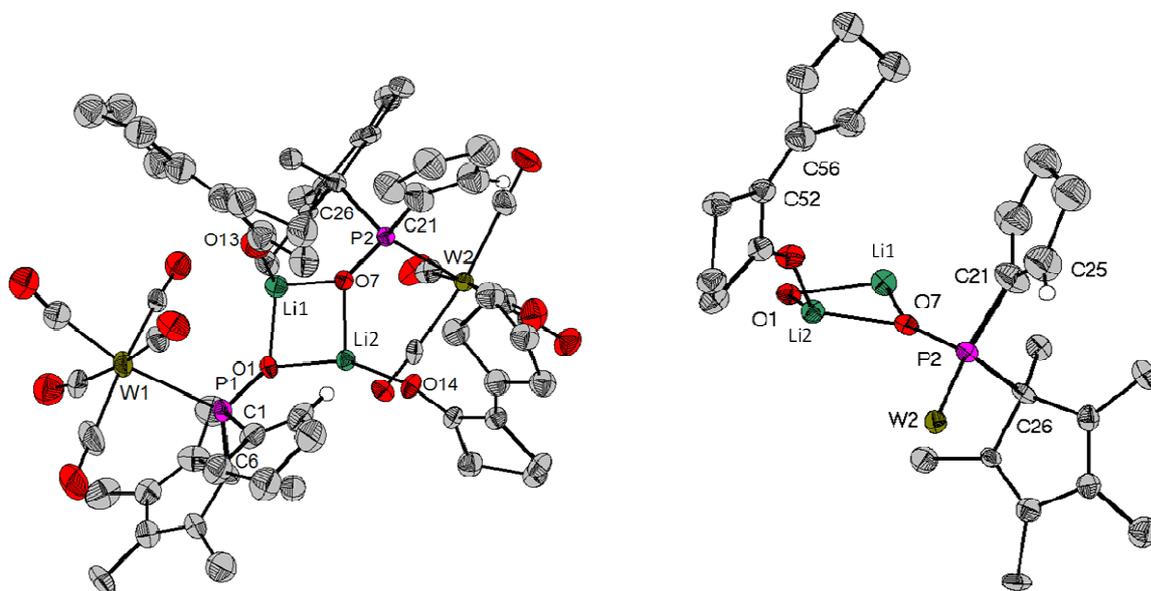


**Abbildung 22.** Vergrößerter Ausschnitt des gemessenen und des simulierten positiv-ESI-MS-Spektrums des Basispeaks von Verbindung **41a**.

Geeignete Kristalle des Komplexes **42a** wurden aus einer konzentrierten THF-Lösung durch Überschichten mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde zudem eine reduzierte Darstellung rechts abgebildet. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle 18 aufgeführt. Als charakteristisches Strukturmerkmal bildet Komplex **42a** einen O–Li-Vierring aus, an dessen Lithiumatome jeweils ein 2-Cyclopentylidencyclopentanonmolekül **43** koordiniert ist. Bisher ist in der Literatur kein Derivat mit einer vergleichbaren Struktur bekannt, in der ein Metall über das Sauerstoffatom an **43** gebunden ist. Lediglich eine monomere Verbindung, ein 12-Krone-4-koordinierter Phosphinoatwolframkomplex<sup>[72]</sup> **46a**, wurde erst kürzlich von DUAN isoliert und auch strukturell charakterisiert.

Bemerkenswert ist, dass sich nur der W1–P1-Abstand (2.559(2) Å) in **42a** innerhalb des 3 $\sigma$ -Kriteriums von dieser literaturbekannten Verbindung (2.5483(17) Å) unterscheidet; hingegen ist der W2–P2-Bindungsabstand mit 2.5461(19) Å nahezu gleich. Im Ring der Verbindung sind O–Li-Abstände von 1.86 Å bis 1.91 Å zu finden. Diese sind im Vergleich zu literaturbekannten O–Li-Vierringsystemen (Median: 1.946 Å / 1.952 Å unteres/oberes Quartil; 1.911 Å / 1.988 Å, 667 Messwerte)<sup>[73]</sup> deutlich kürzer und zum monomeren 12-Krone-4-Phosphinito-*O-P*-wolframkomplex **46a** (1.777(14) Å)<sup>[72]</sup>

beträchtlich länger. Ebenso ist im Molekül von **42a** die Li1–Li2-Bindung mit 2.438(19) Å gegenüber vergleichbaren Li–Li-Abständen signifikant kürzer (Median: 2.608 unteres / oberes Quartil 2.519 Å / 2.707 Å, 667 Messwerte)<sup>[73]</sup>. Des Weiteren sind im Vergleich zum Komplex **46a** die P–O-Bindungen (1.505(6) Å)<sup>[72]</sup> mit 1.557(5) Å und 1.566(5) Å erheblich verlängert. Für die O–Li–O-Winkel wurden Werte von 96.8(7) ° und 97.0(6) ° ermittelt. Während die bekannten Verbindungen signifikant kleiner und zwei sich deutlich unterscheidende O–Li–O-Winkel (Median: 83.353 ° / 83.839 ° unteres Quartil: 80.141 ° / 80.833 ° oberes Quartil: 86.257 ° / 86.587 °, 667 Messwerte)<sup>[73]</sup> aufweisen, unterscheiden sie sich in **42a** nur geringfügig voneinander. Die W–P–O-Winkel sind im Gegensatz dazu mit 113.9(2) ° und 115.2(2) ° spitzer als im vergleichbaren Monomer **46a** (121.4(2) °).<sup>[72]</sup>



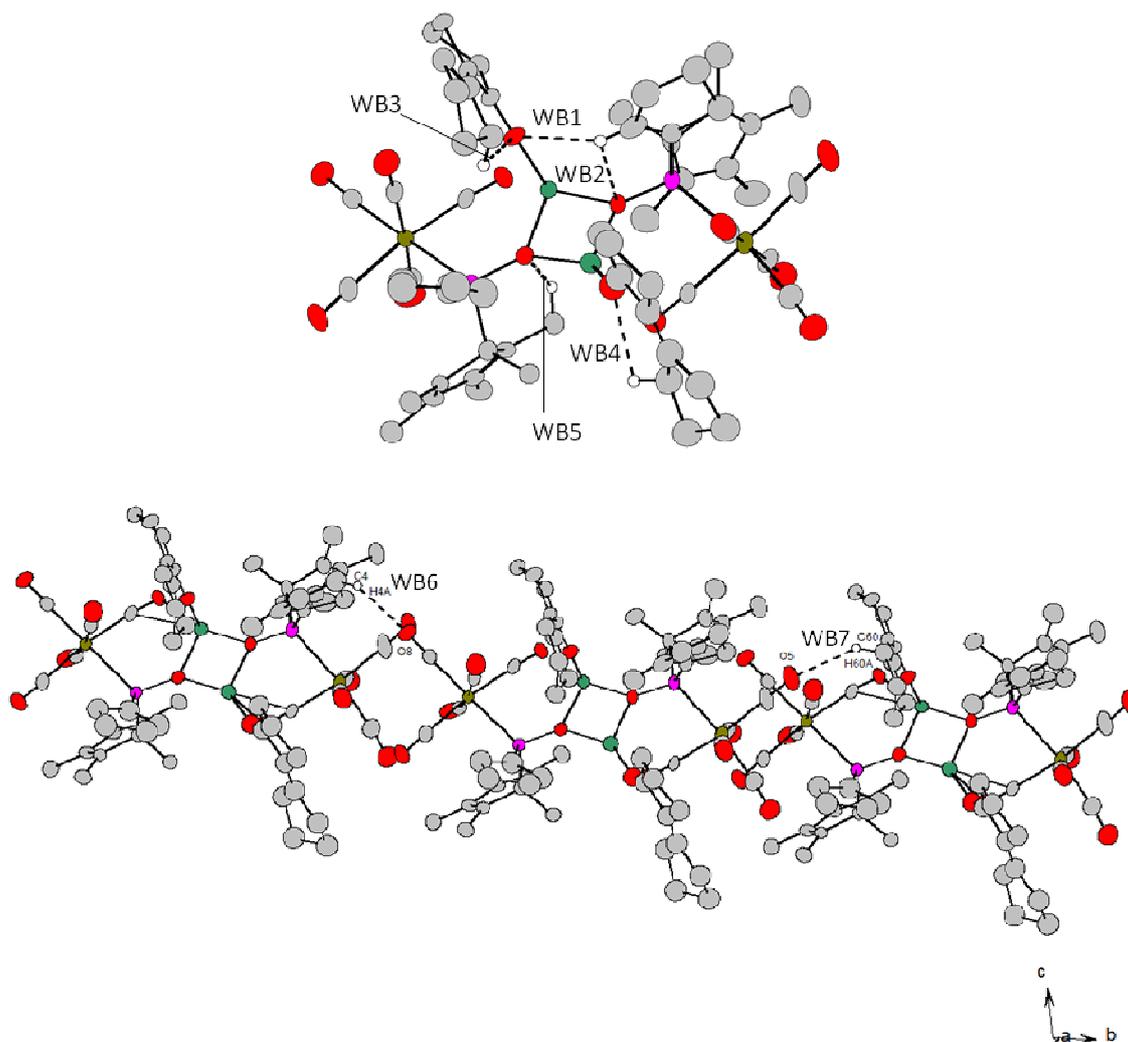
**Abbildung 23.** Vollständige (links) und reduzierte (rechts) Molekülstruktur des Dimers  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\text{PC}(\text{C}_5\text{H}_7)\text{-OLi}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})\}]_2$  **42a**. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

**Tabelle 18.** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) in Komplex **42a**.

W1–P1	2.559(2)	W2–P2	2.5461(19)	P1–O1	1.557(5)	P2–O7	1.566(5)
Li1–O1	1.905(14)	Li2–O7	1.900(13)	Li2–O1	1.861(13)	Li1–O7	1.863(15)
P1–C6	1.893(8)	P2–C26	1.884(8)	P1–C1	1.835(9)	P2–C21	1.805(9)
C1–C2	1.289(13)	C21–C25	1.348(14)	C42–C46	1.318(14)	C52–C56	1.319(12)
Li1–Li2	2.438(19)	Li1–O13	1.880(15)	Li2–O14	1.914(14)		
<hr/>							
W1–P1–O1	113.9(2)	W2–P2–O7	115.2(2)	O1–Li1–O7	96.8(7)	O1–Li2–O7	97.0(6)
Li1–O1–Li2	80.7(6)	Li1–O7–Li2	80.7(6)	W1–P1–C1	108.2(3)	W2–P2–C21	111.1(3)
W1–P1–C6	120.0(3)	W2–P2–C26	116.2(2)				

Betrachtet man nur die O–Li-Verbindungen, in denen das Sauerstoffatom an ein Phosphoratom gebunden ist, stellt man fest, dass die P–O-Abstände mit 1.557(5) Å und 1.566(5) Å ebenfalls verlängert sind (Median: 1.529 Å / 1.525 Å unteres/oberes Quartil: 1.502 Å / 1.554 Å, 27 Messwerte).<sup>[73]</sup>

Besonders ist, dass die Moleküle von **42a** im Kristall insgesamt sieben Wasserstoffbrückenbindungen (WB) aufweisen. Diese sind in Abbildung 24 schematisch angedeutet. Die ermittelten Abstände und Winkel sind Tabelle 19 zu entnehmen. Entlang der kristallographischen  $\beta$ -Achse sind die Moleküle durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen (C4–H4A–O8' (WB6) und C60–H60A–O5' (WB7)) zu Bändern miteinander verknüpft. Das H2A-Proton des Cyclopentenringes bildet intramolekular eine Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung<sup>[76]</sup>, sowohl zum Akzeptoratom Sauerstoff des 2-Cyclopentylidencyclopentanons (WB1) als auch zu einem O-Atom des O–Li-Vierringes (WB2) aus. Ferner wurden H-Brücken im 2-Cyclopentylidencyclopentanonfragment (WB3 und WB4) bestimmt. Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen WB1, 2 und WB4 sind im Unterschied zu den anderen im Kristall auftretenden H-Brücken deutlich verkürzt, befinden sich aber dennoch im Erwartungsbereich (H...A 2.5 Å – 2.8 Å).<sup>[76]</sup> Diese sind in Tabelle 10 aufgeführt.



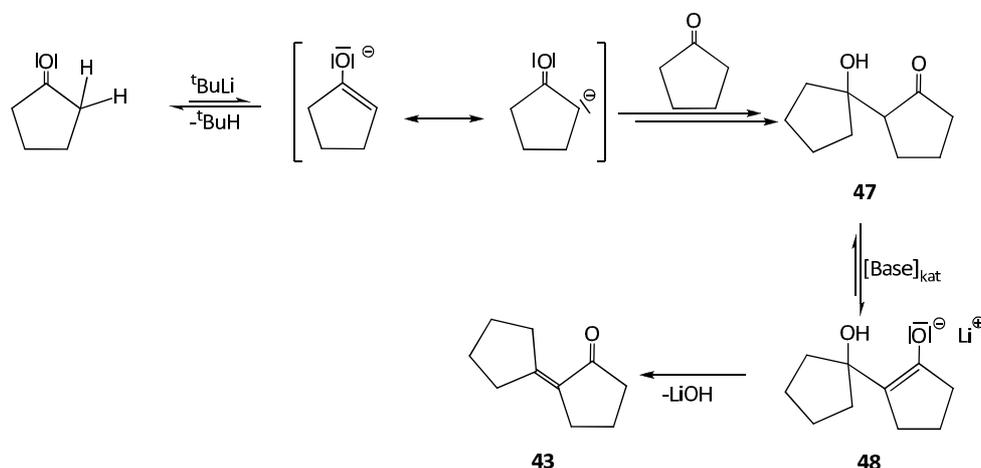
**Abbildung 24.** Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (WB1 – WB7) im Kristall von **42a**. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

**Tabelle 19.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen WB1 – WB7 der Verbindung **42a**.

D–H···A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C2–H2A···O14 (WB1)	2.907(5)	0.95	2.58	100
C2–H2A···O1 (WB2)	2.940(14)	0.95	2.58	103
C57–H57B···O14 (WB3)	3.001(13)	0.99	2.58	106
C50–H50A–O13 (WB4)	2.901(12)	0.99	2.55	100
C35–H35A–O7 (WB5)	3.170(12)	0.98	2.51	124
C4–H4A–O8' (WB6)	3.186(14)	0.99	2.42	134
C60–H60A–O5' (WB7)	3.403(11)	0.99	2.53	146

Mechanistische Überlegungen zur Bildung der Komplexe  $[W(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_5H_7)-OLi(12\text{-Krone-}4)\}_{0,5}]$  (**41a**) und  $[W(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_5H_7)-OLi(C_{10}H_{14}O)\}]_2$  (**42a**).

Dass sich 2-Cyclopentylidencyclopentanon (**43**) basenkatalysiert aus Cyclopentanon bildet, ist in der Organischen Chemie bekannt.<sup>[95]</sup> Zunächst wird das Keton mit einer Base – hier <sup>t</sup>BuLi – teilweise in die Enolatform überführt, welches durch zwei mesomere Grenzformeln resonanzstabilisiert ist (Schema 25), und anschließend erfolgt die Addition des Lithiumenolates an Cyclopentanon. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des intermediär auftretenden chelatartigen Aldolproduktes. Mechanistisch verläuft dann die Reaktion im Sinne einer  $E1_{cB}$ -Eliminierung ab, bei der zuerst reversibel das Aldol **47** in geringen Mengen deprotoniert wird. Im darauffolgenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird aus der konjugierten Base, dem Enolat **48**, Lithiumhydroxid abgespalten, welches dann dem gesamten Prozess wieder katalytisch zur Verfügung steht.<sup>[93]</sup>

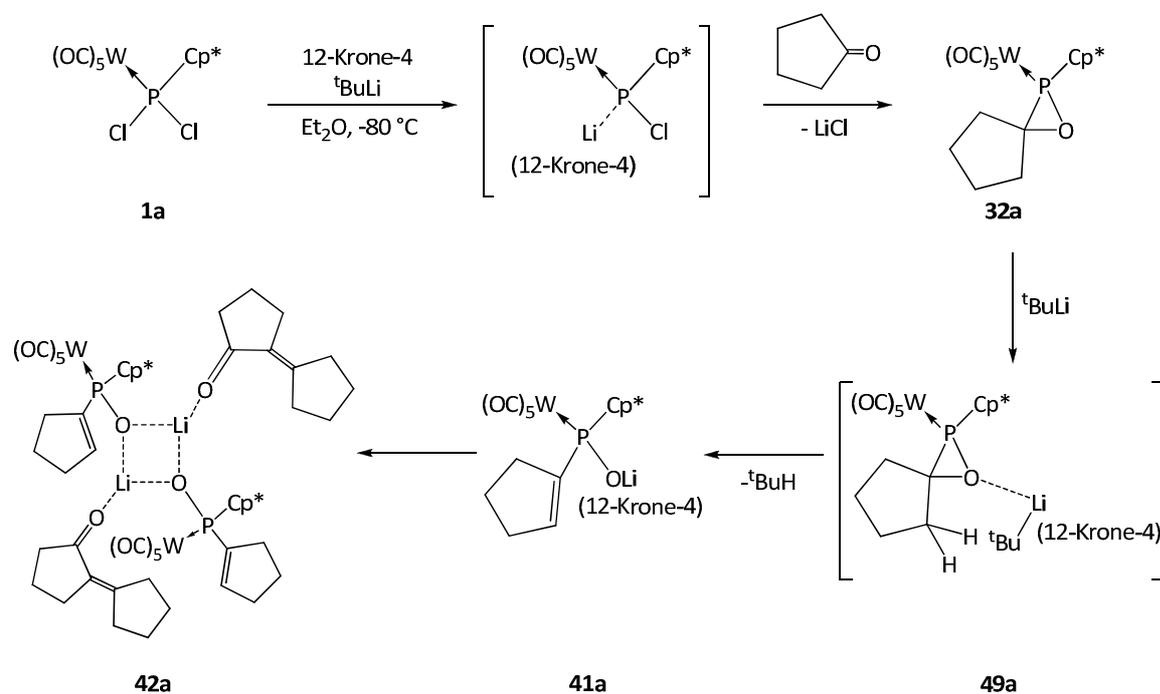


**Schema 25.** Basenkatalysierte Aldolkondensation von Cyclopentanon.<sup>[93]</sup>

Als Vergleichsexperiment wurde hierzu Cyclopentanon mit <sup>t</sup>BuLi unter den gleichen Bedingungen in Abwesenheit des Dichlorophosphankomplexes bei -80 °C in THF umgesetzt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Ein Vergleich dieser <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten mit den Literaturwerten von **43** bestätigte dessen Bildung.

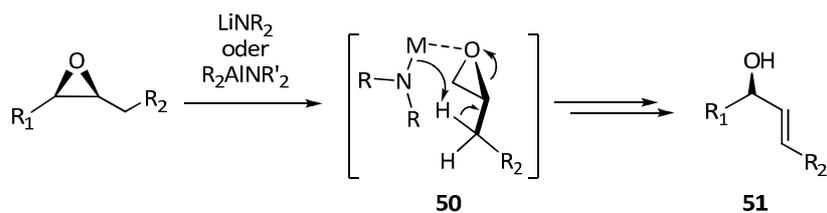
Für die Bildung des Monomers **41a** wurde der in Schema 26 gezeigte Mechanismus angenommen. Hierbei wird zunächst über die Phosphinidenoidkomplex-route der Spirooxaphosphirankomplex **32a** erzeugt, was auch aus den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren hervorgeht. Dieser wird nachfolgend am C,H-aciden β-ständigen Kohlenstoffatom des fünfgliedrigen Ringes (Verbindung **49a**) deprotoniert und so der Komplex **41a** gebildet, welcher durch Koordination von 12-Krone-4 an Lithium stabilisiert ist. Die

Dimerisierung führt dann zu Komplex **42a**, dessen freie Koordinationsstelle am Lithium hierbei durch ein 2-Cyclopentylidencyclopentanon-Molekül besetzt wird.



**Schema 26.** Postulierter Mechanismus zur Bildung von **32a** und **42a**.

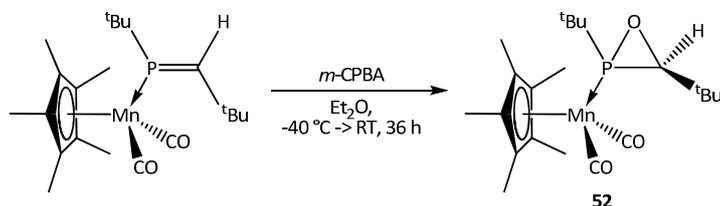
Diese Hypothese stützt sich auf eine in der Organischen Chemie bedeutsame Syntheseroute, der basenvermittelten Isomerisierung von Epoxiden zu Allylalkoholen.<sup>[96]</sup> So reagieren Alkylepoxide mit starken, nicht nukleophilen Basen, wie z.B. Lithium- oder Aluminiumamiden, durch Deprotonierung eines  $\beta$ -ständigen Protons, anschließender Eliminierung und Neutralisation zum entsprechenden Allylalkohol **51** (Schema 27). Die Isomerisierung von Epoxiden zu Allylalkoholen erfolgt über eine  $\beta$ -Eliminierung. Der Übergangszustand verläuft über einen *syn*-Lithium-Amin-Epoxid-Komplex **50**.<sup>[97]</sup> Durch die anschließende kinetisch kontrollierte Deprotonierung kommt es sehr stereoselektiv zur Ausbildung einer *trans*-ständigen Doppelbindung.



**Schema 27.** Basen-induzierte Ringöffnung von Epoxiden zu Allylalkoholen.

#### 2.1.4. Reaktivitätsuntersuchungen zu Li/Cl-Austauschreaktionen von Mangan- und Eisen-dichloro(organo)phosphankomplexderivaten

Da ein Oxaphosphiranmangankomplex **52** (aber keine Eisenderivate) in der Dissertation von SCHRÖDER erstmalig beschrieben worden waren (Schema 28),<sup>[42]</sup> erschien es als ein hochinteressantes Ziel der vorliegenden Arbeit, die Erweiterung der hier verwendeten Syntheseroute durch die Verwendung von Mangan- und auch Eisenkomplexen als Ausgangsverbindungen zu erproben. Hierdurch könnte auch eine kostengünstigere Alternative zu den Komplexen der Metalle der 6. Gruppe erschlossen werden.

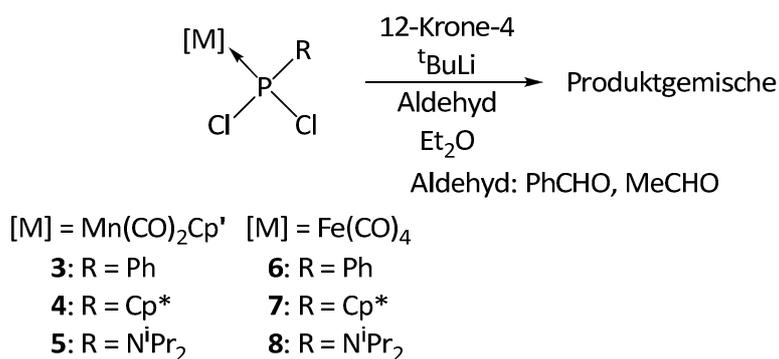


**Schema 28.** Epoxidierung eines Manganphosphaalkenkomplexes mit Hilfe von *m*-CPBA.<sup>[42]</sup>

Daher wurden hier die leicht zugänglichen Komplexe **3-8**<sup>[68,69]</sup> in Hinblick auf einen Li/Cl-Austausch untersucht, um so Oxaphosphiranmangan- und neuartige -eisenkomplexe nach dem bewährten Syntheseprotokoll darzustellen; erste Vorstudien wurden diesbezüglich von DODDI (Arbeitskreis STREUBEL) durchgeführt.<sup>[69]</sup>

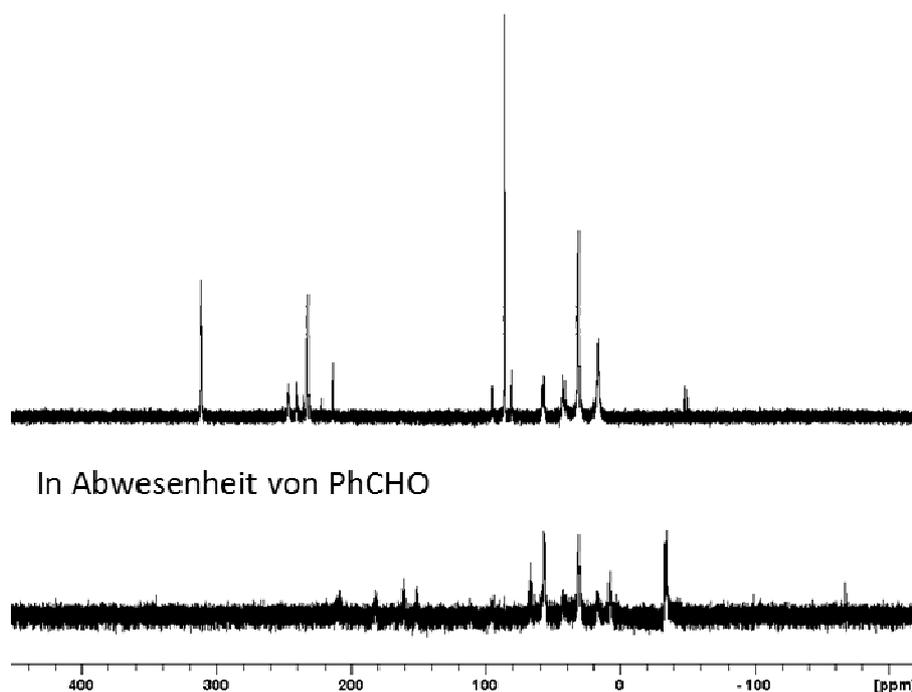
2.1.4.1. Umsetzungen von  $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'(\text{RPhCl}_2)]$  (**3-5**) und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{RPhCl}_2)]$  (**6-8**) mit Aldehyden in Gegenwart von  $^t\text{BuLi}$  und 12-Krone-4

Die Li/Cl-Austauschreaktion von Dichloro(organo)phosphanmangankomplexen **3-8**<sup>[68,69]</sup> wurde versucht mittels  $^t\text{BuLi}$  zu erzielen, d.h. sie wurde in Anlehnung an die für Wolfram-, Molybdän- und Chrom-Derivate etablierte Methode durchgeführt. In den älteren Untersuchungen von DODDI wurde neben dem Lösungsmittel-, Temperatur-, Reaktionszeit- und Konzentrationseinfluss auch die Auswirkung der verwendeten Lithiumbase sowie der eingesetzten „Stabilisierungsreagenzien“ (12-Krone-4 vs. TMEDA) untersucht. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beobachtete er oftmals keine Reaktion oder ein Produktgemisch, welches er nicht weiter identifizieren konnte. Insofern wurde in der vorliegenden Arbeit in erster Linie versucht, die relativ selektiven Reaktionen zu reproduzieren und ggf. die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen ist in Schema 29 abgebildet.



**Schema 29.** Versuch der Synthese von Oxaphosphiranmangan- und -eisenkomplexderivaten.

Ebenso wurden Reaktionen in Abwesenheit eines Aldehydderivates erforscht. Alle Reaktionen, unabhängig vom verwendeten Eisen- und Mangankomplex und Aldehyd, verliefen unselektiv. Als Beispiel hierfür seien die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionslösungsspektren der Umsetzungen des Mangankomplexes **4** in An- (oben) bzw. Abwesenheit (unten) von Benzaldehyd in Abbildung 25 aufgeführt.



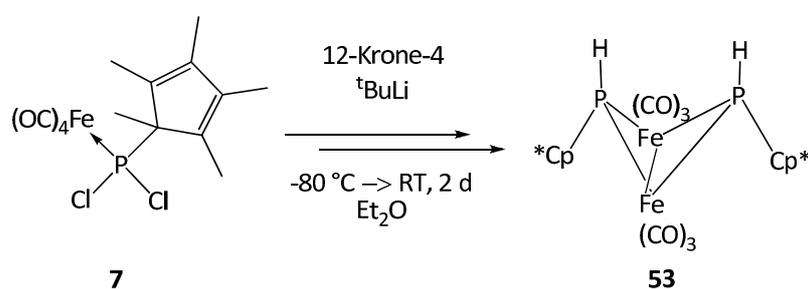
**Abbildung 25.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionslösungsspektren der Umsetzungen des Komplexes  $[\text{Cp}^*]\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PCp}^*\text{Cl}_2)$  **4** mit  $^t\text{BuLi}$  und 12-Krone-4 in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an Benzaldehyd (oben) und in Abwesenheit (unten) (jeweils nach fünf Stunden gemessen).

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass alle  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ein starkes Grundrauschen aufwiesen, obwohl die Ausgangsverbindungen in ausreichenden Mengen eingesetzt wurden. Daher wurden die in  $\text{Et}_2\text{O}$  schwerlöslichen Rückstände in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und dann ebenfalls NMR-spektroskopisch vermessen, wobei jedoch ebenfalls nur Produktgemische nachgewiesen werden konnten. Trotz zahlreicher Versuche und Variationen gelang es insofern weder DODDI noch mir einen Oxaphosphiraneisen- oder -mangankomplex darzustellen. Nur im Falle von Eisen konnte ein Produkt isoliert werden (**53**), welches nachfolgend beschrieben wird.

#### 2.1.4.2. Synthese des Butterflykomplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{Me}_5]_2$ (**53**)

In Anlehnung an die bewährte Synthesevorschrift für den Li/Cl-Austausch wurde der Dichlor(organo)phosphaneisenkomplex **7**<sup>[69]</sup> mit  $^t\text{BuLi}$  in Anwesenheit von 12-Krone-4 und Acet- bzw. Benzaldehyd umgesetzt (Schema 30). Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde anschließend noch für zwei weitere Tage gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan extrahiert wurde. Mittels nachfolgender säulenchromatographischer Trennung konnte die

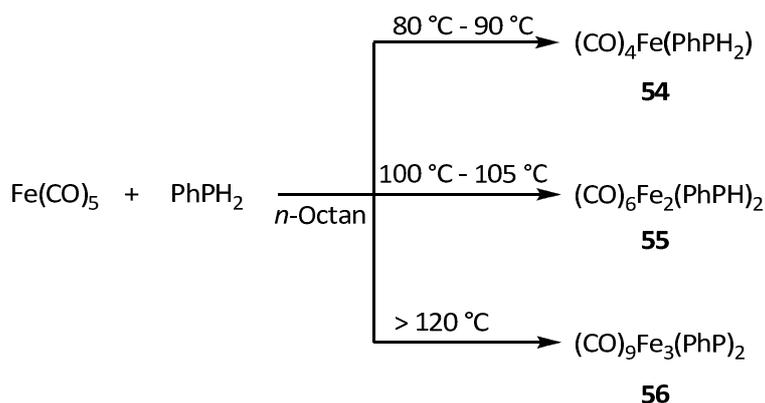
gelbe Clusterverbindung **53** in Ausbeuten von 48 % erhalten werden. Interessanterweise lieferte das Vergleichsexperiment ohne den Aldehyd das gleiche Ergebnis. Beide Reaktionen zeigten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem Butterflykomplex **53** noch ein weiteres Produkt (1.5 ppm,  $^1J_{\text{P,H}} = 340$  Hz), dessen Konstitution nicht geklärt werden konnte. Durch Vergleich mit literaturbekannten Werten ist die Bildung des Phosphankomplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PC}_5\text{Me}_5\text{H}_2]$  auszuschließen ( $\delta(^{31}\text{P}) = 22.4$  ppm,  $^1J_{\text{P,H}} = 360$  Hz).<sup>[98]</sup> Vermutlich läuft die Bildung von **53** über einen intermediär gebildeten Phosphinidenkomplex  $[(\text{CO})_3\text{FePCp}^*]$  ab und anschließender Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), was jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnte.



**Schema 30.** Darstellung des Eisenbutterflykomplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{Me}_5]_2$  (**53**).

Dass Eisenkomplexe, insbesondere mit Schwefel, Metallclusterverbindungen des Typs  $[2\text{Fe}-2\text{S}]$  mit Metall–Metall-Bindungen bilden, ist hinreichend bekannt.<sup>[99]</sup> Ebenso findet man in der Literatur, jedoch weitaus weniger, Phosphidoeisenderivate mit vorwiegend tertiären  $\mu$ -PRR'-Brücken.<sup>[100]</sup>

Diese sind vor allem aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder dem Dimer  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und den entsprechenden Phosphanen recht gut zugänglich.<sup>[101,102]</sup> Allerdings ist die Darstellung dieser Verbindungen maßgeblich von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig (Schema 31). So konnte BARTSCH am Beispiel der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{PPhH}_2$  zeigen, dass sich der sekundäre zweikernige  $\mu$ -PRH-verbrückte Eisencarbonylkomplex  $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{PhPH})_2$  **55** nahezu quantitativ bei einer Reaktionstemperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $105\text{ }^\circ\text{C}$  für 50 Stunden in *n*-Octan synthetisieren lässt.<sup>[103]</sup> Wird hingegen in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  die Reaktionstemperatur niedriger gehalten ( $80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) bildet sich Komplex **54**, während man bei höherer Temperatur ( $> 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) und längerer Reaktionszeit den dreikernigen Phosphidocluster **56** erhält.

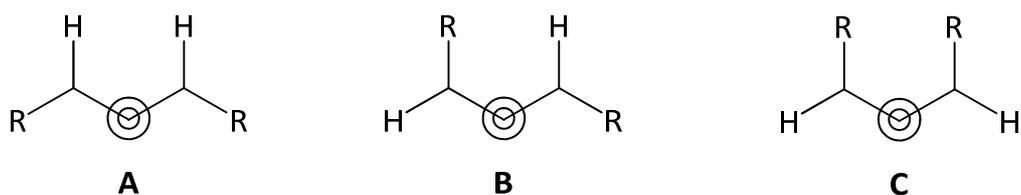


**Schema 31.** Umsetzung von  $\text{Fe(CO)}_5$  mit Phenylphosphan in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen.<sup>[101]</sup>

#### Charakterisierung von $[\text{Fe(CO)}_4\text{P(H)C}_5\text{Me}_5]_2$ (**53**)

Die Konstitution der Butterflyverbindung **53** wurde IR- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch belegt. Darüber hinaus gelang es eine Einkristallröntgenstrukturanalyse anzufertigen.

Durch die *syn*- und *anti*-Anordnung der Substituenten am Phosphor sind prinzipiell drei Isomere möglich, welche in Abbildung 26 schematisch gezeigt sind. Vor allem die Methyl- und Phenyl-substituierten Derivate wurden diesbezüglich eingehend untersucht.<sup>[101b,103]</sup> Interessanterweise lieferte das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **53** nur ein Signal, während bei den literaturbekannten Verbindungen **55** und **57** ein Isomerengemisch beobachtet worden war. Die NMR-spektroskopischen Daten von **53** sind in Tabelle 20 den Derivaten **55** und **57-59** vergleichend gegenübergestellt. Gegenüber den Verbindungen **55** und **57** weist Komplex **53** eine zu deutlich tieferem Feld verschobene Phosphorresonanz ( $\delta(^{31}\text{P}) = 143.9$  ppm) und eine deutlich höhere  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 413.9 Hz auf. Nach COTTON weisen Komplexe des Typs  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2]$  ein fluktuierendes Verhalten des P–M–P–M-Vierringes auf, woraus ein relativer Positionswechsel der Substituenten resultiert (axial vs. äquatorial).<sup>[104]</sup> Hierbei ist die Aktivierungsenergie für die Ringinversion („Butterfly motion“) um so niedriger, je größer die Elektronegativität der Substituenten ist.<sup>[102a,103]</sup> Für die untersuchten Systeme wurden Koaleszenztemperaturen von über 100 °C gefunden, sodass man auch im vorliegenden Cp\*-substituierten Derivat **53** mehrere Isomere bei Raumtemperatur erwarten würde. Allerdings wurde in allen aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ausschließlich das Isomer A beobachtet, was vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch des Cp\*-Substituenten zurückzuführen ist.



**Abbildung 26.** Mögliche Isomere der Butterflykomplexe; äq/äq (A), ax/äq (B) und ax/ax (C).<sup>[103]</sup>

**Tabelle 20.** Ausgewählte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten des Komplexes **53** sowie deren literaturbekannte Derivate **55** (Ph), **57** (Me), **58** (*o*-Tol) und **59** (<sup>t</sup>Bu).

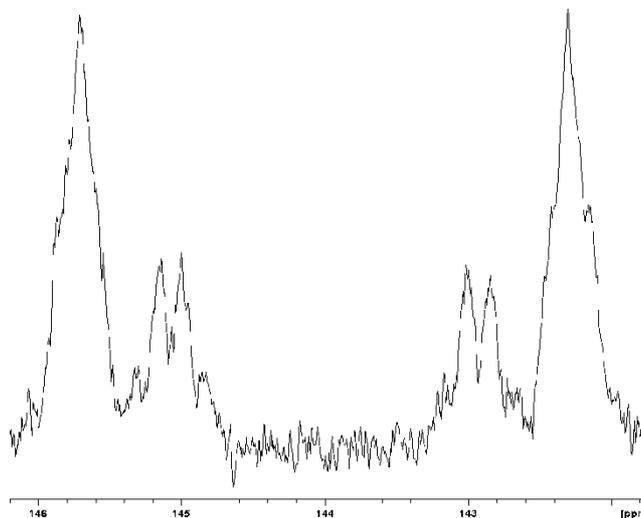
	Isomere	Cp*	Ph <sup>[102]</sup>	Me <sup>[101b]</sup>	<i>o</i> -Tol <sup>[102b]</sup>	<sup>t</sup> Bu <sup>[102b]</sup>
		<b>53</b>	<b>55</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$	(A)	143.9	80.5	60.7 (A)	–	–
	(B)		70.67 / 76.0	59.7(B)		
	(C)		68.6	52.8 (B)		
$ ^1J_{\text{P,H}} $	(A)	413.9	373.9	365.7		
	(B)		380.0 / 382.8	–	402.0	384.0
	(C)		–	–		

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in CDCl<sub>3</sub>.

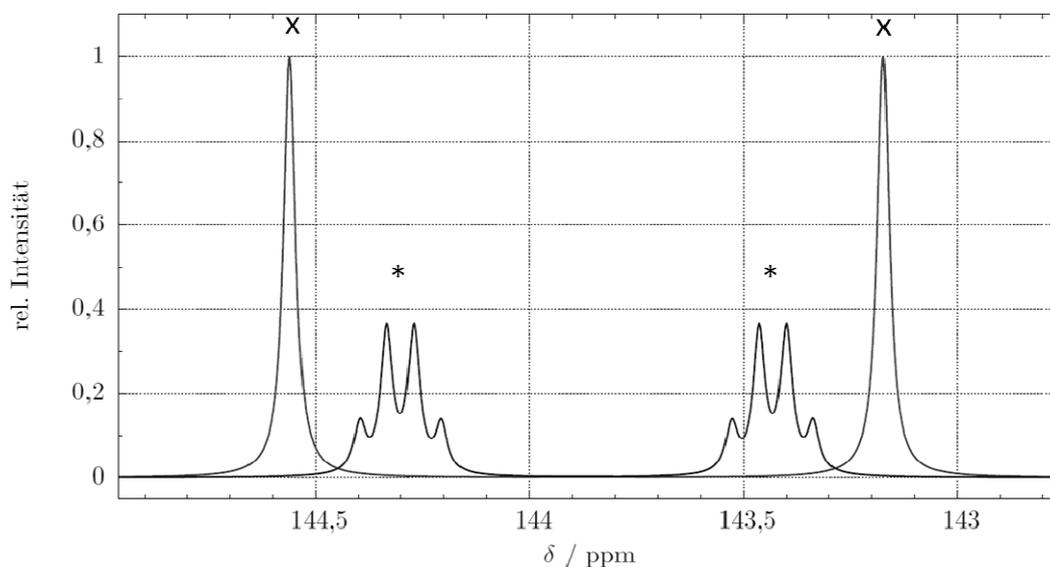
Überraschenderweise konnte im Falle von **53** nur im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung von 413.9 Hz detektiert, aber die entsprechende Protonenresonanz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Für die Methyl- und Phenyl-substituierten Derivate **55** und **57** wurde dies auch von TREICHEL und BARTSCH beschrieben.<sup>[101,102b]</sup> Eine Simulation (NUMARIT program) des Komplexes **57** ergab ein symmetrisches Muster mit sechs Multipletts, welches in Übereinstimmung mit einem AA'XX'-System steht.<sup>[101b]</sup>

Zwar wurde im gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Butterflykomplexes [Fe(CO)<sub>4</sub>P(H)C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**53**) ebenfalls ein kompliziertes Aufspaltungsmuster detektiert, welches in Abbildung 27 gezeigt ist, jedoch weicht dieses etwas vom bekannten Methylderivat **57** ab.<sup>[101b]</sup> Aus diesem Grund wurde das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung **53** mit Hilfe des Computerprogramms WINDNMR Version 7.1.14<sup>[105]</sup> simuliert. Hieraus ergaben sich zwei überlagerte Signale, die in Abbildung 28 mit **x** (AB-System) und mit \* (ABX-System) markiert sind. Das AB-System (**x**) resultiert aus der Kopplung des Phosphoratoms mit dem direkt gebunden Proton. Die eingestellten Parameter ( $J_{\text{AB}} = 0$  Hz und  $\nu_{\text{AB}} = 416$  Hz) stimmen sehr gut mit den experimentellen Befunden überein (<sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 413.9 Hz). Im ABX-System (\*) entspricht der schwach gekoppelte X-Kern <sup>57</sup>Fe mit einer geringen natürlichen

Häufigkeit von 2.12 %.<sup>[106]</sup> Der X-Teil ist jedoch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht sichtbar, sodass nur der AB-Teil dargestellt wird, welches nochmals in ein A- und ein B-Spektrum unterteilt ist.<sup>[107]</sup> Die Simulation ergab mit den eingestellten Werten  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 261 \text{ Hz}$  und  $\nu_{\text{AB}} = 33.1 \text{ Hz}$  in jedem Teilspektrum eine Kopplungskonstante  $J_{\text{AB}}$  von 19 Hz, was ebenfalls im Einklang mit den experimentell ermittelten Werten ( $^3J_{\text{P,H}} = 17.2 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{P,Fe}} = 260 \text{ Hz}$ ) steht.



**Abbildung 27.** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Butterflykomplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{Me}_5]_2$  **53**.



Im Programm WINDNMR wird eine „Spektrenfrequenz“ von 300 MHz verwendet, sodass sich eine Korrelation zwischen Frequenz und chemischer Verschiebung von  $1 \text{ ppm} \sim 300 \text{ Hz}$  ergibt. Die Mitte des Spektrums ist auf 43160 Hz, die rechte Seite auf 42810 Hz und die Breite auf 700 Hz eingestellt.

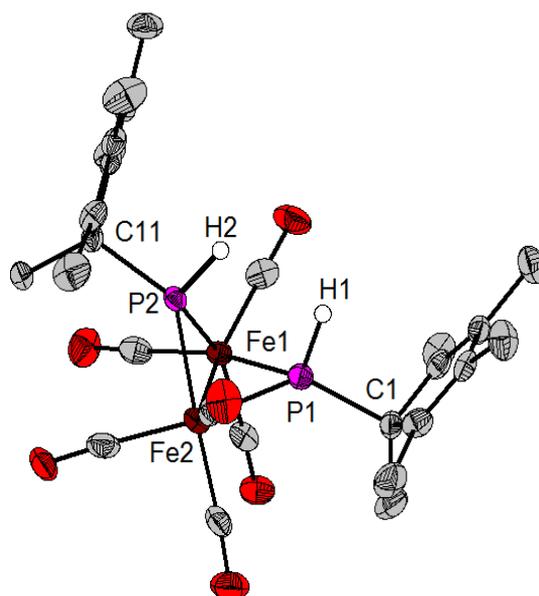
**Abbildung 28.** Simuliertes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Computerprogramm WINDNMR Version 7.1.14<sup>[103]</sup>) des Butterflykomplexes **53**.

Die im IR-Spektrum gefundenen charakteristischen Carbonyl-Absorptionsbanden im Bereich von 1939  $\text{cm}^{-1}$  bis 2011  $\text{cm}^{-1}$  stehen im Einklang mit den literaturbekannten Butterflyverbindungen.<sup>[101a,101b]</sup> Die P–H-Valenzschwingung wurde bei 2336  $\text{cm}^{-1}$  detektiert.

Das Massenspektrum zeigt neben dem mit geringer Intensität vorhandenen Signal des Molekülradikalkationen-peaks ( $m/z$  614), den Basispeak ( $m/z$  444), der auf das Fragment  $[(\text{FePC}_5\text{Me}_5)_2]^+$  und insofern auf eine sukzessive Abspaltung von sechs Carbonylgruppen und den beiden Protonen zurückschließen lässt. Des Weiteren wurden die Fragmente ( $m/z$  119 und 91) des typischen Zerfalls des  $[\text{Cp}^*]^+$ -Fragmentes beobachtet.

Geeignete Einkristalle der dinuklearen Clusterverbindung **53** wurden aus einer *n*-Pentan-Lösung bei 4 °C erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle mit annähernd identischer Struktur; eines der beiden Moleküle ist in Abbildung 29 gezeigt. Ausgewählte Atomabstände und –winkel sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Molekülstruktur **47** zeigt die für derartige Komplexe typische Schmetterlingsstruktur<sup>[100a]</sup> mit den  $\text{PCp}^*\text{H}$ -Einheiten als „Flügelspitzen“.

Im Vergleich zu den literaturbekannten Derivaten **55**<sup>[102]</sup> und **57**<sup>[101b]</sup> ist der Metall–Metall-Abstand in Verbindung **53** (2.6351(8) Å / 2.6136(8) Å) signifikant kürzer (**55**: 2.662(1) Å) bzw. **57**: 2.661(1) Å) und die P–Fe-Abstände deutlich länger (**57**: 2.212(1) Å und **55**: 2.203(1) Å). Ebenso sind die Fe–P–Fe- und die P–Fe–P-Winkel mit ca. 72.5 ° bzw. 75.5 ° erheblich stumpfer gegenüber den Winkeln in **55** und **57** (**55**: 74.0(1) ° bzw. 78.2(1)° und **57**: 74.3(1) ° bzw. 76.4(1) °).<sup>[101a]</sup>



**Abbildung 29.** Struktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle der Schmetterlingsverbindung **53**. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °);  $\angle_{\text{Ebenen}}$  bezeichnet den Torsionswinkel zwischen den Fe–P–Fe-Ringen: Fe–Fe 2.6351(8) / 2.6136(8), P1–Fe1 2.2273(14) / 2.2260(14), P1–Fe2 2.2197(14) / 2.2082(13), P2–Fe1 2.2112(13) / 2.2185(14), P2–Fe2 2.2166(14) / 2.2186(14), P1–H1 1.32(4) / 1.34(4), P2–H2 1.34(4) / 1.38(4), P1–C1 1.881(5) / 1.874(5), P2–C11 1.875(4) / 1.880(5), P1–Fe1–P2 75.51(5) / 75.30(5), P1–Fe2–P2 75.56(5) / 75.65(5), Fe1–P1–Fe2 72.68(5) / 72.23(4), Fe1–P2–Fe2 73.04(4) / 72.18(4),  $\angle_{\text{P1-Fe1-Fe2-P2}}$  99.15(6) / 98.49(6).

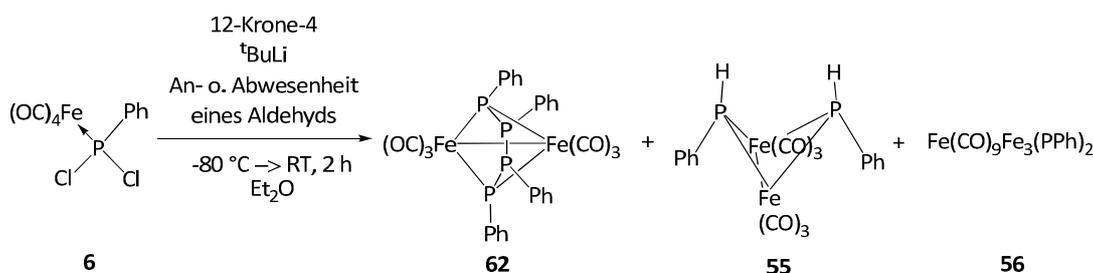
#### *Reaktivitätsuntersuchungen der Ph- und N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-substituierten Dichlorophosphaneisenkomplexe **6** und **8***

Wurde hingegen, gemäß Schema 32,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PhPCl}_2)]$  (**6**) mit 12-Krone-4 und <sup>t</sup>BuLi in Et<sub>2</sub>O sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Benzaldehyd in verschiedenen Molverhältnissen zur Reaktion gebracht, erhielt man ebenfalls Produktgemische. In Abbildung 30 ist stellvertretend ein Spektrum einer <sup>31</sup>P-NMR-Reaktionslösung in Abwesenheit von Benzaldehyd gezeigt. Trotz zahlreicher Versuche zeigte keines der aufgenommenen Spektren eine Resonanz um 80 ppm bis 100 ppm, dem Erwartungsbereich für Oxaphosphiraneisenkomplexe (substituentenabhängig). Diese Abschätzung beruht auf folgender Überlegung: Die  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ -Werte zwischen den Dichlor(organo)-phosphankomplexen **1a-c** und den Oxaphosphirankomplexen **12a-c** betragen 121.6 ppm bis 147.8 ppm und übertragen auf die Eisenkomplexderivate, würde man den o.g. Erwartungsbereich vermuten.

**Tabelle 21.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der Dichloro(organo)phosphankomplexe **1a-c**, **60** und **6** sowie der Oxaphosphirankomplexe **9a-c,60** und **61**.

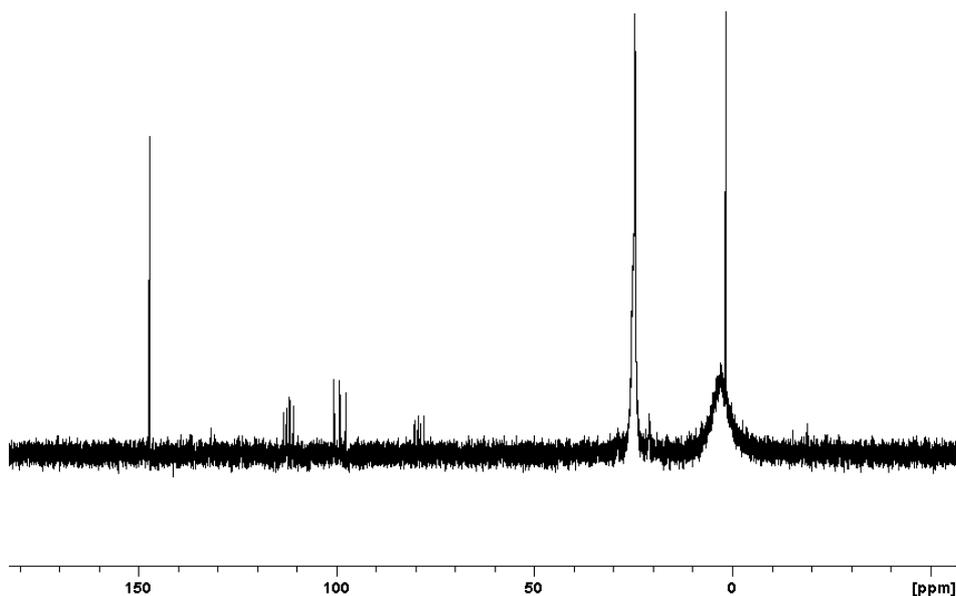
	$[[\text{M}](\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCl}_2)]$	$[[\text{M}]\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PCH(Ph)-O}}\}]$	$\Delta\delta$
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$[\text{M}] = \text{W}(\text{CO})_5$ <b>1a</b> 153.2	$[\text{M}] = \text{W}(\text{CO})_5$ <b>9a</b> 31.6	121.6
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$[\text{M}] = \text{Mo}(\text{CO})_5$ <b>1b</b> 190.7	$[\text{M}] = \text{Mo}(\text{CO})_5$ <b>9c</b> 52.3	138.4
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$[\text{M}] = \text{Cr}(\text{CO})_5$ <b>1c</b> 223.5	$[\text{M}] = \text{Cr}(\text{CO})_5$ <b>9d</b> 75.7	147.8
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$[\text{M}] = \text{Fe}(\text{CO})_4$ <b>6</b> 222.5	$[\text{M}] = \text{Fe}(\text{CO})_4$ (hypothetisch) <b>61</b> 80 – 100	

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>a</sup>: vermessen in Toluol.



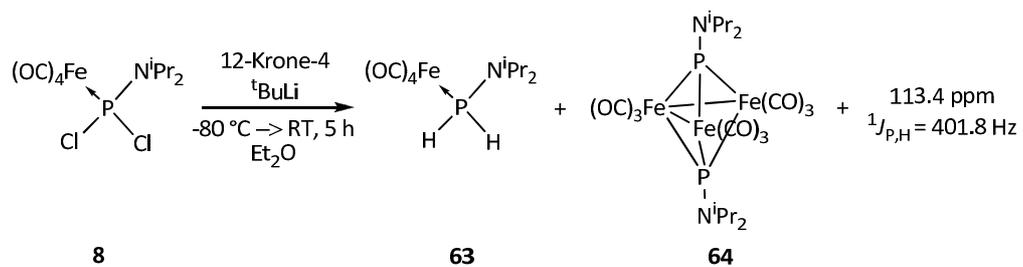
**Schema 32.** Umsetzung des Ph-substituierten Dichlorophosphaneisenkomplexes **6** mit 12-Krone-4 und  $^t\text{BuLi}$  in An- oder Abwesenheit eines Aldehyds.

Durch den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen, konnten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einige Signale zugeordnet werden, welche in Schema 32 aufgeführt sind. So sind die Phosphorresonanzen bei 162.6 ppm und -16.1 ppm ( $J_{\text{P,P}} = 275.9$  Hz, 128.7 Hz und 42.0 Hz) mit den Signalen des von BARTSCH beschriebenen Clusterkomplexes **62** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 161.9$  ppm und -16.9 ppm,  $J_{\text{P,P}} = 276$  Hz und 122.9 Hz)<sup>[101]</sup> nahezu identisch. Es gelang geeignete Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten, deren Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei die Konstitution<sup>[101]</sup> belegte. Ferner bildet sich möglicherweise ein Isomer des Butterflykomplexes **55**, dessen chemische Verschiebung von 72.7 ppm ( $^1J_{\text{P,H}} = 364$  Hz) vergleichbar mit den publizierten Werten (Isomer **A**  $\delta(^{31}\text{P})$ : 80.5 ppm ( $^1J_{\text{P,H}} = 373.9$  Hz); **B**: 70.9 ppm; 67.0 ppm ( $^1J_{\text{P,H}} = 380$  Hz; 382.8 Hz); **C**: 68.6 ppm, Abbildung 26) ist.



**Abbildung 30.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionslösungsspektrum der Umsetzung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PhPCl}_2]$  (**6**) mit 12-Krone-4 und  $^t\text{BuLi}$  in Anwesenheit von Benzaldehyd, aufgenommen nach zwei Stunden.

Analoge Vergleichsexperimente wurden auch mit dem *P*-diisopropylamin-substituierten Komplex **8**<sup>[69]</sup> durchgeführt (Schema 33). In Anlehnung an die Ergebnisse des *P*-Cp\*-substituierten Derivates **7**<sup>[69]</sup> wurde auch hier in An- oder Abwesenheit eines Abfangreagenzes untersucht. Durch den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen konnte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf die Bildung einiger Produkte geschlossen werden. So handelt es sich vermutlich bei dem Hauptsignal bei 13.6 ppm mit  $^1J_{\text{P,H}} = 372$  Hz um den Phosphankomplex  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{H}_2$  (**63**), dessen chemische Verschiebung sehr nahe an den von KNOLL publizierten Werten für  $\text{R} = \text{NCy}_2$  ( $\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$ ) ( $\delta(^{31}\text{P}) = 14.6$  ppm,  $^1J_{\text{P,H}} = 372$  Hz)<sup>[62]</sup> liegt. In sehr geringen Mengen bildet sich vermutlich auch Clusterkomplex **64**, dessen Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 405$  ppm ebenfalls mit der literaturbekannten Verbindung mit  $\text{R} = \text{Et}_2$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 406$  ppm)<sup>[108]</sup> vergleichbar ist. Ferner wurde ein Produkt bei 113.4 ppm mit einer großen  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 401.8 Hz beobachtet. Ob es sich hierbei um einen Butterflykomplex, analog zu **55** und **57-59** handelt, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

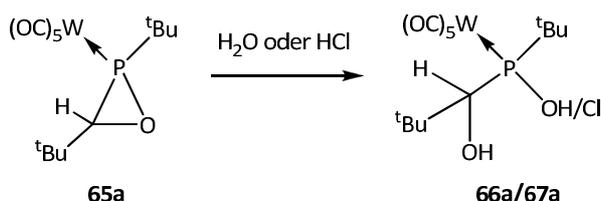


**Schema 33.** Umsetzung des  $NiPr_2$ -substituierten Dichlorophosphaneisenkomplexes **8** mit 12-Krone-4 und  $tBuLi$  in Abwesenheit eines Aldehyds.

## 2.2. REAKTIONEN VON OXAPHOSPHIRANKOMPLEXEN

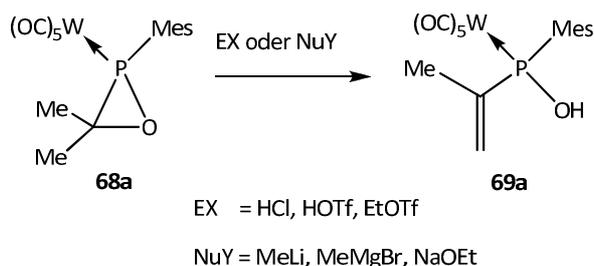
### 2.2.1. BRØNSTED-säureinduzierte Ringöffnungsreaktionen

SCHRÖDER synthetisierte nicht nur die ersten Oxaphosphirankomplexderivate, sondern untersuchte diese auch hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Nukleophilen<sup>[42]</sup>, was in Schema 34 dargestellt ist. So beobachtete er, dass die Hydrolyse von **65a** zur Bildung des Phosphankomplexes **66a** mit zwei OH-Gruppen führt. Aufschluss über den Mechanismus dieser Reaktion (P–O vs. C–O-Bindungsbruch) gab die Umsetzung von **65a** mit HCl zum analogen Chlorophosphanderivat **67a**, die unter Spaltung der P–O-Bindung verlief. Hieraus schlussfolgerte er, dass vermutlich zuerst eine Protonierung des Sauerstoffatoms des Oxaphosphiranringes erfolgte, dem sich nachfolgend ein nukleophiler Angriff des Chlorid- (und auch Hydroxid-) Ions von der Rückseite an das Phosphoratom anschloss.<sup>[42]</sup>



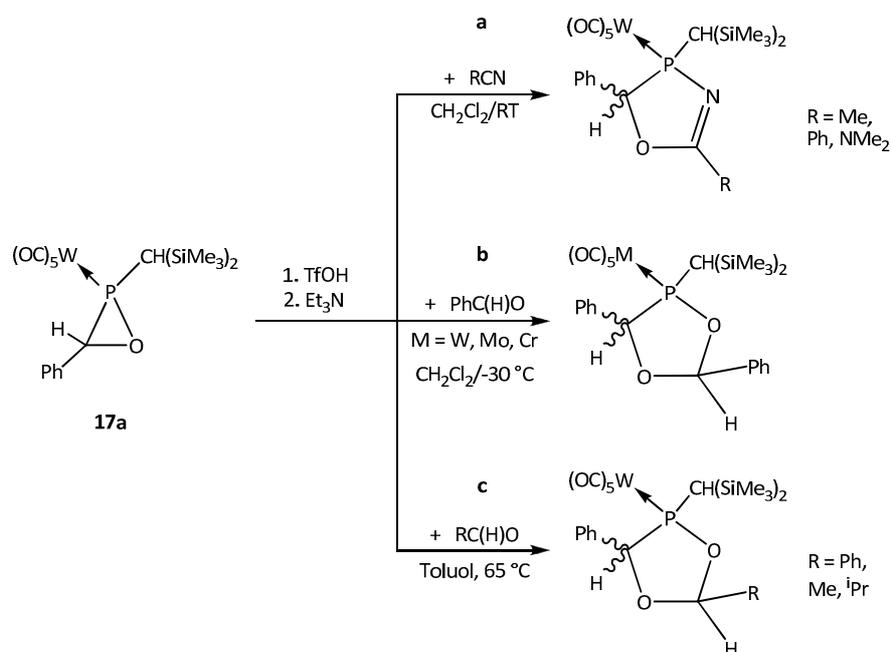
**Schema 34.** Erste Reaktivitätsuntersuchungen eines Oxaphosphirankomplexderivates **65a**.<sup>[42]</sup>

Demgegenüber reagierte Komplex **68a** weder mit Wasser noch mit MeOH oder MeI. Zu seiner Überraschung erhielt er jedoch bei der Umsetzung mit reaktiven Elektrophilen und Nukleophilen, gemäß Schema 35, immer die gleiche Art von Verbindungen. Allerdings konnte er nur das stabilste Derivat aus dieser Reihe (**69a**) isolieren, welches sich als Tautomer des Eduktes herausstellte, d.h. möglicherweise durch eine 1,3-Protonenverschiebung im Falle der Reaktionen mit NuY entstanden war.<sup>[42]</sup>



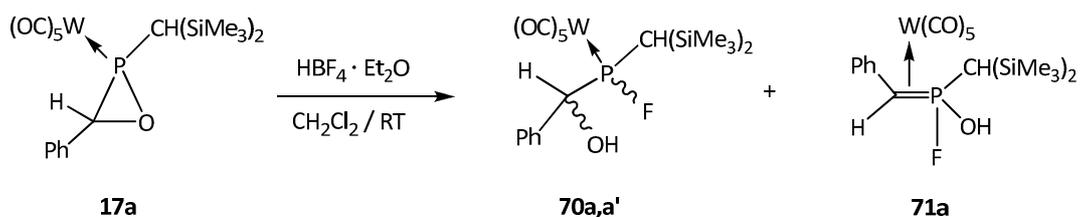
**Schema 35.** Bildung eines Hydroxyvinylphosphinderivates.<sup>[42]</sup>

Seither hat sich die Chemie der Oxaphosphirankomplexe, durch die von STREUBEL etablierte und gut zugängliche Synthesemethode, sprunghaft weiterentwickelt. So gelang es erstmals MARINAS-PÉREZ gezielt BRØNSTED-säureinduzierte P–O-Ringerweiterungsreaktionen von Oxaphosphirankomplexen durchzuführen, die in Schema 36 in einer Übersicht wiedergegeben sind.<sup>[56,109]</sup> Diese Methode zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Selektivität unter milden Reaktionsbedingungen aus. So konnten mittels Trifluormethansulfonsäure in Gegenwart von Nitrilen und anschließender Umsetzung mit einer Base (NEt<sub>3</sub>) verschiedene diastereomere 1,3,4-Oxazaphospholkomplexe isoliert und charakterisiert werden.<sup>[109]</sup> Die in diesem Zusammenhang auch durchgeführten theoretischen Berechnungen bzw. die entsprechenden Ergebnisse zur Bildung der Oxazaphospholderivate (Weg a) stehen im Einklang mit den experimentellen Befunden. Führte man hingegen die Reaktion von **17a** mit Aldehyden durch, so wurden 1,3,4-Dioxaphospholanderivate als Diastereomere erhalten (Reaktionswege b und c).



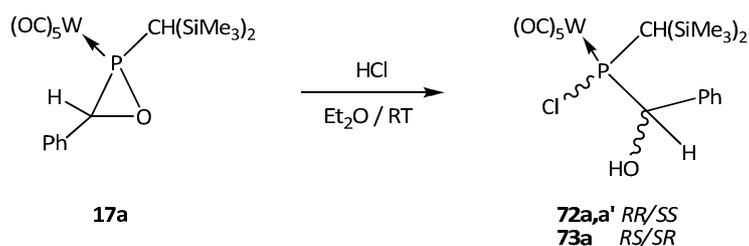
**Schema 36.** Übersicht zur Darstellung von Oxazaphosphol-<sup>[56,109]</sup> und Dioxaphospholkomplexen<sup>[56,110]</sup>.

Erst kürzlich erhielt MARINAS-PÉREZ die erste  $\eta^2$ -Wittig-Ylidverbindung aus einem Oxaphosphirankomplex, wie in Schema 37 gezeigt.<sup>[56,111]</sup> So konnte in Verbindung **17a** selektiv die C–O-Bindung durch Umsetzung mit Tetrafluoroborsäure gebrochen werden. Allerdings führte diese Reaktion zu einem Gemisch der diastereomeren *P*-F-Phosphanderivate **70a,a'** und dem *side-on* Methylenphosphoniumkomplex **71a** (Verhältnis von 10 : 65 : 25).<sup>[56,111]</sup>



**Schema 37.** Darstellung des ersten  $\eta^2$ -Wittig-Ylidkomplexes **71a**.<sup>[56,111]</sup>

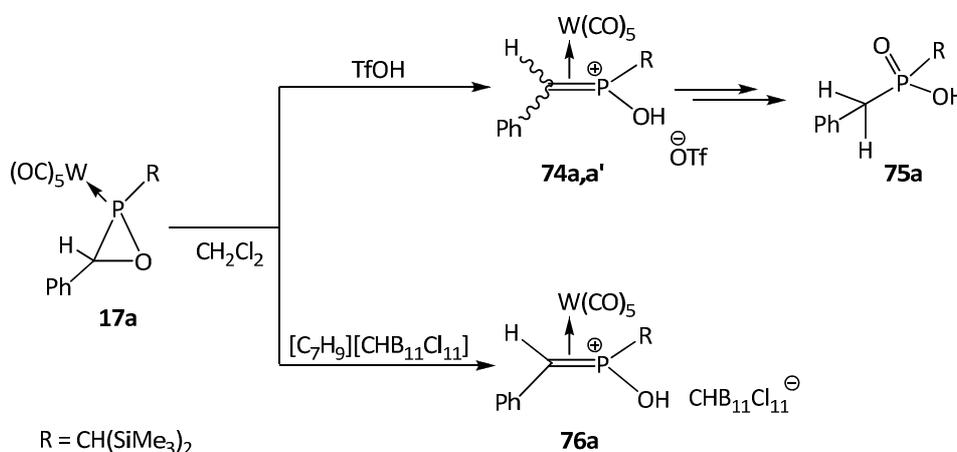
Während von SCHRÖDER bei der Umsetzung des *P*-<sup>t</sup>Bu-substituierten Oxaphosphirankomplexes **65a** mit HCl nur ein Produkt, ein Chlorphosphanderivat **67a**<sup>[42]</sup>, erhalten wurde (Schema 34), konnte MARINAS-PÉREZ aus der Reaktion von **17a** mit HCl-Gas drei *P*-Cl-Verbindungen des Typs **72a,a'** und **73a** (Schema 38) nachweisen. Die Bildung der Komplexe **72a,a'**, die bei Raumtemperatur ein stark verbreitertes Signal bei 142 ppm zeigten, wurden durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie belegt, deren Koaleszenztemperatur bei -5 °C gefunden wurde.



**Schema 38.** Reaktion des Oxaphosphirankomplexes **17a** mit HCl-Gas.<sup>[56]</sup>

Die Protonierung des Komplexes  $[W(CO)_5\{Me_3Si\}_2HCPCH(Ph)-O]$  (**17a**) durch Trifluormethansulfonsäure führte, analog der Verbindungen **70a,a'**, ebenfalls zu einem Diastereomergemisch eines *side-on*-gebundenen *P*=C-Methylenphosphoniumkomplexes **74a,a'** (Verhältnis 86 : 14), was in Schema 38 gezeigt ist.<sup>[56,112]</sup> Trotz aller Bemühungen, diese äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen, die bereits durch Spuren von Wasser zu einem (vermuteten) Phosphinsäurederivat **75a** oxidiert werden, durch verschiedene Reinigungsmethoden in kristalliner Form zu erhalten, schlugen fehl.<sup>[56]</sup> Infolgedessen brachte MARINAS-PÉREZ Verbindung **17a** mit einer Carboransäure, dessen korrespondierendes Anion für gute Kristallisations- und Stabilisierungseigenschaften bekannt ist<sup>[113]</sup>, zur Reaktion (Schema 39). Durch die Verwendung des Toluenumsalzes  $[C_7H_9][CHB_{11}Cl_{11}]$ , welches im Vergleich zu  $HBF_4$  eine schwächere Säure mit einem weniger basischeren Anion<sup>[114]</sup> darstellt, gelang es letztendlich, die Verbindung **76a** zu kristallisieren und dessen *side-on*-Koordination durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zu bestätigen. Zu

dieser Reaktion wurden auch DFT-Rechnungen durchgeführt, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus zu erhalten.<sup>[56,112]</sup>

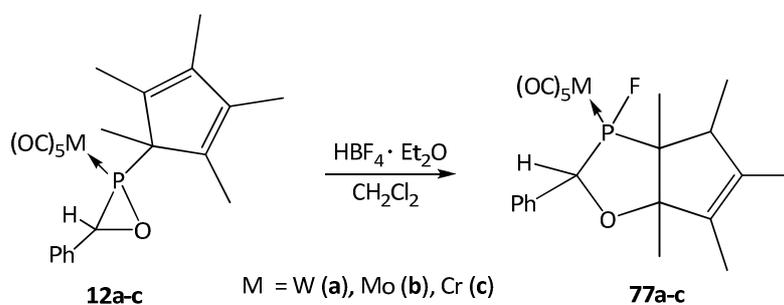


**Schema 39.** Protoneninduzierte Umlagerung des Oxaphosphirankomplexes **17a**.<sup>[56,112]</sup>

### 2.2.1.1. Darstellung von *P*-X-substituierten bicyclischen 1,3-Oxaphospholankomplexderivaten

#### Synthese der *P*-F-1,3-Oxaphospholankomplexe **77a-c**

In Anlehnung an die bereits vorgestellten Ergebnisse von MARINAS-PÉREZ wurde die Reaktivität der *P*-Cp\*-substituierten Oxaphosphirankomplexe **12a-c** gegenüber starken Säuren untersucht. Hierzu wurden diese in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Tetrafluoroborsäure-Etherat versetzt (Schema 40). Die *P*-F-substituierten 1,3-Oxaphospholankomplexe **77a-c** wurden nach Entfernen des Lösungsmittels aus den verbleibenden Rückständen durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen in guten Ausbeuten von bis zu 70 % erhalten.



**Schema 40.** Synthese der *P*-F-substituierten 1,3-Oxaphospholankomplexe **77a-c**.

## Charakterisierung

Die Konstitution der Komplexe **77a-c** (weiße bis hellgelbe Pulver), welche bei 111 °C, 105 °C und 79 °C schmelzen, wurden zweifelsfrei durch NMR- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), IR-, UV/Vis Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie durch Einkristallröntgendiffraktometrie belegt.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **77a-c** sind in Tabelle 22 gegenübergestellt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen der 1,3-Oxaphospholanderivate **77a-c** weisen die typische Tieffeldverschiebung von ca. 20 ppm bis 25 ppm beim Übergang von Wolfram zu Chrom auf, was auch schon zuvor bei Oxaphosphirankomplexen beobachtet wurde. In der homologen Reihe nimmt die  $^1J_{\text{P,F}}$ -Kopplungskonstante von Chrom zu Wolfram ab.

**Tabelle 22.** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **77a-c**.

	W <b>77a</b>	Mo <b>77b</b>	Cr <b>77c</b>
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})( ^1J_{\text{W,P}} ), ( ^1J_{\text{P,F}} )$	215.6 (289.3), (892.6)	239.8 (897.2)	259.4 (916.4)
$\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})( ^3J_{\text{F,H}} )$	-149.7 (12.3)	-153.5 (16.9)	-148.9 (15.7)
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( J_{\text{F,C}} ), ( ^1J_{\text{P,C}} )$			
$\text{C}^2\text{H}$	85.7 (14.9), (11.9)	85.6 (9.0), (11.6)	84.8 (11.2 Hz), (10.5)
$\text{C}^5\text{-Me}$	57.5 (16.7), (8.9)	57.7 (11.2), (8.0)	58.4 (11.6), (8.0)
$\text{C}^5\text{-CH}_3$	11.7 (-), (7.7)	11.9 (1.4), (8.0)	12.1 (-), (8.1)
$\delta(^1\text{H})( ^1J_{\text{P,H}} ), ( ^1J_{\text{F,H}} )$			
$\text{C}^2\text{H}$	4.34 (29.1), (16.6)	4.35 (30.0), (17.0)	4.47 (29.8), (16.4)
$\text{C}^5\text{-CH}_3$	1.34 (12.8), (3.5)	1.36 (12.7), (3.6)	1.47 (12.9), (3.3)

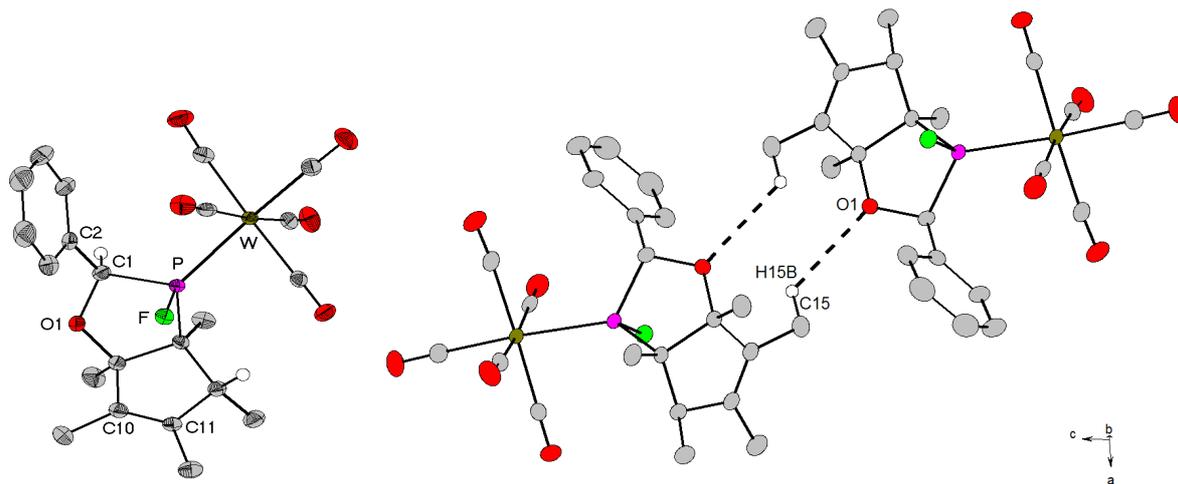
$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Der Vergleich einiger  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten miteinander, lässt auf gewisse Tendenzen schließen. So nehmen im Allgemeinen die  $J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von Wolfram zu Chrom ab. Demgegenüber weist **77a** die größten Werte für die  $^1J_{\text{F,C}}$ -Kopplungen auf, indes unterscheiden sich diese in **77b** und **77c** nur geringfügig voneinander. Die Resonanzen der  $\text{C}^2$ -Kohlenstoffatome nehmen in der homologen Reihe ab (Hochfeldverschiebung), während die der  $\text{C}^5$ -Atome als auch dessen Methylgruppe ( $\text{C}^5\text{-CH}_3$ ) sich zu tieferem Feld verlagern.

Die Gegenüberstellung der Massenspektren zeigte neben dem jeweiligen Signal des Molekülradikalkations ( $m/z$  616.1 (**77a**), 530 (**77b**), 484 (**77c**)), die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen. Als Basispeak wurde entweder  $[\text{Cp}^*\text{H}]^{+\bullet}$  ( $m/z$  136) (für **77a,b**) oder  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{+\bullet}$  ( $m/z$  344) (für **77c**) detektiert. In den Spektren von **77a** und **77b** wurde der Verlust des PHCHO-Fragmentes ( $m/z$  510 (**77a**), 424 (**77b**)) gefunden. Darüberhinaus konnten die typischen Zerfallsprodukte des  $\text{Cp}^*$ -Ringes identifiziert werden.

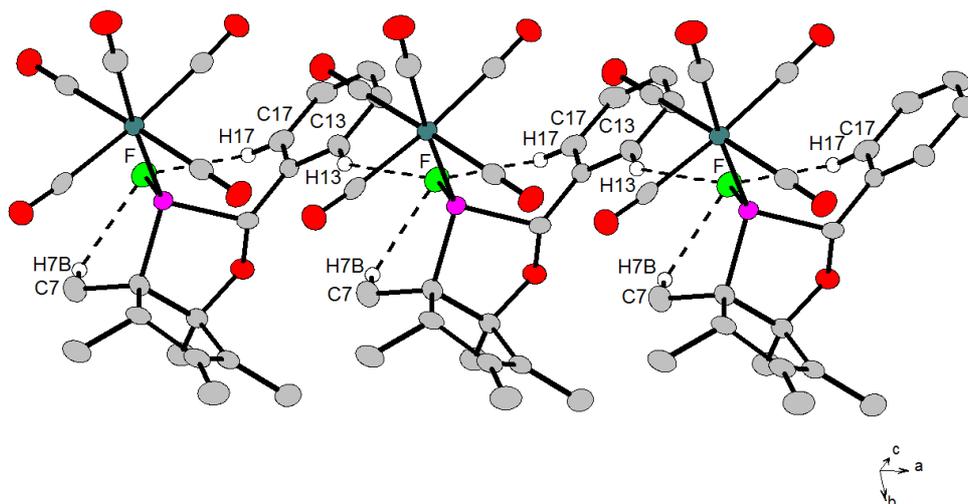
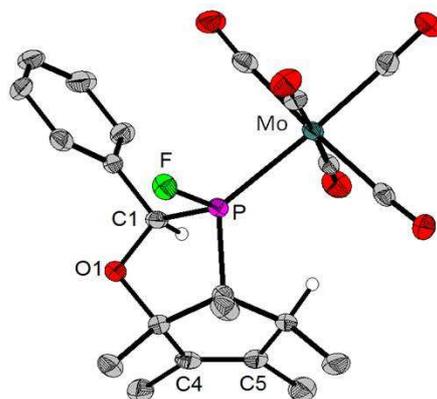
Ein Vergleich des CO-Valenzschwingungsbereiches der IR-Spektren der Verbindungen **77a-c** mit den Edukten (für **12a**<sup>[53]</sup>) ergab eine sehr ähnliche Lage der Absorptionsbanden, sowie nur geringfügig kleinere Wellenzahlen.

Geeignete Einkristalle der Verbindungen **77a-c** wurden aus einer *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur bzw. bei 4 °C (im Falle von **77a**) in Form farbloser Nadeln erhalten. Die Molekülstrukturen sowie die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 31 gezeigt. Ausgewählte Atomabstände und Winkel sind Tabelle 23 zu entnehmen. Alle drei Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In den Bindungslängen und -winkeln unterscheiden sie sich nur geringfügig voneinander. Auffällig ist jedoch der um 1.23 ° aufgeweitete P–C1–O1-Winkel des Wolframderivates **77a** gegenüber **77b** und **77c**. Die P–F-Abstände liegen im Mittel bei 1.60 Å. Verglichen mit der erst kürzlich von MATHEY publizierten und bisher einzigen strukturell verwandten Verbindung<sup>[115]</sup>, mit einem P–Cl-substituierten Norbornengrundgerüst, ist dessen W–P-Bindung mit 2.460(10) Å bzw. 2.461(9) Å gegenüber **77a** (2.4431(6) Å) deutlich verlängert. Auch gegenüber den Ausgangsverbindungen **12a-c**, deren M–P-Abstände für **12a**: 2.4697(7) Å<sup>[53]</sup>, für **12b**: 2.4770(4) Å<sup>[70]</sup> und für **12c**: 2.3326(15) Å<sup>[70]</sup> betragen, sind die M–P-Bindungslängen in **77a-c** deutlich verkürzt. Ebenso weisen die 1,3-Oxaphospholankomplexe **77a-c** im Vergleich zu den Oxaphosphiranedukten **12a-c** erheblich gedehnte P–C1-Abstände (**77a-c**: ~1.846 Å, **12a-c**: ~1.805 Å) sowie eine signifikant längere C1–C<sub>ph</sub>-Bindung auf.



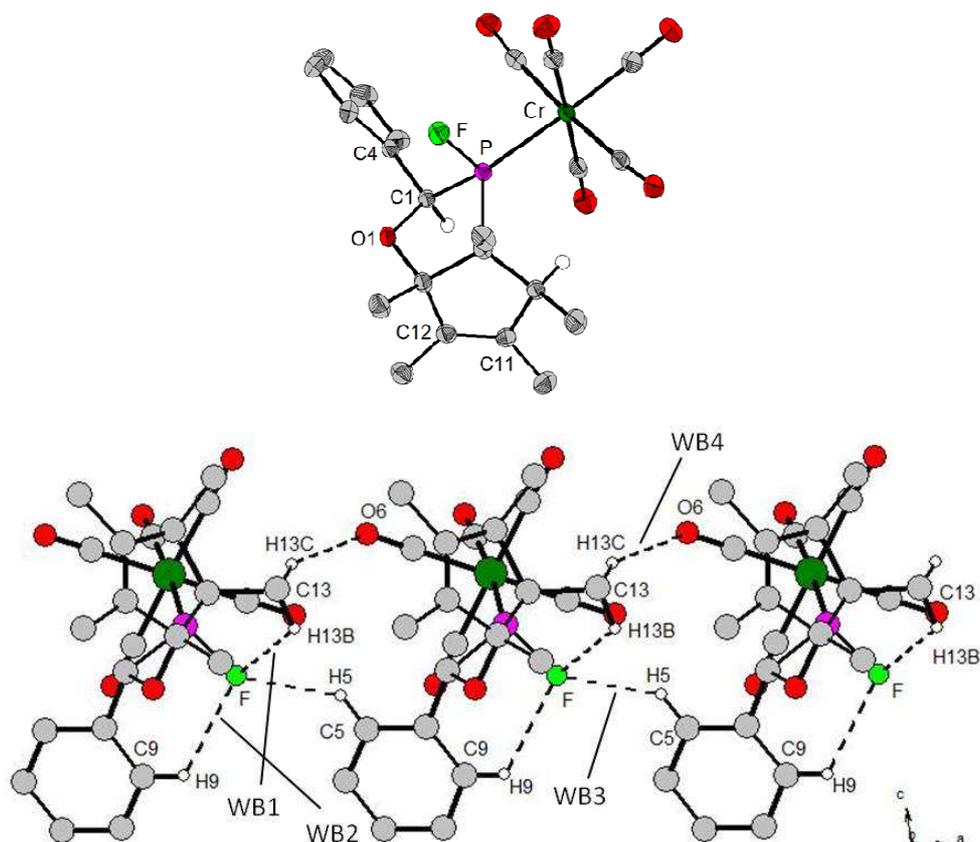
**77a**

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C15-H15B...O1' (WB1)	2.951(4)	0.98	2.60	101



**77b**

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C7-H7B...F (WB1)	2.861(5)	0.98	2.44	105
C17-H17...F (WB2)	3.028(4)	0.95	2.53	113
C13-H13...F' (WB3)	3.071(5)	0.95	2.35	132



**77c**

D–H...A	D...A	D–H	H...A	D–H...A
C13–H13B...F (WB1)	2.835(2)	0.98	2.42	105
C9–H9...F (WB2)	3.006(2)	0.95	2.49	114
C5–H5...F' (WB3)	3.112(2)	0.95	2.34	139
C13–H13C...O6' (WB4)	3.489(2)	0.98	2.58	154

**Abbildung 31.** Molekülstrukturen der 1,3-Oxaphospholankomplexe **77a-c** sowie die Wasserstoffbrückenbindungen WB1 – WB4. Die Abstände (in Å) und Winkel (in °) sind den jeweiligen angeführten Tabellen zu entnehmen. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Hervorzuheben ist, dass alle drei Verbindungen ein *R*-konfiguriertes Phosphoratom aufweisen und die Moleküle entlang der kristallographischen  $\alpha$ -Achse durch C–H...O1- bzw. C–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt sind. Die ermittelten Daten sind aus den darunter stehenden Tabellen in Abbildung 31 aufgeführt. Nur im Kristall von **77a** wurden keine intermolekularen H-Bindungen gefunden, was möglicherweise auf die Stellung des Fluoratoms

zurückzuführen ist. Während im Molekül von **77a** das F-Atom und der Cp-Ring sich auf einer Seite des Oxaphospholanringes befinden, sind diese in den Molybdän- und Chromderivaten entgegen gerichtet. Weiterhin findet man im Vergleich zu **77a** (133.0(2) °) deutlich kleinere Torsionswinkel von **77b** (121.8(3) °) und **77c** (123.35(14) °).

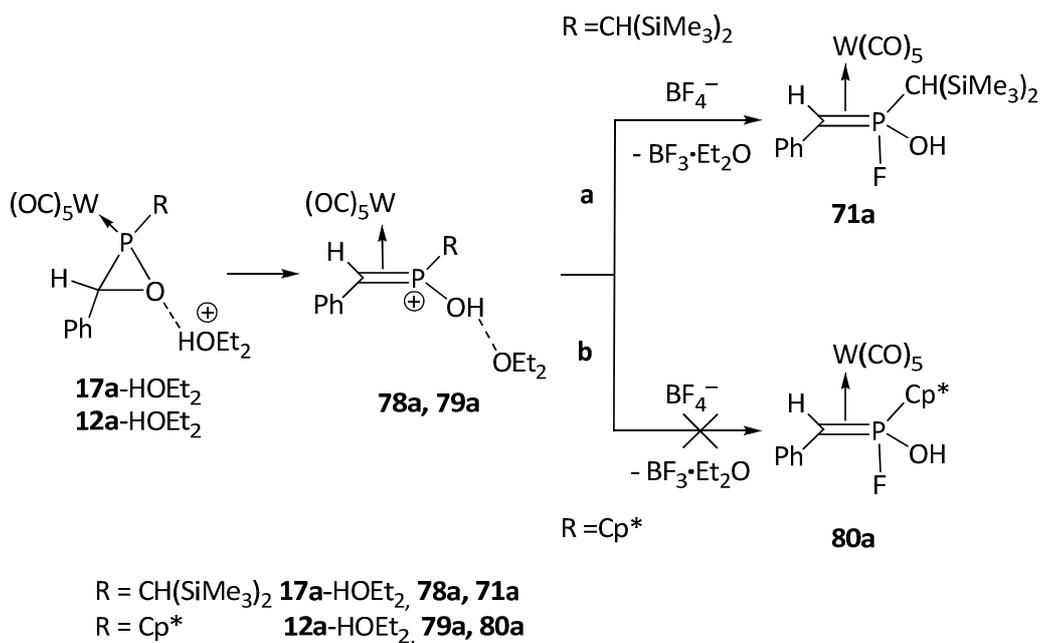
**Tabelle 23.** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) der P–F-substituierten 1,3-Oxaphospholankomplexe **77a-c**.

Nr.	<b>77a</b>	<b>77b</b>	<b>77c</b>
M	W	Mo	Cr
M–P	2.4431(6)	2.4551(10)	2.3097(5)
P–F	1.5975(15)	1.605(2)	1.6013(11)
P–C1	1.843(3)	1.847(4)	1.8478(17)
C1–O1	1.419(3)	1.420(4)	1.427(2)
C1–C <sub>ph</sub>	1.510(4)	1.496(5)	1.506(2)
C=C	1.331(4)	1.333(5)	1.334(2)
P–C1–O1	104.13(17)	102.9(2)	102.73(11)
∠ <sub>O1–C–C–C</sub>	133.0(2)	121.8(3)	123.35(14)

∠ bezeichnet den Torsionswinkel zwischen dem C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>H- und dem Oxaphospholanring.

#### *Theoretische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus*

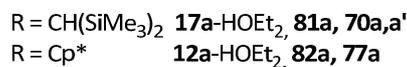
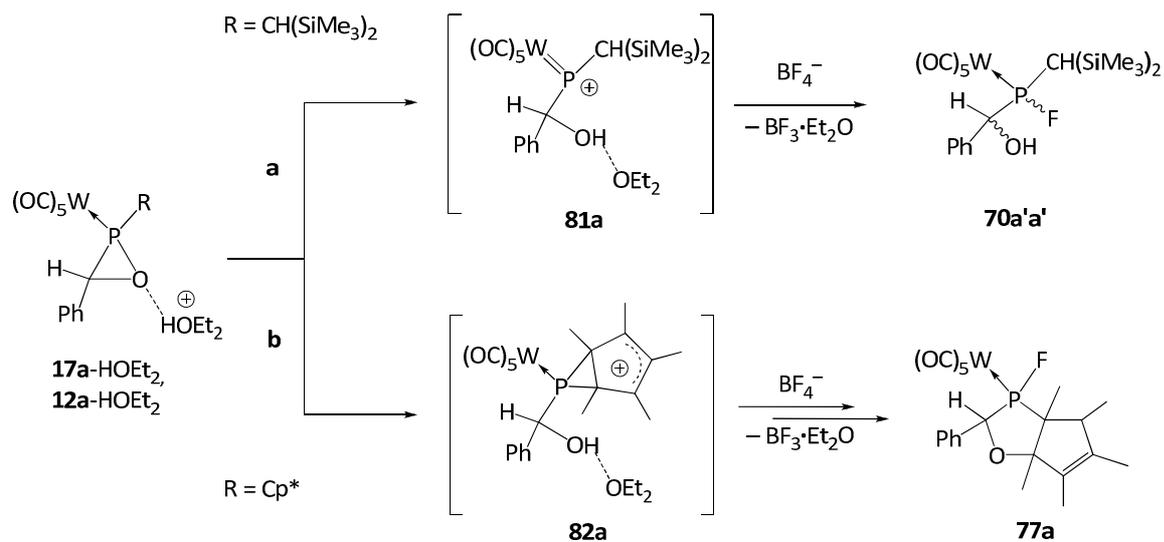
Bei den Reaktionen der Oxaphosphiranderivate **12a-c** und **17a** mit HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O wurden Produkte erhalten, die auf unterschiedliche Bindungsbrüche (C–O vs. P–O) zurückzuführen sind. Während im Fall der P–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Verbindung **17a** sowohl eine C–O- (Verbindung **71a**) als auch P–O-Bindungsspaltung (Verbindung **70a,a'**) beobachtet wurde, wurde im P–Cp\*-substituierten Komplex **12a** ausschließlich die P–O-Bindung gebrochen. Um einen Einblick in die Reaktionsmechanismen zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen (HELTEN)<sup>[111]</sup> durchgeführt, ausgehend von den O-protonierten Oxaphosphirankomplexen **17a**–HOEt<sub>2</sub> (R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) bzw. **12a**–HOEt<sub>2</sub> (R = Cp\*) in denen das Säureproton an das Sauerstoffatom über O–H···O-Wasserstoffbrücken gebunden ist.



	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cp*
$\Delta G_{298}^\ddagger$ / kJ/mol	+ 51.3	+ 54.9
$\Delta G_{298}$ / kJ/mol	-40.2	-46.5

**Schema 41.** DFT-Berechnungen zur C–O-Bindungsspaltung von Oxaphosphirankomplexen.<sup>[111]</sup>

Im Falle des C–O-Bindungsbruches, der in Schema 41 abgebildet ist, wurde im ersten endergonen Schritt ein Proton auf das Sauerstoffatom übertragen, die C–O-Bindung gebrochen und das  $W(CO)_5$ -Fragment unter Bildung von **78a** und **79a** haptotrop verschoben. Anschließend erfolgte ein *Fluorid*-Transfer zu den exergonisch gebildeten Produkten **71a** und **80a**. Die freien Aktivierungs- und Reaktionsenergien sind aus der in Schema 41 gezeigten Tabelle zu entnehmen. Obwohl sich die Werte nur geringfügig voneinander unterscheiden und somit der C–O-Bindungsbruch unabhängig vom *P*-Substituenten ist, wurde experimentell nur die Bildung des *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten  $\eta^2$ -WITTIG-Ylidkomplexes **71a** beobachtet (Reaktionsweg a).



	$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Cp}^*$
$\Delta G_{298}^\ddagger$ / kJ/mol	+ 19.3	+ 7.6
$\Delta G_{298}$ / kJ/mol	+2.5	-15.2

**Schema 42.** DFT-Berechnungen zur P–O-Bindungsspaltung von Oxaphosphirankomplexen.

Anders verhielt es sich bei der P–O-Bindungsspaltung, die in Schema 42 schematisch gezeigt ist; die Werte für die freien Aktivierungs- und Reaktionsenergien sind ebenfalls in der darunter stehenden Tabelle angegeben. Im Falle des  $P\text{--CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Komplexes **17a**–HOEt<sub>2</sub> (Schema 42a) erfolgte auch hier im ersten endergonischen Schritt eine Protonenübertragung auf das Ringsauerstoffatom unter Spaltung der P–O-Bindung. Der dadurch gebildete Phospheniumkomplex **81a**, der durch eine  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor Metall–Phosphor-Bindung charakterisiert ist, konnte dann in einer nachfolgenden ebenfalls endergonischen Reaktion zu den Fluorophosphankomplexen **70a,a'** reagieren. Obwohl der erste Schritt der P–O-Bindungsspaltung mit  $\Delta G_{298}^\ddagger = 19.3$  kJ/mol deutlich ungünstiger ist, im Vergleich zum C–O-Bindungsbruch mit  $\Delta G_{298}^\ddagger = 51.3$  kJ/mol, erfolgte eine teilweise Rückreaktion zu **17a**–HOEt<sub>2</sub>.

Im  $P\text{--Cp}^*$ -substituierten Komplex **12a**–HOEt<sub>2</sub> (Schema 42b) wurde gleichermaßen das Ringsauerstoffatom unter Spaltung der P–O-Bindung protoniert. Der Cp\*-Ring ist hierbei dihapto ( $\eta^2$ ) an das Phosphoratom gebunden, was zum Beispiel auch für das nichtkoordinierte Phospheniumion  $[\text{P}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$  von NIECKE<sup>[116]</sup> beschrieben wurde. Das gebildete Intermediat **82a** wird durch die Delokalisierung der positiven Ladung über den Fünfring stabilisiert. Die Berechnungen ergaben für

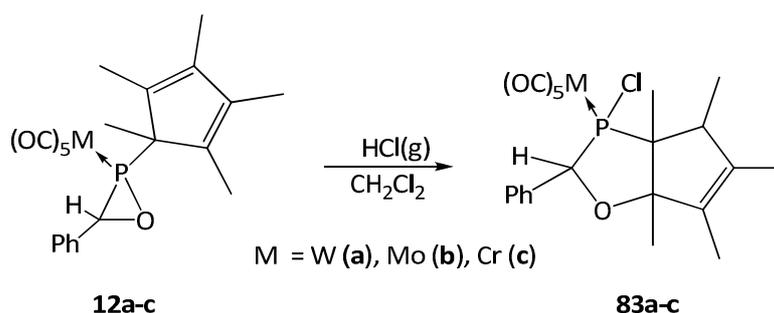
dieses Intermediat eine fluktuierende Struktur<sup>[117]</sup>, welches eine Abfolge von entarteten [1,5]-sigmatropen Umlagerungen eingehen kann. Im Vergleich zum P–O-Bindungsbruch des P–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Derivates **12a**–HOEt<sub>2</sub> ist hier die Reaktion irreversibel, sodass keine Rückreaktion erfolgen kann. Ein schneller Transfer des Fluoridions und eine anschließende 1,4-Addition der OH-Gruppe an das Butadiensystem des Cp\*-Substituenten führten so zur exergonischen Bildung des 1,3-Oxaphospholankomplexes **77a**. Aus der Gegenüberstellung der berechneten freien Aktivierungs- und Reaktionsenergien der beiden Bindungsbrüche geht insofern hervor, dass die P–O-Bindungsspaltung kinetisch bevorzugt ist.

#### Synthese der P–Cl-1,3-Oxaphospholankomplexe **83a-c**

Angelehnt an die Darstellung der P–F-substituierten 1,3-Oxaphospholanverbindungen **77a-c** erfolgte auch die Synthese der P–Cl-substituierten Derivate **83a-c** (Schema 43). Hierzu wurde bei Raumtemperatur HCl-Gas in die Reaktionslösung von **12a-c** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eingeleitet. Die Komplexe **83a-c** konnten nach Entfernen des Lösungsmittels aus den Reaktionsgemischen durch Kristallisation aus *n*-Pentan in Form weißer bis hellgelber Feststoffe in hohen Ausbeuten (70 % bis 82 %) isoliert werden.

#### Charakterisierung

Die Konstitution der P–Cl-substituierten 1,3-Oxaphospholankomplexe **83a-c** wurde NMR-, IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch, elementaranalytisch und einkristallröntgenographisch (**83b,c**) charakterisiert, die Strukturen im Festkörper sind in Abbildung 32 dargestellt.



**Schema 43.** Synthese der P–Cl-substituierten 1,3-Oxaphospholankomplexe **83a-c**.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **83a-c** sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Wie auch schon zuvor bei den Komplexen **77a-c** beobachtet, sind die <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Verbindungen **83a-c** um ca. 25 ppm zu höherem Feld beim Übergang von Wolfram zu Chrom

verschoben. Im Vergleich zu den Fluorderivaten **77a-c** sind in den Chlorverbindungen **83a-c** die Phosphoratome stärker abgeschirmt, was sich in den erheblich zu höherem Feld verschobenen Phosphorresonanzen widerspiegelt. Mit 269.6 Hz ist die  $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante von **83a** um 20 Hz kleiner als in **77a**. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von unkomplexierten 1,3-*P*-Cl-Oxaphospholanen weisen noch kleinere  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von 98.6 ppm (R = Me) bzw 57.4 ppm (R = H) (angegeben ist jeweils das Hauptisomer) auf.<sup>[118]</sup>

**Tabelle 24.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **83a-c**.

	Nr.	W <b>83a</b>	Mo <b>83b</b>	Cr <b>83c</b>
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})( ^1J_{W,P} )$		141.6 (269.6)	167.8	193.0
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( ^1J_{P,C} )$	$\text{C}^2\text{H}$	85.3 (8.3)	84.8 (3.2)	84.6 (11.9)
	$\text{C}^5\text{-Me}$	59.2	58.7 (1.6)	59.7 (8.9)
	$\text{C}^5\text{-CH}_3$	15.1 (6.0)	14.9 (6.9)	14.9 (5.8)
$\delta(^1\text{H})( ^1J_{P,H} )$	$\text{C}^2\text{H}$	5.23 (34.1)	5.24 (34.7)	5.27 (34.1)
	$\text{C}^5\text{-CH}_3$	1.47 (25.7)	1.47 (25.9)	1.51 (24.8)

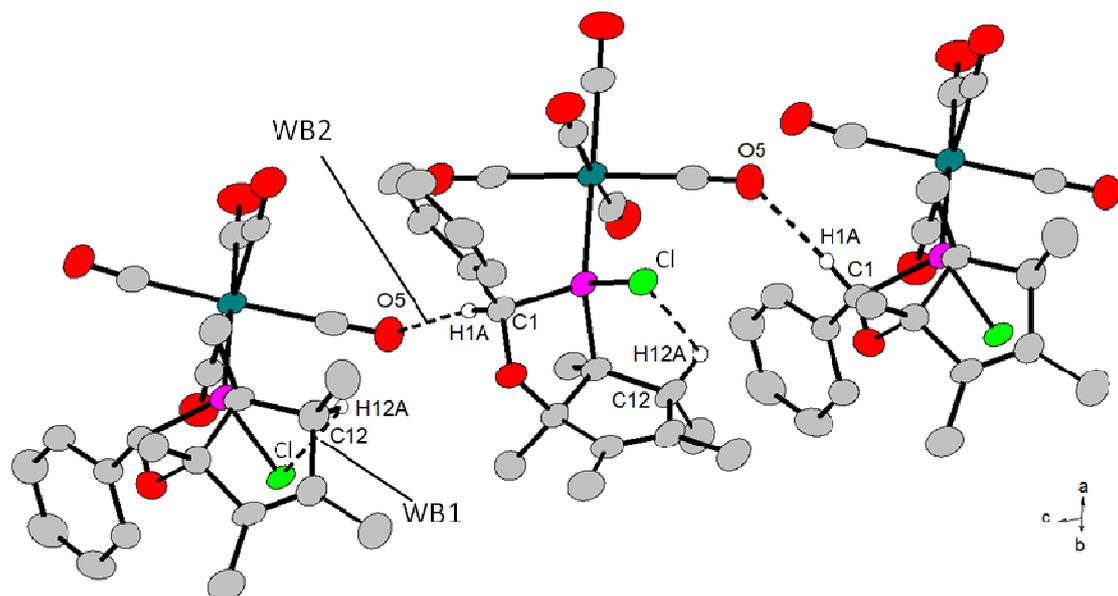
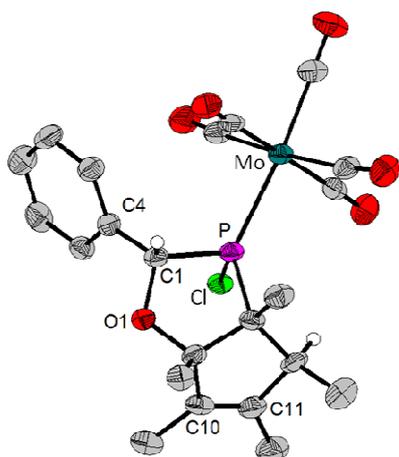
$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{CDCl}_3$ .

Im Wesentlichen sind die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **83a-c** mit den Werten der Fluorkomplexe **77a-c** vergleichbar. Während für **83a** für das  $\text{C}^5$ -gekennzeichnete Kohlenstoffatom keine  $J_{P,C}$ -Kopplung gefunden wurde, ist diese im Chromderivat mit 8.9 Hz sogar geringfügig größer als im entsprechenden Fluorkomplex **77c** mit 8.0 Hz.

Der Vergleich der Massenspektren zeigte neben dem jeweiligen Molekülradikalkationen-peak ( $m/z$  632 (**83a**), 546 (**83b**), 500 (**83c**)), vor allem die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen. Nur im Wolframderivat **83a** wurde zuerst die Bildung des  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PHCp}^*\text{H}]^{+\bullet}$ -Fragmentes mit  $m/z$  528 beobachtet. Als Basispeak wurde wie auch schon bei den Fluorderivaten **77a** und **77c** das  $[\text{Cp}^*\text{H}]^{+\bullet}$  Fragment ( $m/z$  136) und dessen typische Zerfallsprodukte detektiert. Die Absorptionsbanden der CO-Valenzschwingungen der Chlorokomplexderivate sind ebenfalls mit den Werten der Fluorverbindungen vergleichbar.

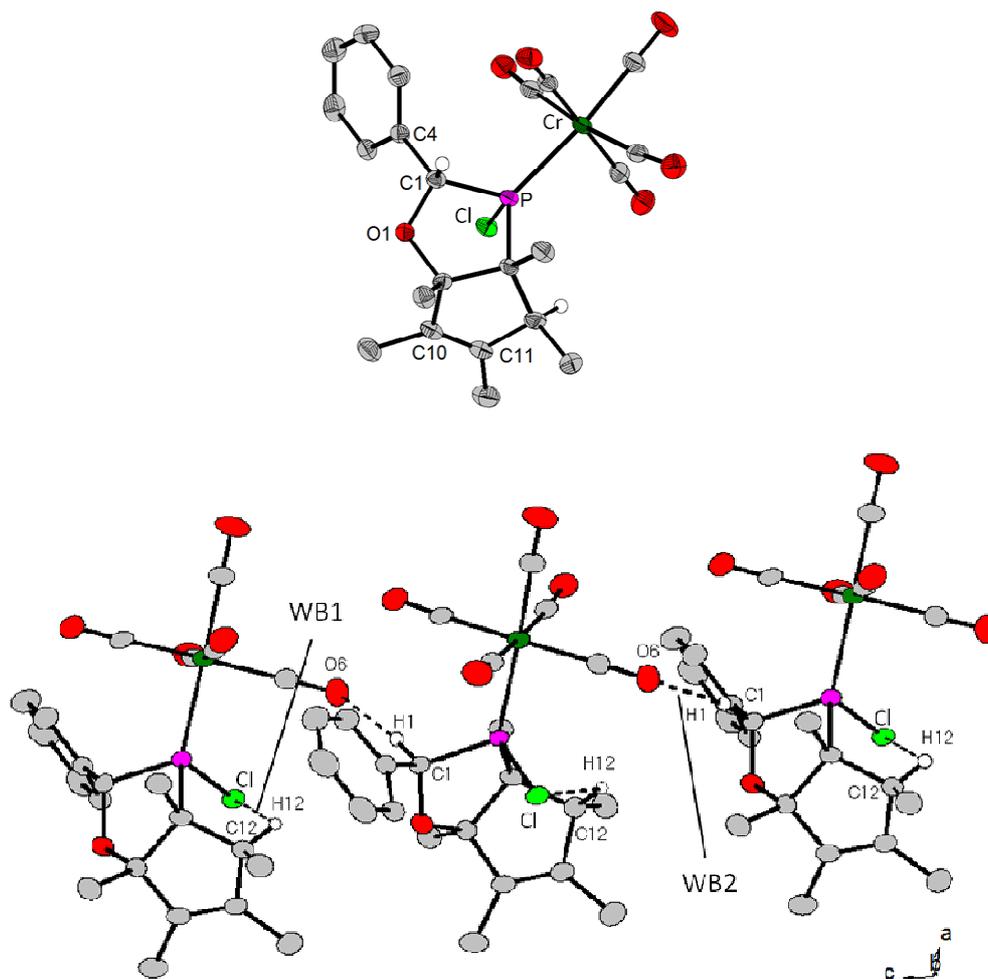
Kristalle der farblosen Komplexe **83a-c** wurden aus einer *n*-Pentan-Lösung bei 4 °C in Form kleiner Nadeln erhalten. Aufgrund der unzureichenden Verfeinerungsparameter im Fall des Komplexes **83a**, aus denen sich besonders große Standardabweichungen für Bindungslängen und -winkel ergeben hatten, ist hier auf die Abbildung und Diskussion der Struktur der Verbindung **83a** und Angabe deren struktureller Parameter verzichtet worden. Die Konnektivität der Atome in **83a** ist jedoch zweifelsfrei sichergestellt. Die Molekülstrukturen von **83b** und **83c** sind in Abbildung 32 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 25 gegenübergestellt. Sowohl **83b** als auch **83c** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Im Gegensatz zu den Fluorderivaten **83b** und **83c**, in denen das Fluoratom und der  $C_5$ -Fünfring voneinander abgewandt sind, befindet sich das Chloratom in den Chlorverbindungen **83b** und **83c** dem  $C_5$ -Fünfring zugewandt, was den nahezu identischen Torsionswinkel zwischen dem  $Cp^*H$ -Ring und dem nicht planaren Oxaphospholanring mit  $130.3(3)^\circ$  bzw.  $130.67(17)^\circ$  erklärt.

Im Allgemeinen unterscheiden sich die Atomabstände und Winkel der Verbindungen **83b** und **83c** nicht signifikant (innerhalb des  $3\sigma$ -Kriteriums) voneinander, jedoch von den Fluorkomplexen **77b** und **77c**. So liegen die P–Cl-Abstände im Mittel bei  $2.07 \text{ \AA}$  und sind damit deutlich länger als die P–F-Bindungen in den Fluorderivaten ( $1.60 \text{ \AA}$ ). Verglichen mit der von MATHEY publizierte *P*-Cl-substituierten norbornenartigen Verbindung<sup>[115]</sup>, dessen P–Cl-Abstand  $2.076(14) \text{ \AA} / 2.070(14) \text{ \AA}$  beträgt, sind die in **83b** und **83c** bestimmten P–Cl-Bindungslängen nahezu gleich. Auch die Metall-Phosphorbindungen sind in den Chlorverbindungen signifikant verlängert (M = **Mo**: **77b**:  $2.4551(10) \text{ \AA}$ , **83b**:  $2.4686(10) \text{ \AA}$ ; M = **Cr**: **77c**:  $2.3097(5) \text{ \AA}$ , **83c**:  $2.3296(7) \text{ \AA}$ ). Der P–Cl–O1-Winkel ist hier im Mittel mit  $105.5^\circ$  um  $2.7^\circ$  aufgeweitet gegenüber den Fluorverbindungen.



**83b**

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C12-H12A...Cl (WB1)	3.232(4)	1.00	2.82	105
C1-H1A...O5' (WB2)	3.482(5)	1.00	2.49	171



**83c**

D–H···A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C12–H12···Cl (WB1)	3.210(1)	1.00	2.82	104
C1–H1···O6' (WB2)	3.475(4)	1.00	2.49	171

**Abbildung 32.** Molekülstrukturen der *P*–Cl-substituierten 1,3-Oxaphospholankomplexe **83b** und **83c** sowie die Wasserstoffbrückenbindungen WB1 und WB2. Die Abstände (in Å) und Winkel (in °) sind den jeweiligen angeführten Tabellen zu entnehmen. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

**Tabelle 25.** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und-winkel (in °) der *P*-Cl-substituierten bicyclischen 1,3-Oxaphospholankomplexe **83b** und **83c**.

M	<b>77b</b> Mo	<b>77c</b> Cr
M–P	2.4686(10)	2.3296(7)
P–Cl	2.0765(13)	2.0672(7)
P–C1	1.863(4)	1.860(2)
C1–O1	1.415(4)	1.412(2)
C1–C <sub>ph</sub>	1.499(5)	1.507(3)
C=C	1.327(5)	1.325(3)
P–C1–O1	105.3(2)	105.73(14)
∠ <sub>O1–C2–C3–C12</sub>	130.3(3)	130.67(17)

∠<sub>Ebenen</sub> bezeichnet den Torsionswinkel zwischen dem C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>H- und dem Oxaphospholanring.

Als charakteristisches Strukturelement bilden sich intramolekulare (C12–H12A···Cl (WB1)) und entlang der kristallographischen  $\gamma$ -Achse zwischen einem *R*- und einem *S*-konfigurierten Molekül (bezogen auf das Phosphoratom) intermolekulare (C1–H1A···O' (WB2)) Wasserstoffbrückenbindungen aus. Geometrische Parameter der in den Kristallen **83b** und **83c** gefundenen Wasserstoffbrückenbindungen sind aus den darunter angeführten Tabellen in Abbildung 32 zu entnehmen.

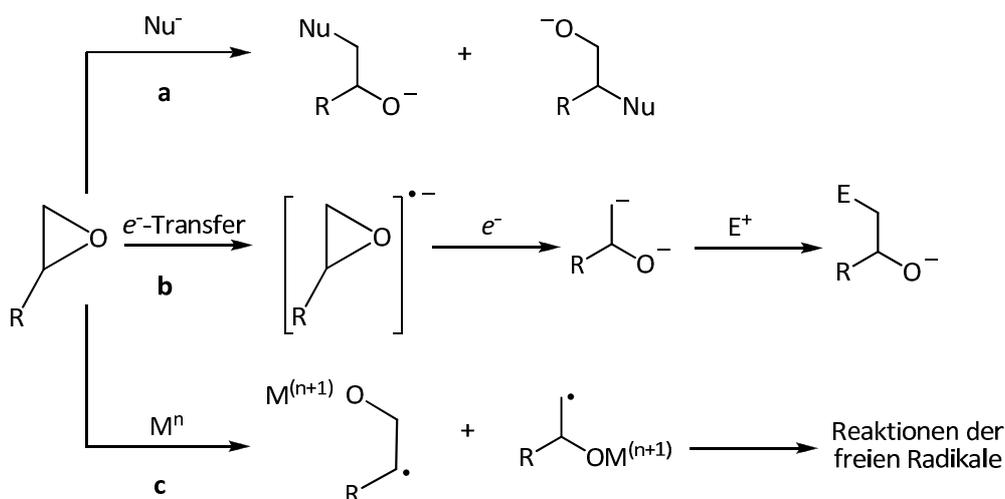
## 2.2.2. Reaktivitätsuntersuchungen von Oxaphosphirankomplexderivaten gegenüber Übergangsmetallverbindungen

### 2.2.2.1. Reaktivität gegenüber d<sup>1</sup>-konfigurierten Metallverbindungen (Ti(III), MoCl<sub>5</sub>)

#### *Einleitung zu Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden mit in situ erzeugten Ti(III)-Verbindungen*

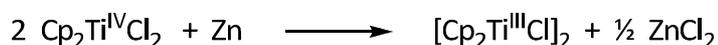
Epoxidderivate gehören zweifelsohne zu den besonders intensiv untersuchten Dreiringsystemen in der Organischen Chemie. Eine generelle Übersicht der wichtigsten Facetten von Ringöffnungsreaktionen ist in Schema 44 wiedergegeben. So sind neben stereochemisch vorhersagbaren und selektiven nukleophilen Substitutionen (Reaktionsweg a)<sup>[119]</sup> auch Reaktionen mit Elektrophilen nach vorheriger Reduktion zum Carbanion möglich (Reaktionsweg b)<sup>[120]</sup>.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Nucleophilen ist die elektrophile Ringöffnung nur bedingt durchführbar. So neigen die oft sehr instabilen Carbanionen, in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe R, zu Eliminierungsreaktionen. Zudem ist die Bandbreite der geeigneten Elektrophile recht schmal.<sup>[121]</sup> Darüber hinaus liefern Epoxide durch gezielte Einelektronenreduktion einen guten Zugang zu funktionalisierten Radikalen, sofern die radikalischen Intermediate in nachfolgenden Reaktionen abgefangen werden (Reaktionsweg c). Dass sich Epoxide durch einen Einelektronentransfer öffnen lassen, ist bereits seit Mitte der 50er Jahre bekannt.<sup>[122]</sup>



**Schema 44.** Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden.<sup>[121]</sup>

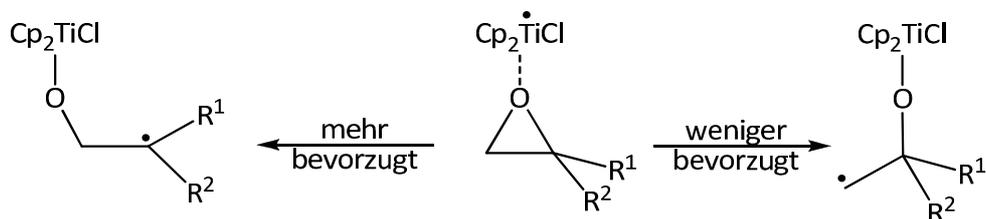
Doch erst Ende der 80er Jahre gelang es RAJANBABU stereoselektiv die C–O-Bindung in Epoxiden mittels SET (*Single Electron Transfer*)-Reagenzien reduktiv zu öffnen. Vor allem eignete sich das Titanocen(III)-Dimer  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ , welches sowohl *in situ* (aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und Zn) als auch in reiner Form eingesetzt werden kann (Schema 45), um eine Vielzahl von funktionalisierten Epoxiden zu öffnen.<sup>[123]</sup>



**Schema 45.** Darstellung des Titanocen(III)-Derivates  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ .

Gemäß Schema 46 können bei Ringöffnungsreaktionen von substituierten Oxiranen zwei mögliche Produkte entstehen. Sowohl die experimentellen Befunde von RAJANBABU<sup>[124]</sup> als auch theoretische Berechnungen (BP86/TZVP) von GRIMME 2006<sup>[125,126]</sup> zeigten, dass das höher substituierte  $\beta$ -Titanoxylradikal bevorzugt gebildet wird, was auf die höhere Stabilität sekundärer gegenüber primären Kohlenstoffradikalen zurückzuführen ist. Obwohl Epoxide eine recht hohe Ringspannung

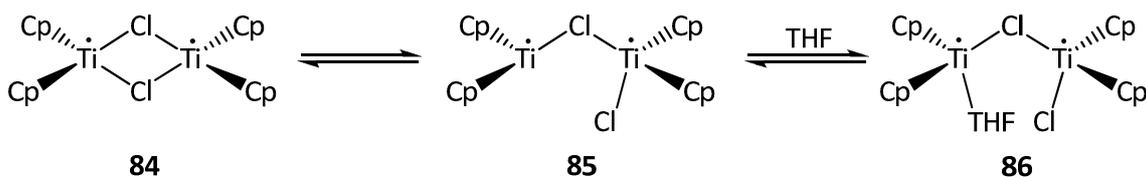
von 25 kcal/mol – 26 kcal/mol<sup>[11]</sup> aufweisen, sind die Ringöffnungsreaktionen überraschenderweise nur schwach exotherm<sup>[125,126]</sup>.



**Schema 46.** Titan(III)-induzierte Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden.<sup>[126]</sup>

GANSÄUER schlug 1998 einen Katalysemechanismus zur Ringöffnung von Epoxiden zur Bildung von primären Alkoholen vor, in dem *in situ* gebildetes Cp<sub>2</sub>Ti<sup>III</sup>Cl in Anwesenheit von 1,4-Cyclohexadien und 2,4,6-Trimethylpyridin-Hydrochlorid (auch 2,4,6-Collidin (col·HCl) genannt) verwendet wurde. Demnach erfolgt nach vorangegangener Reduktion von Titanocendichlorid mit Zink oder Mangan ein Angriff des Titan(III)-zentrums am Sauerstoffatom unter C–O-Bindungsspaltung. Das hierbei gebildete höhersubstituierte Kohlenstoffradikal wird anschließend durch ein Wasserstoffradikal (aus dem 1,4-Cyclohexadien) abgesättigt. Nachfolgende Protonierung des Sauerstoffatoms durch col·HCl und Rückbildung des Titanocendichlorids schließen den Kreislauf.<sup>[127]</sup> Diese etablierte Titan(III)-induzierte Epoxidringöffnungsreaktion wurde später von GANSÄUER auf enantioselektive Ringöffnungsreaktionen von *meso*-Epoxiden ausgeweitet, bei denen substöchiometrisch Titanocenverbindungen mit chiralen Liganden verwendet wurden.<sup>[128]</sup>

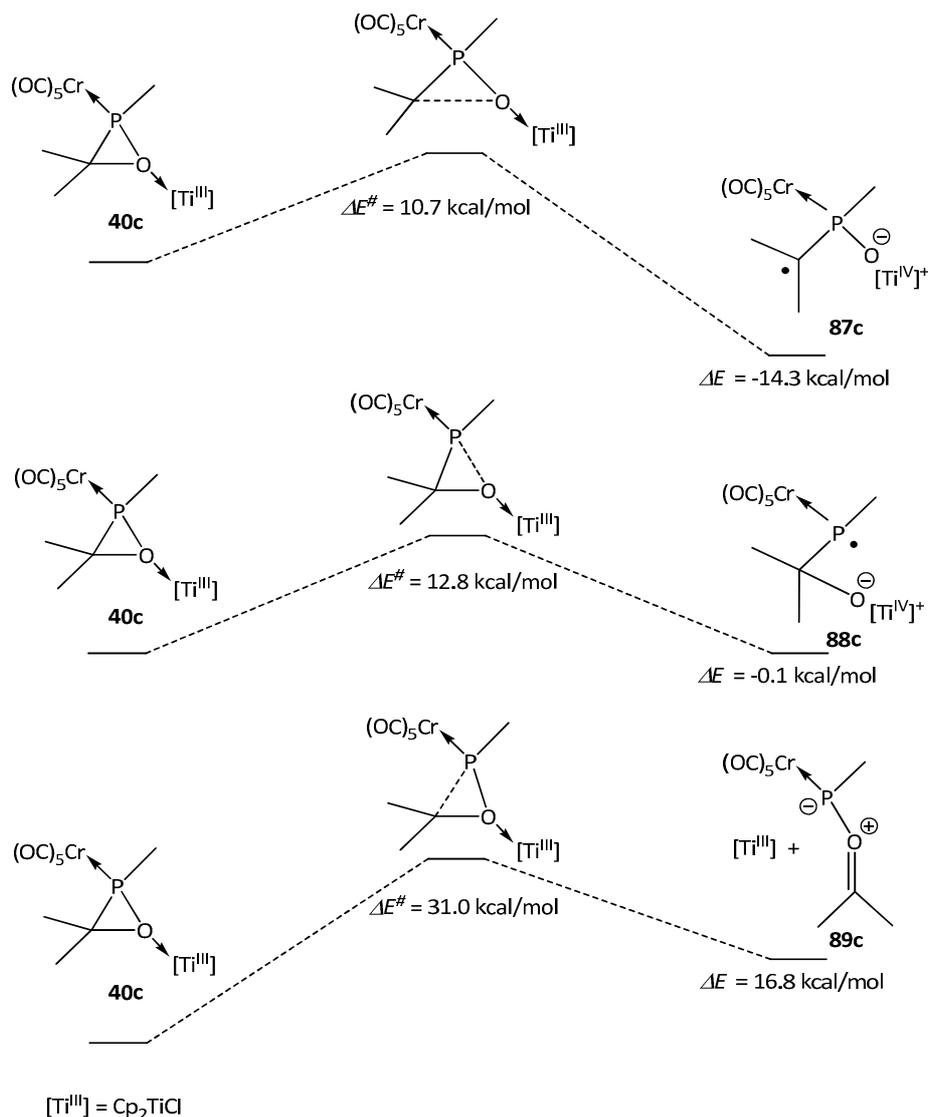
Dass Dicyclopentadienyltitan(III)chlorid im Festkörper als Dimer vorliegt ist seit langem bekannt,<sup>[129]</sup> es wurde jedoch das Verhalten in Lösung (THF) erst im Zusammenhang mit den Ringöffnungsreaktionen eingehend untersucht. Folglich liegt vermutlich in Lösung das Dimer **84** im Gleichgewicht (schnell) mit den halboffenen Dimeren **85** und **86** mit einer freien Koordinationsstelle vor (Schema 47). Das koordinativ ungesättigte Titanzentrum in **85** kann durch ein Solvensmolekül, wie beispielsweise THF, abgesättigt werden.



**Schema 47.** Cyclopentadienyltitan(III)chlorid-Dimer in Lösung.<sup>[130a]</sup>

Im Zusammenhang mit titaninduzierten Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden wurde neben elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen<sup>[129,130,131]</sup> auch der Einfluss des Dimers  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  auf die Epoxidringöffnung theoretisch berechnet (BP96-Funktional und TZVP-Basissatz)<sup>[125b]</sup>. Darauf basierend wurden erstmal von NEESE und STREUBEL theoretische Berechnungen zur reduktiven Ringöffnungsreaktion eines Oxaphosphiranchromkomplexes durch die Titan(III)-Verbindung „ $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ “ angefertigt.<sup>[11,132]</sup> Eine Übersicht der drei möglichen Reaktionspfade (C–O-, P–O- und P–C-Bindungsspaltung) ist für den Pentacarbonylchromkomplex **40c** in Schema 48 gezeigt; auf die Abbildung der entsprechenden Wolfram- und Molybdänderivate<sup>[132]</sup> wurde aufgrund der Ähnlichkeit verzichtet. Demnach führt ein C–O-Bindungsbruch zu Verbindung **87c**, ein kohlenstoffzentriertes Radikal mit einer  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{–O}$ -Bindung. Hingegen resultiert aus der Spaltung der P–O-Bindung der Phosphorradikalkomplex **88c**, ebenfalls mit einer  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{–O}$ -Bindung. Bei einem P–C-Bindungsbruch wird indessen die Dissoziation des Titan(III)-Fragmentes und die Bildung des hochenergetischen Phosphacarbonylylidkomplex **89c** beobachtet, welcher ein phosphorgebundenes Aceton-Molekül am terminalen Phosphinidenchromkomplex aufweist. Ein Vergleich der drei Reaktionspfade zeigt, dass ein C–O-Bindungsbruch sowohl kinetisch als auch thermodynamisch favorisiert ist. Die Energie des Übergangszustandes ist mit 10.7 kcal/mol nahezu gleich zu der der Titan(III)-induzierten Epoxidringöffnung (8.7 kcal/mol).<sup>[126]</sup> Dennoch ist die Spaltung der P–O-Bindung nicht auszuschließen, da der Übergangszustand mit 12.8 kcal/mol nur geringfügig höher liegt. Dementgegen kann ein P–C-Bindungsbruch sowohl kinetisch als auch thermodynamisch ausgeschlossen werden.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Bildung des terminalen Phosphinidenoxidkomplexes **XXIV**, der laut Berechnungen das stabilste Isomer sein sollte, kinetisch sehr ungünstig ist. Die Barriere der Methylumlagerung vom Phosphor zum Kohlenstoff liegt mit 24.6 kcal/mol recht hoch.<sup>[11]</sup> Darüber hinaus ergaben die Kalkulationen einen vernachlässigbaren Einfluss des Metallfragmentes auf die Energien der Ringöffnungsreaktionen.<sup>[132]</sup>



**Schema 48.** Berechnete (BP86/def2-tzvp) Ringöffnungsreaktionen des Oxaphosphorankomplexes **40c** mittels der Ti(III)-Verbindung „Cp<sub>2</sub>TiCl“.<sup>[11]</sup>

Wird hingegen „CpTiCl<sub>2</sub>“ als reaktive Ti(III)-Spezies zur Berechnung verwendet, ergeben sich signifikant niedrigere Energiebarrieren der entsprechenden C–O- und P–O-Bindungsbrüche im Vergleich zu „Cp<sub>2</sub>TiCl“ (Tabelle 26). Es zeigte sich, dass die Selektivität der Reaktion abhängig vom verwendeten Simulationsprogramm ist, d.h. mit BP86/def2-TZVP ist der P–O-Bindungsbruch kinetisch (P–O: 1.1 kcal/mol vs. C–O: 3.3 kcal/mol), jedoch nicht thermodynamisch (P–O: -11.7 kcal/mol vs. C–O: -25.6 kcal/mol) begünstigt. Demgegenüber ist mit dem höheren Niveau B3LYP/def2-TZVPP die C–O-Bindungsspaltung kinetisch und thermodynamisch die bevorzugt ablaufende Reaktion.

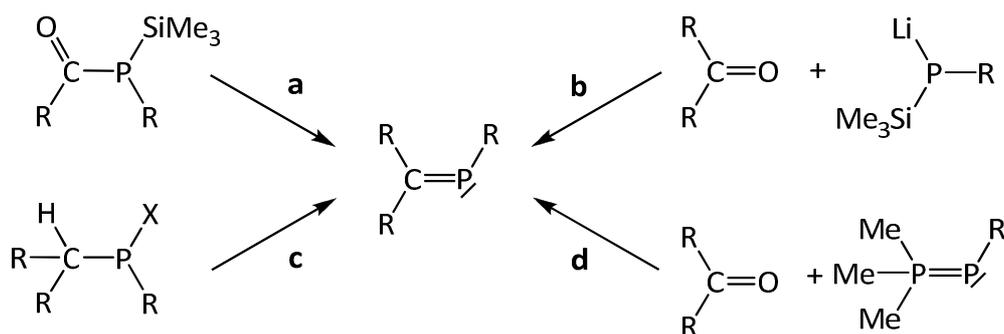
**Tabelle 26.** Berechnungen zur CpTi<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>-induzierten C–O- und P–O-Bindungsspaltung am Beispiel des Chrommodellkomplexes **40c**. Optimierung und ZPE-Berechnungen mit BP86/def2-TZVP. Lösungsmiteleinflüsse wurden unter Verwendung von COSMO(THF) berücksichtigt.<sup>[11,132]</sup>

	C – O-Bindungsspaltung		P – O-Bindungsspaltung	
	BP86/def2-TZVP	B3LYP/def2-TZVPP	BP86/def2-TZVP	B3LYP/def2-TZVPP
$\Delta E^\ddagger$	3.3	5.1	1.1	9.0
$\Delta E$	-25.6	-19.0	-11.7	-3.4

$\Delta E$  in kcal/mol.

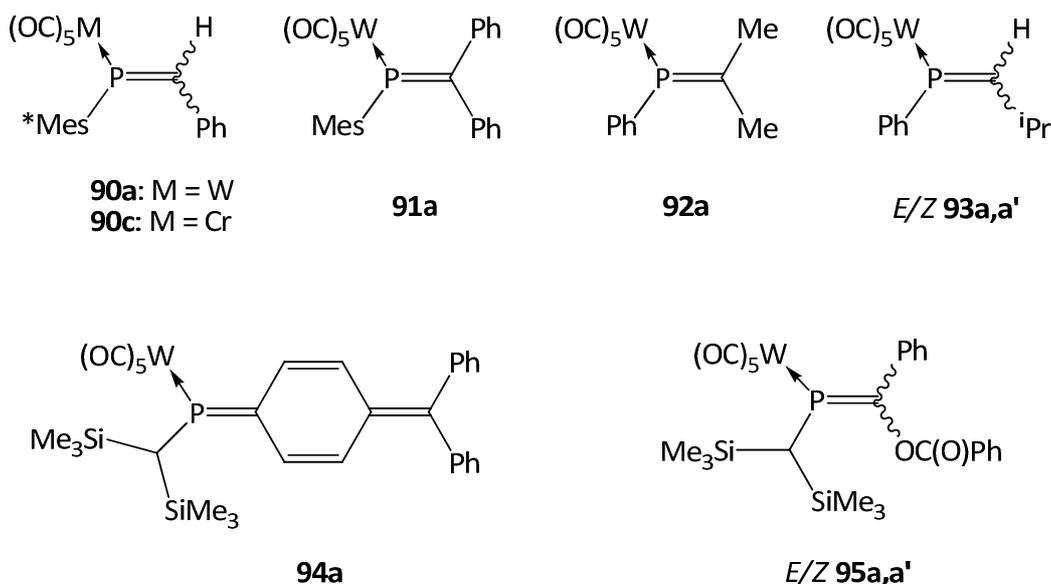
#### 2.2.2.1.1. Synthese von Phosphaalkenkomplexen durch Deoxygenierung von Oxaphosphiran-komplexen

Die Chemie der Phosphaalkene und deren Komplexe, die seit Mitte der 70er Jahre stetig weiterentwickelt wurde, ist in mehreren Übersichtsartikeln präsentiert<sup>[133]</sup> und eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten von P=C-Verbindungen ist bekannt. Ein allgemeiner Überblick der häufigsten Syntheserouten ist in Schema 49 wiedergegeben. Zu den bekanntesten und ältesten Zugangsmethoden gehört die BECKER-Reaktion (Schema 49, Weg a), welche zugleich die Geburtsstunde der Phosphaalkenchemie markierte.<sup>[134]</sup> Diese Reaktion ist dadurch charakterisiert, dass sich die zuerst auftretende thermisch instabile Keto-Form bereits unterhalb der Raumtemperatur in die Enol-Form umlagert. Hierbei wandert der am Phosphor gebundene Rest, eine SiMe<sub>3</sub>-Gruppe, vom Phosphor zum Sauerstoff der Carbonylgruppe. Triebkraft der [1,3]-Verschiebung ist die Oxophilie des Siliziumatoms; durch sterisch anspruchsvolle Reste wird die P=C-Bindung stabilisiert. Ein anderer Ansatz beruht auf der Phospha-PETERSON-Olefinierung nach Reaktionspfad b (Schema 49), bei der Si/Li-aktivierte Phosphane mit Carbonylverbindungen zur Reaktion gebracht werden.<sup>[135]</sup>



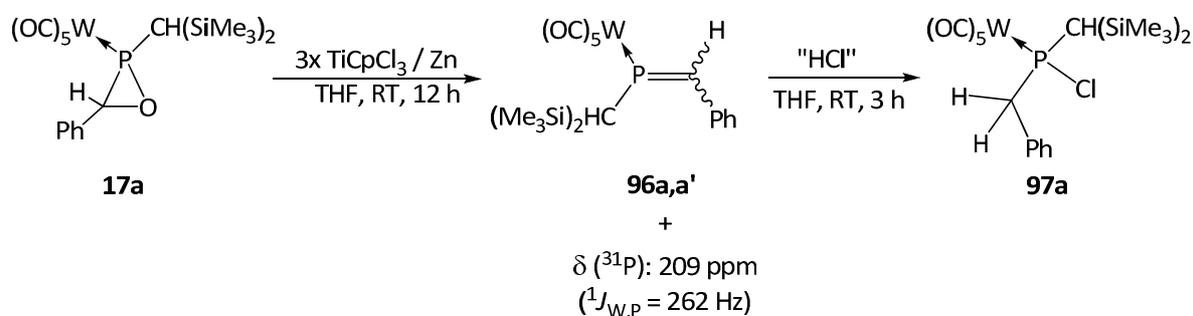
**Schema 49.** Etablierte Zugangsmethoden zu Phosphaalkenderivaten (R = organischer Substituent).

Ein dritter Darstellungsweg ist die 1,2-Eliminierung von HX aus der entsprechenden Vorstufe gemäß Weg c.<sup>[136]</sup> Phosphaalkene lassen sich auch durch Phospha-WITTIG-Reaktionen darstellen (Weg d, Schema 49)<sup>[137]</sup>, die im Wesentlichen auf der Umsetzung eines  $\sigma^4$ ,  $\lambda^5$ ,  $\sigma^2$ ,  $\lambda^3$ -Diphosphens mit einem Aldehyd (seltener Keton) beruht. Phospha-WITTIG-Ylide<sup>[137]</sup> zeichnen sich durch ihre recht hohe Stabilität aus, sofern sich am zweifach koordinierten Phosphoratom sterisch anspruchsvolle Substituenten befinden. Instabile Verbindungen ohne raumerfüllende Gruppen sind dennoch durch Komplexierung an ein Pentacarbonylmetallfragment (häufig ein Metall der 6. Nebengruppe W, Mo und Cr) zugänglich. Die Einschränkung auf die Verwendbarkeit von Aldehyden lässt sich entweder mit speziellen Übergangsmetallreagenzien wie  $\text{Ta}^{\text{V}[138]}$ - oder  $\text{Zr}^{\text{IV}[139]}$ -abgeleiteten Phosphinidenkomplexen oder durch Verwendung anionischer  $\sigma^4$ ,  $\lambda^5$ -Phosphoryl-  $\sigma^2$ ,  $\lambda^3$ -phosphankomplexe in einer HORNER-WITTIG-analogen Reaktion (Verwendung eines Carbanions anstelle eines Ylids) umgehen, was erstmals 1988 von MATHEY beschrieben worden war.<sup>[140]</sup> Darüber hinaus erwies sich eine intramolekulare Variante dieser übergangsmetallvermittelten Phospha-WITTIG-Reaktion als aussichtsreich, um neben 1-Phosphadienkomplexen<sup>[141]</sup> auch cyclische Phosphaalkenderivate<sup>[142]</sup> darzustellen. In Abbildung 33 sind ausgewählte  $\eta^1$ -gebundene Phosphaalkenkomplexe gezeigt, die überwiegend auf diese Weise synthetisiert wurden.



**Abbildung 33.** Ausgewählte *end-on* Phosphaalkenkomplexe mit einem Metallpentacarbonyl-Fragment der 6. Nebengruppe.<sup>[140a,141,143-145]</sup>

Erste Hinweise auf einen neuen interessanten Zugang zu Phosphaalkenkomplexen wurden kürzlich in der Arbeitsgruppe STREUBEL erhalten. Hierbei wurde das Oxaphosphiranderivat **17a** mit einem dreifachen Überschuss an CpTiCl<sub>3</sub> und Zink in THF nahezu selektiv zu den diastereomeren Phosphaalkenkomplexen **96a,a'** umgesetzt (Schema 50); letztere konnten nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[56]</sup> Ein Signal eines Nebenproduktes, dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte, zeigte eine <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz bei 209 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 262 Hz). Die Verbindungen **96a,a'** erwiesen sich als äußerst luft- und hydrolyseempfindlich, sodass nach säulenchromatographischer Reinigung nur das Hydrolyseprodukt **97a**, ein Chlorphosphankomplex, isoliert werden konnte, welches vermutlich durch eine 1,2 Addition von HCl gebildet wurde.<sup>[56]</sup>

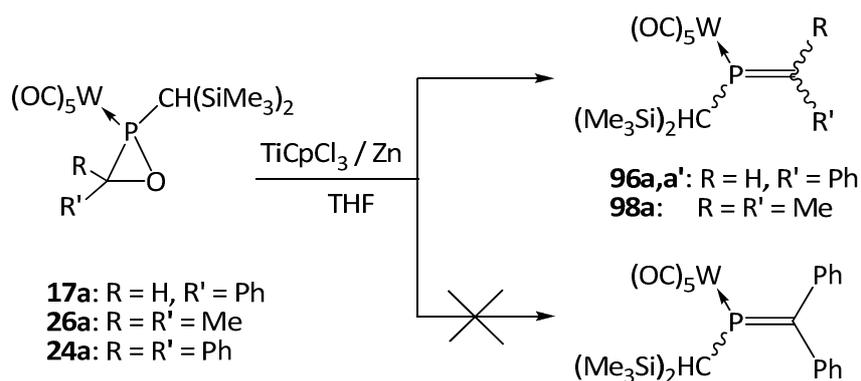


**Schema 50.** Titan(III)-induzierte Deoxygenierung des Oxaphosphirankomplexes **17a**.<sup>[56]</sup>

Neue Untersuchungen zur Synthese von  $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Komplexen **96a,a'**<sup>[146]</sup> und **98a,a'**

Basierend auf den zuvor beschriebenen Umsetzungen wurden die Oxaphosphirankomplexe **17a** und **26a** unter anaeroben Bedingungen (in der Glovebox) mit der *in situ* erzeugten Ti(III)-Spezies  $CpTiCl_2$ <sup>[147]</sup> umgesetzt und erfolgreich deoxygeniert (Schema 51). Im Gegensatz zu den Voruntersuchungen von MARINAS-PÉREZ wurden hier die Edukte in einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 umgesetzt, was lediglich eine Verlängerung der Reaktionszeit im Falle von **17a** zur Folge hatte (von 12 Stunden bis zu einer Woche bis zur vollständigen Umsetzung). Das gleiche Ergebnis wurde auch mit  $[TiCp_2Cl]_2$  erhalten, unabhängig von der eingesetzten Form des  $[TiCp_2Cl]_2$ <sup>[122,148]</sup> (in reiner Form, *in situ* aus  $TiCp_2Cl_2$  und Zink erzeugt oder in einer Eintopfreaktion). Die Reaktion zu den Phosphaalkenkomplexen **96a,a'** verlief zwar selektiv, jedoch unvollständiger und langsamer (nach 33 Stunden 78 % Umsatz), sodass diese Darstellungsmethode nicht weiter verfolgt wurde.

Hingegen führte die Umsetzung mit einem halben Äquivalent Zink zu sehr unselektiven und unvollständigen Reaktionen. Ebenso scheiterten hier alle Versuche, die Verbindungen **96a,a'** durch geeignete Reinigungsmethoden voneinander zu trennen. Basierend auf der <sup>31</sup>P-NMR-Signalintegration wurden die diastereomeren Verbindungen **96a,a'** in einer Rohausbeute von 88 % erhalten. Das Diastereomergemisch konnte ebenfalls durch Umsetzung von **17a** mit  $TiCl_3(thf)_3$  in THF selektiv dargestellt werden. Das Dimethylderivat **98a**, welches gleichermaßen auf diesem Weg erzeugt wurde, ließ sich überraschenderweise problemlos mit *n*-Pentan aus dem intensiv gefärbten Reaktionslösungsrückstand extrahieren und wurde als hellgelber Feststoff in 90 %iger Ausbeute erhalten.



**Schema 51.** Synthese der  $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Phosphaalkenkomplexe **96a,a'** und **98a**.

Im Unterschied dazu erfolgte überraschenderweise keine Reaktion des *C*-diphenyl-substituierten Oxaphosphirankomplexes **24a** mit der *in situ* erzeugten Ti(III)-Spezies,  $TiCpCl_2$ , was vermutlich auf den sterischen Anspruch der Phenylgruppen zurückzuführen ist (Schema 51). Zwar färbte sich nach Hitzeeinwirkung die Reaktionslösung von tiefgrün zu gelbbraun, jedoch zeigte eine <sup>31</sup>P-NMR-

Kontrolle keine Reaktion des Eduktes **24a**, sodass der Farbumschlag vermutlich auf eine thermische Zersetzung des Titanreagenzes zurückzuführen ist.

### Charakterisierung

Neben den schon bekannten NMR-spektroskopischen Daten wurden die Verbindungen **96a,a'** weiterführend durch IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Allerdings lieferte diese immer nur die Struktur der Mischkristallreihe von **96a'** mit der hydrochlorierten Verbindung **97a** aus dem Phosphaalkenderivat **96a'** und dem Folgeprodukt, dem Chlorophosphankomplex **97a**<sup>[56]</sup>, wobei zusätzlich auch variable Verhältnisse der Komplexe im Kristall gefunden wurden. Aufgrund der problemlosen Isolierung des Komplexes **98a** konnte dieser vollständig, inklusive einer Strukturanalyse, charakterisiert werden. Überraschenderweise erwies sich **98a** verglichen mit **96a,a'** deutlich weniger luft- und hydrolyseempfindlich, sodass diese Verbindung in reiner Form für kurze Zeit unter aeroben Bedingungen gehandhabt werden konnte.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Komplexes **97a** sind in Tabelle 27 zusammengestellt sowie die Daten von **96a,a'** vergleichend aufgeführt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Dimethylverbindung **98a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 181.1 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 172.3 \text{ Hz}$ ) wurde zu 5 % ein Nebenprodukt mit sehr ähnlichen  $\delta$ -Werten ( $\delta(^{31}\text{P}) = 172.3 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 254.5 \text{ Hz}$ ) beobachtet. Verglichen mit den Resonanzen der Komplexe **96a,a'** ist diese in **98a** deutlich hochfeldverschoben. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wurde ebenfalls für das *P*-phenyl-substituierte Derivat **91a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 176 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 261 \text{ Hz}$ )<sup>[140]</sup> sowie die diastereomeren Verbindungen **93a,a'** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 186 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 259 \text{ Hz}$ ;  $\delta(^{31}\text{P}) = 191 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = -$  (k.A.))<sup>[140 a,141]</sup> erhalten. Die Kopplungskonstante von **98a** ist gegenüber **96a,a'** nur geringfügig kleiner, was aus Tabelle 27 hervorgeht. Dass die Lage der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz sowie die <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub>-Kopplungskonstante stark vom Substituenten am C-Atom des Phosphaalkens abhängt, geht auch aus der Gegenüberstellung der bisher einzig bekannten *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Verbindungen **94a** und **95a,a'** hervor. Somit liegt die <sup>31</sup>P-NMR-chemische Verschiebung von **98a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 181.1 \text{ ppm}$ ;  $^1J_{\text{W,P}} = 253.7 \text{ Hz}$ ) zwischen **94a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 189.6 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 269.5 \text{ Hz}$ )<sup>[144]</sup> und **95a,a'** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 163.5 \text{ ppm}$  und  $165.8 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 267.0 \text{ Hz}$ )<sup>[145]</sup>. Das Auftreten zweier <sup>31</sup>P-NMR-Signale für **96a** ist höchstwahrscheinlich auf die Atropisomerie der CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen, was schon zuvor bei anderen *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Komplexen beobachtet wurde.<sup>[56,59,79,80]</sup>

Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ist ersichtlich, dass die Dimethylreste am Ringkohlenstoff in **98a** mehr entschirmend wirken als die Phenyl-/H-Reste in **96a,a'**, was sich in einer Tieffeldverschiebung insbesondere in den Resonanzen der Kohlenstoffatome C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> widerspiegelt. Hingegen sind die

$^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten für  $C^1RR'$  geringfügig größer und für  $C^2-H(SiMe_3)_2$  etwas kleiner. Dies konnte bereits bei den entsprechenden Oxaphosphirankomplexderivaten ( $\delta(^{13}C\{^1H\})$ ): **17a**:  $C_{Ring}$  57.9 ppm ( $^1J_{P,C} = 27.5$  Hz),  $C-H(SiMe_3)_2$  30.5 ppm ( $^1J_{P,C} = 18.8$  Hz); **26a**:  $C_{Ring}$  61.1 ppm ( $^1J_{P,C} = 31.0$  Hz),  $C-H(SiMe_3)_2$  30.5 ppm ( $^1J_{P,C} = 17.4$  Hz)) beobachtet werden.<sup>[56]</sup> Auch im  $^1H$ - und im  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum sind deutliche Unterschiede zu erkennen, wie aus Tabelle 27 ersichtlich wird.

**Tabelle 27.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der  $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Phosphaalkenkomplexe **96a,a'**<sup>[56,146]</sup> und **98a**.

		R = H, R' = Ph <sup>[56,146]</sup>		R = R' = Me
		<b>96a</b>	<b>96a'</b>	<b>98a</b>
ratio <sup>a</sup>		29	71	95
$\delta(^{31}P)( ^1J_{WP} )$		219.0 (260.0)	212.0 (br, ~260)	181.1 (253.7)
$\delta(^{13}C\{^1H\})$ ( $ ^1J_{P,C} $ )	$C^1RR'$	167.0 (40.0)	165.1 (39.0)	178.2 (43.0)
	$C^2-H(SiMe_3)_2$	23.5 (19.6)	23.5 (19.6)	33.4 (14.2)
$\delta(^1H)( ^1J_{P,H} )$	$C^1H$	8.80 (20.3)	8.25 (17.5)	–
	$C^2H$	1.50 (5.3)	3.05 (20.0)	1.31 (10.0)
$\delta(^{29}Si)( ^2J_{P,Si} )$		3.3 (6.3)	3.1 (14.8)	2.7 (15.5)

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in THF- $d_8$ ; <sup>a</sup> bezogen auf  $^{31}P$ -NMR-Daten.

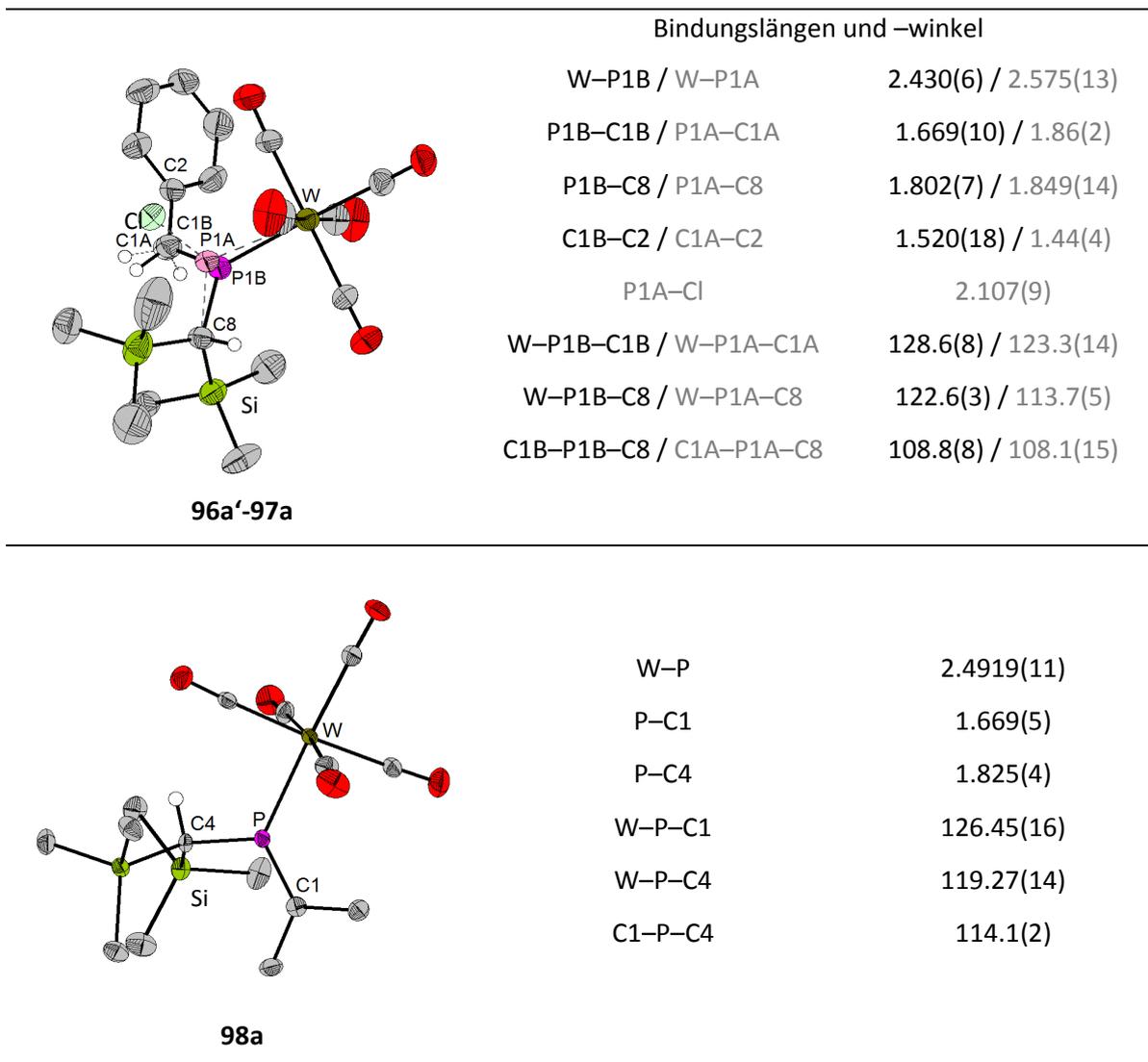
Im Allgemeinen unterschieden sich die Massenspektren nur in den Intensitäten der beobachteten Zerfallsprodukte. Während in Verbindung **96a,a'** der Molekülradikalkationen-peak auch gleichzeitig der Basispeak ( $m/z$  556) war, wurde letzterer in **98a** bei  $m/z$  73 detektiert, was der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe zugeordnet wurde. In beiden Derivaten erfolgte die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen aus  $[M]^+$ . Anzumerken ist, dass beide Spektren das  $m/z$ -Fragment (**96a,a'**:  $m/z$  281 zu 95 %; **98a**:  $m/z$  232 zu 50 %) in recht hohen Intensitäten zeigten, welches auf die Abspaltung des  $W(CO)_5$ -Fragmentes aus dem Radikalkation zurückzuführen ist.

Komplex **96a'** und dessen hydrohalogeniertes Produkt **97a** kristallisieren aus einer  $n$ -Pentan/THF-Lösung bei  $-40$  °C in einer Mischkristallreihe. Es wurden bei Messungen verschiedener Kristalle **96a'** : **97a**-Verhältnisse von 67 : 33, 38 : 62 und 15 : 85 gefunden. Dennoch konnte die Konnektivität von **96a'** zweifelsfrei sichergestellt werden. In Abbildung 34 ist die Molekülstruktur des Gemisches mit

einem Verhältnis von 67 : 33 (**96a'** : **97a**) gezeigt sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel angegeben. Zum besseren Verständnis ist der Chlorophosphankomplex **97a**<sup>[56]</sup> mit gestrichelten Linien abgebildet und dessen strukturelle Daten grau unterlegt. Trotz zahlreicher Versuche konnten keine Kristalle der Verbindung **96a'** in reiner Form erhalten werden. Hingegen kristallisiert der Phosphaalkenkomplex **98a** aus einer *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur in Form von langen hellgelben Nadeln, dessen Molekülstruktur ebenfalls in Abbildung 34 wiedergegeben ist. Ausgewählte geometrische Parameter sind rechtsstehend aufgeführt. Die Verbindungen **96a'-97a** bzw. **98a** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 bzw. in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>. Sowohl in **96a'** von **96a'-97a** als auch in **98a** weist das Phosphorzentrum die für Phosphaalkenkomplexe typische trigonal-planare Umgebung auf. Die Winkelsummen am Phosphoratom in **96a'** von **96a'-97a** (360.0 °) und **98a** (359.82 °) entsprechen den Werten der strukturanalogen Verbindungen **94a** (358.8 °)<sup>[144]</sup> und **95a** (359.1 °)<sup>[145]</sup>.

Verglichen mit den Bindungslängen der reinen Verbindung **97a**<sup>[56]</sup> sind diese in **96a'-97a** mit Ausnahme der C1–C2-Bindung, alle deutlich verlängert. Auch die Winkel unterscheiden sich durchschnittlich um 3 ° bis 4 °. Der W–P1-Atomabstand des Phosphaalkens **96a'** in **96a'-97a** ist mit 2.430(6) Å um 0.145 Å signifikant kürzer gegenüber dem in der Molekülstruktur gefundenen Chlorophosphans **97a** in **96a'-97a** (2.575(13) Å). Die P1–C1-Bindungslänge von **96a'** in **96a'-97a** ist mit 1.669(10) Å ebenfalls signifikant verkürzt (**97a** in **96a'-97a** 1.86(2) Å bzw. in **97a** 1.821(5) Å / 1.781(15) Å)<sup>[56]</sup> und weist somit einen erheblichen P–C-Doppelbindungscharakter auf.

In der Literatur sind nur wenige vergleichbare acyclische Phosphaalkenkomplexe und nur die beiden Verbindungen **94a**<sup>[144]</sup> und **95a,a'**<sup>[145]</sup>, mit einer Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe am Phosphoratom, zu finden. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der *P*–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Phosphaalkenkomplexe **94a** und **95a** sind in Tabelle 28 gegenübergestellt. Im Wesentlichen unterscheiden sich die geometrischen Parameter der Verbindung **98a** nur geringfügig von den Werten in **94a** und **95a**. So ist beispielsweise die P–W-Bindung in **96a** mit 2.4919(11) Å innerhalb des 3σ-Kriteriums signifikant länger als in **95a** (2.473(8) Å) und die P–C1-Bindung mit 1.669(5) Å deutlich kürzer als in **94a** mit 1.716(4) Å. Der C1–P–C4-Winkel ist ebenfalls erheblich aufgeweitet gegenüber **94a** und **95a**. Dennoch stimmen die Werte für die P–W-, P=C-Bindung sowie den W–P=C-Winkel mit strukturanalogen W–P=C-Fragmenten überein: W–P: Median: 2.5 Å (oberes / unteres Quartil: 2.536 Å / 2.486 Å); P=C: Median: 1.679 Å (oberes / unteres Quartil: 1.694 Å / 1.625 Å); W–P=C: Median: 127.228 ° (oberes / unteres Quartil: 130.636 ° / 125.509 °), 16 Messwerte.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 34.** Molekülstrukturen der Phosphaalkenkomplexe **96a'-97a** und **98a**. Im Kristall von **96a'-97a** liegt ein Gemisch aus dem Phosphaalkenkomplex **96a'** und dem Chlorophosphankomplex **98a** in einem Verhältnis von 67 : 33 vor. Sowohl die Atome als auch die Atomabstände und Winkel im Chlorophosphanderivat sind blass unterlegt. Auf die Abbildung der unrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) sind nebenstehend aufgeführt.

**Tabelle 28.** Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) literaturbekannter Molekülstrukturen von  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Phosphaalkenkomplexen.<sup>[144,145]</sup>

	 <b>94a</b> <sup>[144]</sup>	 <b>95a</b> <sup>[145]</sup>
W–P	2.4929(9)	2.473(8)
P–C1	1.716(4)	1.676(4)
P–C4	1.828(4)	1.811(3)
W–P–C1	125.49(13)	127.25(12)
W–P–C4	121.32(13)	119.87(11)
C1–P–C4	112.00(18)	111.89(16)

Abstände in Å; Winkel in °.

*Synthese der  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Komplexe des Typs  $[M(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{Me}_5\text{PCHPh})]$  (**99a-c/a'-c'**)*

Die Deoxygenierung der Oxaphosphiranderivate **12a-c** erfolgte unter anaeroben Bedingungen (Glovebox) in einer „Eintopfreaktion“ mit je einem Äquivalent  $\text{TiCpCl}_3$  und Zink<sup>[147]</sup> in THF, gemäß Schema 52. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wurden die tiefgrünen Reaktionslösungen NMR-spektroskopisch untersucht und als Diastereomerenmische (**99a,a'**: 56 : 44, 86 %; **99b,b'**: 56 : 41 : 3 (**23b**), 90 %; **99c,c'**: 50 : 42 : 8 (**23c**), 77 %; Ausbeute bezogen auf Integration des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums) charakterisiert.

Hingegen führte die Verwendung eines halben Äquivalentes Zink zur Bildung vieler Nebenprodukte, u.a. den Phosphankomplexen **23b,c** sowie zu sehr unselektiven und unvollständigen Reaktionen. Alle Versuche, die diastereomeren Verbindungen **99a-c/a'-c'** durch Filtration, Extraktion oder Säulenchromatographie zu isolieren, schlugen fehl. Interessant ist, dass die Selektivität von Wolfram zu Chrom abnahm – im Spektrum wurde zunehmend die Bildung der Phosphankomplexe **23b,c** beobachtet, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter charakterisiert wurden.

Zwar ließen sich die Phosphaalkenkomplexe **99a,a'** analog zu den Verbindungen **96a,a'** aus  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}]_2$  darstellen, allerdings deutlich langsamer und unvollständiger (nach 33 Stunden 68 % Umsatz), sodass diese Synthesemethode ebenfalls nicht weiter verfolgt wurde. Auch hier zeigte sich, dass die



Aus dem Vergleich der NMR-Spektren lassen sich gewisse Tendenzen ableiten. So sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die P=C-Kohlenstoff- (gekennzeichnet mit  $\text{C}^1\text{H}$ ) sowie die Methyl-Resonanzen (gekennzeichnet mit  $\text{C}^2\text{-CH}_3$ ) der *E*-konfigurierten Phosphaalkenkomplexe geringfügig um ca. 1 ppm bis 2 ppm mehr entschirmt als die *Z*-Isomere. Des Weiteren sind die  $\text{C}^1\text{H}$ -Signale von **99a,a'** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 173.1 \text{ ppm} / 174.4 \text{ ppm}$ ) zu **99c,c'** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 173.9 \text{ ppm} / 177.2 \text{ ppm}$ ) zu tiefem Feld verschoben und die  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten des P=C-Kohlenstoffes der Wolframderivate **99a,a'** geringfügig größer gegenüber den Chromverbindungen **99c,c'**. Ebenso sind in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Alkyliden-Protonen ( $\text{C}^1\text{H}$ ) der *Z*-Isomere **99a-c** mehr entschirmt (tieffeldverschoben) im Vergleich zu den *E*-Isomeren **99a'-c'**, was auch im Einklang mit den gefundenen Daten für **96a,a'**<sup>[56,146]</sup> und **93a,a'**<sup>[140]</sup> steht.

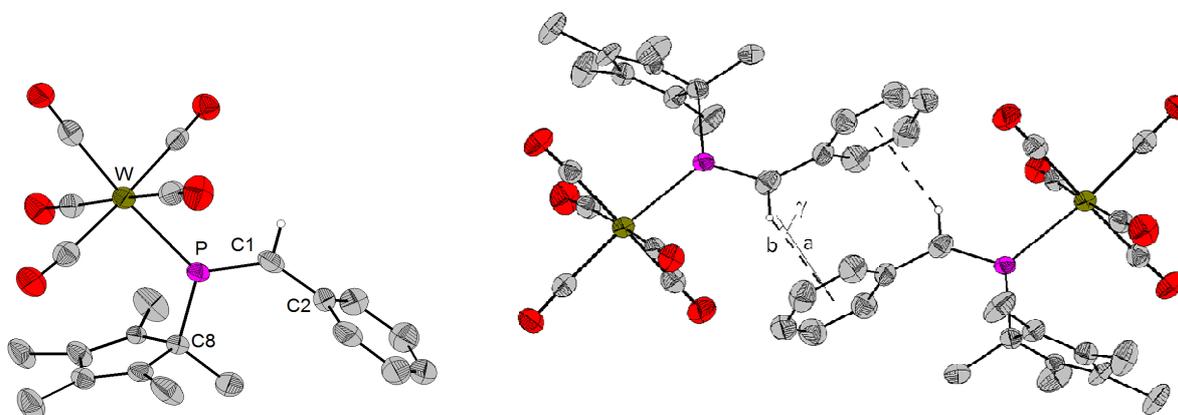
**Tabelle 29.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Phosphaalkenkomplexe **99a-c** und **99a'-c'**.

	W		Mo		Cr	
	<b>99a</b>	<b>99a'</b>	<b>99b</b>	<b>99b'</b>	<b>99c</b>	<b>99c'</b>
ratio <sup>a</sup>	56	44	58	42	54	46
$\delta(^{31}\text{P})( ^1J_{\text{W,P}} )$	227.1 (261.9)	226.8 (br, ~260)	256.1	254.1	276.0	275.6
$\delta(^{13}\text{C}\{\text{H}\})$ ( $ ^1J_{\text{P,C}} $ )	$\text{C}^1\text{H}$	173.1 (31.0) 174.4 (25.0)	174.8 (br) 175.8 (21.3)	173.9 (23.6) 177.2 (23.3)		
	$\text{C}^2\text{-Me}$	30.5 31.1	30.9 35.3	30.8 35.5		
	$\text{C}^2\text{-CH}_3$	24.8 (2.3) 25.0 (2.3)	23.3 (7.7) 23.4	23.3 23.5		
$\delta(^1\text{H})( ^1J_{\text{P,H}} )$	$\text{C}^1\text{H}$	9.54 (21.6) 8.83 (br)	9.52 (22.7) 8.75 (br)	9.54 (22.2) 8.74 (11.4)		

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{THF-}d_8$ ; <sup>a</sup> bezogen auf  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten.

In Analogie zu den Massenspektren von **99a,a'** und **98a** wurde auch in **99a,a'** die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen aus  $[\text{M}]^{+\bullet}$  beobachtet; interessanterweise wurde hier nicht die Abspaltung des  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes detektiert. Der Basispeak ( $m/z$  136) ist dem  $[\text{Cp}^*\text{H}]^{+\bullet}$ -Fragment zuzuordnen.

Geeignete Einkristalle des Komplexes **99a** wurden aus einer auf  $-40\text{ °C}$  gekühlten THF/*n*-Pentanol-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , dessen Molekülstruktur in Abbildung 35 gezeigt ist. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Das Phosphoratom ist analog zur Situation im Komplex **98a** trigonal-planar von einem  $W(CO)_5$ -Fragment, einem Cp\*-Substituenten sowie einer Alkyldieneinheit umgeben. Die W–P-Bindung liegt mit  $2.488(3)\text{ Å}$  im typischen Bereich von strukturanalogen *end-on* koordinierten Phosphaalkenkomplexen (W–P Median:  $2.5\text{ Å}$ , oberes / unteres Quartil:  $2.536\text{ Å} / 2.486\text{ Å}$ , 16 Messwerte).<sup>[74]</sup> Die P=C-Bindungslängen in **99a** ( $1.648(9)\text{ Å}$ ) und **98a** ( $1.669(5)\text{ Å}$ ) sind innerhalb des  $3\sigma$ -Kriteriums gleich lang. Der Median des P–C-Abstandes für Phosphaalkenkomplexe liegt bei  $1.679\text{ Å}$  (oberes / unteres Quartil:  $1.694\text{ Å} / 1.625\text{ Å}$ , 16 Messwerte). Hingegen ist der W–P–C1-Winkel mit  $121.5(4)\text{ °}$  deutlich kleiner als in **98a** ( $126.45(16)\text{ °}$ ) und in strukturanalogen W–P=C-Fragmenten (W–P–C: Median:  $127.228\text{ °}$ , oberes / unteres Quartil:  $130.636\text{ °} / 125.509\text{ °}$ , 16 Messwerte).<sup>[74]</sup> Demgegenüber ist der W–P–C8-Winkel mit  $123.9(3)\text{ °}$  mehr aufgeweitet als im Komplex **93a** ( $119.27(14)\text{ °}$ ). Die C1–P–C-Winkel sind wieder innerhalb des  $3\sigma$ -Kriteriums gleich groß (**98a**:  $114.1(2)\text{ °}$ ; **99a**:  $114.6(5)\text{ °}$ ). Somit ergibt sich eine Winkelsumme am Phosphoratom von  $360\text{ °}$ , die exakt dem Wert des strukturanalogen Moleküls **96a'** in **96a'–97a** entspricht.



**Abbildung 35.** Rechts: Molekülstruktur des Phosphaalkenkomplexes **99a** (*Z*-konfigurierter Ligand); links: C–H– $\pi$ - Wechselwirkungen im Kristall. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Cg = Center of gravity.  $\gamma$  = Winkel zwischen der Ebenennormalen des  $\pi$ -Ringes (a) und dem H...Cg-Vektor. Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{Å}$ ) und –winkel (in  $^\circ$ ): W–P  $2.488(3)$ , P–C1  $1.648(9)$ , P–C8  $1.873(9)$ , C1–C2  $1.493(13)$ , W–P–C1  $121.5(4)$ , W–P–C8  $123.9(3)$ , P–C1–C2  $132.6(7)$ , C1–P–C8  $114.6(5)$ , H1...Cg  $2.73$ , C1–H1...Cg  $148.9$ ,  $\gamma = 7$ .

Im Kristall tritt eine intermolekulare C–H– $\pi$ - Wechselwirkung zwischen H1...Cg auf, welche ebenfalls in Abbildung 35 dargestellt ist. Der Abstand H... $\pi$ -Abstand von 2.73 Å, der Winkel  $\gamma = 7^\circ$  ( $\gamma$  – Winkel zwischen der Ebenennormalen des  $\pi$ -Ringes und dem H...Cg-Vektor) sowie der Winkel C1–H1...Cg von  $148.9^\circ$  entsprechen den Erwartungen (C–H... $\pi_{\text{Cp}}$ : H... $\pi$  2.80(3) Å, 17 Messwerte).<sup>[150]</sup>

#### DFT Berechnungen zum Reaktionsmechanismus

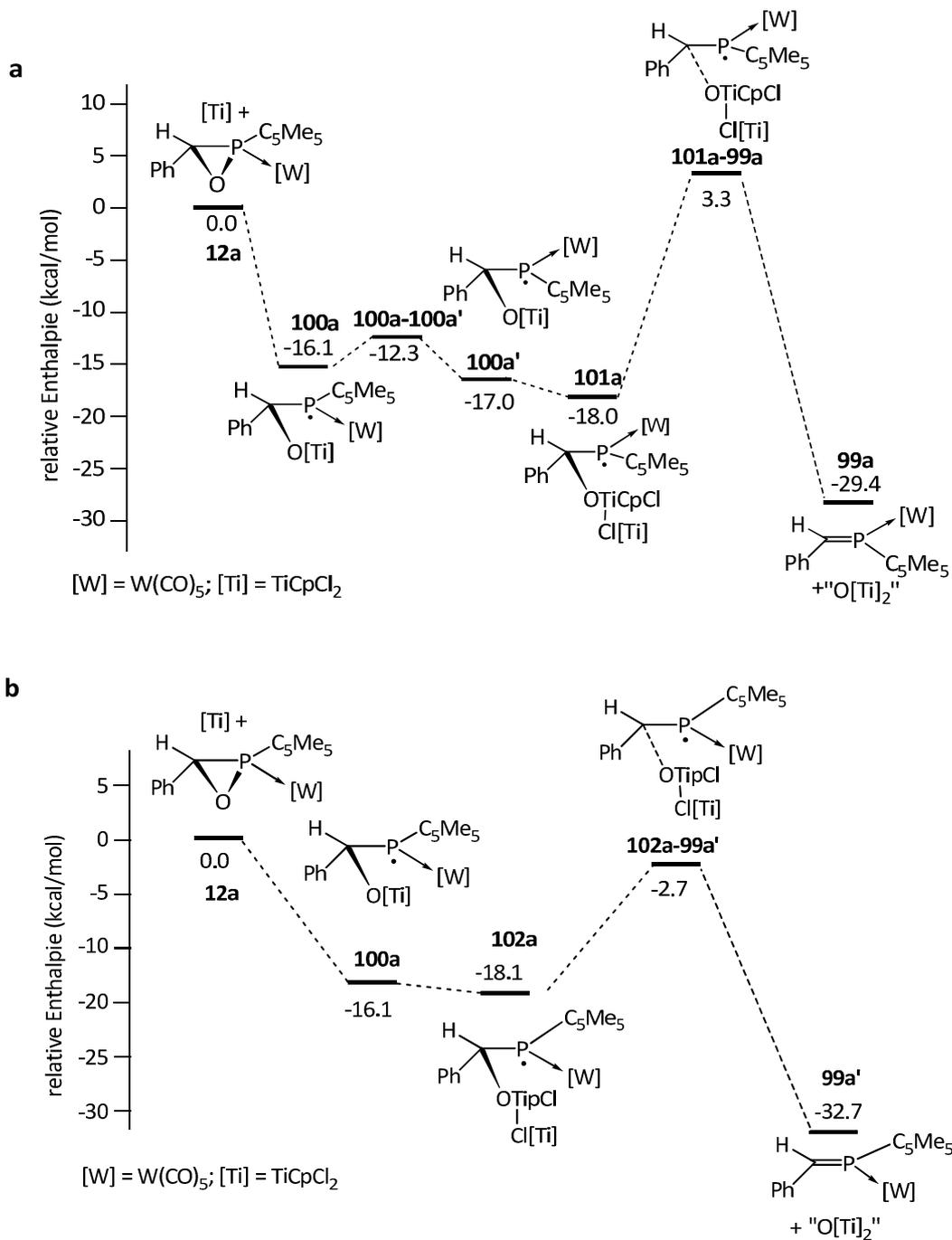
Es wurden zahlreiche experimentelle Versuche unternommen, um einen Einblick in den Verlauf dieser Titan(III)-induzierten Ringöffnungsreaktionen zu bekommen. So wurden z.B. NMR- und EPR-spektroskopische Messungen durchgeführt sowie TEMPO als Abfangreagenz eingesetzt, dennoch konnten bisher keine reaktiven Intermediate nachgewiesen werden. Um dennoch einen ersten Einblick zu erhalten, wurden zu dieser Reaktion theoretische Berechnungen von NEESE und Mitarbeitern durchgeführt. Ein wichtiger Gesichtspunkt der zu klären war, ist der notwendige Einsatz von zwei Äquivalenten Reduktionsmittel zur vollständigen (und selektiven) Umsetzung des eingesetzten Oxaphosphirankomplexes.

Die wesentlichen Ergebnisse der Deoxygenierungsreaktion von Komplex **12a** mittels „TiCpCl<sub>2</sub>“<sup>[147]</sup> sind in Abbildung 36 wiedergegeben.<sup>[146]</sup> Im Folgenden soll zunächst die Bildung des Phosphaalkenkomplexes **99a** beschrieben werden. Im ersten (exothermen) Schritt erfolgt der Angriff eines TiCpCl<sub>2</sub>-Moleküls an das Sauerstoffatom des Oxaphosphiranringes unter Spaltung der P–O-Bindung zum *open-shell*-Intermediat **100a**, wobei hier vom *anti*-konfigurierten Oxaphosphirankomplex (Abbildung 36) ausgegangen wurde; letzterer ist um 3.1 kcal/mol stabiler als das *syn* Isomer.<sup>[82]</sup> Nachfolgend wandelt sich **100a** durch Drehung um die P-C-Achse in die kinetisch stabilere Verbindung **100a'** um. Die DFT-Berechnungen zeigten, dass anschließend ein zweites Äquivalent der reduktiven [Ti]-Spezies an eines der beiden Chloratome von **100a'** zu **101a** angreift, somit die C–O-Bindung schwächt (**101a-99a**) und nachfolgend unter Abspaltung eines „O[Ti]<sub>2</sub>“-Moleküls zum Phosphaalkenkomplex **99a** führt (Abbildung 36a). Ein direkter C–O-Bindungsbruch im Intermediat **100a** nach Angriff der [Ti]-Spezies konnte ausgeschlossen werden, da die Rechnungen in einem solchen Fall eine heterolytische Bindungsspaltung und die Bildung eines sehr instabilen P=C<sup>+</sup>- $\pi$ -Radikals ergaben.

In die Rechnungen wurde auch die Bildung des Isomers **99a'** mit einbezogen, was gleichermaßen in Abbildung 36 schematisch gezeigt ist. Nach ebenfalls anfänglicher Bildung des *open-shell*-Intermediates **100a** durch eine P–O-Bindungsspaltung, erfolgt anschließend (ohne vorherige Isomerisierung) der Angriff einer zweiten TiCpCl<sub>2</sub>-Einheit an eins der beiden Cl-Atome zu **102a** (Abbildung 36 b). Interessanterweise sind die berechneten Enthalpien für die daraus gebildeten Intermediate nahezu gleich (**101a**: -18.0 kcal/mol, **102a**: -18.1 kcal/mol). Die resultierende

Energiebarriere von 15.4 kcal/mol (**102a-99a'**) für diesen Schritt ist somit deutlich kleiner als im zuvor beschriebenen Fall (21.3 kcal/mol für **101a-99a**). Obwohl die Rechnungen belegen, dass der durch "O[Ti]<sub>2</sub>"-Abspaltung erhaltene Phosphaalkenkomplex **99a'** thermodynamisch deutlich stabiler (-32.7 kcal/mol) als **99a** (-29.4 kcal/mol) ist, wurde experimentell die bevorzugte Bildung der *E*-konfigurierten Verbindung (**99a**) beobachtet.

Als Alternative wurde auch der Angriff der zweiten [Ti]-Spezies am Sauerstoffatom (parallel zur C–H-Bindung, um die sterische Abstoßung im Übergangszustand möglichst gering zu halten) der Intermediate **100a,a'** gerechnet. Hier zeigte sich jedoch, dass aufgrund zunehmender sterischer Abstoßungen ein energetisch sehr hochliegender Übergangszustand durchlaufen werden müsste, sodass dieser Weg energetisch als nicht naheliegend erscheint.



**Abbildung 36.** Berechnete Enthalpieprofile (a,b) der konsekutiven Deoxygenierungsreaktion von **12a** mittels „TiCpCl<sub>2</sub>“. In b ist der Angriff eines zweiten TiCpCl<sub>2</sub>-Moleküls an eines der beiden Chloratome des Intermediates **102a** abgebildet.

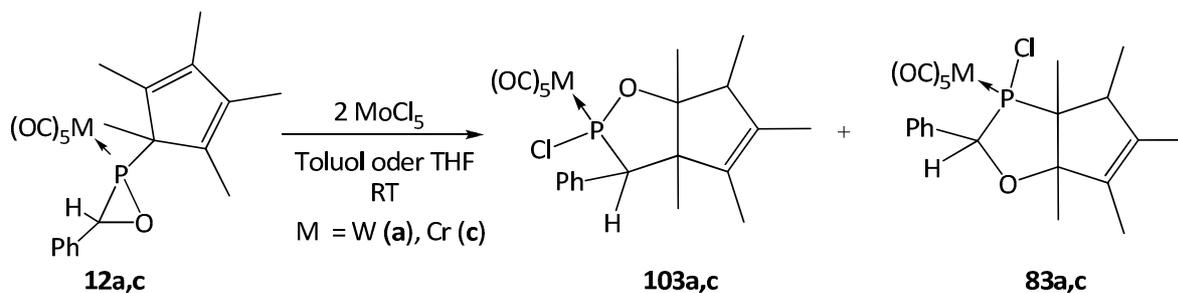
Um zu klären, ob sich Oxaphosphirankomplexe durch basische Phosphane, wie beispielsweise  $\text{P}(\text{NEt}_3)_3$ , deoxygenieren lassen, wurde die Reaktivität verschieden *P*- und *C*-substituierter Derivate (**12**, **24**, **26**, **17a**) gegenüber einem Überschuss an  $\text{P}(\text{NEt}_3)_3$  in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur, 60 °C, 90 °C, 105 °C) studiert. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte jedoch in keiner der durchgeführten Umsetzungen die Bildung der entsprechenden Phosphaalkenkomplexe. Interessanterweise fand bei den dialkyl- bzw. -aryl-substituierten Verbindungen **24a** und **26a** keine bzw. eine kaum nachweisbare Reaktion statt, während sich die monosubstituierten Derivate **12a** und **17a** zu unbekanntem Verbindungen zersetzten.

#### *Umsetzung mit $\text{MoCl}_5$*

Da bislang nur Titan(III)-Verbindungen als SET-Reagenzien in Untersuchungen der Ringöffnungsreaktionen von Oxaphosphirankomplexen eingesetzt worden waren, ergab sich die Frage, ob andere Übergangsmetallverbindungen in diesem Sinne reagieren können, die nicht erst reduziert werden müssen. Um dies zu klären wurde das Molybdänpentachlorid-Dimer mit ausgewählten Oxaphosphirankomplexen umgesetzt und der Reaktionsverlauf spektroskopisch untersucht.

In Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels (Toluol oder THF) führten die Reaktionen der Oxaosphosphirankomplexderivate  $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PCH}}(\text{Ph})\text{-O}\}]$  **12a,c** mit  $\text{MoCl}_5$  bevorzugt zur Bildung der 1,2- (**103a,c**) bzw. 1,3-Oxaphospholankomplexe (**83a,c**), was in Schema 53 gezeigt ist. Bei Raumtemperatur bildete sich in Toluol eine violette Suspension, aus der nach Rühren über Nacht der Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle ergab für die Wolframderivate **103/83a** ein Produktverhältnis von 71 : 29 und für die Chromverbindungen **103/83c** ein Produktverhältnis von 95 : 5. Die Verbindungen **103a,c** wurden nach säulenchromatographischer Aufreinigung in mittleren Ausbeuten (40 % – 45 %) erhalten. Die Charakterisierung der Komplexe **83a,c** wurde bereits in Kapitel 2.2.1.1. beschrieben, sodass hier nur ein Datenabgleich erfolgte.

Wurde hingegen die Reaktion von **12a** mit  $\text{MoCl}_5$  in THF durchgeführt, so beobachtete man eine Umkehrung des Produktverhältnisses zu 23 : 77. Da diese Syntheseroute im Vergleich zur Umsetzung von **12a-c** mit HCl-Gas unselektiver und sich deutlich mühsamer in der Aufarbeitung gestaltete, wurde diese nicht weiter optimiert.

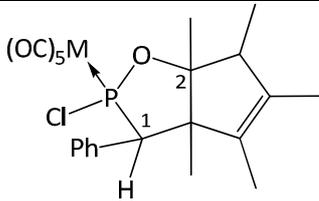
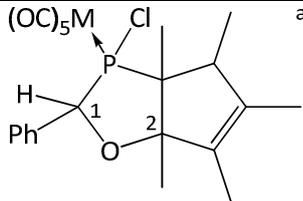


**Schema 53.** Synthese von 1,2- bzw. 1,3-Oxaphospholankomplexen **103/83a,c**.

### Charakterisierung

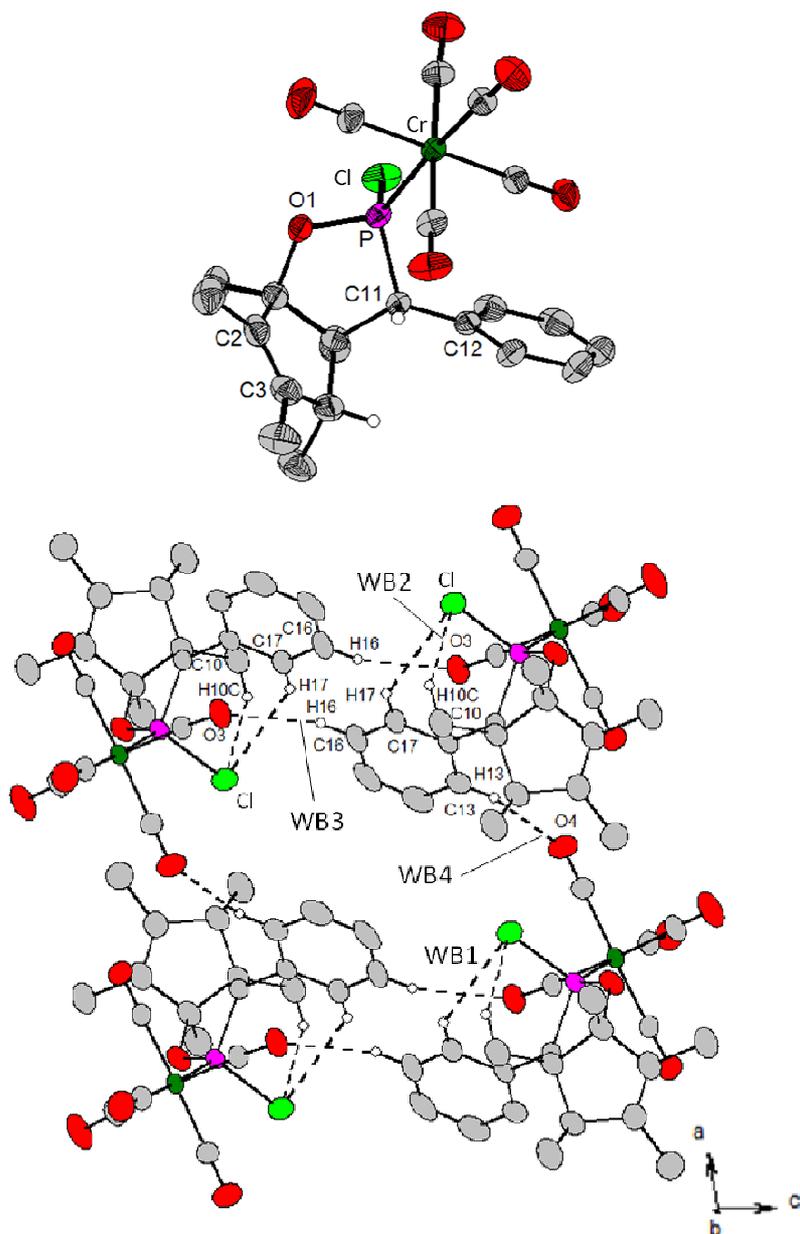
Die Konstitution der Komplexe **103a,c** wurde durch NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und einer Einkristallröntgenstrukturanalyse im Falle von **103c** bewiesen. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **103a,c** sind in Tabelle 30 den Werten von **83a,c** vergleichend gegenübergestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die 1,2-Oxaphospholanderivate **103a,c** gegenüber den 1,3-Oxaphospholan-komplexen **83a,c** stärker entschirmt sind, was an der Tieffeldverschiebung um 11 ppm bzw. 21 ppm ersichtlich ist. Auch die  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von **103a** ist deutlich größer als die von **83a**. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterscheiden sich vor allem die chemischen Verschiebungen der Ph-substituierten Ringkohlenstoffe sowie die dem Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffe, gekennzeichnet mit  $\text{C}^2\text{-Me}$  von **103a,c** und **83a,c**. Erstere sind in **103a,c** deutlich hochfeld- und letztere tieffeldverschoben. Zudem ist die  $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante des  $\text{C}^2\text{-Me}$ -markierten Kohlenstoffatoms erheblich größer. Für die  $\text{C}^2$ -Methylgruppe wurde in **83a,c** keine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen gefunden. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 1,2-Oxaphospholankomplexe **103a,c** fallen besonders die stark abgeschirmten Protonenresonanzen (3.57 ppm / 3.51 ppm) des am  $\text{C}^1$ -befindlichen  $\text{H}$ -Atoms auf sowie deren deutlich kleinere  $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante (5.8 Hz / 5.9 Hz) verglichen mit **83a,c** (5.23 ppm / 5.27 ppm; 34.1 Hz).

**Tabelle 30.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der 1,2-Oxaphospholankomplexe **103a,c**. Zum Vergleich wurden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 1,3-Oxaphospholanverbindungen **83a,c** mit angeführt.

					
		W	Cr	W	Cr
Nr.		<b>103a</b>	<b>103c</b>	<b>83a</b>	<b>83c</b>
Verhältnis		71	95	29	5
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})( {}^1J_{\text{W,P}} )$		158.8 (339.5)	220.1	147.4 (272.8) <sup>b</sup>	199.1 <sup>b</sup>
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})( {}^1J_{\text{P,C}} )$	$\text{C}^1\text{H}$	74.6 (10.0)	73.9 (5.1)	85.3 (8.3)	84.6 (11.9)
	$\text{C}^2\text{-Me}$	109.7 (11.3)	109.6 (12.0)	99.4 (3.6)	99.3 (4.2)
	$\text{C}^2\text{-CH}_3$	23.6 (1.6)	23.5 (1.3)	22.5	22.4
$\delta(^1\text{H})( {}^1J_{\text{P,H}} )$	$\text{C}^1\text{H}$	3.57 (5.8)	3.51 (5.9)	5.23 (34.1)	5.27 (34.1)
	$\text{C}^2\text{-CH}_3$	1.35	1.32	1.38	1.37

<sup>a</sup>:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Daten aus der Umsetzung von **7a** mit HCl; <sup>b</sup>:  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})(|{}^1J_{\text{W,P}}|)$  aus der Reaktionslösung;  $\delta$  in ppm;  $J$  in Hz.

Geeignete Einkristalle des 1,2-Oxaphospholankomplexes **103c** wurden aus einer auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten *n*-Pentan-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur sowie die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 37 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Im Gegensatz zu dem bereits beschriebenen 1,3-Oxaphospholanderivat **83c**, in dem das Chloratom und der  $\text{C}_5$ -Fünfring zueinander hingerichtet sind, sind diese in **103c** voneinander abgewandt. Dennoch ist der  $\text{O1-C1-C5-C4}$ -Torsionswinkel in **103c** mit  $134.41(17)^\circ$  erheblich aufgeweitet gegenüber dem Winkel in **83c** mit  $130.67(17)^\circ$ . Der  $\text{Cr-P}$ -Abstand beträgt  $2.2925(6)\text{ \AA}$  und ist damit gegenüber **83c** ( $2.3296(7)\text{ \AA}$ ) signifikant verkürzt. Demgegenüber ist die  $\text{P-Cl}$ -Bindung ( $2.0871(7)\text{ \AA}$ ) deutlich verlängert (**83c**:  $2.0672(7)\text{ \AA}$ ). Der  $\text{P-C}_{\text{Ring}}$ -Abstand befindet sich im typischen Erwartungsbereich von 1,2-Oxaphospholanen ( $\text{P-C}_{\text{Ring}}$ : Median:  $1.835\text{ \AA}$ , oberes / unteres Quartil:  $1.882\text{ \AA} / 1.829\text{ \AA}$ ;  $\text{P-O}$ : Median:  $1.65\text{ \AA}$ , oberes / unteres Quartil:  $1.678\text{ \AA} / 1.627\text{ \AA}$ , 7 Messwerte).<sup>[74]</sup>



**Abbildung 37.** Molekülstruktur des *P*-Cl-substituierten 1,2-Oxaphospholankomplexes **103c** sowie die Wasserstoffbrückenbindungen WB1 bis WB4. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Bindungslängen (in Å) und –winkel ( $\angle_{\text{Ebenen}}$  zwischen dem  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ -Ring und dem Oxaphospholanring) (in °): Cr–P 2.2925(6), P–Cl 2.0871(7), P–C11 1.8337(19), P–O1 1.5934(15), C11–C12 1.513(3), C2–C3 1.333(3), C11–P–O1 93.86(8),  $\angle_{\text{O1-C-C}}$  134.31(17).

**Tabelle 31.** Die Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen WB1 – WB4 der Verbindung **103c**.

D–H...A	D...A	D–H	H...A	D–H...A
C17–H17...Cl (WB1)	3.401(2)	0.95	2.79	123
C10–H10C...Cl (WB2)	3.530(2)	0.98	2.74	139
C16–H16...O3' (WB3)	3.409(3)	0.95	2.51	159
C13–H13...O4' (WB4)	3.318(3)	0.95	2.47	148

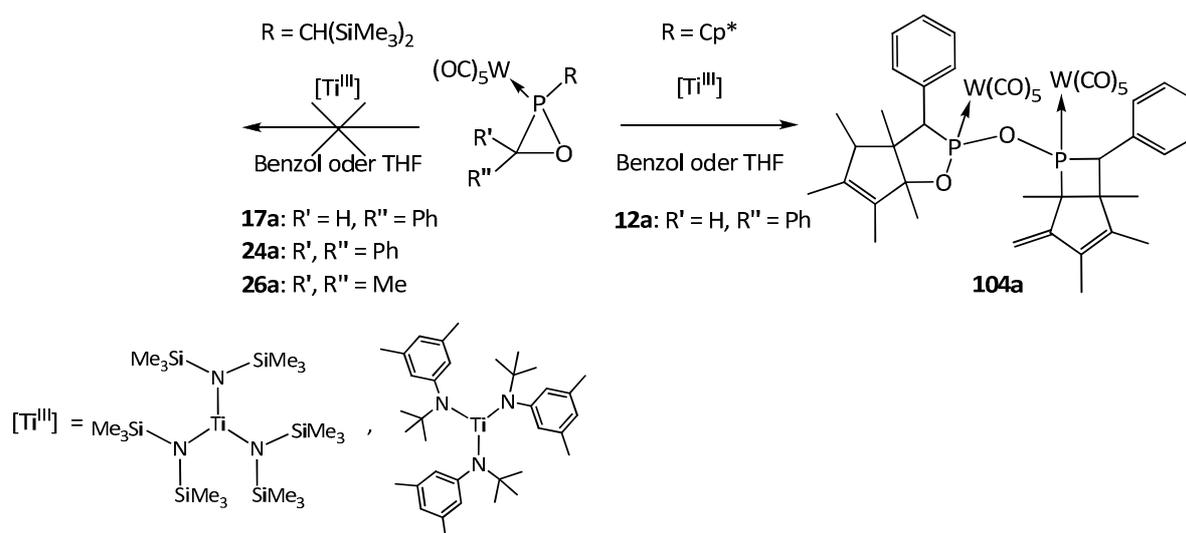
Als charakteristisches Strukturelement bilden sich intramolekulare (C17–H17...Cl (WB1), C10–H10C...Cl (WB2)) und entlang der kristallographischen  $\gamma$ -Achse zwischen einem *R*- und einem *S*-konfigurierten Molekül (bezogen auf das Phosphoratom) intermolekulare (C16–H16...O3' (WB3)) bzw. entlang der kristallographischen  $\alpha$ -Achse zwischen zwei *S*-konfigurierten Molekülen (C13–H13...O4' (WB4)) Wasserstoffbrückenbindungen aus. Geometrische Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind Tabelle 31 zu entnehmen.

#### 2.2.2.1.2. Reaktion von $[W(CO)_5\{\overline{R'PCR'(R'')-O}\}]$ mit den sterisch anspruchsvollen Ti(III)-Verbindungen $Ti[N(SiMe_3)_2]_3$ und $Ti[N(^tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$

Um weitere Einblicke in den Verlauf der Ringöffnungsreaktionen von Oxaphosphirankomplexen mittels niedervalenter Titanverbindungen zu bekommen, wurden die sterisch anspruchsvollen Ti(III)-Verbindungen  $Ti[N(SiMe_3)_2]_3$ <sup>[151]</sup> und  $Ti[N(^tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$ <sup>[152]</sup> untersucht. Zum einen sollte somit versucht werden zu erkennen, ob ein *inner-sphere*- bzw. *outer-sphere*-Mechanismus<sup>[13,153]</sup> vorliegt und zum anderen, ob mit Hilfe des SET-Reagenzes der Reaktionsverlauf bzw. der Bindungsbruch (C–O vs. P–O) beeinflusst bzw. ggf. gesteuert werden kann. Da C-monosubstituierte Oxaphosphirankomplexe bei einem C–O-Bindungsbruch instabile sekundäre Kohlenstoffradikale liefern würden, wurden in diesem Zusammenhang auch (sperrige) disubstituierte Komplexe wie **24/26a** in die Untersuchungen mit aufgenommen, die folglich (stabilere) tertiäre Kohlenstoffradikale bilden könnten.

Umsetzung mit  $Ti[N(SiMe_3)_2]_3$  und  $Ti[N(tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$

Die THF-Lösungen der Komplexe **12/24/26/17a** wurden unter anaeroben Bedingungen (in der Glovebox) mit  $Ti[N(SiMe_3)_2]_3$ <sup>[151]</sup> und  $Ti[N(tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$ <sup>[152]</sup> umgesetzt (Schema 54) und die Reaktionslösungen <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nach 4 bzw. 20 Stunden sowie nach Erhitzen bis zum Siedepunkt untersucht. Während die Verbindungen **24/26/17a** selbst nach Erhitzen keine Reaktion zeigten, konnte nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch in der braunen Reaktionslösung von **9a** mit  $Ti[N(tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$  ein Isomergemisch eines AB-Spinsystems detektiert werden. Es gelang nach einer Woche Lagerung bei -40 °C, den Komplex **104a** aus einer *n*-Hexan-Lösung in Form farbloser Nadeln bzw. Plättchen zu erhalten. Alle Versuche, diese Verbindung in größeren Mengen zu isolieren, schlugen fehl, sodass die Charakterisierung nur mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und einer Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen konnte.



**Schema 54.** Umsetzung von Oxaphosphirankomplexen mit sperrigen Ti(III)-Verbindungen.

*Weiterführende Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von 12a in Abhängigkeit des Lösungsmittels*

Die bei der Umsetzung von **12a** mit  $Ti[N(tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$  detektierten Produkte zeigten <sup>31</sup>P-NMR-chemische Verschiebungen, die sehr den Daten einer von BODE in einer thermischen Reaktion des Oxaphosphirankomplexes **12a** in Toluol erhaltenen Verbindung ähnelten.<sup>[55]</sup> Im Unterschied dazu zeigte das  $CH(SiMe_3)_2$ -substituierte Derivat **17a** weder in Pyridin noch in Toluol bei 90 °C eine Reaktion, auch nicht wenn es in Gegenwart von DPPE erwärmt wurde.

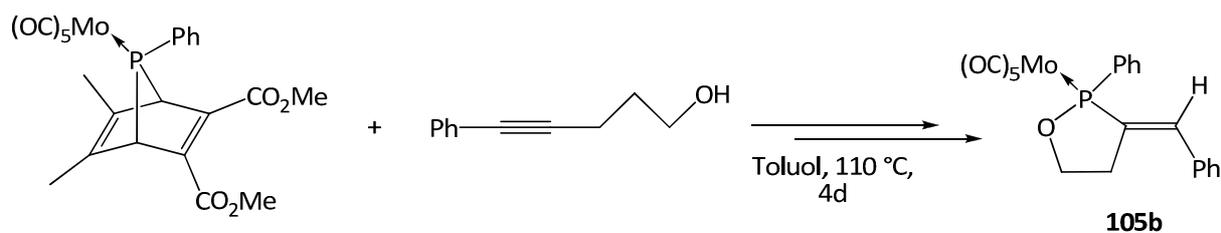
Somit lag es nahe im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu prüfen, ob eine Titan(III)-Spezies für die Bildung des Komplexes **104a** nötig ist und welche Rolle (bzw. ob und welchen Einfluss) das verwendete Lösungsmittel spielt. Hierzu wurde Komplex **12a**, in Anlehnung an die Vorarbeiten von BODE,<sup>[55]</sup> in Toluol, Benzol und Dichlorbenzol gelöst, erwärmt und dann <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch vermessen. Im Einklang mit den vorangegangenen Beobachtungen<sup>[55]</sup> (zeitabhängiges Erwärmen (75 °C) von **12a** in Toluol) ist die thermische Zersetzung sehr uneinheitlich. Lediglich die Temperatur beeinflusste die Reaktionsgeschwindigkeit wie aus der Reaktion in Toluol hervorgeht (Tabelle 32). In allen verwendeten Lösungsmitteln wurde immer u.a. die Bildung zweier Produkte beobachtet, deren chemische Verschiebungen Ähnlichkeit zu der von BODE beschriebenen Verbindung als auch zu dem Komplex **104a** aufwiesen. Allerdings sind die <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplungskonstanten der bei der thermischen Zersetzung erhaltenen Produkte, unter den in Tabelle 32 angegebenen Bedingungen, deutlich kleiner als im Fall von **104a** und dem von BODE gefundenen Produkt. Deshalb kann an dieser Stelle die Bildung von **104a** in den entsprechenden Lösungsmitteln nur vermutet werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass bei der Umsetzung von **12a** mit Ti[N(<sup>t</sup>Bu)-3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub> im Vergleich zur thermischen Zersetzung von **12a** nur wenige Nebenprodukte auftraten.

**Tabelle 32.** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten des Temperatur- und Lösungsmiteleinflusses auf die thermische Zersetzung des Oxaphosphirankomplexes **12a** sowie die chemischen Verschiebungen des Komplexes **104a**.

	Toluol (75 °C, 4 Stunden) <sup>[55]</sup>	Toluol (50 °C, 3 Tage)	Benzol (80 °C, 7 Tage)	Dichlorbenzol (140 °C, 2 Stunden)	<b>104a</b>
Isomer 1 δ <sub>A</sub> / δ <sub>B</sub> ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}) (  <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub>  )	181.7 / 185.7 (82.8)	183.5 / 173.9 (74.0)	183.4 / 174.0 (74.3)	183.4 / 173.4 (74.5)	183.0 / 179.7 (82.4)
Isomer 2 δ <sub>A</sub> / δ <sub>B</sub> ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}) (  <sup>2</sup> J <sub>P,P</sub>  )	–	185.9 / 179.4 (83.0)	186.2 / 181.7 (83.1)	175.8 / 170.7 (82.0)	186.8 / 182.1 (90.6)

δ in ppm; J in Hz.

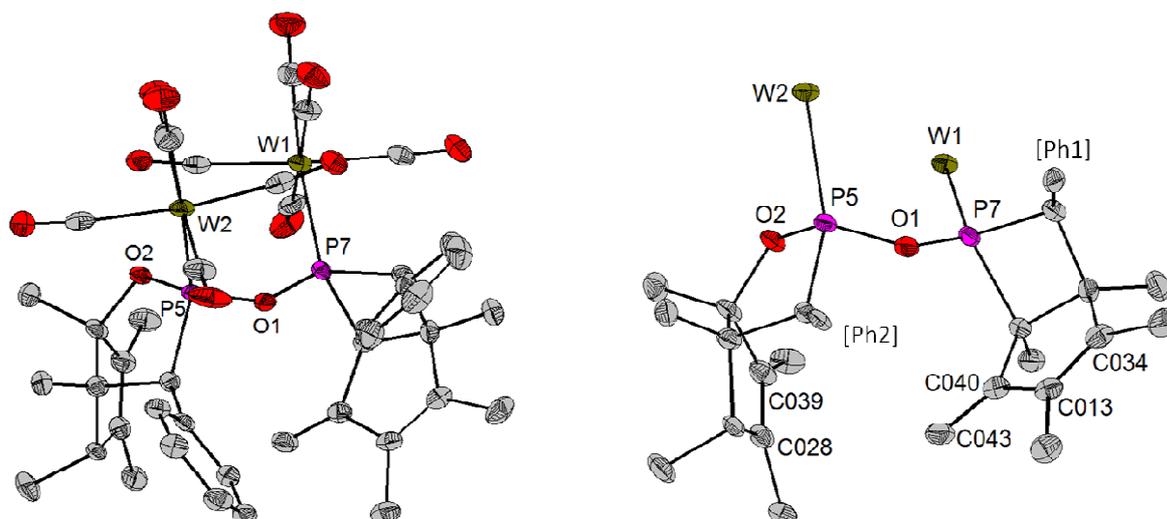
Verbindungen dieser Art sind bisher unbekannt. Nur ein Beispiel eines 1,2-Oxaphospholankomplexes (**105b**) ist von MATHEY beschrieben worden. Die Verbindung bildet sich als Folgeprodukt bei der Umsetzung eines 7-Phosphanobornadien-Mo(CO)<sub>5</sub>-Komplexes nach vier Tagen bei 110 °C in Gegenwart eines OH-funktionalisierten Alkins in nur 6 %iger Ausbeute (Schema 55),<sup>[154]</sup> dennoch gelang es, **105b** mittels Säulenchromatographie zu isolieren und zu charakterisieren (δ(<sup>31</sup>P) = 147 ppm).



**Schema 55.** Synthese des einzig bekannten 1,2-Oxaphospholankomplexes (**105b**).<sup>[154]</sup>

Ebenso findet man auch nur ein Beispiel eines (luftstabilen) Pentacarbonyl-Wolframkomplexes mit einer P–O–P-Brücke, welcher aus dem Halogenderivat  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_2\text{Cl}]$  durch Hydrolyse oder aus dem freien Liganden  $\text{PMe}_2\text{OPMe}_2$  bzw. dessen mono- $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex mit  $\text{W}(\text{CO})_5$  dargestellt wurde.<sup>[155]</sup>

Einkristalle des Komplexes **104a** konnten aus einer *n*-Pentan-Lösung bei  $-40\text{ °C}$  als farblose Plättchen bzw. Nadeln erhalten werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte zweifelsfrei das Vorhandensein einer bicyclischen 1,2-Oxaphospholan- und einer bicyclischen Phosphacyclobutaneinheit in **104a**, welche über ein Sauerstoffatom in Form einer P–O–P-Struktureinheit miteinander verbrückt sind. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle mit ähnlicher Struktur. Eines der beiden Moleküle sowie eine vereinfachte Darstellung, sind in Abbildung 38 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*–1. Jedes Phosphoratom weist eine tetraedrische Koordination auf. Die  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente sind um  $69.6\text{ °}$  zueinander verdrillt. Im linken Teil der Molekülstruktur sind die P–O- bzw. P–C-Bindungslängen des Oxaphospholanringes mit dem Wert des strukturanalogen Komplexes **105b** innerhalb des  $3\sigma$ -Kriteriums gleich lang. Der P–O–P-Winkel ist mit  $146.9(3)\text{ °}$  /  $149.9(3)\text{ °}$  stark aufgeweitet. Sowohl für die C040–C043- als auch für die C034–C013-Bindung wurden typische Werte ( $1.338(19)\text{ Å}$  /  $1.346(10)\text{ Å}$  bzw.  $1.339(10)$  /  $1.367(10)\text{ Å}$ ) im Bereich von C=C-Bindungslängen ( $1.34\text{ Å}$ )<sup>[156]</sup> gefunden. Die Torsionswinkel in der 1,2-Oxaphospholaneinheit sind  $141.8(5)\text{ °}$  /  $141.9(5)\text{ °}$  ( $\angle\text{O2–C–C–C}$ ) und  $113.5(5)$  /  $86.6(5)\text{ °}$  ( $\angle\text{C40–C–C–C}$ ). Besonders ist, dass die Moleküle durch insgesamt zehn C–H⋯O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung dieser verzichtet.



**Abbildung 38.** Molekülstruktur des Komplexes **104a**. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.; [Ph1] und [Ph2] zeigen lediglich das *ipso*-Kohlenstoffatom der entsprechenden Phenylgruppe. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Bindungslängen (in Å) und –winkel ( $\angle_{\text{Ebenen}}$  zwischen dem C<sub>5</sub>-Ring und dem Oxaphospholanring (1, links) bzw. zwischen dem C<sub>5</sub>-Ring und dem Phosphabutanring (2, rechts)) (in °): W1–P7 2.5286(17) / 2.5256(17), W2–P5 2.5207(16) / 2.5364(16), P5–O1 1.650(5) / 1.656(5), P5–O2 1.610(5) / 1.599(5), P7–O1 1.617(5) / 1.621(5), P7–C010 1.866(7) / 1.876(6), P5–C014 1.853(6) / 1.861(6), C039–C028 1.332(9) / 1.341(9) C040–C043 1.338(19) / 1.346(10), C013–C034 1.339(10) / 1.367(10), C010–CPh1 1.517(9) / 1.496(9), C014–CPh2 1.500(9) / 1.508(9), W1–P7–O1/W3–P8–O3 120.73(18) / 113.39(18), W2–P5–O1/W4–P6–O3 118.02(17) / 109.93(18), P5–O1–P7 / P8–O3–P6 146.9(3) / 149.9(3), O2–P5–C014 / O4–P6–C054 93.8(3) / 93.2(3),  $\angle_{\text{O2–C–C–C}}$  141.8(5) / 141.9(5),  $\angle_{\text{C40–C–C–C}}$  113.5(5) / 86.6(5).

#### 2.2.2.2. Reaktivität von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\overline{\text{RPCH}(\text{Ph})\text{-O}}\}]$ gegenüber einem Titanocenalkincomplex

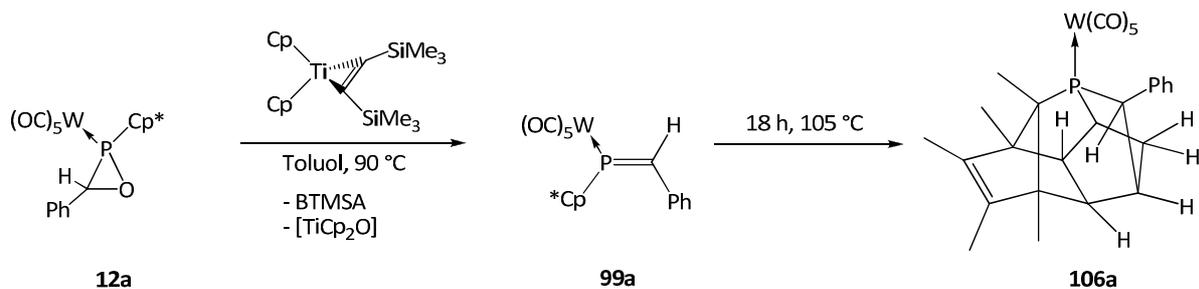
In die Studien der Reaktivitätsuntersuchungen von Oxaphosphirankomplexen gegenüber  $d^1$ -konfigurierten Übergangsmetallverbindungen sollten auch die Umsetzungen von  $d^0$ - und  $d^2$ -konfigurierten Komplexen mit einbezogen werden. Hierzu wurden zunächst die Titan(IV)verbindungen ( $d^0$ )  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{TiCpCl}_3$  mit **12a** in THF umgesetzt und NMR-spektroskopisch vermessen. Allerdings zeigte sich, selbst nach Erwärmen auf 40 °C, dass keine Reaktion stattfand. Deshalb wurde als weitere Titanspezies  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})^{[157]}$  in Betracht gezogen, die sowohl durch eine  $d^0$ - als auch durch eine  $d^2$ -Konfiguration beschrieben werden kann.<sup>[158]</sup> Anhand eingehend, von ROSENTHAL, durchgeführten spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen<sup>[157]</sup> lässt sich die Verbindung  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$  eher als Titanacyclopropenkomplex (mit einer  $d^0$ -Konfiguration)

beschreiben, der jedoch durch Abspaltung des Acetylenliganden leicht in ein hochreaktives und koordinativ ungesättigtes 14-VE-Fragment  $\text{Ti}(\text{Cp}')_2$  mit einem freien Elektronenpaar am Titan ( $d^2$ -Konfiguration) überführt werden kann.<sup>[157]</sup>

#### 2.2.2.2.1. Umsetzung des *P*-Cp\*-substituierten Derivates $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}_5\text{Me}_5\overline{\text{PCH}(\text{Ph})\text{O}}\}]$ (**12a**) mit $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$

Zunächst wurde **12a** mit einer  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$ -THF-Lösung bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Eine anschließende  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Vermessung zeigte keine Reaktion, sondern ausschließlich das Vorhandensein von **12a**. In einem weiteren Experiment wurde, wie in Schema 56 abgebildet, die Reaktionslösung erwärmt und parallel durch eine Hochtemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Verfolgung (langsames Erwärmen auf 90 °C) untersucht (Abbildung 40). Überraschenderweise führte die Wärmeeinwirkung zur Deoxygenierung von **12a** unter stereoselektiver Bildung des *Z*-konfigurierten (bezogen auf den Liganden) Phosphaalkenkomplexderivates **99a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 230.5 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 263.2 \text{ Hz}$ ), die zwischen 50 °C und 60 °C beginnt und bei 90 °C vollständig abgeschlossen ist. Durch weiteres Erhitzen des dunkelbraunen Reaktionsgemisches auf 105 °C für 18 Stunden bildete sich ein Folgeprodukt mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}) = 42.4 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 231.4 \text{ Hz}$ ) sowie zu ca. 12 % (Integration des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums) der von BODE beschriebene Phosphankomplex  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{PH}_2)]^{[55]}$  **23a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = -60.8 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 226.3 \text{ Hz}$ ).

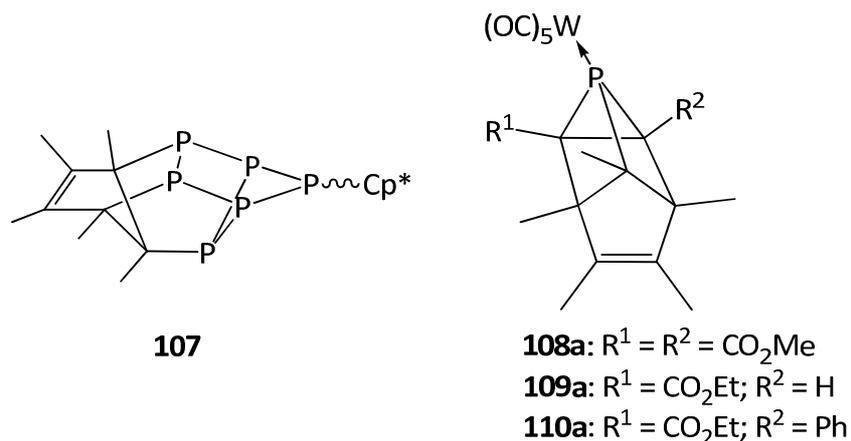
Zunächst wurde die Bildung eines Phosphacyclobutadienkomplexes vermutet, der sich durch eine [2+2]-Cycloaddition des Alkins an die Doppelbindung des Phosphaalkenkomplexes **99a** gebildet hätte. Gestützt wurde diese Hypothese durch eine bekannte Verbindung dieses Typs, die eine sehr ähnliche chemische Verschiebung ( $\delta(^{31}\text{P}) = 43.8 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 230.9 \text{ Hz}$ ;  $53.4 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 247.0 \text{ Hz}$ )<sup>[159]</sup> zu dem bis dahin unbekanntem Produkt aufwies. Weiterführende Untersuchungen ergaben jedoch, dass es sich bei dem Folgeprodukt um den Käfigkomplex **106a** handelte. Es gelang durch säulenchromatographische Reinigung, das nicht vollständig umgesetzte Phosphaalken **95a** (zu ca. 24 %) sowie **23a** abzutrennen und so den Komplex **106a** in einer Ausbeute von 40 % zu isolieren.



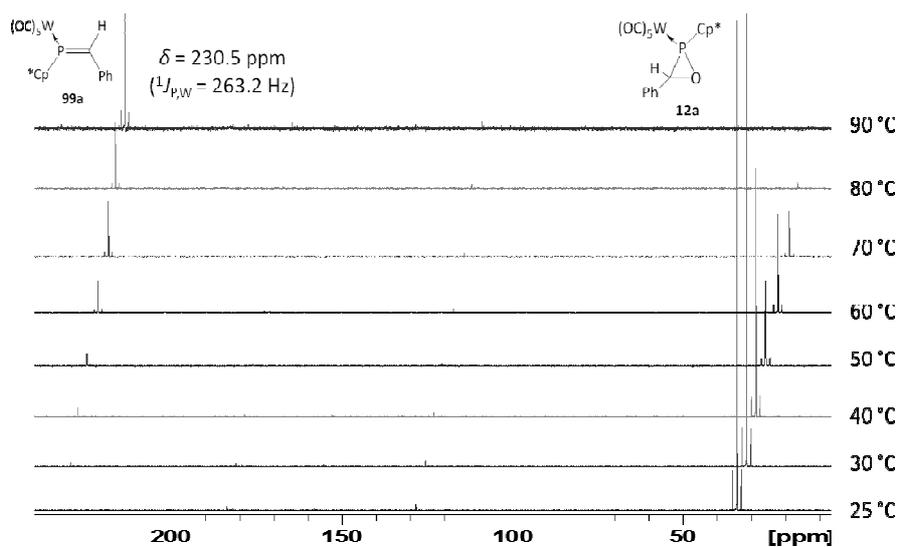
**Schema 56.** Umsetzung eines Oxaphosphirankomplexes mit dem Alkintitanocenderivat Ti(Cp)<sub>2</sub>(btmsa).

Bislang wurden, in den meisten Fällen, kohlenstoffreiche P,C-Käfigverbindungen in mehrstufigen Cycloadditionsreaktionen eines <sup>t</sup>Bu-substituierten Phosphaalkinderivates an cyclische oder offenkettige Diene dargestellt.<sup>[160]</sup>

Dass der am Phosphoratombundene Cp\*-Ring mit seinem Dienteil durch intra- oder intermolekulare Reaktionen mit aktivierten π-Systemen zu bi- oder polycyclischen Ringsystemen reagiert, ist hinreichend bekannt. So beschrieb beispielsweise JUTZI durch eine Abfolge komplizierter intramolekularer Reaktionen die Bildung der phosphorreichen P,C-Käfigverbindung **107**<sup>[161]</sup> (Abbildung 39). Später zeigte STREUBEL<sup>[162]</sup>, dass sich Käfigkomplexe des Typs **108a** gezielt durch thermische Reaktion eines P-Cp\*-2H-Azaphosphirenkomplexes in Gegenwart von Dialkylacetylendicarboxylat synthetisieren lassen.



**Abbildung 39.** P,C-Käfigverbindungen von JUTZI (**107**)<sup>[161]</sup> sowie STREUBEL und Mitarbeitern (**108-110a**)<sup>[55,162]</sup>.



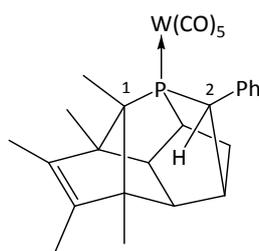
**Abbildung 40.** NMR-spektroskopische Hochtemperaturverfolgung der Reaktion von **12a** mit  $\text{TiCp}_2(\text{btmsa})$ .

### Charakterisierung

Die so erhaltene hellgelbe Verbindung **106a** wurde NMR- und IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch sowie einkristallröntgenographisch charakterisiert.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Käfigkomplexes **106a** sind Tabelle 33 zu entnehmen.

**Tabelle 33.** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindung **106a**.



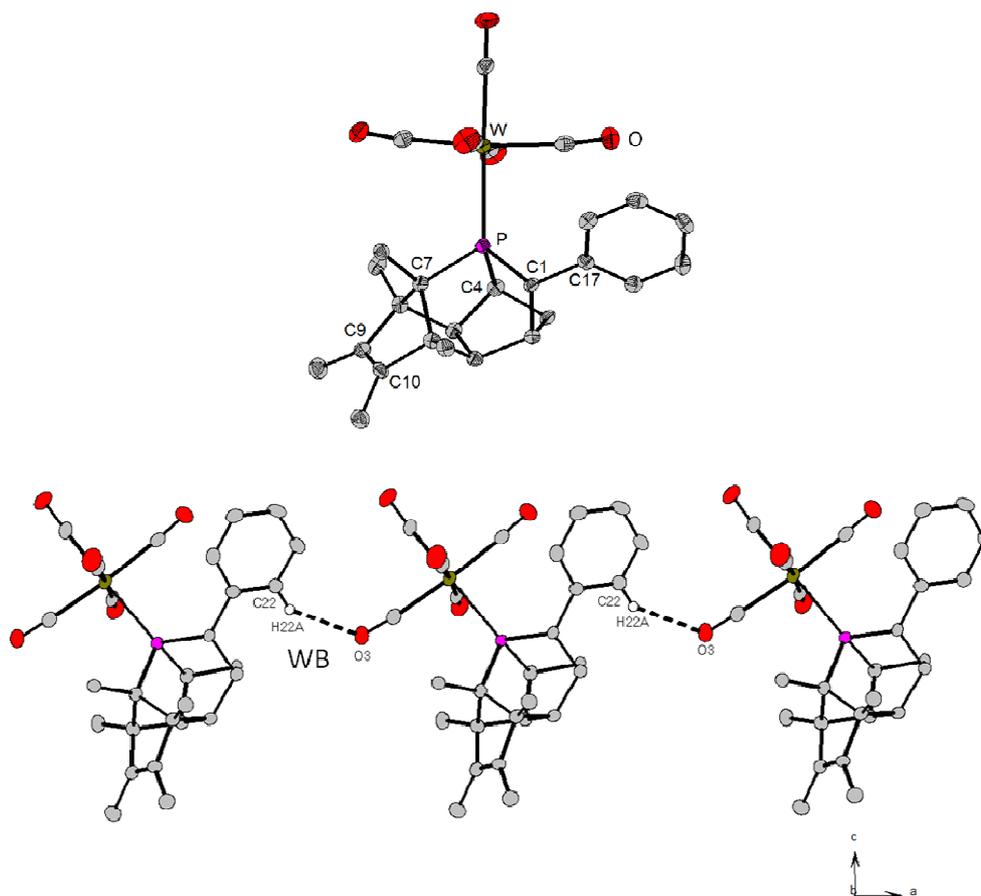
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ ( $ ^1J_{\text{W,P}} $ )	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ ( $ ^1J_{\text{P,C}} $ )			$\delta(^1\text{H})$ ( $ ^1J_{\text{P,H}} $ )	
	$\text{C}^1\text{-Me}$	$\text{C}^1\text{-CH}_3$	$\text{C}^2\text{-(H)Ph}$	$\text{C}^1\text{-CH}_3$	$\text{C}^2\text{-(H)Ph}$
42.1 (231.4)	71.1 (14.9)	11.6 (16.2)	44.1 (15.2)	1.12 (13.3)	3.82 (6.1)

$\delta$  in ppm;  $J$  in Hz; vermessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Massenspektrometrisch wurde bei Verbindung **106a** das Signal des Molekülradikalkationen-peaks ( $m/z$  646) und nachfolgend die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen beobachtet. Der bei  $m/z$  562 detektierte Basispeak kann dem  $[M-3(CO)]^{+\bullet}$ -Fragment zugeordnet werden. Darüber hinaus wurde unerwarteterweise auch die Entfernung des  $W(CO)_5$ -Fragmentes bei  $m/z$  322 mit einer Intensität von 30 % gefunden.

Nadelförmige Kristalle der hellgelben Verbindung **106a** wurden aus einer *n*-Pentan-Lösung bei 4 °C erhalten, welche in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisierten. Die Molekülstruktur sowie die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 41 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. In **106a** ist der W–P-Bindungsabstand mit 2.5315(9) Å signifikant länger als in den P,C-Käfigkomplexen **108a** (2.4569 (8) Å)<sup>[162b]</sup>, **110a** (2.4642(8) Å)<sup>[55]</sup> und dem Oxaphosphirankomplex **12a** (W–P: 2.469(7) Å)<sup>[53]</sup>. Hervorzuheben sind auch die deutlich aufgeweiteten Winkel um das Phosphoratom in **106a** im Vergleich zu **110a**, woraus eine deutlich größere Winkelsumme für **106a** (284.0 °) resultiert (Winkelsumme **110a** 195.6 °)<sup>[56]</sup>.

Auffallend ist, dass die Moleküle im Kristall durch eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung entlang der kristallographischen  $\alpha$ -Achse zu Ketten miteinander verknüpft sind (Abbildung 41). Diese bilden sich zwischen einem Kohlenstoffatom (*meta*-Position) des Phenylringes und einem O-Atom einer benachbarten Carbonylgruppe aus, welche als Akzeptoratom für C–H $\cdots$ O-Brücken wirkt. Die ermittelte H-Brücke in **106a** ist zwar gegenüber der im Kristall eines Dioxaphospholankomplexes<sup>[55]</sup> gefundenen vergleichbaren Wasserstoffbrückenbindung C<sub>Ph</sub>–H $\cdots$ O'<sub>CO</sub> (3.370(3) Å) etwas verlängert, befindet sich jedoch im typischen Erwartungsbereich.<sup>[77]</sup>

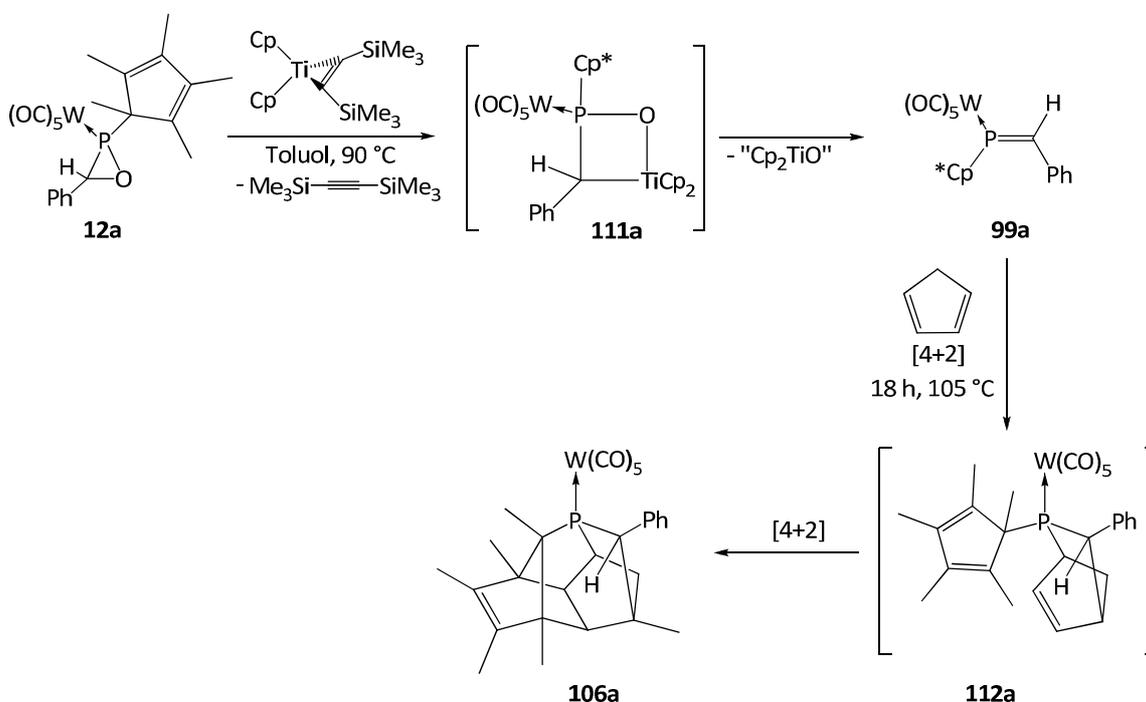


**Abbildung 41.** Molekülstruktur der Käfigverbindung **106a** sowie die Wasserstoffbrückenbindung WB. Auf die Abbildung der irrelevanten Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °): W–P 2.5315(9), P–C1 1.879(3), P–C4 1.888(3), P–C7 1.895(3), C1–C17 1.522(5), C9–C10 1.326(5), C1–P–C4 92.61(15), C1–P–C7 97.86(15), C4–P–C7 93.52(15); Abstände (in Å) und Winkel (in °) der H-Brücke C22–H22A···O3': C22···O3' 3.421(4), C22–H22A 0.95, H22A···O3' 2.59, C22–H22A···O3' 146.

#### *Möglicher Bildungsmechanismus der Käfigverbindung 106a*

Ein möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Käfigkomplexes **106a** ist in Schema 57 gezeigt. Vermutlich wird im ersten (thermisch induzierten) Schritt das hochreaktive 14-VE-Fragment  $\text{Ti}(\text{Cp})_2$ <sup>[157]</sup> gebildet, welches dann in die C–O-Bindung des Oxaphosphiranringes insertieren kann (Bildung von **111a**); diese Zwischenstufe hätte eine strukturelle Verwandtschaft mit einem von STEPHAN beschriebenen Zirkonaoxaphosphetankomplex<sup>[163]</sup>. Eine anschließende retro-[2+2]-Reaktion führt dann zur Deoxygenierung und zur stereoselektiven Bildung des Z-Phosphaalkenkomplexes **99a**. Möglicherweise erfolgt dann eine thermische Zersetzung des hochreaktiven Ti(II)-Derivates unter

Bildung von CpH, sodass nachfolgend eine intermolekulare [4+2]-Cycloaddition unter Bildung von **112a** eintreten könnte, welches rasch in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition zum Endprodukt **106a** reagiert.

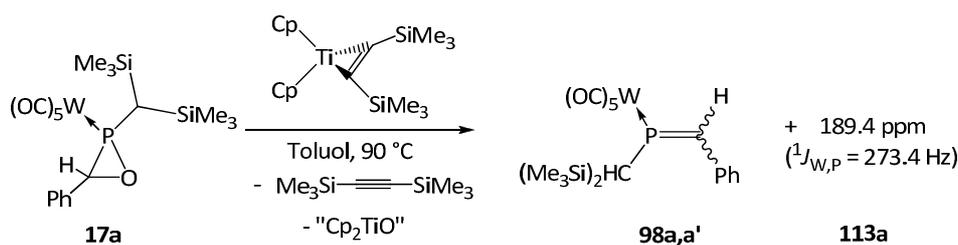


**Schema 57.** Vorgeschlagener Bildungsmechanismus von **101a**.

Zwar ist die vielfältige Chemie des Alkintitanocenkomplexes in einigen Übersichtsartikeln präsentiert, jedoch über die Eliminierung des  $\text{Cp}'$ -Ringes weitaus weniger bekannt, welche maßgeblich von der Natur des koordinierten  $\text{Cp}'$ -Liganden ( $\text{Cp}$  vs.  $\text{Cp}^*$ ) abhängt.<sup>[164]</sup> Es zeigte sich, dass  $\text{Cp}^*$  gegenüber  $\text{Cp}$  reaktiver ist und eher zur Eliminierung eines neutralen Liganden, Bildung eines Radikals oder eines Kopplungsproduktes sowie zur Verschiebung des Ringes („ring slippage“) neigt.<sup>[165]</sup> Dennoch sind einige Beispiele zur Umlagerung bzw. zu intramolekularen Kopplungsprodukten des  $\text{Cp}$ -Ringes in Alkintitanocenkomplexen beschrieben worden.<sup>[157,166]</sup>

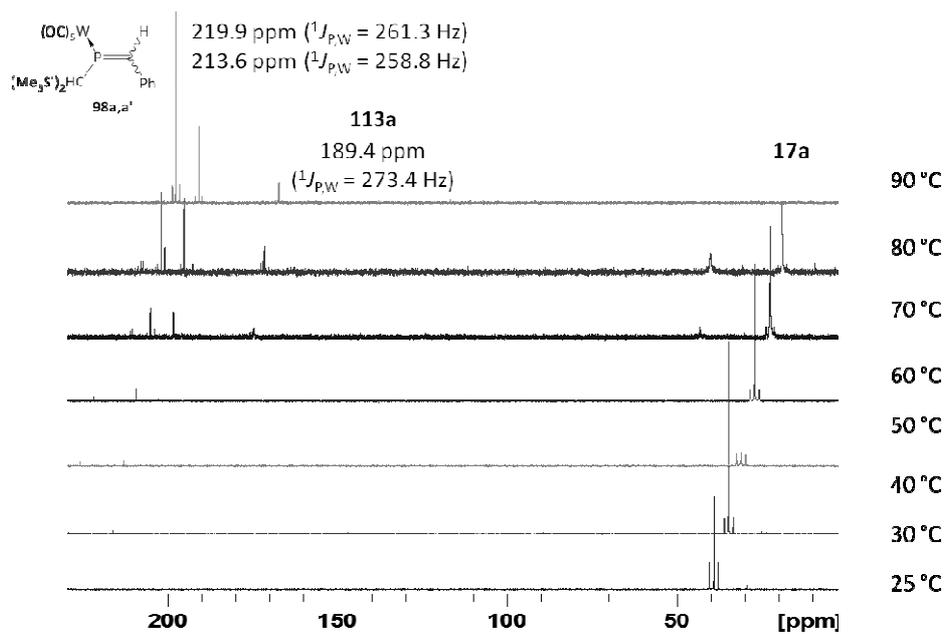
2.2.2.2. Umsetzung des  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Derivates  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\overbrace{(\text{SiMe}_3)_2\text{CHPCH}(\text{Ph})\text{-O}}\}]$  (**17a**) mit  $\text{TiCp}_2(\text{btmsa})$

Parallel zu der anfänglichen thermischen Umsetzung des  $P\text{-Cp}^*$ -substituierten Oxaphosphirankomplexes **12a** mit  $\text{TiCp}_2(\text{btmsa})$  wurde auch die Bildung eines zunächst vermuteten  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Phosphacyclobutenkomplexes untersucht. So wurde **17a** unter den gleichen, zuvor beschriebenen Bedingungen mit dem Alkintitanocenkomplex  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$  in THF langsam erwärmt, auch hier erfolgte eine Hochtemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle (Abbildung 42).



**Schema 58.** Umsetzung des  $P\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Komplexes **17a** mit dem Alkintitanocenkomplex  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$ .

Diese zeigte, dass sich die Phosphaalkenkomplexe **98a,a'** erst bei einer Temperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bilden und die Deoxygenierung bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist. Interessanterweise ist sowohl das Isomerenverhältnis mit  $29 : 71$  als auch die Bildung eines weiteren Produktes **113a** bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 189.4\text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{W,P}} = 273.4\text{ Hz}$ ), dessen Natur und Konnektivität bisher noch nicht geklärt werden konnte, identisch mit den Ergebnissen aus der Umsetzung von **17a** mit  $\text{TiCpCl}_3$  und Zink (Kapitel 2.2.2.1.1.)<sup>[56]</sup> Gegenüber der zuvor beschriebenen Reaktion von **12a** mit  $\text{TiCp}_2(\text{btmsa})$  zu **99a** wurde hier keine Stereoselektivität beobachtet. Erhitzen auf  $105\text{ }^\circ\text{C}$  für mehrere Stunden bzw. Tage führte zunächst zu keiner weiteren Reaktion jedoch später zu einer unselektiven Zersetzung der Phosphaalkenkomplexe **98a,a'**.

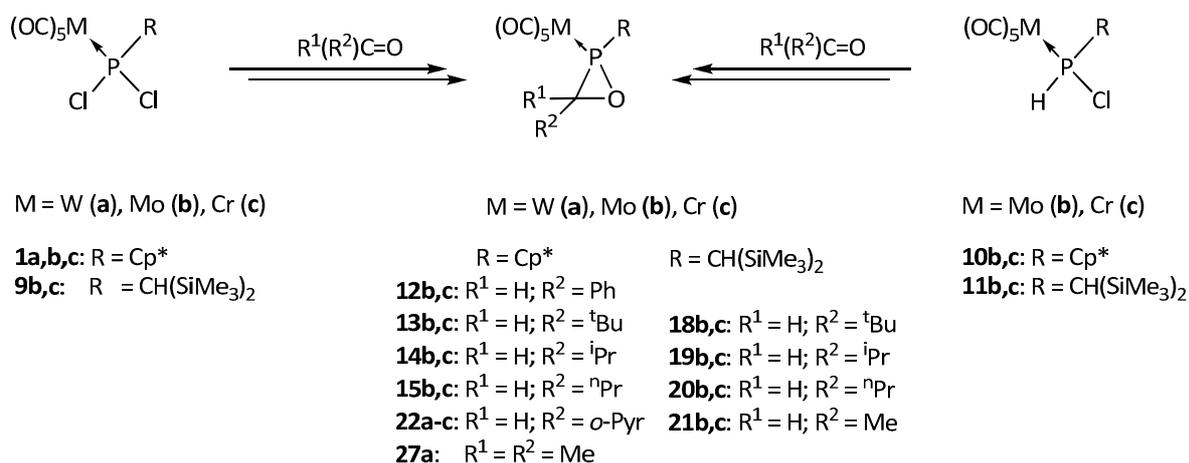


**Abbildung 42.** NMR-spektroskopische Hochtemperaturverfolgung der Reaktion von **17a** mit  $TiCp_2(btmsa)$ .

### 3. ZUSAMMENFASSUNG

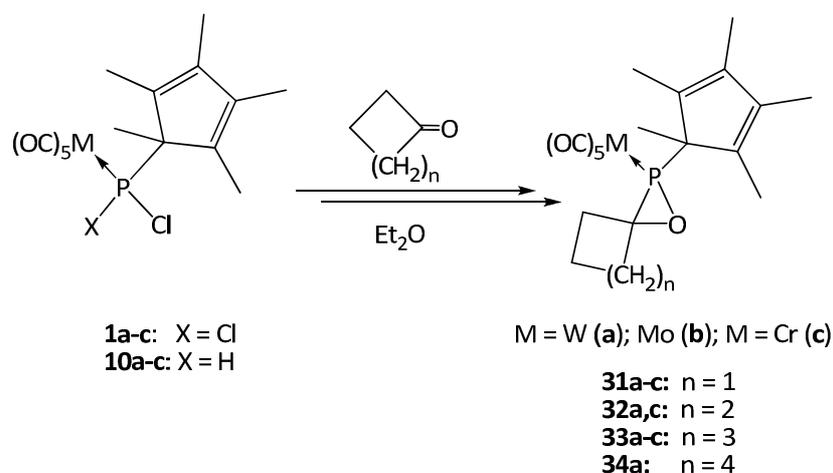
Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand zunächst die Synthese neuer Oxaphosphirankomplexe des Chroms und Molybdäns sowie die Erweiterung der Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexroute durch Einbeziehung der Metallkomplexe des Mangans und Eisens. Darüber hinaus wurden an einigen ausgewählten Oxaphosphirankomplexen detaillierte Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber BRØNSTED-Säuren und LEWIS-sauren Titankomplexen durchgeführt und deren Reaktionsverläufe teilweise durch theoretische Studien gestützt. Die erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Im ersten Kapitel wurden neue Oxaphosphirankomplexe mit unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom ( $R = \text{Cp}^*$ : **12-15b,c**, **22a-c**, **27a**;  $R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ : **18-21b,c**) durch Reaktion transient gebildeter Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen synthetisiert (Schema 59) und umfassend mittels NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und teilweise einkristalldiffraktometrisch charakterisiert. Tendenziell erwiesen sich die Chrom- und Molybdänderivate deutlich instabiler als die entsprechenden Wolframverbindungen, sodass die Verbindungen **20b** und **21b,c** nicht rein isoliert werden konnten. Der Versuch durch Reaktion mit Ketonen ( $R^1 = R^2 = \text{Me}$ , Ph) disubstituierte  $P\text{-Cp}^*$ -Oxaphosphiranwolframkomplexe darzustellen, gelang nur im Falle des  $C,C'$ -dimethyl-substituierten Derivat **27a**.



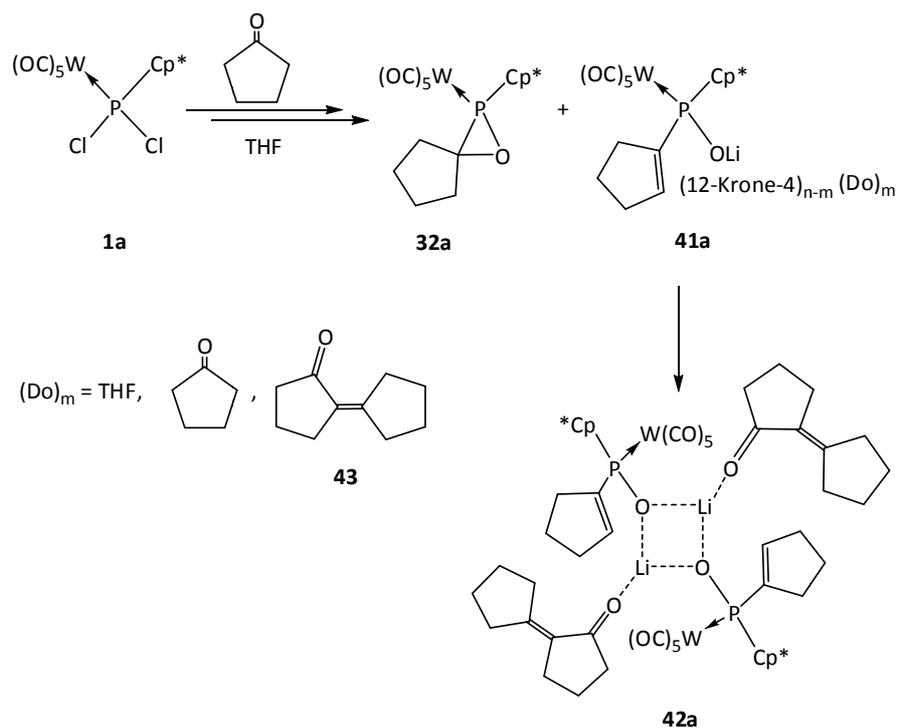
**Schema 59.** Übersicht der dargestellten Oxaphosphirankomplexe (**12-15b,c**, **18-21b,c**, **22a-c** und **27a**) durch Reaktion transient gebildeter Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen konnten so erstmals  $P\text{-Cp}^*$ -substituierte Spirooxaphosphirankomplexe **31/33a-c**, **32a,c**, und **34a** dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Hierbei wurden die Verbindungen (**33a-c**) ( $n = 3$ ) als Isomergemische mit nahezu identischen Verhältnissen, unabhängig von der Metallsorte, erhalten. Generell findet mit zunehmender Ringgröße des Cycloketons nur noch eine geringere oder bis gar keine Umsetzung mehr statt. Die durch den Spiroring hervorgerufene Erhöhung der Ringspannungsenergie des Oxaphosphiranringes wurde in einer Kooperation (ESPINOSA) mittels quantenchemischen Berechnungen abgeschätzt. Die im Festkörper von **31a-c** gefundenen nahezu planaren Spiroringkonformationen sind vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen.

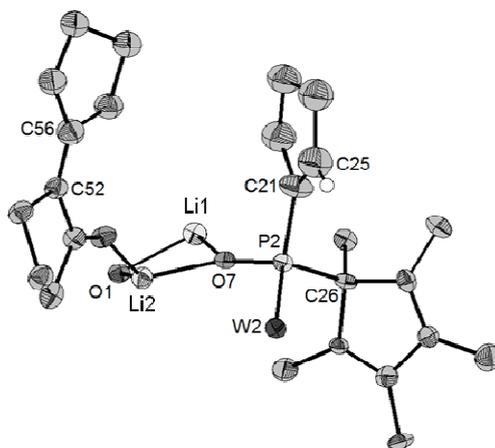


**Schema 60.** Synthetisierte Spirooxaphosphirankomplexe **31/33a-c**, **32a,c** und **34a**.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sowohl das Lösungsmittel als auch das eingesetzte Cycloketon einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsprodukte und die Selektivität haben. So waren die Reaktionen, unabhängig vom gewählten Cycloketon, im Lösungsmittel THF zum Teil unvollständiger oder unselektiver als in  $\text{Et}_2\text{O}$ . Überraschenderweise führte die Umsetzung von **1a** mit einem Überschuss an Cyclopentanone in THF, gemäß Schema 61, nicht nur zu **32a**, sondern auch zu einem Phosphinitokomplex **41a** mit der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung 2-Cyclopentyliden-cyclopentanone (**43**) als Donor, was durch NMR, IR und ESI-MS belegt werden konnte. Nach weiteren zwei Tagen Reaktionszeit wurde der dinukleare Komplex **42a** erhalten, dessen Identität zweifelsfrei durch NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 43) belegt wurde.

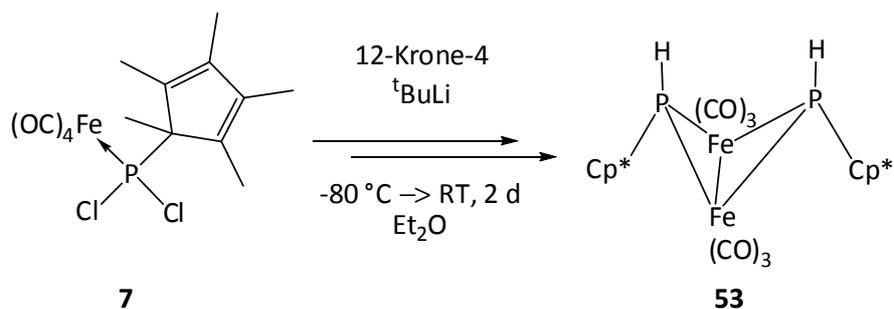


**Schema 61.** Umsetzung von **1a** mit einem dreifachen Überschuss an Cycloketon im Lösungsmittel THF.

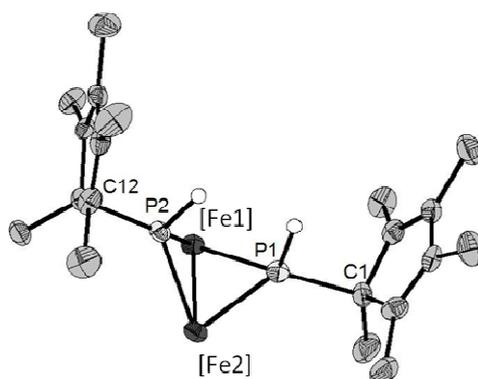


**Abbildung 43.** Reduzierte Molekülstruktur des Dimers  $[W(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\text{PC}(\text{C}_5\text{H}_7)\text{-OLi}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})\}]_2$  (**42a**).

Trotz zahlreicher Versuche und Variationen der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, die Li/Cl-Phosphinidenoidkomplexe der Metalle Mangan und Eisen zu erzeugen und in selektiven Reaktionen zu nutzen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sowohl in An- als auch in Abwesenheit eines Abfangreagenzes der Clusterkomplex  $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{Cp}^*\text{PH})_2$  (**53**) entsteht, der isoliert und vollständig charakterisiert wurde (Schema 62).

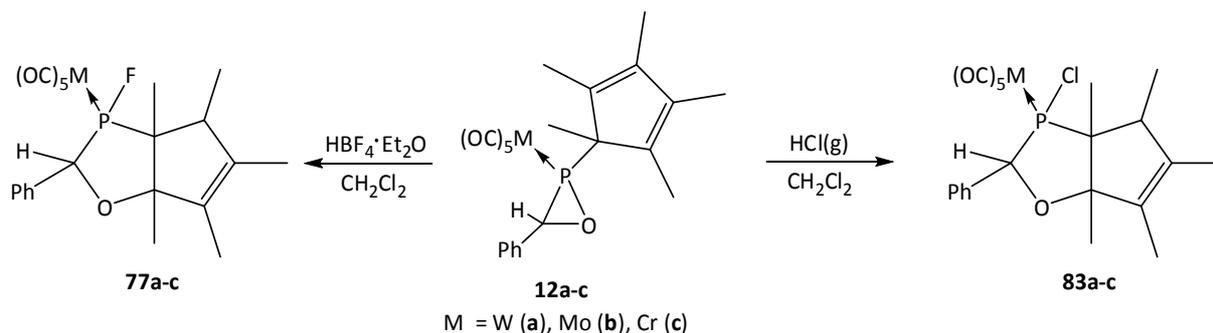


**Schema 62.** Darstellung des *P*-Cp\*-substituierten Butterflykomplexes **53**.



**Abbildung 44.** Reduzierte Molekülstruktur des Butterflykomplexes  $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\text{Cp}^*\text{PH})_2$  (**53**).

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt auf Studien zur Reaktivität von Oxaphosphirankomplexen gegenüber BRØNSTED-Säuren und LEWIS-sauren Titankomplexen. So konnten durch Umsetzung der *P*-Cp\*-substituierten Verbindungen **12a-c** mit  $\text{HBF}_4$  und  $\text{HCl}$ , gezielt erstmalig bicyclische *P*-X-funktionale 1,3-Oxaphospholankomplexe in hohen Ausbeuten dargestellt werden (Schema 63). Die Identität aller Verbindungen wurde spektroskopisch und strukturell zweifelsfrei belegt.

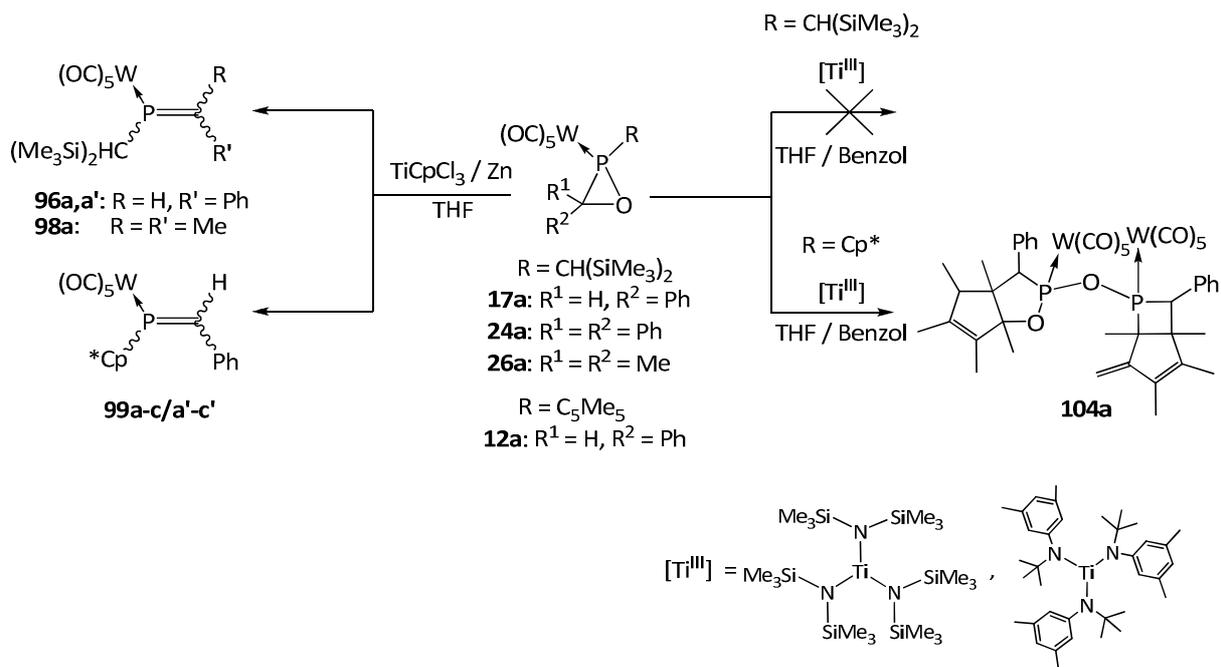


**Schema 63.** Synthese von bicyclischen *P*-X-funktionale 1,3-Oxaphospholankomplexderivaten **83a-c**.

Da in den Reaktionen der Oxaphosphirankomplexderivate **12a-c** und **17a** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  nur Produkte erhalten wurden, die auf unterschiedliche Bindungsbrüche (C–O vs. P–O) zurückzuführen sind, wurden zur Klärung der Reaktionsmechanismen theoretische Berechnungen von HELTEN durchgeführt, deren Ergebnisse hier zur vertieften Diskussion verwendet wurden.

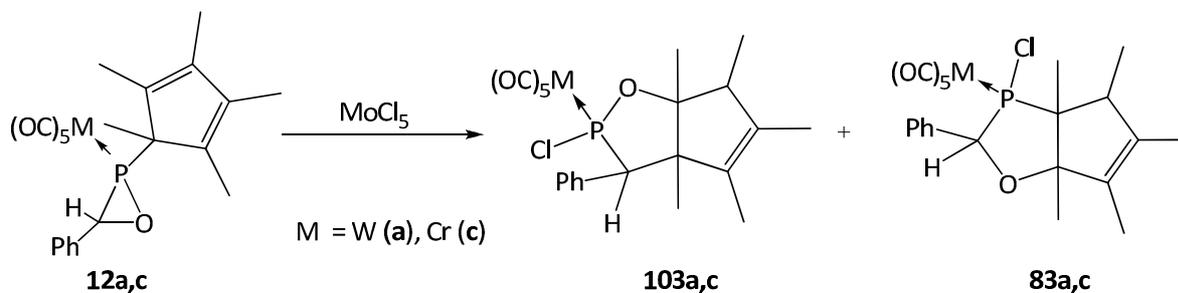
Als LEWIS-saure Titankomplexe wurden *in situ* erzeugtes  $\text{TiCpCl}_2$  (aus  $\text{TiCpCl}_3$  und Zink),  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}]_2$  (aus  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  und Zink) sowie die sterisch anspruchsvollen Ti(III)-Verbindungen  $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  und  $\text{Ti}[\text{N}(\text{tBu})-3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]_3$  verwendet (Schema 64). Es konnte gezeigt werden, dass sich die Oxaphosphirankomplexe sowohl mit  $\text{TiCpCl}_2$  als auch mit  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}]_2$  zu den diastereomeren Phosphaalkenderivaten **96a,a'**, **99a-c/a'-c'** und **93a** deoxygenieren lassen, wobei im Falle von  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}]_2$  eine erheblich langsamere Reaktion stattfand (nach 33h: **12a** 68 %; **17a** 78 %). Die Charakterisierung erfolgte NMR- und IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie teilweise einkristalldiffraktometrisch (**96a'** in einer Mischkristallreihe mit **97a** sowie **9a** und **99a**). Um einen Einblick in die Titan(III)-induzierten Ringöffnungsreaktionen zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen zur Reaktion von **12a** von NEESE und Mitarbeitern durchgeführt, die ergaben, dass eine zweite  $[\text{TiCpCl}_2]$ -Spezies zur Bildung des Phosphaalkenkomplexes **99a** benötigt wird. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden.

In die Reaktivitätsuntersuchungen wurden auch Umsetzungen von C-mono- und -disubstituierten Oxaphosphirankomplexen (**12/17/24a** und **26a**) mit sterisch anspruchsvollen Verbindungen wie  $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  und  $\text{Ti}[\text{N}(\text{tBu})-3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]_3$  einbezogen (Schema 64). Es stellte sich heraus, dass nur das P-Cp\*-substituierte Derivat **12a** mit dem Titantrisamidodderivat  $\text{Ti}[\text{N}(\text{tBu})-3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]_3$  zu dem dinuklearen Komplex **104a** reagiert, jedoch keine Reaktion mit den P-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Verbindungen (**17/24/26a**) stattfand. Trotz zahlreicher Versuche konnte der neuartige Komplex **104a** nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden. Dennoch legen diese ersten Ergebnisse nahe, dass es, außer dem *inner-sphere* Mechanismus im Falle von sterisch nicht besonders anspruchsvollen Ti(III)-Reagenzien, auch einen *outer-sphere* Mechanismus der Oxaphosphiran-Ringöffnung zu berücksichtigen ist.

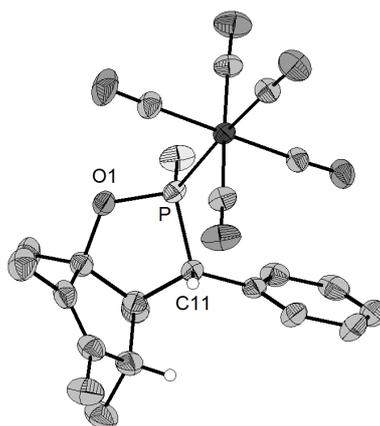


**Schema 64.** Übersichtsschema der durchgeführten Reaktionen mit LEWIS-sauren Ti(III)-Verbindungen.

Es wurde auch der Frage nachgegangen, ob andere  $d^1$ -konfigurierte Übergangsmetallverbindungen die Ringöffnungs- und/oder Umlagerungs-/Deoxygenierungsreaktion induzieren könnten. Um dies zu klären, wurde Molybdänpentachlorid mit den Oxaphosphorinankomplexen **12a,c**, gemäß Schema 65, umgesetzt und die Reaktionen spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass die Bildung der Produkte (1,2- (**103a,c**) bzw. 1,3-Oxaphospholankomplexe (**83a,c**)) durch die Wahl des Lösungsmittels (THF oder Toluol) beeinflusst wird. So führte die Reaktion in Toluol bevorzugt zur Bildung von 1,2- (**83a** : **103a**: 29 : 71; **83c** : **103c**: 5 : 95) (Abbildung 45) und in THF bevorzugt zu 1,3-Oxaphospholankomplexen (**83a** : **103a**: 77 : 23).

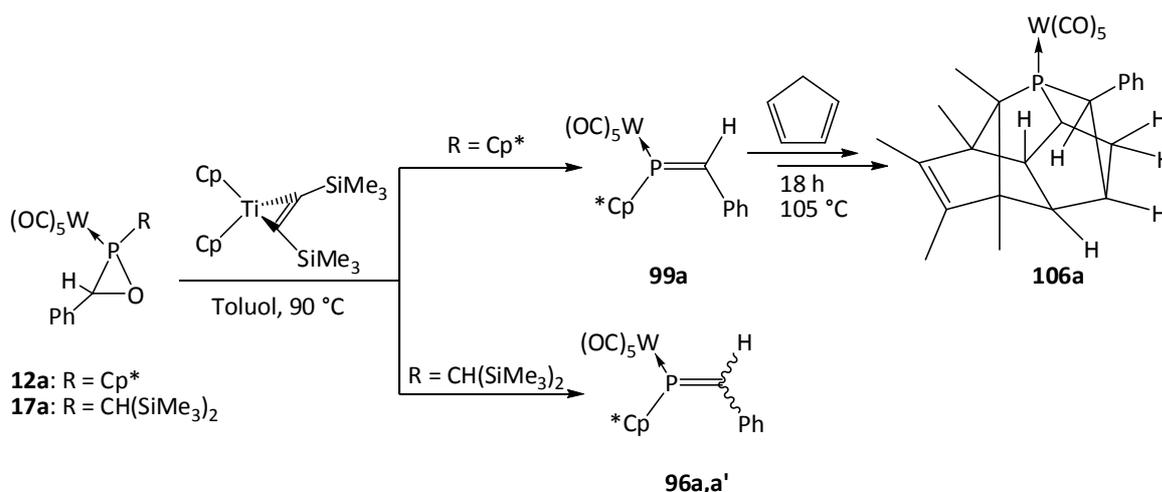


**Schema 65.** Umsetzung der Oxaphosphorinankomplexe **12a,c** mit  $MoCl_5$ .



**Abbildung 45.** Reduzierte Molekülstruktur des *P*-Cl-funktionalen 1,2-Oxaphospholankomplexes **103c**.

Die oben beschriebene reduktive Ringöffnungs-/Deoxygenierungsreaktion konnte durch Verwendung des, insbesondere in der Katalysechemie häufig eingesetzten Titanocenalkincomplex  $\text{TiCp}_2(\text{btmsa})$  ( $\text{btmsa}$  = Bis(trimethylsilyl)acetylen), methodisch erweitert werden. Im Unterschied zu den vorherigen Reaktionen von  $d^1$ -konfigurierten Titankomplexen, konnte die leichte Generierung des hochreaktiven 14-VE- $\text{Ti}(\text{Cp})_2$ -Fragmentes, eines  $d^2$ -konfigurierten Titankomplexes, zur Reduktion genutzt werden, d.h. die Phosphaalkenkomplexe **96a,a'** und **99a** ließen sich sehr selektiv (stereoselektiv für  $\text{R} = \text{Cp}^*$ ) bzw. selektiver ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ) durch thermische Reaktion von **12a** bzw. **17a** mit  $\text{TiCp}_2(\text{btmsa})$  herstellen (Schema 66). Eine hochinteressante Folgereaktion wurde im Falle von **12a** beobachtet: Weiteres Erwärmen der Reaktionslösung führte zur Bildung eines neuartigen P,C-Käfigkomplexes **106a**, der isoliert und eindeutig strukturell charakterisiert werden konnte.



**Schema 66.** Bildung der Phosphaalkenkomplexe **96a,a'** und **99a** und Folgereaktion zu einem P,C-Käfigkomplex **106a**.

## 4. EXPERIMENTELLER TEIL

### 4.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht separat vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mittels SCHLENKtechnik oder in einer Glovebox der Firma Braun durchgeführt.<sup>[167]</sup> Als Schutzgas wurde Argon N46 der Firma Air Liquide verwendet, welches durch einen beheizten BTS-Katalysator (100 °C bis 130 °C; BASF AG) und Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentoxid nachgereinigt wurde<sup>[168]</sup>. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor jeder Benutzung ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Schutzgas belüftet. Für Tieftemperaturreaktionen (unter 0 °C) wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Ethanolbad verwendet. Alle Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardverfahren getrocknet (chlorierte Kohlenwasserstoffe mit Calciumhydrid; Diethylether, THF, Toluol, *n*-Pentan und Petrolether mit Natrium über Benzophenon) und über Natriumdraht bzw. Molsieb in Braunglasflaschen gelagert<sup>[169]</sup>. Einige Verbindungen wurden durch Tieftemperatursäulenchromatographie gereinigt. Mittels eines Kryostaten, welcher mit technischen Ethanol befüllt wurde, konnten variable Temperaturen eingestellt werden. Als stationäre Phasen dienten neutrales SiO<sub>2</sub> (Merck 60-200) oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck 90 aktiv).

### 4.2. Messmethoden und Geräte

#### *Schmelzpunktbestimmung*

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an einer Schmelzpunktapparatur des Typs 535 der Firma Büchi bestimmt.

#### *NMR-Spektroskopie*

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance DMX 300 bzw. DPX 300 (<sup>1</sup>H: 300.1 MHz; <sup>13</sup>C: 75.5 MHz; <sup>31</sup>P: 121.5 MHz, <sup>29</sup>Si: 60 MHz, <sup>19</sup>F: 282.4 MHz) oder an einem Bruker Avance DPX 400 (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz; <sup>13</sup>C: 100.6 MHz; <sup>29</sup>Si: 79.5 MHz; <sup>31</sup>P: 162.0 MHz, <sup>7</sup>Li: 155.5 MHz) bei 25 °C bzw. 30 °C in deuterierten Lösungsmitteln (CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF-*d*<sub>8</sub>) aufgenommen. Als interne Standards wurden TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si), CCl<sub>3</sub>F (<sup>19</sup>F), 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) und LiCl in D<sub>2</sub>O (<sup>7</sup>Li) verwendet; die Referenzierung erfolgte über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.

#### *Massenspektrometrie*

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem MAT 90, MAT 95 XL der Firma Thermo Finnigan (EI, 70 eV) und an einem Bruker Daltonik micrOTOF-Q (ESI) Flugzeitspektrometer. Angegeben wird jeweils nur eine Auswahl der detektierten Ionen.

### *IR-Spektroskopie*

Die Proben wurden in reiner Substanz an einem Thermo Nicolet 380 Spektrometer als KBr-Pressling oder in Nujol zwischen zwei KBr-Platten sowie an einem SMART iTR diamond ATR vermessen. Angegeben wird jeweils nur eine kleine Auswahl der gemessenen Absorptionsbanden.

### *Elementaranalyse*

Die C-, H- und N-Analysen sind an einem Gaschromatograph VarioEL (Fa. Elementa) vermessen worden.

### *Cyclovoltammetrie*

Die Aufnahme der cyclovoltammetrischen Messungen erfolgte an einem EG&G Potentiostat/Galvanostat M273 der Firma Autolab. Die Messungen wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 0.1 mol/L [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Elektrolyt vorgenommen. Als Meßelektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode (GCE) verwendet, 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 mV/s und 500 mV/s bei 25 °C durchgeführt. Die angegebenen Potentiale (E<sub>1/2</sub>) wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s bestimmt und gegen (F<sup>-</sup>/F<sup>•-</sup>) als Referenzelektrode umgerechnet.

### *Einkristallröntgenstrukturanalyse*

Die Datensammlungen erfolgten an einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer bei 123 K (Cryostream, Oxford Cryosystems)<sup>[170]</sup>, X8-KappaApexII bei 100 K oder STOE IPDS 2T bei 123 K (Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å)). Die Strukturen wurden nach der Patterson Methoden unter Verwendung von SHELXS-97 gelöst<sup>[171]</sup>. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden entweder direkt aus dem Differenzfouriersynthesen in das Modell aufgenommen oder nach geometrischen Gesichtspunkten berechnet („riding model“) und mit dem 1.2 fachen Auslenkungsparameter ihres Bindungspartners verfeinert.

### UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem UV-1650PC Shimadzu Spektrometer ( $\lambda = 190 \text{ nm} - 1100 \text{ nm}$ ) in einer Quarzglaszelle (Fa. Hellma) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 4.3. Ausgangsverbindungen und Bezugsquellen der Chemikalien

Folgende kommerziell erhältliche Chemikalien wurden verwendet:

- 12-Krone-4 (Merck)
- Ammoniak (Linde)
- Diisopropylamin (Aldrich)
- <sup>t</sup>Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, Aldrich, Acros)
- <sup>n</sup>Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, Aldrich, Acros)
- Triethylamin (Aldrich)
- Chromhexacarbonyl (Aldrich)
- Molybdänhexacarbonyl (Aldrich)
- Wolframhexacarbonyl (Aldrich)
- Trimethylamin-*N*-oxid • 2 H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar)
- Magnesium-Späne (Merck)
- Dieisennonacarbonyl (Fluka)
- [Dichlorobis(cyclopentadienyl)titan(IV)] (Acros)
- Pyridin-2-carbaldehyd (Alfa Aesar)
- [Trichlorocyclopentadienyltitan(IV)] (Acros)
- Tetrafluoroborsäure (1 M in Diethylether, Merck)
- Acetaldehyd (Acros)
- Benzaldehyd (KMF)
- Pivaldehyd (Acros)
- Butyraldehyd (Merck)
- Isobutyraldehyd ((Merck)
- Aceton (Acros)
- Benzophenon (Acros)
- Trifluormethansulfonsäure (Aldrich)
- Bis(trimethylsilyl)acetylen
- Molybdänpentachlorid (Alfa Aesar)
- Zink (Aldrich)
- Cyclobutanon (Acros)
- Cyclopentanon (Acros)
- Cyclohexanon (Acros)
- Cycloheptanon (Acros)
- Aluminiumoxid Merck 90 neutral (70-230 mesh ASTM, Merck)

• Silicagel Merck 60 ( 0.063-0.2 mm, pH = 6.5-7.5, Merck)

• [(Methylcyclopentadienyl)tricarbonyl mangan] (Alfa Aesar)

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

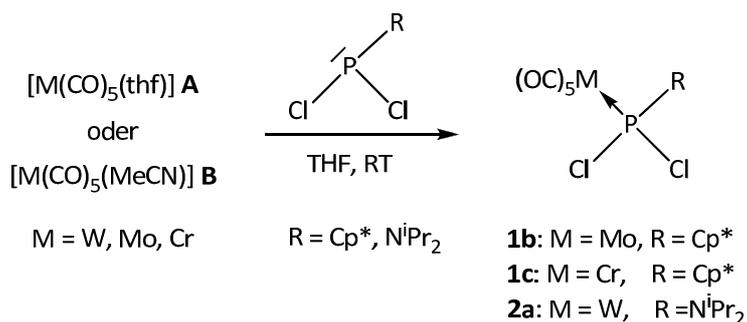
- [(Acetonitril)pentacarbonylmetall(0)]<sup>[64b]</sup> (M = Cr, Mo, W)
- {[Amino(phenyl)carben]pentacarbonylmetall(0)} (M = Cr, Mo, W)<sup>[172]</sup>
- Dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan<sup>[67]</sup>
- Dichloro[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan<sup>[173]</sup>
- {Pentacarbonyl[chloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]metall(0)} (M = Cr, Mo, W)<sup>[55]</sup>
- {Pentacarbonyl[dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphan]wolfram(0)}<sup>[173]</sup>
- {Pentacarbonyl{dichloro[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan}metall(0)} (M = Cr, Mo, W)<sup>[56]</sup>
- {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran-κP]wolfram(0)}<sup>[173]</sup>
- {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-phenyl-oxaphosphiran-κP}wolfram(0)}<sup>[53,56]</sup>
- {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3,3-dimethyl-oxaphosphiran-κP}wolfram(0)}<sup>[56]</sup>
- {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3,3-diphenyl-oxaphosphiran-κP}wolfram(0)}<sup>[56]</sup>
- {Tetracarbonyl[dichloro(phenyl)phosphan]eisen(0)}<sup>[69]</sup>
- {Tetracarbonyl[dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]eisen(0)}<sup>[69]</sup>
- {Tetracarbonyl[dichloro(diisopropylamino)phosphan]eisen(0)}<sup>[69]</sup>
- {Dicarbonyl[η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl][dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]mangan}<sup>[69]</sup>
- {Dicarbonyl[η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl][dichloro(diisopropylamino)phosphan]mangan}<sup>[69]</sup>
- {Dicarbonyl[η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl][dichloro(phenyl)phosphan]mangan}<sup>[68b]</sup>
- {[Tris(*N-tert*-butyl-3,5-dimethylanilin)]titan(III)}<sup>[152]</sup>
- {[Tris(*N*-bis(trimethylsilyl))]titan(III)}<sup>[151]</sup>
- {[Bis(trimethylsilyl)acetylen](dicyclopentadienyl)]titan(IV)}<sup>[164]</sup>

#### **4.4. Entsorgung**

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

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

#### 4.5. Allgemeine Synthesevorschriften für Dichlorophosphankomplexe **1b,c** und **2a**



Protokoll **A**: In einem Photolysereaktor wird das entsprechende Metallhexacarbonyl (M = **Mo**: 2.15g, 8.14 mmol; **Cr**: 1.90 g, 8.63 mmol) in 400 mL THF mit einer 150 W Mitteldruck-Quecksilberdampf-UV-Lampe (TQ150, Heraeus Noblelight, Hanau, Germany) für 45 Minuten bei -10 °C bestrahlt. Die orangefarbene Reaktionslösung wird nun zu einer Lösung von Cp\*PCl<sub>2</sub> (1.93 g, 8.14 mmol; 2.05 g, 8.64 mmol) in THF (260 mL) innerhalb von fünf Minuten getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus dem hellgrünen Reaktionsgemisch wird nach zwei Tagen das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und hellgrüne Rückstand säulenchromatographisch (-20 °C, ø = 2 cm, h = 11 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Petrolether/Et<sub>2</sub>O 95 : 5) gereinigt.

Protokoll **B**: In einem SCHLENKKolben wird [M(CO)<sub>5</sub>(MeCN)] (M = **Mo**: 1.01 g, 3.65 mmol; **Cr**: 2.21 g, 9.48 mmol) in THF (50 mL; 120 mL) gelöst und mit Cp\*PCl<sub>2</sub> (0.76 g, 3.19 mmol; 1.96 g, 8.28 mmol) versetzt. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 40 °C gerührt (<sup>31</sup>P-NMR-Reaktionskontrolle). Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum (~ 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt und säulenchromatographisch (-20 °C, ø = 3 cm, h = 10 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Petrolether) gereinigt.

##### 4.5.1. {Pentacarbonyl[dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)] (**1b**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 1.43 g (67 %)

*T*<sub>Schmelz.</sub>: 79 °C

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.6 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.87 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.2 Hz, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.95 (d, <sup>5</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.8 Hz, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 12.2 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.7 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 69.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.5 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 135.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.1 Hz, Cp\*), 146.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4 Hz, Cp\*), 203.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, *cis*-CO), 208.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 46.2 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (125.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 190.7 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (%) = 474  $[\text{M}]^{++}$  (2), 439  $[\text{M-Cl}]^{++}$  (5), 383  $[\text{M-Cl-2(CO)}]^{++}$  (1), 334  $[\text{M-5(CO)}]^{++}$  (3), 298  $[\text{M-5(CO)-HCl}]^{++}$  (6), 201  $[\text{Cp}^*\text{PCL}]^{++}$  (100), 135  $[\text{Cp}^*]^{++}$  (27).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1933 (s), 1983 (w, Schulter), 2007 (w), 2080 (m), 2921 (w).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{MoO}_5\text{P}$  (473.10) C 38.69 (38.08), H 3.50 (3.20).

#### 4.5.2. {Pentacarbonyl[dichloro(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphan]chrom(0)} $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCL}_2)]$ (**1c**)<sup>[67]</sup>

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 3.86 g (75 %)

$T_{\text{Zers.}}$ : 32 °C (Grünfärbung)

**Charakterisierung**:  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm}$  = 1.61 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 15.3$  Hz, 3H,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$ ), 1.87 (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.98 (s, 6H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm}$  = 12.1 (d,  $^{3,4}J_{\text{P,C}} = 2.7$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 12.7 (d,  $^{3,4}J_{\text{P,C}} = 0.6$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 15.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.1$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$ ), 70.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 15.8$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1$ ), 135.2 (d,  $^{2,3}J_{\text{P,C}} = 8.7$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 146.6 (d,  $^{2,3}J_{\text{P,C}} = 9.7$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 214.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.2$  Hz, *cis*-CO), 219.4 (s, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (125.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm}$  = 223.5 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (%) = 428  $[\text{M}]^{++}$  (7), 393  $[(\text{CO})_5\text{CrCp}^*\text{PCL}]^{++}$  (4), 288  $[\text{M-5(CO)}]^{++}$  (5), 253  $[\text{CrPCp}^*\text{Cl}]^{++}$  (5), 201  $[\text{Cp}^*\text{PCL}]^{++}$  (100), 166  $[\text{Cp}^*\text{P}]^{++}$  (17), 135  $[\text{Cp}^*]^{++}$  (12).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1934 (w), 1967 (s), 1998 (m), 2074 (s), 2726 (w).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CrO}_5\text{P}$  (430.16) C 42.04 (41.98), H 3.59 (3.52).

**Literaturbekannte Daten**<sup>[67]</sup>: Synthetisiert nach Protokoll **A**; Ausbeute: 93 %;  $T_{\text{Zers.}}$ : 32 °C;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta / \text{ppm}$  = 1.69 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 15$  Hz, 3H,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$ ), 1.95 (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 7$  Hz, 6H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 2.06 (d, 6H,  $^5J_{\text{P,H}} = 2.5$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta / \text{ppm}$  = 222.5; **EA** (gef./ber. (%)) C 42.22 (41.98), H 3.77 (3.52).

4.5.3. {Pentacarbonyl[dichloro(diisopropylamino)phosphan]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>)] (**2a**)

Zu einer dunkelgrünen Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] (507 mg, 1.39 mmol) in THF (40 mL) wird unter Rühren <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub> (263 mg, 1.31 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Der Umsatz der Reaktion wird <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (~ 10<sup>-2</sup> mbar) wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (-20 °C, ø = 2 cm, h = 3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 66 mg (89 %)

*T*<sub>Schmelz.</sub>: 123-124 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.4 Hz, 12H, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 4.31 (dsept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 23.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 52.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 195.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.9 Hz, cis-CO), 198.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 50.1 Hz, trans-CO). <sup>31</sup>P-NMR (125.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 118.1 (d<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 371.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 16.2 Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): *m/z* (%) = 525 [M]<sup>++</sup> (2), 490 [M-Cl]<sup>++</sup> (7), 433 [M-Cl-2(CO)]<sup>++</sup> (3), 406 [M-Cl-3(CO)]<sup>++</sup> (8), 385 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (4), 343 [M-2Cl-4(CO)]<sup>++</sup> (30), 315 [M-2Cl-5(CO)]<sup>++</sup> (5), 166 [PCIN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (100).

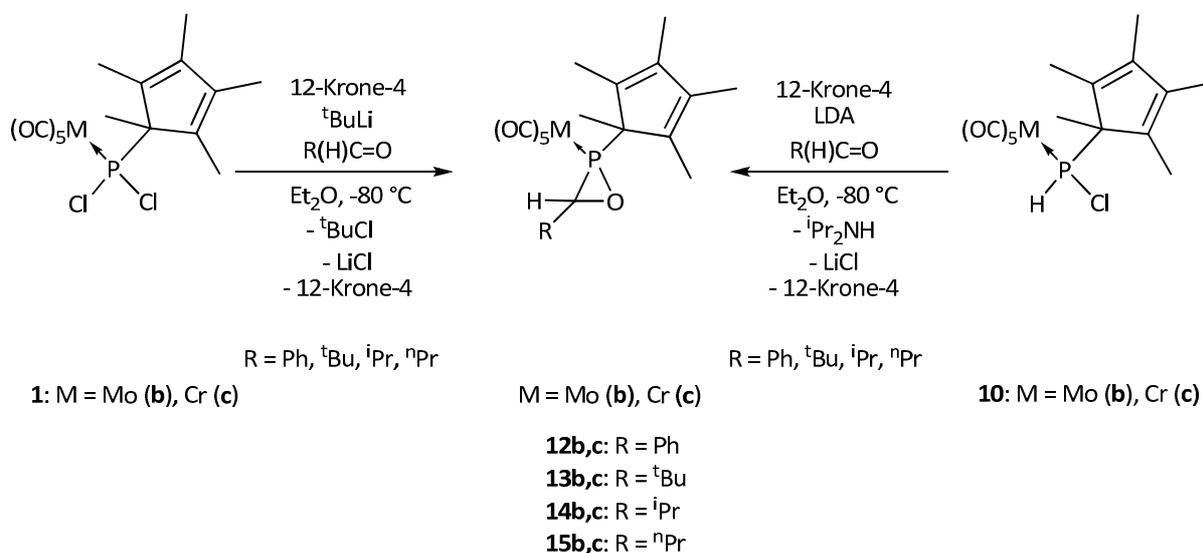
**IR** (Auswahl, Nujol) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1936 (w, Schulter), 1956 (s), 1998 (w), 2084 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>PW (525.95) C 25.35 (25.12), H 2.87 (2.68), N 2.87 (2.66).

**Literaturbekannte Daten:**<sup>[63]</sup> Ausbeute: 40 %; *T*<sub>Schmelz.</sub>: 120-125 °C; **IR** (Auswahl, *n*-Hexan) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1960 (vs), 1970 (vs), 1985 (w), 2084 (m); <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ / ppm = 116.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 371 Hz).

#### 4.6. Allgemeine Synthesevorschriften für Oxaphosphirankomplexe

##### 4.6.1. Synthese der P-Cp\*-Oxaphosphirankomplexe des Chroms und Molybdäns **12-15b,c**



Protokoll **A (14/15c)**: Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 1.2 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt aus <sup>n</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) und Diisopropylamin in Et<sub>2</sub>O bei -20 °C) in Et<sub>2</sub>O wird eine Lösung von [M(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>P(H)Cl)] (**10b,c**) in Et<sub>2</sub>O, 1 Äquivalent 12-Krone-4 und 1 Äquivalent des entsprechenden Aldehyds gegeben (Tabelle 34). Nach zwei Stunden wird aus den auf -20 °C aufgetauten Suspensionen das Lösungsmittel im Vakuum (~ 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt und die Oxaphosphirankomplexe mit *n*-Pentan (3 x 12 mL) extrahiert. Diese werden nach Entfernen des Lösungsmittels ggf. nochmals vorsichtig mit *n*-Pentan (1 mL) in der Kälte gefällt bzw. umkristallisiert.

**Tabelle 34.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **14/15c**.

	R	Edukt <b>10b,c</b> <i>n</i> / mmol	LDA <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / μL	Aldehyd <i>V</i> / μL
<b>14c</b>	<sup>i</sup> Pr	0.97	1.1	159	90
<b>15c</b>	<sup>n</sup> Pr	0.51	0.6	82	63

Protokoll **B (12-15b, 12/13c)**: Eine auf -90 °C gekühlte Lösung von [M(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)] (**1b,c**) in Et<sub>2</sub>O und 12-Krone-4 wird tropfenweise mit einer zweiten, ebenfalls vorgekühlte Lösung von <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) in Et<sub>2</sub>O versetzt. Anschließend wird zu der leicht gelblichen Suspension der entsprechende Aldehyd R(H)C=O (R = Ph, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Pr, Me) gegeben (Tabelle 35) und innerhalb von

zwei Stunden langsam auf -20 °C erwärmt. Nunmehr wird aus dem Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels werden die Verbindungen durch Fällen mit *n*-Pentan (1 mL) bei -70 °C erhalten.

**Tabelle 35.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **12-15b** und **12/13c**.

	R	Edukt ( <b>1b,c</b> ) <i>n</i> / mmol	<sup>t</sup> BuLi <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu$ L	Aldehyd <i>V</i> / $\mu$ L
<b>12b,c</b>	Ph	1.0	1.1	160	100
<b>13b,c</b>	<sup>t</sup> Bu	0.26	0.3	43	35
<b>14b</b>	<sup>i</sup> Pr	0.38	0.5	67	38
<b>15b</b>	<sup>n</sup> Pr	0.42	0.5	63	36

4.6.1.1. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(Ph)-O}] (**12b**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 331 mg (65 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 80 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.4 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.85 (m<sub>C</sub>, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 4.55 (s, 1H, P-CH(Ph)), 7.28-7.38 (m, 5H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.5 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 55.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.3 Hz, P-CH(Ph)), 63.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.5 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 125.9 (d, J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Ph), 128.1 (d, J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Ph), 128.5 (d, J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Ph), 132.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, Cp\*), 133.0 (s, Ph), 137.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, Cp\*), 141.6 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, Cp\*), 144.1 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 203.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, *cis*-CO), 206.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.5 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (125.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 52.3 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>98</sup>Mo): *m/z* (%) = 510 [M]<sup>++</sup> (40), 454 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (12), 404 [(OC)<sub>5</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (50), 370 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (15), 320 [(OC)<sub>2</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (92), 292 [(CO)MoPCp\*]<sup>++</sup> (77), 185 [(CO)<sub>2</sub>MoP]<sup>++</sup> (3), 166 [PCp\*]<sup>++</sup> (55), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (75), 119 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (55), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (100), 91 [Cp\*H-2Me]<sup>++</sup> (65).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1958 (s), 1987 (s), 2077 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>PMo (508.31) C 51.52 (51.98), H 4.33 (4.16).

**Röntgenstruktur:** GSTR121.

<b>CV:</b>	Bedingungen	<i>E</i> / V	<i>E</i> / V gg. Fc <sup>+</sup> /Fc
Ag/AgCl	start: -3.3 V	-2.291 (Red)	-2.921 (Red)
Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1° vertex: -0.5 V	-1.644 (Red)	-2.274 (Red)
0.06 mmol	2° vertex: -3.3 V	-0.766 (Red)	-1.307 (Red)
	Scan rate: 0.1 V/s		

4.6.1.2. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran-κP]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>t</sup>Bu)-O}] (**13b**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

*Ausbeute:* 69 mg (54 %)

*T*<sub>Schmelz.</sub>: 81-82 °C

*Charakterisierung:* <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 25°C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 9.8 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 1.81 (d, J<sub>P,H</sub> = 4.7 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 3.07 (s, 1H, P-CH(<sup>t</sup>Bu)). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 10.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.0 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.1 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.0 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.6 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 27.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub> (3x)), 32.3 (s, <sup>t</sup>Bu), 63.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 63.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.6 Hz, P-CH(<sup>t</sup>Bu)), 133.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.6 Hz, Cp\*), 139.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, Cp\*), 140.8 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.6 Hz, Cp\*), 143.6 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, Cp\*), 204.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, *cis*-CO), 207.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 36.9 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 32.1 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>98</sup>Mo): *m/z* (%) = 490 [M]<sup>++</sup> (2), 434 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (0.5), 404 [(OC)<sub>5</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (15), 376 [(OC)<sub>4</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (5), 350 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (2), 320 [(OC)<sub>2</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (20), 292 [(CO)MoPCp\*]<sup>++</sup> (30), 201 [Cp\*PCL]<sup>++</sup> (4), 185 [(CO)<sub>2</sub>MoP]<sup>++</sup> (4), 166 [PCp\*]<sup>++</sup> (100), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (25), 119 [Cp\*-Me-H]<sup>++</sup> (20), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (10), 91 [Cp\*H-2Me]<sup>++</sup> (8).

**IR** (Auswahl, Nujol) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1952 (s), 1988 (w), 2076 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>PMo (488.32) C 48.86 (49.19), H 5.15 (5.16).

**Röntgenstruktur:** GSTR104.

4.6.1.3. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>i</sup>Pr)-O}] (**14b**)

Synthetisiert nach Protokoll B

Ausbeute: 78 mg (43 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 95 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.6 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 3H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 3H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.5 Hz, 1H, POC-CH), 1.78-1.83 (m<sub>c</sub>, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.84 (m<sub>c</sub>, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.0 Hz, 1H, P-CH(<sup>i</sup>Pr)). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 10.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.5 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 19.3 (s, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 19.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 29.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, P-CH(<sup>i</sup>Pr)), 62.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.2 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 132.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.1 Hz, Cp\*), 138.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, Cp\*), 140.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.5 Hz, Cp\*), 143.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 203.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, *cis*-CO), 207.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 36.5 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 45.6 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>98</sup>Mo):  $m/z$  (%) = 476 [M]<sup>++</sup> (10), 404 [(OC)<sub>5</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (50), 376 [(OC)<sub>4</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (8), 334 [Mo-5(CO)-2H]<sup>++</sup> (65), 320 [(OC)<sub>2</sub>MoPCp\*]<sup>++</sup> (100), 292 [(CO)MoPCp\*]<sup>++</sup> (90), 201 [Cp\*PCl]<sup>++</sup> (15), 185 [(CO)<sub>2</sub>MoP]<sup>++</sup> (10), 166 [PCp\*]<sup>++</sup> (60), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (95), 119 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (40), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (25), 91 [Cp\*H-2Me]<sup>++</sup> (18).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1954 (s), 2076 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>PMo (474.30) C 47.79 (48.11), H 4.92 (4.89).

4.6.1.4. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*n*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>n</sup>Pr)-O}] (**15b**)

Synthetisiert nach Protokoll B

Ausbeute: 113 mg (57 %)

$T_{\text{zers.}}$ : 52-53 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.5 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 3H, <sup>n</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.56-1.66 (m, 2H, <sup>n</sup>Pr-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.86 (m, 11H, 3x Cp\*-CH<sub>3</sub> + <sup>n</sup>Pr-CH<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 3.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1H, P-CH(<sup>n</sup>Pr)). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 10.7 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 13.8 (s, <sup>n</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 20.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, P-C(H)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 32.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, P-C(H)-CH<sub>2</sub>), 55.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.2 Hz, PCH(<sup>n</sup>Pr)), 62.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.2 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 132.7 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 138.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, Cp\*), 140.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.8 Hz, Cp\*), 143.7 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 203.9 (d,

$^2J_{P,C} = 10.7$  Hz, *cis*-CO), 207.2 (d,  $^2J_{P,C} = 37.2$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 43.7 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (%) = 476  $[\text{M}]^{+}$  (30), 429  $[\text{M}-2(\text{CO})]^{+}$  (5), 404  $[(\text{OC})_5\text{MoPCp}^*]^{+}$  (45), 392  $[\text{M}-3(\text{CO})]^{+}$  (3), 376  $[(\text{OC})_4\text{MoPCp}^*]^{+}$  (8), 334  $[\text{Mo}-5(\text{CO})-2\text{H}]^{+}$  (20), 320  $[(\text{OC})_2\text{MoPCp}^*]^{+}$  (100), 292  $[(\text{CO})\text{MoPCp}^*]^{+}$  (95), 185  $[(\text{CO})_2\text{MoP}]^{+}$  (15), 166  $[\text{PCp}^*]^{+}$  (40), 135  $[\text{Cp}^*]^{+}$  (80), 119  $[\text{Cp}^*\text{-H-Me}]^{+}$  (45), 105  $[\text{Cp}^*\text{-2Me}]^{+}$  (30), 91  $[\text{Cp}^*\text{-H-2Me}]^{+}$  (25).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1955$  (s), 1994 (s), 2076 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{PMo}$  (474.30) C 47.94 (48.11), H 4.75 (4.89).

#### 4.6.1.5. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa\text{P}$ ]chrom(0)} $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCH}(\text{Ph})\text{-O}\}]$ (**12c**)

Synthetisiert nach Protokoll B

Ausbeute: 269 mg (58 %)

$T_{\text{Zers.}}$ : 88-89 °C

**Charakterisierung:**  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.18 (d,  $^3J_{P,H} = 10.8$  Hz, 3H,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$ ), 1.85 (s, 6H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.99 (s, 3H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 2.06 (s, 3H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 4.60 (s, 1H, PCH(Ph)), 7.28-7.45 (m, 5H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 11.0 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 2.9$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 11.5 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.6$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 11.6 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.3$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 12.0 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.3$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 14.0 (d,  $^2J_{P,C} = 5.2$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1\text{-CH}_3$ ), 55.7 (d,  $^1J_{P,C} = 13.9$  Hz, P-CH(Ph)), 65.3 (d,  $^1J_{P,C} = 16.2$  Hz,  $\text{Cp}^*\text{-C}^1$ ), 126.1 (d,  $J_{P,C} = 2.6$  Hz, Ph), 128.1 (d,  $J_{P,C} = 2.6$  Hz, Ph), 128.5 (d,  $J_{P,C} = 1.9$  Hz, Ph), 132.5 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 7.4$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 134.9 (s, Ph), 137.7 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 1.9$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 141.9 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 6.1$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 144.4 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 7.8$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 214.2 (d,  $^2J_{P,C} = 15.2$  Hz, *cis*-CO), 218.4 (s, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (125.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 75.7 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (%) = 464  $[\text{M}]^{+}$  (5), 436  $[\text{M}-\text{CO}]^{+}$  (3), 380  $[\text{M}-3(\text{CO})]^{+}$  (5), 358  $[(\text{OC})_5\text{CrPCp}^*]^{+}$  (7), 352  $[\text{M}-4(\text{CO})]^{+}$  (8), 324  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{+}$  (100), 246  $[(\text{OC})\text{CrPCp}^*]^{+}$  (10), 218  $[\text{CrPCp}^*]^{+}$  (7), 204  $[\text{CrPCp}^*\text{-H-Me}]^{+}$  (7), 190  $[\text{CrPCp}^*\text{-H-2Me}]^{+}$  (17), 135  $[\text{Cp}^*]^{+}$  (10), 119  $[\text{Cp}^*\text{-Me-2H}]^{+}$  (18), 91  $[\text{Cp}^*\text{-H-3Me}]^{+}$  (5).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1952$  (s), 1991 (w), 2069 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{PCr}$  (464.37) C 56.33 (56.90), H 4.75 (4.56).

**Röntgenstruktur:** GSTR078.

CV:	Bedingungen	E / V	E / V gg. Fc <sup>+</sup> /Fc
Ag/AgCl	start: -2.4 V	-2.261 (Red)	-2.891 (Red)
Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1° vertex: 1.8 V	0.076 (Ox)	-0.554 (Ox)
0.06 mmol	2° vertex: -2.4 V	0.548 (Red)	-0.082 (Red)
	Scan rate: 0.1 V/s		

4.6.1.6. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-tert-butyl-oxaphosphiran-κP]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>t</sup>Bu)-O}] (**13c**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 48 mg (42 %)

*T*<sub>Schmelz.</sub>: 88-89 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.4 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 1.79 (d, J<sub>P,H</sub> = 4.7 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 1H, P-CH(<sup>t</sup>Bu)). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 10.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.9 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.8 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 15.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 27.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub> (3x)), 32.4 (s, <sup>t</sup>Bu), 63.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.0 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 64.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.6 Hz, PCH(<sup>t</sup>Bu)), 133.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, Cp\*), 139.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.8 Hz, Cp\*), 141.1 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, Cp\*), 144.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 215.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.4 Hz, *cis*-CO), 218.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 60.3 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>52</sup>Cr): *m/z* (%) = 444 [M]<sup>++</sup> (12), 358 [(OC)<sub>5</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (25), 330 (10) [(OC)<sub>4</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (10), 304 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (100), 246 [(OC)CrPCp\*]<sup>++</sup> (60), 234 [CrP(O)Cp\*]<sup>++</sup> (30), 218 [CrPCp\*]<sup>++</sup> (30), 204 [CrPCp\*H-Me]<sup>++</sup> (24), 166 (PCp\*)<sup>++</sup> (45), 133 [Cp\*-2H]<sup>++</sup> (24), 119 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (20), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (11), 91 [Cp\*H-3Me]<sup>++</sup> (8).

**IR** (Auswahl, Nujol) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1948 (s), 1988 (w), 2068 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>PCr (444.38) C 53.70 (54.06), H 5.76 (5.67).

**Röntgenstruktur:** GSTR102.

4.6.1.7. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>i</sup>Pr)-O}] (**14c**)

Synthetisiert nach Protokoll A

Ausbeute: 179 mg (43 %)

$T_{\text{Zers.}}$ : 63 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 30 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.1 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 3H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 4.0 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 15.3 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.79-1.82 (m<sub>c</sub>, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.83-1.87 (m<sub>c</sub>, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 3.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.4 Hz, 1H, P-CH(<sup>i</sup>Pr)). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 30 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 10.7 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 19.4 (s, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 19.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 29.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 61.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.5 Hz, P-CH(<sup>i</sup>Pr)), 64.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.2 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 132.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 138.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 141.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.1 Hz, Cp\*), 144.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, Cp\*), 214.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.9 Hz, *cis*-CO), 218.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (125.5 MHz, 30 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 70.6 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>52</sup>Cr):  $m/z$  (%) = 430 [M]<sup>++</sup> (8), 358 [(OC)<sub>5</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (12), 330 [(OC)<sub>4</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (6), 290 [(M-5(CO))]<sup>++</sup> (22), 274 [(OC)<sub>2</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (6), 246 [(OC)CrPCp\*]<sup>++</sup> (20), 234 [CrP(O)Cp\*]<sup>++</sup> (66), 201 [Cp\*PCL]<sup>++</sup> (25), 186 [Cp\*PCL-Me]<sup>++</sup> (20), 136 [Cp\*H]<sup>++</sup> (50), 121 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (55), 89 [Cp\*H-3Me]<sup>++</sup> (60), 71 [OC<sup>i</sup>Pr-H]<sup>++</sup> (100).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1950 (s), 1989 (w), 2064 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>PCr (430.35) C 52.73 (53.03), H 5.45 (5.39).

**Röntgenstruktur:** GSTR106; O1 und P liegen auf einer Splitlage.

4.6.1.8. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3-*n*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>n</sup>Pr)-O}] (**15c**)

Synthetisiert nach Protokoll A

Ausbeute: 138 mg (63 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 50-51 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.3 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 3H, <sup>n</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.58-1.69 (m, 2H, <sup>n</sup>Pr-CH<sub>2</sub>), 1.76-1.88 (m, 11H, 3x Cp\*-CH<sub>3</sub> + <sup>n</sup>Pr-CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 3.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1H, P-CH(<sup>n</sup>Pr)). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 10.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.5 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.8 (s, <sup>n</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 13.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 20.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.9 Hz, P-C(H)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 32.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, P-C(H)-CH<sub>2</sub>), 55.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.2 Hz, P-CH(<sup>n</sup>Pr)), 64.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.9 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 132.7 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 138.2 (d,

$^{2,3}J_{P,C} = 1.9$  Hz, Cp\*), 141.3 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 6.1$  Hz, Cp\*), 144.2 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 8.1$  Hz, Cp\*), 214.9 (d,  $^2J_{P,C} = 15.5$  Hz, *cis*-CO), 219.0 (d,  $^2J_{P,C} = 2.9$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}P$ -NMR (125.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 68.4 (s).

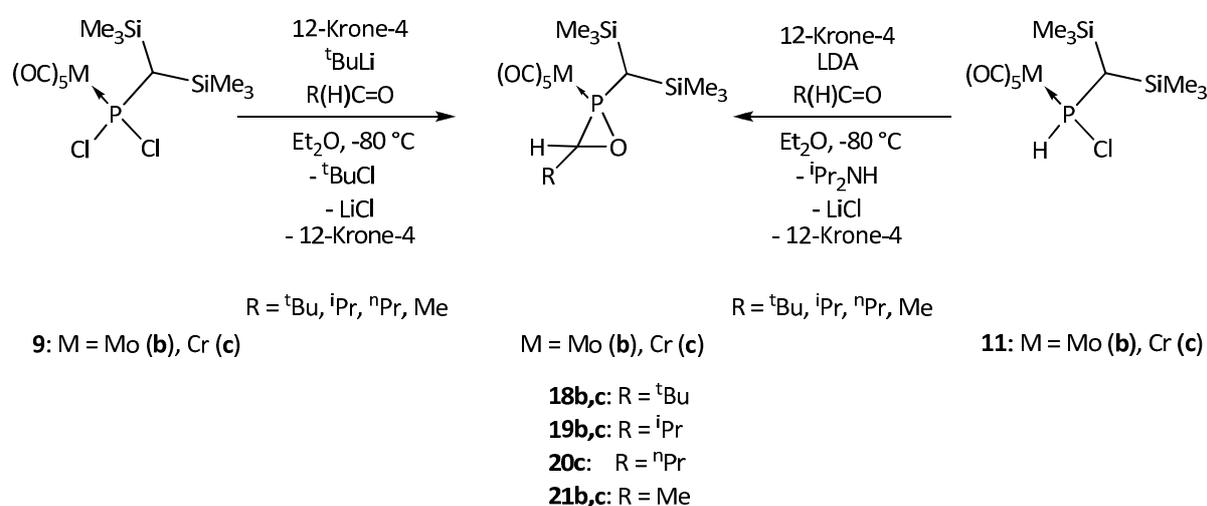
**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}Cr$ ):  $m/z$  (%) = 430 [M]<sup>++</sup> (20), 358 [(OC)<sub>5</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (18), 330 [(OC)<sub>4</sub>CrPCp\*]<sup>++</sup> (8), 290 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (38), 246 [(OC)CrPCp\*]<sup>++</sup> (30), 234 [CrP(O)Cp\*]<sup>++</sup> (100), 218 [CrPCp\*]<sup>++</sup> (25), 201 [Cp\*PCl]<sup>++</sup> (30), 166 [PCp\*]<sup>++</sup> (10), 133 [Cp\*-2H]<sup>++</sup> (15), 119 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (10), 105 (Cp\*-2Me)<sup>++</sup> (8), 91 [Cp\*-2Me-CH<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (4).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(CO)$   $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1945 (s), 1989 (m), 2068 (s).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>PCr (430.35) C 52.75 (53.03), H 5.43 (5.39).

**Röntgenstruktur**: GSTR134; 2 symmetrieunabhängige Moleküle in einer Elementarzelle; leichte Spaltung im zweiten Molekül (ca. 50 zu 50 Besetzung).

#### 4.6.2. Synthese der *P*-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierten Oxaphosphiranderivate des Chroms und Molybdäns **18/19b,c** und **20c**



**Protokoll A (19/20c):** Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 1.2 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt aus <sup>n</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) und Diisopropylamin in Et<sub>2</sub>O bei -20 °C) in Et<sub>2</sub>O wird eine Lösung von [M(CO)<sub>5</sub>{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HCP(H)Cl}] (**11b,c**) in Et<sub>2</sub>O, ein Äquivalent 12-Krone-4 und ein Äquivalent des entsprechenden Aldehyds gegeben (Tabelle 36). Nach zwei Stunden wird aus der auf -20 °C aufgetauten Suspension das Lösungsmittel im Vakuum (~ 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt und der entsprechende Oxaphosphirankomplex mit *n*-Pentan (3 x 12 mL) extrahiert. Diese

Verbindungen werden nach Entfernen des Lösungsmittels ggf. nochmals vorsichtig mit *n*-Pentan (1 mL) in der Kälte (-70 °C) gefällt bzw. umkristallisiert.

**Tabelle 36.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **19/20c**.

	R	Edukt <b>11b,c</b> <i>n</i> / mmol	LDA <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu$ L	Aldehyd <i>V</i> / $\mu$ L
<b>19c</b>	<sup>i</sup> Pr	0.29	0.4	79	27
<b>20c</b>	<sup>n</sup> Pr	0.26	0.5	41	27

Protokoll **B (18/19b, 18c)**: Eine auf -90 °C gekühlte Lösung von  $[M(CO)_5\{(Me_3Si)_2HPCl_2\}]$  (**9b,c**) in Et<sub>2</sub>O und 12-Krone-4 wird tropfenweise mit einer zweiten, ebenfalls vorgekühlten Lösung von <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) in Et<sub>2</sub>O versetzt. Anschließend wird zu der leicht gelblichen Suspension der entsprechende Aldehyd gegeben (Tabelle 37) und innerhalb von zwei Stunden langsam auf -20 °C erwärmt. Nunmehr wird aus dem Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels werden die Verbindungen säulenchromatographisch (-30 °C,  $\phi = 1$  cm, *h* = 1 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Petrolether/Et<sub>2</sub>O bis 90 : 10) gereinigt.

**Tabelle 37.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **18/19b** und **18c**.

	R	Edukt <b>9b,c</b> <i>n</i> / mmol	<sup>t</sup> BuLi <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu$ L	Aldehyd <i>V</i> / $\mu$ L
<b>18b,c</b>	<sup>t</sup> Bu	0.41	0.46	66	45
<b>19b</b>	<sup>i</sup> Pr	0.74	0.84	120	70

4.6.2.1. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}molybdän(0)}  
 $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH}(\text{tBu})\text{-O}]$  (**18b**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 145 mg (69 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 66-67 °C

Charakterisierung:  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 0.21 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.27 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.96 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 1.13 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.84 (s, 1H,  $\text{PCH}(\text{tBu})$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.5$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.1 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 4.2$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 21.7$  Hz,  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 67.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 23.9$  Hz,  $\text{PCH}(\text{tBu})$ ), 204.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 11.0$  Hz, *cis*-CO), 208.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 35.9$  Hz, *trans*-CO).  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 47.0 (s).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (60.0 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = -1.76 (d,  $^2J_{\text{P,Si}} = 4.4$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.1 (d,  $^2J_{\text{P,Si}} = 7.5$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (%) = 514  $[\text{M}]^{+}$  (25), 485  $[\text{M-CO-H}]^{+}$  (5), 460  $[\text{M-tBuH}]^{+}$  (30), 430  $[\text{M-3(CO)}]^{+}$  (10), 428.0  $[(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (15), 400.0  $[(\text{OC})_4\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (40), 372  $[(\text{OC})_3\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (30), 344  $[(\text{OC})_2\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (40), 316  $[(\text{OC})\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (28), 288  $[\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (25), 190  $[\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (15), 159  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^{+}$  (45), 73  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{+}$  (100).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1959$  (s), 1997 (w), 2078 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{MoO}_6\text{Si}_2\text{P}$  (512.49) C 40.11 (39.84), H 5.70 (5.68).

**Röntgenstruktur**: GSTR136.

4.6.2.2. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}molybdän(0)}  
 $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH}(\text{iPr})\text{-O}]$  (**19b**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 203 mg (55%)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 65-66 °C

Charakterisierung:  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 0.21 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.27 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.96 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 1.14 (d, 3H,  $^2J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz,  $\text{iPr-CH}_3$ ), 1.20 (d, 3H,  $^2J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.53-1.64 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.79 (d, 1H,  $^2J_{\text{P,H}} = 9.7$  Hz,  $\text{POC-H}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.4 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.5$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.6 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 11.0$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 64.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 25.6$  Hz,  $\text{PCH}(\text{iPr})$ ), 201.0 (s, *cis*-CO), 204.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 11.0$  Hz, *trans*-CO).  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 55.5 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 11.4$  Hz).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (60.0 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = -1.67 (d,  $^2J_{\text{P,Si}} = 4.8$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.1 (d,  $^2J_{\text{P,Si}} = 7.6$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (%) = 500  $[\text{M}]^{+\bullet}$  (35), 457  $[\text{M}-^i\text{Pr}]^{+\bullet}$  (40), 428  $[(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (35), 400  $[(\text{OC})_4\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (100), 344  $[(\text{OC})_2\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (83), 372  $[(\text{OC})_3\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (50), 316  $[(\text{OC})\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (100), 288  $[\text{MoP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (50), 270  $[(\text{OC})_3\text{MoP}(\text{O})\text{CC}_2\text{H}_5]^{+\bullet}$  (30), 73  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{+\bullet}$  (55).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1958$  (s), 1996 (s), 2077 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{MoO}_6\text{Si}_2\text{P}$  (498.49) C 37.78 (38.55), H 5.60 (5.46).

**Röntgenstruktur**: GSTR135.

4.6.2.3. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran- $\kappa\text{P}$ ]chrom(0)}}  
 $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH}(\text{tBu})\text{-O}]$  (**18c**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

*Ausbeute*: 69 mg (36 %)

*Charakterisierung*:  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm} = 0.21$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.28 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.99 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 1.15 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.85 (s, 1H,  $\text{P-CH}(\text{tBu})$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm} = 1.2$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.2$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 4.8$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 20.7$  Hz,  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 67.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 24.9$  Hz,  $\text{P-CH}(\text{tBu})$ ), 215.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 15.2$  Hz, *cis*-CO), 217.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12.9$  Hz, *trans*-CO).  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm} = 77.8$  (s).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (60.0 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm} = -2.2$  (d,  $^2J_{\text{P,Si}} = 4.3$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-0.63$  (d,  $^2J_{\text{P,Si}} = 7.8$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (%) = 468.0  $[\text{M}]^{+\bullet}$  (2), 382  $[(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (10), 356  $[\text{M}-4(\text{CO})]^{+\bullet}$  (20), 354  $[(\text{OC})_4\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (60), 328.0  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{+\bullet}$  (85), 298  $[(\text{OC})_2\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (5), 270.0  $[(\text{OC})\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (40), 242.0  $[\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (100), 168  $[\text{CrPH}(\text{CHSiMe}_3)]^{+\bullet}$  (20), 190  $[\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+\bullet}$  (15), 159  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^{+\bullet}$  (20), 110  $[(\text{OC})\text{CrPH}]^{+\bullet}$  (8), 73  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{+\bullet}$  (65).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1947$  (s), 1993 (m), 2070 (w), 2062 (w).

4.6.2.4. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}chrom(0)}  
[Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>3</sub>Si}<sub>2</sub>HCPCH(<sup>i</sup>Pr)-O}] (19c)

Synthetisiert nach Protokoll A

Ausbeute: 62 mg (65 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 86-87 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 0.21 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.27 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.01 (s, 1H, CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 3H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.58-1.75 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.1 Hz, P-CH(<sup>i</sup>Pr)). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.9 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 22.6 Hz, CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 64.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.2 Hz, PCH(<sup>i</sup>Pr)), 215.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.5 Hz, *cis*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 83.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz). <sup>29</sup>Si-NMR (60.0 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = -1.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,Si</sub> = 4.6 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,Si</sub> = 8.0 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>52</sup>Cr):  $m/z$  (%) = 454.1 [M]<sup>+</sup> (8), 411.1 [M-<sup>i</sup>Pr]<sup>+</sup> (2), 382.0 [(OC)<sub>5</sub>CrP(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (5), 354.0 [(OC)<sub>4</sub>CrP(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (67), 342.1 [M-4(CO)]<sup>+</sup> (15), 314.1 [M-5(CO)]<sup>+</sup> (100), 270.0 [(OC)CrP(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (30), 242.0 [CrP(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (92), 168 [CrPH(CHSiMe<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (24), 110 [(OC)CrPH]<sup>+</sup> (10), 197 [(OC)CrP(CH(SiMe<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (10), 73 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (18).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1949 (m), 1963 (m), 1929 (w), 2069 (w).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>CrO<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>P (454.52) C 42.72 (42.28), H 6.27 (5.99).

**Röntgenstruktur:** GSTR088.

4.6.2.5. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*n*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}chrom(0)}  
[Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>3</sub>Si}<sub>2</sub>HCPCH(<sup>n</sup>Pr)-O}] (20c)

Synthetisiert nach Protokoll A

Ausbeute: 51 mg (43 %)

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 0.21 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.26 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.99 (s, 1H, CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.03 (t, 3H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.61-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), , 3.17 (t, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.5 Hz, P-CH(<sup>n</sup>Pr)). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 13.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 30.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.7 Hz, CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 58.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 27.5 Hz, P-CH(<sup>n</sup>Pr)), 215.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.2 Hz, *cis*-CO), 219.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 81.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 17.8 Hz). <sup>29</sup>Si-NMR (60.0 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = -1.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,Si</sub> = 4.7 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,Si</sub> = 7.5 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (%) = 454  $[\text{M}]^{+}$  (40), 411  $[\text{M}-^n\text{Pr}]^{+}$  (2), 382  $[(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (10), 354  $[(\text{OC})_4\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (55), 314  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{+}$  (93), 270  $[(\text{OC})\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (25), 242  $[(\text{CrP}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^{+}$  (100), 73  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{+}$  (18).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1946 (m), 1963 (w), 1991 (s), 2069 (w).

#### 4.6.3. Reaktion von **9b** und **9c** mit Acetaldehyd und Propionaldehyd in Gegenwart von $^t\text{BuLi}$ und 12-Krone-4

Zu einer auf  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $[\text{M}(\text{CO})_5\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCl}_2\}]$  (**9b,c**) in  $\text{Et}_2\text{O}$  und 12-Krone-4 wird tropfenweise eine zweite, ebenfalls vorgekühlte Lösung von  $^t\text{BuLi}$  (1.6 M in *n*-Hexan) in  $\text{Et}_2\text{O}$  sowie der entsprechende Aldehyd gegeben (Tabelle 38) und innerhalb von zwei Stunden langsam auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktionslösung wird nunmehr  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Alle Versuche die Produkte durch Waschen mit *n*-Pentan oder Säulenchromatographie zu reinigen schlugen fehl, sodass die Produkte nur  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

Die Umsetzungen der Organomonophosphankomplexe mit LDA gemäß dem allgemeinen Protokoll **B** führten ebenfalls zum gleichen Ergebnis.

**Tabelle 38.** Reaktionsbedingungen für die Umsetzung der  $[\text{M}(\text{CO})_5\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCl}_2\}]$ -Komplexe (**9b,c**) mit den entsprechenden Aldehyden.

	R	Edukt <b>9b,c</b> <i>n</i> / mmol	$^t\text{BuLi}$ <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu\text{L}$	Aldehyd <i>V</i> / $\mu\text{L}$
<b>20b</b>	$^n\text{Pr}$	0.46	0.5	74	45
<b>21b</b>	Me	0.1	0.11	16	11.3
<b>21c</b>	Me	0.25	0.3	40	35

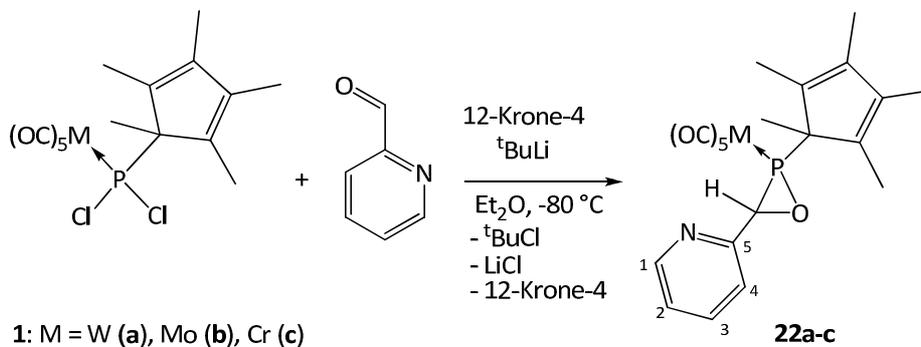
$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten:

Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCH}(^n\text{Pr})-\text{O}\}]$  **20b**:  $\delta / \text{ppm}$  = 61.1 (unbekannt, zu 23 %),  $\delta / \text{ppm}$  = 52.3 (unbekannt, zu 67.5 %),  $\delta / \text{ppm}$  = 45.4 (unbekannt, zu 9.5 %)

Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCH}(\text{Me})-\text{O}\}]$  **21b**:  $\delta / \text{ppm}$  = 61.1 (quint.,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 10.5 Hz, zu 23 %), 53.2 (quart.,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 15.5 Hz, zu 63 %), 44.7 (sext.,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 11. Hz,) zu 14 %

Komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPCH}(\text{Me})-\text{O}\}]$  **21c**:  $\delta / \text{ppm}$  = 89.8 (quint.,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 11.1 Hz, zu 12 %),  $\delta / \text{ppm}$  = 80.3 (quart.,  $^2J_{\text{P,H}}$  = 15.1 Hz, zu 88 %)

4.6.4. Synthese von *P*-Cp\*-substituierten Derivaten  $[M(CO)_5\{Me_5C_5PCH(o-Pyr)-O\}]$  (**22a-c**)



Zu einer Lösung von  $[M(CO)_5(Me_5C_5PCH_2)]$  (**1a-c**) und 12-Krone-4 in  $Et_2O$  (8 mL) wird eine auf  $-80\text{ °C}$  gekühlte Lösung von  $tBuLi$  (1.6 M in *n*-Hexan) in  $Et_2O$  (2 mL) gegeben. Die gelbe Suspension wird anschließend mit einem dreifachen Überschuss an Pyridinyl-2-carbaldehyd versetzt (Tabelle 39). Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nunmehr wird aus der rotbraunen Suspension das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) in der Kälte extrahiert. Aus der klaren gelben Lösung wird das Lösungsmittel erneut entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch ( $-20\text{ °C}$ ,  $\varnothing = 2\text{ cm}$ ,  $h = 2\text{ cm}$ ,  $Al_2O_3$ , Petrolether/ $Et_2O$  bis 50 : 50) gereinigt.

**Tabelle 39.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **22-c**.

	M	Edukt <b>1a-c</b> <i>n</i> / mmol	$tBuLi$ <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu L$	Aldehyd <i>V</i> / $\mu L$
<b>22a</b>	W	0.42	0.5	67	120
<b>22b</b>	Mo	0.5	0.5	81	143
<b>22c</b>	Cr	1.0	1.0	285	162

4.6.4.1. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*ortho*-pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(*o*-Pyr)-O}] (**22a**)

Ausbeute: 181 mg (72 %)

$T_{\text{Zers.}}$ : 98-99 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 0.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.9 Hz, 3H, Cp\* C<sup>1</sup> CH<sub>3</sub>), 1.60 (dd, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.64 (dd, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 4.5 Hz, d, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 4.61 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 2.4 Hz, 1H, P-CH(*o*-Pyr)), 6.62-6.68 (m, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>4</sup>) 7.11 (tq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>3</sup>), 7.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>2</sup>), 8.42 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>1</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.1 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 57.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.7 Hz, P-CH(*o*-Pyr)), 64.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 121.2 (d, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>2</sup>), 123.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>4</sup>), 133.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.1 Hz, Cp\*), 136.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>3</sup>), 138.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 142.8 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, Cp\*), 144.7 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 150.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>1</sup>), 156.3 (s, *ipso*-C<sub>Ar</sub><sup>5</sup>), 194.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>W,C</sub> = 125.4 Hz, *cis*-CO), 195.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.8 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 31.7 (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 309.0 Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W):  $m/z$  (%) = 597 [M]<sup>++</sup> (20), 561 [M-CO]<sup>++</sup> (45), 513 [M-3(CO)]<sup>++</sup> (10), 485 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (10), 462 [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO-CO]<sup>++</sup> (18), 457 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (70), 406 [M-3(CO)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO]<sup>++</sup> (100), 378 [M-4(CO)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO]<sup>++</sup> (65), 299 [W(CO)<sub>3</sub>P]<sup>++</sup> (30), 271 [W(CO)<sub>2</sub>P]<sup>++</sup> (20), 243 [W(CO)P]<sup>++</sup> (5), 166 [PCp\*]<sup>++</sup> (5), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (40), 119 [Cp\*-Me-H]<sup>++</sup> (30), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (25), 91 [Cp\*-2Me-CH<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (18).

**IR** (Auswahl, ATR)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1911 (s), 1989 (w), 2076 (m) sowie bei 1589 ( $\tilde{\nu}$  (C=N)).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>6</sub>PMo (597.2) C 42.64 (42.23), H 3.59 (3.38), N 2.34 (2.35).

**Röntgenstruktur:** GSTR251.

CV:	Bedingungen	$E / V$	$E / V$ gg. Fc <sup>+</sup> /Fc
Ag/AgCl	start: -3.3 V	-2.612 (Red)	-3.242 (Red)
Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1° vertex: 1.8 V	-1.230 (Ox)	-1.86 (Ox)
0.06 mmol	2° vertex: -3.3 V		
	Scan rate: 0.5 V/s		

4.6.4.2. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*ortho*-pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]molybdän(0)}<sup>a</sup> [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(*o*-Pyr)-O}] (**22b**)

Ausbeute: 80 mg (31 %)

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.20 (s, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.0 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 4.64 (s, 1H, P-CH(*o*-Pyr)), 7.20 (m<sub>C</sub>, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>4</sup>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>3</sup>), 7.66 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>2</sup>), 8.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>1</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.5 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.1 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.4 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 56.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.5 Hz, P-CH(*o*-Pyr)), 64.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.0 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 120.8 (d, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>2</sup>), 123.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>4</sup>), 133.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 136.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>3</sup>), 137.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.7 Hz, Cp\*), 142.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.9 Hz, Cp\*), 144.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 149.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>1</sup>), 155.9 (s, ipso-C<sub>Ar</sub><sup>5</sup>), 203.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.4 Hz, *cis*-CO), 206.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.6 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 53.4 (s).

MS (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>98</sup>Mo): m/z (%) = 483 [M-CO]<sup>++</sup> (11), 427 [M-3(CO)]<sup>++</sup> (5), 371 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (31), 292 [MoPOCp\*-H]<sup>++</sup> (35), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (50), 89 [Cp\*-3Me-H]<sup>++</sup> (100).

IR (Auswahl, ATR) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1922 (s), 1984 (s), 2086 (s) sowie bei 1552 (ν(C=N)).

4.6.4.3. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3-*ortho*-pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)}<sup>a</sup> [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(*o*-Pyr)-O}] (**22c**)

Ausbeute: 200 mg (42 %)

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.6 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 4.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, PCH(*o*-Pyr)), 7.19 (m<sub>C</sub>, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>4</sup>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>3</sup>), 7.66 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>2</sup>), 8.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.2 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub><sup>1</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 11.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.8 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.0 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.7 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.4 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.9 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 56.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.3 Hz, P-CH(*o*-Pyr)), 65.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.8 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 121.0 (d, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>2</sup>), 123.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>4</sup>), 133.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz, Cp\*), 136.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C<sub>Ar</sub><sup>3</sup>), 137.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*), 142.6 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.1 Hz, Cp\*), 144.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz, Cp\*), 149.8 (d,

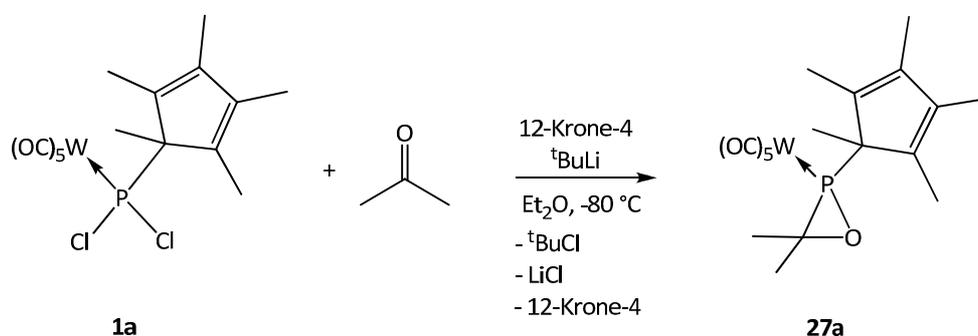
<sup>a</sup> Diese Verbindungen wurden freundlicherweise von M. Käseborn im Rahmen seines ACF-Praktikums synthetisiert und für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt.

$^4J_{P,C} = 1.7$  Hz,  $C_{Ar}^1$ ), 155.6 (s, *ipso*- $C_{Ar}^5$ ), 214.2 (d,  $^2J_{P,C} = 14.2$  Hz, *cis*-CO), 216.3 (d,  $^2J_{P,C} = 1.4$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 77.7 (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}Cr$ ):  $m/z$  (%) = 465 [M] $^{+}$  (32), 437 [M-CO] $^{+}$  (30), 409 [M-2(CO)] $^{+}$  (8), 381 [M-3(CO)] $^{+}$  (13), 353 [M-4(CO)] $^{+}$  (20), 325 [M-5(CO)] $^{+}$  (100), 246 [M-5(CO)-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N] $^{+}$  (8), 218 [CrPCp\*] $^{+}$  (10), 190 [CrPCp\*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] $^{+}$  133 [Cp\*-2H] $^{+}$  (3), 79 [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N] $^{+}$  (1).

**IR** (Auswahl, ATR)  $\nu(CO) \tilde{\nu} / cm^{-1} = 1919$  (s), 1996 (s), 2071 (s) sowie bei 1558 ( $\nu(C=N)$ ).

#### 4.6.5. Synthese von {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3,3-dimethyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCMe<sub>2</sub>O}] (**27a**)



Eine auf -80 °C gekühlte Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)] (**1a**) (1.0 g, 1.78 mmol) und 12-Krone-4 (0.26 mL, 1.6 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird ebenfalls mit einer vorgekühlten Lösung von <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) (1.2 mL, 1.9 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) versetzt. Zu der leicht gelblichen Suspension wird anschließend ein deutlicher Überschuss an Aceton gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nunmehr wird aus der gelborangen Suspension das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 20 mL) extrahiert. Aus der klaren gelben Lösung wird das Lösungsmittel erneut entfernt und das Produkt durch Fällen mit *n*-Pentan (1 mL) bei -70 °C gereinigt.

**Ausbeute:** 849 mg (87 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 118 °C

**Charakterisierung:**  $^1H$ -NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.15 (d,  $^3J_{P,H} = 10.9$  Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.60 (d,  $^3J_{P,H} = 13.9$  Hz, 3H, P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77-1.83 (m, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.94 (d,  $^3J_{P,H} = 7.6$  Hz, 3H, P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.00 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.4 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 3.2$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.3$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.1 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 2.6$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.4 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.0$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 18.1 (d,  $^2J_{P,C} = 5.5$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 23.0 (d,  $^2J_{P,C} = 1.3$  Hz, P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.1 (d,  $^2J_{P,C} = 8.1$  Hz, P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 64.3 (d,  $^1J_{P,C} = 18.1$  Hz, P-C(Me)<sub>2</sub>), 134.4 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 9.4$  Hz, Cp\*), 141.3 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 5.5$  Hz, Cp\*), 144.3 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 9.1$  Hz, Cp\*), 144.4 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 8.1$  Hz, Cp\*), 195.5

(d,  $^2J_{p,c} = 8.1$  Hz, *cis*-CO), 196.5 (d,  $^2J_{p,c} = 34.9$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 46.9 ( $s_{\text{sat}}$ ,  $^1J_{p,w} = 293.7$  Hz).

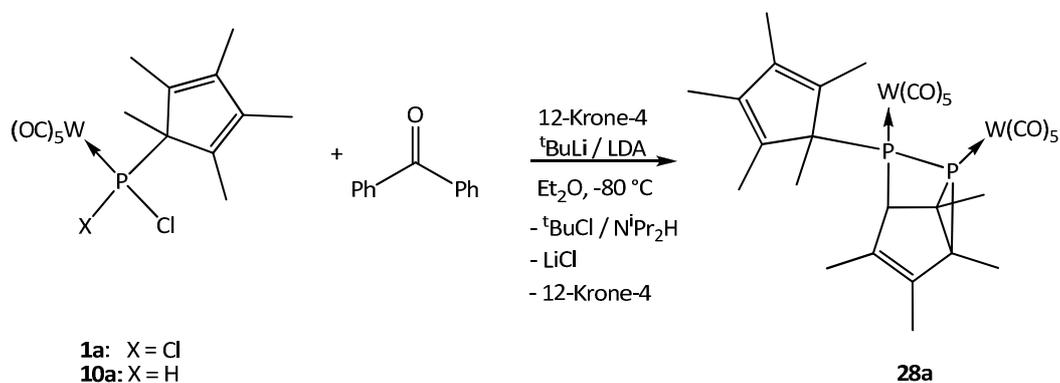
**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  (%) = 548.0  $[\text{M}]^{++}$  (18), 490  $[(\text{OC})_5\text{WPCp}^*]^{++}$  (45), 464.1  $[\text{M}-3(\text{CO})]^{++}$  (5), 406  $[(\text{OC})_2\text{WPCp}^*]^{++}$  (100), 378.0  $[(\text{OC})\text{WPCp}^*]^{++}$  (30), 299  $[(\text{OC})_3\text{WP}]^{++}$  (30), 271  $[(\text{OC})_2\text{WP}]^{++}$  (30), 243  $[(\text{OC})\text{WP}]^{++}$  (5), 135  $[\text{Cp}^*]^{++}$  (80), 119  $[\text{Cp}^*-\text{Me}-\text{H}]^{++}$  (40), 91  $[\text{Cp}^*-\text{2Me}-\text{CH}_2]^{++}$  (15).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1945$  (s), 1982 (w), 2073 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{PW}$  (548.17) C 39.17 (39.44), H 3.89 (3.86).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda / \text{nm}$  ( $\log \epsilon$ ) = 239 (1.068), 273 (0.277), 304 (0.283).

#### 4.6.6. Reaktion von **1a** bzw. **10a** mit Benzophenon in Gegenwart einer Organolithiumbase und 12-Krone-4



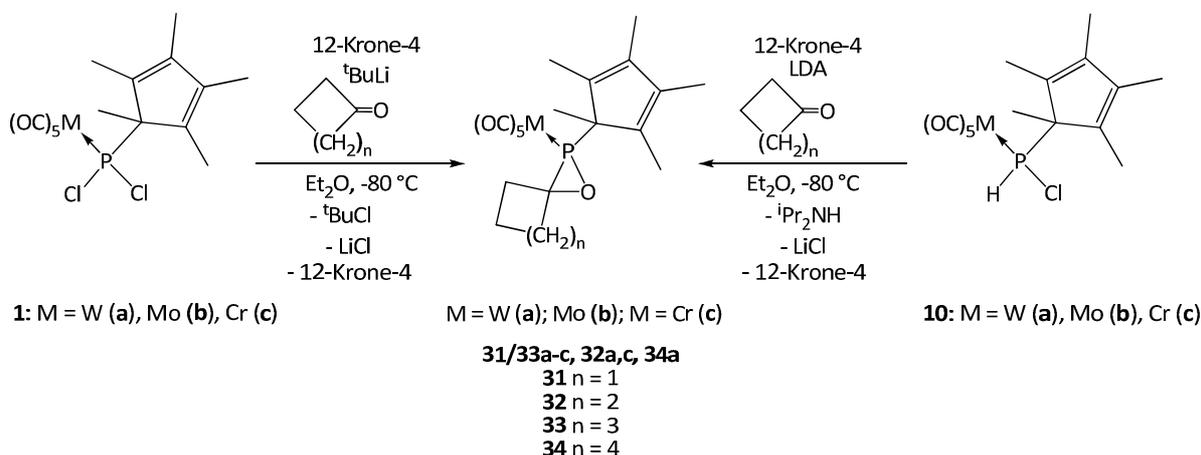
Zur Synthese des C-diphenyl-substituierten Oxaphosphirankomplexes wurde sowohl Protokoll **A** (ausgehend von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCL}_2)]$ ) (**1a**) als auch Protokoll **B** (ausgehend von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}(\text{H})\text{Cl})]$ ) (**10a**) verwendet. Zudem wurde Benzophenon in einem 2-, 5- und 10-fachen Überschuss sowohl als Feststoff als auch als Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Des Weiteren wurden einige Versuche in THF als Lösungsmittel durchgeführt. In allen durchgeführten Reaktionen wurde sehr selektiv die Bildung des bekannten Diphosphan-Komplexes **28a**<sup>[55]</sup> beobachtet ( $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  / ppm = 41.4 ( $^1J_{p,w} = 225.1$  Hz,  $^1J_{p,p} = 142.4$  Hz),  $\delta$  / ppm = -101.6 ( $^1J_{p,w} = 234.0$  Hz,  $^1J_{p,p} = 142.4$  Hz)). Die  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopischen Daten stimmten mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[55]</sup>

#### 4.6.7. Reaktion von **2a** mit Benzaldehyd in Gegenwart von <sup>t</sup>BuLi und 12-Krone-4

Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>)] (**2a**) (53.6 mg, 0.1 mmol) und 12-Krone-4 (16 µL, 0.1 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2 mL) wird langsam <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) (0.07 mL, 0.11 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wird anschließend mit 1, 2 bzw. 3 Äquivalenten sowie einem 30-fachen Überschuss an Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nunmehr wird aus der orangebraunen Suspension eine <sup>31</sup>P-NMR-Probe entnommen.

Nur in einem einzigen Fall konnte in einer unselektiven Reaktion vermutlich die Bildung des gewünschten Oxaphosphirankomplexes beobachtet werden (Hauptsignal  $\delta(^{31}\text{P}) = 86.3$  ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 307.7$  Hz). Im Bereich von 80-90 ppm wurden weitere Produkte mit schlecht erkennbaren Kopplungskonstanten erhalten. In allen anderen Fällen bildete sich zwar unvollständig aber dennoch selektiv ein Produkt mit der chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}) = 150.3$  ppm (sext,  $^1J_{\text{W,P}} = 391.6$  Hz,  $^2J_{\text{P,H}} = 11$  Hz).

#### 4.7. Allgemeine Synthesevorschriften für *P*-Cp\*-substituierte Spirooxaphosphirankomplexe **31/33a-c**, **32a,c** und **34a**



Protokoll **A (31b, 33a)**: Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 1.2 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA, frisch hergestellt aus <sup>n</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) und Diisopropylamin in Et<sub>2</sub>O bei -20 °C) in Et<sub>2</sub>O wird eine Lösung von [M(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>P(H)Cl)] (**10a-c**) in Et<sub>2</sub>O, ein Äquivalent 12-Krone-4 und drei Äquivalente des entsprechenden Cycloketons gegeben (Tabelle 40). Nach zwei Stunden wird aus den auf -20 °C aufgetauten Suspensionen das Lösungsmittel im Vakuum (~ 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt und die Oxaphosphirankomplexe mit *n*-Pentan (3 x 12 mL) extrahiert. Diese werden nach Entfernen

des Lösungsmittels teilweise säulenchromatographisch gereinigt (-30 °C,  $\phi = 1$  cm,  $h = 1$  cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Petrolether/ $\text{Et}_2\text{O}$  bis 50 : 50) und ggf. nochmals mit *n*-Pentan (1 mL) in der Kälte umkristallisiert.

**Tabelle 40.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **31b** und **33a**.

	M	n	Edukt <b>10a-c</b> <i>n</i> / mmol	LDA <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu\text{L}$	Aldehyd <i>V</i> / $\mu\text{L}$
<b>31b</b>	Mo	1	0.46	0.55	74	49
<b>33a</b>	W	3	0.33	0.40	53	100

Protokoll **B (31-33a, 31/28c)**: Zu einer Lösung von  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCl}_2)]$  (**1a-c**) und 12-Krone-4 in  $\text{Et}_2\text{O}$  (12 mL) wird eine auf -80 °C gekühlte Lösung von  $^t\text{BuLi}$  (1.6 M in *n*-Hexan) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 mL) gegeben. Die gelbe Suspension wird anschließend mit einem dreifachen Überschuss des entsprechenden Cycloketons versetzt (Tabelle 41). Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nunmehr wird aus der gelben Suspension das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) extrahiert. Aus der klaren gelben Lösung wird das Lösungsmittel erneut entfernt und das Produkt durch Fällern mit *n*-Pentan (1 mL) bei -70 °C gereinigt.

**Tabelle 41.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **31-33a** und **31/32c**.

	M	n	Edukt <b>1a-c</b> <i>n</i> / mmol	$^t\text{BuLi}$ <i>n</i> / mmol	12-Krone-4 <i>V</i> / $\mu\text{L}$	Aldehyd <i>V</i> / $\mu\text{L}$
<b>31a</b>	W	1	0.21	0.22	33	22
<b>31c</b>	Cr		0.70	0.77	113	75
<b>32a</b>	W	2	0.30	0.36	43	79
<b>32c</b>	Cr		0.26	0.29	42	69
<b>33a</b>	W	3	0.46	0.65	66	93

4.7.1. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.3]-hexan- $\kappa$ P]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O)}] (**31a**)

Synthetisiert nach Protokoll B

Ausbeute: 71 mg (60 %)

$T_{\text{Zers.}}$ : 120 °C

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 0.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.8 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.02-2.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37-2.54 (m, 1H, CH), 2.63-2.79 (m, 1H, CH), 2.85-3.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.1 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.3 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.9 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 15.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 33.6 (s, CH<sub>2</sub>), 34.6 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 64.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.0 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 69.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.3 Hz, ipso-C), 133.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 139.7 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4 Hz, Cp\*), 141.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, Cp\*), 144.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 195.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.7 Hz, cis-CO), 196.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 34.9 Hz, trans-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 38.4 ppm (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 293.0 Hz).

MS (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W):  $m/z$  (%) = 560 [M]<sup>++</sup> (5), 490 [(M-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)<sup>++</sup>] (40), 406 [(M-3(CO)-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)<sup>++</sup>] (100), 378 [(M-4(CO)-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)<sup>++</sup>] (5), 299 [(W(CO)<sub>3</sub>P)<sup>++</sup>] (20), 271 [(W(CO)<sub>2</sub>P)<sup>++</sup>] (15), 243 [W(CO)P]<sup>++</sup> (5), 166 [PCp\*]<sup>++</sup> (8), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (70), 119 [Cp\*-Me-H]<sup>++</sup> (30), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (25), 91 [Cp\*-2Me-CH<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (18).

IR (Auswahl, ATR)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1946 (s), 2074 (m).

EA (gef./ber. (%)): C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>PW (560.18) C 40.80 (40.74), H 3.91 (3.78).

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda / \text{nm}$  (log  $\epsilon$ ): 241 (1.042), 273 (0.361).

Röntgenstruktur: GSTR193.

4.7.2. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.4]-heptan- $\kappa$ P]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-O)}] (**32a**)

Synthetisiert nach Protokoll B

Ausbeute: 105 mg (61 %)

$T_{\text{Zers.}}$ : 78 °C

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.33-1.52 (m, 5H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.03-2.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.15-2.25 (m, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.2 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.5 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.0 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 17.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.5 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 24.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 27.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 33.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 39.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 65.2 (d,

$^1J_{P,C} = 12.3$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 73.9 (d,  $^1J_{P,C} = 20.0$  Hz, ipso-C), 134.7 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 8.7$  Hz, Cp\*), 141.0 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 2.6$  Hz, Cp\*), 141.7 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 6.8$  Hz, Cp\*), 144.6 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 7.8$  Hz, Cp\*), 196.2 (d,  $^2J_{P,C} = 8.4$  Hz, cis-CO), 197.2 (d,  $^2J_{P,C} = 33.9$  Hz, trans-CO).  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 41.6 ( $s_{\text{sat}}$ ,  $^1J_{W,P} = 293.3$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{184}W$ ):  $m/z$  (%) = 574 [M]<sup>+</sup> (38), 506 [M-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (25), 490 [M-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> (36), 450 [M-2(CO)-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (50), 434 [W(CO)<sub>3</sub>PCp\*]<sup>+</sup> (85), 406.0 [W(CO)<sub>2</sub>PCp\*]<sup>+</sup> (55), 134 [Cp\*-H]<sup>+</sup> (100), 119 [Cp\*-Me-H]<sup>+</sup> (50), 105 [Cp\*-2Me]<sup>+</sup> (32), 91 [Cp\*-2Me-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (22).

**IR** (Auswahl, ATR)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1945$  (s), 1983 (w), 2073 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>PW (574.21) C 42.54 (41.83), H 4.08 (4.04).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  / nm (log  $\epsilon$ ): 236 (1.090), 287 (0.128).

**Röntgenstruktur**: GSTR233; 2 unabhängige Moleküle.

#### 4.7.3. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.5]-octan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-O)}] (**33a,a'**)

Synthetisiert nach Protokoll **A** und **B**

**Ausbeute**: 105 mg (54 %) bzw. 157 mg (58 %)  $T_{\text{Schmelz.}}$ : 95 °C

**Charakterisierung**: **a**  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.16 (d,  $^3J_{P,H} = 10.4$  Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.79 (d,  $^{3,4}J_{P,H} = 4.4$  Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.53-1.73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.14-2.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.0 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 3.4$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.3 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.0$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.5 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 2.4$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 0.9$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 18.0 (d,  $^2J_{P,C} = 5.7$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 25.5 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 3.6$  Hz, CH<sub>2</sub>), 25.8 (s, CH<sub>2</sub>), 25.8 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 0.9$  Hz, CH<sub>2</sub>), 32.0 (s, CH<sub>2</sub>), 37.7 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 7.7$  Hz, CH<sub>2</sub>), 64.3 (d,  $^1J_{P,C} = 15.0$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 69.4 (d,  $^1J_{P,C} = 14.7$  Hz, ipso-C), 134.8 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 10.1$  Hz, Cp\*), 141.3 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 8.3$  Hz, Cp\*), 141.4 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 4.8$  Hz, Cp\*), 143.6 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 8.5$  Hz, Cp\*), 195.5 (d,  $^2J_{P,C} = 8.3$  Hz, cis-CO), 196.6 (d,  $^2J_{P,C} = 34.9$  Hz, trans-CO).  **$^{31}P$ -NMR** (125.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 50.2 ( $s_{\text{sat}}$ , br,  $^1J_{W,P} = 293.7$  Hz) zu 87 %. **a'**  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.06 (d,  $^3J_{P,H} = 12.7$  Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.84 (d,  $^3J_{P,H} = 7.0$  Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.53-1.73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.14-2.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.0 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 3.4$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.3 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.0$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.5 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 2.4$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 0.9$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 18.0 (d,  $^2J_{P,C} = 5.7$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 25.9 (s, CH<sub>2</sub>), 25.7 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 5.0$  Hz, CH<sub>2</sub>), 25.1 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 11.6$  Hz, CH<sub>2</sub>), 30.9 (s, CH<sub>2</sub>), 36.5 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 7.2$  Hz, CH<sub>2</sub>), 63.6 (d,  $^1J_{P,C} = 11.6$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 70.7 (d,  $^1J_{P,C} = 19.1$  Hz, ipso-C), 135.3 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 8.6$  Hz, Cp\*), 140.7 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 4.2$  Hz, Cp\*), 140.8 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 4.0$  Hz, Cp\*), 146.7 (s, Cp\*), 194.7 (d,  $^2J_{P,C} = 7.7$  Hz, cis-CO), 196.1 (d,  $^2J_{P,C} = 24.7$  Hz, trans-CO).  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 60.7 ( $s_{\text{sat}}$ ,  $^1J_{W,P} = 283.5$  Hz) zu 13 %.

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  (%) = 588  $[\text{M}]^{++}$  (10), 532  $[\text{M}-2(\text{CO})]^{++}$  (7), 490  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}]^{++}$  (40), 448.0  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{++}$  (25), 406  $[\text{W}(\text{CO})_2\text{PCp}^*]^{++}$  (100), 327  $[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}]^{++}$  (20), 299  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}]^{++}$  (25), 271  $[\text{W}(\text{CO})_2\text{P}]^{++}$  (10), 135  $[\text{Cp}^*]^{++}$  (75), 119  $[\text{Cp}^*-\text{Me}-\text{H}]^{++}$  (50), 105  $[\text{Cp}^*-\text{2Me}]^{++}$  (32), 91  $[\text{Cp}^*-\text{2Me}-\text{CH}_2]^{++}$  (22).

**IR** (Auswahl, ATR)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1943 (s), 1982 (w), 2073 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PW}$  (588.23) C 40.81 (40.88), H 4.58 (4.28).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda / \text{nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 240 (1.417).

**Röntgenstruktur**: GSTR229.

4.7.4. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.3]-hexan-*kP*]molybdän(0)}  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\overline{\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}}\}]$  (**31b**)

*Anmerkung*: Der Komplex lässt sich sowohl nach dem oben beschrieben als auch nach dem nachfolgenden Protokoll selektiv darstellen.

Synthetisiert nach Protokoll **A**

*Ausbeute*: 126 mg (58 %)

$T_{\text{Schmelz}}$ : 112 °C

*Charakterisierung*:  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm}$  = 0.93 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 10.9$  Hz, 3H,  $\text{Cp}^*-\text{C}^1-\text{CH}_3$ ), 1.82 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 4.8$  Hz, 6H,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 1.80 (s, 3H,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 1.99-2.24 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35-2.50 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 2.67-2.82 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 2.86-3.06 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta / \text{ppm}$  = 11.1 (d,  $^3,4J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 11.5 (d,  $^3,4J_{\text{P,C}} = 6.2$  Hz,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 11.7 (d,  $^3,4J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 12.3 (d,  $^3,4J_{\text{P,C}} = 1.6$  Hz,  $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ), 14.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 4.8$  Hz,  $\text{Cp}^*-\text{C}^1-\text{CH}_3$ ), 15.0 (d,  $^2,3J_{\text{P,C}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 33.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 34.5 (d,  $^2,3J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 64.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 16.5$  Hz,  $\text{Cp}^*-\text{C}^1$ ), 67.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 7.4$  Hz, *ipso-C*), 133.2 (d,  $^2,3J_{\text{P,C}} = 8.4$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 139.8 (d,  $^2,3J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 141.0 (d,  $^2,3J_{\text{P,C}} = 6.1$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 144.2 (d,  $^2,3J_{\text{P,C}} = 8.1$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 204.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.7$  Hz, *cis-CO*), 207.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 35.6$  Hz, *trans-CO*).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 59.5$  (s).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (%) = 474  $[\text{M}]^{++}$  (3), 404  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^{++}$  (55), 376  $[\text{M}-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^{++}$  (10), 334  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{++}$  (15), 320  $[\text{M}-3(\text{CO})-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^{++}$  (100), 292  $[(\text{CO})\text{MoPCp}^*]^{++}$  (77), 258 (überlappende Signale) $^{++}$  (90), 166  $[\text{PCp}^*]^{++}$  (20), 135  $[\text{Cp}^*]^{++}$  (70), 119  $[\text{Cp}^*-\text{Me}-\text{H}]^{++}$  (35), 105  $[\text{Cp}^*-\text{2Me}]^{++}$  (30), 91  $[\text{Cp}^*-\text{2Me}-\text{CH}_2]^{++}$  (18).

**IR** (Auswahl, ATR)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1953 (s), 2075 (m).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{MoO}_6\text{P}$  (472.28) C 48.59 (48.32), H 4.62 (4.48).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda / \text{nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 246 (1.207), 300 (0.288).

**Röntgenstruktur**: GSTR225; bewertet mit A1.

4.7.5. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphaspiro[2.3]-hexan-κP]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-O}] (**31c**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 168 mg (56 %)

$T_{\text{zers.}}$ : 117 °C

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 0.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.3 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.81 (m, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.03-2.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37-2.53 (m, 1H, CH) 2.73-2.86 (m, 1H, CH), 2.89-3.08 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 11.1 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.2 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.2 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 15.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 34.2 (s, CH<sub>2</sub>), 34.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 65.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.5 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 68.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.7 Hz, ipso-C), 133.1 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.1 Hz, Cp\*), 139.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*), 141.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, Cp\*), 144.6 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Cp\*), 204.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, cis-CO), 207.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 35.6 Hz, trans-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 83.8 (s).

MS (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>52</sup>Cr): m/z (%) = 428 [M]<sup>++</sup> (20), 358 [M-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>++</sup> (40), 330 [M-CO-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>++</sup> (20), 316 [(M-4(CO))]<sup>++</sup> (5), 288 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (95), 246 [(OC)CrPCp\*]<sup>++</sup> (100), 218 [CrPCp\*]<sup>++</sup> (80), 133 [Cp\*-2H]<sup>++</sup> (20), 119 [Cp\*-Me-H]<sup>++</sup> (10), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (5), 52 [Cr]<sup>++</sup> (25).

IR (Auswahl, ATR) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1948 (s), 2067 (m).

EA (gef./ber. (%)): C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>CrO<sub>6</sub>P (428.37) C 53.02 (53.28), H 5.07 (4.94).

Röntgenstruktur: GSTR226.

CV:	Bedingungen	E / V	E / V gg. Fc <sup>+</sup> /Fc	-20 °C E / V	E / V gg. Fc <sup>+</sup> /Fc
	Ag/AgCl	start: -3.3 V	-2.394 (Red)	-3.024 (Red)	-0.880 (Red) -1.51 (Red)
	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1° vertex: 1.8 V	-1.278 (Ox)	-1.908 (Ox)	-0.192 (Red) -0.82 (Red)
	0.06 mmol	2° vertex: -3.3 V	0.672 (Ox)	0.042 (Ox)	
		Scan rate: 0.1 V/s	0.555 (Red)	-0.075 (Red)	

4.7.6. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.4]-heptan-κP]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)-O}] (**32c**)

Synthetisiert nach Protokoll **B**

Ausbeute: 58 mg (51 %)

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.9 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.70-1.79 (m, 5H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 4.8 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.7 Hz, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.19-2.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.41-2.54 (m, 1H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 11.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.0 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 18.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.5 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 25.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 26.7 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 29.9 (s, CH<sub>2</sub>), 33.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 38.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 66.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.7 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 72.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, *ipso*-C), 134.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.1 Hz, Cp\*), 140.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Cp\*), 141.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, Cp\*), 144.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Cp\*), 215.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, *cis*-CO), 219.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, *trans*-CO).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 98.0 (s).

**IR** (Auswahl, Nujol) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1943 (s), 1984 (w), 2066 (m).

4.7.7. Versuch der Darstellung von [M(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-O}] (**33b,c**) und [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)-O}] (**34a**)

Zur Darstellung der Spirooxaphosphiranderivate **33a,c** und **34a** wurde Protokoll **B** verwendet:

**Tabelle 42.** Reaktionsbedingungen für die Umsetzung der [M(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)]-Komplexe (**1a-c**) mit den entsprechenden Cycloketonen.

	M	n	Edukt <b>1a-c</b> n / mmol	<sup>t</sup> BuLi n / mmol	12-Krone-4 V / μL	Aldehyd V / μL
<b>33b</b>	Mo	3	0.1	0.11	16	31
<b>33c</b>	Cr	3	0.55	0.56	88	170
<b>34a</b>	W	4	0.1	0.11	16	34

Alle Versuche diese Verbindungen zu isolieren, schlugen aufgrund von unvollständigen und unselektiven Reaktionen fehl. Die Verbindungen konnten somit nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

[Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-O}] (**33b**): δ = 67.9 ppm; (**33b'**): δ = 79.5 ppm; Verhältnis 87 : 13.

[Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-O}] (**33c**): δ = 92.4 ppm; (**33c'**): δ = 133.3 ppm; Verhältnis 83 : 17.

[W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)-O}] (**34a**): δ = 49.3 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 296.6 Hz).

#### 4.7.8. Reaktionen von **1a** mit Cycloketonen in Gegenwart von <sup>t</sup>BuLi und 12-Krone-4 in THF

Eine auf -80 °C gekühlte Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)] (**1a**) und 12-Krone-4 in THF (2 mL) wird langsam mit <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Zu der gelben Suspension wird anschließend ein dreifacher Überschuss des entsprechenden Cycloketons gegeben (Tabelle 43). Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der gelborangen Suspension wird nunmehr eine <sup>31</sup>P-NMR-Probe entnommen und für einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle) und anschließend auf 60 °C erwärmt.

**Tabelle 43.** Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von [W(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)] (**1a**) mit Cycloketonen in THF.

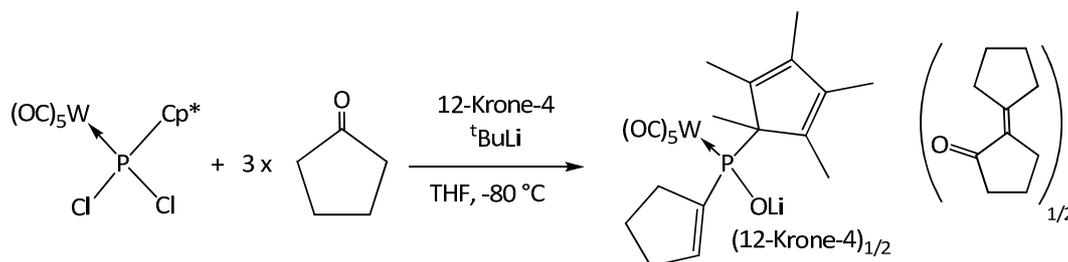
n	Edukt <b>1a</b> m / mg	<sup>t</sup> BuLi: n / mmol	12-Krone-4 V / μL	Cycloketon V / μL
1	56.0	0.11	16	19
2	57.2	0.11	17	27
3	55.8	0.11	16	31

Bei der Verwendung von Cyclobutanon wurde selektiv die Bildung des entsprechenden Spirooxaphosphiran-komplexes beobachtet. Erst nach Erwärmen auf 60 °C für mehrere Stunden bildeten sich langsam weitere Produkte.

Im Falle von Cyclohexanon wurde neben dem Spirooxaphosphiran-komplex **33a,a'** auch die Bildung des Diphosphan-Komplexes **28a**<sup>[55]</sup> beobachtet.

Nur die Umsetzung mit Cyclopentanon führte nach mehreren Tagen zur Bildung von zwei weiteren Produkten ( $\delta(^{31}\text{P}) = 86.0 \text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{W,P}} = 269.4 \text{ Hz}$ ) und  $\delta(^{31}\text{P}) = 113.9 \text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{W,P}} = 273.3 \text{ Hz}$ )), die nachfolgend beschrieben werden.

4.7.8.1. Synthese von {Lithium(12-Krone-4)}{pentacarbonyl[1-cyclopenten-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphinoat- $\kappa$ P]wolfram(0)} {2-Cyclopentylidencyclopentanon} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-OLi(12-Krone-4)<sub>0.5</sub>}]<sub>n-m</sub>[C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O]<sub>n</sub> (**41a**)



Eine Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)] (**1a**) (62.7 mg, 0.11 mmol) und 12-Krone-4 (18  $\mu$ L, 0.11 mmol) in THF (2.5 mL) wird auf -90 °C gekühlt. Anschließend werden zu der gelben Lösung langsam <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) (0.1 mL) und drei Äquivalente Cyclopentanon (30  $\mu$ L, 0.34 mmol) getropft. Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 5-6 Stunden gerührt (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle (zwei Produkte:  $\delta$  = 41.7 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 292.5 Hz) und  $\delta$  = 86.0 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 269.4 Hz)). Sobald die Bildung des Produktes mit der chemischen Verschiebung von 113.9 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 273.3 Hz) eintritt, wird aus der gelb-orangen Suspension das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit wenig *n*-Pentan (1 x 5 mL) extrahiert (Entfernung des Spirooxaphosphiran-Komplexes). Die leicht gelbliche Suspension wird erneut im Vakuum getrocknet und mit THF (3 x 5 mL) extrahiert. Das Produkt wird nach Entfernen des Lösungsmittels als gelbes Öl erhalten.

*Eigenschaften:* gelbes, mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl; sehr gut löslich in THF, mäßig löslich in *n*-Pentan, wenig löslich in Et<sub>2</sub>O, Petrolether, Benzol und Toluol.

*Ausbeute:* 43 %, bezogen auf NMR-Daten.

*Charakterisierung:* <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.2 Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 9H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.80-1.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.31-2.40 (m, CH<sub>2</sub>), 2.47-2.52 (m, CH<sub>2</sub>), 3.55 (s, 12-Krone-4), 5.97 (dq, 1H, J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.2 Hz, P-C=CH); 2-Cyclopentylidencyclopentanon:  $\delta$  / ppm = 1.60-1.65 (m, 2H, 2xCH<sub>2</sub>), 1.71-1.77 (m, 2H, 2xCH<sub>2</sub>), 2.11-2.17 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.21-2.28 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.66-2.76 (m, 1H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.9 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 0.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.4 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 0.9 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.8 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.8 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 15.8 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 26.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 34.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 36.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 68.4 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>), 70.1 (s, 12-Krone-4), 136.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, Cp\*), 137.5 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, Cp\*), 137.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.5 Hz, P-C=C<sub>Ring</sub>H), 139.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.7 Hz, Cp\*), 141.9 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.3 Hz, Cp\*), 156.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.7 Hz, P-C<sub>Ring</sub>=C), 201.7 (d<sub>sat</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.2 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W,C</sub> = 126.1 Hz, *cis*-CO), 203.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.4 Hz, *trans*-CO);

2-Cyclopentylidencyclopentanon:  $\delta$  / ppm = 205.5 (s, C=O), 157.0 (s, (O)C-C=C), 128.8 (s, (O)C-C=C), 40.2 (s, (O)C-CH<sub>2</sub>), 34.7 (s, CH<sub>2</sub>), 33.1 (s, CH<sub>2</sub>), 30.4 (s, CH<sub>2</sub>), 26.3 (s, CH<sub>2</sub>), 27.9 (s, CH<sub>2</sub>), 21.1 (s, CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 86.1 ppm (*s*<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 267.8 Hz). <sup>7</sup>Li-NMR (117.0 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = -6.75 ppm (s).

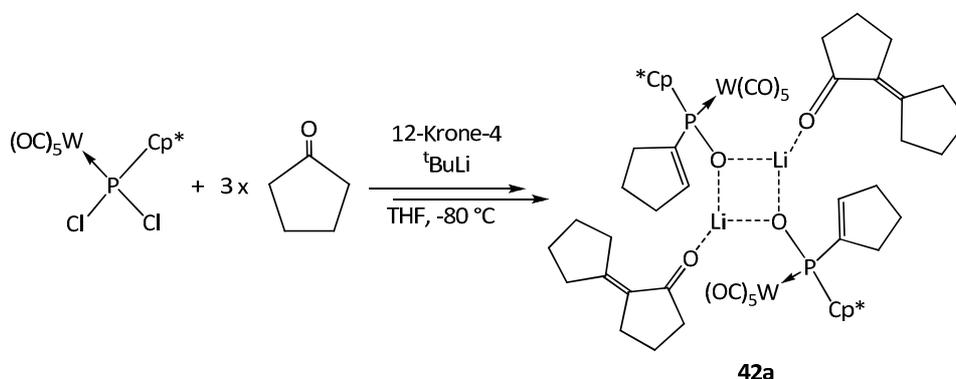
**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): *m/z* (%) = 150 (100) [M]<sup>+</sup> (2-Cyclopentylidencyclopentanon).

(ESI(-), -5 eV): *m/z* (%) = gef. 1153.1054 (ber. 1153.1051) [(Cp\*PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-O)W(CO)<sub>5</sub>Li]<sup>-</sup> (20), gef. 573.0670 (ber. 573.0672) [(Cp\*PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-O)W(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (100), 545.1 [(Cp\*PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-O)W(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (40), 507.0 [(Cp\*PHC(O)W(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (30), 403.1 [(Cp\*PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-O)W-2Me]<sup>-</sup> (55). (ESI+, 8 eV): *m/z* (%): gef. 939.309 (ber. 939.308) [(Cp\*PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-OLi<sub>2</sub>(12-Krone-4)<sub>2</sub>W(CO)<sub>5</sub>]<sup>++</sup> (100), 763.2 [(Cp\*PC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-OLi<sub>2</sub>(12-Krone-4))W(CO)<sub>5</sub>]<sup>++</sup> (20), 433.3 [(Cp\*PHC(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)-OLi(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1).

**IR** (Auswahl, ATR)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1900 (s, br), 2055 (w), 2066 (w).; 2-Cyclopentylidencyclopentanon: (Auswahl, ATR)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$  = 1133 (m), 1259 (m), 1448 (w), 1628 (m), 1692 (w), 2873 (m).

Diesbezüglich wurde auch Cyclopentanon (20  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) mit <sup>t</sup>BuLi (0.07 mL, 0.11 mmol) und 12-Krone-4 (16  $\mu\text{L}$ , 0.1 mmol) in THF (1 mL) und Et<sub>2</sub>O (1 mL) zur Reaktion gebracht und NMR-spektroskopisch (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) vermessen. Neben nicht umgesetztem Cyclopentanon wurden auch die literaturbekannten chemischen Verschiebungen von 2-Cyclopentylidencyclopentanon<sup>[174]</sup> beobachtet.

4.7.8.2. Synthese von Bis{lithium[2-cyclopentylidencyclopentanon]pentacarbonyl[1-cyclopenten-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphinoat- $\kappa P$ ]wolfram(0)}  
 $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\text{PC}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{-OLi}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})\}]_2$  (**42a**)



Zu einer auf -90 °C gekühlten Lösung von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCl}_2)]$  (**1a**) (102.4 mg, 0.18 mmol) und 12-Krone-4 (29  $\mu\text{L}$ , 0.18 mmol) in THF (4 mL) werden langsam <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) (0.13 mL) und drei Äquivalente Cyclopentanon (48  $\mu\text{L}$ , 0.54 mmol) getropft. Das Gemisch wird unter Rühren

langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 Stunden gerührt ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle (zwei Produkte:  $\delta = 86.0$  ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 269.4$  Hz) und  $\delta = 113.9$  ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 273.3$  Hz))). Sobald die Bildung des Produktes mit der chemischen Verschiebung von 148.2 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 293.7$  Hz) eintritt, wird aus der gelb-orangen Suspension das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan (3 x 5 mL) extrahiert. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei  $-40$  °C nach mehreren Wochen erhalten.

*Eigenschaften:* gelbes, mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl; sehr gut löslich in THF, mäßig löslich in *n*-Pentan, wenig löslich in Et<sub>2</sub>O, Petrolether, Benzol und Toluol.

*Ausbeute:* 46 mg (35 %)

*Charakterisierung:*  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.23 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.9$  Hz, 3H, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.57-1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (s, 6H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.73-1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 3H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 2.37-2.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.24 (dq, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 9.1$  Hz, P-C=CH); 2-Cyclopentylidencyclopentanon:  $\delta$  / ppm = 1.19 (mc, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.03-2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.13-2.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.47-2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.58-2.67 (m, 3H, CH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 11.6 (d,  $^{3,4}J_{\text{P,C}} = 1.3$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 11.9 (d,  $^{3,4}J_{\text{P,C}} = 1.3$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 12.9 (d,  $^{3,4}J_{\text{P,C}} = 1.0$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 13.2 (d,  $^{3,4}J_{\text{P,C}} = 1.6$  Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 15.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 25.8 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 5.8$  Hz, CH<sub>2</sub>), 34.6 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 12.0$  Hz, CH<sub>2</sub>), 36.9 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.0$  Hz, CH<sub>2</sub>), 64.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 17.1$  Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>), 137.6 (d,  $^{2,3}J_{\text{P,C}} = 4.5$  Hz, Cp\*), 139.9 (d,  $^{2,3}J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz, Cp\*), 141.1 (d,  $^{2,3}J_{\text{P,C}} = 6.1$  Hz, Cp\*), 141.4 (d,  $^{2,3}J_{\text{P,C}} = 6.8$  Hz, Cp\*), 144.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12.6$  Hz, P-C=C<sub>Ring</sub>H), 147.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 24.9$  Hz, P-C<sub>Ring</sub>=C), 198.6 (d<sub>sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.1$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125.4$  Hz, *cis*-CO), 200.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 24.2$  Hz, *trans*-CO); 2-Cyclopentylidencyclopentanon:  $\delta = 205.5$  (s, C<sup>1</sup>=O), 157.0 (s, (O)C-C=C), 128.8 (s, (O)C-C=C), 40.2 (s, (O)C-CH<sub>2</sub>), 34.7 (s, CH<sub>2</sub>), 33.1 (s, CH<sub>2</sub>), 30.4 (s, CH<sub>2</sub>), 27.9 (s, CH<sub>2</sub>), 26.3 (s, CH<sub>2</sub>), 21.1 (s, CH<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = 113.9 (s<sub>sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 272.8$  Hz).  $^7\text{Li NMR}$  (117.0 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  / ppm = -0.35 (s, br).

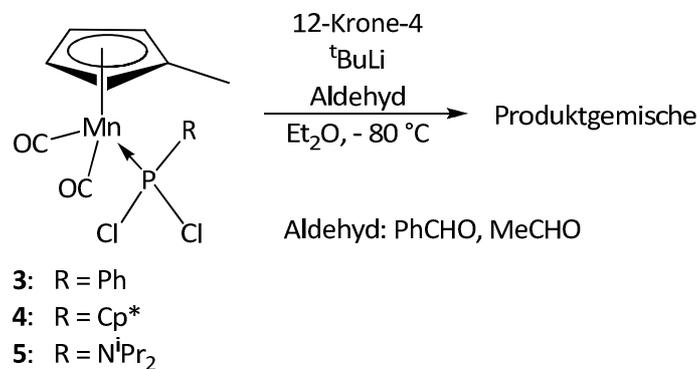
**IR** (Auswahl, ATR)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1908 (s, br), 1975 (w), 2066 (m) cm<sup>-1</sup>,

2-Cyclopentylidencyclopentanon: (Auswahl, ATR)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1130 (m), 1258 (m), 1441 (w), 1627 (m), 1691 (w), 2866 (m).

**Röntgenstruktur:** GSTR236.

#### 4.8. Versuchte Darstellung von Oxaphosphiranmangan- und -eisenkomplexen

##### 4.8.1. Reaktionen von Dichlorophosphanmangankomplexen **3-5** mit verschiedenen Aldehyden

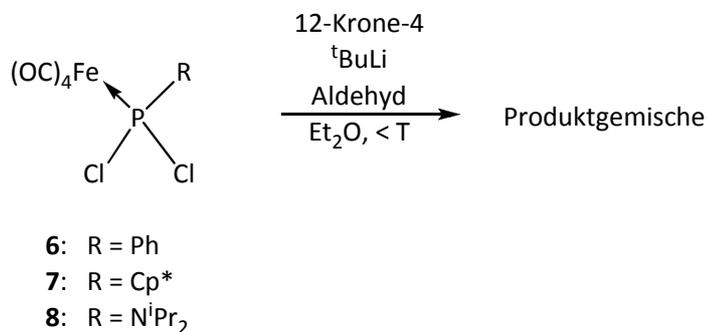


Eine auf -80 °C gekühlte Lösung von [MnCp'(CO)<sub>2</sub>(RCl<sub>2</sub>)] (**3-5**) in Et<sub>2</sub>O und 12-Krone-4 wird tropfenweise mit einer zweiten, ebenfalls vorgekühlten Lösung von <sup>t</sup>BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) in Et<sub>2</sub>O versetzt. Im Anschluss daran wird zu der gelb-orangen Suspension teilweise der entsprechende Aldehyd (R(H)C=O) (R = Ph, Me) gegeben, das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Tabelle 44) und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

**Tabelle 44.** Reaktionsbedingungen zum Versuch der Darstellung von Oxaphosphiran-mangankomplexen. (Molare Verhältnisse = Komplex : 12-Krone-4 : Base : Aldehyd).

Metallkomplexe	Reagenzien	Molare Verhältnisse	Reaktionsbedingungen	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ in ppm
<b>3</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi MeCHO	1 : 1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 80 min und 18 h	-47.1
<b>3</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	1 : 1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 80 min und 18 h	215.7 215.7 ; 102.6
<b>4</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi MeCHO	2 : 1 : 1 : 6	-80 °C bis RT gemessen nach 4 h	245.7 ; 221.2
<b>4</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	2 : 1 : 1 : 6	-80 °C bis RT gemessen nach 4 h	311.5; 85.4; 30.7; -48.5; -50.3
<b>5</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi MeCHO	1 : 1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 2 h und 18 h	204.9
<b>5</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	1 : 1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 2 h und 18 h	205.3; 35.2; 8.5; 175.9 (nach 18 h)

4.8.2. Reaktionen von Dichlorophosphaneisenkomplexen **6-8** in An- und Abwesenheit verschiedener Aldehyde

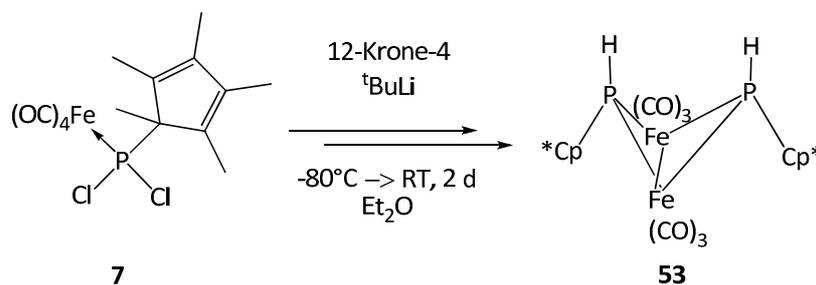


Zu einer Lösung von  $[Fe(CO)_4(RPCl_2)]$  (**6-8**) in  $Et_2O$  und 12-Krone-4 wird bei  $-80\text{ }^\circ C$  tropfenweise eine zweite, ebenfalls vorgekühlte Lösung von  $tBuLi$  [1.6 M in *n*-Hexan] in  $Et_2O$  gegeben. Anschließend wird zu der gelb-orangen Suspension teilweise der entsprechende Aldehyd  $R(H)C=O$  (R = Ph, Me) gegeben, das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Tabelle 45) und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

**Tabelle 45.** Reaktionsbedingungen zum Versuch der Darstellung von Oxaphosphiran-eisenkomplexen. (Molare Verhältnisse = Komplex : 12-Krone-4 : Base : Aldehyd).

Metallkomplexe	Reagenzien	Molare Verhältnisse	Reaktionsbedingungen	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ in ppm
<b>6</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi MeCHO	2 : 1 : 1 : 6	-80 °C bis RT gemessen nach 3 h 40 min	214.5; 194.4; 23.2; 19.7; -41.8
<b>6</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	2 : 1 : 1 : 6	-80 °C bis RT gemessen nach 3h 40 min	77.8
<b>6</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	2 : 1 : 1 : 6	-80 °C bis RT gemessen in THF nach 18 h	54.6
<b>7</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi MeCHO	1 : 1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 17 h 30 min	234.1; 223.0; 215.0; 159.3; 77.2
<b>7</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi MeCHO	1 : 1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 17 h 30 min	223.0; 215.0; 159.3;
<b>7</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	1 : 1 : 1 : 2	-50 °C bis RT gemessen nach 8 h	147.0; 112.4; 111.5; 99.7; 24.4; 1.5
<b>7</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi	1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 3 h und 1 d	147.1 ; 24.3
<b>8</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi PhCHO	1 : 1 : 1 : 2	-50 °C bis RT gemessen nach 5 h 30 min und 1 d	181.6; 157.5; 135.5; 129.181.3; 13.6 + 133.5 (nach 1d)
<b>8</b>	12-Krone-4 <sup>t</sup> BuLi	1 : 1 : 1	-80 °C bis RT gemessen nach 5 h	400.5; viele Signale zw. 40 – 150; 13.6

4.8.3. Synthese von {Hexacarbonylbis[ $\mu$ -(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphino- $\kappa$ P]dieisen (Fe–Fe)} (**53**)



Eine auf  $-80^\circ C$  gekühlte Lösung von  $[Fe(CO)_4(Me_5C_5PCl_2)]$  (**7**) (124.8 mg, 0.31 mmol) und 12-Krone-4 (50  $\mu$ L, 0.31 mmol) in  $Et_2O$  (15 mL) wird tropfenweise mit  $tBuLi$  (1.6 M in *n*-Hexan) (0.2 mL, 0.32 mmol) versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt ( $^{31}P$ -NMR-Reaktionskontrolle). Nach zwei Tagen wird aus der braun-roten Suspension das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $-30^\circ C$ ,  $\varnothing = 1$  cm,  $h = 2$  cm,  $Al_2O_3$ , Petrolether/ $Et_2O$  bis 90 : 10). Die ersten beiden hellgelben Fraktionen werden eingengt und das Produkt aus der konzentrierten Lösung auskristallisiert.

Ausbeute: 45 mg (48 %)

$T_{Schmelz.}$ :  $125^\circ C$

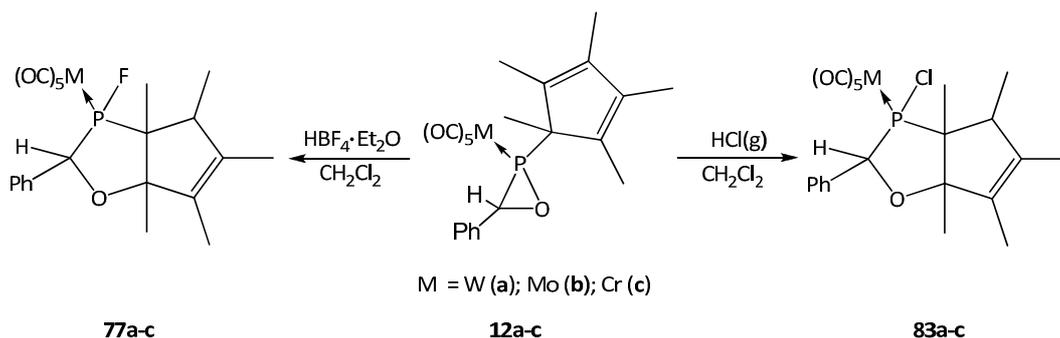
**Charakterisierung:**  $^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $25^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.04 (s, 3H,  $Cp^*-CH_3$ ), 1.20 (d,  $^3J_{P,H} = 20.1$  Hz, 3H,  $Cp^*-CH_3$ ), 1.74 (d,  $^3J_{P,H} = 3.4$  Hz 6H,  $Cp^*-CH_3$ ), 1.95 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.10 (s, 12H,  $Cp^*-CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $25^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 11.1 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 1.8$  Hz,  $Cp^*-CH_3$ ), 11.6 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 2.9$  Hz,  $Cp^*-CH_3$ ), 14.3 (s,  $Cp^*-CH_3$ ), 20.7 (s,  $Cp^*-C^1-CH_3$ ), 29.9 (s,  $Cp^*-C^1$ ), 136.4 (br, m,  $Cp^*$ ), 141.6 (t,  $^{2,3}J_{P,C} = 2.3$  Hz,  $Cp^*$ ), 213.5 (t,  $^2J_{P,C} = 3.9$  Hz, *cis*-CO), 218.0 (t,  $^2J_{P,C} = 3.6$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $25^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ): Überlagerung eines AB- mit einem ABX-Spinsystem  $\delta$  / ppm = 143.9 ( $^1J_{P,H} = 413.9$  Hz,  $^3J_{P,H} = 260.0$  Hz,  $^4J_{P,H} = 17.2$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{56}Fe$ ):  $m/z$  (%) = 614  $[M]^{+*}$  (10), 530  $[M-3(CO)]^{+*}$  (5), 472  $[M-5(CO)-2H]^{+*}$  (58), 444  $[M-6(CO)-2H]^{+*}$  (100), 308  $[Cp^*P_2Fe_2]^{+*}$  (40), 222  $[Cp^*PFe]^{+*}$  (5), 137  $[Cp^*2H]^{+*}$  (20), 119  $[Cp^*-Me-H]^{+*}$  (10), 91  $[Cp^*-2Me-CH_2]^{+*}$  (5).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(CO)$   $\tilde{\nu}$  /  $cm^{-1}$  = 1381 (w), 1443 (w), 1939 (s), 1965 (s, Schulter), 2061 (w), 2011 (m), 2048 (w), 2336 (w).

**Röntgenstruktur:** GSTR155.

#### 4.9. Allgemeine Synthesevorschriften für bicyclische 1,3-Oxaphospholanmetallkomplexe 77/83a-c



##### 4.9.1. Synthese von P–F-substituierten 1,3-Oxaphospholanmetallkomplexen 77a-c

Bei Raumtemperatur wird unter Rühren zu einer Lösung von  $[M(CO)_5\{Me_5C_5PCH(Ph)-O\}]$  (**12a-c**) in  $CH_2Cl_2$  äquimolar  $HBF_4 \cdot Et_2O$  gegeben (Tabelle 46). Hierbei ist eine Farbveränderung von blassgelb zu violett zu beobachten. Nach 10 min wird aus dem Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei sich der verbleibende Rückstand etwas entfärbt. Dieser wird mit wenig *n*-Pentan (1 mL) in der Kälte ( $-70$  °C) gewaschen und anschließend im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) getrocknet.

**Tabelle 46.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **77a-c**.

	M	Edukt <b>12a-c</b> <i>n</i> / mmol	Edukt <b>12a-c</b> <i>m</i> / mg	$HBF_4 \cdot Et_2O$ <i>V</i> / $\mu L$
<b>a</b>	W	0.24	150	33
<b>b</b>	Mo	57.2	17	0.11
<b>c</b>	Cr	55.8	16	0.11

4.9.1.1. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP]wolfram(0)} (**77a**)

Ausbeute: 99 mg (67 %)

$T_{\text{zers.}}$ : 110-112 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.15 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1.34 (dd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,H</sub> = 3.5 Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, OC-CH<sub>3</sub>), 1.59 („sext“, 3H, J<sub>H,H</sub> = 0.86 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 1.71 („quint“, J<sub>H,H</sub> = 0.8 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 2.99 (dq, 1H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 22.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 4.34 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 29.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,H</sub> = 16.6 Hz, PCH-Ph), 7.34-7.41 (m, 3H, Ph), 7.46-7.51 (m, 2H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 9.5 (s, C-CH<sub>3</sub>), 11.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.7 Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 12.5 (s, C-CH<sub>3</sub>), 15.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.3 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 21.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.4 Hz, OC-CH<sub>3</sub>), 48.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.3 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 57.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>F,C</sub> = 16.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.9 Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 85.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>F,C</sub> = 14.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.9 Hz, PC-Ph), 98.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, PC(H)OC), 128.5 (d, J<sub>P,C</sub> = 1.8 Hz, Ph), 128.8-128.9 (m, Ph), 132.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, ipso-C<sub>Ph</sub>), 132.3 (s, C=C), 138.6 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, C=C), 194.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,C</sub> = 3.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W,C</sub> = 125.2 Hz, cis-CO), 197.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 31.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,C</sub> = 1.8 Hz, trans-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 215.6 (d<sub>sat</sub> von „oct.“, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 289.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,F</sub> = 892.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 3.1 Hz). <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (282.4 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = -149.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>F,H</sub> = 12.3 Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): *m/z* (%) = 616 [M]<sup>+</sup> (3.5), 532 [M-3(CO)]<sup>+</sup> (0.8), 510 [M-PhCHO]<sup>+</sup> (8), 426 [(OC)<sub>2</sub>W-PhCHO]<sup>+</sup> (3), 396 [(CO)<sub>2</sub>WPhCHO]<sup>+</sup> (2), 368 [(CO)WPhCHO]<sup>+</sup> (2), 340 [WPhCHO]<sup>+</sup> (2), 136 [Cp\*H]<sup>+</sup> (100), 121 [Cp\*H-Me]<sup>+</sup> (20).

**IR** (Auswahl, KBr) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1918 (s, Schulter), 1982 (s), 2079 (m) sowie 2970 (w), ν (C=C).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>FO<sub>6</sub>PW (616.22) C 42.55 (42.88), H 3.51 (3.60).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ / nm (log ε): 233 (1.378), 292 (0.145).

**Röntgenstruktur:** GSTR097.

4.9.1.2. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP]molybdän(0)} (**77b**)

Ausbeute: 85 mg (70 %)

$T_{\text{zers.}}$ : 105 °C

**Charakterisierung:** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 1.16 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1.36 (dd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,H</sub> = 3.6 Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3H, OC-CH<sub>3</sub>), 1.58 („sext“, 3H, J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 1.71 („quint“, J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 3.01 (dq, 1H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 24.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 4.35 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 30.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,H</sub> = 17.0 Hz, PCH-Ph), 7.34-7.42 (m, 3H, Ph), 7.45-7.51 (m, 2H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 9.6 (s, C-CH<sub>3</sub>), 11.9 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,C</sub> = 1.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 12.5 (s, C-CH<sub>3</sub>), 15.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 21.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, OC-CH<sub>3</sub>), 48.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 22.4 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 57.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>F,C</sub> = 11.2 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 85.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>F,C</sub> = 9.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, PC-Ph), 99.1 (d,

$^2J_{P,C} = 2.8$  Hz, PC(H)OC), 128.7 (d,  $J_{P,C} = 1.6$  Hz, Ph), 129.0-129.1 (m, Ph), 132,6 (s, C=C), 133.0 (d,  $^2J_{P,C} = 3.0$  Hz, *ipso*-C<sub>Ph</sub>), 138.9 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 4.4$  Hz, C=C), 204.4 (dd,  $^2J_{P,C} = 10.0$  Hz,  $^3J_{F,C} = 3.2$  Hz, *cis*-CO), 208.5 (dd,  $^2J_{P,C} = 31.4$  Hz,  $^3J_{F,C} = 2.0$  Hz, *trans*-CO).  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 239.8 (d von „oct.“,  $^1J_{P,F} = 897.2$  Hz,  $^2J_{P,H} = 12.5$  Hz,  $^3J_{P,H} = 4.6$  Hz).  **$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (282.4 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = -153.5 (d,  $J_{F,H} = 16.9$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}Mo$ ):  $m/z$  (%) = 530 [M]<sup>++</sup> (20), 502 [M-CO]<sup>++</sup> (5), 474 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (20), 424 [M-PhCHO]<sup>++</sup> (12), 440 [(OC)<sub>2</sub>Mo-PhCHO]<sup>++</sup> (25), 310 [(CO)<sub>2</sub>MoPhCHO]<sup>++</sup> (10), 282 [(CO)MoPhCHO]<sup>++</sup> (20), 254 [MoPhCHO]<sup>++</sup> (2), 136 [Cp\*H]<sup>++</sup> (100), 121 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (50).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(CO) \tilde{\nu} / cm^{-1} = 1955$  (m), 1970 (s, Schulter), 2000 (s), 2079 (m) sowie 2725 (w),  $\nu(C=C)$ ).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>FO<sub>6</sub>PMo (528.34) C 49.47 (50.01), H 5.13 (4.20).

**Röntgenstruktur**: GSTR173.

#### 4.9.1.3. {Pentacarbonyl[6-fluoro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} (**77c**)

**Ausbeute**: 124 mg (67 %)

$T_{Zers.}$ : 78 °C

**Charakterisierung**:  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 1.26 (d, 3H,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1.47 (dd, 3H,  $^3J_{P,H} = 12.9$  Hz,  $^4J_{F,H} = 3.3$  Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 3H, OC-CH<sub>3</sub>), 1.69 („sext“, 3H,  $J_{H,H} = 0.85$  Hz, C-CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, C-CH<sub>3</sub>), 3.01 (dq, 1H,  $^3J_{P,H} = 22.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 4.47 (dd, 1H,  $^2J_{P,H} = 29.8$  Hz,  $^3J_{F,H} = 16.4$  Hz, PCH-Ph), 7.38-7.51 (m, 3H, Ph), 7.56-7.61 (m, 2H, Ph).  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 9.7 (s, C-CH<sub>3</sub>), 12.1 (d,  $^2J_{P,C} = 8.1$  Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 12.7 (s, C-CH<sub>3</sub>), 15.6 (d,  $^3J_{P,C} = 7.8$  Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 21.2 (d,  $^3J_{P,C} = 2.3$  Hz, OC-CH<sub>3</sub>), 47.8 (d,  $^2J_{P,C} = 19.4$  Hz, C-CH<sub>3</sub>), 58.4 (dd,  $^2J_{F,C} = 11.6$  Hz,  $^1J_{P,C} = 8.0$  Hz, PC-CH<sub>3</sub>), 84.8 (dd,  $^2J_{F,C} = 11.2$  Hz,  $^1J_{P,C} = 10.5$  Hz, PC-Ph), 99.2 (d,  $^2J_{P,C} = 3.2$  Hz, PC(H)OC), 128.5-129.3 (m, Ph), 129.4 (s, Ph), 132.1 (s, C=C), 133.0 (d,  $^2J_{P,C} = 2.9$  Hz, *ipso*-C<sub>Ph</sub>), 138.8 (d,  $^{3,4}J_{P,C} = 4.8$  Hz, C=C), 215.2 (dd,  $^2J_{P,C} = 15.2$  Hz,  $^3J_{F,C} = 4.3$  Hz, *cis*-CO), 219.9 (dd,  $^2J_{P,C} = 5.5$  Hz,  $^3J_{F,C} = 3.2$  Hz, *trans*-CO).  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 259.4 (d von „oct.“,  $^1J_{P,F} = 916.6$  Hz,  $^2J_{P,H} = 12.5$  Hz,  $^3J_{P,H} = 3.7$  Hz).  **$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (282.4 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = -148.9 (d,  $^3J_{F,H} = 15.7$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{152}Cr$ ):  $m/z$  (%) = 484 [M]<sup>++</sup> (20), 456 [M-CO]<sup>++</sup> (4), 428 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (19), 472 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (75), 344 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (100), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (20), 105 [Cp\*-2Me]<sup>++</sup> (15), 91 [Cp\*-2Me-CH<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (5).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(CO) \tilde{\nu} / cm^{-1} = 1949$  (s, Schulter) 1994 (s), 2071 (m).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  / nm (log  $\epsilon$ ): 247 (1.328).

**Röntgenstruktur:** GSTR177.

#### 4.9.2. Synthese von *P*-Cl-substituierten 1,3-Oxaphospholanmetallkomplexen **83a-c**

In eine Lösung von  $[M(CO)_5\{Me_5C_5\overline{PCH(Ph)-O}\}]$  (**12a-c**) ( $M = W$ : 119.2 mg,  $Cr$ : 93.0 mg,  $Mo$ : 102.0 mg, 0.20 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (2 mL) wird für 10 Minuten HCl-Gas eingeleitet. Hierbei ist eine Farbveränderung von blassgelb zu rosa bis rot zu beobachten. Nach 10 Minuten wird aus dem Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei sich der Rückstand etwas entfärbt. Aus dem verbleibenden rosafarbenen Rückstand wird das Produkt durch Kristallisation aus *n*-Pentan (2 mL) bei tiefen Temperaturen ( $-40$  °C) erhalten.

##### 4.9.2.1. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} (**83a**)

*Ausbeute:* 94 mg (74 %)

$T_{Schmelz.}$ : 101 °C

*Charakterisierung:* **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.09 (d, 3H,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, CH- $CH_3$ ), 1.38 (s, 3H, OC- $CH_3$ ), 1.47 (d, 3H,  $^3J_{P,H} = 25.7$  Hz, PC- $CH_3$ ), 1.65 („quint“, 3H,  $J_{H,H} = 0.85$  Hz, C- $CH_3$ ), 1.76 („sext“,  $J_{H,H} = 1.0$  Hz, C- $CH_3$ ), 2.78 (dq, 1H,  $^3J_{P,H} = 18.4$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, CH- $CH_3$ ), 5.23 (d, 1H,  $^2J_{P,H} = 34.1$  Hz, PCH-Ph), 7.33-7.38 (m, 3H, Ph), 7.48-7.53 (m, 2H, Ph). **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 9.8 (s, C- $CH_3$ ), 12.1 (s, C- $CH_3$ ), 15.1 (d,  $^2J_{P,C} = 6.0$  Hz, PC- $CH_3$ ), 19.2 (d,  $^3J_{P,C} = 19.7$  Hz, CH- $CH_3$ ), 22.5 (s, OC- $CH_3$ ), 46.2 (d,  $^2J_{P,C} = 2.4$  Hz, C- $CH_3$ ), 59.2 (s, PC- $CH_3$ ), 85.3 (d,  $^1J_{P,C} = 8.3$  Hz, PC-Ph), 99.4 (d,  $^2J_{P,C} = 3.6$  Hz, PC(H)PhOC), 128.1 (d,  $J_{P,C} = 4.1$  Hz, Ph), 128.4 (d,  $J_{P,C} = 2.8$  Hz, Ph), 129.1 (d,  $J_{P,C} = 3.0$  Hz, Ph), 133.1 (d,  $^2J_{P,C} = 3.5$  Hz, *ipso*- $C_{Ph}$ ), 134.4 (s, C=C), 136.6 (s, C=C), 195.5 (d,  $^2J_{P,C} = 6.6$  Hz, *cis*-CO), 197.8 (d,  $^2J_{P,C} = 32.2$  Hz, *trans*-CO). **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, 25 °C,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  / ppm = 141.6 ( $m_{sat}$ ,  $^1J_{W,P} = 269.6$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{184}W$ ):  $m/z$  (%) = 632  $[M]^{+•}$  (20), 528  $[M-C_7H_4O]^{+•}$  (40), 492.0  $[M-5(CO)]^{+•}$  (17), 356  $[M-5(CO)-HCl]^{+•}$  (4), 167  $[PC_5Me_5]^{+•}$  (65), 136  $[C_5Me_5H]^{+•}$  (100), 121.0  $[C_5Me_4H]^{+•}$  (30), 105.0  $[C_5Me_3]^{+•}$  (20), 91.0  $[C_5Me_2H]^{+•}$  (10).

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda$  / nm ( $\log \epsilon$ ): 251 (1.030).

**Röntgenstruktur:** GSTR127.

4.9.2.2. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP)molybdän(0)} (**83b**)

Ausbeute: 91 mg (82 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 112-113 °C

**Charakterisierung:**  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.10 (d, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, CH- $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 3H, OC- $\text{CH}_3$ ), 1.47 (d, 3H,  $^3J_{\text{P,H}} = 25.9$  Hz, PC- $\text{CH}_3$ ), 1.66 („quint“, 3H,  $J_{\text{H,H}} = 0.85$  Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 1.76 („sext“,  $J_{\text{H,H}} = 0.9$  Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 2.82 (dq, 1H,  $^3J_{\text{P,H}} = 18.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, CH- $\text{CH}_3$ ), 5.24 (d, 1H,  $^2J_{\text{P,H}} = 34.7$  Hz, PCH-Ph), 7.32-7.40 (m, 3H, Ph), 7.47-7.53 (m, 2H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 9.6 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 11.9 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 14.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$  Hz, PC- $\text{CH}_3$ ), 18.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 21.0$  Hz, CH- $\text{CH}_3$ ), 22.3 (s, OC- $\text{CH}_3$ ), 46.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 58.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 1.6$  Hz, PC- $\text{CH}_3$ ), 84.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz, PC-Ph), 99.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz, PC(H)PhOC), 127.7 (d,  $J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz, Ph), 128.1 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz, Ph), 128.8 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz, Ph), 133.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 134.2 (s, C=C), 136.3 (s, C=C), 204.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.1$  Hz, *cis*-CO), 208.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 167.8 (m).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (%) = 546  $[\text{M}]^{+}$  (30), 490  $[\text{M}-2(\text{CO})]^{+}$  (10), 462  $[\text{M}-3(\text{CO})]^{+}$  (10), 406  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{+}$  (40), 370  $[\text{M}-5(\text{CO})-\text{HCl}]^{+}$  (4), 326  $[\text{M}-3(\text{CO})-\text{C}_{10}\text{H}_{16}]^{+}$  (4), 298  $[\text{M}-4(\text{CO})-\text{C}_{10}\text{H}_{16}]^{+}$  (10), 270  $[\text{M}-5(\text{CO})-\text{C}_{10}\text{H}_{16}]^{+}$  (4), 167  $[\text{PC}_5\text{Me}_5]^{+}$  (65), 136  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}]^{+}$  (100), 121  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}]^{+}$  (30), 105  $[\text{C}_5\text{Me}_3]^{+}$  (20), 91.0  $[\text{C}_5\text{Me}_2\text{H}]^{+}$  (10).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1926$  (s), 1967 (s), 2079 (w) sowie 2725 (w),  $\nu(\text{C}=\text{C})$ .

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClO}_6\text{PMo}$  (544.77) C 48.22 (48.50), H 4.07 (4.66).

**Röntgenstruktur:** GSTR158.

4.9.2.3. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP)chrom(0)} (**83c**)

Ausbeute: 71 mg (70 %)

$T_{\text{Schmelz.}}$ : 113 °C

**Charakterisierung:**  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1.11 (d, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, CH- $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 3H, OC- $\text{CH}_3$ ), 1.51 (d, 3H,  $^3J_{\text{P,H}} = 24.8$  Hz, PC- $\text{CH}_3$ ), 1.66 („quint“, 3H,  $J_{\text{H,H}} = 0.85$  Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 1.76 („sext“,  $J_{\text{H,H}} = 1.2$  Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 2.84 (dq, 1H,  $^3J_{\text{P,H}} = 18.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, CH- $\text{CH}_3$ ), 5.27 (d, 1H,  $^2J_{\text{P,H}} = 34.1$  Hz, PCH-Ph), 7.31-7.42 (m, 3H, Ph), 7.50-7.58 (m, 2H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 9.6 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 11.9 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 14.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$  Hz, PC- $\text{CH}_3$ ), 17.7 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 18.4$  Hz, CH- $\text{CH}_3$ ), 22.4 (s, OC- $\text{CH}_3$ ), 46.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz, C- $\text{CH}_3$ ), 59.7 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.9$  Hz, PC- $\text{CH}_3$ ), 84.6 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 11.9$  Hz, PC-Ph), 99.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 4.2$  Hz, PC(H)PhOC), 127.9 (d,  $J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz, Ph), 128.2 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz, Ph), 129.0 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz, Ph), 133.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 134.1 (s, C=C), 136.3 (s,

C=C), 215.0 (d,  $^2J_{p,c} = 12.9$  Hz, *cis*-CO), 219.7 (d,  $^2J_{p,c} = 3.2$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 193.0 (m).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (%) = 500  $[\text{M}]^{++}$  (20), 444  $[\text{M}-2(\text{CO})]^{++}$  (8), 382  $[\text{M}-4(\text{CO})]^{++}$  (30), 360  $[\text{M}-5(\text{CO})]^{++}$  (24), 324  $[\text{M}-5(\text{CO})-\text{HCl}]^{++}$  (24), 254  $[\text{M}-4(\text{CO})-\text{C}_5\text{Me}_5]^{++}$  (38), 222  $[\text{M}-5(\text{CO})-\text{C}_5\text{Me}_5-2\text{H}]^{++}$  (98), 167  $[\text{PC}_5\text{Me}_5]^{++}$  (50), 136  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}]^{++}$  (100), 121  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}]^{++}$  (36), 105  $[\text{C}_5\text{Me}_3]^{++}$  (16), 91  $[\text{C}_5\text{Me}_2\text{H}]^{++}$  (8).

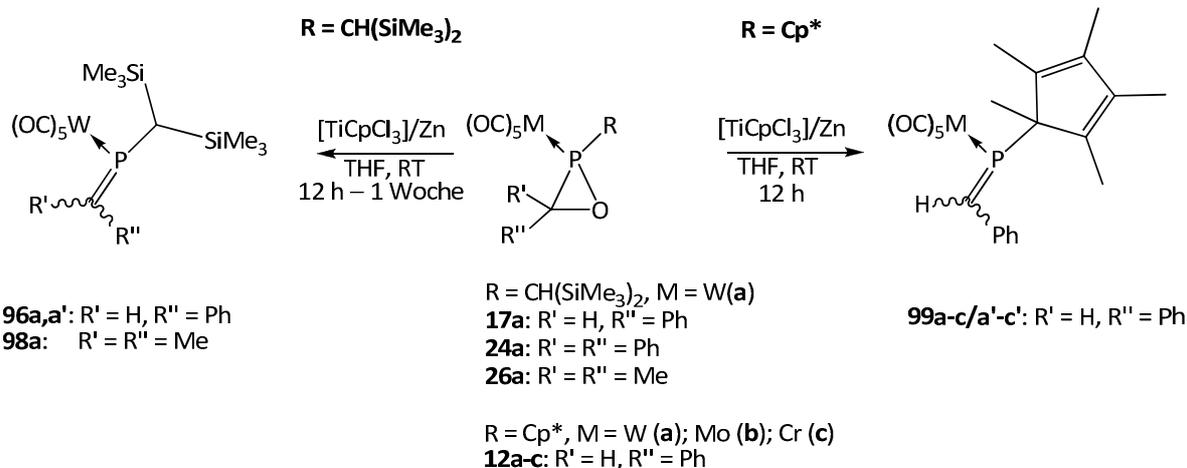
**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1948$  (m), 1965 (s), 2070 (w).

**EA** (gef./ber. (%)):  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClCrO}_6\text{P}$  (500.83) C 53.24 (52.76), H 4.82 (4.43).

**Röntgenstruktur:** GSTR142.

#### 4.10. Reaktionen von Oxaphosphirankomplexen mit Übergangsmetallkomplexen

##### 4.10.1. Allgemeine Synthesevorschriften für *E/Z*-konfigurierte Phosphaalkenkomplexe **96/98a,a'** und **99a-c/a'-c'**



In einer Glovebox wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung des entsprechenden Oxaphosphirankomplexes  $[\text{M}(\text{CO})_5\{\overline{\text{RPCRR}'-\text{O}}\}]$  (R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **17/24/26a**, Cp\* **9a-c**) in frisch destilliertem THF (0.5 mL) eine Lösung von [TiCpCl<sub>3</sub>] und Zn in ebenfalls frisch destilliertem THF (0.5 mL) gegeben und über Nacht gerührt (Tabelle 47). Das tannengrüne Reaktionsgemisch wird nunmehr NMR-spektroskopisch untersucht. Versuche, die Verbindungen durch Filtration, Extraktion mit *n*-Pentan oder Säulenchromatographie zu isolieren, gelang nur im Fall von **98a**.

*Anmerkung:* Führt man die Reaktion mit einem halben Äquivalent Zn durch, verläuft die Reaktion unvollständig und unselektiv. Die Reaktion war bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 : 1 am selektivsten.

**Tabelle 47.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **96/98a,a'** und **99a-c/a'-c'**.

		R	R'	Edukt <i>n</i> / mmol	Edukt <i>m</i> / mg	[TiCpCl <sub>3</sub> ] <i>m</i> / mg	Zn <i>m</i> / mg	
	<b>96a,a'</b>	<b>W</b>	H	Ph	0.24	150.0	53.1	17.1
CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>98a,a'</b>	<b>W</b>	Me	Me	0.22	127.2	48.5	14.5
	–	<b>W</b>	Ph	Ph	0.06	43.7	13.5	4.0
	<b>99a,a'</b>	<b>W</b>	H	Ph	0.09	53.7	20.4	6.1
Cp*	<b>99b,b'</b>	<b>Mo</b>	H	Ph	0.22	111.8	49.0	14.3
	<b>99c,c'</b>	<b>Cr</b>	H	Ph	0.21	97.5	46.7	13.9

#### 4.10.1.1. {Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-phenylmethylen-phosphan}wolfram(0)}



*Anmerkung:* Durch Kristallisation aus *n*-Pentan konnte lediglich ein Gemisch aus dem Phosphaalkenkomplex und dem Folgeprodukt {Pentacarbonyl[bis(trimethylsilyl)chlorophosphan] wolfram(0)} (**97a**)<sup>[57]</sup> erhalten werden.

*Ausbeute:* 29 : 71 (88 %, bezogen auf <sup>31</sup>P-NMR-Daten).

*Charakterisierung:* Die Verbindung wurde bereits NMR-spektroskopisch (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si) charakterisiert.

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): *m/z* (%) = 604 [M]<sup>++</sup> (33), 548 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (30), 520 [M-3(CO)]<sup>++</sup> (72), 492 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (10), 281 [M-W(CO)<sub>5</sub>]<sup>++</sup> (95), 91 [CH<sub>2</sub>Ph]<sup>++</sup> (18), 73 [SiMe<sub>3</sub>]<sup>++</sup> (100).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1944 \text{ (m)}, 1953 \text{ (m)}, 1991 \text{ (w)}, 2074 \text{ (w)}$  sowie 1262 (m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Röntgenstruktur:** Seb192B/Seb94; Mischkristallprodukt **96a'-97a** im Verhältnis 67 : 33.

4.10.1.2. {Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-dimethylmethylen-phosphan}wolfram(0)}  
[W(CO)<sub>5</sub>{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>PCHMe<sub>2</sub>}] (**98a**)

*Eigenschaften:* farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle; sehr gut löslich in Ethern, Alkanen, chlorierten Lösungsmitteln und Aromaten.

*Ausbeute:* 110 mg (90 %)

*T*<sub>Schmelz.</sub>: 76 °C

*Charakterisierung:* <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 0.29 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.0 Hz, CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.23 (dq, 3H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 30.8 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 2.25 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 23.1 Hz, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 2.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.0 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 28.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.0 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.2 Hz, CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 197.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.7 Hz, *cis*-CO), 200.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 27.8 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 181.1 (*s*<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 253.7 Hz). <sup>29</sup>Si-NMR (60.0 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 2.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,Si</sub> = 15.5 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): *m/z* (%) = 556 [M]<sup>++</sup> (100), 500 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (95), 444 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (30), 414 [M-5(CO)-2H]<sup>++</sup> (10), 232 [M-W(CO)<sub>5</sub>]<sup>++</sup> (55), 73 [SiMe<sub>3</sub>]<sup>++</sup> (75).

**IR** (Auswahl, ATR) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1942 (s), 1982 (m), 2071 (m) sowie 1254 (m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>PSi<sub>2</sub>W (556.34) C 32.32 (32.38), H 4.70 (4.53).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ / nm (log ε): 276 (1.107), 366 (0.070).

**Röntgenstruktur:** GSTR230.

4.10.1.3. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethylen-phosphan]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>PCHPh)] (**99a,a'**)

*Ausbeute:* 56 : 44 (86 %, bezogen auf <sup>31</sup>P-NMR-Daten).

*Charakterisierung:* **a** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 1.68-1.76 (br, m, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 7.56-7.27 (m<sub>c</sub>, 5H, Ph) 9.54 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 21.6 Hz, CHPh). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 14.3 (s, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 15.6 (s, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 24.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 30.5 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>), 128.1 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*), 128.6-128.8 (m, Ph), 129.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 139.6 (s, *ipso*-C<sub>Ph</sub>), 173.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 31.0 Hz, CHPh), 195.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, *cis*-CO), 198.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 30.4 Hz, *trans*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 227.1 (*s*<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 261.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 21.6 Hz). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, -80 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 224.8 (*s*<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 257 Hz).

**a'** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 1.81-1.89 (br, m, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 7.41-7.27 (m<sub>c</sub>, 5H, Ph) 8.83 (br, s, 1H, CHPh). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 10.5-12.3 (br, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 25.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 31.1 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>), 128.4 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 128.8-129.0 (m, Ph), 129.2 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, Cp\*), 140.1 (br, s, *ipso*-C<sub>Ph</sub>), 174.4 (br, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.0 Hz, CHPh), 196.4 (br, d,

$^2J_{P,C} = 10.0$  Hz, *cis*-CO), 199.3 (br, d,  $^2J_{P,C} = 29.1$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $-80$  °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 223.5 ( $s_{\text{sat}}$ ,  $^1J_{W,P} = 260$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, Auswahl,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  (%) = 580 [M] $^{++}$  (20), 532 [M-4(CO)] $^{++}$  (1), 440 [M-5(CO)] $^{++}$  (40), 407 [(OC) $_2$ WPCp\*H] $^{++}$  (10), 479 [(OC)WPCp\*H] $^{++}$  (5), 305 [M-5(CO)-Cp\*] $^{++}$  (18), 257 [Cp\*HPCHPh] $^{++}$  (10), 165 [PHCp\*] $^{++}$  (4), 136 [Cp\*H] $^{++}$  (100), 119 [Cp\*H-Me] $^{++}$  (18), 91 [Cp\*-2Me-CH $_2$ ] $^{++}$  (15).

**IR** (Auswahl, Nujol)  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1} = 1976$  (s), 1942 (w).

**Röntgenstruktur:** Seb28/GSTR183.

#### 4.10.1.4. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethylphosphan]molybdän(0)} [Mo(CO) $_5$ (C $_5$ Me $_5$ PCHPh)] (**99b,b'**)

*Anmerkung:* Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde auch immer die Bildung des Phosphankomplexes **23b**<sup>[55]</sup> beobachtet.

*Ausbeute:* 56 : 41 : 3 (Phosphan-Komplex **23b**) (90 %, bezogen auf  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten).

*Charakterisierung:* **a**  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 1.75-1.85 (br, m, 15H, Cp\*-CH $_3$ ), 7.49-7.51 ( $m_c$ , 1H, Ph), 7.32-7.37 ( $m_c$ , 4H, Ph), 9.51 (d, 1H,  $^2J_{P,H} = 22.7$  Hz, CHPh).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 10.3 (d,  $^3,4J_{P,C} = 2.9$  Hz, Cp\*-CH $_3$ ), 11.7 (d,  $^3,4J_{P,C} = 1.6$  Hz, Cp\*-CH $_3$ ), 14.6 (s, Cp\*-CH $_3$ ), 23.3 (d,  $^2J_{P,C} = 7.7$  Hz, Cp\*-C $^1$ -CH $_3$ ), 35.3 (s, Cp\*-C $^1$ ), 119.5-120.7 (m, Ph), 129.3 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 1.9$  Hz, Cp\*), 139.9 (d,  $^2J_{P,C} = 1.6$  Hz, *ipso*-C $_{\text{Ph}}$ ), 174.8 (br, CHPh), 205.1 (d,  $^2J_{P,C} = 10.0$  Hz, *cis*-CO), 210.1 (d,  $^2J_{P,C} = 30.4$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 256.1 (d  $^2J_{P,H} = 21.9$  Hz).

**a'**  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 1.59-1.75 (br, m, 15H, Cp\*-CH $_3$ ), 7.46-7.49 ( $m_c$ , 1H, Ph) 8.75 (br, s, 1H, CHPh).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 10.8-12.9 (br, Cp\*-CH $_3$ ), 23.4 (s, Cp\*-C $^1$ -CH $_3$ ), 30.9 (s, Cp\*-C $^1$ ), 119.5-120.7 (m, Ph), 128.4 (d,  $^{2,3}J_{P,C} = 1.9$  Hz, Cp\*), 140.4 (br, d,  $^2J_{P,C} = 1.6$  Hz, *ipso*-C $_{\text{Ph}}$ ), 175.8 (br, d,  $^1J_{P,C} = 21.3$  Hz, CHPh), 205.7 (br, d,  $^2J_{P,C} = 11.3$  Hz, *cis*-CO), 210.8 (br, d,  $^2J_{P,C} = 32.0$  Hz, *trans*-CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 254.1 (s, br).

4.10.1.5. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethyl-  
phosphan]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>PCHPh)] (**99c,c'**)

*Anmerkung:* Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde auch immer die Bildung des Phosphankomplexes **23c**<sup>[55]</sup> beobachtet.

*Ausbeute:* 50 : 42 : 8 (Phosphan-Komplex **23c**) (77 %, bezogen auf <sup>31</sup>P-NMR-Daten).

*Charakterisierung:* **a** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 1.81-1.92 (m, br, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 7.44-7.46 (m<sub>c</sub>, 1H, Ph), 7.27-7.32 (m<sub>c</sub>, 4H, Ph), 9.54 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 22.2 Hz, CHPh). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 10.5 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.5 (s, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 14.5 (s, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 23.3 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 30.8 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>), 120.0-120.6 (m, Ph), 128.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 129.3 (d, J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 128.9 (s, Cp\*), 129.0 (s, Cp\*), 129.1 (s, Cp\*), 139.6 (s, *ipso*-C<sub>Ph</sub>), 177.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.3 Hz, CHPh), 216.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.8 Hz, *trans*-CO), 221.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.9 Hz, *cis*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 276.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 21.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 2.5 Hz).

**a'** <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 1.70-1.81 (m, br, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 7.41-7.43 (m<sub>c</sub>, 1H, Ph) 7.32-7.37 (m<sub>c</sub>, 4H, Ph), 8.74 (d, br, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, 1H, CHPh). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 11.4-12.3 (s, br, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 23.5 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>), 35.5 (s, Cp\*-C<sup>1</sup>), 120.0-120.6 (m, Ph), 128.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 128.9 (s, Cp\*), 129.0 (s, Cp\*), 129.1 (s, Cp\*), 129.3 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, Cp\*), 144.7 (s, *ipso*-C<sub>Ph</sub>), 173.9 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.6 Hz, CHPh), 216.8 (br, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, *trans*-CO), 222.4 (d, br, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, *cis*-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, THF-*d*<sub>8</sub>): δ / ppm = 275.6 (d, br, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 2.8 Hz).

4.10.2. Versuch der Darstellung von Phosphaalkenkomplexen mit P(NEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

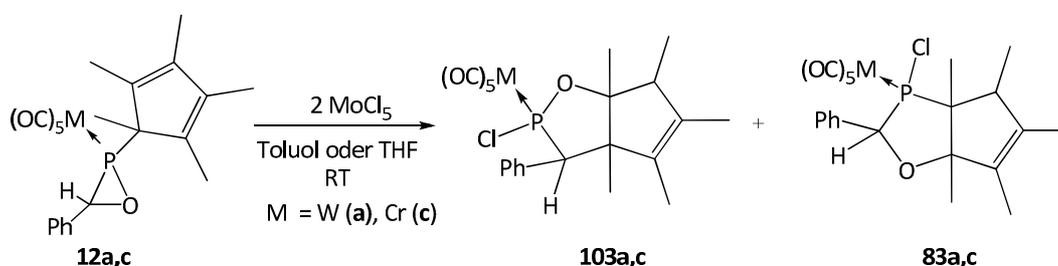
Eine Lösung des entsprechenden Oxaphosphiranwolframkomplexes in Toluol (0.7 mL) wird mit einem 1.5-fachen Überschuss an P(NEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> versetzt (Tabelle 48). Das Reaktionsgemisch wird anschließend <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei die Reaktionstemperatur schrittweise erhöht wird (60 °C für 1.5 Stunden; 90 °C für 2 Stunden und teilweise 105 °C für eine Stunde ).

**Tabelle 48.** Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit P(NEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Nr.	R	R'	Edukt	Edukt	P(NEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
			<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg		<i>V</i> / mL
<b>12a</b>	Cp*	H	Ph	0.06	36.7	0.25
<b>17a</b>		H	Ph	0.07	40.8	0.27
<b>24a</b>	CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ph	Ph	0.06	40.3	0.24
<b>26a</b>		Me	Me	0.07	41.3	0.30

In keiner der durchgeführten Reaktionen konnte die Bildung des entsprechenden Phosphaalkenkomplexes beobachtet werden.

#### 4.10.3. Reaktion von C-Phenyl-substituierten Oxaphosphirankomplexen **12a,c** mit MoCl<sub>5</sub>



In einer Glovebox werden bei Raumtemperatur **12a,c** und MoCl<sub>5</sub> mit Toluol (2 bzw. 3 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 49). Anschließend wird die violette Suspension filtriert und mit wenig Toluol nachgespült. Eine <sup>31</sup>P-NMR spektroskopische Untersuchung ergab ein Produktverhältnis von 71 : 29 (**103a** : **83a**) bzw. 95 : 5 (**103c** : **83c**). Aus der braunen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Petrolether (2 mL) aufgenommen. Der entsprechende 1,2-Oxaphospholan-Komplex wird durch Säulenchromatographie (-20 °C, ø = 1 cm, h = 3 cm, SiO<sub>2</sub>, *n*-Pentan/Toluol bis 70 : 30) eluiert. Die Verbindungen wurden als weiße Produkte in den Fraktionen 1 bis 3 erhalten. Die 1,3-Oxaphospholankomplexe **83a,c** wurden bereits in den Kapiteln 4.9.2.1. und 4.9.2.3. beschrieben.

**Tabelle 49.** Reaktionsbedingungen für die Synthese der Komplexe **103a,c**.

	M	Edukt <b>12a,c</b> <i>n</i> / mmol	Edukt <b>12a,c</b> <i>m</i> / mg	MoCl <sub>5</sub> <i>m</i> / mg
<b>103a</b>	W	0.33	196	91
<b>103c</b>	Cr	0.26	122	73

*Anmerkung:* Führt man in Analogie hierzu die gleichen Reaktionen in THF durch, werden bevorzugt die 1,3-Oxaphospholankomplexe **83a,c** gebildet (Produktverhältnis: 23 : 77). Eine <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen ergaben für **103a**: δ = 174.9 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 337.0 Hz) und für **83a**: δ = 144.3 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 269.6 Hz).

4.10.3.1. {Pentacarbonyl[7-chloro-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxa-8-phenyl-7-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP]wolfram (0)} (103a)

Ausbeute: 94 mg (45 %)

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 0.81 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, OC-CH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.67 („t“, 3H, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 1.72 („t“, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 2.34 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 3.57 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.8 Hz, PCH-Ph), 7.37-7.42 (m, 3H, Ph), 7.51-7.56 (m, 2H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 9.4 (s, C-CH<sub>3</sub>), 13.3 (s, C-CH<sub>3</sub>), 15.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 0.6 Hz, PCPhC-CH<sub>3</sub>), 15.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.0 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 23.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, OC-CH<sub>3</sub>), 51.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.3 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 54.8 (s, PCPhC-CH<sub>3</sub>), 74.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, PC(H)-Ph), 109.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.3 Hz, POC-CH<sub>3</sub>), 128.7-128.8 (m, Ph), 129.4 (s, C=C), 132.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, Ph), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, ipso-C<sub>Ph</sub>), 137.1 (s, C=C), 195.0 (d<sub>sat</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W,C</sub> = 126.4 Hz, cis-CO), 198.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 40.4 Hz, trans-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 158.8 (d<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 339.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.1 Hz).

MS (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): m/z (%) = 632 [M]<sup>++</sup> (20), 576 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (12), 548 [M-3(CO)]<sup>++</sup> (42), 520 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (20), 492 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (25), 456 [M-5(CO)-HCl]<sup>++</sup> (18), 273 [M-W(CO)<sub>5</sub>-Cl]<sup>++</sup> (60), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (100), 121 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (70).

IR (Auswahl, Nujol) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1945 (m, Schulter), 1961 (s), 1994 (w), 2080 (m).

4.10.3.2. {Pentacarbonyl[7-chloro-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxa-8-phenyl-7-phosphabicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP]chrom(0)} (103c)

Ausbeute: 52 mg (40 %)

Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 0.80 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 3H, OC-CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, C-CH<sub>3</sub>), 2.35 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 3.51 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.9 Hz, PCH-Ph), 7.35-7.41 (m, 3H, Ph), 7.52-7.57 (m, 2H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 9.4 (s, C-CH<sub>3</sub>), 13.2 (s, C-CH<sub>3</sub>), 15.3 (s, PCPhC-CH<sub>3</sub>), 15.7 (s, CH-CH<sub>3</sub>), 23.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, OC-CH<sub>3</sub>), 51.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.7 Hz, C-CH<sub>3</sub>), 54.6 (s, PCPhC-CH<sub>3</sub>), 73.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, PC(H)-Ph), 109.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.0 Hz, POC-CH<sub>3</sub>), 128.7-128.7 (m, Ph), 131.0 (s, C=C), 132.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, Ph), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, ipso-C<sub>Ph</sub>), 137.0 (s, C=C), 214.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, trans-CO), 219.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, cis-CO). <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 220.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 4.5 Hz).

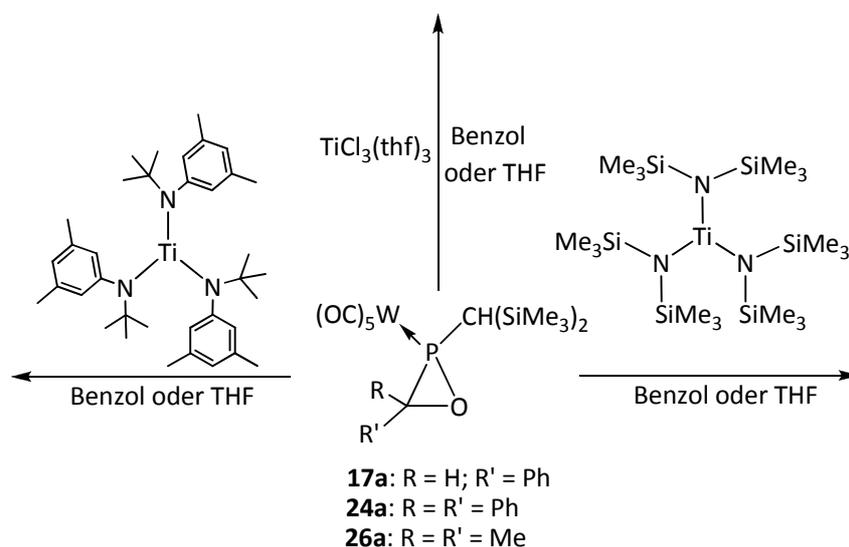
MS (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>52</sup>Cr): m/z (%) = 500 [M]<sup>++</sup> (6.5), 444 [M-2(CO)]<sup>++</sup> (2.5), 416 [M-3(CO)]<sup>++</sup> (6), 388 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (6.3), 360 [M-5(CO)]<sup>++</sup> (60), 324 [M-5(CO)-HCl]<sup>++</sup> (18), 273 [M-W(CO)<sub>5</sub>-Cl]<sup>++</sup> (60), 222 (überlagerte Signale) (55), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (100), 121 [Cp\*H-Me]<sup>++</sup> (40).

IR (Auswahl, Nujol) ν(CO)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1944 (m, Schulter), 1964 (s), 1998 (w), 2074 (m).

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ / nm (log ε): 247 (1.175).

Röntgenstruktur: GSTR191.

4.10.4. Reaktion von  $P-CH(SiMe_3)_2$ -substituierten Oxaphosphiranwolframkomplexen mit sperrigen Ti(III)-Verbindungen



Zu einer Lösung des entsprechenden Oxaphosphirankomplexes in Benzol- $d_6$  oder THF- $d_8$  wird unter Rühren in äquimolaren Mengen  $Ti[N(^tBu)-3,5-C_6H_3Me_2]_3$ ,  $Ti[N(SiMe_3)_2]_3$  bzw.  $TiCl_3(thf)_3$  gegeben (

Tabelle 50).  $^{31}P$ -NMR-Spektren wurden nach 4 Stunden, 20 Stunden und Erhitzen bis zum Siedepunkt für eine Stunde (außer mit  $TiCl_3(thf)_3$ ) aufgenommen.

**Tabelle 50.** Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit sperrigen Ti(III)-Verbindungen.

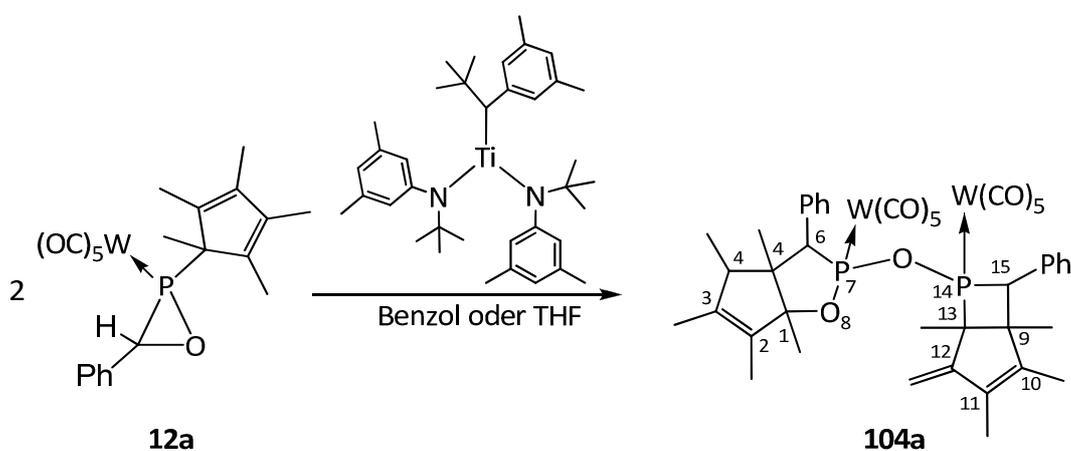
R	R'	Edukt	Edukt	$Ti[N(^tBu)-3,5-Me_2C_6H_3]_3$	$Ti[N(SiMe_3)_2]_3$	$TiCl_3(thf)_3$	
		<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>m</i> / mg	<i>m</i> / mg	<i>m</i> / mg	
<b>17a</b>	H	Ph	0.039	24.2	23.6	20.6	14.5
<b>24a</b>	Ph	Ph	0.043	30.2	24.7	23.0	–
<b>26a</b>	Me	Me	0.048	26.5	29.0	26.6	–

Die erhaltenen  $^{31}P$ -NMR-Spektren zeigten bei der Umsetzung von **17/24a** und **26a** mit  $Ti[N(^tBu)-3,5Me_2C_6H_3]_3$  bzw.  $Ti[N(SiMe_3)_2]_3$  ausschließlich das Vorhandensein der

Ausgangsverbindungen. Nach Erwärmen bis zum Siedepunkt wurde lediglich eine Farbänderung zu gelb-braun beobachtet (Zersetzung der Ti(III)-Verbindungen).

Die Reaktion mit  $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$  in THF führte nach einem Tag selektiv zur Bildung der bereits beschriebenen Phosphaalkenkomplexe **96a,a'** (Kapitel 4.10.1.1.).

#### 4.10.4.1. Synthese von {Decacarbonyl{[(1,2,3,4,5-pentamethyl)-8-oxa-dicyclo[3.3.0]-oct-2-en]- $\mu$ -oxo-[9,10,11,13-tetramethyl-12-methylen-7,14-phospha-dicyclo[3.2.0]-hept-10-en]-6,15-diphenyl- $\kappa P^7$ : $\kappa P^{14}$ }diwolfram (0)} (**104a**)



Unter anaeroben Bedingungen wird in einer Glovebox eine Lösung von **12a** (103.0 mg, 0.17 mmol) und  $\text{Ti}[\text{N}(\text{tBu})\text{-3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2]_3$  (100.1 mg, 0.17 mmol) in Benzol (0.7 mL) hergestellt, für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und  $^{31}\text{P}$ -NMR- spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten:  $\delta = 32.7$  ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 308.6$  Hz; zu 19 %; Ausgangsverbindung);  $\delta_{\text{A}} = 186.8$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 182.1$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 90.6$  Hz; zu 35 %; Produkt),  $\delta_{\text{A}} = 183.0$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 179.7$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 82.4$  Hz; zu 17 %; Isomer des Produktes).

Anschließend wird die braune Suspension filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde die Verbindung **104a** nach einer Woche Lagerung bei  $-40$  °C als farblose Plättchen und Nadeln erhalten. Alle Versuche, diese Verbindung nochmals zu reproduzieren, schlugen fehl.

Charakterisierung von **104a**:

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{A}} = 186.8$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 182.1$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 90.6$  Hz; zu 35 %)

**Röntgenstruktur:** CA5.3; 2 unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

#### 4.10.5. Thermische Zersetzung des Oxaphosphiranwolframkomplexes **12a** in Abhängigkeit des Lösungsmittels

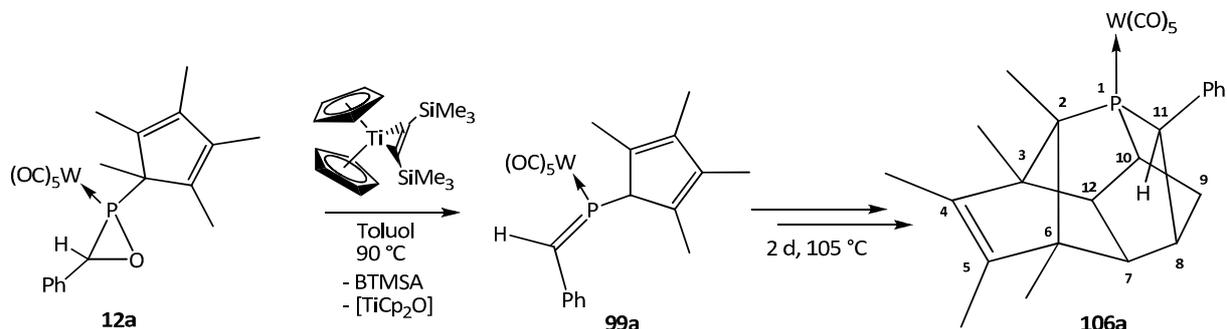
In einem Young-NMR-Röhrchen wurde der Komplex **12a** (31.1 mg, 0.05 mmol) in Toluol<sup>[55]</sup>, Benzol, und Dichlorbenzol gelöst und für mehrere Stunden auf unterschiedliche Temperaturen erwärmt und dann  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Daten in Toluol (50 °C, gemessen nach 3 Tagen):  $\delta_{\text{A}} = 183.5$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 173.9$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 74.0$  Hz),  $\delta_{\text{A}} = 185.9$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 179.4$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 83.0$  Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ -Daten in Benzol (80 °C, gemessen nach 7 Tagen):  $\delta_{\text{A}} = 183.4$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 174.0$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 74.3$  Hz; Produkt),  $\delta_{\text{A}} = 186.2$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 181.7$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 83.1$  Hz; Isomer des Produktes).

$^{31}\text{P-NMR}$ -Daten in Dichlorbenzol (140 °C, gemessen nach 2 Stunden):  $\delta_{\text{A}} = 183.4$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 173.4$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 74.5$  Hz),  $\delta_{\text{A}} = 175.8$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 170.7$  ppm (AB-Spinsystem,  $^2J_{\text{P,P}} = 82.0$  Hz).

#### 4.10.6. Synthese von {Pentacarbonyl[2,3,4,5-pentamethyl-11-phenyl-1-phosphapentacyclo-[6.2.1.1.0<sup>2,6</sup>]-deca-4-en- $\kappa$ P]wolfram(0)} (**106a**)



Unter anaeroben Bedingungen (in der Glovebox) werden bei Raumtemperatur in einem Young-NMR-Rohr  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Me}_5\text{C}_5\text{PCH}(\text{Ph})\text{-O}\}]$  (**12a**) (121.0 mg, 0.20 mmol) und  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$  (69.9 mg, 0.20 mmol) mit Toluol (1 mL) versetzt und auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Erreichen der Temperatur (ca. 30 Minuten)  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (selektive Bildung

des Z-konfigurierten Phosphaalkenkomplexes **99a**, Kapitel 4.10.1.3.). Anschließend wird die braune Lösung für mindestens zwei Tage auf 105 °C erwärmt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum werden drei Produkte beobachtet:  $\delta = 229.6$  ppm ( $^1J_{W,P} = 263.7$  Hz zu 23.7 %, Phosphaalken-Komplex),  $\delta = 42.4$  ppm ( $^1J_{W,P} = 231.4$  Hz zu 64.7 %, Produkt) und  $\delta = -62.7$  ppm ( $^1J_{W,P} = 225.8$  Hz zu 11.6 %, [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH<sub>2</sub>}] (**23a**)<sup>[55]</sup>). Bei weiterer Erwärmung ändert sich das Produktverhältnis zugunsten des Phosphan-Komplexes **23a**. Nunmehr wird die braune Lösung säulenchromatographisch (-20 °C,  $\phi = 1$  cm, h = 3 cm, SiO<sub>2</sub>, Toluol/*n*-Pentan bis 90 : 10) gereinigt und aus der erhaltenen gelben Lösung das Lösungsmittel im Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) entfernt.

*Eigenschaften:* gelbes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver bzw. Kristalle; sehr gut löslich in Alkanen und Aromaten.

*Ausbeute:* 52 mg (40 %)

*T*<sub>Schmelz.</sub>: 129-130 °C

*Charakterisierung:* **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  / ppm = 0.98 (s, 3H, C<sup>3/6</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 13.3 Hz, C<sup>2</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 3H, C<sup>3/6</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.24 (d, 3H, J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, C<sup>4/5</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, 3H, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, C<sup>4/5</sup>-CH<sub>3</sub>), 1.62-1.65 (m, 1H, C<sup>7/12</sup>-H), 1.80 (ddd, <sup>3,4</sup>J<sub>P,H</sub> = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.8 Hz, C<sup>7/12</sup>-H), 2.17 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.3 Hz, C<sup>9</sup>-H<sub>2</sub>), 2.67 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 15.8 Hz, C<sup>10</sup>-H), 3.82 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.1 Hz, C<sup>11</sup>-H), 7.08-7.12 (m, 1H, *p*-Ph), 7.17-7.21 (m, 2H, *m*-Ph), 7.22-7.27 (m, 2H, *o*-Ph). **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  / ppm = 10.4 (s, C<sup>4/5</sup>-CH<sub>3</sub>), 10.9 (s, C<sup>4/5</sup>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.2 Hz, C<sup>2</sup>-CH<sub>3</sub>), 14.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.1 Hz, C<sup>3/6</sup>-CH<sub>3</sub>), 15.2 (s, C<sup>3/6</sup>-CH<sub>3</sub>), 38.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 3.4 Hz, C<sup>9</sup>-H<sub>2</sub>), 42.4 (s, C<sup>8</sup>-H), 44.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, C<sup>11</sup>-(H)Ph), 51.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.1 Hz, C<sup>12/7</sup>-H), 58.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.4 Hz, C<sup>3/6</sup>-CH<sub>3</sub>), 60.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, C<sup>3/6</sup>-CH<sub>3</sub>), 62.0 (d, <sup>2,3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.3 Hz, C<sup>12/7</sup>-H), 71.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.9 Hz, C<sup>2</sup>-CH<sub>3</sub>), 127.2 (d, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, *p*-Ph), 128.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, *m*-Ph), 130.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, *o*-Ph), 135.2 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.4 Hz, C=C), 135.9 (d, <sup>3,4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C=C), 139.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, *ipso*-Ph), 197.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.0 Hz, *cis*-CO), 198.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.5 Hz, *trans*-CO). **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  / ppm = 42.1 (*S*<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 231.4 Hz).

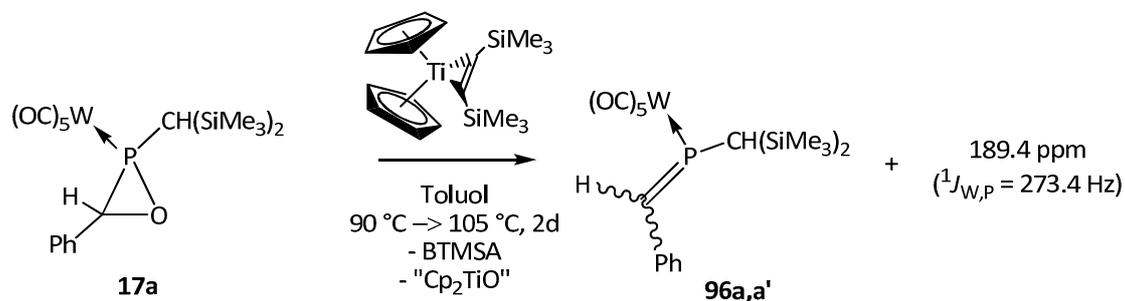
**MS** (EI, 70 eV, Auswahl, <sup>184</sup>W): *m/z* (%) = 646 [M]<sup>++</sup> (25), 618 [M-CO]<sup>++</sup> (15), 562 [M-3(CO)]<sup>++</sup> (100), 534 [M-4(CO)]<sup>++</sup> (12), 322 [M-W(CO)<sub>5</sub>]<sup>++</sup> (30), 256 [M-W(CO)<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>++</sup> (15), 135 [Cp\*]<sup>++</sup> (10), 119 [Cp\*-Me-2H]<sup>++</sup> (8), 91 [Cp\*-2Me-CH<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (10).

**IR** Auswahl, Nujol  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1902$  (s), 1935 (s, Schulter), 1944 (m, Schulter), 1978 (w), 2067 (m).

**EA** (gef./ber. (%)): C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>PW (646.31) C 48.61 (50.18), H 4.97 (4.21).

**Röntgenstruktur:** GSTR245.

4.10.7. Umsetzung des  $P$ - $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Komplexes **17a** mit dem Alkintitanocenkomplex  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$



Bei Raumtemperatur werden unter anaeroben Bedingungen (in der Glovebox) in einem Young-NMR-Rohr **17a** (32.0 mg, 0.05 mmol) und  $\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{btmsa})$  (17.1 mg, 0.05 mmol) mit Toluol (1 mL) versetzt auf  $90\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Erreichen der Temperatur (ca. 30 Minuten)  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (selektive Bildung des  $E/Z$ -konfigurierten Phosphaalkenkomplexes **96a,a'** siehe: 4.10.1.1). Anschließend wird die braune Lösung für mehrere Tage auf  $105\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und erneut  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Hierbei wurde zunächst keine Weiterreaktion beobachtet. Erst nach zwei bis drei Tagen erfolgte eine unselektive Zersetzung der Phosphaalkenkomplexe **96a,a'**.

## 5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [2] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus – An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, 5. Auflage, Amsterdam, 1995.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, New York, 1995.
- [4] I. Elmadfa, E. Muskat, D. Fritsche, *E-Nummern & Zusatzstoffe*, Gräfe und Unzer Verlag GmbH, München, 2009.
- [5] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 3133–3142.
- [6] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 2007.
- [7] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low-Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
- [8] W.H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 409–416.
- [9] <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/>
- [10] a) A. Hassner in *The chemistry of Heterocyclic compounds*, Part 3, eds. A. Weissberg, E. C. Taylor, Wiley, New York, 1985, S. 59; b) A. K. Yudin, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [11] O. Krahe, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2594–2601.
- [12] A. Vila, A. Mosquera, *Chem. Phys.* **2003**, *287*, 125–135.
- [13] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag Berlin, 3. Auflage, Heidelberg, 2007.
- [14] A. Gansäuer, J. Justicia, C-A. Fan, D. Worgull, F. Piester, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *279*, 25–52.
- [15] A. Wurtz, *Compt. rend.* **1859**, *48*, 101–104.
- [16] a) P. P. McClellan, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 2402–2407; b) [http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene\\_oxide# Industrial \\_synthesis](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_oxide#Industrial_synthesis), Stand Februar **2013**.
- [17] <http://www.ihs.com>, Stand Dezember **2012**.
- [18] P. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Hgb. H. Butterschön, *Organische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 4. Auflage, Weinheim, 2005, S. 590.
- [19] J. Houben, T. Weyl, G. Maas, *Science of Synthesis (SOS). Houben Weyl Methods of Molecular Transformations: Science of Synthesis, Vol. 9, Fully Unsaturated Small-Ring Heterocycles... Heteroarenes with One Heteroatom: Band 9*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2000**.
- [20] a) <http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/studsemin/soellner/Soellner-abs.pdf>; b) L. L. Lewis, L. L. Turner, E. A. Salter, D. H. Magers, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2002**, *592*, 161–171.

- [21] J. P. Freeman, *Oxaziridines, Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Chichester, UK, **1985**.
- [22] a) F.A. Davis, A. C. Sheppard, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5703–5742; b) B. Malgesini, B. Forte, D. Borghi, F. Quartieri, C. Gennari, G. Papeo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7922–7929.
- [23] S. Andraea, E. Schmitz, *Synthesis* **1991**, *22*, 327–341.
- [24] W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6208–6209.
- [25] H. Krimm, K. Hamann, German Patent 952, 895 (July 11, 1952).
- [26] L. Horner, E. Jürgens, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2184–2189.
- [27] a) P. Jutzi, D. Eikenberg, E. A. Bunte, A. Moehrke, B. Neumann, H. G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 1930–1934; b) Y. Wang, M. Dolg, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12751–12756; c) V. N. Khabashesku, K. N. Kud, J. L. Margrave, L. Fredin, *Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 248–260.
- [28] W. Ando, M. Ikeno, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6447–6449.
- [29] W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5323–5326.
- [30] R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4044–4047; *Angew. Chem. Int. ed. Engl.* **2010**, *49*, 3952–3955.
- [31] O. C. M. O’Sullivan, S. G. Collins, A. R. Maguire, M. Bohm, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2918–2924.
- [32] a) P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, J. Romanski, G. Mloston, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7240–7241; b) H. P. Reisenauer, G. Mloston, J. Romanski, P. R. Schreiner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6269–6275.
- [33] a) R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1753; b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [34] W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Eds. M. Regitz, O. J. Scherer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, S. 23.
- [35] G. V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3105–3111.
- [36] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1985**, 1050–1051.]
- [37] a) J. Bowning, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 453–457; b) A. J. Mukhedhar, V. A. Mukhedhar, F. G. A. Stone, M. Green, *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 3166–3171.
- [38] P. A. Bartlett, N. I. Carruthers, B. M. Winter, K. P. Long, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1284–1291.
- [39] M. T. Boisdon, J. Barrans, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1988**, 615–617.
- [40] M. Schnebel, I. Weidner, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4363–4372.
- [41] a) R. Streubel, C. Neumann, *Chem. Commun.* **1999**, 499–500; b) S. Maurer, T. Jikyo, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2195–2207; c) W. W. du Mont, T. Gust, J. Mahnke, M. R. Birzoi, L. Barra, D. Bugnariu, F. Ruthe, C. Wismach, P. G. Jones, K. Karaghiosoff, L. Nyulászki, Z. Benkő, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8836–3339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8682–8685.

- [42] M. Schröder, Dissertation, **1999**, Universität Kaiserslautern.
- [43] a) A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10279–10290; b) R. Streubel, N. H. T. Huy, F. Mathey. *Synthesis*, **1993**, 763–764; c) U. Rohde, H. Wilkens, R. Streubel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124/125*, 545–548.
- [44] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1188–1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166–1167.
- [45] T. A. van der Knapp, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4026–4032.
- [46] R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 115–117, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 80–82.
- [47] 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.
- [48] A. Ostrowski, Dissertation, **1997**, Universität Braunschweig.
- [49] Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1903–1904.
- [50] A. Özbolat, G. von Frantzius, J. Marinas Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488–9491, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 9327–9330.
- [51] A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674–2676.
- [52] A. Özbolat-Schön, Dissertation, **2012**, Universität Bonn.
- [53] R. Streubel, M. Bode, J. Marinas Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1163–1171
- [54] R. Streubel, U. Rohde, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2005–2012.
- [55] M. Bode, Dissertation, **2009**, Universität Bonn.
- [56] J. Marinas-Pérez, Dissertation, **2010**, Universität Bonn.
- [57] J. Marinas Pérez, M. Klein, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 5636–5640.
- [58] A. Kyri, *persönliche Mitteilung*.
- [59] E. Schneider, *persönliche Mitteilung*.
- [60] R. Streubel, E. Schneider, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 4707–4010.
- [61] a) R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1253–1259; b) R. Streubel, Habilitationsschrift, **1997**, Universität Braunschweig.
- [62] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, *12*, 2483–2487.
- [63] R. B. King, N.D. Sadanani, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3136–3139.
- [64] a) W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873–881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 730–737; b) U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 53–58.

- [65] H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627–5642.
- [66] R. Streubel, W. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997–4000.
- [67] P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, C8–C10.
- [68] a) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 23–51; b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsfeger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 574–596.
- [69] A. Doddi, *persönliche Mitteilung*.
- [70] C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, J. Daniels, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2654–2665.
- [71] H. Jansen, M. C. Samuels, E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, P. Chen, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1454–1458.
- [72] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [73] L. Duan, *Dissertation*, **2011**, Universität Bonn.
- [74] Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge England, Version 1, 9, **2011**.
- [75] <http://www.periodensystem.info/elemente>, Stand Dezember **2012**.
- [76] Spectral Database of Organic Compounds SDBS, Stand Dezember **2012**.
- [77] T. Steiner, *Cryst. Rev.* **1996**, *6*, 1–57.
- [78] N. H. Tran Huy, B. Donnadiou, G. Bertrand, F. Mathey, *Organometallics* **2010**, *29*, 1302–1304.
- [79] R. Streubel, U. Schiemann, N.H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175–3179.
- [80] S. Fankel, H. Helten, G. von Frantzius, G. Schnakenburg, J. Daniels, V. Chu, C. Müller, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3472–3481.
- [81] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Synthesepaltung, Nachhaltigkeit*, 7. Auflage, Thieme Verlag KG, Stuttgart, New York, 2012, S. 102.
- [82] M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2008**, *27*, 2664–2667.
- [83] T. A. Blake, S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10487–10494.
- [84] C. Albrecht, E. Schneider, M. Engeser, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2013**, eingereicht.
- [85] a) A. Espinosa, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3166–3178; b) A. Espinosa, C. Gómez, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7250–7256.
- [86] A. Bauzá, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *536*, 165–169.
- [87] A. Espinosa, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *187*, 13405–13411; optimiert mit COSMO (THF) Solvationsmethode.
- [88] R. M. Fuoss, H. Sadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5897–5901; 5905–5909.

- [89] E. Grunwald, *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1696–1701.
- [90] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597–2598.
- [91] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, Chichester 1985.
- [92] a) C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, Teubner, 6. Auflage, Wiesbaden 2008, S. 239; b) S. Merkel, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6468–6471; *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 6350–6353; c) M- Kühnen, *Dissertation*, **2002**, Universität Siegen.
- [93] J. Fotie, H. V. K. Wangun, F. R. Fronczek, N. Massawe, B. T. Bhattarai, J. L. Rhodus, T. A. Singleton, D. S. Bohle, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2784–2790.
- [94] T. Nakatsu, A. Lupo, C. Green, *European Patent Application*, EP 0 967 265 A2, **1999**.
- [95] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001, S. 692.
- [96] J. K. Crandall, M. Apparau, *Org. React.* **1983**, *29*, 345–443.
- [97] J. Sicher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 200–214.
- [98] M. Baacke, St. Morton, G. Johannsen, N. Weferling, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1328–1342.
- [99] a) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 363–371; b) A. Müller, E. Diemann, in *Transition Metal Chemistry*, Hrsg. A. Müller, E. Diemann, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, S. 221; c) B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3103–3117.
- [100] a) O. Stelzer, in E. J. Griffith, M. Grayson, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Wiley Interscience New York, London, Sydney, Toronto, Band 9, 1977, S. 1; b) C-A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979, S. 1; c) [www.scifinder.cas.org](http://www.scifinder.cas.org).
- [101] a) P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1609–1615; b) P. M. Treichel, D. J. Berg, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 315–321.
- [102] a) W. Clegg, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1609–1613 sowie die darin aufgeführte Literatur; b) H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1219–1239.
- [103] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 263–273.
- [104] F.D. Adams, F. A. Cotton, W.R. Cullen. D.L. Hunter, L. Mihichuk, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1395–1399.
- [105] H. J. Reich, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 1086–1087.
- [106] S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2070–2083.
- [107] H. Günther, *NMR-Spektroskopie – Eine Einführung*, Georg Thieme, Stuttgart, 1973.
- [108] K. Knoll, G. Huttner, K. Evertz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 97–103.
- [109] H. Helten, J. Marinas-Pérez, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 1221–1226.
- [110] J. Marinas-Pérez, H. Helten, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1539–1545.

- [111] J. Marinas-Pérez, C. Albrecht, H. Helten, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7244–7246.
- [112] J. Marinas-Pérez, H. Helten, B. Donnadiou, C. A. Reed, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2670–2674; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 2615–2618.
- [113] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [114] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677.
- [115] Y. Mao, F. Mathey, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3384–3385.
- [116] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 693–700.
- [117] V. I. Minkin, I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, A. Zschunke, *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 867–897.
- [118] J. Heinicke, I. Kovacs, L. Nyulaszi, *Chem. Ber.* **1991**, 493–496.
- [119] a) A. S. Rao, S. K. Paknikar, J. G. Kirtane, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2323–2367; b) J. G. Smith, *Synthesis* **1984**, 629–656; c) M. Chini, P. Crotti, L. A. Flippin, C. Gardelli, E. Giovani, F. Macchia, M. J. Pineschi, *Org. Chem.* **1993**, *58*, 1221–1227.
- [120] a) E. Bartmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 629–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 653–654; b) T. Cohen, I. –H. Jeong, M. Mudryk, M. Bhupathy, M. M. A. Awad, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1528–1536.
- [121] T.V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986–997.
- [122] A. J. Birch, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. W.* **1950**, *83*, 245–250.
- [123] a) J. M. Cuerva, J. Justicia, J. L. Oller-López, J. E. Oltra, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *264*, 63–91; b) A. F. Barrero, J. F. Q. d. Moral, E. m. Sánchez, J. F. Arteaga, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1627–1641.
- [124] W. A. Nugent, T.V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4525–4527.
- [125] a) A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Muck-Lichtenfeld, K. Daasbjerg, H. Svith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1359–1371; b) K. Daasbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Muck-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2095–2097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2041–2044.
- [126] K. Daasbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Muck-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *263*, 39–69.
- [127] a) A. Gansäuer, M. Pierobon, H. Bluhm, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 107–109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 101–103; b) A. Gansäuer, H. Bluhm, *J. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849–12859; c) A. Gansäuer, H. Bluhm, *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1998**, 2143–2144.
- [128] A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2771–2788.
- [129] a) R. L. Martin, G. Winter, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4709–4714; b) R. S. P. Coutts, P. C. Wails, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 375–382.

- [130] a) R. J. Enemærke, J. Larsen, G. H. Hjøllund, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1252–1262; b) R. J. Enemærke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7853–7864.
- [131] R. J. Enemærke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasberg, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1866–1867.
- [132] O. Krahe, Diplomarbeit, **2009**, Universität Bonn.
- [133] a) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley-VCH, Chichester (UK), 1998, Kapitel 5, S. 87; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1578–15604; c) J. I. Bates, J. Dugal-Tessier, D. P. Gates, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3151–3159; d) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425–2441; e) L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090; f) R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 157–269, g) F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90–96.
- [134] a) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254; b) G. Becker, O. Mundt; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 53–69; c) G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 7–19; d) Review von früheren Arbeiten: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784.
- [135] a) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5071–5074; b) **1993**, *34*, 3413–3416; c) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Chem. Commun.* **1996**, 437–438; d) H. Kawanami, K. Toyota, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 1–5; e) G. Becker, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41–56.
- [136] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886–4888.
- [137] S. Shah, J. D. Proasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.
- [138] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759.
- [139] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914–11921.
- [140] a) A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1435–1437; b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics*, **1990**, *9*, 793–798.
- [141] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 788–793.
- [142] A. Marinetti, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 1190–1195.
- [143] a) M. Yoshifuji, K. Shibayama, T. Hashida, K. Toyota, T. Niitsu, I. Matsuda, T. Sado, N. Inamoto, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 63–67; b) H. Estiagh–Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. Jamil Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 199–200; c) M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1727–1730.
- [144] A. Özbolat-Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7047–7051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 6894–6898.
- [145] V. Nesterov, L. Duan, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 567–572.

- [146] C. Albrecht, L. Shi, J. Marinas-Pérez, M. van Gastel, S. Schwieger, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9780–9783.
- [147] M. Kilner, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 181–191.
- [148] M. L. H. Green, C. R. Lucas, *J. C. S. Dalton* **1972**, 1000–1003.
- [149] H. Helten, M. Engeser, D. Gudat, R. Schilling, G. Schnakenburg, M. Nieger, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2602–2616.
- [150] a) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza, R. A. Burrow, J.-P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377–2381; b) D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, *Organometallics* **1998**, *17*, 2669–2672; c) C. Albrecht, Diplomarbeit, **2008**, Universität Halle-Wittenberg.
- [151] M. A. Putzer, J. Magull, H. Goesmann, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1401–1405.
- [152] a) J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188; b) N. A. Jones, S. T. Liddle, C. Wilson, P. L. Arnold, *Organometallics* **2007**, *26*, 755–757.
- [153] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York 2003, S. 655.
- [154] I. Kalinina, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organometallics* **2005**, *24*, 696–699.
- [155] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3574–3586.
- [156] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994, S. 118.
- [157] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [158] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Wiesbaden 2008, S. 396.
- [159] J. C. Slootweg, S. Krill, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Lek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6737–6740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6579–6582.
- [160] a) E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1058–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1011–1012; b) J. Fink, W. Rösch, U. -J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 265–266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 265–266; c) K. Blatter, W. Rösch, U. -J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 67–68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 85–86; d) U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1681–1684.
- [161] P. Jutzi, N. Brusdeilins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1375–1380.
- [162] a) R. Streubel, M. Bode, G. von Frantzius, C. Hrib, P. G. Jones, A. Monsees, *Organometallics* **2007**, *26*, 1371–1375; b) U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 158–160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 215–217.
- [163] T. L. Breen, D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914–11921.

- <sup>[164]</sup> a) U. Rosenthal in *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, New York, 2012, S. 18; b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- <sup>[165]</sup> a) K. Kaleta, M. Kessler, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3388–3393; b) M. Jordan, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5168–5172.
- <sup>[166]</sup> D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 919–924.
- <sup>[167]</sup> S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, *4*, 1–11.
- <sup>[168]</sup> I. D. Eubanks, F. J. Abbot, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1708–1709.
- <sup>[169]</sup> a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986; b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Oxford, 1988.
- <sup>[170]</sup> a) Collect data collection software, Nonius B.V., 1999; b) Z. Otwinoski, W. Minor in *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, *Methods in Enzymology*, Vol. 276: *Macromolecular Crystallography, Part A* (Eds.: C.W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, 1997, S. 307–326.
- <sup>[171]</sup> a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122; b) ShelXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997; c) SHELXS-97. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- <sup>[172]</sup> G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071–1074.
- <sup>[173]</sup> M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite *Dalton Trans.* **1980**, 2428–2433.
- <sup>[174]</sup> T. Nakatsu, A. Lupo, C. Green, European Patent Application, EP 0 967 265 A2, **1999**.

## 6. ANHANG

### DATEN DER RÖNTGENEINKRISTALLSTRUKTURANALYSEN

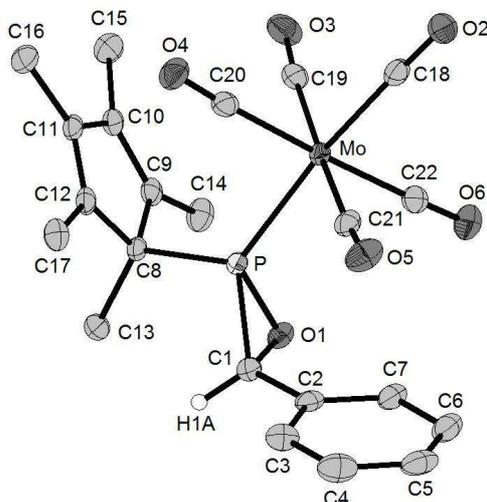
1.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH(Ph)-O}] ( <b>12b</b> ).....	209
2.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>t</sup> Bu)-O}] ( <b>13b</b> ).....	210
3.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH(Ph)-O}] ( <b>12c</b> ).....	211
4.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH(Ph)-O}] ( <b>13c</b> ).....	212
5.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>14c</b> ).....	213
6.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>n</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <sup>n</sup> Pr)-O}] ( <b>15c</b> ).....	214
7.	{Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>tert</i> -butyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>t</sup> Bu)-O}] ( <b>18b</b> ).....	215
8.	{Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>19b</b> ).....	216
9.	{Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3- <i>iso</i> -propyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> HCPCH( <sup>i</sup> Pr)-O}] ( <b>19c</b> ).....	217
10.	{Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3- <i>ortho</i> -pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PCH( <i>o</i> -Pyr)-O}] ( <b>22a</b> ).....	218
11.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.3]-hexan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )-O}] ( <b>31a</b> ).....	224
12.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.4]-heptan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )-O}] ( <b>32a</b> ).....	230
13.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.5]-octan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )-O}] ( <b>33a</b> ).....	240
14.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro [2.3]-hexan- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )-O}] ( <b>31b</b> ).....	250
15.	{Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphaspiro [2.3]-hexan- $\kappa P$ ]chrom(0)} [Cr(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )-O}] ( <b>31c</b> ).....	256

16.	{Bis{lithium[2-cyclopentylidencyclopentanon]pentacarbonyl[1-cyclopenten-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)oxanido-phosphan- $\kappa P$ ] wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> PC(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )-OLi(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O)}] <sub>2</sub> ( <b>42a</b> ).....	262
17.	{Hexacarbonylbis[ $\mu$ -(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphino- $\kappa P$ ] dieisen (Fe-Fe)} ( <b>53</b> ).....	276
18.	{Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} ( <b>77a</b> ).....	289
19.	{Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]molybdän(0)} ( <b>77b</b> ).....	290
20.	{Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} ( <b>77c</b> ).....	296
21.	{Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]molybdän(0)} ( <b>83b</b> ).....	302
22.	{Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} ( <b>83c</b> ).....	303
23.	Mischkristallproduktprodukt von {Pentacarbonyl[(bis(trimethylsilyl)methyl)-1-phenylmethylen-phosphan]wolfram(0)} ( <b>96a'</b> ) und {Pentacarbonyl[(bis(trimethylsilyl)chlorophosphan] wolfram(0)} ( <b>97a</b> ).....	304
24.	{Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-dimethylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ] wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> {(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> PCHMe <sub>2</sub> }] ( <b>98a</b> ).....	310
25.	{Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO) <sub>5</sub> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> PCHPh)] ( <b>99a</b> ).....	314
26.	{Pentacarbonyl[7-chloro-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxa-8-phenyl-7-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} ( <b>103c</b> ).....	315
27.	{Decacarbonyl{[(1,2,3,4,5-pentamethyl)-8-oxa-dicyclo[3.3.0]-oct-2-en]- $\mu$ -oxo-[9,10,11,13-tetramethyl-12-methylen-7,14-phospha-dicyclo[3.2.0]-hept-10-en]-6,15-diphenyl- $\kappa P^7$ : $\kappa P^{14}$ } diwolfram (0)} ( <b>104a</b> ).....	321
28.	Pentacarbonyl[2,3,4,5-pentamethyl-11-phenyl-1-phosphapentacyclo-[6.2.1.1.0 <sup>2,6</sup> ]-deca-4-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} ( <b>106a</b> ).....	336

1. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(Ph)-O}] (**12b**)

Bewertet mit [A1]; vom 02.12.2009

Publiziert in [70]; CCDC-792194



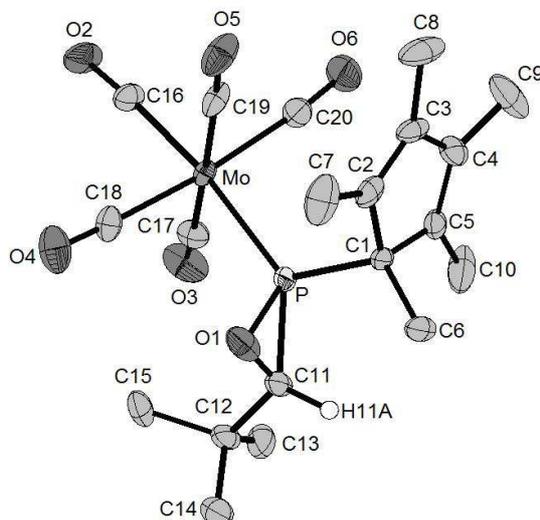
**Tabelle 1.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **12b**.

Identifikationscode	GSTR121, Greg1088f	
Gerätetyp	X8-KappaApexII	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> MoO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	508.30	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 9.4496(3) Å	$\alpha = 101.544(2)^\circ$
	b = 10.3509(3) Å	$\beta = 109.683(2)^\circ$
	c = 13.0818(4) Å	$\gamma = 102.938(2)^\circ$
Elementarzellenvolumen	1120.03(6) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.507 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.691 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	516	
Kristallgröße	0.40 x 0.32 x 0.08 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.12 to 28.00 °	
Indexgrößen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflexe gemessen / unabhängig	16877 / 5394 [R <sub>int</sub> = 0.0332]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.9467 and 0.7693	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5394 / 0 / 276	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.036	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0592	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0618	
Größtes Maximum und Minimum	0.589 und -0.508 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

2. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>t</sup>Bu)-O}] (**13b**)

Bewertet mit [A1]; vom 04.08.2009

Publiziert in [70]; CCDC-792195



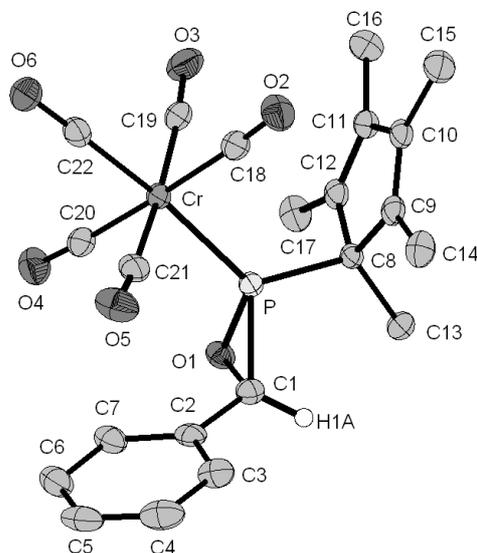
**Tabelle 2.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **13b**.

Identifikationscode	GSTR104, Greg998f	
Gerätetyp	X8-KappaApexII	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> MoO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	488.31	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 8.7742(4) Å	$\alpha = 85.712(2)^\circ$
	b = 10.7422(4) Å	$\beta = 84.477(2)^\circ$
	c = 11.7769(5) Å	$\gamma = 89.652(2)^\circ$
Elementarzellenvolumen	1101.78(8) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.472 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.699 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	500	
Kristallgröße	0.60 x 0.43 x 0.16 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.74 to 28.00 °	
Indexgrößen	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflexe gemessen / unabhängig	41629 / 5318 [R <sub>int</sub> = 0.0288]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.8934 und 0.6791	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5318 / 19 / 272	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.049	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0233, wR2 = 0.0571	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0580	
Größtes Maximum und Minimum	0.596 und -0.522 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

3. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-phenyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(Ph)-O}] (**12c**)

Bewertet mit [B1]; vom 11.12.2008

Publiziert in [70]; CCDC-792187



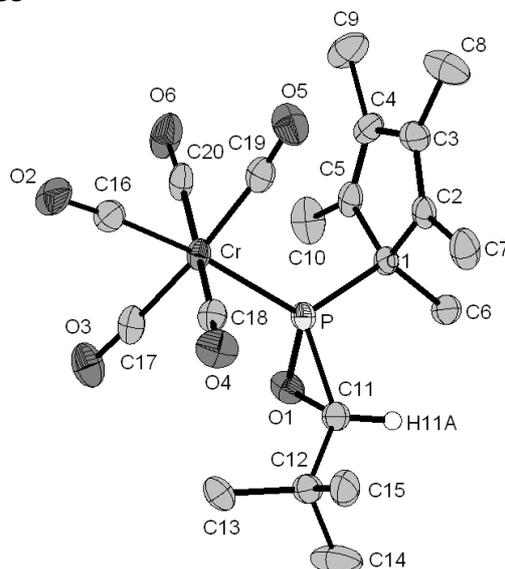
**Tabelle 3.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **12c**.

Identifikationscode	GSTR078, Greg742	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	464.36	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 9.5334(3) Å	$\alpha = 101.172(2)^\circ$
	b = 10.1367(4) Å	$\beta = 110.283(2)^\circ$
	c = 13.1037(5) Å	$\gamma = 102.683(2)^\circ$
Elementarzellenvolumen	1107.27(7) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.393 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.623 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	480	
Kristallgröße	1.19 x 0.91 x 0.84 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.11 to 28.00 °	
Indexgrößen	-12 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexe gemessen / unabhängig	14121 / 5159 [R <sub>int</sub> = 0.0584]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	96.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.76911 und 0.50381	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5159 / 0 / 276	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.059	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0928	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0962	
Größtes Maximum und Minimum	0.598 und -0.639 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

4. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>t</sup>Bu)-O}] (**13c**)

Bewertet mit [A1]; vom 30.07.2009

Publiziert in [70]; CCDC-792188



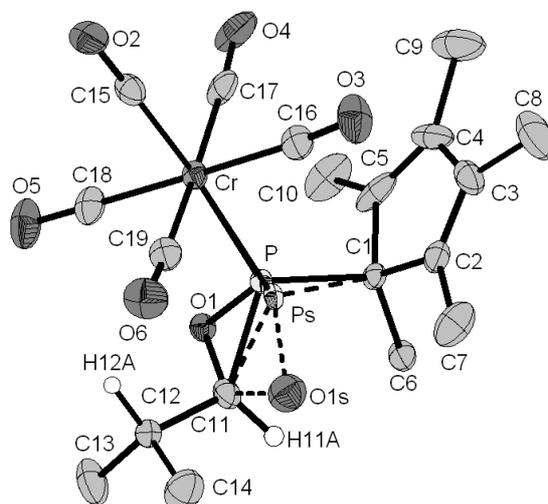
**Tabelle 4.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **13c**.

Identifikationscode	GSTR102, Greg1001	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> CrO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	444.37	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 8.7299(4) Å	$\alpha = 85.069(3)^\circ$
	b = 10.5893(5) Å	$\beta = 83.532(3)^\circ$
	c = 11.8257(6) Å	$\gamma = 89.728(3)^\circ$
Elementarzellenvolumen	1082.22(9) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.364 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.634 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	464	
Kristallgröße	0.60 x 0.60 x 0.04 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.35 to 28.00 °	
Indexgrößen	-9<=h<=9, -13<=k<=13, -15<=l<=15	
Reflexe gemessen / unabhängig	13428 / 5173 [R <sub>int</sub> = 0.0919]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.94781 und 0.7191	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5173 / 0 / 261	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.989	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1104	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1201	
Größtes Maximum und Minimum	0.617 und -0.591 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

5. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)]-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>i</sup>Pr)-O}] (**14c**)

Bewertet mit [AB1]; O1 und P liegen auf einer Splitlage; vom 04.08.2009

Publiziert in [70]; CCDC-792185



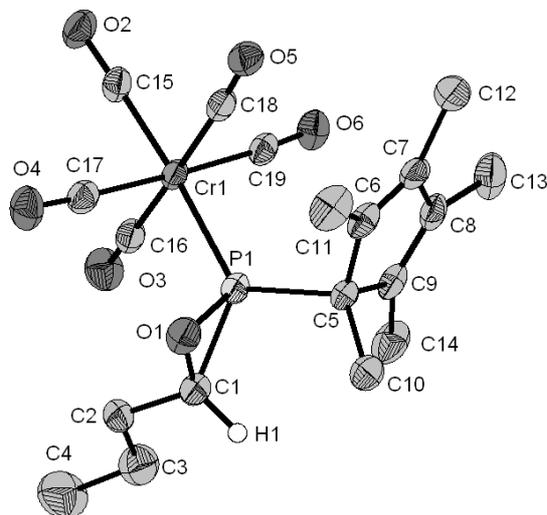
**Tabelle 5.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **14c**.

Identifikationscode	GSTR106, KHETESTF	
Gerätetyp	X8-KappaApexII	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> CrO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	430.34	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 8.6335(4) Å	$\alpha = 94.290(2)^\circ$
	b = 10.2535(5) Å	$\beta = 96.136(2)^\circ$
	c = 11.9380(6) Å	$\gamma = 90.618(2)^\circ$
Elementarzellenvolumen	1047.61(9) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.364 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.653 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	448	
Kristallgröße	0.40 x 0.36 x 0.23 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.73 to 28.00 °	
Indexgrößen	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflexe gemessen / unabhängig	35373 / 5049 [R <sub>int</sub> = 0.0265]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.8644 und 0.7822	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5049 / 8 / 270	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.067	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1421	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1430	
Größtes Maximum und Minimum	1.560 und -0.881 e·Å <sup>-3</sup>	

6. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*n*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(<sup>*n*</sup>Pr)-O}] (**15c**)

Bewertet mit [B1]; zwei symmetrieunabhängige Moleküle in einer Elementarzelle; Leichte Splitting im zweiten Molekül (ca. 50 zu 50-Besetzung); vom 20.01.2010

Publiziert in [70]; CCDC-792186



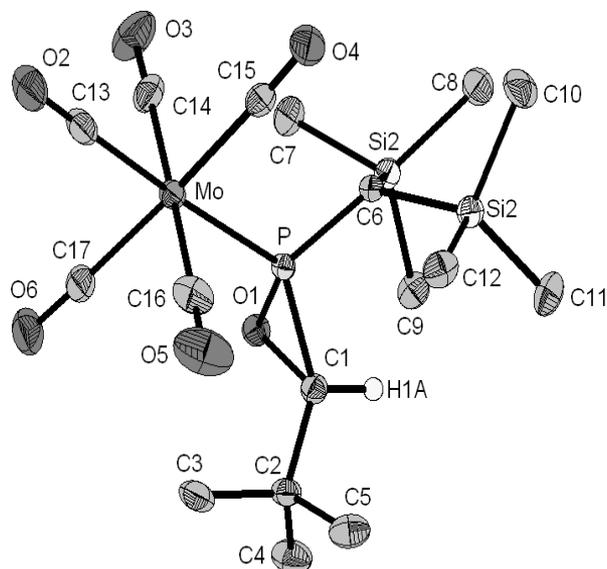
**Tabelle 6.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **15c**.

Identifikationscode	GSTR134, Greg1161	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> CrO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	430.34	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 10.6180(3) Å	α = 90.3709(16) °
	b = 12.6169(4) Å	β = 106.2190(15) °
	c = 16.8383(5) Å	γ = 101.5490(18) °
Elementarzellenvolumen	2117.46(11) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.350 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.646 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	896	
Kristallgröße	0.60 x 0.32 x 0.16 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.01 to 28.00 °	
Indexgrößen	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflexe gemessen / unabhängig	36206 / 10015 [R <sub>int</sub> = 0.0500]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	97.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.9037 und 0.6980	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	10015 / 6 / 518	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.043	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1210	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1286	
Größtes Maximum und Minimum	1.506 und -0.769 e·Å <sup>-3</sup>	

7. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*tert*-butyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}molybdän(0)}  
 $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH}(\text{tBu})\text{-O}]$  (**18b**)

Bewertet mit [B1]; vom 21.01.2010

Publiziert in [70]; CCDC-792193



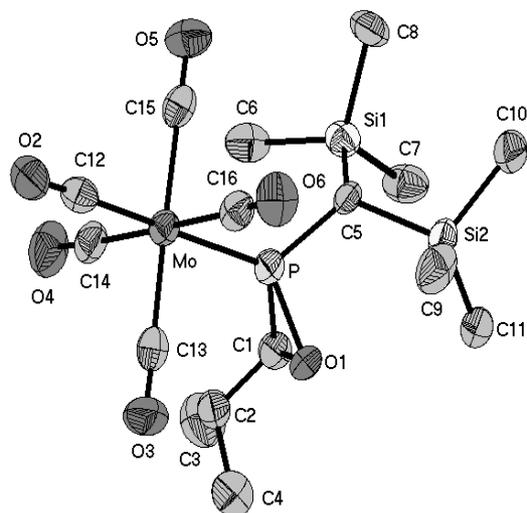
**Tabelle 7.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **18b**.

Identifikationscode	GSTR136, Greg1167	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{MoO}_6\text{PSi}_2$	
Molare Masse	512.49	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 9.5254(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.8531(7)$ Å	$\beta = 91.3656(15)^\circ$
	$c = 13.6767(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$2455.41(12)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.386 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.723$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1056	
Kristallgröße	0.60 x 0.30 x 0.30 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.01 to 28.00 °	
Indexgrößen	$-10 \leq h \leq 12, -22 \leq k \leq 24, -17 \leq l \leq 18$	
Reflexe gemessen / unabhängig	20039 / 5787 [ $R_{\text{int}} = 0.0405$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	97.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.8123 und 0.6709	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	5787 / 0 / 253	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.043	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0231, wR2 = 0.0559$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0303, wR2 = 0.0581$	
Größtes Maximum und Minimum	0.482 und $-0.482$ e·Å <sup>-3</sup>	

8. {Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}molybdän(0)}  
 $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH}(\text{iPr})\text{-O}]$  (**19b**)

Bewertet mit [C1]; vom 20.01.2010

Publiziert in [70]; CCDC-792191



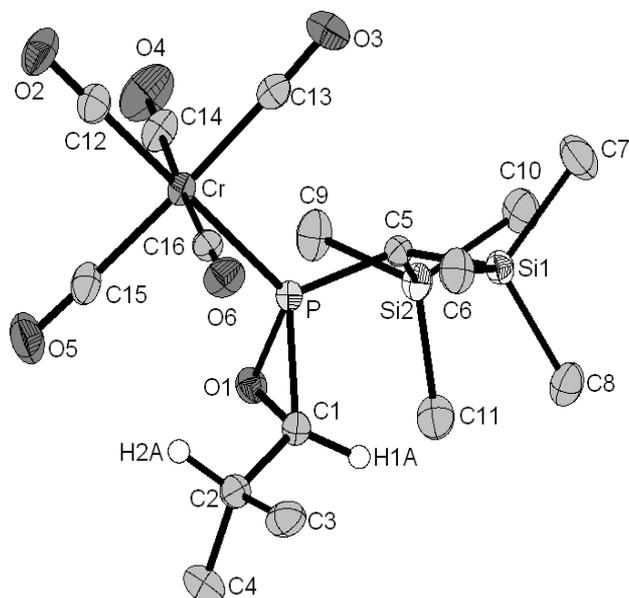
**Tabelle 8.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **19b**.

Identifikationscode	GSTR135, Greg1162	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{MoO}_6\text{PSi}_2$	
Molare Masse	498.47	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 9.6685(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.1803(6)$ Å	$\beta = 91.611(3)^\circ$
	$c = 22.4540(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$2426.2(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.365 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.723$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1024	
Kristallgröße	0.60 x 0.20 x 0.06 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.03 to 25.99 °	
Indexgrößen	-11 $\leq$ h $\leq$ 10, -12 $\leq$ k $\leq$ 13, -21 $\leq$ l $\leq$ 27	
Reflexe gemessen / unabhängig	12950 / 4708 [ $R_{\text{int}} = 0.0635$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	98.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.91672 und 0.83463	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	4708 / 36 / 361	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.210	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1149	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0804, wR2 = 0.1221	
Extinktionskoeffizient	0.0024(3)	
Größtes Maximum und Minimum	0.476 und -0.945 e $\cdot$ Å <sup>-3</sup>	

9. Pentacarbonyl{2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-*iso*-propyl-oxaphosphiran- $\kappa$ P}chrom(0)}  
 $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{HCPCH}(\text{iPr})\text{-O}]$  (**19c**)

Bewertet mit [A1]; vom 07.04.2009

Publiziert in [70]; CCDC-792189

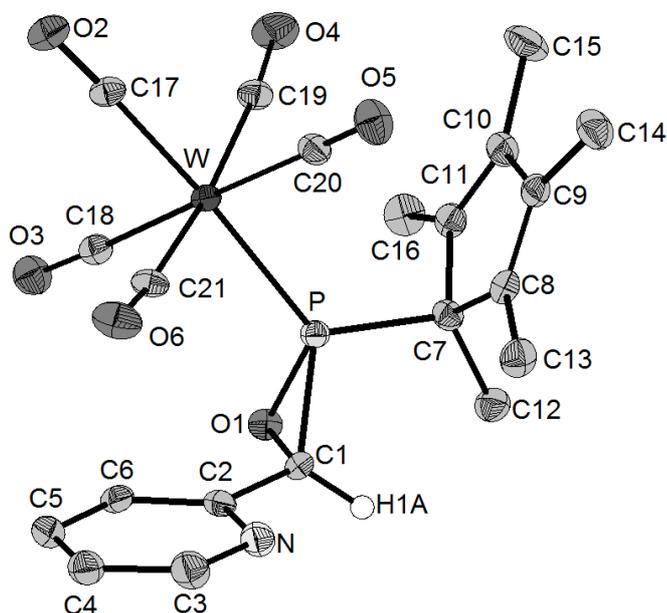


**Tabelle 9.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **19c**.

Identifikationscode	GSTR088, Greg846	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{CrO}_6\text{PSi}_2$	
Molare Masse	454.53	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 9.2872(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.4261(8)$ Å	$\beta = 91.258(2)^\circ$
	$c = 13.4718(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$2304.83(14)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.310 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.695 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	952	
Kristallgröße	0.56 x 0.48 x 0.32 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.68 to 28.00 °	
Indexgrößen	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 22, -17 ≤ l ≤ 27	
Reflexe gemessen / unabhängig	19956 / 5532 [ $R_{\text{int}} = 0.0657$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.87597 und 0.67589	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	5532 / 0 / 243	
Goodness-of-fit an $F^2$	0.946	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0718	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.0775	
Größtes Maximum und Minimum	0.349 und -0.496 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

10. {Pentacarbonyl[2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-3-*ortho*-pyridyl-oxaphosphiran- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PCH(*o*-Pyr)-O}] (**22a**)

Bewertet mit [A1]; vom 06.07.2012



**Tabelle 10.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **22a**.

Identifikationscode	GSTR251, 2226	
Gerätetyp	STOE IPDS2T	
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>6</sub> PW	
Molare Masse	597.20	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorombisch, P <sub>bca</sub>	
Elementarzelle	a = 10.1125(2) Å	α = 90 °
	b = 14.0910(4) Å	β = 90 °
	c = 30.8044(9) Å	γ = 90 °
Elementarzellenvolumen	4389.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.807 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.373 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2320	
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.09 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.97 to 28.00 °	
Indexgrößen	-13 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -40 ≤ l ≤ 40	
Reflexe gemessen / unabhängig	24360 / 5266 [R <sub>int</sub> = 0.0601]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.6435 und 0.4447	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5266 / 0 / 276	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.134	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0753	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0781	
Größtes Maximum und Minimum	1.575 und -1.352 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 10.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **22a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	6404(2)	6148(2)	7544(1)	25(1)
W	7823(1)	4223(1)	1128(1)	15(1)
P	10208(1)	4586(1)	1088(1)	15(1)
O(1)	10845(3)	4980(2)	621(1)	18(1)
O(2)	4764(3)	3860(2)	1082(1)	27(1)
O(3)	7473(4)	5223(2)	207(1)	27(1)
O(4)	6968(3)	6116(2)	1620(1)	32(1)
O(5)	8133(4)	3154(2)	2033(1)	30(1)
O(6)	8029(4)	2155(2)	711(1)	31(1)
N	11501(4)	2403(3)	562(1)	24(1)
C(1)	11369(4)	4033(3)	729(1)	17(1)
C(2)	10987(4)	3237(3)	439(1)	18(1)
C(3)	11153(5)	1647(3)	329(1)	27(1)
C(4)	10316(4)	1682(3)	-26(1)	24(1)
C(5)	9808(4)	2552(3)	-153(1)	24(1)
C(6)	10155(4)	3354(3)	86(1)	19(1)
C(7)	11159(4)	5149(3)	1534(1)	18(1)
C(8)	11161(4)	4405(3)	1890(1)	19(1)
C(9)	10438(4)	4739(3)	2227(1)	19(1)
C(10)	9927(4)	5687(3)	2122(1)	22(1)
C(11)	10323(4)	5935(3)	1720(1)	20(1)
C(12)	12531(4)	5508(3)	1400(1)	23(1)
C(13)	11840(5)	3465(3)	1844(1)	25(1)
C(14)	10165(5)	4261(4)	2651(1)	28(1)
C(15)	9099(5)	6250(4)	2434(1)	32(1)
C(16)	10077(5)	6840(3)	1477(1)	26(1)
C(17)	5877(4)	3987(3)	1109(1)	19(1)
C(18)	7630(4)	4877(3)	535(1)	18(1)
C(19)	7354(4)	5460(3)	1445(1)	19(1)
C(20)	8035(4)	3551(3)	1713(1)	19(1)
C(21)	8035(4)	2903(3)	846(1)	19(1)

**Tabelle 10.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-C(5)	1.507(3)	C(1)-C(2)	1.514(2)	C(1)-C(6)	1.536(2)
W-C(17)	1.997(4)	W-C(20)	2.045(4)	W-C(19)	2.052(4)
W-C(18)	2.056(4)	W-C(21)	2.066(4)	W-P	2.4681(10)
P-O(1)	1.671(3)	P-C(1)	1.792(4)	P-C(7)	1.856(4)
O(1)-C(1)	1.474(4)	O(2)-C(17)	1.143(5)	O(3)-C(18)	1.134(5)
O(4)-C(19)	1.140(5)	O(5)-C(20)	1.140(5)	O(6)-C(21)	1.133(5)
N-C(3)	1.332(6)	N-C(2)	1.341(5)	C(1)-C(2)	1.484(5)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(2)-C(6)	1.386(5)	C(3)-C(4)	1.384(6)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(4)-C(5)	1.386(6)	C(4)-H(4A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.393(6)	C(5)-H(5A)	0.9500	C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(11)	1.506(5)	C(7)-C(8)	1.518(5)	C(7)-C(12)	1.532(6)
C(8)-C(9)	1.354(5)	C(8)-C(13)	1.498(6)	C(9)-C(10)	1.467(6)

C(9)-C(14)	1.497(5)	C(10)-C(11)	1.346(6)	C(10)-C(15)	1.503(6)
C(11)-C(16)	1.501(6)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	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				

**Tabelle 10.4.** Bindungswinkel in °.

C(5)-C(1)-C(2)	103.10(14)	C(5)-C(1)-C(6)	111.92(16)
C(17)-W-C(20)	93.00(16)	C(17)-W-C(1)	85.86(17)
C(20)-W-C(19)	89.99(16)	C(17)-W-C(18)	87.41(16)
C(20)-W-C(18)	178.82(16)	C(19)-W-C(18)	91.14(16)
C(17)-W-C(21)	86.53(16)	C(20)-W-C(21)	86.70(16)
C(19)-W-C(21)	71.53(16)	C(18)-W-C(21)	92.22(16)
C(17)-W-P	174.83(12)	C(20)-W-P	92.17(12)
C(19)-W-P	94.24(12)	C(18)-W-P	87.42(12)
C(21)-W-P	93.67(12)	O(1)-P-C(1)	50.22(15)
O(1)-P-C(7)	107.18(16)	C(1)-P-C(7)	107.64(18)
O(1)-P-W	119.29(11)	C(1)-P-W	125.57(13)
C(7)-P-W	123.89(13)	C(1)-O(1)-P	69.14(19)
C(3)-N-C(2)	116.5(4)	O(1)-C(1)-C(2)	117.0(3)
O(1)-C(1)-P	60.64(17)	C(2)-C(1)-P	121.9(3)
O(1)-C(1)-H(1A)	115.4	C(2)-C(1)-H(1A)	115.4
P-C(1)-H(1A)	115.4	N-C(2)-C(6)	124.2(4)
N-C(2)-C(1)	113.0(3)	C(6)-C(2)-C(1)	122.8(4)
N-C(3)-C(4)	124.1(4)	N-C(3)-H(3A)	118.0
C(4)-C(3)-H(3A)	118.0	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(4)
C(3)-C(4)-H(4A)	120.6	C(5)-C(4)-H(4A)	120.6
C(4)-C(5)-C(6)	118.3(4)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.8
C(6)-C(5)-H(5A)	120.8	C(2)-C(6)-C(5)	118.2(4)
C(2)-C(6)-H(6A)	120.9	C(5)-C(6)-H(6A)	120.9
C(11)-C(7)-C(8)	103.5(3)	C(11)-C(7)-C(12)	111.6(3)
C(8)-C(7)-C(12)	114.9(3)	C(11)-C(7)-P	107.8(3)
C(8)-C(7)-P	103.9(3)	C(12)-C(7)-P	114.3(3)
C(9)-C(8)-C(13)	129.0(4)	C(9)-C(8)-C(7)	108.2(3)
C(13)-C(8)-C(7)	122.9(3)	C(8)-C(9)-C(10)	109.8(3)
C(8)-C(9)-C(14)	127.7(4)	C(10)-C(9)-C(14)	122.5(4)
C(11)-C(10)-C(9)	109.5(4)	C(11)-C(10)-C(15)	128.1(4)
C(9)-C(10)-C(15)	122.4(4)	C(10)-C(11)-C(16)	129.0(4)
C(10)-C(11)-C(7)	109.1(4)	C(16)-C(11)-C(7)	121.9(4)
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5

C(10)-C(15)-H(15A)	109.5	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
O(2)-C(17)-W	177.5(4)	O(3)-C(18)-W	177.2(4)
O(4)-C(19)-W	173.2(4)	O(5)-C(20)-W	178.0(4)
O(6)-C(21)-W	172.8(4)		

**Tabelle 10.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	36(1)	19(1)	21(1)	5(1)	-12(1)	-14(1)
W	14(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
P	14(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
O(1)	20(1)	16(1)	19(1)	2(1)	2(1)	0(1)
O(2)	19(2)	26(2)	36(2)	0(1)	3(1)	-1(1)
O(3)	30(2)	26(2)	25(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
O(4)	31(2)	22(2)	42(2)	-7(2)	4(2)	9(1)
O(5)	38(2)	28(2)	25(2)	4(1)	-2(1)	-6(2)
O(6)	38(2)	20(2)	34(2)	-4(1)	11(1)	-3(1)
N	25(2)	24(2)	22(2)	-3(1)	-2(1)	7(2)
C(1)	13(2)	20(2)	18(2)	0(1)	0(1)	1(2)
C(2)	18(2)	22(2)	16(2)	-2(1)	3(1)	3(2)
C(3)	31(2)	24(2)	26(2)	-2(2)	-1(2)	6(2)
C(4)	22(2)	25(2)	25(2)	-6(2)	1(2)	-3(2)
C(5)	21(2)	33(2)	18(2)	-2(2)	2(1)	-1(2)
C(6)	14(2)	24(2)	20(2)	1(2)	3(1)	1(2)
C(7)	19(2)	17(2)	17(2)	-2(1)	0(1)	-1(2)
C(8)	16(2)	18(2)	22(2)	1(1)	-4(1)	-1(2)
C(9)	16(2)	22(2)	19(2)	-1(1)	-2(1)	-4(2)
C(10)	23(2)	23(2)	20(2)	-5(2)	-2(2)	1(2)
C(11)	20(2)	16(2)	22(2)	-4(1)	-3(1)	1(2)
C(12)	19(2)	24(2)	26(2)	-4(2)	1(2)	-3(2)
C(13)	27(2)	21(2)	28(2)	1(2)	-4(2)	6(2)
C(14)	32(2)	32(2)	19(2)	3(2)	1(2)	-3(2)
C(15)	40(3)	35(2)	21(2)	-7(2)	6(2)	9(2)
C(16)	32(2)	13(2)	31(2)	1(2)	0(2)	-1(2)
C(17)	16(2)	16(2)	24(2)	0(1)	4(1)	-2(2)
C(18)	17(2)	15(2)	21(2)	-2(1)	1(1)	0(2)
C(19)	21(2)	17(2)	21(2)	0(1)	3(1)	3(2)
C(20)	19(2)	21(2)	18(2)	-2(1)	3(1)	-5(2)
C(21)	22(2)	14(2)	20(2)	-1(1)	6(1)	1(2)

**Tabelle 10.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	12305	4021	834	20
H(3A)	11501	1048	411	32
H(4A)	10093	1120	-180	29
H(5A)	9237	2601	-397	28
H(6A)	9831	3963	8	23
H(12A)	12914	5879	1638	34
H(12B)	12450	5908	1141	34
H(12C)	13105	4965	1336	34
H(13A)	11317	3053	1653	38
H(13B)	11927	3167	2130	38
H(13C)	12720	3560	1717	38
H(14A)	10520	3614	2645	42
H(14B)	9208	4237	2701	42
H(14C)	10588	4618	2886	42
H(15A)	8313	5883	2514	48
H(15B)	8826	6846	2297	48
H(15C)	9618	6390	2695	48
H(16A)	10922	7155	1418	38
H(16B)	9518	7260	1653	38
H(16C)	9630	6698	1203	38

**Tabelle 10.7.** Torsionswinkel in  $^\circ$ .

C(17)-W-P-O(1)	-11.0(13)	C(20)-W-P-O(1)	167.91(17)
C(19)-W-P-O(1)	-101.94(16)	C(18)-W-P-O(1)	-10.98(16)
C(21)-W-P-O(1)	81.08(16)	C(17)-W-P-C(1)	-70.9(13)
C(20)-W-P-C(1)	108.0(2)	C(19)-W-P-C(1)	-161.89(19)
C(18)-W-P-C(1)	-70.94(19)	C(21)-W-P-C(1)	21.12(19)
C(17)-W-P-C(7)	130.8(13)	C(20)-W-P-C(7)	-50.4(2)
C(19)-W-P-C(7)	39.77(19)	C(18)-W-P-C(7)	130.7(2)
C(21)-W-P-C(7)	-137.22(19)	C(7)-P-O(1)-C(1)	98.9(2)
W-P-O(1)-C(1)	-113.63(18)	P-O(1)-C(1)-C(2)	113.2(3)
C(7)-P-C(1)-O(1)	-98.0(2)	W-P-C(1)-O(1)	100.80(18)
O(1)-P-C(1)-C(2)	-105.3(4)	C(7)-P-C(1)-C(2)	156.7(3)
W-P-C(1)-C(2)	-4.5(4)	C(3)-N-C(2)-C(6)	-1.3(6)
C(3)-N-C(2)-C(1)	177.1(4)	O(1)-C(1)-C(2)-N	-179.7(3)
P-C(1)-C(2)-N	-109.0(4)	O(1)-C(1)-C(2)-C(6)	-1.3(5)
P-C(1)-C(2)-C(6)	69.4(5)	C(2)-N-C(3)-C(4)	0.3(7)
N-C(3)-C(4)-C(5)	0.6(7)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.6(6)
N-C(2)-C(6)-C(5)	1.3(6)	C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	-177.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-0.3(6)	O(1)-P-C(7)-C(11)	103.4(3)
C(1)-P-C(7)-C(11)	156.2(3)	W-P-C(7)-C(11)	-42.2(3)
O(1)-P-C(7)-C(8)	-147.2(2)	C(1)-P-C(7)-C(8)	-94.4(3)
W-P-C(7)-C(8)	67.2(3)	O(1)-P-C(7)-C(12)	-21.3(3)
C(1)-P-C(7)-C(12)	31.5(4)	W-P-C(7)-C(12)	-166.8(2)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.5(4)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	121.4(4)

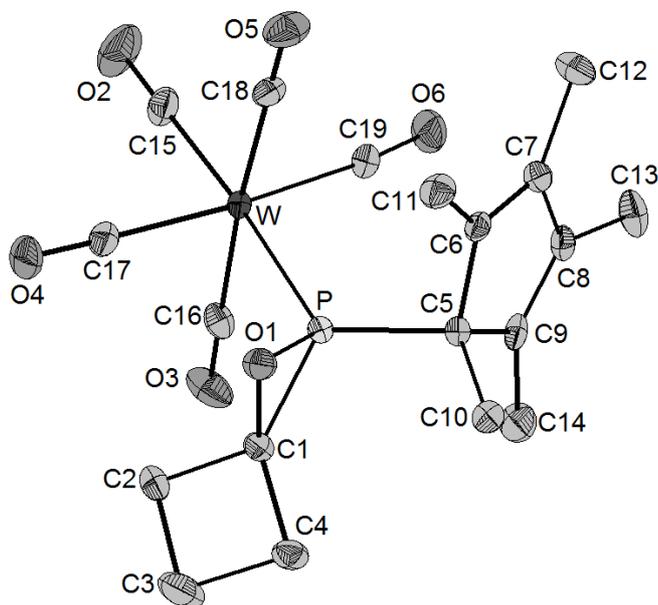
P-C(7)-C(8)-C(9)	-113.0(3)	C(11)-C(7)-C(8)-C(13)	177.7(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	-60.3(5)	P-C(7)-C(8)-C(13)	65.2(4)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-178.1(4)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.0(4)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	2.3(7)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	-179.6(4)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.8(4)	C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-179.2(4)
C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	0.5(6)	C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	-178.3(4)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	1.4(8)	(9)-C(10)-C(11)-C(7)	-0.9(5)
C(15)-C(10)-C(11)-C(7)	178.8(4)	C(8)-C(7)-C(11)-C(10)	0.8(4)
C(12)-C(7)-C(11)-C(10)	-123.2(4)	P-C(7)-C(11)-C(10)	110.5(3)
C(8)-C(7)-C(11)-C(16)	178.5(4)	C(12)-C(7)-C(11)-C(16)	54.4(5)
P-C(7)-C(11)-C(16)	-71.8(4)	C(20)-W-C(17)-O(2)	-165(9)
C(19)-W-C(17)-O(2)	105(9)	C(18)-W-C(17)-O(2)	14(9)
C(21)-W-C(17)-O(2)	-79(9)	P-W-C(17)-O(2)	14(10)
C(17)-W-C(18)-O(3)	-12(8)	C(20)-W-C(18)-O(3)	99(11)
C(19)-W-C(18)-O(3)	-98(8)	C(21)-W-C(18)-O(3)	75(8)
P-W-C(18)-O(3)	168(8)	C(17)-W-C(19)-O(4)	5(3)
C(20)-W-C(19)-O(4)	-88(3)	C(18)-W-C(19)-O(4)	92(3)
C(21)-W-C(19)-O(4)	-21(4)	P-W-C(19)-O(4)	180(100)
C(17)-W-C(20)-O(5)	48(11)	C(19)-W-C(20)-O(5)	134(11)
C(18)-W-C(20)-O(5)	-62(16)	C(21)-W-C(20)-O(5)	-38(11)
P-W-C(20)-O(5)	-131(11)	C(17)-W-C(21)-O(6)	-28(3)
C(20)-W-C(21)-O(6)	66(3)	C(19)-W-C(21)-O(6)	-2(4)
C(18)-W-C(21)-O(6)	-115(3)	P-W-C(21)-O(6)	158(3)

**Tabelle 10.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **22a**.

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C6-H6A...O1 (WB1)	2.907(5)	0.95	2.58	100
C6-H6A...O1' (WB2)	3.358(5)	0.95	2.54	145
C12-H12A...O2' (WB3)	3.384(5)	0.98	2.42	168

10. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.3]-hexan-*kP*]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-O}] (**31a**)

Bewertet mit [A1]; vom 22.02.2011



**Tabelle 111.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **31a**.

Identifikationscode	GSTR193, Greg15732226	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub> PW	
Molare Masse	560.18	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 11.4787(4) Å	α = 90 °
	b = 14.2200(6) Å	β = 96.477(2) °
	c = 12.4535(4) Å	γ = 90 °
Elementarzellenvolumen	2019.78(13) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.842 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.830 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1088	
Kristallgröße	0.60 x 0.32 x 0.20 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.86 to 27.00 °	
Indexgrößen	-14 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflexe gemessen / unabhängig	13435 / 4377 [R <sub>int</sub> = 0.0483]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	99.2 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.22242 und 0.11015	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4377 / 10 / 249	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.013	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0522	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0536	
Größtes Maximum und Minimum	1.263 und -1.393 e·Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 11.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **31a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7704(2)	-184(2)	9299(2)	18(1)
C(2)	6735(3)	-250(2)	10044(2)	24(1)
C(3)	7391(3)	-1070(3)	10625(3)	37(1)
C(4)	8322(3)	-1055(2)	9812(2)	21(1)
C(5)	8832(2)	75(2)	7236(2)	16(1)
C(6)	9228(2)	986(2)	6760(2)	15(1)
C(7)	8903(2)	969(2)	5684(2)	18(1)
C(8)	8319(2)	77(2)	5378(2)	17(1)
C(9)	8251(2)	-447(2)	6265(2)	17(1)
C(10)	9823(3)	-475(2)	7878(2)	21(1)
C(11)	9891(3)	1726(2)	7420(3)	22(1)
C(12)	9097(3)	1735(3)	4885(3)	29(1)
C(13)	7911(3)	-197(3)	4233(2)	27(1)
C(14)	7711(3)	-1398(2)	6347(3)	28(1)
C(15)	4456(3)	2109(2)	6880(2)	24(1)
C(16)	4959(3)	165(2)	7555(2)	20(1)
C(17)	5747(3)	1753(2)	8891(2)	21(1)
C(18)	6947(3)	2494(2)	7103(2)	20(1)
C(19)	5866(3)	1015(2)	5730(2)	20(1)
O(1)	8331(2)	717(1)	9270(2)	20(1)
O(2)	3627(2)	2537(2)	6617(2)	44(1)
O(3)	4466(2)	-512(2)	7679(2)	33(1)
O(4)	5613(2)	1976(2)	9747(2)	34(1)
O(5)	7526(2)	3117(2)	6962(2)	32(1)
O(6)	5748(2)	880(2)	4832(2)	30(1)
P	7648(1)	445(1)	8051(1)	14(1)
W	5899(1)	1355(1)	7340(1)	14(1)

**Tabelle 11.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-O(1)	1.472(3)	C(1)-C(2)	1.530(4)	C(1)-C(4)	1.531(4)
C(1)-P	1.788(3)	C(2)-C(3)	1.526(5)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.553(4)	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-H(4A)	0.9900	C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-C(9)	1.508(4)	C(5)-C(6)	1.516(4)	C(5)-C(10)	1.530(4)
C(5)-P	1.861(3)	C(6)-C(7)	1.349(4)	C(6)-C(11)	1.490(4)
C(7)-C(8)	1.464(4)	C(7)-C(12)	1.509(4)	C(8)-C(9)	1.343(4)
C(8)-C(13)	1.501(4)	C(9)-C(14)	1.496(4)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800	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)-O(2)	1.146(4)
C(15)-W	2.002(3)	C(16)-O(3)	1.136(4)	C(16)-W	2.041(3)
C(17)-O(4)	1.139(3)	C(17)-W	2.039(3)	C(18)-O(5)	1.132(4)

C(18)-W	2.059(3)	C(19)-O(6)	1.128(3)	C(19)-W	2.059(3)
O(1)-P	1.673(2)	P-W	2.4677(7)		

**Tabelle 11.4.** Bindungswinkel in °.

C(5)-C(1)-C(2)	103.10(14)	C(5)-C(1)-C(6)	111.92(16)
O(1)-C(1)-C(2)	117.3(2)	O(1)-C(1)-C(4)	120.7(2)
C(2)-C(1)-C(4)	91.8(2)	O(1)-C(1)-P	60.84(13)
C(2)-C(1)-P	126.9(2)	C(4)-C(1)-P	137.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	88.9(2)	C(3)-C(2)-H(2A)	113.8
C(1)-C(2)-H(2A)	113.8	C(3)-C(2)-H(2B)	113.8
C(1)-C(2)-H(2B)	113.8	H(2A)-C(2)-H(2B)	111.1
C(2)-C(3)-C(4)	91.1(2)	C(2)-C(3)-H(3A)	113.4
C(4)-C(3)-H(3A)	113.4	C(2)-C(3)-H(3B)	113.4
C(4)-C(3)-H(3B)	113.4	H(3A)-C(3)-H(3B)	110.7
C(1)-C(4)-C(3)	87.9(2)	C(1)-C(4)-H(4A)	114.0
C(3)-C(4)-H(4A)	114.0	C(1)-C(4)-H(4B)	114.0
C(3)-C(4)-H(4B)	114.0	H(4A)-C(4)-H(4B)	111.2
C(9)-C(5)-C(6)	103.4(2)	C(9)-C(5)-C(10)	113.7(2)
C(6)-C(5)-C(10)	113.8(2)	C(9)-C(5)-P	106.97(18)
C(6)-C(5)-P	104.00(18)	C(10)-C(5)-P	113.92(18)
C(7)-C(6)-C(11)	128.8(3)	C(7)-C(6)-C(5)	108.1(2)
C(11)-C(6)-C(5)	123.0(2)	C(6)-C(7)-C(8)	110.0(3)
C(6)-C(7)-C(12)	126.7(3)	C(8)-C(7)-C(12)	123.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)	109.5(2)	C(9)-C(8)-C(13)	126.6(3)
C(7)-C(8)-C(13)	123.9(3)	C(8)-C(9)-C(14)	09.0(2)
C(14)-C(9)-C(5)	122.7(3)	C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(6)-C(11)-H(11A)	109.5
C(6)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(6)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(7)-C(12)-H(12A)	109.5
C(7)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(7)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(8)-C(13)-H(13A)	109.5
C(8)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(8)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(9)-C(14)-H(14A)	109.5
C(9)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(9)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	O(2)-C(15)-W	179.7(3)
O(3)-C(16)-W	178.0(3)	O(4)-C(17)-W	177.2(3)
O(5)-C(18)-W	179.3(3)	O(6)-C(19)-W	173.1(3)
C(1)-O(1)-P	68.95(14)	O(1)-P-C(1)	50.21(12)
O(1)-P-C(5)	105.31(11)	C(1)-P-C(5)	112.07(13)
O(1)-P-W	118.86(8)	C(1)-P-W	121.48(9)
C(5)-P-W	124.56(9)	C(15)-W-C(17)	88.05(12)
C(15)-W-C(16)	92.83(13)	C(17)-W-C(16)	90.21(12)
C(15)-W-C(19)	85.61(12)	C(17)-W-C(19)	173.55(11)
C(16)-W-C(19)	88.89(12)	C(15)-W-C(18)	90.87(12)

C(17)-W-C(18)	91.78(12)	C(16)-W-C(18)	175.85(11)
C(19)-W-C(18)	89.53(12)	C(15)-W-P	175.66(8)
C(17)-W-P	87.66(9)	C(16)-W-P	86.49(9)
C(19)-W-P	98.66(9)	C(18)-W-P	89.95(8)

**Tabelle 11.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	29(2)	28(2)	18(1)	3(1)	10(1)	5(1)
C(3)	30(2)	45(2)	38(2)	24(2)	11(2)	6(2)
C(4)	21(2)	22(2)	19(1)	6(1)	-1(1)	3(1)
C(5)	18(1)	16(2)	15(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C(6)	14(1)	13(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(7)	18(1)	18(2)	20(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(8)	14(1)	22(2)	16(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
C(9)	16(1)	17(2)	20(1)	-8(1)	6(1)	0(1)
C(10)	23(2)	21(2)	21(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(11)	23(2)	16(2)	28(2)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(12)	34(2)	28(2)	25(2)	9(2)	8(1)	-1(2)
C(13)	25(2)	41(2)	16(1)	-7(1)	6(1)	0(2)
C(14)	37(2)	21(2)	26(2)	-7(1)	7(2)	-5(1)
C(15)	25(1)	26(2)	20(1)	-5(1)	2(1)	7(1)
C(16)	22(2)	25(2)	13(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(17)	25(2)	20(2)	20(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
C(18)	25(1)	15(1)	22(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(19)	22(1)	19(2)	20(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
O(1)	27(1)	17(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
O(2)	36(1)	50(2)	44(1)	-5(1)	-3(1)	25(1)
O(3)	40(1)	34(2)	25(1)	4(1)	5(1)	-16(1)
O(4)	53(2)	28(1)	23(1)	-10(1)	14(1)	0(1)
O(5)	29(1)	19(1)	48(1)	4(1)	5(1)	-3(1)
O(6)	37(1)	36(1)	17(1)	-4(1)	2(1)	6(1)
P	17(1)	14(1)	13(1)	1(1)	4(1)	1(1)
W	16(1)	14(1)	13(1)	0(1)	4(1)	3(1)

**Tabelle 11.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6677	312	10505	29
H(2B)	5959	-423	9667	29
H(3A)	6928	-1659	10601	45
H(3B)	7717	-921	11376	45
H(4A)	9131	-936	10150	25
H(4B)	8292	-1609	9328	25
H(10A)	10122	-117	8523	26
H(10B)	10458	-577	7426	26
H(10C)	9524	-1083	8095	26

H(11A)	10710	1531	7585	27
H(11B)	9541	1817	8095	27
H(11C)	9857	2318	7013	27
H(12A)	9615	1502	4369	34
H(12B)	9459	2280	5271	34
H(12C)	8343	1920	4494	34
H(13A)	8568	-464	3897	33
H(13B)	7612	359	3827	33
H(13C)	7285	-666	4229	33
H(14A)	7054	-1357	6783	33
H(14B)	8300	-1836	6689	33
H(14C)	7427	-1625	5622	33

**Tabelle 11.7.** Torsionswinkel in °.

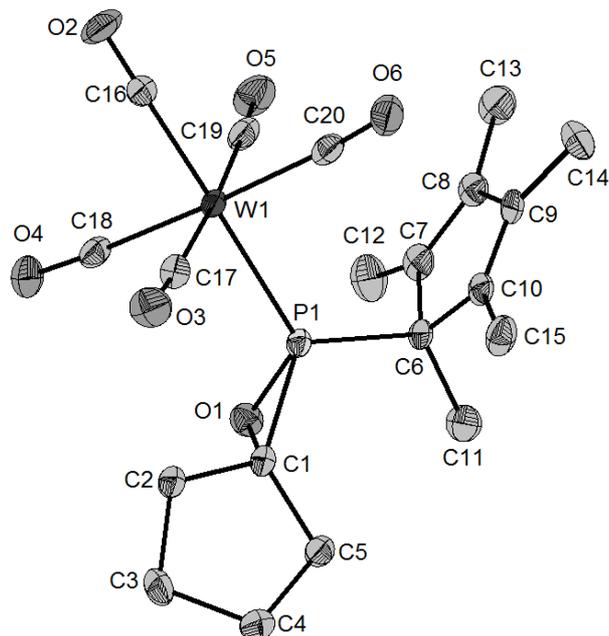
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-121.9(3)	C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	4.3(3)
P-C(1)-C(2)-C(3)	165.4(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.2(3)
O(1)-C(1)-C(4)-C(3)	119.3(3)	C(2)-C(1)-C(4)-C(3)	-4.2(3)
P-C(1)-C(4)-C(3)	-161.7(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(1)	4.2(3)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	0.4(3)	C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	124.2(3)
P-C(5)-C(6)-C(7)	-111.3(2)	C(9)-C(5)-C(6)-C(11)	-178.0(2)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	-54.1(3)	P-C(5)-C(6)-C(11)	70.4(3)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	177.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.2(3)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	-2.9(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	178.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.8(3)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-178.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	-176.3(3)	C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	3.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	178.9(3)	C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	-3.1(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	-1.5(3)	C(13)-C(8)-C(9)-C(5)	176.5(3)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	0.7(3)	C(10)-C(5)-C(9)-C(8)	-123.2(3)
P-C(5)-C(9)-C(8)	110.1(2)	C(6)-C(5)-C(9)-C(14)	-179.7(3)
C(10)-C(5)-C(9)-C(14)	56.4(3)	P-C(5)-C(9)-C(14)	-70.2(3)
C(2)-C(1)-O(1)-P	-119.1(2)	C(4)-C(1)-O(1)-P	130.6(2)
C(1)-O(1)-P-C(5)	-106.20(16)	C(1)-O(1)-P-W	108.48(13)
C(2)-C(1)-P-O(1)	103.7(3)	C(4)-C(1)-P-O(1)	-104.8(3)
O(1)-C(1)-P-C(5)	91.89(16)	C(2)-C(1)-P-C(5)	-164.4(3)
C(4)-C(1)-P-C(5)	-13.0(4)	O(1)-C(1)-P-W	-103.10(12)
C(2)-C(1)-P-W	0.7(3)	C(4)-C(1)-P-W	152.1(3)
C(9)-C(5)-P-O(1)	163.25(18)	C(6)-C(5)-P-O(1)	-87.73(19)
C(10)-C(5)-P-O(1)	36.7(2)	C(9)-C(5)-P-C(1)	110.5(2)
C(6)-C(5)-P-C(1)	-140.50(19)	C(10)-C(5)-P-C(1)	-16.1(3)
C(9)-C(5)-P-W	-54.0(2)	C(6)-C(5)-P-W	55.0(2)
C(10)-C(5)-P-W	179.46(17)	O(2)-C(15)-W-C(17)	-89(51)
O(2)-C(15)-W-C(16)	1(51)	O(2)-C(15)-W-C(19)	89(51)
O(2)-C(15)-W-C(18)	179(100)	O(2)-C(15)-W-P	-80(51)
O(4)-C(17)-W-C(15)	33(6)	O(4)-C(17)-W-C(16)	-60(6)
O(4)-C(17)-W-C(19)	22(6)	O(4)-C(17)-W-C(18)	124(6)
O(4)-C(17)-W-P	-146(6)	O(3)-C(16)-W-C(15)	173(7)
O(3)-C(16)-W-C(17)	-99(7)	O(3)-C(16)-W-C(19)	88(7)
O(3)-C(16)-W-C(18)	20(8)	O(3)-C(16)-W-P	-11(7)
O(6)-C(19)-W-C(15)	-2(2)	O(6)-C(19)-W-C(17)	9(3)
O(6)-C(19)-W-C(16)	91(2)	O(6)-C(19)-W-C(18)	-93(2)

O(6)-C(19)-W-P	177(2)	O(5)-C(18)-W-C(15)	-102(24)
O(5)-C(18)-W-C(17)	170(100)	O(5)-C(18)-W-C(16)	51(24)
O(5)-C(18)-W-C(19)	-16(24)	O(5)-C(18)-W-P	82(24)
O(1)-P-W-C(15)	-29.1(12)	C(1)-P-W-C(15)	29.6(12)
C(5)-P-W-C(15)	-167.3(12)	O(1)-P-W-C(17)	-19.94(12)
C(1)-P-W-C(17)	38.76(15)	C(5)-P-W-C(17)	-158.16(14)
O(1)-P-W-C(16)	-110.30(11)	C(1)-P-W-C(16)	-51.59(14)
C(5)-P-W-C(16)	111.49(14)	O(1)-P-W-C(19)	161.37(12)
C(1)-P-W-C(19)	-139.93(14)	C(5)-P-W-C(19)	23.15(14)
O(1)-P-W-C(18)	71.84(12)	C(1)-P-W-C(18)	130.55(14)
C(5)-P-W-C(18)	-66.37(14)		

---

12. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.4]-heptan- $\kappa$ P]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)-O}] (**32a**)

Bewertet mit [A1]; zwei unabhängige Moleküle ; vom 05.04.2012



**Tabelle 122.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **32a**.

Identifikationscode	GSTR233, 2056	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> PW	
Molare Masse	574.20	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 8.9261(3) Å	$\alpha$ = 96.922(2) °
	b = 15.2902(6) Å	$\beta$ = 93.6438(18) °
	c = 15.7122(5) Å	$\gamma$ = 91.033(2) °
Elementarzellenvolumen	2123.78(13) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.796 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.547 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1120	
Kristallgröße	0.36 x 0.22 x 0.08 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.76 to 27.00 °	
Indexgrößen	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflexe gemessen / unabhängig	24591 / 9177 [R <sub>int</sub> = 0.0593]	
Vollständigkeit für $\theta$ = 28.00	98.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalent)	
Max. und min. Transmission	0.6653 und 0.2400	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	9177 / 3 / 515	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.969	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0818	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0868	
Größtes Maximum und Minimum	2.275 und -2.443 e <sup>-3</sup>	

**Tabelle 12.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **32a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	9473(6)	8228(4)	3565(3)	21(1)
C(2)	9025(6)	8152(4)	4472(3)	23(1)
C(3)	9820(6)	7323(4)	4698(4)	30(1)
C(4)	11337(6)	7412(4)	4330(4)	30(1)
C(5)	10996(6)	7793(4)	3481(3)	23(1)
C(6)	9493(6)	9076(3)	1898(3)	18(1)
C(7)	8248(6)	9079(4)	1193(3)	23(1)
C(8)	8284(6)	9865(4)	884(3)	21(1)
C(9)	9477(6)	10435(4)	1363(3)	21(1)
C(10)	10167(6)	9996(4)	1965(3)	21(1)
C(11)	10601(7)	8379(4)	1630(3)	34(2)
C(12)	7285(7)	8275(4)	873(4)	36(2)
C(13)	7335(6)	10137(4)	144(3)	32(2)
C(14)	9837(7)	11345(4)	1164(4)	31(1)
C(15)	11448(6)	10311(4)	2613(3)	29(1)
C(16)	4981(6)	10826(4)	3834(3)	21(1)
C(17)	7609(6)	10167(4)	4612(4)	24(1)
C(18)	5381(6)	8963(4)	3746(3)	22(1)
C(19)	5436(6)	9793(4)	2226(4)	27(1)
C(20)	7723(6)	11079(4)	3102(3)	23(1)
C(21)	6547(7)	14125(4)	659(4)	34(2)
C(22)	5756(7)	13380(4)	79(3)	30(1)
C(23)	6973(7)	12999(4)	-486(4)	39(2)
C(24)	7882(8)	13796(5)	-631(4)	45(2)
C(25)	7983(6)	14377(4)	253(3)	31(1)
C(26)	7340(6)	15206(4)	2408(3)	28(1)
C(27)	6327(6)	15846(4)	2899(4)	27(1)
C(28)	6519(6)	15775(4)	3731(4)	25(1)
C(29)	7593(6)	15087(4)	3878(4)	26(1)
C(30)	8082(6)	14751(4)	3117(4)	29(1)
C(31)	8442(8)	15717(5)	1935(4)	47(2)
C(32)	5361(7)	16492(4)	2461(4)	42(2)
C(33)	5779(7)	16279(5)	4467(4)	43(2)
C(34)	8040(7)	14845(5)	4747(4)	44(2)
C(35)	9184(7)	14026(5)	2929(5)	53(2)
C(36)	2569(6)	12874(4)	2961(3)	24(1)
C(37)	4840(7)	12352(4)	1841(3)	26(1)
C(38)	2716(6)	13608(4)	1375(4)	28(1)
C(39)	3330(6)	14681(4)	2968(3)	24(1)
C(40)	5576(6)	13304(4)	3435(3)	22(1)
O(1)	8280(4)	7875(2)	2897(2)	24(1)
O(2)	4084(4)	11301(3)	4076(3)	35(1)
O(3)	8141(5)	10276(3)	5305(2)	34(1)
O(4)	4672(4)	8402(3)	3943(3)	35(1)
O(5)	4727(4)	9646(3)	1588(3)	38(1)
O(6)	8295(5)	11725(3)	2980(3)	37(1)
O(7)	5469(5)	14885(3)	881(3)	40(1)

O(8)	1663(4)	12524(3)	3288(3)	35(1)
O(9)	5187(6)	11677(3)	1520(3)	46(1)
O(10)	1875(5)	13630(3)	788(3)	44(1)
O(11)	2773(5)	15310(3)	3241(3)	37(1)
O(12)	6326(4)	13096(3)	3991(2)	32(1)
P(1)	8544(1)	8960(1)	2904(1)	17(1)
P(2)	6039(2)	14392(1)	1752(1)	33(1)
W(1)	6584(1)	9997(1)	3405(1)	17(1)
W(2)	4152(1)	13523(1)	2413(1)	20(1)

**Tabelle 12.3.** Bindungslängen in Å.

C(1)-O(1)	1.492(6)	C(1)-C(2)	1.522(7)	C(1)-C(5)	1.530(6)
C(1)-P(1)	1.796(5)	C(2)-C(3)	1.530(7)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.516(8)	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-C(5)	1.533(7)	C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900	C(5)-H(5A)	0.9900	C(5)-H(5B)	0.9900
C(6)-C(11)	1.507(7)	C(6)-C(10)	1.509(8)	C(6)-C(7)	1.519(7)
C(6)-P(1)	1.866(5)	C(7)-C(8)	1.349(7)	C(7)-C(12)	1.504(8)
C(8)-C(9)	1.473(8)	C(8)-C(13)	1.499(7)	C(9)-C(10)	1.349(7)
C(9)-C(14)	1.495(8)	C(10)-C(15)	1.514(7)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800	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(15C)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800	C(16)-O(2)	1.143(6)
C(16)-W(1)	2.022(5)	C(17)-O(3)	1.151(6)	C(17)-W(1)	2.038(6)
C(18)-O(4)	1.141(7)	C(18)-W(1)	2.038(6)	C(19)-O(5)	1.147(7)
C(19)-W(1)	2.046(6)	C(20)-O(6)	1.146(7)	C(20)-W(1)	2.047(6)
C(21)-C(22)	1.506(9)	C(21)-C(25)	1.532(8)	C(21)-O(7)	1.544(7)
C(21)-P(2)	1.804(6)	C(22)-C(23)	1.526(8)	C(22)-H(22A)	0.9900
C(22)-H(22B)	0.9900	C(23)-C(24)	1.500(10)	C(23)-H(23A)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900	C(24)-C(25)	1.553(8)	C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900	C(25)-H(25B)	0.9900	C(25)-H(25A)	0.9900
C(26)-C(30)	1.508(8)	C(26)-C(27)	1.520(8)	C(26)-C(31)	1.529(8)
C(26)-P(2)	1.857(6)	C(27)-C(28)	1.327(7)	C(27)-C(32)	1.519(7)
C(28)-C(29)	1.465(7)	C(28)-C(33)	1.506(8)	C(29)-C(30)	1.345(8)
C(29)-C(34)	1.490(7)	C(30)-C(35)	1.510(8)	C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(35)-H(35A)	0.9800	C(35)-H(35B)	0.9800	C(36)-O(8)	1.144(7)
C(36)-W(2)	2.008(6)	C(37)-O(9)	1.149(7)	C(37)-W(2)	2.028(6)
C(38)-O(10)	1.155(6)	C(38)-W(2)	2.028(6)	C(39)-O(11)	1.141(6)
C(39)-W(2)	2.046(6)	C(40)-O(12)	1.147(6)	C(40)-W(2)	2.046(5)
O(1)-P(1)	1.669(4)	O(7)-P(2)	1.696(4)	P(1)-W(1)	2.4840(12)
P(2)-W(2)	2.4813(16)				

**Tabelle 12.4.** Bindungswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(2)	112.4(4)	O(1)-C(1)-C(5)	114.9(4)
C(2)-C(1)-C(5)	106.7(4)	O(1)-C(1)-P(1)	60.2(2)
C(2)-C(1)-P(1)	121.6(3)	C(5)-C(1)-P(1)	129.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)	103.1(4)	C(1)-C(2)-H(2A)	111.1
C(3)-C(2)-H(2A)	111.1	C(1)-C(2)-H(2B)	111.1
C(3)-C(2)-H(2B)	111.1	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.1
C(4)-C(3)-C(2)	102.8(4)	C(4)-C(3)-H(3A)	111.2
C(2)-C(3)-H(3A)	111.2	C(4)-C(3)-H(3B)	111.2
C(2)-C(3)-H(3B)	111.2	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.1
C(3)-C(4)-C(5)	104.7(4)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.8
C(5)-C(4)-H(4A)	110.8	C(3)-C(4)-H(4B)	110.8
C(5)-C(4)-H(4B)	110.8	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.9
C(1)-C(5)-C(4)	105.5(4)	C(1)-C(5)-H(5A)	110.6
C(4)-C(5)-H(5A)	110.6	C(1)-C(5)-H(5B)	110.6
C(4)-C(5)-H(5B)	110.6	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.8
C(11)-C(6)-C(10)	112.4(5)	C(11)-C(6)-C(7)	109.4(4)
C(10)-C(6)-C(7)	103.0(4)	C(11)-C(6)-P(1)	116.5(3)
C(10)-C(6)-P(1)	108.4(3)	C(7)-C(6)-P(1)	106.1(3)
C(8)-C(7)-C(12)	128.6(5)	C(8)-C(7)-C(6)	108.8(5)
C(12)-C(7)-C(6)	122.3(5)	C(7)-C(8)-C(9)	109.6(4)
C(7)-C(8)-C(13)	127.2(5)	C(9)-C(8)-C(13)	123.1(5)
C(10)-C(9)-C(8)	109.2(5)	C(10)-C(9)-C(14)	127.8(5)
C(8)-C(9)-C(14)	123.0(5)	C(9)-C(10)-C(6)	109.4(5)
C(9)-C(10)-C(15)	128.5(5)	C(6)-C(10)-C(15)	122.1(4)
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	C(6)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(6)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(15)-H(15C)	109.5	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5	C(10)-C(15)-H(15A)	109.5
H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5
O(2)-C(16)-W(1)	179.4(5)	O(3)-C(17)-W(1)	177.5(5)
O(4)-C(18)-W(1)	177.9(4)	O(5)-C(19)-W(1)	175.5(5)
O(6)-C(20)-W(1)	174.4(5)	C(22)-C(21)-C(25)	108.5(5)
C(22)-C(21)-O(7)	111.0(5)	C(25)-C(21)-O(7)	115.6(5)
C(22)-C(21)-P(2)	120.6(4)	C(25)-C(21)-P(2)	128.8(5)
O(7)-C(21)-P(2)	60.3(2)	C(21)-C(22)-C(23)	104.0(5)
C(21)-C(22)-H(22A)	110.9	C(23)-C(22)-H(22A)	110.9
C(21)-C(22)-H(22B)	110.9	C(23)-C(22)-H(22B)	110.9
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.0	C(24)-C(23)-C(22)	103.5(5)
C(24)-C(23)-H(23A)	111.1	C(22)-C(23)-H(23A)	111.1

C(24)-C(23)-H(23B)	111.1	C(22)-C(23)-H(23B)	111.1
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.0	C(23)-C(24)-C(25)	104.3(5)
C(23)-C(24)-H(24A)	110.9	C(25)-C(24)-H(24A)	110.9
C(23)-C(24)-H(24B)	110.9	C(25)-C(24)-H(24B)	110.9
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.9	C(21)-C(25)-C(24)	103.5(5)
C(21)-C(25)-H(25B)	111.1	C(24)-C(25)-H(25B)	111.1
C(21)-C(25)-H(25A)	111.1	C(24)-C(25)-H(25A)	111.1
H(25B)-C(25)-H(25A)	109.0	C(30)-C(26)-C(27)	102.1(4)
C(30)-C(26)-C(31)	113.6(5)	C(27)-C(26)-C(31)	109.5(5)
C(30)-C(26)-P(2)	107.6(4)	C(27)-C(26)-P(2)	105.0(4)
C(31)-C(26)-P(2)	117.6(4)	C(28)-C(27)-C(32)	128.1(5)
C(28)-C(27)-C(26)	109.2(5)	C(32)-C(27)-C(26)	122.5(5)
C(27)-C(28)-C(29)	110.2(5)	C(27)-C(28)-C(33)	128.7(5)
C(29)-C(28)-C(33)	121.1(5)	C(30)-C(29)-C(28)	108.7(5)
C(30)-C(29)-C(34)	128.1(5)	C(28)-C(29)-C(34)	123.2(5)
C(29)-C(30)-C(26)	109.7(4)	C(29)-C(30)-C(35)	128.9(5)
C(26)-C(30)-C(35)	121.4(5)	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(27)-C(32)-H(32A)	109.5
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(29)-C(34)-H(34A)	109.5
C(29)-C(34)-H(34B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(29)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	C(30)-C(35)-H(35C)	109.5
C(30)-C(35)-H(35A)	109.5	H(35C)-C(35)-H(35A)	109.5
C(30)-C(35)-H(35B)	109.5	H(35C)-C(35)-H(35B)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	O(8)-C(36)-W(2)	178.1(5)
O(9)-C(37)-W(2)	177.8(5)	O(10)-C(38)-W(2)	177.7(5)
O(11)-C(39)-W(2)	174.9(5)	O(12)-C(40)-W(2)	173.2(5)
C(1)-O(1)-P(1)	69.0(3)	C(21)-O(7)-P(2)	67.5(2)
O(1)-P(1)-C(1)	50.8(2)	O(1)-P(1)-C(6)	104.7(2)
C(1)-P(1)-C(6)	113.4(2)	O(1)-P(1)-W(1)	120.45(14)
C(1)-P(1)-W(1)	123.84(17)	C(6)-P(1)-W(1)	121.17(15)
O(7)-P(2)-C(21)	52.2(2)	O(7)-P(2)-C(26)	105.1(2)
C(21)-P(2)-C(26)	113.8(3)	O(7)-P(2)-W(2)	118.13(18)
C(21)-P(2)-W(2)	123.1(2)	C(26)-P(2)-W(2)	121.79(18)
C(16)-W(1)-C(18)	89.7(2)	C(16)-W(1)-C(17)	88.5(2)
C(18)-W(1)-C(17)	88.7(2)	C(16)-W(1)-C(19)	89.7(2)
C(18)-W(1)-C(19)	88.1(2)	C(17)-W(1)-C(19)	176.3(2)
C(16)-W(1)-C(20)	87.3(2)	C(18)-W(1)-C(20)	176.98(19)
C(17)-W(1)-C(20)	90.5(2)	C(19)-W(1)-C(20)	92.7(2)
C(16)-W(1)-P(1)	178.80(14)	C(18)-W(1)-P(1)	89.27(14)
C(17)-W(1)-P(1)	90.75(15)	C(19)-W(1)-P(1)	90.97(15)
C(20)-W(1)-P(1)	93.63(14)	C(36)-W(2)-C(37)	89.1(2)
C(36)-W(2)-C(38)	90.4(2)	C(37)-W(2)-C(38)	89.2(2)
C(36)-W(2)-C(40)	86.8(2)	C(37)-W(2)-C(40)	85.8(2)
C(38)-W(2)-C(40)	174.3(2)	C(36)-W(2)-C(39)	88.6(2)

C(37)-W(2)-C(39)	176.6(2)	C(38)-W(2)-C(39)	88.3(2)
C(40)-W(2)-C(39)	96.5(2)	C(36)-W(2)-P(2)	177.21(15)
C(37)-W(2)-P(2)	93.55(17)	C(38)-W(2)-P(2)	88.81(17)
C(40)-W(2)-P(2)	94.30(16)	C(39)-W(2)-P(2)	88.72(16)

**Tabelle 12.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18(3)	26(3)	22(3)	7(2)	7(2)	3(2)
C(2)	20(3)	30(3)	21(3)	8(2)	7(2)	5(3)
C(3)	29(3)	41(4)	25(3)	17(3)	5(3)	1(3)
C(4)	23(3)	37(4)	32(3)	12(3)	4(3)	9(3)
C(5)	18(3)	33(3)	20(3)	8(2)	3(2)	5(3)
C(6)	20(3)	24(3)	12(2)	3(2)	7(2)	4(2)
C(7)	26(3)	30(3)	11(3)	-1(2)	3(2)	2(3)
C(8)	23(3)	26(3)	13(3)	0(2)	3(2)	2(2)
C(9)	21(3)	27(3)	16(3)	3(2)	10(2)	2(2)
C(10)	21(3)	31(3)	13(3)	5(2)	7(2)	4(3)
C(11)	43(4)	39(4)	22(3)	7(3)	15(3)	16(3)
C(12)	42(4)	40(4)	24(3)	1(3)	5(3)	-8(3)
C(13)	28(3)	49(4)	20(3)	6(3)	1(2)	6(3)
C(14)	38(3)	29(3)	27(3)	11(3)	6(3)	-2(3)
C(15)	18(3)	46(4)	22(3)	6(3)	0(2)	-3(3)
C(16)	20(3)	24(3)	20(3)	6(2)	2(2)	2(2)
C(17)	21(3)	26(3)	24(3)	3(2)	5(2)	-1(2)
C(18)	14(3)	25(3)	28(3)	2(2)	2(2)	1(2)
C(19)	16(3)	38(4)	28(3)	7(3)	5(2)	6(3)
C(20)	18(3)	28(3)	22(3)	0(2)	4(2)	6(3)
C(21)	45(4)	34(4)	22(3)	2(3)	14(3)	-8(3)
C(22)	34(3)	34(4)	22(3)	-2(3)	7(3)	6(3)
C(23)	42(4)	42(4)	32(3)	-2(3)	7(3)	9(3)
C(24)	50(4)	62(5)	23(3)	0(3)	19(3)	19(4)
C(25)	26(3)	44(4)	26(3)	8(3)	10(3)	2(3)
C(26)	32(3)	29(3)	23(3)	4(3)	10(3)	-9(3)
C(27)	25(3)	24(3)	29(3)	2(3)	-7(2)	-3(3)
C(28)	18(3)	26(3)	30(3)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(29)	22(3)	25(3)	33(3)	10(3)	-3(2)	-9(3)
C(30)	13(3)	24(3)	48(4)	0(3)	5(3)	-1(2)
C(31)	57(4)	43(4)	39(4)	-1(3)	15(3)	-25(4)
C(32)	44(4)	30(4)	51(4)	15(3)	-14(3)	-7(3)
C(33)	33(3)	43(4)	49(4)	-13(3)	16(3)	-13(3)
C(34)	43(4)	53(5)	38(4)	26(3)	-16(3)	-19(3)
C(35)	26(3)	38(4)	92(6)	-3(4)	8(4)	3(3)
C(36)	18(3)	27(3)	26(3)	1(3)	1(2)	7(3)
C(37)	36(3)	24(3)	20(3)	4(2)	2(2)	-1(3)
C(38)	31(3)	25(3)	27(3)	3(3)	4(3)	6(3)
C(39)	23(3)	25(3)	25(3)	1(2)	1(2)	-3(3)
C(40)	22(3)	21(3)	24(3)	2(2)	7(2)	0(2)
O(1)	24(2)	24(2)	23(2)	4(2)	0(2)	-1(2)
O(2)	23(2)	42(3)	41(2)	3(2)	9(2)	15(2)

O(3)	38(2)	41(3)	24(2)	2(2)	-1(2)	5(2)
O(4)	26(2)	36(3)	46(3)	11(2)	9(2)	-7(2)
O(5)	26(2)	60(3)	28(2)	5(2)	-3(2)	7(2)
O(6)	38(2)	25(3)	50(3)	7(2)	22(2)	3(2)
O(7)	47(3)	41(3)	33(2)	10(2)	5(2)	10(2)
O(8)	26(2)	36(3)	47(3)	12(2)	13(2)	3(2)
O(9)	69(3)	30(3)	39(3)	0(2)	9(2)	12(3)
O(10)	41(3)	59(3)	32(2)	10(2)	-9(2)	5(2)
O(11)	32(2)	35(3)	44(3)	-4(2)	7(2)	3(2)
O(12)	34(2)	35(3)	27(2)	9(2)	1(2)	7(2)
P(1)	16(1)	20(1)	15(1)	3(1)	3(1)	2(1)
P(2)	40(1)	34(1)	23(1)	0(1)	11(1)	-11(1)
W(1)	14(1)	22(1)	16(1)	4(1)	3(1)	3(1)
W(2)	20(1)	21(1)	18(1)	4(1)	3(1)	0(1)

**Tabelle 12.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	7922	8081	487	28
H(2B)	9376	8676	4873	28
H(3A)	9928	7312	5327	36
H(3B)	9269	6783	4427	36
H(4A)	11809	6831	4227	36
H(4B)	12019	7814	4725	36
H(5A)	11781	8232	3393	28
H(5B)	10947	7319	2991	28
H(11A)	10897	8445	1051	40
H(11B)	10135	7794	1632	40
H(11C)	11490	8445	2033	40
H(12A)	6725	8099	1345	43
H(12B)	7924	7793	661	43
H(12C)	6578	8409	406	43
H(13A)	6578	9673	-58	39
H(13B)	7972	10229	-325	39
H(13C)	6834	10686	330	39
H(14A)	8968	11717	1261	37
H(14B)	10079	11319	562	37
H(14C)	10700	11593	1537	37
H(15C)	12009	10791	2405	34
H(15B)	12119	9822	2690	34
H(15A)	11046	10525	3164	34
H(22A)	4916	13598	-273	36
H(22B)	5358	12931	417	36
H(23A)	7596	12584	-189	47
H(23B)	6529	12688	-1036	47
H(24A)	7377	14109	-1080	53
H(24B)	8894	13629	-807	53
H(25B)	8888	14244	608	37
H(25A)	8010	15012	180	37
H(31A)	8833	16239	2313	56

H(31B)	7923	15902	1420	56
H(31C)	9275	15339	1767	56
H(32A)	4831	16184	1943	50
H(32B)	6001	16967	2303	50
H(32C)	4629	16742	2855	50
H(33A)	4971	16630	4241	51
H(33B)	6524	16671	4815	51
H(33C)	5361	15864	4824	51
H(34A)	7153	14634	5006	53
H(34B)	8481	15364	5111	53
H(34C)	8780	14380	4697	53
H(35C)	9493	13786	3462	63
H(35A)	10067	14264	2687	63
H(35B)	8706	13556	2516	63

**Tabelle 12.7.** Torsionswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	99.3(5)	C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-27.6(6)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	167.1(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	40.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-38.4(6)	O(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-121.2(5)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	4.1(6)	P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	167.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	21.3(6)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-116.7(5)
C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	3.1(5)	P(1)-C(6)-C(7)-C(8)	116.8(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	57.8(6)	C(10)-C(6)-C(7)-C(12)	177.6(5)
P(1)-C(6)-C(7)-C(12)	-68.6(5)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.1(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.0(6)	C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	1.3(9)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	175.4(5)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.0(6)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.5(5)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	178.4(5)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	0.8(8)	C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	2.0(6)
C(14)-C(9)-C(10)-C(6)	-176.3(5)	C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-179.6(5)
C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	2.1(9)	C(11)-C(6)-C(10)-C(9)	114.6(5)
C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	-3.1(5)	P(1)-C(6)-C(10)-C(9)	-115.2(4)
C(11)-C(6)-C(10)-C(15)	-63.9(6)	C(7)-C(6)-C(10)-C(15)	178.5(4)
P(1)-C(6)-C(10)-C(15)	66.4(5)	C(25)-C(21)-C(22)-C(23)	19.0(6)
O(7)-C(21)-C(22)-C(23)	147.0(4)	P(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-146.0(5)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-36.6(6)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	40.3(6)
C(22)-C(21)-C(25)-C(24)	5.3(6)	O(7)-C(21)-C(25)-C(24)	-120.1(5)
P(2)-C(21)-C(25)-C(24)	168.6(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(21)	-28.1(6)
C(30)-C(26)-C(27)-C(28)	1.8(6)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-119.0(6)
P(2)-C(26)-C(27)-C(28)	114.0(5)	C(30)-C(26)-C(27)-C(32)	177.8(5)
C(31)-C(26)-C(27)-C(32)	57.1(7)	P(2)-C(26)-C(27)-C(32)	-70.0(6)
C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-177.7(6)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-2.0(7)
C(32)-C(27)-C(28)-C(33)	3.4(11)	C(26)-C(27)-C(28)-C(33)	179.2(6)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	1.3(7)	C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	-179.7(5)
C(27)-C(28)-C(29)-C(34)	-179.6(6)	C(33)-C(28)-C(29)-C(34)	-0.7(9)
C(28)-C(29)-C(30)-C(26)	-0.1(7)	C(34)-C(29)-C(30)-C(26)	-179.1(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(35)	-179.5(6)	C(34)-C(29)-C(30)-C(35)	1.6(11)
C(27)-C(26)-C(30)-C(29)	-0.9(6)	C(31)-C(26)-C(30)-C(29)	116.9(6)
P(2)-C(26)-C(30)-C(29)	-111.1(5)	C(27)-C(26)-C(30)-C(35)	178.5(5)
C(31)-C(26)-C(30)-C(35)	-63.7(8)	P(2)-C(26)-C(30)-C(35)	68.3(6)
C(2)-C(1)-O(1)-P(1)	114.6(4)	C(5)-C(1)-O(1)-P(1)	-123.0(4)

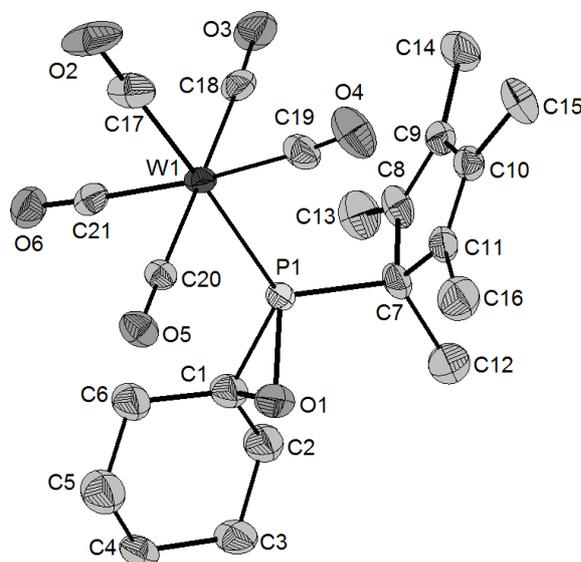
C(22)-C(21)-O(7)-P(2)	114.1(4)	C(25)-C(21)-O(7)-P(2)	-121.8(5)
C(1)-O(1)-P(1)-C(6)	108.5(3)	C(1)-O(1)-P(1)-W(1)	-110.7(2)
C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	-99.4(5)	C(5)-C(1)-P(1)-O(1)	98.9(6)
O(1)-C(1)-P(1)-C(6)	-90.2(3)	C(2)-C(1)-P(1)-C(6)	170.4(4)
C(5)-C(1)-P(1)-C(6)	8.7(6)	O(1)-C(1)-P(1)-W(1)	104.0(2)
C(2)-C(1)-P(1)-W(1)	4.5(6)	C(5)-C(1)-P(1)-W(1)	-157.1(4)
C(11)-C(6)-P(1)-O(1)	-36.2(5)	C(10)-C(6)-P(1)-O(1)	-164.2(3)
C(7)-C(6)-P(1)-O(1)	85.8(4)	C(11)-C(6)-P(1)-C(1)	17.1(5)
C(10)-C(6)-P(1)-C(1)	-110.9(4)	C(7)-C(6)-P(1)-C(1)	139.1(4)
C(11)-C(6)-P(1)-W(1)	-176.7(4)	C(10)-C(6)-P(1)-W(1)	55.4(4)
C(7)-C(6)-P(1)-W(1)	-54.6(4)	C(21)-O(7)-P(2)-C(26)	108.6(3)
C(21)-O(7)-P(2)-W(2)	-111.7(3)	C(22)-C(21)-P(2)-O(7)	-98.1(5)
C(25)-C(21)-P(2)-O(7)	100.3(6)	C(22)-C(21)-P(2)-C(26)	170.7(4)
C(25)-C(21)-P(2)-C(26)	9.2(7)	O(7)-C(21)-P(2)-C(26)	-91.2(3)
C(22)-C(21)-P(2)-W(2)	3.8(6)	C(25)-C(21)-P(2)-W(2)	-157.8(4)
O(7)-C(21)-P(2)-W(2)	101.9(3)	C(30)-C(26)-P(2)-O(7)	-170.8(3)
C(27)-C(26)-P(2)-O(7)	80.9(4)	C(31)-C(26)-P(2)-O(7)	-41.0(5)
C(30)-C(26)-P(2)-C(21)	-115.9(4)	C(27)-C(26)-P(2)-C(21)	135.9(4)
C(31)-C(26)-P(2)-C(21)	13.9(6)	C(30)-C(26)-P(2)-W(2)	51.2(4)
C(27)-C(26)-P(2)-W(2)	-57.0(4)	C(31)-C(26)-P(2)-W(2)	-179.0(4)
O(2)-C(16)-W(1)-C(18)	164(100)	O(2)-C(16)-W(1)-C(17)	76(41)
O(2)-C(16)-W(1)-C(19)	-108(41)	O(2)-C(16)-W(1)-C(20)	-15(41)
O(2)-C(16)-W(1)-P(1)	129(37)	O(4)-C(18)-W(1)-C(16)	6(13)
O(4)-C(18)-W(1)-C(17)	95(13)	O(4)-C(18)-W(1)-C(19)	-83(13)
O(4)-C(18)-W(1)-C(20)	21(16)	O(4)-C(18)-W(1)-P(1)	-174(100)
O(3)-C(17)-W(1)-C(16)	15(12)	O(3)-C(17)-W(1)-C(18)	75(12)
O(3)-C(17)-W(1)-C(19)	-46(14)	O(3)-C(17)-W(1)-C(20)	102(12)
O(3)-C(17)-W(1)-P(1)	-164(12)	O(5)-C(19)-W(1)-C(16)	-75(6)
O(5)-C(19)-W(1)-C(18)	15(6)	O(5)-C(19)-W(1)-C(17)	-13(9)
O(5)-C(19)-W(1)-C(20)	-162(6)	O(5)-C(19)-W(1)-P(1)	104(6)
O(6)-C(20)-W(1)-C(16)	22(5)	O(6)-C(20)-W(1)-C(18)	7(8)
O(6)-C(20)-W(1)-C(17)	-67(5)	O(6)-C(20)-W(1)-C(19)	111(5)
O(6)-C(20)-W(1)-P(1)	-157(5)	O(1)-P(1)-W(1)-C(16)	41(8)
C(1)-P(1)-W(1)-C(16)	-20(8)	C(6)-P(1)-W(1)-C(16)	175(8)
O(1)-P(1)-W(1)-C(18)	5.4(2)	C(1)-P(1)-W(1)-C(18)	-55.4(3)
C(6)-P(1)-W(1)-C(18)	139.8(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(17)	94.0(2)
C(1)-P(1)-W(1)-C(17)	33.2(3)	C(6)-P(1)-W(1)-C(17)	-31.6(3)
O(1)-P(1)-W(1)-C(19)	-82.7(2)	C(1)-P(1)-W(1)-C(19)	-143.5(3)
C(6)-P(1)-W(1)-C(19)	51.7(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(20)	-175.4(2)
C(1)-P(1)-W(1)-C(20)	123.7(3)	C(6)-P(1)-W(1)-C(20)	-41.1(3)
O(8)-C(36)-W(2)-C(37)	162(14)	O(8)-C(36)-W(2)-C(38)	-109(14)
O(8)-C(36)-W(2)-C(40)	76(14)	O(8)-C(36)-W(2)-C(39)	-20(14)
O(8)-C(36)-W(2)-P(2)	-36(16)	O(9)-C(37)-W(2)-C(36)	21(13)
O(9)-C(37)-W(2)-C(38)	-69(13)	O(9)-C(37)-W(2)-C(40)	108(13)
O(9)-C(37)-W(2)-C(39)	-26(15)	O(9)-C(37)-W(2)-P(2)	-158(13)
O(10)-C(38)-W(2)-C(36)	30(12)	O(10)-C(38)-W(2)-C(37)	59(12)
O(10)-C(38)-W(2)-C(40)	30(13)	O(10)-C(38)-W(2)-C(39)	-119(12)
O(10)-C(38)-W(2)-P(2)	153(12)	O(12)-C(40)-W(2)-C(6)	50(4)
O(12)-C(40)-W(2)-C(37)	-40(4)	O(12)-C(40)-W(2)-C(38)	-10(5)
O(12)-C(40)-W(2)-C(39)	138(4)	O(12)-C(40)-W(2)-P(2)	-133(4)
O(11)-C(39)-W(2)-C(36)	-63(5)	O(11)-C(39)-W(2)-C(37)	-16(8)
O(11)-C(39)-W(2)-C(38)	27(5)	O(11)-C(39)-W(2)-C(40)	-150(5)

O(11)-C(39)-W(2)-P(2)	116(5)	O(7)-P(2)-W(2)-C(36)	-61(3)
C(21)-P(2)-W(2)-C(36)	-123(3)	C(26)-P(2)-W(2)-C(36)	71(3)
O(7)-P(2)-W(2)-C(37)	100.4(2)	C(21)-P(2)-W(2)-C(37)	39.1(3)
C(26)-P(2)-W(2)-C(37)	-126.8(3)	O(7)-P(2)-W(2)-C(38)	11.3(2)
C(21)-P(2)-W(2)-C(38)	-50.0(3)	C(26)-P(2)-W(2)-C(38)	144.1(3)
O(7)-P(2)-W(2)-C(40)	-173.5(2)	C(21)-P(2)-W(2)-C(40)	125.2(3)
C(26)-P(2)-W(2)-C(40)	-40.7(3)	O(7)-P(2)-W(2)-C(39)	-77.1(2)
C(21)-P(2)-W(2)-C(39)	-138.4(3)	C(26)-P(2)-W(2)-C(39)	55.7(3)

---

13. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.5]-octan- $\kappa P$ ]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-O}] (**33a**)

Bewertet mit [B1]; vom 24.02.2012



**Tabelle 133.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **33a**.

Identifikationscode	GSTR229, 1954	
Gerätetyp	STOE IPDS2T	
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> PW	
Molare Masse	588.23	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 9.1477(3) Å	$\alpha = 92.816(2)^\circ$
	b = 15.6150(5) Å	$\beta = 94.137(2)^\circ$
	c = 15.7502(5) Å	$\gamma = 95.524(2)^\circ$
Elementarzellenvolumen	2229.93(12) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.796 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.285 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1152	
Kristallgröße	0.14 x 0.05 x 0.04 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.84 to 28.00 °	
Indexgrößen	-11 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflexe gemessen / unabhängig	21498 / 10583 [R <sub>int</sub> = 0.0391]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	98.4 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.8164 und 0.5249	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	10583 / 61 / 533	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.988	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0727	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0757	
Größtes Maximum und Minimum	3.133 und -0.997 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 13.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **33a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5528(6)	-571(3)	3397(3)	35(1)
C(2)	5480(6)	-1319(4)	3980(4)	41(1)
C(3)	7000(6)	-1454(4)	4339(4)	40(1)
C(4)	7889(6)	-660(4)	4747(3)	37(1)
C(5)	7795(7)	107(4)	4206(4)	51(1)
C(6)	6353(6)	239(4)	3823(4)	40(1)
C(7)	3050(5)	-1495(3)	2159(3)	34(1)
C(8)	1543(6)	-1391(3)	2433(3)	32(1)
C(9)	596(5)	-1349(3)	1736(3)	27(1)
C(10)	1409(5)	-1415(3)	977(3)	27(1)
C(11)	2825(5)	-1484(3)	1201(3)	32(1)
C(12)	3674(7)	-2359(4)	2360(4)	48(1)
C(13)	1242(7)	-1382(4)	3346(4)	47(1)
C(14)	-1031(5)	-1283(4)	1700(4)	43(1)
C(15)	657(6)	-1401(4)	92(3)	41(1)
C(16)	4086(7)	-1579(4)	642(4)	48(1)
C(17)	3307(5)	2080(4)	1520(4)	40(1)
C(18)	1474(5)	729(3)	2173(3)	32(1)
C(19)	3238(5)	447(3)	723(3)	33(1)
C(20)	5838(5)	1131(3)	1762(3)	23(1)
C(21)	4047(5)	1532(3)	3134(3)	28(1)
C(22)	8077(4)	3064(3)	3393(3)	19(1)
C(23)	7611(5)	3091(3)	4298(3)	22(1)
C(24)	8964(5)	3330(3)	4926(3)	27(1)
C(25)	10128(5)	2699(3)	4816(3)	30(1)
C(26)	10539(5)	2622(3)	3894(3)	28(1)
C(27)	9168(5)	2410(3)	3278(3)	22(1)
C(28)	8817(5)	4073(3)	1802(3)	22(1)
C(29)	9878(5)	4886(3)	1917(3)	25(1)
C(30)	9485(5)	5446(3)	1334(3)	26(1)
C(31)	8150(5)	5069(3)	824(3)	23(1)
C(32)	7712(5)	4300(3)	1098(3)	24(1)
C(33)	9590(6)	3297(4)	1509(4)	39(1)
C(34)	11185(6)	4967(5)	2560(4)	49(2)
C(35)	10276(7)	6295(4)	1173(4)	42(1)
C(36)	7442(6)	5527(4)	113(3)	41(1)
C(37)	6448(7)	3665(4)	757(3)	44(1)
C(38)	5238(6)	6076(3)	3803(3)	28(1)
C(39)	5505(5)	5441(3)	2136(3)	29(1)
C(40)	4801(5)	4275(3)	3437(3)	27(1)
C(41)	7324(5)	5174(3)	4526(3)	25(1)
C(42)	8094(5)	6163(3)	3107(3)	27(1)
O(1)	5980(4)	-738(2)	2552(2)	38(1)
O(2)	3092(5)	2740(3)	1270(4)	61(1)
O(3)	266(4)	661(3)	2312(3)	49(1)
O(4)	3015(5)	248(3)	18(2)	52(1)

O(5)	7065(4)	1236(2)	1658(2)	33(1)
O(6)	4245(4)	1892(2)	3786(2)	40(1)
O(7)	6849(3)	3018(2)	2729(2)	20(1)
O(8)	4499(5)	6541(2)	4120(2)	43(1)
O(9)	4926(4)	5622(3)	1506(2)	45(1)
O(10)	3875(4)	3752(3)	3501(3)	45(1)
O(11)	7770(4)	5202(2)	5226(2)	36(1)
O(12)	8971(5)	6717(3)	3014(2)	46(1)
P(1)	4214(1)	-477(1)	2520(1)	27(1)
P(2)	7791(1)	3991(1)	2773(1)	17(1)
W(1)	3654(1)	930(1)	1952(1)	22(1)
W(2)	6463(1)	5224(1)	3302(1)	19(1)

**Tabelle 13.3.** Bindungslängen in Å.

C(1)-O(1)	1.492(6)	C(1)-C(2)	1.522(7)	C(1)-C(5)	1.530(6)
C(1)-O(1)	1.442(7)	C(1)-C(6)	1.510(7)	C(1)-C(2)	1.519(8)
C(1)-P(1)	1.786(5)	C(2)-C(3)	1.501(7)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.504(7)	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-C(5)	1.510(8)	C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900	C(5)-C(6)	1.448(8)	C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(6)-H(6A)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.495(7)	C(7)-C(11)	1.509(7)	C(7)-C(12)	1.552(8)
C(7)-P(1)	1.866(5)	C(8)-C(9)	1.357(7)	C(8)-C(13)	1.483(7)
C(9)-C(10)	1.458(6)	C(9)-C(14)	1.499(7)	C(10)-C(11)	1.334(7)
C(10)-C(15)	1.511(7)	C(11)-C(16)	1.515(8)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800	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)-O(2)	1.150(7)
C(17)-W(1)	1.998(6)	C(18)-O(3)	1.138(6)	C(18)-W(1)	2.047(5)
C(19)-O(4)	1.136(6)	C(19)-W(1)	2.040(5)	C(20)-O(5)	1.144(5)
C(20)-W(1)	2.038(4)	C(21)-O(6)	1.140(6)	C(21)-W(1)	2.035(5)
C(22)-O(7)	1.473(5)	C(22)-C(27)	1.508(6)	C(22)-C(23)	1.518(6)
C(22)-P(2)	1.813(4)	C(23)-C(24)	1.531(6)	C(23)-H(23A)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900	C(24)-C(25)	1.533(6)	C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900	C(25)-C(26)	1.528(7)	C(25)-H(25A)	0.9900
C(25)-H(25B)	0.9900	C(26)-C(27)	1.529(6)	C(26)-H(26A)	0.9900
C(26)-H(26B)	0.9900	C(27)-H(27B)	0.9900	C(27)-H(27A)	0.9900
C(28)-C(29)	1.517(6)	C(28)-C(32)	1.524(6)	C(28)-C(33)	1.529(7)
C(28)-P(2)	1.856(4)	C(29)-C(30)	1.352(7)	C(29)-C(34)	1.501(6)
C(30)-C(31)	1.468(6)	C(30)-C(35)	1.490(7)	C(31)-C(32)	1.331(6)
C(31)-C(36)	1.500(7)	C(32)-C(37)	1.499(6)	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9800
C(36)-H(36B)	0.9800	C(36)-H(36C)	0.9800	C(37)-H(37C)	0.9800
C(37)-H(37A)	0.9800	C(37)-H(37B)	0.9800	C(38)-O(8)	1.158(6)
C(38)-W(2)	1.990(5)	C(39)-O(9)	1.151(6)	C(39)-W(2)	2.035(5)
C(40)-O(10)	1.133(6)	C(40)-W(2)	2.047(5)	C(41)-O(11)	1.145(5)

C(41)-W(2)	2.037(5)	C(42)-O(12)	1.144(6)	C(42)-W(2)	2.041(5)
O(1)-P(1)	1.702(4)	O(7)-P(2)	1.668(3)	P(1)-W(1)	2.4958(12)
P(2)-W(2)	2.5132(11)				

**Tabelle 13.4.** Bindungswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(2)	112.4(4)	O(1)-C(1)-C(5)	114.9(4)
O(1)-C(1)-C(6)	111.5(5)	O(1)-C(1)-C(2)	116.8(5)
C(6)-C(1)-C(2)	112.3(4)	O(1)-C(1)-P(1)	62.6(2)
C(6)-C(1)-P(1)	118.8(4)	C(2)-C(1)-P(1)	124.4(4)
C(3)-C(2)-C(1)	110.9(5)	C(3)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5	C(3)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1
C(2)-C(3)-C(4)	115.1(5)	C(2)-C(3)-H(3A)	108.5
C(4)-C(3)-H(3A)	108.5	C(2)-C(3)-H(3B)	108.5
C(4)-C(3)-H(3B)	108.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	107.5
C(3)-C(4)-C(5)	112.1(4)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.2
C(5)-C(4)-H(4A)	109.2	C(3)-C(4)-H(4B)	109.2
C(5)-C(4)-H(4B)	109.2	H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9
C(6)-C(5)-C(4)	116.9(5)	C(6)-C(5)-H(5A)	108.1
C(4)-C(5)-H(5A)	108.1	C(6)-C(5)-H(5B)	108.1
C(4)-C(5)-H(5B)	108.1	H(5A)-C(5)-H(5B)	107.3
C(5)-C(6)-C(1)	113.4(5)	C(5)-C(6)-H(6A)	108.9
C(1)-C(6)-H(6A)	108.9	C(5)-C(6)-H(6B)	108.9
C(1)-C(6)-H(6B)	108.9	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.7
C(8)-C(7)-C(11)	102.5(4)	C(8)-C(7)-C(12)	116.0(5)
C(11)-C(7)-C(12)	106.9(4)	C(8)-C(7)-P(1)	106.3(3)
C(11)-C(7)-P(1)	106.0(3)	C(12)-C(7)-P(1)	117.6(4)
C(9)-C(8)-C(13)	129.2(5)	C(9)-C(8)-C(7)	109.6(4)
C(13)-C(8)-C(7)	121.2(5)	C(8)-C(9)-C(10)	108.6(4)
C(8)-C(9)-C(14)	128.3(5)	C(10)-C(9)-C(14)	123.1(4)
C(11)-C(10)-C(9)	109.9(4)	C(11)-C(10)-C(15)	128.6(5)
C(9)-C(10)-C(15)	121.6(4)	C(10)-C(11)-C(7)	109.4(4)
C(10)-C(11)-C(16)	129.3(5)	C(7)-C(11)-C(16)	121.3(5)
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(15)-H(15A)	109.5	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
O(2)-C(17)-W(1)	179.3(5)	O(3)-C(18)-W(1)	176.4(4)
O(4)-C(19)-W(1)	174.2(5)	O(5)-C(20)-W(1)	179.3(4)

O(6)-C(21)-W(1)	177.7(4)	O(7)-C(22)-C(27)	115.5(3)
O(7)-C(22)-C(23)	114.3(3)	C(27)-C(22)-C(23)	110.7(4)
O(7)-C(22)-P(2)	59.97(19)	C(27)-C(22)-P(2)	128.3(3)
C(23)-C(22)-P(2)	117.2(3)	C(22)-C(23)-C(24)	109.7(3)
C(22)-C(23)-H(23A)	109.7	C(24)-C(23)-H(23A)	109.7
C(22)-C(23)-H(23B)	109.7	C(24)-C(23)-H(23B)	109.7
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.2	C(23)-C(24)-C(25)	111.2(4)
C(23)-C(24)-H(24A)	109.4	C(25)-C(24)-H(24A)	109.4
C(23)-C(24)-H(24B)	109.4	C(25)-C(24)-H(24B)	109.4
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.0	C(26)-C(25)-C(24)	111.6(4)
C(26)-C(25)-H(25A)	109.3	C(24)-C(25)-H(25A)	109.3
C(26)-C(25)-H(25B)	109.3	C(24)-C(25)-H(25B)	109.3
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.0	C(25)-C(26)-C(27)	111.1(4)
C(25)-C(26)-H(26A)	109.4	C(27)-C(26)-H(26A)	109.4
C(25)-C(26)-H(26B)	109.4	C(27)-C(26)-H(26B)	109.4
H(26A)-C(26)-H(26B)	108.0	C(22)-C(27)-C(26)	111.0(4)
C(22)-C(27)-H(27B)	109.4	C(26)-C(27)-H(27B)	109.4
C(22)-C(27)-H(27A)	109.4	C(26)-C(27)-H(27A)	109.4
H(27B)-C(27)-H(27A)	108.0	C(29)-C(28)-C(32)	102.1(3)
C(29)-C(28)-C(33)	111.4(4)	C(32)-C(28)-C(33)	110.3(4)
C(29)-C(28)-P(2)	107.8(3)	C(32)-C(28)-P(2)	105.8(3)
C(33)-C(28)-P(2)	118.1(3)	C(30)-C(29)-C(34)	129.0(4)
C(30)-C(29)-C(28)	109.2(4)	C(34)-C(29)-C(28)	121.7(4)
C(29)-C(30)-C(31)	109.2(4)	C(29)-C(30)-C(35)	127.6(4)
C(31)-C(30)-C(35)	123.2(4)	C(32)-C(31)-C(30)	109.9(4)
C(32)-C(31)-C(36)	127.8(4)	C(30)-C(31)-C(36)	122.4(4)
C(31)-C(32)-C(37)	129.2(4)	C(31)-C(32)-C(28)	109.5(4)
C(37)-C(32)-C(28)	121.1(4)	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(29)-C(34)-H(34A)	109.5
C(29)-C(34)-H(34B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(29)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	C(30)-C(35)-H(35A)	109.5
C(30)-C(35)-H(35B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(30)-C(35)-H(35C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5	C(31)-C(36)-H(36A)	109.5
C(31)-C(36)-H(36B)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(31)-C(36)-H(36C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5	C(32)-C(37)-H(37C)	109.5
C(32)-C(37)-H(37A)	109.5	H(37C)-C(37)-H(37A)	109.5
C(32)-C(37)-H(37B)	109.5	H(37C)-C(37)-H(37B)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5	O(8)-C(38)-W(2)	176.7(4)
O(9)-C(39)-W(2)	174.6(4)	O(10)-C(40)-W(2)	179.1(5)
O(11)-C(41)-W(2)	175.1(4)	O(12)-C(42)-W(2)	176.8(4)
C(1)-O(1)-P(1)	68.7(3)	C(22)-O(7)-P(2)	70.2(2)
O(1)-P(1)-C(1)	48.7(2)	O(1)-P(1)-C(7)	105.2(2)
C(1)-P(1)-C(7)	114.9(2)	O(1)-P(1)-W(1)	118.79(15)
C(1)-P(1)-W(1)	123.52(18)	C(7)-P(1)-W(1)	120.91(16)
O(7)-P(2)-C(22)	49.83(16)	O(7)-P(2)-C(28)	107.97(18)
C(22)-P(2)-C(28)	115.7(2)	O(7)-P(2)-W(2)	115.99(11)
C(22)-P(2)-W(2)	122.86(14)	C(28)-P(2)-W(2)	120.64(15)

C(17)-W(1)-C(21)	87.1(2)	C(17)-W(1)-C(20)	91.02(19)
C(21)-W(1)-C(20)	90.17(17)	C(17)-W(1)-C(19)	87.0(2)
C(21)-W(1)-C(19)	174.2(2)	C(20)-W(1)-C(19)	89.61(18)
C(17)-W(1)-C(18)	89.5(2)	C(21)-W(1)-C(18)	88.6(2)
C(20)-W(1)-C(18)	178.68(18)	C(19)-W(1)-C(18)	91.6(2)
C(17)-W(1)-P(1)	177.15(15)	C(21)-W(1)-P(1)	91.36(14)
C(20)-W(1)-P(1)	86.56(13)	C(19)-W(1)-P(1)	94.45(15)
C(18)-W(1)-P(1)	92.91(14)	C(38)-W(2)-C(39)	88.01(19)
C(38)-W(2)-C(41)	84.12(19)	C(39)-W(2)-C(41)	171.62(18)
C(38)-W(2)-C(42)	92.02(19)	C(39)-W(2)-C(42)	87.96(19)
C(41)-W(2)-C(42)	89.46(18)	C(38)-W(2)-C(40)	88.83(19)
C(39)-W(2)-C(40)	89.5(2)	C(41)-W(2)-C(40)	93.18(19)
C(42)-W(2)-C(40)	177.31(18)	C(38)-W(2)-P(2)	171.90(14)
C(39)-W(2)-P(2)	94.97(14)	C(41)-W(2)-P(2)	93.21(13)
C(42)-W(2)-P(2)	95.61(14)	C(40)-W(2)-P(2)	83.67(13)

**Tabelle 13.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	34(1)	32(2)	38(2)	7(1)	-7(1)	4(1)
C(2)	41(2)	36(2)	44(2)	7(2)	-5(2)	4(2)
C(3)	36(3)	32(3)	53(3)	19(2)	-7(2)	2(2)
C(4)	30(3)	41(3)	37(3)	4(2)	-10(2)	5(2)
C(5)	52(2)	46(2)	53(2)	10(2)	-8(2)	0(2)
C(6)	42(2)	33(2)	43(2)	8(2)	-12(2)	2(2)
C(7)	29(2)	23(2)	45(3)	1(2)	-11(2)	-7(2)
C(8)	33(3)	30(3)	29(2)	6(2)	0(2)	-15(2)
C(9)	25(2)	23(2)	32(2)	-1(2)	1(2)	-1(2)
C(10)	25(2)	28(2)	27(2)	-4(2)	3(2)	1(2)
C(11)	26(2)	30(3)	40(3)	-12(2)	1(2)	-1(2)
C(12)	51(2)	39(2)	54(2)	3(2)	-8(2)	7(2)
C(13)	49(2)	49(2)	42(2)	3(2)	5(2)	-6(2)
C(14)	22(2)	50(3)	55(3)	-8(3)	5(2)	-3(2)
C(15)	37(3)	51(3)	31(3)	-3(2)	-4(2)	-10(3)
C(16)	43(2)	49(2)	51(2)	-8(2)	7(2)	6(2)
C(17)	23(2)	39(3)	60(3)	23(3)	9(2)	-1(2)
C(18)	27(2)	20(2)	49(3)	5(2)	1(2)	4(2)
C(19)	25(2)	33(3)	41(3)	8(2)	-3(2)	-4(2)
C(20)	23(2)	24(2)	21(2)	6(2)	0(2)	2(2)
C(21)	22(2)	20(2)	42(3)	6(2)	9(2)	1(2)
C(22)	20(2)	16(2)	21(2)	4(2)	4(2)	0(2)
C(23)	20(2)	26(2)	21(2)	6(2)	5(2)	6(2)
C(24)	29(2)	32(3)	22(2)	1(2)	1(2)	11(2)
C(25)	27(2)	36(3)	28(2)	3(2)	-3(2)	13(2)
C(26)	22(2)	32(3)	32(2)	6(2)	2(2)	9(2)
C(27)	23(2)	20(2)	23(2)	4(2)	4(2)	5(2)
C(28)	24(2)	23(2)	20(2)	4(2)	8(2)	3(2)
C(29)	16(2)	35(3)	24(2)	10(2)	0(2)	-4(2)
C(30)	24(2)	30(2)	22(2)	4(2)	2(2)	-4(2)

C(31)	25(2)	29(2)	16(2)	4(2)	2(2)	2(2)
C(32)	26(2)	30(2)	13(2)	1(2)	2(2)	-2(2)
C(33)	44(2)	38(2)	38(2)	6(2)	14(2)	9(2)
C(34)	28(3)	73(4)	43(3)	27(3)	-12(2)	-13(3)
C(35)	44(2)	40(2)	39(2)	7(2)	3(2)	-6(2)
C(36)	39(3)	56(4)	29(3)	20(2)	0(2)	4(3)
C(37)	49(3)	47(3)	29(3)	0(2)	-6(2)	-20(3)
C(38)	39(3)	23(2)	24(2)	6(2)	11(2)	8(2)
C(39)	29(2)	33(3)	27(2)	3(2)	2(2)	8(2)
C(40)	18(2)	23(2)	43(3)	6(2)	4(2)	7(2)
C(41)	30(2)	22(2)	24(2)	3(2)	6(2)	8(2)
C(42)	34(2)	24(2)	23(2)	2(2)	4(2)	1(2)
O(1)	30(1)	39(2)	45(2)	4(1)	-1(1)	7(1)
O(2)	39(2)	43(2)	108(4)	43(3)	16(2)	14(2)
O(3)	26(2)	37(2)	86(3)	-3(2)	14(2)	4(2)
O(4)	51(3)	66(3)	33(2)	5(2)	-6(2)	-13(2)
O(5)	24(2)	43(2)	30(2)	0(2)	4(1)	2(2)
O(6)	39(2)	34(2)	46(2)	-7(2)	8(2)	4(2)
O(7)	17(1)	20(2)	24(2)	3(1)	1(1)	0(1)
O(8)	59(3)	32(2)	45(2)	13(2)	24(2)	20(2)
O(9)	42(2)	62(3)	35(2)	9(2)	-6(2)	20(2)
O(10)	23(2)	36(2)	79(3)	11(2)	12(2)	2(2)
O(11)	49(2)	36(2)	24(2)	-1(2)	0(2)	9(2)
O(12)	60(3)	34(2)	40(2)	-3(2)	12(2)	-20(2)
P(1)	23(1)	18(1)	37(1)	4(1)	-8(1)	0(1)
P(2)	17(1)	17(1)	18(1)	3(1)	3(1)	2(1)
W(1)	17(1)	19(1)	31(1)	7(1)	1(1)	2(1)
W(2)	20(1)	17(1)	19(1)	2(1)	2(1)	4(1)

**Tabelle 13.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4858	-1199	4453	49
H(2B)	5032	-1850	3656	49
H(3A)	7545	-1688	3875	48
H(3B)	6915	-1894	4770	48
H(4A)	8932	-776	4839	44
H(4B)	7528	-524	5311	44
H(5A)	8174	632	4565	61
H(5B)	8463	51	3744	61
H(6A)	6467	679	3394	48
H(6B)	5761	466	4269	48
H(12A)	3288	-2803	1917	58
H(12B)	3377	-2537	2915	58
H(12C)	4752	-2283	2373	58
H(13A)	1986	-983	3678	57
H(13B)	1277	-1963	3550	57
H(13C)	263	-1194	3412	57
H(14A)	-1334	-1199	2280	52
H(14B)	-1555	-1814	1428	52

H(14C)	-1267	-792	1369	52
H(15A)	275	-842	20	49
H(15B)	-159	-1860	14	49
H(15C)	1367	-1493	-333	49
H(16A)	4552	-2100	778	58
H(16B)	4813	-1074	744	58
H(16C)	3708	-1623	41	58
H(23A)	7127	2521	4422	26
H(23B)	6895	3522	4363	26
H(24A)	8660	3325	5516	32
H(24B)	9394	3921	4831	32
H(25A)	11021	2899	5193	36
H(25B)	9744	2125	4989	36
H(26A)	11206	2164	3832	34
H(26B)	11070	3172	3749	34
H(27B)	9458	2402	2684	26
H(27A)	8699	1830	3380	26
H(33A)	10358	3191	1946	47
H(33B)	10037	3416	974	47
H(33C)	8870	2788	1418	47
H(34A)	11915	4594	2371	59
H(34B)	10869	4795	3113	59
H(34C)	11625	5567	2614	59
H(35A)	10785	6241	649	50
H(35B)	10997	6478	1653	50
H(35C)	9566	6723	1109	50
H(36A)	8112	5591	-344	49
H(36B)	7229	6098	328	49
H(36C)	6522	5191	-111	49
H(37C)	6089	3821	189	53
H(37A)	5652	3672	1141	53
H(37B)	6777	3086	717	53

**Tabelle 13.7.** Torsionswinkel in °.

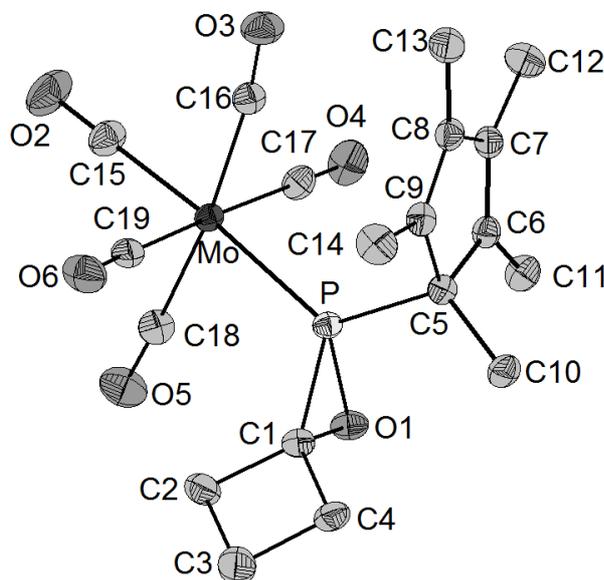
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	77.9(6)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-52.7(7)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	151.7(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	51.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-45.6(7)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	43.4(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-46.8(8)	O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-82.2(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	51.1(7)	P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-151.8(5)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	1.3(5)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-114.7(5)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	112.4(4)	C(11)-C(7)-C(8)-C(13)	179.0(5)
C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	62.9(6)	P(1)-C(7)-C(8)-C(13)	-70.0(5)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.8(5)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.4(6)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	-0.2(9)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	177.2(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.9(6)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-178.6(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	179.1(5)	C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	1.4(7)
C(9)-C(10)-C(11)-C(7)	1.7(6)	C(15)-C(10)-C(11)-C(7)	-178.2(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	179.2(5)	C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-0.7(9)
C(8)-C(7)-C(11)-C(10)	-1.8(5)	C(12)-C(7)-C(11)-C(10)	120.7(5)
P(1)-C(7)-C(11)-C(10)	-113.1(4)	C(8)-C(7)-C(11)-C(16)	-179.6(5)

C(12)-C(7)-C(11)-C(16)	-57.1(6)	P(1)-C(7)-C(11)-C(16)	69.1(6)
O(7)-C(22)-C(23)-C(24)	-168.0(3)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	59.5(5)
P(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-100.7(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-56.8(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	54.1(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-52.9(5)
O(7)-C(22)-C(27)-C(26)	169.0(3)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-59.1(5)
P(2)-C(22)-C(27)-C(26)	98.3(4)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	55.4(5)
C(32)-C(28)-C(29)-C(30)	-3.7(5)	C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	114.1(5)
P(2)-C(28)-C(29)-C(30)	-114.8(4)	C(32)-C(28)-C(29)-C(34)	180.0(5)
C(33)-C(28)-C(29)-C(34)	-62.3(6)	P(2)-C(28)-C(29)-C(34)	68.8(5)
C(34)-C(29)-C(30)-C(31)	177.8(5)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	1.8(5)
C(34)-C(29)-C(30)-C(35)	0.9(9)	C(28)-C(29)-C(30)-C(35)	-175.1(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	1.2(6)	C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	178.3(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(36)	-179.2(5)	C(35)-C(30)-C(31)-C(36)	-2.1(7)
C(30)-C(31)-C(32)-C(37)	-177.5(5)	C(36)-C(31)-C(32)-C(37)	2.9(9)
C(30)-C(31)-C(32)-C(28)	-3.6(5)	C(36)-C(31)-C(32)-C(28)	176.8(5)
C(29)-C(28)-C(32)-C(31)	4.4(5)	C(33)-C(28)-C(32)-C(31)	-114.1(4)
P(2)-C(28)-C(32)-C(31)	117.1(4)	C(29)-C(28)-C(32)-C(37)	178.9(4)
C(33)-C(28)-C(32)-C(37)	60.3(6)	P(2)-C(28)-C(32)-C(37)	-68.5(5)
C(6)-C(1)-O(1)-P(1)	-112.2(4)	C(2)-C(1)-O(1)-P(1)	116.8(4)
C(27)-C(22)-O(7)-P(2)	-121.2(3)	C(23)-C(22)-O(7)-P(2)	108.6(3)
C(1)-O(1)-P(1)-C(7)	-110.0(3)	C(1)-O(1)-P(1)-W(1)	110.9(3)
C(6)-C(1)-P(1)-O(1)	100.7(5)	C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	-105.1(6)
O(1)-C(1)-P(1)-C(7)	88.7(3)	C(6)-C(1)-P(1)-C(7)	-170.6(4)
C(2)-C(1)-P(1)-C(7)	-16.4(6)	O(1)-C(1)-P(1)-W(1)	-100.8(3)
C(6)-C(1)-P(1)-W(1)	-0.1(5)	C(2)-C(1)-P(1)-W(1)	154.1(4)
C(8)-C(7)-P(1)-O(1)	159.1(3)	C(11)-C(7)-P(1)-O(1)	-92.3(4)
C(12)-C(7)-P(1)-O(1)	27.1(5)	C(8)-C(7)-P(1)-C(1)	107.9(4)
C(11)-C(7)-P(1)-C(1)	-143.4(3)	C(12)-C(7)-P(1)-C(1)	-24.1(5)
C(8)-C(7)-P(1)-W(1)	-62.8(4)	C(11)-C(7)-P(1)-W(1)	45.8(4)
C(12)-C(7)-P(1)-W(1)	165.2(4)	C(22)-O(7)-P(2)-C(28)	108.8(2)
C(22)-O(7)-P(2)-W(2)	-112.23(19)	C(27)-C(22)-P(2)-O(7)	100.1(4)
C(23)-C(22)-P(2)-O(7)	-103.8(4)	O(7)-C(22)-P(2)-C(28)	-92.4(2)
C(27)-C(22)-P(2)-C(28)	7.7(4)	C(23)-C(22)-P(2)-C(28)	163.8(3)
O(7)-C(22)-P(2)-W(2)	97.90(19)	C(27)-C(22)-P(2)-W(2)	-162.0(3)
C(23)-C(22)-P(2)-W(2)	-5.9(4)	C(29)-C(28)-P(2)-O(7)	-170.0(3)
C(32)-C(28)-P(2)-O(7)	81.3(3)	C(33)-C(28)-P(2)-O(7)	-42.8(4)
C(29)-C(28)-P(2)-C(22)	-116.6(3)	C(32)-C(28)-P(2)-C(22)	134.7(3)
C(33)-C(28)-P(2)-C(22)	10.6(4)	C(29)-C(28)-P(2)-W(2)	53.3(3)
C(32)-C(28)-P(2)-W(2)	-55.3(3)	C(33)-C(28)-P(2)-W(2)	-179.4(3)
O(2)-C(17)-W(1)-C(21)	-107(48)	O(2)-C(17)-W(1)-C(20)	163(100)
O(2)-C(17)-W(1)-C(19)	74(48)	O(2)-C(17)-W(1)-C(18)	-18(48)
O(2)-C(17)-W(1)-P(1)	-165(100)	O(6)-C(21)-W(1)-C(17)	16(11)
O(6)-C(21)-W(1)-C(20)	107(11)	O(6)-C(21)-W(1)-C(19)	19(12)
O(6)-C(21)-W(1)-C(18)	-74(11)	O(6)-C(21)-W(1)-P(1)	-167(11)
O(5)-C(20)-W(1)-C(17)	179(100)	O(5)-C(20)-W(1)-C(21)	92(34)
O(5)-C(20)-W(1)-C(19)	-94(34)	O(5)-C(20)-W(1)-C(18)	67(38)
O(5)-C(20)-W(1)-P(1)	1(34)	O(4)-C(19)-W(1)-C(17)	12(5)
O(4)-C(19)-W(1)-C(21)	9(6)	O(4)-C(19)-W(1)-C(20)	-79(5)
O(4)-C(19)-W(1)-C(18)	102(5)	O(4)-C(19)-W(1)-P(1)	-165(5)
O(3)-C(18)-W(1)-C(17)	-42(8)	O(3)-C(18)-W(1)-C(21)	45(8)
O(3)-C(18)-W(1)-C(20)	70(12)	O(3)-C(18)-W(1)-C(19)	-129(8)
O(3)-C(18)-W(1)-P(1)	137(8)	O(1)-P(1)-W(1)-C(17)	-32(4)

C(1)-P(1)-W(1)-C(17)	26(4)	C(7)-P(1)-W(1)-C(17)	-164(4)
O(1)-P(1)-W(1)-C(21)	-89.7(2)	C(1)-P(1)-W(1)-C(21)	-32.3(3)
C(7)-P(1)-W(1)-C(21)	137.6(2)	O(1)-P(1)-W(1)-C(20)	0.4(2)
C(1)-P(1)-W(1)-C(20)	57.8(3)	C(7)-P(1)-W(1)-C(20)	-132.3(2)
O(1)-P(1)-W(1)-C(19)	89.7(2)	C(1)-P(1)-W(1)-C(19)	147.1(3)
C(7)-P(1)-W(1)-C(19)	-42.9(3)	O(1)-P(1)-W(1)-C(18)	-178.4(2)
C(1)-P(1)-W(1)-C(18)	-121.0(3)	C(7)-P(1)-W(1)-C(18)	49.0(3)
O(8)-C(38)-W(2)-C(39)	124(8)	O(8)-C(38)-W(2)-C(41)	-59(8)
O(8)-C(38)-W(2)-C(4)	-148(8)	O(8)-C(38)-W(2)-C(40)	34(8)
O(8)-C(38)-W(2)-P(2)	12(9)	O(9)-C(39)-W(2)-C(38)	15(5)
O(9)-C(39)-W(2)-C(41)	-5(6)	O(9)-C(39)-W(2)-C(42)	-77(5)
O(9)-C(39)-W(2)-C(40)	104(5)	O(9)-C(39)-W(2)-P(2)	-173(5)
O(11)-C(41)-W(2)-C(38)	-20(5)	O(11)-C(41)-W(2)-C(39)	0(6)
O(11)-C(41)-W(2)-C(42)	73(5)	O(11)-C(41)-W(2)-C(40)	-108(5)
O(11)-C(41)-W(2)-P(2)	168(5)	O(12)-C(42)-W(2)-C(38)	1(8)
O(12)-C(42)-W(2)-C(39)	89(8)	O(12)-C(42)-W(2)-C(41)	-83(8)
O(12)-C(42)-W(2)-C(40)	109(8)	O(12)-C(42)-W(2)-P(2)	-176(100)
O(10)-C(40)-W(2)-C(38)	96(28)	O(10)-C(40)-W(2)-C(39)	8(28)
O(10)-C(40)-W(2)-C(41)	-180(100)	O(10)-C(40)-W(2)-C(42)	-12(30)
O(10)-C(40)-W(2)-P(2)	-87(28)	O(7)-P(2)-W(2)-C(38)	24.0(10)
C(22)-P(2)-W(2)-C(38)	-33.4(10)	C(28)-P(2)-W(2)-C(38)	157.4(10)
O(7)-P(2)-W(2)-C(39)	-87.35(19)	C(22)-P(2)-W(2)-C(39)	-144.7(2)
C(28)-P(2)-W(2)-C(39)	46.1(2)	O(7)-P(2)-W(2)-C(41)	94.45(18)
C(22)-P(2)-W(2)-C(41)	37.1(2)	C(28)-P(2)-W(2)-C(41)	-132.1(2)
O(7)-P(2)-W(2)-C(42)	-175.78(18)	C(22)-P(2)-W(2)-C(42)	126.9(2)
C(28)-P(2)-W(2)-C(42)	-42.3(2)	O(7)-P(2)-W(2)-C(40)	1.60(18)
C(22)-P(2)-W(2)-C(40)	-55.8(2)	C(28)-P(2)-W(2)-C(40)	135.1(2)

14. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphaspiro[2.3]-hexan-*kP*]molybdän(0)} [Mo(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-O}] (**31b**)

Bewertet mit [A1]; vom 20.12.2011



**Tabelle 144.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **31b**.

Identifikationscode	GSTR225, Greg1852	
Gerätetyp	STOE IPDS2T	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> PW	
Molare Masse	472.27	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 11.4412(3) Å	α = 90 °
	b = 14.2800(4) Å	β = 96.323(2) °
	c = 12.4894(4) Å	γ = 90 °
Elementarzellenvolumen	2028.11(10) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.547 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.285 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	960	
Kristallgröße	0.27 x 0.12 x 0.08 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.85 to 28.00 °	
Indexgrößen	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflexe gemessen / unabhängig	17135 / 4889 [R <sub>int</sub> = 0.0238]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9419 und 0.8218	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4889 / 13 / 249	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.030	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0207, wR2 = 0.0528	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0539	
Größtes Maximum und Minimum	0.304 und -0.519 e·Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 14.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **31b**. U(eq) wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2275(1)	10189(1)	5707(1)	21(1)
C(2)	3241(2)	10256(1)	4960(1)	28(1)
C(3)	2611(2)	11111(2)	4425(2)	39(1)
C(4)	1662(2)	11066(1)	5213(1)	24(1)
C(5)	1143(1)	9924(1)	7761(1)	18(1)
C(6)	762(1)	9016(1)	8247(1)	19(1)
C(7)	1095(1)	9026(1)	9315(1)	21(1)
C(8)	1681(1)	9922(1)	9618(1)	21(1)
C(9)	1732(1)	10445(1)	8725(1)	20(1)
C(11)	86(2)	8274(1)	7593(1)	25(1)
C(10)	136(1)	10460(1)	7124(1)	24(1)
C(12)	915(2)	8267(1)	10112(2)	31(1)
C(13)	2101(2)	10195(1)	10753(1)	30(1)
C(14)	2255(2)	11399(1)	8642(2)	31(1)
C(15)	5554(2)	7902(1)	8098(1)	28(1)
C(16)	4131(1)	8974(1)	9257(1)	22(1)
C(17)	3049(1)	7502(1)	7886(1)	24(1)
C(18)	4240(2)	8256(1)	6095(1)	25(1)
C(19)	5041(1)	9838(1)	7437(1)	24(1)
Mo	4095(1)	8646(1)	7649(1)	17(1)
O(1)	1641(1)	9293(1)	5734(1)	23(1)
O(2)	6385(1)	7480(1)	8357(1)	47(1)
O(3)	4268(1)	9104(1)	10159(1)	33(1)
O(4)	2474(1)	6882(1)	8029(1)	35(1)
O(5)	4372(1)	8040(1)	5238(1)	38(1)
O(6)	5537(1)	10512(1)	7317(1)	37(1)
P	2331(1)	9556(1)	6950(1)	17(1)

**Tabelle 14.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-O(1)	1.4734(18)	C(1)-C(2)	1.526(2)	C(1)-C(4)	1.531(2)
C(1)-P	1.7915(16)	C(2)-C(3)	1.533(2)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.546(2)	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-H(4A)	0.9900	C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-C(9)	1.509(2)	C(5)-C(6)	1.516(2)	C(5)-C(10)	1.532(2)
C(5)-P	1.8588(14)	C(6)-C(7)	1.347(2)	C(6)-C(11)	1.499(2)
C(7)-C(8)	1.474(2)	C(7)-C(12)	1.501(2)	C(8)-C(9)	1.349(2)
C(8)-C(13)	1.498(2)	C(9)-C(14)	1.496(2)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800	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)-O(2)	1.141(2)
C(15)-Mo	2.0064(17)	C(16)-O(3)	1.136(2)	C(16)-Mo	2.0584(16)
C(17)-O(4)	1.129(2)	C(17)-Mo	2.0650(16)	C(18)-O(5)	1.139(2)
C(18)-Mo	2.0432(16)	C(19)-O(6)	1.136(2)	C(19)-Mo	2.0497(16)

**Tabelle 14.4.** Bindungswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(2)	117.38(13)	O(1)-C(1)-C(4)	120.98(13)
C(2)-C(1)-C(4)	91.90(12)	O(1)-C(1)-P	60.85(7)
C(2)-C(1)-P	127.01(12)	C(4)-C(1)-P	137.11(12)
C(1)-C(2)-C(3)	88.79(13)	C(1)-C(2)-H(2A)	113.8
C(3)-C(2)-H(2A)	113.8	C(1)-C(2)-H(2B)	113.8
C(3)-C(2)-H(2B)	113.8	H(2A)-C(2)-H(2B)	111.1
C(2)-C(3)-C(4)	91.07(13)	C(2)-C(3)-H(3A)	113.5
C(4)-C(3)-H(3A)	113.5	C(2)-C(3)-H(3B)	113.5
C(4)-C(3)-H(3B)	113.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	110.8
C(1)-C(4)-C(3)	88.15(13)	C(1)-C(4)-H(4A)	114.0
C(3)-C(4)-H(4A)	114.0	C(1)-C(4)-H(4B)	114.0
C(3)-C(4)-H(4B)	114.0	H(4A)-C(4)-H(4B)	111.2
C(9)-C(5)-C(6)	103.04(12)	C(9)-C(5)-C(10)	114.36(12)
C(6)-C(5)-C(10)	113.73(13)	C(9)-C(5)-P	106.54(10)
C(6)-C(5)-P	103.67(9)	C(10)-C(5)-P	114.32(10)
C(7)-C(6)-C(11)	128.28(14)	C(7)-C(6)-C(5)	108.96(13)
C(11)-C(6)-C(5)	122.73(14)	C(6)-C(7)-C(8)	109.50(13)
C(6)-C(7)-C(12)	127.22(15)	C(8)-C(7)-C(12)	123.28(15)
C(9)-C(8)-C(7)	109.18(14)	C(9)-C(8)-C(13)	126.86(15)
C(7)-C(8)-C(13)	123.92(14)	C(8)-C(9)-C(14)	127.95(15)
C(8)-C(9)-C(5)	109.30(13)	C(14)-C(9)-C(5)	122.74(14)
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	C(6)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(6)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
O(2)-C(15)-Mo	179.79(17)	O(3)-C(16)-Mo	172.28(14)
O(4)-C(17)-Mo	179.05(15)	O(5)-C(18)-Mo	177.07(15)
O(6)-C(19)-Mo	178.13(15)	C(15)-Mo-C(18)	88.25(7)
C(15)-Mo-C(19)	92.35(7)	C(18)-Mo-C(19)	90.24(6)
C(15)-Mo-C(16)	85.47(7)	C(18)-Mo-C(16)	173.64(6)
C(19)-Mo-C(16)	89.00(6)	C(15)-Mo-C(17)	91.07(7)
C(18)-Mo-C(17)	91.73(7)	C(19)-Mo-C(17)	176.10(6)
C(16)-Mo-C(17)	89.41(6)	C(15)-Mo-P	175.62(5)
C(18)-Mo-P	87.51(5)	C(19)-Mo-P	86.55(5)
C(16)-Mo-P	98.74(4)	C(17)-Mo-P	90.18(4)
C(1)-O(1)-P	68.99(8)	O(1)-P-C(1)	50.15(6)

O(1)-P-C(5)	104.90(6)	C(1)-P-C(5)	111.77(7)
O(1)-P-Mo	119.08(4)	C(1)-P-Mo	121.36(5)
C(5)-P-Mo	124.95(5)		

**Tabelle 14.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	24(1)	19(1)	19(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(2)	31(1)	29(1)	23(1)	6(1)	7(1)	4(1)
C(3)	32(1)	44(1)	43(1)	22(1)	8(1)	6(1)
C(4)	25(1)	24(1)	24(1)	5(1)	-3(1)	2(1)
C(5)	18(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(6)	17(1)	18(1)	23(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(7)	18(1)	21(1)	23(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(8)	18(1)	25(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	1(1)
C(9)	20(1)	20(1)	22(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
C(11)	24(1)	21(1)	30(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(10)	22(1)	23(1)	26(1)	2(1)	1(1)	7(1)
C(12)	37(1)	30(1)	27(1)	7(1)	6(1)	-2(1)
C(13)	28(1)	41(1)	21(1)	-8(1)	2(1)	-1(1)
C(14)	37(1)	23(1)	34(1)	-6(1)	5(1)	-7(1)
C(15)	28(1)	30(1)	27(1)	-4(1)	0(1)	8(1)
C(16)	23(1)	20(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(17)	23(1)	20(1)	28(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(18)	28(1)	21(1)	25(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(19)	23(1)	29(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Mo	18(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
O(1)	29(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
O(2)	37(1)	54(1)	49(1)	-6(1)	-5(1)	24(1)
O(3)	39(1)	38(1)	22(1)	-4(1)	0(1)	6(1)
O(4)	32(1)	24(1)	50(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
O(5)	52(1)	35(1)	27(1)	-9(1)	9(1)	1(1)
O(6)	41(1)	38(1)	32(1)	3(1)	2(1)	-17(1)
P	18(1)	15(1)	16(1)	0(1)	1(1)	1(1)

**Tabelle 14.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3272	9712	4472	33
H(2B)	4028	10397	5337	33
H(3A)	2296	11003	3665	47
H(3B)	3089	11690	4496	47
H(4A)	1676	11604	5714	29
H(4B)	857	10950	4859	29
H(11A)	129	7684	7997	38
H(11B)	426	8185	6913	38
H(11C)	-737	8467	7441	38

H(10A)	-504	10551	7575	36
H(10B)	-155	10102	6480	36
H(10C)	421	11072	6909	36
H(12A)	380	8490	10618	47
H(12B)	1673	8099	10509	47
H(12C)	574	7715	9729	47
H(13A)	2733	10659	10751	45
H(13B)	2399	9640	11156	45
H(13C)	1448	10466	11094	45
H(14A)	1636	11844	8382	47
H(14B)	2853	11381	8137	47
H(14C)	2620	11596	9353	47

**Tabelle 14.7.** Torsionswinkel in °.

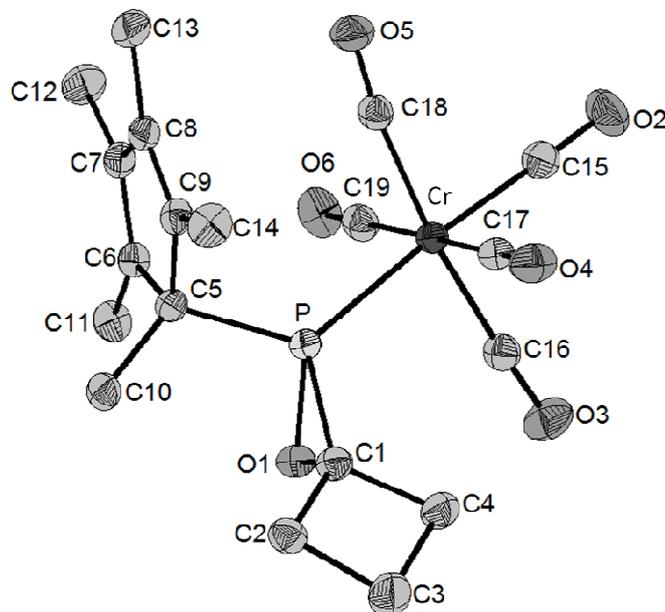
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	124.48(15)	C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.19(15)
P-C(1)-C(2)-C(3)	-162.76(14)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.17(14)
O(1)-C(1)-C(4)-C(3)	-121.66(16)	C(2)-C(1)-C(4)-C(3)	2.17(14)
P-C(1)-C(4)-C(3)	159.20(17)	C(2)-C(3)-C(4)-C(1)	-2.16(14)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.42(15)	C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-124.76(14)
P-C(5)-C(6)-C(7)	110.50(12)	C(9)-C(5)-C(6)-C(11)	177.67(13)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	53.32(18)	P-C(5)-C(6)-C(11)	-71.41(15)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-176.67(14)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.27(16)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	3.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-179.08(15)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.75(17)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	178.59(15)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	176.26(14)	C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	-3.4(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	-179.54(15)	C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	2.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	1.43(17)	C(13)-C(8)-C(9)-C(5)	-176.50(14)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	-0.67(15)	C(10)-C(5)-C(9)-C(8)	123.26(14)
P-C(5)-C(9)-C(8)	-109.44(12)	C(6)-C(5)-C(9)-C(14)	-179.76(14)
C(10)-C(5)-C(9)-C(14)	-55.83(19)	P-C(5)-C(9)-C(14)	71.47(16)
O(2)-C(15)-Mo-C(18)	169(100)	O(2)-C(15)-Mo-C(19)	79(74)
O(2)-C(15)-Mo-C(16)	-10(74)	O(2)-C(15)-Mo-C(17)	-99(100)
O(2)-C(15)-Mo-P	154(100)	O(5)-C(18)-Mo-C(15)	-34(3)
O(5)-C(18)-Mo-C(19)	59(3)	O(5)-C(18)-Mo-C(16)	-24(3)
O(5)-C(18)-Mo-C(17)	-125(3)	O(5)-C(18)-Mo-P	145(3)
O(6)-C(19)-Mo-C(15)	-168(4)	O(6)-C(19)-Mo-C(18)	104(4)
O(6)-C(19)-Mo-C(16)	-83(4)	O(6)-C(19)-Mo-C(17)	-17(5)
O(6)-C(19)-Mo-P	16(4)	O(3)-C(16)-Mo-C(15)	5.6(11)
O(3)-C(16)-Mo-C(18)	-3.7(15)	O(3)-C(16)-Mo-C(19)	-86.9(11)
O(3)-C(16)-Mo-C(17)	96.7(11)	O(3)-C(16)-Mo-P	-173.2(11)
O(4)-C(17)-Mo-C(15)	101(9)	O(4)-C(17)-Mo-C(18)	-171(100)
O(4)-C(17)-Mo-C(19)	-50(10)	O(4)-C(17)-Mo-C(16)	16(9)
O(4)-C(17)-Mo-P	-83(9)	C(2)-C(1)-O(1)-P	119.16(14)
C(4)-C(1)-O(1)-P	-130.07(14)	C(1)-O(1)-P-C(5)	106.12(9)
C(1)-O(1)-P-Mo	-108.15(7)	C(2)-C(1)-P-O(1)	-103.83(16)
C(4)-C(1)-P-O(1)	105.40(19)	O(1)-C(1)-P-C(5)	-91.57(8)
(2)-C(1)-P-C(5)	164.60(14)	C(4)-C(1)-P-C(5)	13.83(19)
O(1)-C(1)-P-Mo	103.46(7)	C(2)-C(1)-P-Mo	-0.37(17)
C(4)-C(1)-P-Mo	-151.14(15)	C(9)-C(5)-P-O(1)	-162.78(9)
C(6)-C(5)-P-O(1)	88.90(10)	C(10)-C(5)-P-O(1)	-35.45(12)

C(9)-C(5)-P-C(1)	-110.20(11)	C(6)-C(5)-P-C(1)	141.48(10)
C(10)-C(5)-P-C(1)	17.13(13)	C(9)-C(5)-P-Mo	54.13(11)
C(6)-C(5)-P-Mo	-54.19(11)	C(10)-C(5)-P-Mo	-178.55(9)
C(15)-Mo-P-O(1)	34.6(7)	C(18)-Mo-P-O(1)	19.83(7)
C(19)-Mo-P-O(1)	110.23(6)	C(16)-Mo-P-O(1)	-161.32(6)
C(17)-Mo-P-O(1)	-71.89(7)	C(15)-Mo-P-C(1)	-24.1(7)
C(18)-Mo-P-C(1)	-38.86(8)	C(19)-Mo-P-C(1)	51.53(8)
C(16)-Mo-P-C(1)	139.98(8)	C(17)-Mo-P-C(1)	-130.59(8)
C(15)-Mo-P-C(5)	173.0(7)	C(18)-Mo-P-C(5)	158.22(7)
C(19)-Mo-P-C(5)	-111.38(7)	C(16)-Mo-P-C(5)	-22.93(7)
C(17)-Mo-P-C(5)	66.50(7)		

---

15. {Pentacarbonyl[1-oxa-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-phosphaspiro[2.3]-hexan- $\kappa$ P]chrom(0)} [Cr(CO)<sub>5</sub>{Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>PC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-O}] (**31c**)

Bewertet mit [A1]; vom 20.12.2011



**Tabelle 155.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **31c**.

Identifikationscode	GSTR226, Greg1843	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	428.33	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 11.5967(5) Å	α = 90 °
	b = 13.9514(6) Å	β = 97.174(3) °
	c = 12.2801(5) Å	γ = 90 °
Elementarzellenvolumen	1971.25(14) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.443 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.693 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	888	
Kristallgröße	0.17 x 0.13 x 0.04 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.22 to 28.00 °	
Indexgrößen	-15 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 15	
Reflexe gemessen / unabhängig	15154 / 4679 [R <sub>int</sub> = 0.0390]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	98.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.9728 und 0.8912	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4679 / 8 / 249	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.018	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0903	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0953	
Größtes Maximum und Minimum	0.807 und -0.395 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 15.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **31c**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2599(2)	10163(1)	9314(1)	23(1)
C(2)	3210(2)	11041(1)	9865(2)	26(1)
C(3)	2360(2)	10986(2)	10744(2)	41(1)
C(4)	1646(2)	10218(1)	10065(2)	28(1)
C(5)	3753(1)	9929(1)	7260(1)	19(1)
C(6)	4183(1)	9015(1)	6780(1)	20(1)
C(7)	3906(2)	9033(1)	5681(1)	22(1)
C(8)	3312(2)	9941(1)	5360(1)	22(1)
C(9)	3192(2)	10460(1)	6264(1)	21(1)
C(10)	4713(2)	10496(1)	7940(1)	23(1)
C(11)	4855(2)	8268(1)	7464(2)	26(1)
C(12)	4154(2)	8277(2)	4878(2)	33(1)
C(13)	2942(2)	10217(2)	4190(2)	31(1)
C(14)	2638(2)	11423(1)	6334(2)	31(1)
C(17)	55(2)	9767(1)	7520(1)	23(1)
C(16)	778(2)	8239(1)	8759(2)	25(1)
C(18)	939(2)	8999(1)	5813(1)	23(1)
C(19)	1911(2)	7578(1)	7101(2)	24(1)
C(15)	-385(2)	7934(1)	6845(2)	26(1)
Cr	942(1)	8651(1)	7318(1)	18(1)
O(1)	3233(1)	9240(1)	9291(1)	24(1)
O(2)	-1200(1)	7494(1)	6555(1)	41(1)
O(3)	626(1)	7976(1)	9611(1)	37(1)
O(4)	-464(1)	10447(1)	7644(1)	34(1)
O(5)	815(1)	9158(1)	4897(1)	32(1)
O(6)	2466(1)	6926(1)	6964(1)	35(1)
P	2564(1)	9530(1)	8045(1)	17(1)

**Tabelle 15.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-O(1)	1.485(2)	C(1)-C(4)	1.528(2)	C(1)-C(2)	1.530(2)
C(1)-P	1.7868(17)	C(2)-C(3)	1.552(3)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.535(3)	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-H(4A)	0.9900	C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-C(9)	1.507(2)	C(5)-C(6)	1.516(2)	C(5)-C(10)	1.526(2)
C(5)-P	1.8644(16)	C(6)-C(7)	1.347(2)	C(6)-C(11)	1.495(2)
C(7)-C(8)	1.473(2)	C(7)-C(12)	1.496(2)	C(8)-C(9)	1.347(2)
C(8)-C(13)	1.497(2)	C(9)-C(14)	1.496(2)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800	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(14C)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800	C(17)-O(4)	1.144(2)
C(17)-Cr	1.8994(19)	C(16)-O(3)	1.143(2)	C(16)-Cr	1.8920(18)
C(18)-O(5)	1.137(2)	C(18)-Cr	1.9112(18)	C(19)-O(6)	1.139(2)
C(19)-Cr	1.9107(19)	C(15)-O(2)	1.146(2)	C(15)-Cr	1.8666(19)

**Tabelle 15.4.** Bindungswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(4)	116.85(14)	O(1)-C(1)-C(2)	119.98(14)
C(4)-C(1)-C(2)	91.33(13)	O(1)-C(1)-P	60.80(8)
C(4)-C(1)-P	127.68(13)	C(2)-C(1)-P	137.79(13)
C(1)-C(2)-C(3)	88.18(14)	C(1)-C(2)-H(2A)	114.0
C(3)-C(2)-H(2A)	114.0	C(1)-C(2)-H(2B)	114.0
C(3)-C(2)-H(2B)	114.0	H(2A)-C(2)-H(2B)	111.2
C(4)-C(3)-C(2)	90.22(14)	C(4)-C(3)-H(3A)	113.6
C(2)-C(3)-H(3A)	113.6	C(4)-C(3)-H(3B)	113.6
C(2)-C(3)-H(3B)	113.6	H(3A)-C(3)-H(3B)	110.9
C(1)-C(4)-C(3)	88.87(14)	C(1)-C(4)-H(4A)	113.8
C(3)-C(4)-H(4A)	113.8	C(1)-C(4)-H(4B)	113.8
C(3)-C(4)-H(4B)	113.8	H(4A)-C(4)-H(4B)	111.1
C(9)-C(5)-C(6)	103.15(13)	C(9)-C(5)-C(10)	113.66(14)
C(6)-C(5)-C(10)	113.30(14)	C(9)-C(5)-P	107.11(11)
C(6)-C(5)-P	104.48(11)	C(10)-C(5)-P	114.12(11)
C(7)-C(6)-C(11)	128.18(16)	C(7)-C(6)-C(5)	108.95(15)
C(11)-C(6)-C(5)	122.80(15)	C(6)-C(7)-C(8)	109.25(15)
C(6)-C(7)-C(12)	127.25(17)	C(8)-C(7)-C(12)	123.49(16)
C(9)-C(8)-C(7)	109.53(15)	C(9)-C(8)-C(13)	127.31(17)
C(7)-C(8)-C(13)	123.15(16)	C(8)-C(9)-C(14)	128.26(16)
C(8)-C(9)-C(5)	109.07(14)	C(14)-C(9)-C(5)	122.64(15)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	C(6)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(6)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5
O(4)-C(17)-Cr	178.96(16)	O(3)-C(16)-Cr	176.75(17)
O(5)-C(18)-Cr	172.11(16)	O(6)-C(19)-Cr	178.38(16)
O(2)-C(15)-Cr	179.9(2)	C(15)-Cr-C(16)	87.29(8)
C(15)-Cr-C(17)	92.36(8)	C(16)-Cr-C(17)	90.46(8)
C(15)-Cr-C(19)	90.74(8)	C(16)-Cr-C(19)	91.26(8)
C(17)-Cr-C(19)	176.52(8)	C(15)-Cr-C(18)	86.17(8)
C(16)-Cr-C(18)	173.41(8)	C(17)-Cr-C(18)	88.99(7)
C(19)-Cr-C(18)	89.65(8)	C(15)-Cr-P	175.62(6)
C(16)-Cr-P	88.42(6)	C(17)-Cr-P	86.74(6)
C(19)-Cr-P	90.28(5)	C(18)-Cr-P	98.10(5)
C(1)-O(1)-P	68.53(8)	O(1)-P-C(1)	50.67(7)
O(1)-P-C(5)	104.82(7)	C(1)-P-C(5)	111.38(8)

O(1)-P-Cr	118.90(5)	C(1)-P-Cr	121.64(6)
C(5)-P-Cr	125.01(5)		

**Tabelle 15.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	25(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(2)	26(1)	25(1)	25(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	39(1)	47(1)	39(1)	-21(1)	13(1)	-10(1)
C(4)	31(1)	31(1)	24(1)	-5(1)	7(1)	-5(1)
C(5)	20(1)	17(1)	19(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(6)	19(1)	18(1)	23(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(7)	20(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(8)	19(1)	27(1)	21(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(9)	20(1)	19(1)	23(1)	6(1)	4(1)	0(1)
C(10)	24(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	-6(1)
C(11)	25(1)	21(1)	30(1)	2(1)	2(1)	4(1)
C(12)	37(1)	34(1)	30(1)	-10(1)	8(1)	1(1)
C(13)	29(1)	42(1)	22(1)	6(1)	5(1)	1(1)
C(14)	36(1)	22(1)	33(1)	6(1)	5(1)	6(1)
C(17)	23(1)	28(1)	18(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(16)	26(1)	22(1)	26(1)	1(1)	3(1)	-4(1)
C(18)	22(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(19)	24(1)	22(1)	26(1)	0(1)	1(1)	-5(1)
C(15)	28(1)	26(1)	26(1)	3(1)	4(1)	-4(1)
Cr	20(1)	17(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	29(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O(2)	32(1)	44(1)	44(1)	1(1)	-2(1)	-16(1)
O(3)	52(1)	33(1)	28(1)	8(1)	10(1)	-4(1)
O(4)	37(1)	36(1)	30(1)	-3(1)	2(1)	12(1)
O(5)	37(1)	37(1)	22(1)	3(1)	2(1)	-7(1)
O(6)	33(1)	23(1)	50(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
P	20(1)	16(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-1(1)

**Tabelle 15.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3125	11629	9410	31
H(2B)	4033	10929	10158	31
H(3A)	2728	10752	11466	49
H(3B)	1928	11588	10824	49
H(4A)	1545	9618	10474	34
H(4B)	891	10453	9695	34
H(10A)	5356	10603	7505	28
H(10B)	4996	10134	8604	28
H(10C)	4405	11115	8147	28
H(11A)	4530	8193	8158	31

H(11B)	5670	8465	7614	31
H(11C)	4805	7657	7068	31
H(12A)	4475	7709	5276	40
H(12B)	4716	8522	4414	40
H(12C)	3431	8103	4418	40
H(13A)	2545	9675	3799	37
H(13B)	3627	10391	3841	37
H(13C)	2411	10765	4166	37
H(14A)	3233	11895	6600	37
H(14C)	2052	11391	6843	37
H(14B)	2266	11613	5606	37

**Tabelle 15.7.** Torsionswinkel in °.

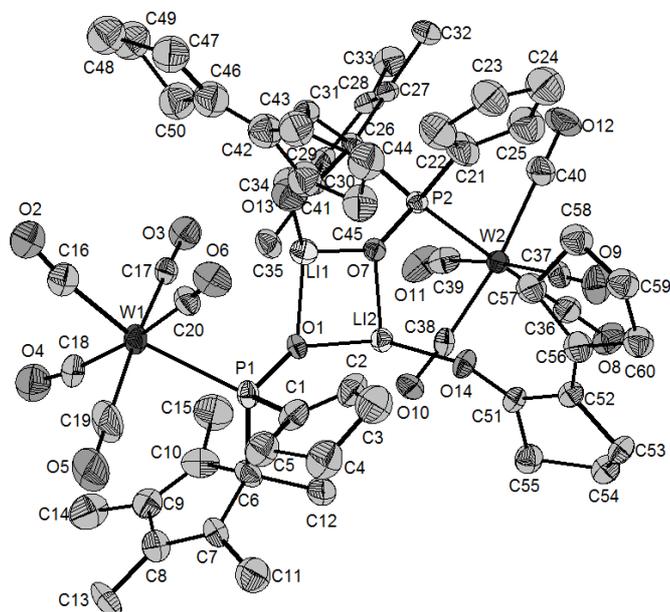
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-113.41(17)	C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	8.92(16)
P-C(1)-C(2)-C(3)	168.26(19)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-8.88(16)
O(1)-C(1)-C(4)-C(3)	115.87(17)	C(2)-C(1)-C(4)-C(3)	-9.02(16)
P-C(1)-C(4)-C(3)	-171.59(16)	C(2)-C(3)-C(4)-C(1)	8.89(16)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	0.13(18)	C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-123.20(16)
P-C(5)-C(6)-C(7)	112.00(13)	C(9)-C(5)-C(6)-C(11)	177.32(15)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	54.0(2)	P-C(5)-C(6)-C(11)	-70.81(18)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-175.89(16)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.11(19)
C(11)-C(6)-C(7)-C(12)	3.5(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-179.49(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.1(2)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	178.47(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	176.63(16)	C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	-2.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	-179.68(17)	C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	1.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	2.14(19)	C(13)-C(8)-C(9)-C(5)	-176.52(16)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	-1.43(18)	C(10)-C(5)-C(9)-C(8)	121.65(16)
P-C(5)-C(9)-C(8)	-111.35(14)	C(6)-C(5)-C(9)-C(14)	-179.73(16)
C(10)-C(5)-C(9)-C(14)	-56.6(2)	P-C(5)-C(9)-C(14)	70.35(18)
O(2)-C(15)-Cr-C(16)	6(100)	O(2)-C(15)-Cr-C(17)	-84(100)
O(2)-C(15)-Cr-C(19)	97(100)	O(2)-C(15)-Cr-C(18)	-173(100)
O(2)-C(15)-Cr-P	-6(100)	O(3)-C(16)-Cr-C(15)	-15(3)
O(3)-C(16)-Cr-C(17)	77(3)	O(3)-C(16)-Cr-C(19)	-106(3)
O(3)-C(16)-Cr-C(18)	-8(3)	O(3)-C(16)-Cr-P	164(3)
O(4)-C(17)-Cr-C(15)	-169(100)	O(4)-C(17)-Cr-C(16)	104(8)
O(4)-C(17)-Cr-C(19)	-16(9)	O(4)-C(17)-Cr-C(18)	-83(8)
O(4)-C(17)-Cr-P	15(8)	O(6)-C(19)-Cr-C(15)	-1(6)
O(6)-C(19)-Cr-C(16)	87(6)	O(6)-C(19)-Cr-C(17)	-154(5)
O(6)-C(19)-Cr-C(18)	-87(6)	O(6)-C(19)-Cr-P	175(100)
O(5)-C(18)-Cr-C(15)	9.4(12)	O(5)-C(18)-Cr-C(16)	2.3(17)
O(5)-C(18)-Cr-C(17)	-83.0(12)	O(5)-C(18)-Cr-C(19)	100.2(12)
O(5)-C(18)-Cr-P	-169.6(12)	C(4)-C(1)-O(1)-P	120.13(15)
C(2)-C(1)-O(1)-P	-131.09(15)	C(1)-O(1)-P-C(5)	105.72(10)
C(1)-O(1)-P-Cr	-108.80(8)	C(4)-C(1)-P-O(1)	-102.83(18)
C(2)-C(1)-P-O(1)	103.6(2)	O(1)-C(1)-P-C(5)	-91.96(9)
C(4)-C(1)-P-C(5)	165.21(15)	C(2)-C(1)-P-C(5)	11.7(2)
O(1)-C(1)-P-Cr	103.24(8)	C(4)-C(1)-P-Cr	0.41(19)
C(2)-C(1)-P-Cr	-153.12(17)	C(9)-C(5)-P-O(1)	-164.03(11)
C(6)-C(5)-P-O(1)	86.99(12)	C(10)-C(5)-P-O(1)	-37.30(14)
C(9)-C(5)-P-C(1)	-110.93(12)	C(6)-C(5)-P-C(1)	140.08(11)

C(10)-C(5)-P-C(1)	15.79(15)	C(9)-C(5)-P-Cr	53.26(13)
C(6)-C(5)-P-Cr	-55.73(13)	C(10)-C(5)-P-Cr	179.98(9)
C(15)-Cr-P-O(1)	32.0(8)	C(16)-Cr-P-O(1)	19.71(8)
C(17)-Cr-P-O(1)	110.26(7)	C(19)-Cr-P-O(1)	-71.53(7)
C(18)-Cr-P-O(1)	-161.22(7)	C(15)-Cr-P-C(1)	-27.3(8)
C(16)-Cr-P-C(1)	-39.61(9)	C(17)-Cr-P-C(1)	50.94(9)
C(19)-Cr-P-C(1)	-130.86(9)	C(18)-Cr-P-C(1)	139.45(9)
C(15)-Cr-P-C(5)	170.0(8)	C(16)-Cr-P-C(5)	157.73(9)
C(17)-Cr-P-C(5)	-111.72(8)	C(19)-Cr-P-C(5)	66.48(9)
C(18)-Cr-P-C(5)	-23.21(9)		

---

16. Bis{lithium[2-cyclopentylidencyclopentanon]pentacarbonyl[1-cyclopenten-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)oxanido-phosphan- $\kappa P$ ] wolfram(0)}  
 $[W(CO)_5\{Me_5C_5PC(C_4H_7)-OLi(C_{10}H_{14}O)\}]_2$  (**42a**)

Bewertet mit [A2]; vom 20.04.2012



**Tabelle 16.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **42a**.

Identifikationscode	GSTR236, 2068	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	$C_{60}H_{72}Li_2O_{14}P_2W_2$	
Molare Masse	1460.70	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P-1$	
Elementarzelle	$a = 12.0282(9)$ Å	$\alpha = 94.714(2)^\circ$
	$b = 13.9181(10)$ Å	$\beta = 103.892(2)^\circ$
	$c = 20.8583(16)$ Å	$\gamma = 113.038(2)^\circ$
Elementarzellenvolumen	$3058.2(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	2, 1.586 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$3.873$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1456	
Kristallgröße	0.04 x 0.03 x 0.02 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.03 to 28.00 °	
Indexgrößen	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 18, -27 \leq l \leq 27$	
Reflexe gemessen / unabhängig	15154 / 4679 [ $R_{int} = 0.0390$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.9266 und 0.8605	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	14653 / 258 / 731	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.026	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0583, wR2 = 0.1313$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1000, wR2 = 0.1485$	
Größtes Maximum und Minimum	2.153 und $-1.891 e \cdot \text{Å}^{-3}$	

**Tabelle 16.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **42a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3241(8)	5036(7)	8687(4)	35(2)
C(2)	3624(10)	4292(8)	8665(5)	45(2)
C(3)	5054(10)	4715(9)	8953(6)	57(2)
C(4)	5394(11)	5833(9)	9325(6)	58(2)
C(5)	4341(9)	6136(8)	8968(5)	48(2)
C(6)	850(8)	4896(6)	8940(4)	31(2)
C(7)	1573(9)	5969(6)	9420(4)	37(2)
C(8)	886(8)	6533(7)	9318(4)	34(2)
C(9)	-356(8)	5860(7)	8824(4)	35(2)
C(10)	-411(8)	4916(7)	8614(4)	38(2)
C(11)	2715(10)	6216(8)	9998(5)	52(2)
C(12)	739(10)	3974(7)	9322(5)	44(2)
C(13)	1219(10)	7632(7)	9673(5)	47(3)
C(14)	-1392(10)	6226(9)	8653(5)	55(3)
C(15)	-1463(10)	4000(8)	8125(5)	57(3)
C(16)	1969(9)	6797(8)	6641(5)	44(2)
C(17)	395(8)	4680(6)	6783(4)	26(2)
C(18)	221(10)	6386(7)	7408(5)	41(2)
C(19)	2806(12)	7356(8)	8140(6)	67(3)
C(20)	3228(9)	5831(6)	7305(4)	32(2)
C(21)	-39(9)	-117(8)	6563(5)	48(1)
C(22)	1030(10)	585(8)	6388(6)	56(2)
C(23)	1889(10)	95(8)	6300(6)	55(2)
C(24)	1174(11)	-1015(8)	6317(6)	60(2)
C(25)	70(11)	-1045(9)	6554(5)	57(2)
C(26)	-2216(7)	343(6)	6046(4)	22(2)
C(27)	-3032(7)	-759(6)	5616(3)	23(2)
C(28)	-4241(7)	-1002(6)	5588(4)	27(2)
C(29)	-4336(7)	-112(6)	5962(4)	25(2)
C(30)	-3182(7)	665(6)	6234(3)	19(2)
C(31)	-1495(8)	1115(6)	5649(4)	27(2)
C(32)	-2576(8)	-1401(7)	5227(4)	33(2)
C(33)	-5387(8)	-2001(7)	5207(4)	37(2)
C(34)	-5570(7)	-108(7)	5988(4)	33(2)
C(35)	-2837(8)	1736(6)	6655(4)	32(2)
C(36)	-2802(8)	-1861(6)	8205(4)	32(2)
C(37)	-450(8)	-902(6)	7996(4)	28(2)
C(38)	-1641(7)	465(6)	8193(4)	25(2)
C(39)	-3971(8)	-1022(6)	7290(4)	31(2)
C(40)	-2766(9)	-2252(7)	6842(4)	37(2)
C(41)	2890(10)	3453(8)	6524(5)	50(2)
C(42)	3398(10)	3942(8)	5990(5)	49(1)
C(43)	4788(10)	4137(8)	6151(5)	52(2)
C(44)	4961(11)	3451(9)	6680(6)	57(2)
C(45)	3906(10)	3288(9)	6982(5)	53(2)
C(46)	2732(10)	4195(8)	5489(5)	53(2)

C(47)	3279(11)	4727(9)	4983(5)	56(2)
C(48)	2286(10)	5035(9)	4546(6)	60(2)
C(49)	1103(11)	4212(9)	4601(5)	60(2)
C(50)	1338(10)	4028(9)	5315(5)	55(2)
C(51)	1981(7)	1454(6)	9160(4)	24(2)
C(52)	3033(7)	1144(6)	9351(4)	25(2)
C(53)	3067(7)	797(7)	10023(4)	29(2)
C(54)	1718(8)	507(6)	10070(4)	31(2)
C(55)	1331(8)	1297(7)	9709(4)	33(2)
C(56)	3780(9)	1122(7)	8985(5)	37(1)
C(57)	3736(9)	1404(7)	8292(4)	38(1)
C(58)	4488(9)	875(8)	8031(5)	41(1)
C(59)	5490(9)	948(8)	8644(4)	41(1)
C(60)	4821(9)	760(7)	9189(4)	39(1)
O(1)	942(5)	3603(4)	7928(2)	20(1)
O(2)	2197(7)	7152(6)	6174(4)	54(2)
O(3)	-369(6)	3886(5)	6449(3)	41(2)
O(4)	-635(7)	6598(6)	7341(4)	56(2)
O(5)	3371(8)	8091(5)	8564(4)	76(2)
O(6)	4117(6)	5774(5)	7237(3)	50(2)
O(7)	-287(5)	1486(4)	7201(2)	21(1)
O(8)	-3128(6)	-2399(5)	8581(3)	43(2)
O(9)	502(6)	-925(5)	8264(3)	48(2)
O(10)	-1334(5)	1296(4)	8513(3)	32(1)
O(11)	-4991(6)	-1153(6)	7191(3)	47(2)
O(12)	-3160(7)	-2993(5)	6437(3)	53(2)
O(13)	1765(6)	3238(5)	6553(3)	46(2)
O(14)	1652(5)	1779(4)	8656(3)	27(1)
P(1)	1614(2)	4810(2)	8255(1)	24(1)
P(2)	-1122(2)	293(2)	6844(1)	19(1)
W(1)	1694(1)	6039(1)	7403(1)	30(1)
W(2)	-2166(1)	-921(1)	7581(1)	21(1)
Li(1)	599(13)	2840(11)	7050(7)	29(3)
Li(2)	506(12)	2237(9)	8108(6)	22(3)

**Tabelle 16.3.** Bindungslängen in Å.

C(1)-C(2)	1.289(13)	C(1)-C(5)	1.527(12)	C(1)-P(1)	1.835(9)
C(2)-C(3)	1.523(14)	C(2)-H(2A)	0.9500	C(3)-C(4)	1.529(14)
C(3)-H(3A)	0.9900	C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-C(5)	1.534(15)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(4)-H(4B)	0.9900	C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(6)-C(7)	1.520(11)	C(6)-C(10)	1.519(13)
C(6)-C(12)	1.545(12)	C(6)-P(1)	1.893(8)	C(7)-C(8)	1.340(12)
C(7)-C(11)	1.492(13)	C(8)-C(9)	1.476(12)	C(8)-C(13)	1.497(11)
C(9)-C(10)	1.321(12)	C(9)-C(14)	1.501(13)	C(10)-C(15)	1.474(12)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
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(15C)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(16)-O(2)	1.170(11)	C(16)-W(1)	2.000(10)	C(17)-O(3)	1.151(9)

C(17)-W(1)	2.001(8)	C(17)-Li(1)	2.756(16)	C(18)-O(4)	1.159(11)
C(18)-W(1)	2.012(10)	C(19)-O(5)	1.144(12)	C(19)-W(1)	2.035(10)
C(20)-O(6)	1.143(10)	C(20)-W(1)	2.030(9)	C(21)-C(25)	1.348(14)
C(21)-C(22)	1.430(12)	C(21)-P(2)	1.805(9)	C(22)-C(23)	1.480(14)
C(22)-H(22A)	0.9900	C(22)-H(22B)	0.9900	C(23)-C(24)	1.454(12)
C(23)-H(23A)	0.9900	C(23)-H(23B)	0.9900	C(24)-C(25)	1.512(15)
C(24)-H(24A)	0.9900	C(24)-H(24B)	0.9900	C(25)-H(25A)	0.9500
C(26)-C(27)	1.515(10)	C(26)-C(30)	1.518(10)	C(26)-C(31)	1.534(10)
C(26)-P(2)	1.884(8)	C(27)-C(28)	1.343(11)	C(27)-C(32)	1.495(10)
C(28)-C(29)	1.465(11)	C(28)-C(33)	1.503(11)	C(29)-C(30)	1.328(10)
C(29)-C(34)	1.502(11)	C(30)-C(35)	1.514(10)	C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9800	C(36)-O(8)	1.160(10)
C(36)-W(2)	1.992(8)	C(37)-O(9)	1.161(10)	C(37)-W(2)	2.025(9)
C(38)-O(10)	1.157(9)	C(38)-W(2)	2.002(8)	C(39)-O(11)	1.132(10)
C(39)-W(2)	2.054(9)	C(40)-O(12)	1.132(10)	C(40)-W(2)	2.068(8)
C(41)-O(13)	1.284(12)	C(41)-C(45)	1.469(15)	C(41)-C(42)	1.485(14)
C(42)-C(46)	1.318(14)	C(42)-C(43)	1.529(14)	C(43)-C(44)	1.547(14)
C(43)-H(43A)	0.9900	C(43)-H(43B)	0.9900	C(44)-C(45)	1.496(14)
C(44)-H(44A)	0.9900	C(44)-H(44B)	0.9900	C(45)-H(45A)	0.9900
C(45)-H(45B)	0.9900	C(46)-C(47)	1.475(14)	C(46)-C(50)	1.544(15)
C(47)-C(48)	1.543(15)	C(47)-H(47A)	0.9900	C(47)-H(47B)	0.9900
C(48)-C(49)	1.474(14)	C(48)-H(48A)	0.9900	C(48)-H(48B)	0.9900
C(49)-C(50)	1.511(14)	C(49)-H(49A)	0.9900	C(49)-H(49B)	0.9900
C(50)-H(50A)	0.9900	C(50)-H(50B)	0.9900	C(51)-O(14)	1.219(9)
C(51)-C(52)	1.470(11)	C(51)-C(55)	1.520(11)	C(52)-C(56)	1.319(12)
C(52)-C(53)	1.516(10)	C(53)-C(54)	1.541(11)	C(53)-H(53A)	0.9900
C(53)-H(53B)	0.9900	C(54)-C(55)	1.536(12)	C(54)-H(54A)	0.9900
C(54)-H(54B)	0.9900	C(55)-H(55B)	0.9900	C(55)-H(55A)	0.9900
C(56)-C(60)	1.508(12)	C(56)-C(57)	1.523(12)	C(57)-C(58)	1.533(12)
C(57)-H(57A)	0.9900	C(57)-H(57B)	0.9900	C(58)-C(59)	1.497(13)
C(58)-H(58A)	0.9900	C(58)-H(58B)	0.9900	C(59)-C(60)	1.526(12)
C(59)-H(59A)	0.9900	C(59)-H(59B)	0.9900	C(60)-H(60A)	0.9900
C(60)-H(60B)	0.9900	O(1)-P(1)	1.557(5)	O(1)-Li(2)	1.861(13)
O(1)-Li(1)	1.905(14)	O(3)-Li(1)	2.444(16)	O(7)-P(2)	1.566(5)
O(7)-Li(1)	1.863(15)	O(7)-Li(2)	1.900(13)	O(10)-Li(2)	2.476(14)
O(13)-Li(1)	1.880(15)	O(14)-Li(2)	1.914(14)	P(1)-W(1)	2.559(2)
P(2)-W(2)	2.5461(19)	Li(1)-Li(2)	2.438(19)		

**Tabelle 16.4.** Bindungswinkel in °.

C(2)-C(1)-C(5)	112.0(9)	C(2)-C(1)-P(1)	122.5(7)
C(5)-C(1)-P(1)	124.1(7)	C(1)-C(2)-C(3)	112.5(10)
C(1)-C(2)-H(2A)	123.8	C(3)-C(2)-H(2A)	123.8
C(2)-C(3)-C(4)	101.2(9)	C(2)-C(3)-H(3A)	111.5
C(4)-C(3)-H(3A)	111.5	C(2)-C(3)-H(3B)	111.5
C(4)-C(3)-H(3B)	111.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.4
C(3)-C(4)-C(5)	105.9(9)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.6
C(5)-C(4)-H(4A)	110.6	C(3)-C(4)-H(4B)	110.6

C(5)-C(4)-H(4B)	110.6	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.7
C(1)-C(5)-C(4)	100.7(8)	C(1)-C(5)-H(5A)	111.6
C(4)-C(5)-H(5A)	111.6	C(1)-C(5)-H(5B)	111.6
C(4)-C(5)-H(5B)	111.6	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.4
C(7)-C(6)-C(10)	102.3(7)	C(7)-C(6)-C(12)	111.1(7)
C(10)-C(6)-C(12)	113.6(7)	C(7)-C(6)-P(1)	111.3(6)
C(10)-C(6)-P(1)	107.9(6)	C(12)-C(6)-P(1)	110.4(6)
C(8)-C(7)-C(11)	126.7(8)	C(8)-C(7)-C(6)	109.0(8)
C(11)-C(7)-C(6)	123.1(8)	C(7)-C(8)-C(9)	109.0(8)
C(7)-C(8)-C(13)	127.9(8)	C(9)-C(8)-C(13)	122.9(8)
C(10)-C(9)-C(8)	110.1(8)	C(10)-C(9)-C(14)	127.8(9)
C(8)-C(9)-C(14)	122.0(8)	C(9)-C(10)-C(15)	128.7(10)
C(9)-C(10)-C(6)	109.3(8)	C(15)-C(10)-C(6)	122.0(9)
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5	C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(6)-C(12)-H(12A)	109.5	C(6)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(6)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(15)-H(15C)	109.5	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5	C(10)-C(15)-H(15A)	109.5
H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5
O(2)-C(16)-W(1)	171.2(9)	O(3)-C(17)-W(1)	177.2(7)
O(3)-C(17)-Li(1)	62.3(5)	W(1)-C(17)-Li(1)	116.5(4)
O(4)-C(18)-W(1)	172.8(8)	O(5)-C(19)-W(1)	176.1(12)
O(6)-C(20)-W(1)	175.7(8)	C(25)-C(21)-C(22)	105.2(9)
C(25)-C(21)-P(2)	130.2(8)	C(22)-C(21)-P(2)	124.1(8)
C(21)-C(22)-C(23)	112.8(9)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.0
C(23)-C(22)-H(22A)	109.0	C(21)-C(22)-H(22B)	109.0
C(23)-C(22)-H(22B)	109.0	H(22A)-C(22)-H(22B)	107.8
C(24)-C(23)-C(22)	103.1(9)	C(24)-C(23)-H(23A)	111.2
C(22)-C(23)-H(23A)	111.2	C(24)-C(23)-H(23B)	111.2
C(22)-C(23)-H(23B)	111.2	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.1
C(23)-C(24)-C(25)	105.4(9)	C(23)-C(24)-H(24A)	110.7
C(25)-C(24)-H(24A)	110.7	C(23)-C(24)-H(24B)	110.7
C(25)-C(24)-H(24B)	110.7	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.8
C(21)-C(25)-C(24)	112.2(10)	C(21)-C(25)-H(25A)	123.9
C(24)-C(25)-H(25A)	123.9	C(27)-C(26)-C(30)	102.5(6)
C(27)-C(26)-C(31)	111.7(6)	C(30)-C(26)-C(31)	110.9(6)
C(27)-C(26)-P(2)	111.2(5)	C(30)-C(26)-P(2)	108.1(5)
C(31)-C(26)-P(2)	112.0(5)	C(28)-C(27)-C(32)	126.2(7)
C(28)-C(27)-C(26)	108.2(7)	C(32)-C(27)-C(26)	125.1(7)
C(27)-C(28)-C(29)	110.5(7)	C(27)-C(28)-C(33)	127.2(8)
C(29)-C(28)-C(33)	122.2(7)	C(30)-C(29)-C(28)	108.9(7)
C(30)-C(29)-C(34)	127.6(7)	C(28)-C(29)-C(34)	123.4(7)
C(29)-C(30)-C(35)	126.9(7)	C(29)-C(30)-C(26)	109.8(6)

C(35)-C(30)-C(26)	123.3(6)	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(27)-C(32)-H(32A)	109.5
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(29)-C(34)-H(34A)	109.5
C(29)-C(34)-H(34B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(29)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	C(30)-C(35)-H(35C)	109.5
C(30)-C(35)-H(35B)	109.5	H(35C)-C(35)-H(35B)	109.5
C(30)-C(35)-H(35A)	109.5	H(35C)-C(35)-H(35A)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35A)	109.5	O(8)-C(36)-W(2)	177.5(8)
O(9)-C(37)-W(2)	175.6(7)	O(10)-C(38)-W(2)	175.8(7)
O(11)-C(39)-W(2)	171.2(7)	O(12)-C(40)-W(2)	176.3(9)
O(13)-C(41)-C(45)	129.1(10)	O(13)-C(41)-C(42)	124.1(10)
C(45)-C(41)-C(42)	106.8(9)	C(46)-C(42)-C(41)	123.1(10)
C(46)-C(42)-C(43)	128.1(10)	C(41)-C(42)-C(43)	108.6(9)
C(42)-C(43)-C(44)	104.8(9)	C(42)-C(43)-H(43A)	110.8
C(44)-C(43)-H(43A)	110.8	C(42)-C(43)-H(43B)	110.8
C(44)-C(43)-H(43B)	110.8	H(43A)-C(43)-H(43B)	108.9
C(45)-C(44)-C(43)	104.1(9)	C(45)-C(44)-H(44A)	110.9
C(43)-C(44)-H(44A)	110.9	C(45)-C(44)-H(44B)	110.9
C(43)-C(44)-H(44B)	110.9	H(44A)-C(44)-H(44B)	108.9
C(41)-C(45)-C(44)	110.5(9)	C(41)-C(45)-H(45A)	109.6
C(44)-C(45)-H(45A)	109.6	C(41)-C(45)-H(45B)	109.6
C(44)-C(45)-H(45B)	109.6	H(45A)-C(45)-H(45B)	108.1
C(42)-C(46)-C(47)	122.1(10)	C(42)-C(46)-C(50)	129.7(10)
C(47)-C(46)-C(50)	108.2(9)	C(46)-C(47)-C(48)	106.9(9)
C(46)-C(47)-H(47A)	110.3	C(48)-C(47)-H(47A)	110.3
C(46)-C(47)-H(47B)	110.3	C(48)-C(47)-H(47B)	110.3
H(47A)-C(47)-H(47B)	108.6	C(49)-C(48)-C(47)	101.2(9)
C(49)-C(48)-H(48A)	111.5	C(47)-C(48)-H(48A)	111.5
C(49)-C(48)-H(48B)	111.5	C(47)-C(48)-H(48B)	111.5
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.4	C(48)-C(49)-C(50)	108.0(9)
C(48)-C(49)-H(49A)	110.1	C(50)-C(49)-H(49A)	110.1
C(48)-C(49)-H(49B)	110.1	C(50)-C(49)-H(49B)	110.1
H(49A)-C(49)-H(49B)	108.4	C(49)-C(50)-C(46)	101.2(9)
C(49)-C(50)-H(50A)	111.5	C(46)-C(50)-H(50A)	111.5
C(49)-C(50)-H(50B)	111.5	C(46)-C(50)-H(50B)	111.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.3	O(14)-C(51)-C(52)	127.9(7)
O(14)-C(51)-C(55)	124.1(8)	C(52)-C(51)-C(55)	108.0(6)
C(56)-C(52)-C(51)	125.8(8)	C(56)-C(52)-C(53)	125.9(8)
C(51)-C(52)-C(53)	108.3(6)	C(52)-C(53)-C(54)	103.9(6)
C(52)-C(53)-H(53A)	111.0	C(54)-C(53)-H(53A)	111.0
C(52)-C(53)-H(53B)	111.0	C(54)-C(53)-H(53B)	111.0
H(53A)-C(53)-H(53B)	109.0	C(55)-C(54)-C(53)	103.4(7)
C(55)-C(54)-H(54A)	111.1	C(53)-C(54)-H(54A)	111.1
C(55)-C(54)-H(54B)	111.1	C(53)-C(54)-H(54B)	111.1

H(54A)-C(54)-H(54B)	109.1	C(51)-C(55)-C(54)	104.1(7)
C(51)-C(55)-H(55B)	110.9	C(54)-C(55)-H(55B)	110.9
C(51)-C(55)-H(55A)	110.9	C(54)-C(55)-H(55A)	110.9
H(55B)-C(55)-H(55A)	108.9	C(52)-C(56)-C(60)	124.1(8)
C(52)-C(56)-C(57)	127.7(9)	C(60)-C(56)-C(57)	108.2(7)
C(56)-C(57)-C(58)	103.1(8)	C(56)-C(57)-H(57A)	111.1
C(58)-C(57)-H(57A)	111.1	C(56)-C(57)-H(57B)	111.1
C(58)-C(57)-H(57B)	111.1	H(57A)-C(57)-H(57B)	109.1
C(59)-C(58)-C(57)	105.0(7)	C(59)-C(58)-H(58A)	110.8
C(57)-C(58)-H(58A)	110.8	C(59)-C(58)-H(58B)	110.8
C(57)-C(58)-H(58B)	110.8	H(58A)-C(58)-H(58B)	108.8
C(58)-C(59)-C(60)	103.9(8)	C(58)-C(59)-H(59A)	111.0
C(60)-C(59)-H(59A)	111.0	C(58)-C(59)-H(59B)	111.0
C(60)-C(59)-H(59B)	111.0	H(59A)-C(59)-H(59B)	109.0
C(56)-C(60)-C(59)	105.7(8)	C(56)-C(60)-H(60A)	110.6
C(59)-C(60)-H(60A)	110.6	C(56)-C(60)-H(60B)	110.6
C(59)-C(60)-H(60B)	110.6	H(60A)-C(60)-H(60B)	108.7
P(1)-O(1)-Li(2)	144.1(5)	P(1)-O(1)-Li(1)	133.1(5)
Li(2)-O(1)-Li(1)	80.7(6)	C(17)-O(3)-Li(1)	93.0(6)
P(2)-O(7)-Li(1)	143.5(5)	P(2)-O(7)-Li(2)	135.4(5)
Li(1)-O(7)-Li(2)	80.7(6)	C(38)-O(10)-Li(2)	96.2(6)
C(41)-O(13)-Li(1)	148.3(8)	C(51)-O(14)-Li(2)	149.9(7)
O(1)-P(1)-C(1)	104.2(3)	O(1)-P(1)-C(6)	103.1(3)
C(1)-P(1)-C(6)	106.2(4)	O(1)-P(1)-W(1)	113.9(2)
C(1)-P(1)-W(1)	108.2(3)	C(6)-P(1)-W(1)	120.0(3)
O(7)-P(2)-C(21)	103.8(4)	O(7)-P(2)-C(26)	104.8(3)
C(21)-P(2)-C(26)	104.4(4)	O(7)-P(2)-W(2)	115.2(2)
C(21)-P(2)-W(2)	111.1(3)	C(26)-P(2)-W(2)	116.2(2)
C(17)-W(1)-C(16)	92.8(3)	C(17)-W(1)-C(18)	85.3(4)
C(16)-W(1)-C(18)	90.6(4)	C(17)-W(1)-C(20)	96.3(3)
C(16)-W(1)-C(20)	81.4(4)	C(18)-W(1)-C(20)	171.9(4)
C(17)-W(1)-C(19)	169.7(4)	C(16)-W(1)-C(19)	95.1(4)
C(18)-W(1)-C(19)	88.1(5)	C(20)-W(1)-C(19)	91.3(5)
C(17)-W(1)-P(1)	82.1(2)	C(16)-W(1)-P(1)	165.5(3)
C(18)-W(1)-P(1)	102.5(3)	C(20)-W(1)-P(1)	85.6(3)
C(19)-W(1)-P(1)	91.7(3)	C(36)-W(2)-C(38)	96.8(3)
C(36)-W(2)-C(37)	87.4(3)	C(38)-W(2)-C(37)	90.1(3)
C(36)-W(2)-C(39)	84.1(3)	C(38)-W(2)-C(39)	88.2(3)
C(37)-W(2)-C(39)	171.1(3)	C(36)-W(2)-C(40)	89.7(3)
C(38)-W(2)-C(40)	172.2(3)	C(37)-W(2)-C(40)	94.4(4)
C(39)-W(2)-C(40)	88.2(4)	C(36)-W(2)-P(2)	174.0(3)
C(38)-W(2)-P(2)	82.8(2)	C(37)-W(2)-P(2)	86.5(2)
C(39)-W(2)-P(2)	101.9(2)	C(40)-W(2)-P(2)	91.1(2)
O(7)-Li(1)-O(13)	127.8(8)	O(7)-Li(1)-O(1)	96.8(7)
O(13)-Li(1)-O(1)	122.2(7)	O(7)-Li(1)-O(3)	125.0(7)
O(13)-Li(1)-O(3)	87.0(6)	O(1)-Li(1)-O(3)	95.6(6)
O(7)-Li(1)-Li(2)	50.3(5)	O(13)-Li(1)-Li(2)	137.3(8)
O(1)-Li(1)-Li(2)	48.9(4)	O(3)-Li(1)-Li(2)	131.5(7)
O(7)-Li(1)-C(17)	143.5(7)	O(13)-Li(1)-C(17)	82.6(5)
O(1)-Li(1)-C(17)	77.7(5)	O(3)-Li(1)-C(17)	24.6(2)
Li(2)-Li(1)-C(17)	123.5(6)	O(1)-Li(2)-O(7)	97.0(6)
O(1)-Li(2)-O(14)	124.8(7)	O(7)-Li(2)-O(14)	116.0(7)

O(1)-Li(2)-Li(1)	50.4(5)	O(7)-Li(2)-Li(1)	49.0(4)
O(14)-Li(2)-Li(1)	127.2(7)	O(1)-Li(2)-O(10)	123.4(6)
O(7)-Li(2)-O(10)	95.6(5)	O(14)-Li(2)-O(10)	97.3(5)
Li(1)-Li(2)-O(10)	130.5(6)		

**Tabelle 16.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	31(5)	29(4)	32(4)	10(4)	4(4)	1(4)
C(2)	51(3)	58(6)	40(5)	24(5)	21(4)	32(5)
C(3)	53(3)	60(3)	57(3)	15(2)	15(2)	24(2)
C(4)	56(3)	58(3)	58(3)	16(2)	15(2)	21(2)
C(5)	46(3)	48(3)	47(3)	14(2)	13(2)	17(2)
C(6)	37(5)	19(4)	34(4)	1(3)	13(4)	9(4)
C(7)	48(5)	26(4)	39(5)	5(4)	12(3)	20(4)
C(8)	27(5)	33(5)	42(5)	8(4)	9(4)	13(4)
C(9)	31(5)	43(5)	37(5)	12(4)	15(4)	18(4)
C(10)	23(5)	45(5)	38(5)	2(4)	14(4)	5(4)
C(11)	51(3)	53(3)	50(3)	7(2)	10(2)	25(2)
C(12)	71(7)	45(5)	38(5)	16(4)	30(5)	36(5)
C(13)	56(7)	29(5)	64(7)	2(4)	25(5)	24(5)
C(14)	42(6)	85(8)	49(6)	16(6)	14(5)	38(6)
C(15)	55(3)	60(3)	57(3)	7(2)	19(2)	23(2)
C(16)	45(3)	42(3)	45(3)	12(2)	12(2)	19(2)
C(17)	31(5)	19(4)	29(4)	10(3)	12(4)	9(4)
C(18)	55(6)	38(5)	41(5)	18(4)	15(5)	29(5)
C(19)	83(6)	23(4)	73(5)	1(4)	0(5)	16(4)
C(20)	34(5)	30(4)	39(5)	7(4)	15(4)	18(4)
C(21)	49(2)	54(2)	57(2)	9(2)	26(2)	34(2)
C(22)	55(2)	59(2)	62(2)	8(1)	21(2)	29(1)
C(23)	54(2)	59(2)	61(2)	9(2)	24(2)	31(2)
C(24)	58(2)	61(2)	64(2)	11(1)	22(1)	28(1)
C(25)	56(2)	59(2)	61(2)	12(1)	22(1)	28(1)
C(26)	22(4)	26(4)	26(4)	5(3)	13(3)	15(3)
C(27)	28(4)	22(4)	17(3)	4(3)	7(3)	9(3)
C(28)	25(4)	38(5)	17(4)	4(3)	6(3)	12(4)
C(29)	24(4)	32(4)	21(4)	9(3)	5(3)	14(4)
C(30)	17(4)	28(4)	16(3)	3(3)	5(3)	14(3)
C(31)	29(4)	28(4)	26(4)	6(3)	11(3)	13(4)
C(32)	40(5)	35(5)	30(4)	2(4)	16(4)	21(4)
C(33)	35(5)	35(5)	36(5)	8(4)	11(4)	9(4)
C(34)	15(4)	50(5)	34(5)	5(4)	10(4)	15(4)
C(35)	29(5)	32(4)	38(5)	3(4)	7(4)	20(4)
C(36)	34(5)	26(4)	28(4)	3(3)	5(4)	9(4)
C(37)	32(5)	20(4)	34(4)	7(3)	11(4)	12(4)
C(38)	23(4)	21(4)	31(4)	12(3)	8(3)	9(3)
C(39)	25(5)	31(4)	29(4)	6(3)	11(4)	1(4)
C(40)	50(6)	23(4)	38(5)	8(4)	18(4)	12(4)
C(41)	52(2)	50(2)	53(2)	13(2)	18(2)	25(2)
C(42)	52(2)	49(2)	51(2)	11(2)	20(2)	23(2)
C(43)	55(2)	51(2)	54(2)	11(2)	18(2)	24(2)

C(44)	57(2)	56(2)	57(2)	13(2)	17(2)	23(2)
C(45)	54(2)	53(2)	56(2)	14(2)	17(2)	25(2)
C(46)	55(2)	54(2)	54(2)	11(2)	19(2)	25(2)
C(47)	57(2)	57(2)	56(2)	11(1)	18(1)	25(1)
C(48)	59(2)	60(2)	58(2)	14(1)	17(1)	23(1)
C(49)	59(2)	60(2)	58(2)	13(1)	18(1)	23(1)
C(50)	56(2)	56(2)	55(2)	13(2)	19(2)	25(2)
C(51)	25(4)	25(4)	23(4)	9(3)	7(3)	10(3)
C(52)	23(4)	25(4)	26(4)	8(3)	10(3)	7(3)
C(53)	23(4)	37(5)	26(4)	13(3)	6(3)	13(4)
C(54)	27(5)	31(4)	32(4)	9(4)	10(4)	8(4)
C(55)	30(5)	33(5)	33(4)	6(4)	4(4)	12(4)
C(56)	37(2)	39(2)	39(2)	8(2)	11(2)	20(2)
C(57)	37(2)	42(2)	40(2)	8(2)	13(2)	21(2)
C(58)	39(2)	46(2)	42(2)	6(2)	13(2)	21(2)
C(59)	39(2)	44(2)	42(2)	6(1)	13(1)	20(1)
C(60)	38(2)	41(2)	40(2)	7(1)	11(1)	20(1)
O(1)	20(3)	17(2)	26(3)	5(2)	9(2)	10(2)
O(2)	55(2)	54(2)	54(2)	16(2)	17(2)	23(2)
O(3)	37(4)	35(4)	43(4)	8(3)	9(3)	9(3)
O(4)	58(3)	57(2)	57(2)	15(2)	17(2)	28(2)
O(5)	92(6)	27(3)	77(5)	-2(3)	0(4)	10(4)
O(6)	40(4)	45(4)	59(4)	1(3)	16(4)	11(3)
O(7)	20(3)	24(3)	23(3)	6(2)	10(2)	12(2)
O(8)	48(4)	43(4)	39(4)	19(3)	21(3)	15(3)
O(9)	35(4)	49(4)	59(4)	14(3)	3(3)	23(3)
O(10)	37(3)	22(3)	31(3)	-1(2)	7(3)	10(3)
O(11)	25(4)	72(5)	42(4)	23(3)	12(3)	15(3)
O(12)	77(5)	26(3)	45(4)	-6(3)	21(4)	12(3)
O(13)	46(2)	45(2)	48(2)	10(2)	23(2)	16(2)
O(14)	24(3)	35(3)	27(3)	14(2)	7(2)	16(3)
P(1)	22(1)	18(1)	30(1)	6(1)	5(1)	6(1)
P(2)	20(1)	19(1)	20(1)	4(1)	8(1)	9(1)
W(1)	34(1)	20(1)	35(1)	9(1)	9(1)	10(1)
W(2)	23(1)	19(1)	21(1)	5(1)	8(1)	8(1)
Li(1)	29(3)	30(3)	29(3)	5(2)	10(2)	12(2)
Li(2)	22(3)	22(3)	23(3)	5(2)	6(2)	10(2)

**Tabelle 16.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3075	3561	8489	54
H(3A)	5464	4741	8592	68
H(3B)	5290	4281	9266	68
H(4A)	6225	6342	9301	70
H(4B)	5433	5833	9804	70
H(5A)	4157	6576	9288	58
H(5B)	4555	6520	8604	58
H(11A)	3000	5650	9959	62
H(11B)	2503	6265	10421	62

H(11C)	3391	6897	9994	62
H(12A)	422	4068	9703	53
H(12B)	1573	3973	9489	53
H(12C)	151	3295	9017	53
H(13A)	2100	7950	9958	56
H(13B)	661	7596	9953	56
H(13C)	1112	8071	9339	56
H(14A)	-1089	6891	8486	66
H(14B)	-1638	6346	9057	66
H(14C)	-2124	5680	8304	66
H(15C)	-2249	4086	8069	69
H(15B)	-1551	3343	8290	69
H(15A)	-1288	3963	7691	69
H(22A)	1507	1235	6746	68
H(22B)	730	803	5964	68
H(23A)	2074	170	5864	66
H(23B)	2695	420	6670	66
H(24A)	1703	-1272	6632	71
H(24B)	873	-1466	5863	71
H(25A)	-483	-1648	6681	68
H(31A)	-2101	1168	5261	32
H(31B)	-944	850	5491	32
H(31C)	-982	1819	5940	32
H(32A)	-2634	-2032	5419	39
H(32B)	-1694	-967	5251	39
H(32C)	-3101	-1623	4755	39
H(33A)	-5122	-2496	4996	45
H(33B)	-5941	-1824	4857	45
H(33C)	-5846	-2333	5517	45
H(34A)	-6151	-822	6013	39
H(34B)	-5943	98	5581	39
H(34C)	-5424	402	6386	39
H(35C)	-3597	1755	6740	38
H(35B)	-2483	2301	6414	38
H(35A)	-2210	1846	7086	38
H(43A)	5352	4900	6337	63
H(43B)	4976	3913	5742	63
H(44A)	4893	2761	6465	68
H(44B)	5794	3827	7027	68
H(45A)	3568	2556	7071	64
H(45B)	4232	3795	7417	64
H(47A)	3468	4239	4700	67
H(47B)	4073	5370	5207	67
H(48A)	2406	5759	4731	72
H(48B)	2311	4994	4074	72
H(49A)	844	3543	4281	72
H(49B)	417	4452	4491	72
H(50A)	773	3298	5338	66
H(50B)	1230	4550	5617	66
H(53A)	3701	1383	10398	34
H(53B)	3270	173	10033	34
H(54A)	1143	-238	9840	37

H(54B)	1716	601	10545	37
H(55B)	401	1000	9513	40
H(55A)	1624	1979	10024	40
H(57A)	4137	2185	8325	46
H(57B)	2853	1113	7995	46
H(58A)	3935	123	7810	50
H(58B)	4873	1256	7704	50
H(59A)	6214	1658	8768	49
H(59B)	5798	397	8570	49
H(60A)	4465	-4	9215	46
H(60B)	5418	1177	9634	46

**Tabelle 16.7.** Torsionswinkel in °.

C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	2.5(12)	P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	169.7(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	14.8(11)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-25.6(11)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-18.6(11)	P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	174.4(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	26.8(10)	C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	-6.2(10)
C(12)-C(6)-C(7)-C(8)	-127.8(9)	P(1)-C(6)-C(7)-C(8)	108.7(8)
C(10)-C(6)-C(7)-C(11)	161.7(9)	C(12)-C(6)-C(7)-C(11)	40.0(12)
P(1)-C(6)-C(7)-C(11)	-83.4(10)	C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	-162.2(9)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	5.2(10)	C(11)-C(7)-C(8)-C(13)	12.8(16)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	-179.9(9)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.8(11)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.1(8)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	174.0(9)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	-1.3(14)	C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-180.0(9)
C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	4.5(16)	C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	-2.4(10)
C(14)-C(9)-C(10)-C(6)	-177.8(9)	C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	5.1(9)
C(12)-C(6)-C(10)-C(9)	125.0(8)	P(1)-C(6)-C(10)-C(9)	-112.3(7)
C(7)-C(6)-C(10)-C(15)	-177.1(8)	C(12)-C(6)-C(10)-C(15)	-57.2(11)
P(1)-C(6)-C(10)-C(15)	65.5(10)	C(25)-C(21)-C(22)-C(23)	-3.2(13)
P(2)-C(21)-C(22)-C(23)	169.1(8)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	9.5(13)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-11.2(12)	C(22)-C(21)-C(25)-C(24)	-4.5(13)
P(2)-C(21)-C(25)-C(24)	-176.2(9)	C(23)-C(24)-C(25)-C(21)	10.5(14)
C(30)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.0(8)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-119.8(7)
P(2)-C(26)-C(27)-C(28)	114.3(6)	C(30)-C(26)-C(27)-C(32)	172.2(7)
C(31)-C(26)-C(27)-C(32)	53.4(10)	P(2)-C(26)-C(27)-C(32)	-72.5(8)
C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-171.6(7)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.6(9)
C(32)-C(27)-C(28)-C(33)	5.2(14)	C(26)-C(27)-C(28)-C(33)	178.4(8)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-1.6(9)	C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	-178.6(7)
C(27)-C(28)-C(29)-C(34)	175.9(7)	C(33)-C(28)-C(29)-C(34)	-1.1(12)
C(28)-C(29)-C(30)-C(35)	179.3(7)	C(34)-C(29)-C(30)-C(35)	1.9(13)
C(28)-C(29)-C(30)-C(26)	0.9(9)	C(34)-C(29)-C(30)-C(26)	-176.5(7)
C(27)-C(26)-C(30)-C(29)	0.0(8)	C(31)-C(26)-C(30)-C(29)	119.4(7)
P(2)-C(26)-C(30)-C(29)	-117.5(6)	C(27)-C(26)-C(30)-C(35)	-178.4(7)
C(31)-C(26)-C(30)-C(35)	-59.1(9)	P(2)-C(26)-C(30)-C(35)	64.0(8)
O(13)-C(41)-C(42)-C(46)	-0.4(17)	C(45)-C(41)-C(42)-C(46)	179.7(10)
O(13)-C(41)-C(42)-C(43)	176.5(9)	C(45)-C(41)-C(42)-C(43)	-3.3(11)
C(46)-C(42)-C(43)-C(44)	-167.2(11)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	16.0(11)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-22.1(11)	O(13)-C(41)-C(45)-C(44)	168.6(10)
C(42)-C(41)-C(45)-C(44)	-11.6(12)	C(43)-C(44)-C(45)-C(41)	21.3(12)
C(41)-C(42)-C(46)-C(47)	177.0(9)	C(43)-C(42)-C(46)-C(47)	0.7(18)

C(41)-C(42)-C(46)-C(50)	-2.7(18)	C(43)-C(42)-C(46)-C(50)	-179.0(10)
C(42)-C(46)-C(47)-C(48)	-172.1(10)	C(50)-C(46)-C(47)-C(48)	7.7(12)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	-27.9(12)	C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	38.9(12)
C(48)-C(49)-C(50)-C(46)	-34.2(12)	C(42)-C(46)-C(50)-C(49)	-165.1(11)
C(47)-C(46)-C(50)-C(49)	15.2(11)	O(14)-C(51)-C(52)-C(56)	-3.2(13)
C(55)-C(51)-C(52)-C(56)	176.5(8)	O(14)-C(51)-C(52)-C(53)	179.9(8)
C(55)-C(51)-C(52)-C(53)	-0.4(8)	C(56)-C(52)-C(53)-C(54)	-155.5(8)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	21.4(8)	C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	-33.6(8)
O(14)-C(51)-C(55)-C(54)	158.9(7)	C(52)-C(51)-C(55)-C(54)	-20.8(8)
C(53)-C(54)-C(55)-C(51)	33.4(8)	C(51)-C(52)-C(56)-C(60)	-177.7(8)
C(53)-C(52)-C(56)-C(60)	-1.3(14)	C(51)-C(52)-C(56)-C(57)	-0.1(15)
C(53)-C(52)-C(56)-C(57)	176.4(8)	C(52)-C(56)-C(57)-C(58)	-161.4(9)
C(60)-C(56)-C(57)-C(58)	16.6(10)	C(56)-C(57)-C(58)-C(59)	-33.6(9)
C(57)-C(58)-C(59)-C(60)	37.8(9)	C(52)-C(56)-C(60)-C(59)	-175.9(8)
C(57)-C(56)-C(60)-C(59)	6.1(10)	C(58)-C(59)-C(60)-C(56)	-27.0(9)
W(1)-C(17)-O(3)-Li(1)	-65(16)	W(2)-C(38)-O(10)-Li(2)	-50(9)
C(45)-C(41)-O(13)-Li(1)	11(2)	C(42)-C(41)-O(13)-Li(1)	-168.4(11)
C(52)-C(51)-O(14)-Li(2)	176.8(10)	C(55)-C(51)-O(14)-Li(2)	-2.8(17)
Li(2)-O(1)-P(1)-C(1)	59.7(9)	Li(1)-O(1)-P(1)-C(1)	-96.2(8)
Li(2)-O(1)-P(1)-C(6)	-51.0(9)	Li(1)-O(1)-P(1)-C(6)	153.0(7)
Li(2)-O(1)-P(1)-W(1)	177.3(8)	Li(1)-O(1)-P(1)-W(1)	21.4(8)
C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	1.8(9)	C(5)-C(1)-P(1)-O(1)	167.4(7)
C(2)-C(1)-P(1)-C(6)	110.3(8)	C(5)-C(1)-P(1)-C(6)	-84.1(8)
C(2)-C(1)-P(1)-W(1)	-119.7(8)	C(5)-C(1)-P(1)-W(1)	45.9(8)
C(7)-C(6)-P(1)-O(1)	167.6(6)	C(10)-C(6)-P(1)-O(1)	-81.0(6)
C(12)-C(6)-P(1)-O(1)	43.7(7)	C(7)-C(6)-P(1)-C(1)	58.3(7)
C(10)-C(6)-P(1)-C(1)	169.8(6)	C(12)-C(6)-P(1)-C(1)	-65.5(7)
C(7)-C(6)-P(1)-W(1)	-64.5(7)	C(10)-C(6)-P(1)-W(1)	46.9(6)
C(12)-C(6)-P(1)-W(1)	171.6(5)	Li(1)-O(7)-P(2)-C(21)	67.4(10)
Li(2)-O(7)-P(2)-C(21)	-102.8(8)	Li(1)-O(7)-P(2)-C(26)	-41.8(10)
Li(2)-O(7)-P(2)-C(26)	147.9(7)	Li(1)-O(7)-P(2)-W(2)	-170.8(9)
Li(2)-O(7)-P(2)-W(2)	18.9(7)	C(25)-C(21)-P(2)-O(7)	141.1(11)
C(22)-C(21)-P(2)-O(7)	-29.3(11)	C(25)-C(21)-P(2)-C(26)	-109.4(11)
C(22)-C(21)-P(2)-C(26)	80.3(10)	C(25)-C(21)-P(2)-W(2)	16.7(12)
C(22)-C(21)-P(2)-W(2)	-153.7(9)	C(27)-C(26)-P(2)-O(7)	176.0(5)
C(30)-C(26)-P(2)-O(7)	-72.2(5)	C(31)-C(26)-P(2)-O(7)	50.3(5)
C(27)-C(26)-P(2)-C(21)	67.2(6)	C(30)-C(26)-P(2)-C(21)	179.0(5)
C(31)-C(26)-P(2)-C(21)	-58.5(6)	C(27)-C(26)-P(2)-W(2)	-55.5(5)
C(30)-C(26)-P(2)-W(2)	56.3(5)	C(31)-C(26)-P(2)-W(2)	178.7(4)
O(3)-C(17)-W(1)-C(16)	-161(15)	Li(1)-C(17)-W(1)-C(16)	135.0(5)
O(3)-C(17)-W(1)-C(18)	-71(15)	Li(1)-C(17)-W(1)-C(18)	-134.6(5)
O(3)-C(17)-W(1)-C(20)	117(15)	Li(1)-C(17)-W(1)-C(20)	53.3(5)
O(3)-C(17)-W(1)-C(19)	-21(17)	Li(1)-C(17)-W(1)-C(19)	-85(2)
O(3)-C(17)-W(1)-P(1)	33(15)	Li(1)-C(17)-W(1)-P(1)	-31.3(4)
O(2)-C(16)-W(1)-C(17)	-68(6)	O(2)-C(16)-W(1)-C(18)	-153(6)
O(2)-C(16)-W(1)-C(20)	28(6)	O(2)-C(16)-W(1)-C(19)	119(6)
O(2)-C(16)-W(1)-P(1)	1(7)	O(4)-C(18)-W(1)-C(17)	-70(7)
O(4)-C(18)-W(1)-C(16)	22(7)	O(4)-C(18)-W(1)-C(20)	31(8)
O(4)-C(18)-W(1)-C(19)	117(7)	O(4)-C(18)-W(1)-P(1)	-151(7)
O(6)-C(20)-W(1)-C(17)	123(11)	O(6)-C(20)-W(1)-C(16)	31(11)
O(6)-C(20)-W(1)-C(18)	22(12)	O(6)-C(20)-W(1)-C(19)	-64(11)
O(6)-C(20)-W(1)-P(1)	-155(11)	O(5)-C(19)-W(1)-C(17)	-26(17)

O(5)-C(19)-W(1)-C(16)	115(15)	O(5)-C(19)-W(1)-C(18)	24(15)
O(5)-C(19)-W(1)-C(20)	-164(15)	O(5)-C(19)-W(1)-P(1)	-78(15)
O(1)-P(1)-W(1)-C(17)	14.6(3)	C(1)-P(1)-W(1)-C(17)	129.8(4)
C(6)-P(1)-W(1)-C(17)	-108.2(4)	O(1)-P(1)-W(1)-C(16)	-55.8(12)
C(1)-P(1)-W(1)-C(16)	59.4(12)	C(6)-P(1)-W(1)-C(16)	-178.6(11)
O(1)-P(1)-W(1)-C(18)	97.9(4)	C(1)-P(1)-W(1)-C(18)	-146.8(4)
C(6)-P(1)-W(1)-C(18)	-24.9(4)	O(1)-P(1)-W(1)-C(20)	-82.5(3)
C(1)-P(1)-W(1)-C(20)	32.8(4)	C(6)-P(1)-W(1)-C(20)	154.7(4)
O(1)-P(1)-W(1)-C(19)	-173.7(5)	C(1)-P(1)-W(1)-C(19)	-58.4(5)
C(6)-P(1)-W(1)-C(19)	63.5(5)	O(8)-C(36)-W(2)-C(38)	-77(17)
O(8)-C(36)-W(2)-C(37)	13(17)	O(8)-C(36)-W(2)-C(39)	-164(17)
O(8)-C(36)-W(2)-C(40)	108(17)	O(8)-C(36)-W(2)-P(2)	9(19)
O(10)-C(38)-W(2)-C(36)	-165(9)	O(10)-C(38)-W(2)-C(37)	108(9)
O(10)-C(38)-W(2)-C(39)	-81(9)	O(10)-C(38)-W(2)-C(40)	-18(11)
O(10)-C(38)-W(2)-P(2)	21(9)	O(9)-C(37)-W(2)-C(36)	-8(9)
O(9)-C(37)-W(2)-C(38)	89(9)	O(9)-C(37)-W(2)-C(39)	10(11)
O(9)-C(37)-W(2)-C(40)	-98(9)	O(9)-C(37)-W(2)-P(2)	172(9)
O(11)-C(39)-W(2)-C(36)	3(5)	O(11)-C(39)-W(2)-C(38)	-94(5)
O(11)-C(39)-W(2)-C(37)	-15(6)	O(11)-C(39)-W(2)-C(40)	93(5)
O(11)-C(39)-W(2)-P(2)	-177(5)	O(12)-C(40)-W(2)-C(36)	64(12)
O(12)-C(40)-W(2)-C(38)	151(12)	O(12)-C(40)-W(2)-C(39)	-20(12)
O(12)-C(40)-W(2)-P(2)	-122(12)	O(7)-P(2)-W(2)-C(36)	-73(2)
C(21)-P(2)-W(2)-C(36)	44(2)	C(26)-P(2)-W(2)-C(36)	163(2)
O(7)-P(2)-W(2)-C(38)	13.3(3)	C(21)-P(2)-W(2)-C(38)	-109.9(3)
O(7)-P(2)-W(2)-C(37)	-77.3(3)	C(21)-P(2)-W(2)-C(37)	40.4(4)
C(26)-P(2)-W(2)-C(37)	159.5(3)	O(7)-P(2)-W(2)-C(39)	99.9(3)
C(21)-P(2)-W(2)-C(39)	42.4(4)	C(26)-P(2)-W(2)-C(39)	-23.2(3)
O(7)-P(2)-W(2)-C(40)	-171.7(4)	C(21)-P(2)-W(2)-C(40)	-54.0(5)
C(26)-P(2)-W(2)-C(40)	65.2(4)	P(2)-O(7)-Li(1)-O(13)	-48.7(15)
Li(2)-O(7)-Li(1)-O(13)	124.4(11)	P(2)-O(7)-Li(1)-O(1)	170.7(5)
Li(2)-O(7)-Li(1)-O(1)	-16.2(6)	P(2)-O(7)-Li(1)-O(3)	68.9(12)
Li(2)-O(7)-Li(1)-O(3)	-118.0(8)	P(2)-O(7)-Li(1)-Li(2)	-173.1(9)
P(2)-O(7)-Li(1)-C(17)	92.2(13)	Li(2)-O(7)-Li(1)-C(17)	-94.7(11)
C(41)-O(13)-Li(1)-O(7)	-77.7(17)	C(41)-O(13)-Li(1)-O(1)	54.2(19)
C(41)-O(13)-Li(1)-O(3)	48.9(13)	C(41)-O(13)-Li(1)-Li(2)	-8(2)
C(41)-O(13)-Li(1)-C(17)	124.6(14)	P(1)-O(1)-Li(1)-O(7)	-177.5(4)
Li(2)-O(1)-Li(1)-O(7)	16.5(6)	P(1)-O(1)-Li(1)-O(13)	38.8(13)
Li(2)-O(1)-Li(1)-O(13)	-127.1(10)	P(1)-O(1)-Li(1)-O(3)	-51.2(8)
Li(2)-O(1)-Li(1)-O(3)	142.9(6)	P(1)-O(1)-Li(1)-Li(2)	166.0(7)
P(1)-O(1)-Li(1)-C(17)	-34.1(7)	Li(2)-O(1)-Li(1)-C(17)	159.9(5)
C(17)-O(3)-Li(1)-O(7)	145.8(8)	C(17)-O(3)-Li(1)-O(13)	-78.7(7)
C(17)-O(3)-Li(1)-O(1)	43.4(7)	C(17)-O(3)-Li(1)-Li(2)	80.7(9)
O(3)-C(17)-Li(1)-O(7)	-50.7(12)	W(1)-C(17)-Li(1)-O(7)	126.5(10)
O(3)-C(17)-Li(1)-O(13)	99.1(7)	W(1)-C(17)-Li(1)-O(13)	-83.7(6)
O(3)-C(17)-Li(1)-O(1)	-135.6(7)	W(1)-C(17)-Li(1)-O(1)	41.6(6)
W(1)-C(17)-Li(1)-O(3)	177.2(8)	O(3)-C(17)-Li(1)-Li(2)	-117.5(9)
W(1)-C(17)-Li(1)-Li(2)	59.7(9)	P(1)-O(1)-Li(2)-O(7)	-178.6(5)
Li(1)-O(1)-Li(2)-O(7)	-16.2(6)	P(1)-O(1)-Li(2)-O(14)	-50.0(13)
Li(1)-O(1)-Li(2)-O(14)	112.4(9)	P(1)-O(1)-Li(2)-Li(1)	-162.4(9)
P(1)-O(1)-Li(2)-O(10)	79.9(10)	Li(1)-O(1)-Li(2)-O(10)	-117.6(8)
P(2)-O(7)-Li(2)-O(1)	169.3(4)	Li(1)-O(7)-Li(2)-O(1)	16.6(6)
P(2)-O(7)-Li(2)-O(14)	56.3(10)	Li(1)-O(7)-Li(2)-O(14)	-117.8(8)

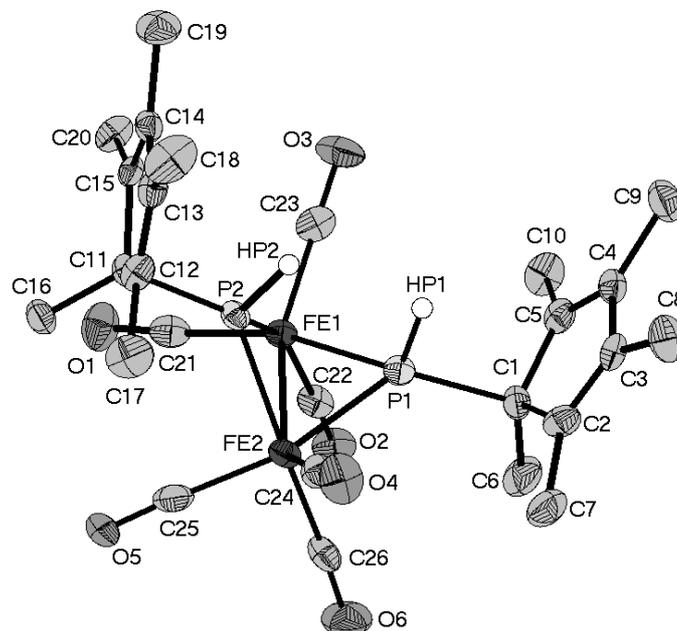
P(2)-O(7)-Li(2)-Li(1)	174.1(8)	P(2)-O(7)-Li(2)-O(10)	-44.6(8)
Li(1)-O(7)-Li(2)-O(10)	141.3(6)	C(51)-O(14)-Li(2)-O(1)	115.7(13)
C(51)-O(14)-Li(2)-O(7)	-124.0(12)	C(51)-O(14)-Li(2)-Li(1)	179.1(11)
C(51)-O(14)-Li(2)-O(10)	-24.1(14)	O(7)-Li(1)-Li(2)-O(1)	-158.4(8)
O(13)-Li(1)-Li(2)-O(1)	95.6(11)	O(3)-Li(1)-Li(2)-O(1)	-53.3(8)
C(17)-Li(1)-Li(2)-O(1)	-23.7(6)	O(13)-Li(1)-Li(2)-O(7)	-106.0(12)
O(1)-Li(1)-Li(2)-O(7)	158.4(8)	O(3)-Li(1)-Li(2)-O(7)	105.2(9)
C(17)-Li(1)-Li(2)-O(7)	134.7(9)	O(7)-Li(1)-Li(2)-O(14)	94.0(8)
O(13)-Li(1)-Li(2)-O(14)	-12.0(15)	O(1)-Li(1)-Li(2)-O(14)	-107.6(9)
O(3)-Li(1)-Li(2)-O(14)	-160.8(7)	C(17)-Li(1)-Li(2)-O(14)	-131.3(8)
O(7)-Li(1)-Li(2)-O(10)	-55.0(8)	O(13)-Li(1)-Li(2)-O(10)	161.0(8)
O(1)-Li(1)-Li(2)-O(10)	103.5(8)	O(3)-Li(1)-Li(2)-O(10)	50.2(12)
C(17)-Li(1)-Li(2)-O(10)	79.8(10)	C(38)-O(10)-Li(2)-O(1)	140.6(8)
C(38)-O(10)-Li(2)-O(7)	38.4(7)	C(38)-O(10)-Li(2)-O(14)	-78.8(7)
C(38)-O(10)-Li(2)-Li(1)	76.8(9)		

**Tabelle 16.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **42**.

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C2-H2A...O14 (WB1)	2.907(5)	0.95	2.58	100
C2-H2A...O1 (WB2)	2.940(14)	0.95	2.58	103
C57-H57B...O14 (WB3)	3.001(13)	0.99	2.58	106
C50-H50A-O13 (WB4)	2.901(12)	0.99	2.55	100
C35-H35A-O7 (WB5)	3.170(12)	0.98	2.51	124
C4-H4A-O8' (WB6)	3.186(14)	0.99	2.42	134
C60-H60A-O5' (WB7)	3.403(11)	0.99	2.53	146

17. {Hexacarbonylbis[ $\mu$ -(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)phosphino- $\kappa P$ ]diseisen (Fe–Fe)} (**53**)

Bewertet mit [B3]; vom 21.05.2010; zwei symmetrieunabhängige Moleküle



**Tabelle 17.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **53**.

Identifikationscode	GSTR097, Greg931	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	$C_{26}H_{32}Fe_2O_6P_2$	
Molare Masse	614.16	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 16.2766(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.6385(14)$ Å	$\beta = 117.147(3)^\circ$
	$c = 17.5303(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$5747.9(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	8, 1.419 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.157 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2544	
Kristallgröße	0.60 x 0.20 x 0.02 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.59 to 27.00 °	
Indexgrößen	-20 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 28, -22 ≤ l ≤ 19	
Reflexe gemessen / unabhängig	42353 / 12296 [ $R_{int} = 0.1433$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	97.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.33263 und 0.1399	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	12296 / 0 / 681	
Goodness-of-fit an $F^2$	0.714	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0442$ , $wR2 = 0.0646$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1710$ , $wR2 = 0.0881$	
Größtes Maximum und Minimum	0.488 und -0.516 e <sup>-3</sup>	

**Tabelle 17.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **53**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-4465(3)	704(2)	2894(3)	23(1)
C(2)	-4337(3)	860(2)	2112(3)	28(1)
C(3)	-3437(3)	895(2)	2337(3)	26(1)
C(4)	-2900(3)	808(2)	3270(3)	24(1)
C(5)	-3485(3)	719(2)	3611(3)	24(1)
C(6)	-5150(4)	1080(2)	3055(3)	41(1)
C(7)	-5154(3)	959(2)	1246(3)	42(2)
C(8)	-2980(3)	1007(2)	1773(3)	38(1)
C(9)	-1862(3)	830(2)	3726(3)	38(1)
C(10)	-3255(3)	660(2)	4546(2)	35(1)
C(11)	-5158(3)	-2109(2)	2338(2)	21(1)
C(12)	-5041(3)	-2209(2)	1532(3)	26(1)
C(13)	-4202(3)	-2428(2)	1762(3)	24(1)
C(14)	-3712(3)	-2519(2)	2694(3)	22(1)
C(15)	-4261(3)	-2351(2)	3034(2)	20(1)
C(16)	-6036(3)	-2379(2)	2301(3)	31(1)
C(17)	-5803(4)	-2082(2)	644(3)	43(2)
C(18)	-3771(4)	-2582(2)	1184(3)	47(2)
C(19)	-2772(3)	-2784(2)	3150(3)	38(1)
C(20)	-4081(3)	-2404(2)	3961(2)	31(1)
C(21)	-5662(3)	-1288(2)	3840(3)	29(1)
C(22)	-5584(3)	-183(2)	3904(3)	25(1)
C(23)	-3934(4)	-844(2)	4332(3)	28(1)
C(24)	-5952(3)	-523(2)	900(3)	27(1)
C(25)	-7013(4)	-1046(2)	1578(3)	33(1)
C(26)	-6780(3)	54(2)	1764(3)	29(1)
C(27)	218(3)	1916(2)	2663(3)	22(1)
C(28)	-726(3)	2158(2)	2094(3)	26(1)
C(29)	-1106(3)	2350(2)	2581(3)	30(1)
C(30)	-448(4)	2275(2)	3491(3)	32(1)
C(31)	335(3)	2045(2)	3562(3)	27(1)
C(32)	-1124(4)	2183(2)	1134(3)	48(2)
C(33)	-2052(4)	2614(3)	2276(4)	61(2)
C(34)	-654(4)	2476(2)	4214(3)	62(2)
C(35)	1230(4)	1939(2)	4346(3)	57(2)
C(36)	999(3)	2174(2)	2505(3)	38(1)
C(37)	-660(3)	-878(2)	2163(3)	27(1)
C(38)	-1645(3)	-855(2)	1448(3)	27(1)
C(39)	-2222(3)	-908(2)	1793(3)	26(1)
C(40)	-1698(3)	-1007(2)	2722(2)	24(1)
C(41)	-794(3)	-1012(2)	2945(3)	29(1)
C(42)	-20(4)	-1296(2)	2002(3)	47(2)
C(43)	-1866(4)	-823(2)	519(3)	45(2)
C(44)	-3254(3)	-882(2)	1334(3)	36(1)
C(45)	-2150(3)	-1085(2)	3295(3)	35(1)
C(46)	8(3)	-1116(2)	3814(3)	39(1)
C(47)	1096(3)	353(2)	4132(3)	28(1)

C(48)	2000(3)	802(2)	3212(3)	26(1)
C(49)	1696(3)	-292(2)	3137(3)	28(1)
C(50)	-1199(4)	621(2)	731(3)	34(1)
C(51)	419(3)	-58(2)	1089(3)	28(1)
C(52)	501(3)	1049(2)	1064(3)	30(1)
Fe(1)	-5082(1)	-740(1)	3528(1)	20(1)
Fe(2)	-6043(1)	-567(1)	1864(1)	22(1)
Fe(3)	1049(1)	351(1)	3104(1)	21(1)
Fe(4)	-29(1)	526(1)	1474(1)	23(1)
O(1)	-5997(2)	-1630(2)	4096(2)	42(1)
O(2)	-5933(2)	158(2)	4145(2)	33(1)
O(3)	-3171(2)	-910(2)	4826(2)	40(1)
O(4)	-5841(2)	-488(2)	293(2)	44(1)
O(5)	-7657(2)	-1338(2)	1382(2)	50(1)
O(6)	-7273(3)	436(2)	1681(2)	47(1)
O(7)	1090(2)	353(2)	4787(2)	45(1)
O(8)	2617(2)	1076(2)	3258(2)	36(1)
O(9)	2149(2)	-694(2)	3174(2)	42(1)
O(10)	-1972(2)	689(2)	294(2)	50(1)
O(11)	747(2)	-418(2)	846(2)	41(1)
O(12)	819(3)	1368(2)	759(2)	45(1)
P(1)	-4749(1)	-106(1)	2738(1)	21(1)
P(2)	-5042(1)	-1289(1)	2502(1)	20(1)
P(3)	64(1)	1096(1)	2533(1)	20(1)
P(4)	-305(1)	-79(1)	2325(1)	22(1)

**Tabelle 17.3.** Bindungslängen in Å.

C(1)-C(2)	1.289(13)	C(1)-C(5)	1.527(12)	C(1)-P(1)	1.835(9)
C(1)-C(5)	1.515(6)	C(1)-C(2)	1.520(6)	C(1)-C(6)	1.528(6)
C(1)-P(1)	1.881(5)	C(2)-C(3)	1.334(6)	C(2)-C(7)	1.510(6)
C(3)-C(4)	1.473(5)	C(3)-C(8)	1.507(5)	C(4)-C(5)	1.351(6)
C(4)-C(9)	1.504(6)	C(5)-C(10)	1.511(5)	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)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9800	C(11)-C(15)	1.515(6)
C(11)-C(12)	1.525(5)	C(11)-C(16)	1.529(6)	C(11)-P(2)	1.875(4)
C(12)-C(13)	1.330(6)	C(12)-C(17)	1.511(6)	C(13)-C(14)	1.468(5)
C(13)-C(18)	1.513(5)	C(14)-C(15)	1.336(6)	C(14)-C(19)	1.491(6)
C(15)-C(20)	1.518(5)	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(20C)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800	C(21)-O(1)	1.149(5)	C(21)-Fe(1)	1.789(5)
C(22)-O(2)	1.148(5)	C(22)-Fe(1)	1.786(5)	C(23)-O(3)	1.155(5)
C(23)-Fe(1)	1.769(5)	C(24)-O(4)	1.159(5)	C(24)-Fe(2)	1.767(5)
C(25)-O(5)	1.151(6)	C(25)-Fe(2)	1.786(6)	C(26)-O(6)	1.142(5)
C(26)-Fe(2)	1.804(6)	C(27)-C(28)	1.503(6)	C(27)-C(31)	1.525(5)

C(27)-C(36)	1.535(6)	C(27)-P(3)	1.874(5)	C(28)-C(29)	1.335(6)
C(28)-C(32)	1.503(5)	C(29)-C(30)	1.471(6)	C(29)-C(33)	1.504(6)
C(30)-C(31)	1.330(6)	C(30)-C(34)	1.520(6)	C(31)-C(35)	1.497(6)
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-H(34A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800
C(35)-H(35A)	0.9800	C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800	C(36)-H(36B)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9800
C(37)-C(41)	1.515(6)	C(37)-C(38)	1.519(6)	C(37)-C(42)	1.527(6)
C(37)-P(4)	1.880(5)	C(38)-C(39)	1.336(6)	C(38)-C(43)	1.500(5)
C(39)-C(40)	1.470(5)	C(39)-C(44)	1.497(6)	C(40)-C(41)	1.340(6)
C(40)-C(45)	1.502(5)	C(41)-C(46)	1.505(6)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800	C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(44)-H(44B)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800	C(45)-H(45A)	0.9800
C(45)-H(45B)	0.9800	C(45)-H(45C)	0.9800	C(46)-H(46A)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800	C(47)-O(7)	1.152(5)
C(47)-Fe(3)	1.768(5)	C(48)-O(8)	1.152(5)	C(48)-Fe(3)	1.791(5)
C(49)-O(9)	1.155(5)	C(49)-Fe(3)	1.782(5)	C(50)-O(10)	1.147(5)
C(50)-Fe(4)	1.762(5)	C(51)-O(11)	1.156(5)	C(51)-Fe(4)	1.785(5)
C(52)-O(12)	1.152(5)	C(52)-Fe(4)	1.794(5)	Fe(1)-P(2)	2.2112(13)
Fe(1)-P(1)	2.2273(14)	Fe(1)-Fe(2)	2.6351(8)	Fe(2)-P(2)	2.2166(14)
Fe(2)-P(1)	2.2197(14)	Fe(3)-P(4)	2.2185(14)	Fe(3)-P(3)	2.2260(14)
Fe(3)-Fe(4)	2.6136(8)	Fe(4)-P(3)	2.2082(13)	Fe(4)-P(4)	2.2186(14)
P(1)-HP1	1.32(4)	P(2)-HP2	1.34(4)	P(3)-HP3	1.34(4)
P(4)-HP4	1.38(4)				

**Tabelle 17.4.** Bindungswinkel in °.

C(5)-C(1)-C(2)	102.5(4)	C(5)-C(1)-C(6)	114.5(4)
C(2)-C(1)-C(6)	116.7(4)	C(5)-C(1)-P(1)	103.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)	102.7(3)	C(6)-C(1)-P(1)	114.8(3)
C(3)-C(2)-C(7)	129.3(4)	C(3)-C(2)-C(1)	109.3(4)
C(7)-C(2)-C(1)	121.4(4)	C(2)-C(3)-C(4)	109.6(4)
C(2)-C(3)-C(8)	128.3(4)	C(4)-C(3)-C(8)	122.0(4)
C(5)-C(4)-C(3)	109.3(4)	C(5)-C(4)-C(9)	128.1(4)
C(3)-C(4)-C(9)	122.6(4)	C(4)-C(5)-C(10)	128.1(4)
C(4)-C(5)-C(1)	108.9(4)	C(10)-C(5)-C(1)	122.9(4)
C(1)-C(6)-H(6A)	109.5	C(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(2)-C(7)-H(7A)	109.5	C(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(3)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(3)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5

H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5	C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
C(15)-C(11)-C(12)	102.2(4)	C(15)-C(11)-C(16)	115.3(4)
C(12)-C(11)-C(16)	114.3(4)	C(15)-C(11)-P(2)	104.0(3)
C(12)-C(11)-P(2)	104.0(3)	C(16)-C(11)-P(2)	115.4(3)
C(13)-C(12)-C(17)	129.0(4)	C(13)-C(12)-C(11)	108.6(4)
C(17)-C(12)-C(11)	122.4(4)	C(12)-C(13)-C(14)	110.5(4)
C(12)-C(13)-C(18)	127.5(4)	C(14)-C(13)-C(18)	122.0(4)
C(15)-C(14)-C(13)	108.8(4)	C(15)-C(14)-C(19)	127.3(4)
C(13)-C(14)-C(19)	123.8(4)	C(14)-C(15)-C(11)	109.7(4)
C(14)-C(15)-C(20)	127.9(4)	C(11)-C(15)-C(20)	122.4(4)
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17A)	109.5	C(12)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(12)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(13)-C(18)-H(18A)	109.5	C(13)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(13)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5	C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(15)-C(20)-H(20C)	109.5	C(15)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20C)-C(20)-H(20B)	109.5	C(15)-C(20)-H(20A)	109.5
H(20C)-C(20)-H(20A)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20A)	109.5
O(1)-C(21)-Fe(1)	175.5(4)	O(2)-C(22)-Fe(1)	177.1(4)
O(3)-C(23)-Fe(1)	176.5(4)	O(4)-C(24)-Fe(2)	176.3(4)
O(5)-C(25)-Fe(2)	177.6(5)	O(6)-C(26)-Fe(2)	177.6(5)
C(28)-C(27)-C(31)	103.0(4)	C(28)-C(27)-C(36)	114.9(4)
C(31)-C(27)-C(36)	113.0(4)	C(28)-C(27)-P(3)	103.9(3)
C(31)-C(27)-P(3)	105.2(3)	C(36)-C(27)-P(3)	115.5(3)
C(29)-C(28)-C(27)	109.0(4)	C(29)-C(28)-C(32)	128.0(5)
C(27)-C(28)-C(32)	123.0(4)	C(28)-C(29)-C(30)	109.6(4)
C(28)-C(29)-C(33)	126.9(5)	C(30)-C(29)-C(33)	123.5(4)
C(31)-C(30)-C(29)	109.8(4)	C(31)-C(30)-C(34)	127.3(5)
C(29)-C(30)-C(34)	122.7(5)	C(30)-C(31)-C(35)	129.7(4)
C(30)-C(31)-C(27)	108.4(4)	C(35)-C(31)-C(27)	121.9(4)
C(28)-C(32)-H(32A)	109.5	C(28)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(28)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(29)-C(33)-H(33A)	109.5	C(29)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	C(29)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(30)-C(34)-H(34A)	109.5	C(30)-C(34)-H(34B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5	C(30)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(31)-C(35)-H(35A)	109.5	C(31)-C(35)-H(35B)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	C(31)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(27)-C(36)-H(36C)	109.5	C(27)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36C)-C(36)-H(36B)	109.5	C(27)-C(36)-H(36A)	109.5

H(36C)-C(36)-H(36A)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36A)	109.5
C(41)-C(37)-C(38)	102.7(4)	C(41)-C(37)-C(42)	115.7(4)
C(38)-C(37)-C(42)	114.9(4)	C(41)-C(37)-P(4)	102.6(3)
C(38)-C(37)-P(4)	103.2(3)	C(42)-C(37)-P(4)	115.8(3)
C(39)-C(38)-C(43)	128.8(4)	C(39)-C(38)-C(37)	108.6(4)
C(43)-C(38)-C(37)	122.5(4)	C(38)-C(39)-C(40)	110.1(4)
C(38)-C(39)-C(44)	127.0(4)	C(40)-C(39)-C(44)	122.9(4)
C(41)-C(40)-C(39)	109.2(4)	C(41)-C(40)-C(45)	127.7(4)
C(39)-C(40)-C(45)	123.0(4)	C(40)-C(41)-C(46)	128.8(4)
C(40)-C(41)-C(37)	109.1(4)	C(46)-C(41)-C(37)	122.1(4)
C(37)-C(42)-H(42A)	109.5	C(37)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(37)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(38)-C(43)-H(43A)	109.5	C(38)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(38)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(39)-C(44)-H(44A)	109.5	C(39)-C(44)-H(44B)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(39)-C(44)-H(44C)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
C(40)-C(45)-H(45A)	109.5	C(40)-C(45)-H(45B)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(40)-C(45)-H(45C)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
C(41)-C(46)-H(46A)	109.5	C(41)-C(46)-H(46B)	109.5
H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	C(41)-C(46)-H(46C)	109.5
H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
O(7)-C(47)-Fe(3)	177.4(4)	O(8)-C(48)-Fe(3)	177.2(4)
O(9)-C(49)-Fe(3)	177.0(5)	O(10)-C(50)-Fe(4)	175.4(4)
O(11)-C(51)-Fe(4)	176.5(4)	O(12)-C(52)-Fe(4)	176.3(4)
C(23)-Fe(1)-C(22)	107.1(2)	C(23)-Fe(1)-C(21)	100.2(2)
C(22)-Fe(1)-C(21)	89.0(2)	C(23)-Fe(1)-P(2)	99.30(14)
C(22)-Fe(1)-P(2)	152.33(14)	C(21)-Fe(1)-P(2)	94.33(15)
C(23)-Fe(1)-P(1)	96.49(15)	C(22)-Fe(1)-P(1)	93.22(15)
C(21)-Fe(1)-P(1)	161.69(15)	P(2)-Fe(1)-P(1)	75.51(5)
C(23)-Fe(1)-Fe(2)	141.24(14)	C(22)-Fe(1)-Fe(2)	99.34(14)
C(21)-Fe(1)-Fe(2)	108.18(15)	P(2)-Fe(1)-Fe(2)	53.57(4)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)	53.53(4)	C(24)-Fe(2)-C(25)	102.4(2)
C(24)-Fe(2)-C(26)	101.9(2)	C(25)-Fe(2)-C(26)	89.0(2)
C(24)-Fe(2)-P(2)	99.24(16)	C(25)-Fe(2)-P(2)	92.67(16)
C(26)-Fe(2)-P(2)	157.96(14)	C(24)-Fe(2)-P(1)	99.50(16)
C(25)-Fe(2)-P(1)	156.57(14)	C(26)-Fe(2)-P(1)	94.61(15)
P(2)-Fe(2)-P(1)	75.56(5)	C(24)-Fe(2)-Fe(1)	143.21(16)
C(25)-Fe(2)-Fe(1)	102.90(14)	C(26)-Fe(2)-Fe(1)	104.85(14)
P(2)-Fe(2)-Fe(1)	53.38(3)	P(1)-Fe(2)-Fe(1)	53.80(4)
C(47)-Fe(3)-C(49)	102.7(2)	C(47)-Fe(3)-C(48)	105.0(2)
C(49)-Fe(3)-C(48)	89.6(2)	C(47)-Fe(3)-P(4)	101.37(16)
C(49)-Fe(3)-P(4)	93.86(15)	C(48)-Fe(3)-P(4)	151.99(14)
C(47)-Fe(3)-P(3)	98.26(16)	C(49)-Fe(3)-P(3)	158.02(14)
C(48)-Fe(3)-P(3)	91.50(15)	P(4)-Fe(3)-P(3)	75.30(5)
C(47)-Fe(3)-Fe(4)	144.02(16)	C(49)-Fe(3)-Fe(4)	104.57(13)
C(48)-Fe(3)-Fe(4)	98.34(13)	P(4)-Fe(3)-Fe(4)	53.91(4)
P(3)-Fe(3)-Fe(4)	53.57(3)	C(50)-Fe(4)-C(51)	107.5(2)
C(50)-Fe(4)-C(52)	100.3(2)	C(51)-Fe(4)-C(52)	89.1(2)

C(50)-Fe(4)-P(3)	100.73(15)	C(51)-Fe(4)-P(3)	150.16(15)
C(52)-Fe(4)-P(3)	95.23(15)	C(50)-Fe(4)-P(4)	95.13(16)
C(51)-Fe(4)-P(4)	92.22(15)	C(52)-Fe(4)-P(4)	163.33(15)
P(3)-Fe(4)-P(4)	75.65(5)	C(50)-Fe(4)-Fe(3)	141.83(14)
C(51)-Fe(4)-Fe(3)	96.55(14)	C(52)-Fe(4)-Fe(3)	109.43(15)
P(3)-Fe(4)-Fe(3)	54.20(4)	P(4)-Fe(4)-Fe(3)	53.91(4)
C(1)-P(1)-Fe(2)	130.68(15)	C(1)-P(1)-Fe(1)	130.61(13)
Fe(2)-P(1)-Fe(1)	72.68(5)	C(1)-P(1)-HP1	96.7(17)
Fe(2)-P(1)-HP1	113.7(16)	Fe(1)-P(1)-HP1	112.7(16)
C(11)-P(2)-Fe(1)	129.97(13)	C(11)-P(2)-Fe(2)	130.79(15)
Fe(1)-P(2)-Fe(2)	73.04(4)	C(11)-P(2)-HP2	96.2(16)
Fe(1)-P(2)-HP2	115.2(15)	Fe(2)-P(2)-HP2	112.3(16)
C(27)-P(3)-Fe(4)	129.44(13)	C(27)-P(3)-Fe(3)	131.83(15)
Fe(4)-P(3)-Fe(3)	72.23(4)	C(27)-P(3)-HP3	92.9(16)
Fe(4)-P(3)-HP3	119.5(15)	Fe(3)-P(3)-HP3	113.3(16)
C(37)-P(4)-Fe(3)	131.76(16)	C(37)-P(4)-Fe(4)	129.44(14)
Fe(3)-P(4)-Fe(4)	72.18(4)	C(37)-P(4)-HP4	95.6(16)
Fe(3)-P(4)-HP4	115.3(15)	Fe(4)-P(4)-HP4	113.4(15)

**Tabelle 17.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	23(3)	20(3)	31(3)	-3(2)	16(2)	-3(2)
C(2)	32(3)	27(3)	20(3)	3(2)	9(2)	5(3)
C(3)	35(3)	15(3)	30(3)	-1(2)	17(2)	-4(2)
C(4)	26(3)	19(3)	27(3)	-3(2)	12(2)	-4(2)
C(5)	32(3)	17(3)	22(2)	-5(2)	11(2)	-1(2)
C(6)	45(4)	24(4)	58(3)	0(3)	28(3)	7(3)
C(7)	46(4)	31(4)	37(3)	12(2)	8(3)	3(3)
C(8)	44(4)	44(4)	36(3)	-3(2)	27(3)	-12(3)
C(9)	31(3)	41(4)	41(3)	1(3)	16(3)	-10(3)
C(10)	47(4)	33(4)	27(3)	-1(2)	20(2)	-1(3)
C(11)	22(3)	19(3)	22(2)	-5(2)	11(2)	-4(2)
C(12)	38(3)	20(3)	19(2)	-5(2)	13(2)	-1(3)
C(13)	31(3)	18(3)	29(3)	-4(2)	20(2)	-2(2)
C(14)	21(3)	18(3)	30(3)	-5(2)	14(2)	-2(2)
C(15)	24(3)	13(3)	24(2)	0(2)	11(2)	-1(2)
C(16)	21(3)	24(3)	50(3)	-6(2)	16(2)	-4(2)
C(17)	52(4)	42(4)	26(3)	-11(2)	10(3)	2(3)
C(18)	71(4)	46(4)	43(3)	3(3)	43(3)	16(3)
C(19)	32(3)	37(4)	46(3)	-2(3)	20(3)	12(3)
C(20)	39(3)	24(3)	32(3)	4(2)	20(2)	7(3)
C(21)	27(3)	37(4)	26(3)	0(2)	16(2)	7(3)
C(22)	23(3)	37(4)	19(2)	2(2)	14(2)	1(3)
C(23)	37(3)	31(4)	20(3)	1(2)	16(2)	6(3)
C(24)	29(3)	22(3)	25(3)	-2(2)	8(2)	-2(2)
C(25)	25(3)	35(4)	35(3)	12(2)	10(2)	10(3)
C(26)	20(3)	36(4)	35(3)	-5(2)	14(2)	-5(3)
C(27)	18(3)	24(3)	30(3)	4(2)	16(2)	4(2)

C(28)	27(3)	20(3)	34(3)	4(2)	16(2)	0(2)
C(29)	19(3)	24(3)	56(3)	1(2)	26(3)	0(2)
C(30)	45(4)	22(3)	45(3)	-2(2)	34(3)	-2(3)
C(31)	37(3)	17(3)	27(3)	-3(2)	13(2)	-4(2)
C(32)	61(4)	37(4)	32(3)	9(2)	10(3)	16(3)
C(33)	39(4)	46(5)	107(5)	-15(4)	42(4)	5(3)
C(34)	113(6)	34(4)	79(4)	-14(3)	78(4)	-7(4)
C(35)	74(5)	40(4)	36(3)	-3(3)	6(3)	5(3)
C(36)	26(3)	29(4)	64(4)	8(3)	26(3)	1(3)
C(37)	25(3)	22(3)	38(3)	-5(2)	18(2)	-4(2)
C(38)	27(3)	26(3)	27(3)	-7(2)	12(2)	-5(2)
C(39)	21(3)	24(3)	31(3)	-3(2)	10(2)	-5(2)
C(40)	25(3)	20(3)	24(3)	1(2)	11(2)	-2(2)
C(41)	24(3)	23(3)	36(3)	0(2)	12(2)	-1(2)
C(42)	46(4)	26(4)	86(4)	-8(3)	45(3)	-2(3)
C(43)	50(4)	60(4)	32(3)	-18(3)	26(3)	-23(3)
C(44)	30(3)	51(4)	28(3)	-1(2)	14(2)	-8(3)
C(45)	29(3)	45(4)	30(3)	2(2)	14(2)	-6(3)
C(46)	26(3)	32(4)	50(3)	14(3)	9(3)	2(3)
C(47)	29(3)	20(3)	32(3)	-3(2)	11(2)	-2(2)
C(48)	19(3)	25(4)	29(3)	4(2)	7(2)	15(3)
C(49)	14(3)	41(4)	25(3)	-6(2)	4(2)	-2(3)
C(50)	35(4)	49(4)	21(3)	-5(2)	15(2)	-4(3)
C(51)	32(3)	36(4)	18(3)	5(2)	12(2)	-1(3)
C(52)	31(3)	29(4)	31(3)	-6(2)	16(2)	2(3)
Fe(1)	19(1)	23(1)	21(1)	0(1)	11(1)	3(1)
Fe(2)	17(1)	28(1)	21(1)	1(1)	9(1)	1(1)
Fe(3)	18(1)	24(1)	21(1)	0(1)	9(1)	1(1)
Fe(4)	19(1)	31(1)	21(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
O(1)	54(3)	37(3)	52(2)	1(2)	39(2)	-5(2)
O(2)	34(2)	40(3)	31(2)	-1(2)	21(2)	9(2)
O(3)	24(2)	52(3)	33(2)	-6(2)	3(2)	9(2)
O(4)	55(3)	56(3)	32(2)	-4(2)	27(2)	-9(2)
O(5)	20(2)	42(3)	75(3)	21(2)	11(2)	-4(2)
O(6)	35(2)	48(3)	58(2)	-1(2)	20(2)	15(2)
O(7)	62(3)	50(3)	29(2)	-6(2)	27(2)	-10(2)
O(8)	24(2)	33(3)	51(2)	4(2)	17(2)	-2(2)
O(9)	30(2)	38(3)	53(2)	-5(2)	14(2)	10(2)
O(10)	21(2)	83(3)	33(2)	2(2)	1(2)	8(2)
O(11)	50(2)	45(3)	36(2)	-1(2)	28(2)	16(2)
O(12)	58(3)	51(3)	43(2)	3(2)	38(2)	-5(2)
P(1)	21(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
P(2)	16(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
P(3)	16(1)	25(1)	22(1)	0(1)	11(1)	1(1)
P(4)	19(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	12(1)	1(1)

**Tabelle 17.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	-5762	1053	2559	61

H(6B)	-4945	1492	3142	61
H(6C)	-5184	936	3567	61
H(7A)	-5505	1303	1274	63
H(7B)	-5551	609	1084	63
H(7C)	-4935	1030	818	63
H(8A)	-3449	1118	1197	57
H(8B)	-2663	647	1737	57
H(8C)	-2530	1328	2016	57
H(9A)	-1651	1205	3597	57
H(9B)	-1612	501	3533	57
H(9C)	-1647	799	4346	57
H(10C)	-2591	590	4886	52
H(10B)	-3599	327	4617	52
H(10A)	-3426	1025	4740	52
H(16A)	-6005	-2811	2275	47
H(16B)	-6574	-2235	1791	47
H(16C)	-6091	-2266	2815	47
H(17A)	-6217	-1781	678	65
H(17B)	-6152	-2445	398	65
H(17C)	-5534	-1939	280	65
H(18A)	-4179	-2453	598	70
H(18B)	-3681	-3011	1190	70
H(18C)	-3173	-2383	1390	70
H(19A)	-2321	-2519	3104	57
H(19B)	-2764	-3166	2891	57
H(19C)	-2614	-2841	3756	57
H(20C)	-3502	-2619	4290	46
H(20B)	-4590	-2618	3986	46
H(20A)	-4033	-2008	4205	46
H(32A)	-1302	1784	897	72
H(32B)	-660	2341	978	72
H(32C)	-1669	2440	901	72
H(33A)	-2362	2630	1649	91
H(33B)	-1996	3014	2508	91
H(33C)	-2414	2369	2474	91
H(34A)	-1229	2292	4146	93
H(34B)	-720	2907	4196	93
H(34C)	-146	2358	4765	93
H(35A)	1673	2247	4392	86
H(35B)	1476	1552	4303	86
H(35C)	1128	1948	4855	86
H(36C)	1587	1993	2902	56
H(36B)	1033	2602	2599	56
H(36A)	877	2092	1914	56
H(42A)	66	-1152	1516	70
H(42B)	-293	-1692	1873	70
H(42C)	580	-1313	2515	70
H(43A)	-1837	-1220	310	67
H(43B)	-1417	-566	454	67
H(43C)	-2488	-661	188	67
H(44A)	-3460	-815	722	55
H(44B)	-3469	-557	1567	55

H(44C)	-3509	-1255	1414	55
H(45A)	-2579	-1419	3093	52
H(45B)	-2490	-724	3284	52
H(45C)	-1677	-1161	3883	52
H(46A)	497	-829	3912	58
H(46B)	246	-1517	3840	58
H(46C)	-197	-1070	4257	58
HP1	-4020(30)	-269(17)	2640(20)	32
HP2	-4280(30)	-1233(17)	2400(20)	29
HP3	-630(30)	1094(17)	2750(20)	30
HP4	-1020(30)	109(17)	2490(20)	32

**Tabelle 17.7.** Torsionswinkel in °.

C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	5.5(5)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	131.5(5)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-102.0(4)	C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	-173.7(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-47.7(6)	P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	78.8(5)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	175.5(5)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.7(6)
C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	-4.3(9)	C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	176.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.0(6)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	179.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-179.1(5)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	0.7(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-174.5(4)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	4.5(8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	3.6(5)	C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	-177.3(5)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-5.5(5)	C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	-132.8(4)
P(1)-C(1)-C(5)-C(4)	101.2(4)	C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	172.8(4)
C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	45.4(6)	P(1)-C(1)-C(5)-C(10)	-80.5(5)
C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-3.6(5)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-128.9(4)
P(2)-C(11)-C(12)-C(13)	104.4(4)	C(15)-C(11)-C(12)-C(17)	174.8(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	49.5(6)	P(2)-C(11)-C(12)-C(17)	-77.2(5)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-175.8(5)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	2.5(5)
C(17)-C(12)-C(13)-C(18)	3.4(9)	C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	-178.4(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.1(6)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.3(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	177.2(5)	C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	-2.0(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(11)	-2.4(5)	C(19)-C(14)-C(15)-C(11)	-179.6(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	175.3(4)	C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	-1.9(8)
C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	3.6(5)	C(16)-C(11)-C(15)-C(14)	128.2(4)
P(2)-C(11)-C(15)-C(14)	-104.4(4)	C(12)-C(11)-C(15)-C(20)	-174.2(4)
C(16)-C(11)-C(15)-C(20)	49.6(6)	P(2)-C(11)-C(15)-C(20)	77.8(4)
C(31)-C(27)-C(28)-C(29)	-3.9(5)	C(36)-C(27)-C(28)-C(29)	-127.2(4)
P(3)-C(27)-C(28)-C(29)	105.6(4)	C(31)-C(27)-C(28)-C(32)	174.5(4)
C(36)-C(27)-C(28)-C(32)	51.2(6)	P(3)-C(27)-C(28)-C(32)	-76.0(5)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	2.2(5)	C(32)-C(28)-C(29)-C(30)	-176.1(5)
C(27)-C(28)-C(29)-C(33)	-178.6(5)	C(32)-C(28)-C(29)-C(33)	3.1(9)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.7(6)	C(33)-C(29)-C(30)-C(31)	-178.5(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(34)	177.3(4)	C(33)-C(29)-C(30)-C(34)	-2.0(8)
C(29)-C(30)-C(31)-C(35)	173.8(5)	C(34)-C(30)-C(31)-C(35)	-2.5(9)
C(29)-C(30)-C(31)-C(27)	-3.2(6)	C(34)-C(30)-C(31)-C(27)	-179.6(5)
C(28)-C(27)-C(31)-C(30)	4.3(5)	C(36)-C(27)-C(31)-C(30)	128.9(4)
P(3)-C(27)-C(31)-C(30)	-104.3(4)	C(28)-C(27)-C(31)-C(35)	-173.0(4)
C(36)-C(27)-C(31)-C(35)	-48.4(6)	P(3)-C(27)-C(31)-C(35)	78.4(5)
C(41)-C(37)-C(38)-C(39)	5.3(5)	C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	131.9(4)

P(4)-C(37)-C(38)-C(39)	-101.1(4)	C(41)-C(37)-C(38)-C(43)	-170.6(4)
C(42)-C(37)-C(38)-C(43)	-44.1(6)	P(4)-C(37)-C(38)-C(43)	83.0(5)
C(43)-C(38)-C(39)-C(40)	172.0(5)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-3.6(6)
C(43)-C(38)-C(39)-C(44)	-7.4(9)	C(37)-C(38)-C(39)-C(44)	177.0(5)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	0.2(6)	C(44)-C(39)-C(40)-C(41)	179.6(5)
C(38)-C(39)-C(40)-C(45)	180.0(4)	C(44)-C(39)-C(40)-C(45)	-0.6(7)
C(39)-C(40)-C(41)-C(46)	-177.9(5)	C(45)-C(40)-C(41)-C(46)	2.3(9)
C(39)-C(40)-C(41)-C(37)	3.4(6)	C(45)-C(40)-C(41)-C(37)	-176.4(4)
C(38)-C(37)-C(41)-C(40)	-5.2(5)	C(42)-C(37)-C(41)-C(40)	-131.3(5)
P(4)-C(37)-C(41)-C(40)	101.6(4)	C(38)-C(37)-C(41)-C(46)	175.9(4)
C(42)-C(37)-C(41)-C(46)	49.9(6)	P(4)-C(37)-C(41)-C(46)	-77.2(5)
O(3)-C(23)-Fe(1)-C(22)	-133(8)	O(3)-C(23)-Fe(1)-C(21)	135(8)
O(3)-C(23)-Fe(1)-P(2)	39(8)	O(3)-C(23)-Fe(1)-P(1)	-38(8)
O(3)-C(23)-Fe(1)-Fe(2)	-2(8)	O(2)-C(22)-Fe(1)-C(23)	-116(8)
O(2)-C(22)-Fe(1)-C(21)	-16(8)	O(2)-C(22)-Fe(1)-P(2)	82(8)
O(2)-C(22)-Fe(1)-P(1)	146(8)	O(2)-C(22)-Fe(1)-Fe(2)	92(8)
O(1)-C(21)-Fe(1)-C(23)	38(6)	O(1)-C(21)-Fe(1)-C(22)	-69(6)
O(1)-C(21)-Fe(1)-P(2)	139(6)	O(1)-C(21)-Fe(1)-P(1)	166(5)
O(1)-C(21)-Fe(1)-Fe(2)	-168(6)	O(4)-C(24)-Fe(2)-C(25)	-153(7)
O(4)-C(24)-Fe(2)-C(26)	115(7)	O(4)-C(24)-Fe(2)-P(2)	-58(7)
O(4)-C(24)-Fe(2)-P(1)	19(7)	O(4)-C(24)-Fe(2)-Fe(1)	-20(7)
O(5)-C(25)-Fe(2)-C(24)	-85(11)	O(5)-C(25)-Fe(2)-C(26)	17(11)
O(5)-C(25)-Fe(2)-P(2)	175(100)	O(5)-C(25)-Fe(2)-P(1)	117(11)
O(5)-C(25)-Fe(2)-Fe(1)	122(11)	O(6)-C(26)-Fe(2)-C(24)	77(11)
O(6)-C(26)-Fe(2)-C(25)	-26(11)	O(6)-C(26)-Fe(2)-P(2)	-120(10)
O(6)-C(26)-Fe(2)-P(1)	178(100)	O(6)-C(26)-Fe(2)-Fe(1)	-129(11)
C(23)-Fe(1)-Fe(2)-C(24)	4.5(4)	C(22)-Fe(1)-Fe(2)-C(24)	137.5(3)
C(21)-Fe(1)-Fe(2)-C(24)	-130.5(3)	P(2)-Fe(1)-Fe(2)-C(24)	-48.7(3)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)-C(24)	50.4(3)	C(23)-Fe(1)-Fe(2)-C(25)	136.9(3)
C(22)-Fe(1)-Fe(2)-C(25)	-90.1(2)	C(21)-Fe(1)-Fe(2)-C(25)	1.9(2)
P(2)-Fe(1)-Fe(2)-C(25)	83.65(17)	P(1)-Fe(1)-Fe(2)-C(25)	-177.20(17)
C(23)-Fe(1)-Fe(2)-C(26)	-130.7(3)	C(22)-Fe(1)-Fe(2)-C(26)	2.3(2)
C(21)-Fe(1)-Fe(2)-C(26)	94.3(2)	P(2)-Fe(1)-Fe(2)-C(26)	176.08(17)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)-C(26)	-84.78(16)	C(23)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	53.3(3)
C(22)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	-173.77(16)	C(21)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	-81.74(17)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	99.15(6)	C(23)-Fe(1)-Fe(2)-P(1)	-45.9(3)
C(22)-Fe(1)-Fe(2)-P(1)	87.08(16)	C(21)-Fe(1)-Fe(2)-P(1)	179.11(17)
P(2)-Fe(1)-Fe(2)-P(1)	-99.15(6)	O(7)-C(47)-Fe(3)-C(49)	-121(9)
O(7)-C(47)-Fe(3)-C(48)	146(9)	O(7)-C(47)-Fe(3)-P(4)	-24(9)
O(7)-C(47)-Fe(3)-P(3)	52(9)	O(7)-C(47)-Fe(3)-Fe(4)	18(10)
O(9)-C(49)-Fe(3)-C(47)	-86(8)	O(9)-C(49)-Fe(3)-C(48)	19(8)
O(9)-C(49)-Fe(3)-P(4)	171(8)	O(9)-C(49)-Fe(3)-P(3)	112(8)
O(9)-C(49)-Fe(3)-Fe(4)	117(8)	O(8)-C(48)-Fe(3)-C(47)	143(9)
O(8)-C(48)-Fe(3)-C(49)	40(9)	O(8)-C(48)-Fe(3)-P(4)	-57(9)
O(8)-C(48)-Fe(3)-P(3)	-118(9)	O(8)-C(48)-Fe(3)-Fe(4)	-64(9)
O(10)-C(50)-Fe(4)-C(51)	141(6)	O(10)-C(50)-Fe(4)-C(52)	-127(6)
O(10)-C(50)-Fe(4)-P(3)	-29(6)	O(10)-C(50)-Fe(4)-P(4)	47(6)
O(10)-C(50)-Fe(4)-Fe(3)	15(7)	O(11)-C(51)-Fe(4)-C(50)	130(7)
O(11)-C(51)-Fe(4)-C(52)	29(7)	O(11)-C(51)-Fe(4)-P(3)	-70(7)
O(11)-C(51)-Fe(4)-P(4)	-134(7)	O(11)-C(51)-Fe(4)-Fe(3)	-80(7)
O(12)-C(52)-Fe(4)-C(50)	-57(7)	O(12)-C(52)-Fe(4)-C(51)	50(7)
O(12)-C(52)-Fe(4)-P(3)	-159(7)	O(12)-C(52)-Fe(4)-P(4)	145(7)

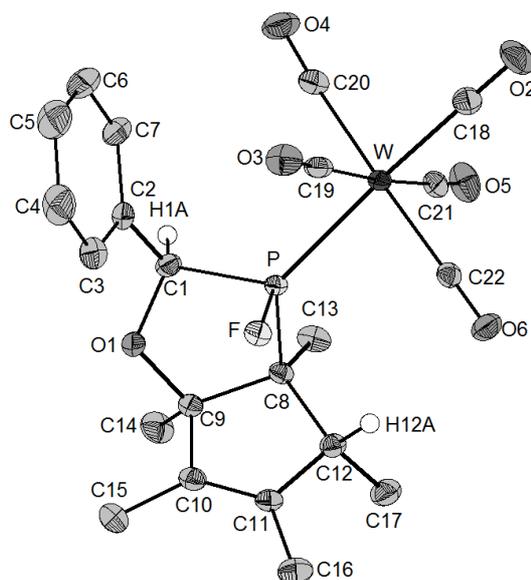
O(12)-C(52)-Fe(4)-Fe(3)	147(7)	C(47)-Fe(3)-Fe(4)-C(50)	-12.4(4)
C(49)-Fe(3)-Fe(4)-C(50)	125.6(3)	C(48)-Fe(3)-Fe(4)-C(50)	-142.6(3)
P(4)-Fe(3)-Fe(4)-C(50)	41.6(3)	P(3)-Fe(3)-Fe(4)-C(50)	-56.9(3)
C(47)-Fe(3)-Fe(4)-C(51)	-141.9(3)	C(49)-Fe(3)-Fe(4)-C(51)	-3.9(2)
C(48)-Fe(3)-Fe(4)-C(51)	87.9(2)	P(4)-Fe(3)-Fe(4)-C(51)	-87.97(16)
P(3)-Fe(3)-Fe(4)-C(51)	173.54(16)	C(47)-Fe(3)-Fe(4)-C(52)	126.8(3)
C(49)-Fe(3)-Fe(4)-C(52)	-95.2(2)	C(48)-Fe(3)-Fe(4)-C(52)	-3.5(2)
P(4)-Fe(3)-Fe(4)-C(52)	-179.28(17)	P(3)-Fe(3)-Fe(4)-C(52)	82.23(17)
C(47)-Fe(3)-Fe(4)-P(3)	44.5(3)	C(49)-Fe(3)-Fe(4)-P(3)	-177.45(17)
C(48)-Fe(3)-Fe(4)-P(3)	-85.69(15)	P(4)-Fe(3)-Fe(4)-P(3)	98.49(6)
C(47)-Fe(3)-Fe(4)-P(4)	-53.9(3)	C(49)-Fe(3)-Fe(4)-P(4)	84.06(17)
C(48)-Fe(3)-Fe(4)-P(4)	175.82(15)	P(3)-Fe(3)-Fe(4)-P(4)	-98.49(6)
C(5)-C(1)-P(1)-Fe(2)	177.46(19)	C(2)-C(1)-P(1)-Fe(2)	-76.0(3)
C(6)-C(1)-P(1)-Fe(2)	51.7(4)	C(5)-C(1)-P(1)-Fe(1)	74.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)-Fe(1)	-178.7(2)	C(6)-C(1)-P(1)-Fe(1)	-51.0(4)
C(24)-Fe(2)-P(1)-C(1)	78.8(2)	C(25)-Fe(2)-P(1)-C(1)	-122.3(4)
C(26)-Fe(2)-P(1)-C(1)	-24.1(2)	P(2)-Fe(2)-P(1)-C(1)	175.96(18)
Fe(1)-Fe(2)-P(1)-C(1)	-129.12(18)	C(24)-Fe(2)-P(1)-Fe(1)	-152.09(16)
C(25)-Fe(2)-P(1)-Fe(1)	6.9(4)	C(26)-Fe(2)-P(1)-Fe(1)	105.05(14)
P(2)-Fe(2)-P(1)-Fe(1)	-54.91(4)	C(23)-Fe(1)-P(1)-C(1)	-77.7(2)
C(22)-Fe(1)-P(1)-C(1)	30.0(2)	C(21)-Fe(1)-P(1)-C(1)	126.5(5)
P(2)-Fe(1)-P(1)-C(1)	-175.7(2)	Fe(2)-Fe(1)-P(1)-C(1)	129.2(2)
C(23)-Fe(1)-P(1)-Fe(2)	153.10(15)	C(22)-Fe(1)-P(1)-Fe(2)	-99.25(15)
C(21)-Fe(1)-P(1)-Fe(2)	-2.7(5)	P(2)-Fe(1)-P(1)-Fe(2)	55.13(4)
C(15)-C(11)-P(2)-Fe(1)	-71.8(3)	C(12)-C(11)-P(2)-Fe(1)	-178.4(2)
C(16)-C(11)-P(2)-Fe(1)	55.6(4)	C(15)-C(11)-P(2)-Fe(2)	-174.50(19)
C(12)-C(11)-P(2)-Fe(2)	78.9(3)	C(16)-C(11)-P(2)-Fe(2)	-47.2(4)
C(23)-Fe(1)-P(2)-C(11)	81.1(2)	C(22)-Fe(1)-P(2)-C(11)	-116.1(4)
C(21)-Fe(1)-P(2)-C(11)	-20.0(2)	P(1)-Fe(1)-P(2)-C(11)	175.5(2)
Fe(2)-Fe(1)-P(2)-C(11)	-129.5(2)	C(23)-Fe(1)-P(2)-Fe(2)	-149.44(16)
C(22)-Fe(1)-P(2)-Fe(2)	13.3(3)	C(21)-Fe(1)-P(2)-Fe(2)	109.45(16)
P(1)-Fe(1)-P(2)-Fe(2)	-55.08(4)	C(24)-Fe(2)-P(2)-C(11)	-78.5(2)
C(25)-Fe(2)-P(2)-C(11)	24.5(2)	C(26)-Fe(2)-P(2)-C(11)	118.5(4)
P(1)-Fe(2)-P(2)-C(11)	-176.04(18)	Fe(1)-Fe(2)-P(2)-C(11)	128.61(18)
C(24)-Fe(2)-P(2)-Fe(1)	152.87(16)	C(25)-Fe(2)-P(2)-Fe(1)	-104.11(15)
C(26)-Fe(2)-P(2)-Fe(1)	-10.2(4)	P(1)-Fe(2)-P(2)-Fe(1)	55.35(4)
C(28)-C(27)-P(3)-Fe(4)	78.0(3)	C(31)-C(27)-P(3)-Fe(4)	-174.1(2)
C(36)-C(27)-P(3)-Fe(4)	-48.8(4)	C(28)-C(27)-P(3)-Fe(3)	179.9(2)
C(31)-C(27)-P(3)-Fe(3)	-72.2(3)	C(36)-C(27)-P(3)-Fe(3)	53.1(4)
C(50)-Fe(4)-P(3)-C(27)	-81.8(3)	C(51)-Fe(4)-P(3)-C(27)	117.0(4)
C(52)-Fe(4)-P(3)-C(27)	19.8(2)	P(4)-Fe(4)-P(3)-C(27)	-174.38(19)
Fe(3)-Fe(4)-P(3)-C(27)	30.0(2)	C(50)-Fe(4)-P(3)-Fe(3)	148.20(17)
C(51)-Fe(4)-P(3)-Fe(3)	-13.0(3)	C(52)-Fe(4)-P(3)-Fe(3)	-110.24(16)
P(4)-Fe(4)-P(3)-Fe(3)	55.59(4)	C(47)-Fe(3)-P(3)-C(27)	77.1(2)
C(49)-Fe(3)-P(3)-C(27)	-120.9(5)	C(48)-Fe(3)-P(3)-C(27)	-28.2(2)
P(4)-Fe(3)-P(3)-C(27)	176.80(18)	Fe(4)-Fe(3)-P(3)-C(27)	-127.48(18)
C(47)-Fe(3)-P(3)-Fe(4)	-155.39(16)	C(49)-Fe(3)-P(3)-Fe(4)	6.6(4)
C(48)-Fe(3)-P(3)-Fe(4)	99.26(14)	P(4)-Fe(3)-P(3)-Fe(4)	-55.72(4)
C(41)-C(37)-P(4)-Fe(3)	82.0(3)	C(38)-C(37)-P(4)-Fe(3)	-171.5(2)
C(42)-C(37)-P(4)-Fe(3)	-45.0(4)	C(41)-C(37)-P(4)-Fe(4)	-176.3(2)
C(38)-C(37)-P(4)-Fe(4)	-69.8(3)	C(42)-C(37)-P(4)-Fe(4)	56.7(4)
C(47)-Fe(3)-P(4)-C(37)	-81.6(2)	C(49)-Fe(3)-P(4)-C(37)	2.2(2)

C(48)-Fe(3)-P(4)-C(37)	118.6(4)	P(3)-Fe(3)-P(4)-C(37)	-177.23(19)
Fe(4)-Fe(3)-P(4)-C(37)	127.41(19)	C(47)-Fe(3)-P(4)-Fe(4)	151.02(16)
C(49)-Fe(3)-P(4)-Fe(4)	-105.24(14)	C(48)-Fe(3)-P(4)-Fe(4)	-8.8(3)
P(3)-Fe(3)-P(4)-Fe(4)	55.36(4)	C(50)-Fe(4)-P(4)-C(37)	74.4(3)
C(51)-Fe(4)-P(4)-C(37)	-33.4(2)	C(52)-Fe(4)-P(4)-C(37)	-127.5(6)
P(3)-Fe(4)-P(4)-C(37)	174.2(2)	Fe(3)-Fe(4)-P(4)-C(37)	-129.9(2)
C(50)-Fe(4)-P(4)-Fe(3)	-155.68(16)	C(51)-Fe(4)-P(4)-Fe(3)	96.49(15)
C(52)-Fe(4)-P(4)-Fe(3)	2.4(6)	P(3)-Fe(4)-P(4)-Fe(3)	-55.90(4)

18. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]wolfram(0)} (**77a**)

Bewertet mit [A2]; vom 29.06.2009

Publiziert in [111], CCDC-776722



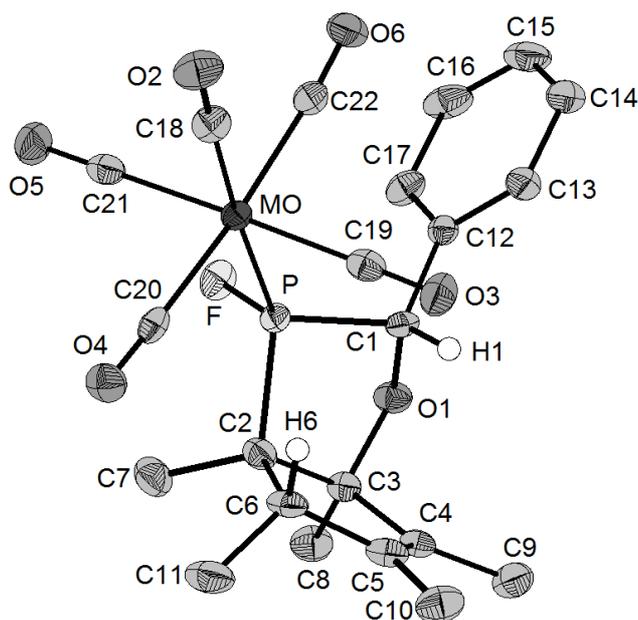
**Tabelle 18.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **77a**.

Identifikationscode	GSTR097, Greg931	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> FO <sub>6</sub> PW	
Molare Masse	616.22	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	<i>a</i> = 10.4284(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 6.56720(10) Å	$\beta = 96.3597(9)^\circ$
	<i>c</i> = 33.0807(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2251.60(7) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.818 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.245 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1200	
Kristallgröße	0.60 x 0.31 x 0.27 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.48 to 28.00 °	
Indexgrößen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -43 ≤ <i>l</i> ≤ 43	
Reflexe gemessen / unabhängig	33860 / 5407 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0727]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	

Max. und min. Transmission	0.33263 und 0.1399
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	5407 / 0 / 286
Goodness-of-fit an $F^2$	1.046
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0223, wR2 = 0.0574
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0589
Extinktionskoeffizient	0.00061(13)
Größtes Maximum und Minimum	1.964 und $-1.590e \cdot \text{\AA}^{-3}$

19. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]molybdän(0)} (**77b**)

Bewertet mit [A1]; vom 06.10.2010



**Tabelle 19.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **77b**.

Identifikationscode	GSTR173, Greg1421F	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	$C_{22}H_{22}F Mo O_6 P$	
Molare Masse	528.31	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$	
Elementarzelle	a = 7.0894(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.7255(17) Å	$\beta = 99.567(3)^\circ$
	c = 15.0370(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2283.8(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.537 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.687 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1072	
Kristallgröße	0.48 x 0.08 x 0.08 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.01 to 28.00 °	
Indexgrößen	-8 ≤ h ≤ 9, -28 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflexe gemessen / unabhängig	19164 / 5502 [ $R_{int} = 0.0920$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	

Max. und min. Transmission	0.9471 und 0.7339
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	5502 / 0 / 286
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.966
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0795
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0941, wR2 = 0.0933
Größtes Maximum und Minimum	0.530 und -0.559 e·Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 19.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å  $\times 10^3$ ) für **77b**. U(eq) wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	10955(5)	1619(2)	8003(2)	18(1)
C(2)	7954(5)	1947(2)	6813(2)	21(1)
C(3)	9099(5)	2471(2)	7393(2)	19(1)
C(4)	10448(5)	2720(2)	6805(3)	22(1)
C(5)	10207(6)	2454(2)	5995(3)	25(1)
C(6)	8636(6)	1974(2)	5876(2)	23(1)
C(7)	5770(6)	1984(2)	6761(3)	31(1)
C(8)	7920(6)	2971(2)	7761(3)	28(1)
C(9)	11875(6)	3202(2)	7171(3)	29(1)
C(10)	11274(6)	2582(2)	5233(3)	33(1)
C(11)	7072(6)	2109(2)	5061(3)	37(1)
C(12)	11929(5)	1311(2)	8846(2)	17(1)
C(13)	13766(6)	1074(2)	8871(3)	24(1)
C(14)	14749(6)	796(2)	9652(3)	31(1)
C(15)	13895(7)	761(2)	10403(3)	34(1)
C(16)	12079(7)	992(2)	10389(3)	32(1)
C(17)	11090(6)	1267(2)	9621(2)	25(1)
C(18)	9442(6)	-637(2)	6176(3)	26(1)
C(19)	11511(6)	520(2)	6242(2)	22(1)
C(20)	7383(6)	456(2)	5483(3)	21(1)
C(21)	6643(6)	-72(2)	7124(2)	23(1)
C(22)	10686(6)	-95(2)	7873(3)	24(1)
O(1)	10206(4)	2198(1)	8210(2)	22(1)
O(2)	9666(4)	-1123(1)	5908(2)	35(1)
O(3)	12847(4)	705(1)	6005(2)	31(1)
O(4)	6426(4)	571(1)	4825(2)	29(1)
O(5)	5284(4)	-230(1)	7368(2)	34(1)
O(6)	11524(4)	-296(1)	8512(2)	32(1)
F	7580(3)	1193(1)	8171(1)	25(1)
P	8839(1)	1221(1)	7378(1)	18(1)
Mo	9094(1)	210(1)	6680(1)	18(1)

**Tabelle 19.3.** Bindungslängen in Å.

C(1)-O(1)	1.420(4)	C(1)-C(12)	1.496(5)	C(1)-P	1.847(4)
C(1)-H(1)	1.0000	C(2)-C(7)	1.539(5)	C(2)-C(6)	1.566(5)

C(2)-C(3)	1.576(5)	C(2)-P	1.850(4)	C(3)-O(1)	1.469(4)
C(3)-C(4)	1.506(5)	C(3)-C(8)	1.529(5)	C(4)-C(5)	1.333(5)
C(4)-C(9)	1.497(5)	C(5)-C(10)	1.500(5)	C(5)-C(6)	1.513(5)
C(6)-C(11)	1.537(5)	C(6)-H(6)	1.0000	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)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-C(13)	1.395(5)
C(12)-C(17)	1.398(5)	C(13)-C(14)	1.398(5)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.370(6)	C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.378(6)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.383(5)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-O(2)	1.148(4)	C(18)-Mo	2.021(4)
C(19)-O(3)	1.139(4)	C(19)-Mo	2.049(4)	C(20)-O(4)	1.130(4)
C(20)-Mo	2.067(4)	C(21)-O(5)	1.139(4)	C(21)-Mo	2.056(4)
C(22)-O(6)	1.130(4)	C(22)-Mo	2.063(4)	F-P	1.605(2)
P-Mo	2.4551(10)				

**Tabelle 19.4.** Bindungswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(12)	110.3(3)	O(1)-C(1)-P	102.9(2)
C(12)-C(1)-P	116.4(2)	O(1)-C(1)-H(1)	109.0
C(12)-C(1)-H(1)	109.0	P-C(1)-H(1)	109.0
C(7)-C(2)-C(6)	114.3(3)	C(7)-C(2)-C(3)	114.3(3)
C(6)-C(2)-C(3)	105.3(3)	C(7)-C(2)-P	109.3(3)
C(6)-C(2)-P	108.3(2)	C(3)-C(2)-P	104.9(2)
O(1)-C(3)-C(4)	109.5(3)	O(1)-C(3)-C(8)	103.5(3)
C(4)-C(3)-C(8)	113.4(3)	O(1)-C(3)-C(2)	108.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	104.6(3)	C(8)-C(3)-C(2)	116.8(3)
C(5)-C(4)-C(9)	128.0(4)	C(5)-C(4)-C(3)	112.6(3)
C(9)-C(4)-C(3)	119.4(3)	C(4)-C(5)-C(10)	127.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	112.7(3)	C(10)-C(5)-C(6)	119.5(3)
C(5)-C(6)-C(11)	112.5(3)	C(5)-C(6)-C(2)	104.5(3)
C(11)-C(6)-C(2)	115.8(3)	C(5)-C(6)-H(6)	107.9
C(11)-C(6)-H(6)	107.9	C(2)-C(6)-H(6)	107.9
C(2)-C(7)-H(7A)	109.5	C(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(3)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(3)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(6)-C(11)-H(11A)	109.5	C(6)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(6)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(13)-C(12)-C(17)	118.4(3)	C(13)-C(12)-C(1)	119.1(3)

C(17)-C(12)-C(1)	122.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)	121.0(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.5	C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(15)-C(14)-C(13)	119.3(4)	C(15)-C(14)-H(14)	120.3
C(13)-C(14)-H(14)	120.3	C(14)-C(15)-C(16)	120.4(4)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8	C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(15)-C(16)-C(17)	120.9(4)	C(15)-C(16)-H(16)	119.6
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(16)-C(17)-C(12)	119.9(4)
C(16)-C(17)-H(17)	120.0	C(12)-C(17)-H(17)	120.0
O(2)-C(18)-Mo	178.4(4)	O(3)-C(19)-Mo	178.4(3)
O(4)-C(20)-Mo	177.6(3)	O(5)-C(21)-Mo	179.7(4)
O(6)-C(22)-Mo	176.0(3)	C(1)-O(1)-C(3)	110.0(3)
F-P-C(1)	98.30(14)	F-P-C(2)	100.65(15)
C(1)-P-C(2)	91.17(16)	F-P-Mo	111.91(9)
C(1)-P-Mo	121.66(12)	C(2)-P-Mo	127.61(12)
C(18)-Mo-C(19)	91.01(15)	C(18)-Mo-C(21)	90.79(15)
C(19)-Mo-C(21)	178.12(14)	C(18)-Mo-C(22)	87.19(15)
C(19)-Mo-C(22)	91.09(15)	C(21)-Mo-C(22)	89.55(15)
C(18)-Mo-C(20)	89.99(15)	C(19)-Mo-C(20)	92.06(15)
C(21)-Mo-C(20)	87.38(15)	C(22)-Mo-C(20)	175.81(14)
C(18)-Mo-P	176.18(12)	C(19)-Mo-P	88.18(10)
C(21)-Mo-P	90.07(10)	C(22)-Mo-P	89.09(10)
C(20)-Mo-P	93.77(10)		

**Tabelle 19.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	22(2)	14(2)	20(2)	3(1)	5(2)	1(2)
C(2)	22(2)	19(2)	21(2)	-1(2)	-2(2)	2(2)
C(3)	22(2)	18(2)	18(2)	1(2)	2(2)	1(2)
C(4)	22(2)	16(2)	27(2)	4(2)	2(2)	5(2)
C(5)	33(2)	19(2)	21(2)	3(2)	3(2)	7(2)
C(6)	33(2)	15(2)	19(2)	1(2)	-1(2)	5(2)
C(7)	25(2)	25(2)	40(3)	-3(2)	-2(2)	5(2)
C(8)	33(2)	20(2)	30(2)	-3(2)	8(2)	5(2)
C(9)	34(2)	24(2)	26(2)	3(2)	4(2)	-4(2)
C(10)	45(3)	28(2)	29(2)	4(2)	13(2)	2(2)
C(11)	51(3)	24(2)	29(2)	4(2)	-12(2)	1(2)
C(12)	19(2)	15(2)	16(2)	-1(1)	0(2)	-2(2)
C(13)	24(2)	24(2)	22(2)	3(2)	0(2)	0(2)
C(14)	31(2)	24(2)	35(2)	7(2)	-4(2)	-1(2)
C(15)	48(3)	22(2)	25(2)	7(2)	-10(2)	0(2)
C(16)	53(3)	26(2)	16(2)	4(2)	2(2)	-6(2)
C(17)	32(2)	18(2)	25(2)	-2(2)	6(2)	-5(2)
C(18)	30(2)	27(2)	20(2)	0(2)	5(2)	-2(2)
C(19)	28(2)	17(2)	21(2)	-4(2)	2(2)	5(2)
C(20)	22(2)	18(2)	24(2)	-5(2)	8(2)	-7(2)
C(21)	28(2)	21(2)	21(2)	3(2)	0(2)	3(2)
C(22)	25(2)	17(2)	30(2)	-1(2)	3(2)	-2(2)
O(1)	29(2)	18(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	1(1)

O(2)	49(2)	21(2)	35(2)	-5(1)	9(2)	1(1)
O(3)	27(2)	29(2)	39(2)	-3(1)	11(1)	-5(1)
O(4)	34(2)	30(2)	21(2)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
O(5)	28(2)	42(2)	33(2)	8(2)	6(1)	-7(2)
O(6)	33(2)	27(2)	34(2)	6(1)	-5(1)	2(1)
F	24(1)	27(1)	26(1)	-3(1)	12(1)	-2(1)
P	18(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Mo	19(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)

**Tabelle 19.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	11907	1685	7590	22
H(6)	9225	1568	5771	27
H(7A)	5297	2369	6464	46
H(7B)	5458	1973	7372	46
H(7C)	5166	1634	6414	46
H(8A)	7041	2780	8119	41
H(8B)	7184	3200	7257	41
H(8C)	8777	3254	8142	41
H(9A)	12755	3272	6743	43
H(9B)	12598	3064	7749	43
H(9C)	11205	3586	7260	43
H(10A)	12281	2886	5427	49
H(10B)	10387	2744	4717	49
H(10C)	11851	2200	5059	49
H(11A)	6522	2516	5131	56
H(11B)	6066	1796	5026	56
H(11C)	7630	2099	4507	56
H(13)	14357	1101	8350	28
H(14)	15997	635	9661	37
H(15)	14557	576	10938	40
H(16)	11499	962	10913	38
H(17)	9842	1426	9621	30

**Tabelle 19.7.** Torsionswinkel in  $^\circ$ .

C(7)-C(2)-C(3)-O(1)	112.0(3)	C(6)-C(2)-C(3)-O(1)	-121.8(3)
P-C(2)-C(3)-O(1)	-7.7(3)	C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-131.0(3)
C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.8(4)	P-C(2)-C(3)-C(4)	109.3(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	-4.8(5)	C(6)-C(2)-C(3)-C(8)	121.4(3)
P-C(2)-C(3)-C(8)	-124.4(3)	O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	119.6(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-125.4(4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	3.0(4)
O(1)-C(3)-C(4)-C(9)	-59.1(4)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	55.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-175.7(3)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-1.7(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	179.7(4)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	178.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	123.0(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(11)	-56.5(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-3.4(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(2)	177.1(3)	C(7)-C(2)-C(6)-C(5)	131.2(3)

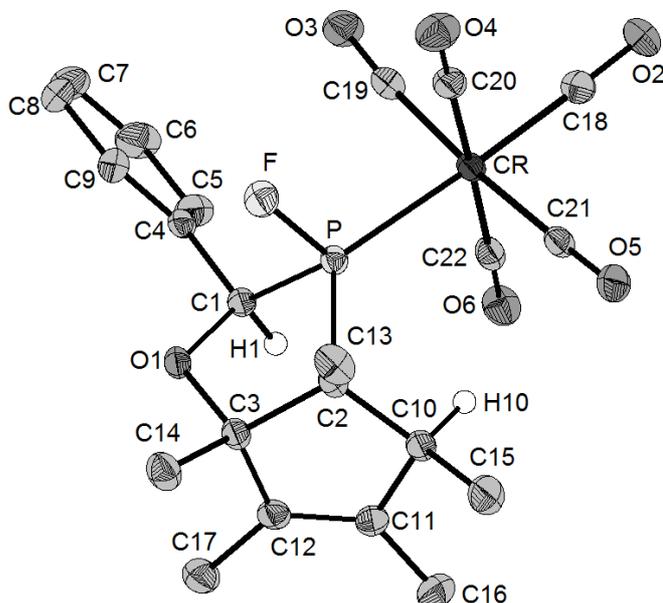
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	4.9(4)	P-C(2)-C(6)-C(5)	-106.8(3)
C(7)-C(2)-C(6)-C(11)	6.8(5)	C(3)-C(2)-C(6)-C(11)	-119.4(3)
P-C(2)-C(6)-C(11)	128.8(3)	O(1)-C(1)-C(12)-C(13)	-130.7(3)
P-C(1)-C(12)-C(13)	112.6(3)	O(1)-C(1)-C(12)-C(17)	47.5(5)
P-C(1)-C(12)-C(17)	-69.2(4)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(5)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	178.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.3(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.4(6)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.4(6)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.2(6)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.1(5)
C(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-178.3(3)	C(12)-C(1)-O(1)-C(3)	-174.8(3)
P-C(1)-O(1)-C(3)	-50.0(3)	C(4)-C(3)-O(1)-C(1)	-75.4(3)
C(8)-C(3)-O(1)-C(1)	163.4(3)	C(2)-C(3)-O(1)-C(1)	38.5(4)
O(1)-C(1)-P-F	-63.1(2)	C(12)-C(1)-P-F	57.6(3)
O(1)-C(1)-P-C(2)	37.9(2)	C(12)-C(1)-P-C(2)	158.6(3)
O(1)-C(1)-P-Mo	174.71(15)	C(12)-C(1)-P-Mo	-64.6(3)
C(7)-C(2)-P-F	-41.0(3)	C(6)-C(2)-P-F	-166.0(2)
C(3)-C(2)-P-F	82.0(2)	C(7)-C(2)-P-C(1)	-139.7(3)
C(6)-C(2)-P-C(1)	95.3(3)	C(3)-C(2)-P-C(1)	-16.7(3)
C(7)-C(2)-P-Mo	87.6(3)	C(6)-C(2)-P-Mo	-37.4(3)
C(3)-C(2)-P-Mo	-149.41(18)	O(2)-C(18)-Mo-C(19)	90(13)
O(2)-C(18)-Mo-C(21)	-91(13)	O(2)-C(18)-Mo-C(22)	-1(13)
O(2)-C(18)-Mo-C(20)	-178(100)	O(2)-C(18)-Mo-P	12(15)
O(3)-C(19)-Mo-C(18)	176(100)	O(3)-C(19)-Mo-C(21)	13(15)
O(3)-C(19)-Mo-C(22)	-97(12)	O(3)-C(19)-Mo-C(20)	86(12)
O(3)-C(19)-Mo-P	-8(12)	O(5)-C(21)-Mo-C(18)	-14(91)
O(5)-C(21)-Mo-C(19)	149(100)	O(5)-C(21)-Mo-C(22)	-101(100)
O(5)-C(21)-Mo-C(20)	76(91)	O(5)-C(21)-Mo-P	170(100)
O(6)-C(22)-Mo-C(18)	-26(5)	O(6)-C(22)-Mo-C(19)	-117(5)
O(6)-C(22)-Mo-C(21)	64(5)	O(6)-C(22)-Mo-C(20)	21(6)
O(6)-C(22)-Mo-P	154(5)	O(4)-C(20)-Mo-C(18)	33(8)
O(4)-C(20)-Mo-C(19)	124(8)	O(4)-C(20)-Mo-C(21)	-58(8)
O(4)-C(20)-Mo-C(22)	-15(10)	O(4)-C(20)-Mo-P	-148(8)
F-P-Mo-C(18)	-80.5(17)	C(1)-P-Mo-C(18)	35.1(17)
C(2)-P-Mo-C(18)	155.4(17)	F-P-Mo-C(19)	-158.24(14)
C(1)-P-Mo-C(19)	-42.72(17)	C(2)-P-Mo-C(19)	77.62(19)
F-P-Mo-C(21)	22.44(14)	C(1)-P-Mo-C(21)	137.95(17)
C(2)-P-Mo-C(21)	-101.71(19)	F-P-Mo-C(22)	-67.12(14)
C(1)-P-Mo-C(22)	48.40(17)	C(2)-P-Mo-C(22)	168.74(19)
F-P-Mo-C(20)	109.82(14)	C(1)-P-Mo-C(20)	-134.67(17)
C(2)-P-Mo-C(20)	-14.33(19)		

**Tabelle 19.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **71b**.

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C7-H7B...F (WB1)	2.861(5)	0.98	2.44	105
C17-H17...F (WB2)	3.028(4)	0.95	2.53	113
C13-H13...F' (WB3)	3.071(5)	0.95	2.35	132

20. {Pentacarbonyl[6-fluoro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]chrom(0)} (**77c**)

Bewertet mit [A1]; vom 15.10.2010



**Tabelle 20.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **77c**.

Identifikationscode	GSTR177, Greg1431f	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> CrFO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	484.37	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Elementarzelle	<i>a</i> = 7.0543(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 21.399(2) Å	$\beta = 99.824(4)^\circ$
	<i>c</i> = 15.0384(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2236.8(4) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.438 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.626 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1000	
Kristallgröße	0.24 x 0.08 x 0.03 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.59 to 27.00 °	
Indexgrößen	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 13	
Reflexe gemessen / unabhängig	22226 / 5394 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0448]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.9802 und 0.8642	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5394 / 4 / 285	
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.042	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0343, <i>wR</i> 2 = 0.0817	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0477, <i>wR</i> 2 = 0.0886	
Größtes Maximum und Minimum	0.393 und -0.489 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 20.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **77c**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-954(3)	1590(1)	7027(1)	17(1)
C(2)	2046(3)	1913(1)	8256(1)	19(1)
C(3)	911(3)	2449(1)	7662(1)	19(1)
C(4)	-1907(3)	1287(1)	6161(1)	18(1)
C(5)	-3782(3)	1067(1)	6101(1)	24(1)
C(6)	-4732(3)	802(1)	5300(1)	33(1)
C(7)	-3815(3)	754(1)	4568(1)	34(1)
C(8)	-1942(3)	966(1)	4625(1)	34(1)
C(9)	-984(3)	1234(1)	5420(1)	25(1)
C(10)	1350(3)	1949(1)	9190(1)	21(1)
C(11)	-246(3)	2430(1)	9052(1)	21(1)
C(12)	-477(3)	2698(1)	8240(1)	20(1)
C(13)	4241(3)	1941(1)	8309(1)	28(1)
C(14)	2126(3)	2957(1)	7329(1)	26(1)
C(15)	2912(3)	2107(1)	10000(1)	32(1)
C(16)	-1345(3)	2558(1)	9805(1)	29(1)
C(17)	-1920(3)	3187(1)	7863(1)	27(1)
C(18)	564(3)	-592(1)	8797(1)	24(1)
C(19)	-623(3)	-77(1)	7229(1)	21(1)
C(20)	3157(3)	-57(1)	7911(1)	22(1)
C(21)	2498(3)	439(1)	9434(1)	20(1)
C(22)	-1363(3)	502(1)	8737(1)	20(1)
O(1)	-156(2)	2178(1)	6836(1)	19(1)
O(2)	343(2)	-1083(1)	9065(1)	34(1)
O(3)	-1493(2)	-287(1)	6589(1)	30(1)
O(4)	4524(2)	-223(1)	7668(1)	32(1)
O(5)	3496(2)	555(1)	10092(1)	28(1)
O(6)	-2720(2)	679(1)	8983(1)	29(1)
F	2444(2)	1147(1)	6906(1)	23(1)
P	1136(1)	1178(1)	7677(1)	16(1)
Cr	885(1)	211(1)	8328(1)	17(1)

**Tabelle 20.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-O(1)	1.427(2)	C(1)-C(4)	1.506(2)	C(1)-P	8478(17)
C(1)-H(1)	1.0000	C(2)-C(13)	1.538(3)	C(2)-C(10)	1.567(3)
C(2)-C(3)	1.584(2)	C(2)-P	1.8585(18)	C(3)-O(1)	1.459(2)
C(3)-C(12)	1.512(3)	C(3)-C(14)	1.521(2)	C(4)-C(9)	1.388(3)
C(4)-C(5)	1.393(3)	C(5)-C(6)	1.394(3)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.372(3)	C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.386(3)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(9)	1.392(3)	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.514(3)	C(10)-C(15)	1.534(2)
C(10)-H(10)	1.0000	C(11)-C(12)	1.334(2)	C(11)-C(16)	1.502(3)
C(12)-C(17)	1.502(3)	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)-O(2)	1.146(2)	C(18)-Cr	1.8851(19)
C(19)-O(3)	1.142(2)	C(19)-Cr	1.9073(19)	C(20)-O(4)	1.144(2)
C(20)-Cr	1.906(2)	C(21)-O(5)	1.141(2)	C(21)-Cr	1.9111(18)
C(22)-O(6)	1.148(2)	C(22)-Cr	1.901(2)	F-P	1.6013(11)
P-Cr	2.3097(5)				

**Tabelle 20.4.** Bindungswinkel in °.

O(1)-C(1)-C(4)	109.80(13)	O(1)-C(1)-P	102.73(11)
C(4)-C(1)-P	116.75(12)	O(1)-C(1)-H(1)	109.1
C(4)-C(1)-H(1)	109.1	P-C(1)-H(1)	109.1
C(13)-C(2)-C(10)	114.73(15)	C(13)-C(2)-C(3)	114.12(15)
C(10)-C(2)-C(3)	105.34(14)	C(13)-C(2)-P	108.75(13)
C(10)-C(2)-P	108.96(12)	C(3)-C(2)-P	104.35(11)
O(1)-C(3)-C(12)	109.81(14)	O(1)-C(3)-C(14)	103.96(13)
C(12)-C(3)-C(14)	113.23(15)	O(1)-C(3)-C(2)	109.24(13)
C(12)-C(3)-C(2)	104.22(14)	C(14)-C(3)-C(2)	116.37(15)
C(9)-C(4)-C(5)	119.35(17)	C(9)-C(4)-C(1)	121.90(17)
C(5)-C(4)-C(1)	118.74(16)	C(4)-C(5)-C(6)	120.34(19)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(7)-C(6)-C(5)	120.0(2)	C(7)-C(6)-H(6)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.0	C(6)-C(7)-C(8)	120.06(18)
C(6)-C(7)-H(7)	120.0	C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	120.4(2)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(9)-C(8)-H(8)	119.8	C(4)-C(9)-C(8)	119.87(19)
C(4)-C(9)-H(9)	120.1	C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(11)-C(10)-C(15)	112.04(15)	C(11)-C(10)-C(2)	104.47(14)
C(15)-C(10)-C(2)	115.45(16)	C(11)-C(10)-H(10)	108.2
C(15)-C(10)-H(10)	108.2	C(2)-C(10)-H(10)	108.2
C(12)-C(11)-C(16)	127.85(18)	C(12)-C(11)-C(10)	112.92(16)
C(16)-C(11)-C(10)	119.23(16)	C(11)-C(12)-C(17)	127.88(18)
C(11)-C(12)-C(3)	112.63(16)	C(17)-C(12)-C(3)	119.48(15)
C(2)-C(13)-H(13A)	109.5	C(2)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(2)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(3)-C(14)-H(14A)	109.5	C(3)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(3)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(15)-H(15A)	109.5	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17A)	109.5	C(12)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(12)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
O(2)-C(18)-Cr	178.51(17)	O(3)-C(19)-Cr	175.59(16)
O(4)-C(20)-Cr	179.27(18)	O(5)-C(21)-Cr	177.51(16)

O(6)-C(22)-Cr	179.80(18)	C(1)-O(1)-C(3)	110.08(12)
F-P-C(1)	98.26(7)	F-P-C(2)	100.33(7)
C(1)-P-C(2)	91.42(8)	F-P-Cr	111.34(4)
C(1)-P-Cr	122.67(6)	C(2)-P-Cr	127.26(6)
C(18)-Cr-C(22)	91.00(8)	C(18)-Cr-C(20)	90.59(8)
C(22)-Cr-C(20)	178.38(8)	C(18)-Cr-C(19)	86.87(8)
C(22)-Cr-C(19)	90.77(8)	C(20)-Cr-C(19)	89.67(8)
C(18)-Cr-C(21)	89.93(8)	C(22)-Cr-C(21)	92.31(8)
C(20)-Cr-C(21)	87.34(8)	C(19)-Cr-C(21)	175.59(7)
C(18)-Cr-P	176.45(6)	C(22)-Cr-P	88.40(5)
C(20)-Cr-P	90.04(6)	C(19)-Cr-P	89.64(6)
C(21)-Cr-P	93.59(5)		

**Tabelle 20.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	19(1)	15(1)	16(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	19(1)	16(1)	20(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
C(3)	21(1)	16(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	22(1)	15(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C(5)	22(1)	23(1)	25(1)	-4(1)	-2(1)	4(1)
C(6)	30(1)	29(1)	34(1)	-9(1)	-10(1)	3(1)
C(7)	49(1)	27(1)	22(1)	-8(1)	-11(1)	3(1)
C(8)	57(2)	26(1)	17(1)	-2(1)	5(1)	6(1)
C(9)	33(1)	22(1)	19(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(10)	29(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	-3(1)	-3(1)
C(11)	24(1)	17(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
C(12)	22(1)	16(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(13)	19(1)	25(1)	37(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
C(14)	28(1)	22(1)	28(1)	4(1)	3(1)	-4(1)
C(15)	41(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	-12(1)	-1(1)
C(16)	37(1)	28(1)	21(1)	-5(1)	4(1)	-3(1)
C(17)	30(1)	23(1)	27(1)	0(1)	1(1)	5(1)
C(18)	26(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(19)	22(1)	17(1)	26(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(20)	26(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(21)	22(1)	16(1)	21(1)	3(1)	4(1)	4(1)
C(22)	23(1)	17(1)	20(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
O(1)	25(1)	16(1)	15(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
O(2)	50(1)	19(1)	34(1)	5(1)	8(1)	-1(1)
O(3)	32(1)	26(1)	29(1)	-5(1)	-4(1)	-2(1)
O(4)	27(1)	38(1)	31(1)	-6(1)	4(1)	8(1)
O(5)	32(1)	26(1)	22(1)	2(1)	-3(1)	3(1)
O(6)	24(1)	30(1)	33(1)	5(1)	7(1)	5(1)
F	22(1)	26(1)	24(1)	2(1)	9(1)	2(1)
P	16(1)	16(1)	16(1)	1(1)	1(1)	1(1)
Cr	19(1)	14(1)	17(1)	1(1)	1(1)	1(1)

**Tabelle 20.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1937	1659	7424	20
H(5)	-4417	1097	6608	29
H(6)	-6014	654	5262	39
H(7)	-4465	575	4022	41
H(8)	-1308	929	4119	40
H(9)	298	1380	5455	30
H(10)	778	1536	9307	25
H(13A)	4737	2328	8613	42
H(13B)	4550	1933	7698	42
H(13C)	4835	1581	8650	42
H(14A)	3010	2768	6970	39
H(14B)	2866	3176	7847	39
H(14C)	1285	3255	6955	39
H(15A)	3439	2522	9915	48
H(15B)	3943	1795	10049	48
H(15C)	2352	2104	10553	48
H(16A)	-2382	2856	9598	44
H(16B)	-474	2734	10321	44
H(16C)	-1895	2167	9985	44
H(17A)	-2777	3272	8298	41
H(17B)	-2679	3036	7297	41
H(17C)	-1247	3571	7749	41

**Tabelle 20.7.** Torsionswinkel in  $^\circ$ .

C(13)-C(2)-C(3)-O(1)	109.92(16)	C(10)-C(2)-C(3)-O(1)	-123.35(14)
P-C(2)-C(3)-O(1)	-8.65(16)	C(13)-C(2)-C(3)-C(12)	-132.78(16)
C(10)-C(2)-C(3)-C(12)	-6.05(17)	P-C(2)-C(3)-C(12)	108.66(13)
C(13)-C(2)-C(3)-C(14)	-7.4(2)	C(10)-C(2)-C(3)-C(14)	119.38(16)
P-C(2)-C(3)-C(14)	-125.91(14)	O(1)-C(1)-C(4)-C(9)	49.1(2)
P-C(1)-C(4)-C(9)	-67.2(2)	O(1)-C(1)-C(4)-C(5)	-129.55(16)
P-C(1)-C(4)-C(5)	114.10(16)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.7(3)
C(1)-C(4)-C(5)-C(6)	177.94(17)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.3(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.6(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.5(3)	C(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-178.17(17)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.2(3)	C(13)-C(2)-C(10)-C(11)	132.56(15)
C(3)-C(2)-C(10)-C(11)	6.20(17)	P-C(2)-C(10)-C(11)	-105.27(13)
C(13)-C(2)-C(10)-C(15)	9.0(2)	C(3)-C(2)-C(10)-C(15)	-117.31(16)
P-C(2)-C(10)-C(15)	131.22(14)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	121.41(18)
C(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-4.3(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-58.0(2)
C(2)-C(10)-C(11)-C(16)	176.29(15)	C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-1.3(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	179.28(17)	C(16)-C(11)-C(12)-C(3)	179.67(17)
C(10)-C(11)-C(12)-C(3)	0.3(2)	O(1)-C(3)-C(12)-C(11)	120.68(16)
C(14)-C(3)-C(12)-C(11)	-123.63(17)	C(2)-C(3)-C(12)-C(11)	3.77(19)
O(1)-C(3)-C(12)-C(17)	-58.4(2)	C(14)-C(3)-C(12)-C(17)	57.3(2)
C(2)-C(3)-C(12)-C(17)	-175.31(15)	C(4)-C(1)-O(1)-C(3)	-175.15(14)

P-C(1)-O(1)-C(3)	-50.27(14)	C(12)-C(3)-O(1)-C(1)	-74.38(16)
C(14)-C(3)-O(1)-C(1)	164.19(14)	C(2)-C(3)-O(1)-C(1)	39.34(18)
O(1)-C(1)-P-F	-63.17(11)	C(4)-C(1)-P-F	57.01(14)
O(1)-C(1)-P-C(2)	37.48(11)	C(4)-C(1)-P-C(2)	57.67(14)
O(1)-C(1)-P-Cr	174.82(7)	C(4)-C(1)-P-Cr	-64.99(15)
C(13)-C(2)-P-F	-39.59(13)	C(10)-C(2)-P-F	-165.31(11)
C(3)-C(2)-P-F	82.57(12)	C(13)-C(2)-P-C(1)	-138.26(13)
C(10)-C(2)-P-C(1)	96.03(12)	C(3)-C(2)-P-C(1)	-16.09(12)
C(13)-C(2)-P-Cr	87.53(13)	C(10)-C(2)-P-Cr	-38.18(14)
C(3)-C(2)-P-Cr	-150.31(9)	O(2)-C(18)-Cr-C(22)	86(7)
O(2)-C(18)-Cr-C(20)	-94(7)	O(2)-C(18)-Cr-C(19)	-4(7)
O(2)-C(18)-Cr-C(21)	179(100)	O(2)-C(18)-Cr-P	6(8)
O(6)-C(22)-Cr-C(18)	-173(100)	O(6)-C(22)-Cr-C(20)	20(73)
O(6)-C(22)-Cr-C(19)	-86(72)	O(6)-C(22)-Cr-C(21)	97(100)
O(6)-C(22)-Cr-P	4(72)	O(4)-C(20)-Cr-C(18)	-22(16)
O(4)-C(20)-Cr-C(22)	145(15)	O(4)-C(20)-Cr-C(19)	-109(16)
O(4)-C(20)-Cr-C(21)	67(16)	O(4)-C(20)-Cr-P	161(16)
O(3)-C(19)-Cr-C(18)	-22(2)	O(3)-C(19)-Cr-C(22)	-113(2)
O(3)-C(19)-Cr-C(20)	68(2)	O(3)-C(19)-Cr-C(21)	21(3)
O(3)-C(19)-Cr-P	158(2)	O(5)-C(21)-Cr-C(18)	48(4)
O(5)-C(21)-Cr-C(22)	139(4)	O(5)-C(21)-Cr-C(20)	-43(4)
O(5)-C(21)-Cr-C(19)	5(5)	O(5)-C(21)-Cr-P	-133(4)
F-P-Cr-C(18)	-79.6(10)	C(1)-P-Cr-C(18)	36.1(10)
C(2)-P-Cr-C(18)	157.8(10)	F-P-Cr-C(22)	-159.83(7)
C(1)-P-Cr-C(22)	-44.11(8)	C(2)-P-Cr-C(22)	77.54(9)
F-P-Cr-C(20)	20.63(7)	C(1)-P-Cr-C(20)	136.34(9)
C(2)-P-Cr-C(20)	-102.00(9)	F-P-Cr-C(19)	-69.05(7)
C(1)-P-Cr-C(19)	46.67(9)	C(2)-P-Cr-C(19)	168.32(9)
F-P-Cr-C(21)	107.96(7)	C(1)-P-Cr-C(21)	-136.33(9)
C(2)-P-Cr-C(21)	-14.67(9)		

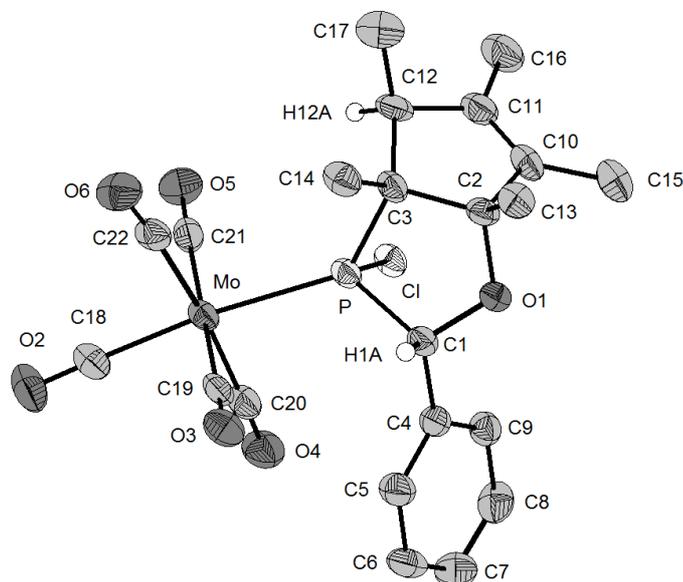
**Tabelle 20.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 71c.

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C13-H13B...F (WB1)	2.835(2)	0.98	2.42	105
C9-H9...F (WB2)	3.006(2)	0.95	2.49	114
C5-H5...F' (WB3)	3.112(2)	0.95	2.34	139
C13-H13C...O6' (WB4)	3.489(2)	0.98	2.58	154

21. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa P$ ]molybdän(0)} (**83b**)

Bewertet mit [A1]; vom 27.05.2010

Publiziert in [70]; CCDC-792197



**Tabelle 21.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **83c**.

Identifikationscode	GSTR158, Greg1290	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClMoO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	544.76	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 17.3419(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.8710(9) Å	$\beta = 109.209(5)^\circ$
	c = 14.7056(10) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2377.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.522 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.766 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1104	
Kristallgröße	0.32 x 0.32 x 0.32 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.49 to 28.00 °	
Indexgrößen	-16<= <i>h</i> <=22, -13<= <i>k</i> <=12, -19<= <i>l</i> <=15	
Reflexe gemessen / unabhängig	15770 / 5577 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0899]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	97.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.8644 und 0.7822	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5577 / 0 / 286	
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.912	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0437, <i>wR</i> 2 = 0.0837	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1124, <i>wR</i> 2 = 0.1008	
Extinktionskoeffizient	0.0010(3)	

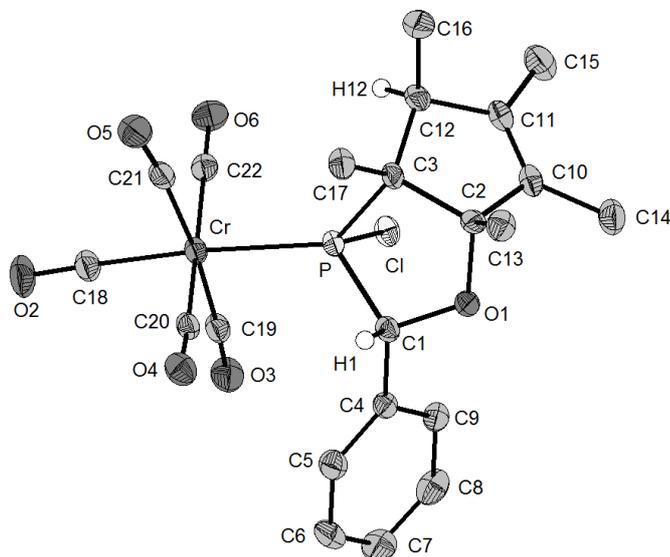
Größtes Maximum und Minimum

0.964 und -0.924 e·Å<sup>-3</sup>

22. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en-κP]chrom(0)} (**83c**)

Bewertet mit [A1]; vom 30.03.2010

Publiziert in [70]; CCDC-792196

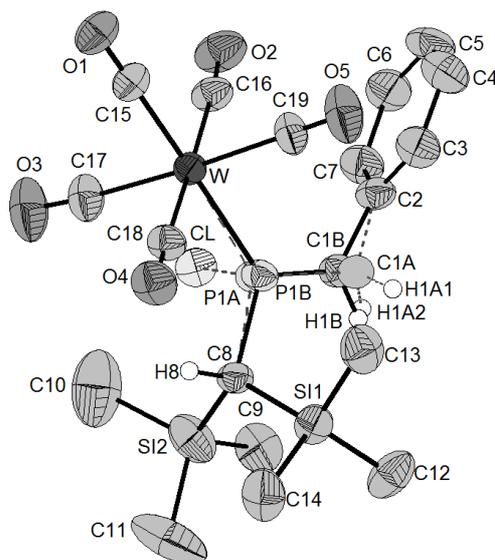


**Tabelle 22.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **83c**.

Identifikationscode	GSTR142, Greg1230b	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClCrO <sub>6</sub> P	
Molare Masse	500.82	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 17.0457(9) Å	α = 90 °
	b = 9.8476(4) Å	β = 109.103(3)°
	c = 14.5174(9) Å	γ = 90 °
Elementarzellenvolumen	2302.7(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.445 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.717 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1032	
Kristallgröße	0.6 x 0.36 x 0.32 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.53 to 28.00 °	
Indexgrößen	-22<=h<=19, -11<=k<=13, -19<=l<=15	
Reflexe gemessen / unabhängig	14725 / 5411 [R <sub>int</sub> = 0.0725]	
Vollständigkeit für θ = 28.00	97.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.8644 und 0.7822	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5411 / 7 / 285	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.942	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0790	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.0883	
Größtes Maximum und Minimum	0.496 und -0.599e·Å <sup>-3</sup>	

18. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-  
[3.3.0]-oct-2-en-κP]wolfram(0)} (77a).....289
29. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-  
[3.3.0]-oct-2-en-κP]molybdän(0)} (77b).....290
30. {Pentacarbonyl[6-flouro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxa-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-  
[3.3.0]-oct-2-en-κP]chrom(0)} (77c).....296
31. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-  
[3.3.0]-oct-2-en-κP]molybdän(0)} (83b).....302
32. {Pentacarbonyl[6-chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-8-oxo-7-phenyl-6-phospha-bicyclo-  
[3.3.0]-oct-2-en-κP]chrom(0)} (83c).....303
- Mischkristallprodukt von {Pentacarbonyl[(bis(trimethylsilyl)methyl)-1-phenylmethylen-  
phosphan]wolfram(0)} (96a') und {Pentacarbonyl[(bis(trimethylsilyl)chlorophosphan]  
wolfram(0)} (97a)

Verhältnis: 67/33; vom 11.05.2011



**Tabelle 23.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 96a'-97a.

Identifikationscode	I:\xray\seb59\nachmul\cocrist\test\seb59	
Gerätetyp	STOE IPDS 2T	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>25.33</sub> Cl <sub>0.33</sub> O <sub>5</sub> PSi <sub>2</sub> W	
Molare Masse	616.30	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Elementarzelle	a = 8.9321(3) Å	α = 87.946(3) °
	b = 10.5034(3) Å	β = 88.720(3) °
	c = 14.2844(5) Å	γ = 66.964(2) °

Elementarzellenvolumen	1232.42(7) Å <sup>3</sup>
Z, Berechnete Dichte	2, 1.661 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4.909 mm <sup>-1</sup>
F(000)	604.6
Kristallgröße	0.20 x 0.16 x 0.08 mm
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.59 to 27.00 °
Indexgrößen	-11=h<=11, -13=k<=13, -18<=l<=18
Reflexe gemessen / unabhängig	35889 / 5936 [R <sub>int</sub> = 0.0672]
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.69921 und 0.44549
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	5936 / 40 / 288
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.000
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0858
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0875
Extinktionskoeffizient	0.0136(8)
Größtes Maximum und Minimum	1.398 und -1.485 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 23.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å  $\times 10^3$ ) für **96a'-97a**. U(eq) wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(2)	5422(6)	6137(5)	8962(3)	40(1)
C(3)	3880(7)	6769(6)	8579(4)	50(1)
C(4)	2682(8)	7887(7)	9012(5)	60(2)
C(5)	3020(8)	8353(6)	9822(4)	57(2)
C(6)	4551(8)	7731(6)	10223(4)	56(1)
C(7)	5741(7)	6621(6)	9800(4)	50(1)
C(8)	9239(6)	3763(4)	7102(3)	37(1)
C(9)	10778(8)	2316(8)	9013(4)	64(2)
C(10)	12173(13)	4126(13)	7840(7)	107(3)
C(11)	12508(11)	1314(11)	7182(7)	113(4)
C(12)	7993(10)	1416(7)	7490(4)	62(2)
C(13)	6135(8)	3772(8)	6130(5)	61(2)
C(14)	9414(9)	1778(8)	5560(5)	67(2)
C(15)	6556(6)	9334(5)	5914(3)	41(1)
C(16)	6381(7)	8623(5)	7873(4)	43(1)
C(17)	9351(7)	7492(7)	6866(4)	50(1)
C(18)	7768(6)	6490(5)	5452(3)	40(1)
C(19)	4723(6)	7722(6)	6421(4)	45(1)
O(1)	6287(5)	10347(4)	5503(3)	53(1)
O(2)	6044(7)	9251(4)	8527(3)	64(1)
O(3)	10559(6)	7531(7)	6989(4)	79(2)
O(4)	8145(6)	5907(5)	4778(3)	57(1)
O(5)	3462(5)	7836(6)	6252(3)	69(1)
Si(1)	8191(2)	2671(2)	6585(1)	44(1)
Si(2)	11143(2)	2864(2)	7796(1)	61(1)
W	7060(1)	7556(1)	6655(1)	32(1)
P(1A)	7955(15)	5352(14)	7711(7)	34(1)
Cl	9385(5)	5682(4)	8754(3)	44(1)
C(1A)	6540(40)	4920(40)	8513(17)	38(1)

P(1B)	7699(6)	5358(6)	7498(3)	37(1)
C(1B)	6825(17)	5020(20)	8468(8)	38(1)

**Tabelle 23.3.** Bindungslängen in Å.

C(2)-C(3)	1.389(8)	C(2)-C(7)	1.395(7)	C(2)-C(1A)	1.44(4)
C(2)-C(1B)	1.520(18)	C(3)-C(4)	1.394(8)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.357(9)	C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.390(9)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.381(8)	C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-P(1B)	1.802(7)	C(8)-P(1A)	1.849(14)
C(8)-Si(2)	1.876(5)	C(8)-Si(1)	1.917(5)	C(8)-H(8)	1.0000
C(9)-Si(2)	1.873(7)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800	C(10)-Si(2)	1.890(10)	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-Si(2)	1.846(9)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si(1)	1.867(6)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(13)-Si(1)	1.863(7)	C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800	C(14)-Si(1)	1.856(6)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-O(1)	1.137(6)	C(15)-W	2.009(5)	C(16)-O(2)	1.129(6)
C(16)-W	2.052(5)	C(17)-O(3)	1.114(7)	C(17)-W	2.050(5)
C(18)-O(4)	1.131(6)	C(18)-W	2.036(5)	C(19)-O(5)	1.117(7)
C(19)-W	2.059(5)	W-P(1B)	2.430(6)	W-P(1A)	2.575(13)
P(1A)-C(1A)	1.86(2)	P(1A)-Cl	2.107(9)	C(1A)-H(1A1)	0.9900
C(1A)-H(1A2)	0.9900	P(1B)-C(1B)	1.669(10)	C(1B)-H(1B)	0.9500

**Tabelle 23.4.** Bindungswinkel in °.

C(3)-C(2)-C(7)	118.8(5)	C(3)-C(2)-C(1A)	117.1(12)
C(7)-C(2)-C(1A)	123.8(12)	C(3)-C(2)-C(1B)	122.9(6)
C(7)-C(2)-C(1B)	118.1(6)	C(1A)-C(2)-C(1B)	11.8(11)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(5)	C(2)-C(3)-H(3)	119.6
C(4)-C(3)-H(3)	119.6	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(6)
C(5)-C(4)-H(4)	120.2	C(3)-C(4)-H(4)	120.2
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(5)	C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7	C(7)-C(6)-C(5)	120.0(6)
C(7)-C(6)-H(6)	120.0	C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(6)-C(7)-C(2)	120.1(6)	C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(2)-C(7)-H(7)	119.9	P(1B)-C(8)-P(1A)	12.0(3)
P(1B)-C(8)-Si(2)	120.4(3)	P(1A)-C(8)-Si(2)	108.4(4)
P(1B)-C(8)-Si(1)	108.6(3)	P(1A)-C(8)-Si(1)	117.9(4)
Si(2)-C(8)-Si(1)	118.7(2)	P(1B)-C(8)-H(8)	99.1
P(1A)-C(8)-H(8)	103.1	Si(2)-C(8)-H(8)	103.1
Si(1)-C(8)-H(8)	103.1	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(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(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(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	O(1)-C(15)-W	178.9(5)
O(2)-C(16)-W	176.6(5)	O(3)-C(17)-W	176.2(6)
O(4)-C(18)-W	179.2(5)	O(5)-C(19)-W	176.7(5)
C(14)-Si(1)-C(13)	106.2(3)	C(14)-Si(1)-C(12)	111.8(3)
C(13)-Si(1)-C(12)	109.2(3)	C(14)-Si(1)-C(8)	107.8(3)
C(13)-Si(1)-C(8)	111.6(3)	C(12)-Si(1)-C(8)	110.3(3)
C(11)-Si(2)-C(9)	108.2(4)	C(11)-Si(2)-C(8)	109.8(4)
C(9)-Si(2)-C(8)	114.0(3)	C(11)-Si(2)-C(10)	108.5(6)
C(9)-Si(2)-C(10)	110.1(4)	C(8)-Si(2)-C(10)	106.2(4)
C(15)-W-C(18)	89.5(2)	C(15)-W-C(17)	88.4(2)
C(18)-W-C(17)	92.0(2)	C(15)-W-C(16)	90.6(2)
C(18)-W-C(16)	179.2(2)	C(17)-W-C(16)	87.2(2)
C(15)-W-C(19)	88.8(2)	C(18)-W-C(19)	88.7(2)
C(17)-W-C(19)	177.1(2)	C(16)-W-C(19)	92.1(2)
C(15)-W-P(1B)	177.86(19)	C(18)-W-P(1B)	88.33(18)
C(17)-W-P(1B)	91.7(2)	C(16)-W-P(1B)	91.51(18)
C(19)-W-P(1B)	91.13(19)	C(15)-W-P(1A)	173.1(2)
C(18)-W-P(1A)	93.8(3)	C(17)-W-P(1A)	85.5(3)
C(16)-W-P(1A)	86.0(3)	C(19)-W-P(1A)	97.3(3)
P(1B)-W-P(1A)	8.2(2)	C(8)-P(1A)-C(1A)	108.1(15)
C(8)-P(1A)-Cl	107.6(6)	C(1A)-P(1A)-Cl	97.0(9)
C(8)-P(1A)-W	113.7(5)	C(1A)-P(1A)-W	123.3(14)
Cl-P(1A)-W	104.8(5)	C(2)-C(1A)-P(1A)	111(2)
C(2)-C(1A)-H(1A1)	109.4	P(1A)-C(1A)-H(1A1)	109.4
C(2)-C(1A)-H(1A2)	109.4	P(1A)-C(1A)-H(1A2)	109.4
H(1A1)-C(1A)-H(1A2)	108.0	C(1B)-P(1B)-C(8)	108.8(8)
C(1B)-P(1B)-W	128.6(8)	C(8)-P(1B)-W	122.6(3)
C(2)-C(1B)-P(1B)	122.3(11)	C(2)-C(1B)-H(1B)	118.8
P(1B)-C(1B)-H(1B)	118.8		

**Tabelle 23.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	50(3)	31(2)	35(2)	-3(2)	6(2)	-11(2)
C(3)	55(3)	55(3)	35(2)	-9(2)	4(2)	-18(2)
C(4)	49(3)	63(4)	54(3)	2(3)	4(3)	-7(3)
C(5)	62(3)	43(3)	47(3)	-7(2)	20(3)	-1(2)

C(6)	67(4)	56(3)	45(3)	-18(3)	15(3)	-23(3)
C(7)	53(3)	51(3)	41(3)	-8(2)	6(2)	-15(2)
C(8)	40(2)	29(2)	37(2)	-4(2)	6(2)	-10(2)
C(9)	60(4)	79(4)	48(3)	5(3)	-9(3)	-23(3)
C(10)	108(6)	167(8)	81(5)	21(5)	-28(4)	-91(6)
C(11)	76(5)	113(6)	85(5)	-6(5)	4(4)	34(4)
C(12)	103(5)	56(3)	45(3)	-9(3)	7(3)	-48(4)
C(13)	56(3)	74(4)	60(4)	-8(3)	-6(3)	-32(3)
C(14)	79(4)	88(5)	49(3)	-31(3)	20(3)	-48(4)
C(15)	49(3)	40(2)	38(2)	2(2)	-4(2)	-22(2)
C(16)	58(3)	35(2)	35(2)	-7(2)	6(2)	-17(2)
C(17)	44(3)	66(3)	46(3)	10(2)	-6(2)	-28(3)
C(18)	45(3)	42(2)	30(2)	-4(2)	5(2)	-14(2)
C(19)	33(2)	55(3)	47(3)	4(2)	1(2)	-20(2)
O(1)	68(3)	46(2)	49(2)	11(2)	-13(2)	-29(2)
O(2)	96(3)	48(2)	47(2)	-9(2)	11(2)	-28(2)
O(3)	57(3)	122(5)	72(3)	22(3)	-12(2)	-53(3)
O(4)	64(3)	63(2)	42(2)	-12(2)	9(2)	-23(2)
O(5)	49(2)	104(4)	62(3)	21(3)	-8(2)	-38(2)
Si(1)	53(1)	46(1)	36(1)	-7(1)	4(1)	-23(1)
Si(2)	43(1)	83(1)	45(1)	0(1)	-3(1)	-13(1)
W	34(1)	32(1)	31(1)	-3(1)	2(1)	-13(1)
P(1A)	37(2)	31(1)	30(2)	-3(2)	4(1)	-10(1)
Cl	50(2)	46(2)	36(2)	-4(1)	-4(1)	-19(2)
C(1A)	43(4)	32(4)	36(2)	-2(2)	8(2)	-12(3)
P(1B)	40(2)	32(1)	32(2)	-2(2)	6(1)	-7(1)
C(1B)	44(4)	33(3)	36(2)	-2(2)	8(2)	-12(3)

**Tabelle 23.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	3638	6437	8016	59
H(4)	1635	8320	8741	72
H(5)	2202	9111	10119	68
H(6)	4778	8071	10787	67
H(7)	6780	6185	10082	60
H(8)	9632	4129	6534	44
H(9A)	10106	1771	8987	76
H(9B)	10215	3137	9384	76
H(9C)	11822	1752	9304	76
H(10A)	12295	4454	7203	128
H(10B)	13249	3664	8124	128
H(10C)	11511	4915	8217	128
H(11A)	12700	1577	6540	135
H(11B)	12002	638	7169	135
H(11C)	13546	903	7513	135
H(12C)	7361	929	7236	75
H(12B)	7437	1916	8045	75
H(12A)	9078	745	7663	75
H(13A)	6246	4312	5578	73

H(13B)	5505	4401	6616	73
H(13C)	5572	3182	5955	73
H(14A)	10471	1103	5772	80
H(14B)	9580	2460	5129	80
H(14C)	8837	1301	5236	80
H(1A1)	5928	4500	8153	46
H(1A2)	7179	4233	8996	46
H(1B)	7218	4102	8720	46

**Tabelle 23.7.** Torsionswinkel in °.

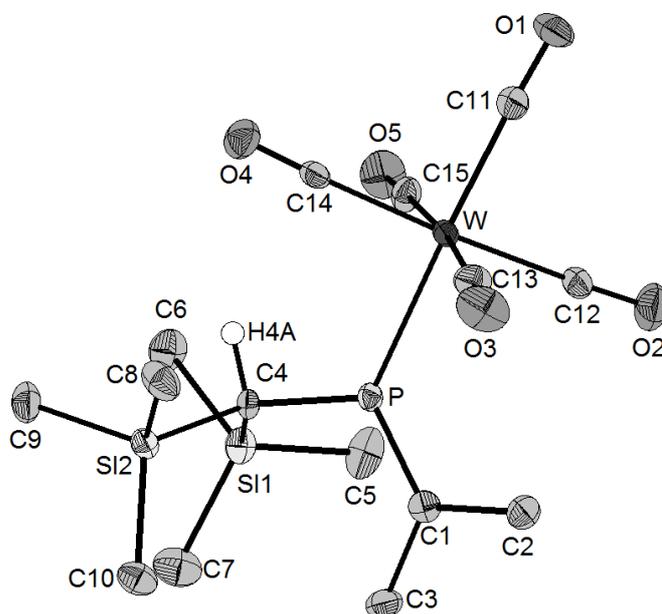
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	1.4(9)	C(1A)-C(2)-C(3)-C(4)	175.1(11)
C(1B)-C(2)-C(3)-C(4)	-173.1(7)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.8(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(10)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.6(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	1.3(9)	C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.7(8)
C(1A)-C(2)-C(7)-C(6)	-174.9(12)	C(1B)-C(2)-C(7)-C(6)	173.1(7)
P(1B)-C(8)-Si(1)-C(14)	142.7(4)	P(1A)-C(8)-Si(1)-C(14)	151.0(5)
Si(2)-C(8)-Si(1)-C(14)	-74.9(4)	P(1B)-C(8)-Si(1)-C(13)	26.5(4)
P(1A)-C(8)-Si(1)-C(13)	34.8(6)	Si(2)-C(8)-Si(1)-C(13)	168.9(3)
P(1B)-C(8)-Si(1)-C(12)	-95.0(4)	P(1A)-C(8)-Si(1)-C(12)	-86.7(5)
Si(2)-C(8)-Si(1)-C(12)	47.4(4)	P(1B)-C(8)-Si(2)-C(11)	-177.4(5)
P(1A)-C(8)-Si(2)-C(11)	-177.3(6)	Si(1)-C(8)-Si(2)-C(11)	44.7(5)
P(1B)-C(8)-Si(2)-C(9)	61.0(5)	P(1A)-C(8)-Si(2)-C(9)	61.2(6)
Si(1)-C(8)-Si(2)-C(9)	-76.9(4)	P(1B)-C(8)-Si(2)-C(10)	-60.3(5)
P(1A)-C(8)-Si(2)-C(10)	-60.1(6)	Si(1)-C(8)-Si(2)-C(10)	161.8(4)
O(1)-C(15)-W-C(18)	-126(27)	O(1)-C(15)-W-C(17)	-34(27)
O(1)-C(15)-W-C(16)	54(27)	O(1)-C(15)-W-C(19)	146(27)
O(1)-C(15)-W-P(1B)	-126(26)	O(1)-C(15)-W-P(1A)	-7(28)
O(4)-C(18)-W-C(15)	-52(36)	O(4)-C(18)-W-C(17)	-141(36)
O(4)-C(18)-W-C(16)	-153(31)	O(4)-C(18)-W-C(19)	36(36)
O(4)-C(18)-W-P(1B)	127(36)	O(4)-C(18)-W-P(1A)	134(36)
O(3)-C(17)-W-C(15)	43(8)	O(3)-C(17)-W-C(18)	132(8)
O(3)-C(17)-W-C(16)	-48(8)	O(3)-C(17)-W-C(19)	29(11)
O(3)-C(17)-W-P(1B)	-139(8)	O(3)-C(17)-W-P(1A)	-134(8)
O(2)-C(16)-W-C(15)	-40(9)	O(2)-C(16)-W-C(18)	61(17)
O(2)-C(16)-W-C(17)	48(9)	O(2)-C(16)-W-C(19)	-129(9)
O(2)-C(16)-W-P(1B)	140(9)	O(2)-C(16)-W-P(1A)	134(9)
O(5)-C(19)-W-C(15)	38(10)	O(5)-C(19)-W-C(18)	-52(10)
O(5)-C(19)-W-C(17)	52(12)	O(5)-C(19)-W-C(16)	128(10)
O(5)-C(19)-W-P(1B)	-140(10)	O(5)-C(19)-W-P(1A)	-145(10)
P(1B)-C(8)-P(1A)-C(1A)	87(3)	Si(2)-C(8)-P(1A)-C(1A)	-92.1(11)
Si(1)-C(8)-P(1A)-C(1A)	46.3(11)	P(1B)-C(8)-P(1A)-Cl	-169(3)
Si(2)-C(8)-P(1A)-Cl	11.7(7)	Si(1)-C(8)-P(1A)-Cl	150.1(4)
P(1B)-C(8)-P(1A)-W	-53(3)	Si(2)-C(8)-P(1A)-W	127.2(3)
Si(1)-C(8)-P(1A)-W	-94.4(5)	C(15)-W-P(1A)-C(8)	-106(3)
C(18)-W-P(1A)-C(8)	12.7(5)	C(17)-W-P(1A)-C(8)	-79.0(5)
C(16)-W-P(1A)-C(8)	-166.5(5)	C(19)-W-P(1A)-C(8)	101.9(5)
P(1B)-W-P(1A)-C(8)	61(3)	C(15)-W-P(1A)-C(1A)	120(3)
C(18)-W-P(1A)-C(1A)	-121.2(13)	C(17)-W-P(1A)-C(1A)	147.1(13)
C(16)-W-P(1A)-C(1A)	59.6(13)	C(19)-W-P(1A)-C(1A)	-32.0(13)
P(1B)-W-P(1A)-C(1A)	-73(3)	C(15)-W-P(1A)-Cl	11(3)

C(18)-W-P(1A)-Cl	129.8(5)	C(17)-W-P(1A)-Cl	38.2(5)
C(16)-W-P(1A)-Cl	-49.3(5)	C(19)-W-P(1A)-Cl	-141.0(5)
P(1B)-W-P(1A)-Cl	178(3)	C(3)-C(2)-C(1A)-P(1A)	98.6(14)
C(7)-C(2)-C(1A)-P(1A)	-88.2(17)	C(1B)-C(2)-C(1A)-P(1A)	-24(7)
C(8)-P(1A)-C(1A)-C(2)	-175.8(13)	Cl-P(1A)-C(1A)-C(2)	73.1(17)
W-P(1A)-C(1A)-C(2)	-40(2)	P(1A)-C(8)-P(1B)-C(1B)	-70(3)
Si(2)-C(8)-P(1B)-C(1B)	-69.0(6)	Si(1)-C(8)-P(1B)-C(1B)	72.6(5)
P(1A)-C(8)-P(1B)-W	112(3)	Si(2)-C(8)-P(1B)-W	112.9(3)
Si(1)-C(8)-P(1B)-W	-105.4(3)	C(15)-W-P(1B)-C(1B)	-148(5)
C(18)-W-P(1B)-C(1B)	-148.9(6)	C(17)-W-P(1B)-C(1B)	119.2(6)
C(16)-W-P(1B)-C(1B)	32.0(6)	C(19)-W-P(1B)-C(1B)	-60.2(6)
P(1A)-W-P(1B)-C(1B)	79(3)	C(15)-W-P(1B)-C(8)	30(5)
C(18)-W-P(1B)-C(8)	28.8(3)	C(17)-W-P(1B)-C(8)	-63.1(3)
C(16)-W-P(1B)-C(8)	-150.4(3)	C(19)-W-P(1B)-C(8)	117.5(3)
P(1A)-W-P(1B)-C(8)	-103(3)	C(3)-C(2)-C(1B)-P(1B)	68.7(10)
C(7)-C(2)-C(1B)-P(1B)	-105.9(9)	C(1A)-C(2)-C(1B)-P(1B)	132(8)
C(8)-P(1B)-C(1B)-C(2)	-177.5(7)	W-P(1B)-C(1B)-C(2)	0.5(11)

---

24. {Pentacarbonyl{[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-dimethylmethylen-phosphan- $\kappa P$ ] wolfram(0)}  
 [W(CO)<sub>5</sub>{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>PCHMe<sub>2</sub>}] (**98a**)

Bewertet mit [AA1], vom 24.02.2012



**Tabelle 24.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **98a**.

Identifikationscode	GSTR230, 1968
Gerätetyp	Nonius KappaCCD
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> PSi <sub>2</sub> W
Molare Masse	556.35
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $P 2_1 2_1 2_1$
Elementarzelle	a = 10.3992(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.5300(4) Å $\beta = 90^\circ$ c = 15.6236(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2198.26(11) Å <sup>3</sup>
Z, Berechnete Dichte	4, 1.681 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5.455 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1088
Kristallgröße	0.79 x 0.17 x 0.10 mm
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.35 to 27.99 °
Indexgrößen	-13= $h$ ≤11, -17= $k$ ≤17, -20≤ $l$ ≤19
Reflexe gemessen / unabhängig	17497 / 5179 [ $R_{\text{int}} = 0.0671$ ]
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)
Max. und min. Transmission	0.6115 und 0.0988
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	5179 / 2 / 225
Goodness-of-fit an $F^2$	1.024
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0276$ , $wR_2 = 0.0562$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0304$ , $wR_2 = 0.0569$
Absoluter Strukturparameter	-0.019(6)

**Tabelle 24.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å  $\times 10^3$ ) für **98a**. U(eq) wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2431(4)	11302(3)	9299(3)	18(1)
C(2)	1086(4)	11631(3)	9512(3)	22(1)
C(3)	3459(5)	12020(3)	9542(3)	24(1)
C(4)	4356(4)	9895(3)	8666(3)	14(1)
C(5)	4265(5)	11508(4)	7245(3)	33(1)
C(6)	6086(5)	9780(4)	7105(3)	28(1)
C(7)	6609(5)	11412(4)	8392(3)	32(1)
C(8)	4127(5)	8573(3)	10259(3)	29(1)
C(9)	6662(5)	8746(4)	9286(3)	29(1)
C(10)	5717(4)	10406(3)	10441(3)	25(1)
C(11)	-445(5)	8281(3)	7718(3)	23(1)
C(12)	3(4)	10319(3)	7776(3)	20(1)
C(13)	123(4)	9134(4)	9403(3)	24(1)
C(14)	1952(4)	7868(3)	8546(3)	18(1)
C(15)	1989(4)	9101(4)	7096(3)	21(1)
O(1)	-1272(3)	7834(3)	7428(2)	34(1)
O(2)	-533(3)	10982(3)	7486(2)	36(1)
O(3)	-290(4)	9135(3)	10077(2)	39(1)
O(4)	2488(3)	7154(2)	8705(2)	29(1)
O(5)	2579(3)	9103(3)	6482(2)	36(1)
P	2666(1)	10215(1)	8818(1)	14(1)
Si(1)	5325(1)	10666(1)	7866(1)	20(1)
Si(2)	5207(1)	9430(1)	9668(1)	17(1)
W	974(1)	9113(1)	8214(1)	14(1)

**Tabelle 24.3.** Bindungslängen in Å.

C(1)-C(3)	1.494(6)	C(1)-C(2)	1.504(6)	C(1)-P	1.669(5)
C(2)-H(2A)	0.9800	C(2)-H(2B)	0.9800	C(2)-H(2C)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9800	C(3)-H(3B)	0.9800	C(3)-H(3A)	0.9800
C(4)-P	1.825(4)	C(4)-Si(2)	1.907(4)	C(4)-Si(1)	1.914(4)
C(4)-H(4A)	1.0000	C(5)-Si(1)	1.859(5)	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800	C(6)-Si(1)	1.864(5)
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800	C(6)-H(6C)	0.9800
C(7)-Si(1)	1.865(5)	C(7)-H(7A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800	C(8)-Si(2)	1.860(5)	C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800	C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-Si(2)	1.871(5)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si(2)	1.866(4)	C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-O(1)	1.145(5)	C(11)-W	2.011(5)
C(12)-O(2)	1.150(5)	C(12)-W	2.036(4)	C(13)-O(3)	1.136(5)
C(13)-W	2.059(4)	C(14)-O(4)	1.143(5)	C(14)-W	2.035(4)
C(15)-O(5)	1.138(5)	C(15)-W	2.041(4)	P-W	2.4919(11)

**Tabelle 24.4.** Bindungswinkel in °.

C(3)-C(1)-C(2)	114.6(4)	C(3)-C(1)-P	125.6(3)
C(2)-C(1)-P	119.7(3)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(1)-C(3)-H(3B)	109.5	H(3C)-C(3)-H(3B)	109.5
C(1)-C(3)-H(3A)	109.5	H(3C)-C(3)-H(3A)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3A)	109.5	P-C(4)-Si(2)	114.8(2)
P-C(4)-Si(1)	117.6(2)	Si(2)-C(4)-Si(1)	118.1(2)
P-C(4)-H(4A)	100.4	Si(2)-C(4)-H(4A)	100.4
Si(1)-C(4)-H(4A)	100.4	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(1)-C(6)-H(6A)	109.5
Si(1)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Si(1)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	Si(1)-C(7)-H(7A)	109.5
Si(1)-C(7)-H(7B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
Si(1)-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	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	O(1)-C(11)-W	177.8(4)
O(2)-C(12)-W	176.3(4)	O(3)-C(13)-W	176.7(4)
O(4)-C(14)-W	177.5(4)	O(5)-C(15)-W	178.5(4)
C(1)-P-C(4)	114.1(2)	C(1)-P-W	126.45(16)
C(4)-P-W	119.27(14)	C(5)-Si(1)-C(6)	108.2(2)
C(5)-Si(1)-C(7)	108.8(2)	C(6)-Si(1)-C(7)	109.0(2)
C(5)-Si(1)-C(4)	111.2(2)	C(6)-Si(1)-C(4)	106.8(2)
C(7)-Si(1)-C(4)	112.6(2)	C(8)-Si(2)-C(10)	107.0(2)
C(8)-Si(2)-C(9)	109.8(2)	C(10)-Si(2)-C(9)	109.1(2)
C(8)-Si(2)-C(4)	109.5(2)	C(10)-Si(2)-C(4)	115.4(2)
C(9)-Si(2)-C(4)	106.0(2)	C(11)-W-C(14)	90.08(17)
C(11)-W-C(12)	87.48(18)	C(14)-W-C(12)	175.15(17)
C(11)-W-C(15)	92.63(18)	C(14)-W-C(15)	87.33(18)
C(12)-W-C(15)	88.60(18)	C(11)-W-C(13)	92.28(19)
C(14)-W-C(13)	89.76(18)	C(12)-W-C(13)	94.52(19)
C(15)-W-C(13)	174.29(17)	C(11)-W-P	177.27(13)
C(14)-W-P	92.62(12)	C(12)-W-P	89.86(12)
C(15)-W-P	87.91(13)	C(13)-W-P	87.32(13)

**Tabelle 24.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	19(2)	21(2)	15(2)	0(2)	1(2)	0(2)
C(2)	21(2)	23(2)	21(2)	-3(2)	2(2)	2(2)
C(3)	24(2)	19(2)	29(2)	-7(2)	1(2)	-1(2)
C(4)	11(2)	16(2)	14(2)	1(2)	0(2)	3(2)
C(5)	33(3)	33(3)	34(3)	13(2)	12(2)	9(2)
C(6)	27(3)	34(2)	24(2)	0(2)	7(2)	4(2)
C(7)	31(3)	35(3)	31(3)	0(2)	7(2)	-13(2)
C(8)	30(3)	29(2)	29(2)	11(2)	-11(2)	-7(2)
C(9)	25(2)	31(2)	31(3)	-1(2)	-8(2)	10(2)
C(10)	28(3)	30(2)	18(2)	-3(2)	-2(2)	-4(2)
C(11)	20(2)	23(2)	24(2)	-3(2)	-1(2)	2(2)
C(12)	18(2)	23(2)	18(2)	-2(2)	-5(2)	1(2)
C(13)	21(2)	27(2)	25(2)	-7(2)	5(2)	-3(2)
C(14)	16(2)	21(2)	17(2)	-4(2)	-3(2)	-2(2)
C(15)	22(2)	24(2)	17(2)	-1(2)	0(2)	6(2)
O(1)	23(2)	37(2)	40(2)	-12(2)	-7(2)	-5(2)
O(2)	34(2)	35(2)	38(2)	4(2)	-5(2)	12(2)
O(3)	39(2)	57(2)	22(2)	-5(2)	10(2)	-9(2)
O(4)	35(2)	25(2)	28(2)	1(2)	-5(2)	7(2)
O(5)	37(2)	50(2)	20(2)	-2(2)	8(2)	4(2)
P	11(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
Si(1)	17(1)	24(1)	17(1)	2(1)	4(1)	3(1)
Si(2)	16(1)	18(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
W	12(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)

**Tabelle 24.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	912	12266	9233	26
H(2B)	1001	11705	10133	26
H(2C)	470	11136	9307	26
H(3C)	4304	11731	9421	29
H(3B)	3394	12171	10154	29
H(3A)	3354	12629	9210	29
H(4A)	4267	9264	8339	17
H(5A)	3866	11987	7633	40
H(5B)	3594	11122	6959	40
H(5C)	4777	11860	6815	40
H(6A)	5417	9384	6827	34
H(6B)	6672	9343	7419	34
H(6C)	6569	10147	6671	34
H(7A)	7154	10978	8740	39
H(7B)	6214	11914	8759	39
H(7C)	7135	11736	7954	39
H(8A)	3938	7997	9901	35
H(8B)	3323	8914	10401	35

H(8C)	4550	8356	10788	35
H(9A)	7213	9196	8958	35
H(9B)	6394	8195	8919	35
H(9C)	7139	8490	9779	35
H(10A)	4954	10729	10680	30
H(10B)	6246	10897	10143	30
H(10C)	6217	10105	10904	30

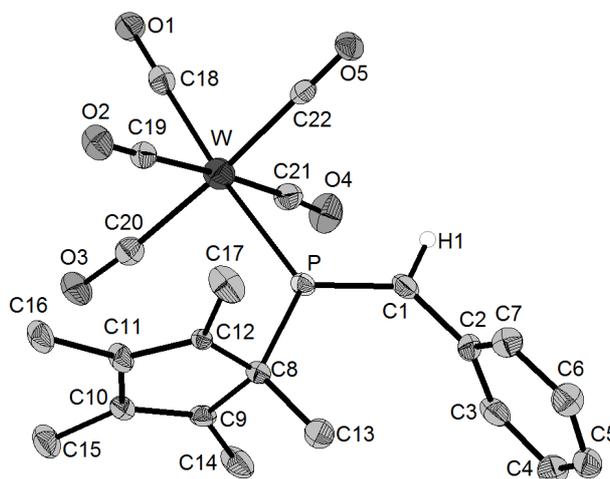
**Tabelle 24.7.** Torsionswinkel in °.

C(3)-C(1)-P-C(4)	4.5(5)	C(2)-C(1)-P-C(4)	-176.4(3)
C(3)-C(1)-P-W	-170.4(3)	C(2)-C(1)-P-W	8.7(4)
Si(2)-C(4)-P-C(1)	77.3(3)	Si(1)-C(4)-P-C(1)	-68.5(3)
Si(2)-C(4)-P-W	-107.4(2)	Si(1)-C(4)-P-W	106.8(2)
P-C(4)-Si(1)-C(5)	-9.0(3)	Si(2)-C(4)-Si(1)-C(5)	-153.6(3)
P-C(4)-Si(1)-C(6)	-126.9(3)	Si(2)-C(4)-Si(1)-C(6)	88.5(3)
P-C(4)-Si(1)-C(7)	113.5(3)	Si(2)-C(4)-Si(1)-C(7)	-31.1(3)
P-C(4)-Si(2)-C(8)	41.8(3)	Si(1)-C(4)-Si(2)-C(8)	-172.6(2)
P-C(4)-Si(2)-C(10)	-78.9(3)	Si(1)-C(4)-Si(2)-C(10)	66.7(3)
P-C(4)-Si(2)-C(9)	160.2(2)	Si(1)-C(4)-Si(2)-C(9)	-54.2(3)
O(1)-C(11)-W-C(14)	-176(100)	O(1)-C(11)-W-C(12)	0(11)
O(1)-C(11)-W-C(15)	-89(11)	O(1)-C(11)-W-C(13)	94(11)
O(1)-C(11)-W-P	13(13)	O(4)-C(14)-W-C(11)	41(9)
O(4)-C(14)-W-C(12)	-19(11)	O(4)-C(14)-W-C(15)	-52(9)
O(4)-C(14)-W-C(13)	133(9)	O(4)-C(14)-W-P	-139(9)
O(2)-C(12)-W-C(11)	-65(6)	O(2)-C(12)-W-C(14)	-5(8)
O(2)-C(12)-W-C(15)	28(6)	O(2)-C(12)-W-C(13)	-157(6)
O(2)-C(12)-W-P	116(6)	O(5)-C(15)-W-C(11)	-166(18)
O(5)-C(15)-W-C(14)	-76(18)	O(5)-C(15)-W-C(12)	106(18)
O(5)-C(15)-W-C(13)	-17(19)	O(5)-C(15)-W-P	16(18)
O(3)-C(13)-W-C(11)	133(8)	O(3)-C(13)-W-C(14)	43(8)
O(3)-C(13)-W-C(12)	-139(8)	O(3)-C(13)-W-C(15)	-16(10)
O(3)-C(13)-W-P	-49(8)	C(1)-P-W-C(11)	26(3)
C(4)-P-W-C(11)	-149(3)	C(1)-P-W-C(14)	-145.2(2)
C(4)-P-W-C(14)	40.11(19)	C(1)-P-W-C(12)	39.0(2)
C(4)-P-W-C(12)	-135.7(2)	C(1)-P-W-C(15)	127.6(2)
C(4)-P-W-C(15)	-47.1(2)	C(1)-P-W-C(13)	-55.6(2)
C(4)-P-W-C(13)	129.8(2)		

25. {Pentacarbonyl[(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-1-phenylmethyl-  
phosphan- $\kappa$ P]wolfram(0)} [W(CO)<sub>5</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>PCHPh)] (**99a**)

Bewertet mit [A]; etwas hohe Standardabweichungen in den Bindungslängen und -winkeln; vom  
27.10.2010

Publiziert in [146], CCDC-866630

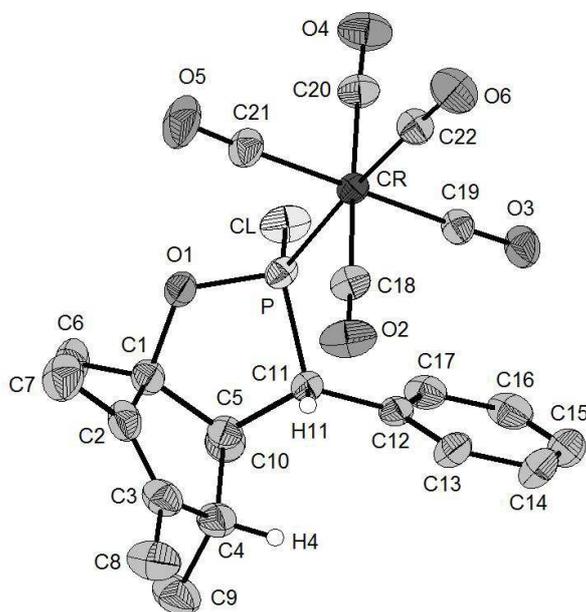


**Tabelle 25.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **99a**.

Identifikationscode	d:\sb\seb28\xshape\seb28	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>5</sub> PW	
Molare Masse	580.21	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.5431(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 14.5431(9) Å	$\beta = 111.377(5)^\circ$
	<i>c</i> = 17.2895(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2235.4(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.724 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.268 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1128	
Kristallgröße	0.06 x 0.06 x 0.01 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.48 to 26.00 °	
Indexgrößen	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	
Reflexe gemessen / unabhängig	12993 / 4377 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0876]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.7813 und 0.6166	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4377 / 80 / 267	
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.955	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0504, <i>wR</i> 2 = 0.0758	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0976, <i>wR</i> 2 = 0.0857	
Größtes Maximum und Minimum	1.271 und -1.504 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

26. {Pentacarbonyl[7-chloro-1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxa-8-phenyl-7-phospha-bicyclo-[3.3.0]-oct-2-en- $\kappa$ P]chrom (0)} (**103c**)

Bewertet mit [A3]; vom 14.02.2011



**Tabelle 26.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **103c**.

Identifikationscode	GSTR191, Greg1557	
Gerätetyp	Nonius KappaCCD	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClCrO <sub>6</sub> PTi	
Molare Masse	500.82	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Elementarzelle	a = 8.2997(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.1486(8) Å	$\beta = 99.839(2)^\circ$
	c = 15.9888(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2372.94(17) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.402 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.696 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1032	
Kristallgröße	0.22 x 0.12 x 0.10 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.82 to 27.00 °	
Indexgrößen	-10= <i>h</i> ≤8, -23= <i>k</i> ≤21, -17≤ <i>l</i> ≤20	
Reflexe gemessen / unabhängig	17656 / 5163 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0414]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (from equivalents)	
Max. und min. Transmission	0.94218 und 0.88420	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5163 / 5 / 285	
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0351, <i>wR</i> 2 = 0.0908	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0508, <i>wR</i> 2 = 0.0974	
Größtes Maximum und Minimum	0.473 und -0.428 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 26.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **103c**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5473(3)	2631(1)	8262(1)	32(1)
C(2)	4356(3)	2655(1)	8908(1)	36(1)
C(3)	2787(3)	2630(1)	8543(1)	38(1)
C(4)	2577(3)	2601(1)	7581(1)	38(1)
C(5)	4325(3)	2413(1)	7413(1)	30(1)
C(6)	6503(3)	3318(1)	8234(2)	44(1)
C(7)	5065(3)	2720(1)	9838(1)	49(1)
C(8)	1322(3)	2653(2)	8970(2)	54(1)
C(9)	1812(4)	3312(1)	7183(2)	53(1)
C(10)	4742(3)	2784(1)	6615(1)	38(1)
C(11)	4458(2)	1556(1)	7387(1)	24(1)
C(12)	3746(2)	1130(1)	6597(1)	27(1)
C(13)	2429(3)	667(1)	6635(1)	36(1)
C(14)	1798(3)	218(1)	5944(2)	51(1)
C(15)	2477(4)	235(2)	5223(2)	54(1)
C(16)	3760(3)	702(1)	5172(1)	46(1)
C(17)	4400(3)	1148(1)	5850(1)	35(1)
C(18)	4933(3)	258(1)	8892(1)	31(1)
C(19)	6070(3)	-244(1)	7498(1)	29(1)
C(20)	9075(3)	66(1)	8229(1)	33(1)
C(21)	8021(3)	645(1)	9571(1)	35(1)
C(22)	7221(3)	-757(1)	9065(1)	32(1)
Cl	8073(1)	1554(1)	7060(1)	42(1)
Cr	6999(1)	182(1)	8550(1)	23(1)
O(1)	6698(2)	2027(1)	8515(1)	33(1)
O(2)	3697(2)	298(1)	9113(1)	50(1)
O(3)	5564(2)	-516(1)	6861(1)	41(1)
O(4)	10321(2)	-36(1)	8032(1)	51(1)
O(5)	8666(2)	918(1)	10175(1)	58(1)
O(6)	7323(2)	-1331(1)	9366(1)	49(1)
P	6523(1)	1315(1)	7923(1)	25(1)

**Tabelle 26.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-C(2)	1.502(3)	C(1)-O(1)	1.502(2)	C(1)-C(6)	1.517(3)
C(1)-C(5)	1.571(3)	C(2)-C(3)	1.333(3)	C(2)-C(7)	1.506(3)
C(3)-C(8)	1.493(3)	C(3)-C(4)	1.520(3)	C(4)-C(9)	1.528(3)
C(4)-C(5)	1.558(3)	C(4)-H(4)	1.0000	C(5)-C(10)	1.534(3)
C(5)-C(11)	1.559(3)	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)-H(9A)	0.9800	C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-C(12)	1.513(3)	C(11)-P	1.8337(19)
C(11)-H(11)	1.0000	C(12)-C(13)	1.388(3)	C(12)-C(17)	1.394(3)

C(13)-C(14)	1.400(3)	C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.367(4)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.375(4)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.383(3)	C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-O(2)	1.143(3)	C(18)-Cr	1.891(2)	C(19)-O(3)	1.145(2)
C(19)-Cr	1.8923(19)	C(20)-O(4)	1.146(3)	C(20)-Cr	1.892(2)
C(21)-O(5)	1.134(2)	C(21)-Cr	1.902(2)	C(22)-O(6)	1.144(2)
C(22)-Cr	1.888(2)	Cl-P	2.0871(7)	Cr-P	2.2925(6)
O(1)-P	1.5934(15)				

**Tabelle 26.4.** Bindungswinkel in °.

C(2)-C(1)-O(1)	107.78(15)	C(2)-C(1)-C(6)	114.43(18)
O(1)-C(1)-C(6)	104.42(17)	C(2)-C(1)-C(5)	104.31(17)
O(1)-C(1)-C(5)	109.40(15)	C(6)-C(1)-C(5)	116.27(17)
C(3)-C(2)-C(1)	111.66(18)	C(3)-C(2)-C(7)	128.5(2)
C(1)-C(2)-C(7)	119.8(2)	C(2)-C(3)-C(8)	127.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	112.3(2)	C(8)-C(3)-C(4)	120.1(2)
C(3)-C(4)-C(9)	111.07(18)	C(3)-C(4)-C(5)	103.45(17)
C(9)-C(4)-C(5)	116.5(2)	C(3)-C(4)-H(4)	108.5
C(9)-C(4)-H(4)	108.5	C(5)-C(4)-H(4)	108.5
C(10)-C(5)-C(4)	113.34(17)	C(10)-C(5)-C(11)	112.88(17)
C(4)-C(5)-C(11)	107.17(17)	C(10)-C(5)-C(1)	114.76(18)
C(4)-C(5)-C(1)	103.98(16)	C(11)-C(5)-C(1)	103.79(15)
C(1)-C(6)-H(6A)	109.5	C(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(2)-C(7)-H(7A)	109.5	C(2)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(2)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(3)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(3)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5	C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(12)-C(11)-C(5)	120.83(16)	C(12)-C(11)-P	117.94(14)
C(5)-C(11)-P	106.88(13)	C(12)-C(11)-H(11)	102.8
C(5)-C(11)-H(11)	102.8	P-C(11)-H(11)	102.8
C(13)-C(12)-C(17)	118.41(19)	C(13)-C(12)-C(11)	118.08(18)
C(17)-C(12)-C(11)	123.41(19)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6(2)
C(12)-C(13)-H(13)	119.7	C(14)-C(13)-H(13)	119.7
C(15)-C(14)-C(13)	120.0(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.0
C(13)-C(14)-H(14)	120.0	C(14)-C(15)-C(16)	119.9(2)
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(15)-C(16)-C(17)	120.7(2)	C(15)-C(16)-H(16)	119.6
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(16)-C(17)-C(12)	120.3(2)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(12)-C(17)-H(17)	119.8
O(2)-C(18)-Cr	178.71(18)	O(3)-C(19)-Cr	177.36(19)
O(4)-C(20)-Cr	177.2(2)	O(5)-C(21)-Cr	178.4(2)

O(6)-C(22)-Cr	178.5(2)	C(22)-Cr-C(18)	88.01(9)
C(22)-Cr-C(20)	89.53(9)	C(18)-Cr-C(20)	177.53(9)
C(22)-Cr-C(19)	90.74(8)	C(18)-Cr-C(19)	91.99(9)
C(20)-Cr-C(19)	87.94(9)	C(22)-Cr-C(21)	91.66(9)
C(18)-Cr-C(21)	90.79(9)	C(20)-Cr-C(21)	89.38(10)
C(19)-Cr-C(21)	176.39(9)	C(22)-Cr-P	175.72(7)
C(18)-Cr-P	87.97(6)	C(20)-Cr-P	94.49(7)
C(19)-Cr-P	87.92(6)	C(21)-Cr-P	89.87(7)
C(1)-O(1)-P	116.24(11)	O(1)-P-C(11)	93.86(8)
O(1)-P-Cl	102.76(6)	C(11)-P-Cl	105.91(6)
O(1)-P-Cr	118.40(5)	C(11)-P-Cr	119.73(6)
Cl-P-Cr	113.34(3)		

**Tabelle 26.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	37(1)	23(1)	34(1)	3(1)	-1(1)	1(1)
C(2)	49(1)	26(1)	31(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(3)	44(1)	33(1)	36(1)	4(1)	6(1)	10(1)
C(4)	40(1)	37(1)	34(1)	2(1)	-2(1)	9(1)
C(5)	32(1)	27(1)	29(1)	5(1)	1(1)	2(1)
C(6)	54(2)	29(1)	46(1)	-1(1)	1(1)	-11(1)
C(7)	60(2)	50(1)	33(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C(8)	50(2)	65(2)	48(1)	8(1)	11(1)	18(1)
C(9)	66(2)	50(2)	40(1)	4(1)	0(1)	25(1)
C(10)	48(1)	31(1)	35(1)	11(1)	2(1)	0(1)
C(11)	25(1)	26(1)	22(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
C(12)	27(1)	29(1)	24(1)	3(1)	-2(1)	5(1)
C(13)	29(1)	42(1)	35(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(14)	38(1)	52(2)	58(2)	-9(1)	-11(1)	-6(1)
C(15)	56(2)	56(2)	40(1)	-18(1)	-22(1)	18(1)
C(16)	54(2)	57(2)	23(1)	-2(1)	-3(1)	25(1)
C(17)	37(1)	41(1)	25(1)	7(1)	3(1)	10(1)
C(18)	31(1)	40(1)	23(1)	7(1)	5(1)	-1(1)
C(19)	35(1)	28(1)	23(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(20)	29(1)	38(1)	33(1)	8(1)	6(1)	3(1)
C(21)	42(1)	34(1)	26(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
C(22)	36(1)	32(1)	27(1)	3(1)	5(1)	2(1)
Cl	32(1)	53(1)	44(1)	20(1)	11(1)	-1(1)
Cr	25(1)	27(1)	18(1)	2(1)	2(1)	0(1)
O(1)	35(1)	27(1)	35(1)	-1(1)	-6(1)	-1(1)
O(2)	36(1)	77(1)	39(1)	16(1)	15(1)	7(1)
O(3)	55(1)	37(1)	27(1)	-5(1)	-1(1)	6(1)
O(4)	38(1)	59(1)	59(1)	15(1)	18(1)	8(1)
O(5)	77(1)	55(1)	34(1)	-8(1)	-16(1)	-9(1)
O(6)	61(1)	37(1)	49(1)	13(1)	13(1)	6(1)
P	24(1)	28(1)	23(1)	3(1)	1(1)	-4(1)

**Tabelle 26.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	1833	2181	7375	45
H(6A)	7198	3392	8787	66
H(6B)	5785	3746	8098	66
H(6C)	7192	3260	7797	66
H(7A)	4198	2646	10176	73
H(7B)	5543	3211	9952	73
H(7C)	5914	2345	9989	73
H(8A)	1665	2590	9583	81
H(8B)	569	2255	8749	81
H(8C)	768	3129	8858	81
H(9A)	729	3379	7339	80
H(9B)	1703	3282	6564	80
H(9C)	2512	3731	7392	80
H(10A)	4677	3320	6673	57
H(10B)	3963	2623	6117	57
H(10C)	5852	2646	6544	57
H(11)	3759	1396	7805	29
H(13)	1953	654	7134	43
H(14)	898	-98	5976	62
H(15)	2062	-76	4758	65
H(16)	4213	719	4665	55
H(17)	5288	1467	5806	42

**Tabelle 26.7.** Torsionswinkel in  $^\circ$ .

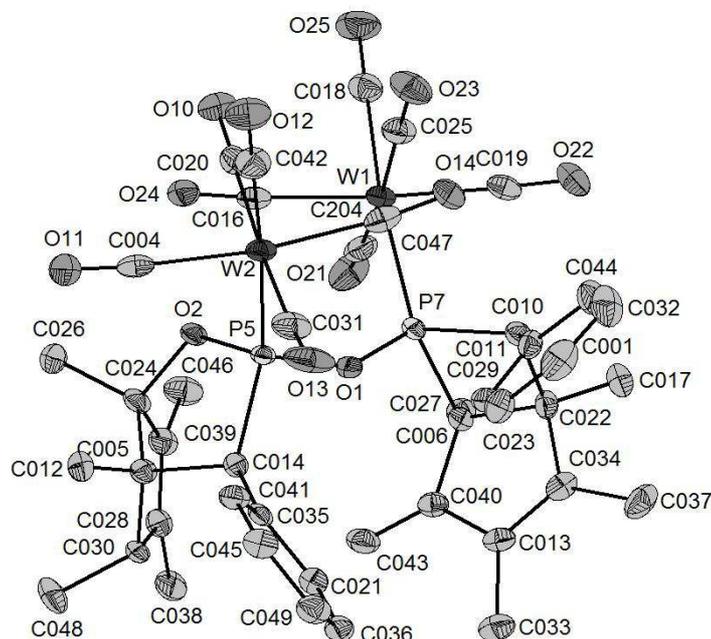
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-128.06(19)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	116.3(2)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-11.8(2)	O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	53.4(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-62.3(3)	C(5)-C(1)-C(2)-C(7)	169.58(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-179.1(2)	C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	-0.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.2(3)	C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	177.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-111.9(2)	C(8)-C(3)-C(4)-C(9)	66.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	13.8(2)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-168.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-145.01(18)	C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-22.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(11)	89.79(18)	C(9)-C(4)-C(5)-C(11)	-148.05(18)
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-19.7(2)	C(9)-C(4)-C(5)-C(1)	102.4(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(10)	143.69(18)	O(1)-C(1)-C(5)-C(10)	-101.2(2)
C(6)-C(1)-C(5)-C(10)	16.7(3)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	19.33(19)
O(1)-C(1)-C(5)-C(4)	134.41(17)	C(6)-C(1)-C(5)-C(4)	-107.7(2)
C(2)-C(1)-C(5)-C(11)	-92.66(18)	O(1)-C(1)-C(5)-C(11)	22.4(2)
C(6)-C(1)-C(5)-C(11)	140.34(19)	C(10)-C(5)-C(11)-C(12)	-45.1(3)
C(4)-C(5)-C(11)-C(12)	80.4(2)	C(1)-C(5)-C(11)-C(12)	-170.00(18)
C(10)-C(5)-C(11)-P	93.56(17)	C(4)-C(5)-C(11)-P	-140.95(13)
C(1)-C(5)-C(11)-P	-31.31(18)	C(5)-C(11)-C(12)-C(13)	-113.5(2)
P-C(11)-C(12)-C(13)	112.19(19)	C(5)-C(11)-C(12)-C(17)	70.2(3)
P-C(11)-C(12)-C(17)	-64.1(2)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	1.2(3)

C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-175.3(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.1(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.2(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.3(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.2(3)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-1.1(3)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	175.20(19)	O(6)-C(22)-Cr-C(18)	54(7)
O(6)-C(22)-Cr-C(20)	-126(7)	O(6)-C(22)-Cr-C(19)	-38(7)
O(6)-C(22)-Cr-C(21)	145(7)	O(6)-C(22)-Cr-P	34(8)
O(2)-C(18)-Cr-C(22)	44(9)	O(2)-C(18)-Cr-C(20)	46(11)
O(2)-C(18)-Cr-C(19)	134(9)	O(2)-C(18)-Cr-C(21)	-48(9)
O(2)-C(18)-Cr-P	-138(9)	O(4)-C(20)-Cr-C(22)	31(4)
O(4)-C(20)-Cr-C(18)	29(5)	O(4)-C(20)-Cr-C(19)	-59(4)
O(4)-C(20)-Cr-C(21)	123(4)	O(4)-C(20)-Cr-P	-147(4)
O(3)-C(19)-Cr-C(22)	-62(4)	O(3)-C(19)-Cr-C(18)	-150(4)
O(3)-C(19)-Cr-C(20)	27(4)	O(3)-C(19)-Cr-C(21)	70(5)
O(3)-C(19)-Cr-P	122(4)	O(5)-C(21)-Cr-C(22)	87(7)
O(5)-C(21)-Cr-C(18)	175(100)	O(5)-C(21)-Cr-C(20)	-2(7)
O(5)-C(21)-Cr-C(19)	-45(8)	O(5)-C(21)-Cr-P	-97(7)
C(2)-C(1)-O(1)-P	110.09(15)	C(6)-C(1)-O(1)-P	-127.85(15)
C(5)-C(1)-O(1)-P	-2.7(2)	C(1)-O(1)-P-C(11)	-14.79(14)
C(1)-O(1)-P-Cl	92.49(13)	C(1)-O(1)-P-Cr	-141.77(12)
C(12)-C(11)-P-O(1)	168.02(15)	C(5)-C(11)-P-O(1)	27.94(13)
C(12)-C(11)-P-Cl	63.58(15)	C(5)-C(11)-P-Cl	-76.51(13)
C(12)-C(11)-P-Cr	-66.00(16)	C(5)-C(11)-P-Cr	153.91(10)
C(22)-Cr-P-O(1)	95.8(8)	C(18)-Cr-P-O(1)	75.63(9)
C(20)-Cr-P-O(1)	-104.53(9)	C(19)-Cr-P-O(1)	167.70(9)
C(21)-Cr-P-O(1)	-15.16(10)	C(22)-Cr-P-C(11)	-17.6(8)
C(18)-Cr-P-C(11)	-37.75(9)	C(20)-Cr-P-C(11)	142.08(10)
C(19)-Cr-P-C(11)	54.31(10)	C(21)-Cr-P-C(11)	-128.55(10)
C(22)-Cr-P-Cl	-143.8(8)	C(18)-Cr-P-Cl	-163.92(7)
C(20)-Cr-P-Cl	15.91(7)	C(19)-Cr-P-Cl	-71.86(7)
C(21)-Cr-P-Cl	105.28(8)		

**Tabelle 26.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **103c**.

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C17-H17...Cl (WB1)	3.401(2)	0.95	2.79	123
C10-H10C...Cl (WB2)	3.530(2)	0.98	2.74	139
C16-H16...O3' (WB3)	3.409(3)	0.95	2.51	159
C13-H13...O4' (WB4)	3.318(3)	0.95	2.47	148

27. Synthese von {Decacarbonyl{[(1,2,3,4,5-pentamethyl)-8-oxa-dicyclo[3.3.0]-oct-2-en]- $\mu$ -oxo-[9,10,11,13-tetramethyl-12-methylen-7,14-phospha-dicyclo[3.2.0]-hept-10-en]-6,15-diphenyl- $\kappa P^7$ :  $\kappa P^{14}$ }diwolfram (O)} (**104a**)



**Tabelle 27.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **104a**.

Identifikationscode	11170_0m	
Gerätetyp	Bruker-AXS Smart Apex CCD	
Summenformel	$C_{44}H_{43}O_{12}P_2W_2$	
Molare Masse	1193.42	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P-1$	
Elementarzelle	$a = 10.9894(9)$ Å	$\alpha = 83.7690(10)^\circ$
	$b = 20.4210(17)$ Å	$\beta = 78.0230(10)^\circ$
	$c = 20.6017(17)$ Å	$\gamma = 78.4940(10)^\circ$
Elementarzellenvolumen	$4420.9(6)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.793 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$5.333$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2324	
Kristallgröße	0.50 x 0.50 x 0.05 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.39 to 29.57 °	
Indexgrößen	15= $h$ <=15 -28= $k$ <=28, -28<= $l$ <=28	
Reflexe gemessen / unabhängig	95246 / 24580 [ $R_{int} = 0.0754$ ]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.0 %	
Max. und min. Transmission	0.7763 und 0.1757	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	24580 / 0 / 1081	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.032	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0507$ , $wR2 = 0.1180$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0811$ , $wR2 = 0.1375$	
Größtes Maximum und Minimum	2.800 und -3.402 e <sup>-3</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 27.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **104a**.  
 $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(202)	8560(7)	9514(3)	1319(3)	47(2)
C(101)	9521(7)	9194(4)	-1950(3)	24(2)
C(204)	12483(7)	6383(4)	5195(4)	27(2)
C(202)	8414(8)	9282(4)	865(4)	31(2)
W(1)	9419(1)	8391(1)	4746(1)	20(1)
W(2)	12004(1)	5850(1)	4534(1)	20(1)
P(5)	11995(2)	6747(1)	3592(1)	16(1)
P(7)	11673(2)	8169(1)	4110(1)	16(1)
C(001)	15925(8)	6719(4)	5050(5)	37(2)
O(2)	10664(4)	6887(2)	3344(2)	19(1)
O(24)	8184(5)	7408(3)	4067(2)	28(1)
O(12)	11854(6)	4703(3)	5699(3)	39(1)
O(11)	10997(5)	4912(3)	3700(3)	35(1)
O(22)	10269(6)	9428(3)	5521(3)	34(1)
C(004)	11399(6)	5250(3)	3978(3)	22(1)
O(10)	9078(5)	6355(3)	5111(3)	32(1)
C(005)	12073(6)	6545(3)	2285(3)	19(1)
C(006)	12383(6)	8849(3)	3547(3)	18(1)
O(23)	10046(6)	7318(3)	5927(3)	38(1)
O(21)	8266(5)	9548(3)	3752(3)	38(1)
C(010)	12911(6)	8290(3)	4561(3)	19(1)
O(1)	12226(4)	7490(2)	3728(2)	21(1)
C(011)	13967(6)	7730(3)	4715(3)	20(1)
C(012)	12245(7)	5798(4)	2222(4)	24(2)
C(013)	14579(7)	8626(4)	3012(3)	23(1)
C(014)	12948(6)	6723(3)	2737(3)	18(1)
O(25)	6715(6)	8710(3)	5662(3)	44(2)
C(016)	8696(7)	7738(4)	4290(3)	22(1)
C(017)	13035(7)	9541(4)	4393(4)	28(2)
C(018)	7695(7)	8590(4)	5328(4)	27(2)
O(14)	12722(6)	6621(4)	5622(3)	46(2)
C(019)	9982(7)	9057(4)	5230(3)	22(1)
C(020)	10116(7)	6203(4)	4886(3)	25(2)
C(021)	15235(7)	6760(4)	2352(3)	23(1)
C(022)	13268(6)	8892(3)	4056(3)	19(1)
C(023)	15620(7)	6769(4)	4432(4)	26(2)
C(024)	10717(6)	6879(4)	2618(3)	21(1)
C(025)	9875(7)	7683(4)	5477(3)	26(2)
C(026)	9644(7)	6522(4)	2584(4)	26(2)
C(027)	11429(6)	9480(3)	3413(3)	22(1)
C(028)	11390(7)	7614(4)	1711(3)	22(1)
C(029)	14664(6)	7280(4)	4256(3)	22(1)
O(13)	14899(6)	5120(4)	4266(3)	45(2)
C(030)	12338(6)	6967(4)	1604(3)	20(1)
C(031)	13889(7)	5399(4)	4321(3)	30(2)
C(032)	15265(8)	7185(4)	5509(4)	36(2)
C(033)	15719(7)	8510(4)	2455(4)	30(2)

C(034)	14585(6)	8759(3)	3634(3)	22(1)
C(035)	14307(6)	6381(3)	2632(3)	18(1)
C(036)	16518(7)	6473(4)	2253(3)	25(2)
C(037)	15711(7)	8812(4)	3916(4)	34(2)
C(038)	11467(8)	8187(4)	1192(3)	28(2)
C(039)	10547(6)	7581(4)	2276(3)	23(1)
C(040)	13302(6)	8641(3)	2908(3)	20(1)
C(041)	14712(7)	5705(4)	2814(3)	23(1)
C(042)	11904(8)	5121(4)	5278(4)	31(2)
C(043)	12947(8)	8547(4)	2346(3)	26(2)
C(044)	14281(7)	7686(4)	5345(4)	29(2)
C(045)	15975(7)	5421(4)	2725(4)	27(2)
C(046)	9485(7)	8116(4)	2554(4)	30(2)
C(047)	8732(7)	9133(4)	4088(4)	29(2)
C(048)	12206(8)	6636(4)	990(4)	32(2)
C(049)	16885(7)	5805(4)	2445(4)	29(2)
W(3)	6702(1)	6199(1)	68(1)	18(1)
W(4)	8154(1)	8871(1)	71(1)	20(1)
P(6)	7586(2)	8302(1)	-825(1)	18(1)
P(8)	8134(2)	6726(1)	-886(1)	17(1)
O(19)	7865(5)	10377(3)	-545(3)	28(1)
O(3)	8199(5)	7511(2)	-785(2)	21(1)
O(4)	6091(4)	8337(2)	-709(2)	21(1)
O(20)	5193(5)	9101(3)	686(3)	34(1)
O(7)	7667(5)	4730(3)	-407(3)	31(1)
O(5)	8851(5)	6006(3)	938(2)	27(1)
O(8)	4248(5)	6184(3)	-523(3)	30(1)
O(9)	5421(6)	7582(3)	717(3)	37(1)
C(053)	8391(6)	6654(3)	-1807(3)	18(1)
C(054)	7723(6)	8527(3)	-1733(3)	17(1)
O(17)	11085(6)	8783(3)	-559(3)	39(1)
C(056)	6252(8)	9011(4)	466(3)	26(2)
C(057)	9645(6)	6115(3)	-1774(3)	19(1)
O(16)	8621(6)	7481(3)	927(3)	42(2)
O(6)	5240(6)	5386(3)	1262(3)	36(1)
C(059)	7508(6)	6493(3)	-2205(3)	18(1)
C(060)	5459(6)	8690(3)	-1257(3)	21(1)
C(061)	5077(6)	8188(4)	-1628(3)	20(1)
C(062)	7955(7)	9827(4)	-358(3)	22(1)
C(063)	11300(7)	6756(4)	-1983(4)	25(2)
C(064)	7375(7)	5272(4)	-262(3)	23(2)
C(065)	5758(7)	5707(4)	847(3)	26(2)
C(066)	6082(6)	8903(4)	-2459(3)	21(1)
C(067)	9525(6)	8382(4)	-2702(3)	23(1)
C(068)	9469(7)	5400(4)	-1808(3)	24(1)
C(069)	5861(7)	5930(4)	-2363(3)	25(2)
C(070)	9861(6)	6313(3)	-1099(3)	18(1)
C(071)	8449(7)	7970(4)	598(4)	25(2)
C(072)	5402(6)	8316(3)	-2287(3)	21(1)
C(073)	10385(7)	5745(4)	-630(3)	28(2)
C(074)	7093(7)	6434(4)	-3307(3)	27(2)
C(075)	8117(7)	6091(3)	609(3)	21(1)

C(076)	6438(6)	9009(3)	-1788(3)	20(1)
C(077)	11214(7)	9019(4)	-2905(4)	29(2)
C(078)	5238(8)	9505(4)	-2757(4)	29(2)
C(079)	10782(6)	6791(4)	-1322(3)	23(1)
C(080)	6481(7)	9732(3)	-1690(3)	23(1)
C(081)	5892(7)	7098(4)	466(3)	26(2)
C(082)	5157(7)	6225(4)	-347(3)	25(2)
C(083)	10645(7)	9347(4)	-2328(4)	29(2)
C(084)	4326(7)	9170(4)	-907(3)	27(2)
C(085)	10050(8)	8785(4)	-344(4)	28(2)
C(086)	6565(7)	6122(4)	-1949(3)	22(1)
C(087)	7764(7)	6647(4)	-2892(3)	24(1)
C(088)	8941(6)	8713(3)	-2125(3)	18(1)
C(089)	12369(8)	7090(5)	-2353(4)	37(2)
C(090)	4344(8)	7679(4)	-1247(4)	31(2)
C(091)	10655(7)	8536(4)	-3089(3)	29(2)
C(092)	5098(7)	7963(4)	-2819(4)	27(2)
C(093)	6125(7)	6078(4)	-3039(3)	25(2)
C(094)	10746(7)	6304(4)	-2290(3)	23(1)
C(096)	11156(8)	7157(4)	-837(5)	36(2)
C(097)	11139(8)	6091(5)	-2908(4)	36(2)

**Tabelle 27.3.** Bindungslängen in Å.

O(202)-C(202)	1.146(9)	C(101)-C(083)	1.390(10)
C(101)-C(088)	1.389(10)	C(204)-O(14)	1.148(9)
C(204)-W(2)	2.041(8)	C(202)-W(4)	2.013(7)
W(1)-C(018)	2.011(8)	W(1)-C(019)	2.029(7)
W(1)-C(025)	2.039(7)	W(1)-C(047)	2.056(8)
W(1)-C(016)	2.071(8)	W(1)-P(7)	2.5286(17)
W(2)-C(042)	2.019(7)	W(2)-C(004)	2.051(8)
W(2)-C(020)	2.060(8)	W(2)-C(031)	2.070(8)
W(2)-P(5)	2.5207(16)	P(5)-O(2)	1.610(5)
P(5)-O(1)	1.650(5)	P(5)-C(014)	1.853(6)
P(7)-O(1)	1.617(5)	P(7)-C(010)	1.866(7)
P(7)-C(006)	1.894(7)	C(001)-C(023)	1.371(11)
C(001)-C(032)	1.402(12)	O(2)-C(024)	1.485(7)
O(24)-C(016)	1.145(9)	O(12)-C(042)	1.150(9)
O(11)-C(004)	1.144(9)	O(22)-C(019)	1.142(9)
O(10)-C(020)	1.133(9)	C(005)-C(012)	1.516(10)
C(005)-C(024)	1.558(9)	C(005)-C(030)	1.570(9)
C(005)-C(014)	1.583(9)	C(006)-C(040)	1.528(9)
C(006)-C(027)	1.530(9)	C(006)-C(022)	1.589(9)
O(23)-C(025)	1.148(9)	O(21)-C(047)	1.143(9)
C(010)-C(011)	1.517(9)	C(010)-C(022)	1.578(9)
C(011)-C(029)	1.389(10)	C(011)-C(044)	1.400(9)
C(013)-C(034)	1.339(10)	C(013)-C(040)	1.458(10)
C(013)-C(033)	1.512(10)	C(014)-C(035)	1.500(9)
O(25)-C(018)	1.148(9)	C(017)-C(022)	1.516(9)
C(021)-C(035)	1.394(9)	C(021)-C(036)	1.396(10)

C(022)-C(034)	1.516(10)	C(023)-C(029)	1.401(10)
C(024)-C(026)	1.521(9)	C(024)-C(039)	1.521(10)
C(028)-C(039)	1.332(9)	C(028)-C(038)	1.501(9)
C(028)-C(030)	1.516(10)	O(13)-C(031)	1.130(9)
C(030)-C(048)	1.543(9)	C(032)-C(044)	1.401(11)
C(034)-C(037)	1.499(10)	C(035)-C(041)	1.398(10)
C(036)-C(049)	1.383(11)	C(039)-C(046)	1.495(10)
C(040)-C(043)	1.338(10)	C(041)-C(045)	1.376(10)
C(045)-C(049)	1.387(11)	W(3)-C(065)	2.009(7)
W(3)-C(064)	2.027(8)	W(3)-C(082)	2.044(7)
W(3)-C(081)	2.052(8)	W(3)-C(075)	2.058(7)
W(3)-P(8)	2.5364(16)	W(4)-C(071)	2.035(7)
W(4)-C(062)	2.045(7)	W(4)-C(056)	2.054(8)
W(4)-C(085)	2.061(8)	W(4)-P(6)	2.5256(17)
P(6)-O(4)	1.599(5)	P(6)-O(3)	1.621(5)
P(6)-C(054)	1.861(6)	P(8)-O(3)	1.656(5)
P(8)-C(053)	1.876(6)	P(8)-C(070)	1.898(7)
O(19)-C(062)	1.139(8)	O(4)-C(060)	1.491(8)
O(20)-C(056)	1.144(9)	O(7)-C(064)	1.143(9)
O(5)-C(075)	1.135(8)	O(8)-C(082)	1.152(8)
O(9)-C(081)	1.142(9)	C(053)-C(059)	1.496(9)
C(053)-C(057)	1.592(9)	C(054)-C(088)	1.508(9)
C(054)-C(076)	1.570(9)	O(17)-C(085)	1.131(9)
C(057)-C(068)	1.520(10)	C(057)-C(094)	1.520(9)
C(057)-C(070)	1.565(9)	O(16)-C(071)	1.150(9)
O(6)-C(065)	1.145(8)	C(059)-C(086)	1.389(9)
C(059)-C(087)	1.400(8)	C(060)-C(061)	1.514(10)
C(060)-C(084)	1.524(10)	C(060)-C(076)	1.554(9)
C(061)-C(072)	1.341(9)	C(061)-C(090)	1.496(10)
C(063)-C(079)	1.367(10)	C(063)-C(094)	1.461(10)
C(063)-C(089)	1.504(10)	C(066)-C(072)	1.509(10)
C(066)-C(078)	1.539(10)	C(066)-C(076)	1.559(9)
C(067)-C(088)	1.402(9)	C(067)-C(091)	1.402(10)
C(069)-C(093)	1.375(9)	C(069)-C(086)	1.395(9)
C(070)-C(079)	1.513(10)	C(070)-C(073)	1.528(9)
C(072)-C(092)	1.501(9)	C(074)-C(087)	1.391(10)
C(074)-C(093)	1.394(11)	C(076)-C(080)	1.523(10)
C(077)-C(091)	1.382(11)	C(077)-C(083)	1.397(11)
C(079)-C(096)	1.476(10)	C(094)-C(097)	1.346(10)

**Tabelle 27.4.** Bindungswinkel in °.

C(083)-C(101)-C(088)	121.6(7)	O(14)-C(204)-W(2)	171.8(6)
O(202)-C(202)-W(4)	179.7(8)	C(018)-W(1)-C(019)	88.7(3)
C(018)-W(1)-C(025)	86.3(3)	C(019)-W(1)-C(025)	87.7(3)
C(018)-W(1)-C(047)	86.2(3)	C(019)-W(1)-C(047)	91.9(3)
C(025)-W(1)-C(047)	172.5(3)	C(018)-W(1)-C(016)	86.8(3)
C(019)-W(1)-C(016)	175.4(3)	C(025)-W(1)-C(016)	92.8(3)
C(047)-W(1)-C(016)	87.0(3)	C(018)-W(1)-P(7)	174.3(2)
C(019)-W(1)-P(7)	86.3(2)	C(025)-W(1)-P(7)	90.8(2)
C(047)-W(1)-P(7)	96.6(2)	C(016)-W(1)-P(7)	98.27(19)
C(042)-W(2)-C(204)	85.5(3)	C(042)-W(2)-C(004)	87.8(3)

C(204)-W(2)-C(004)	172.5(3)	C(042)-W(2)-C(020)	87.4(3)
C(204)-W(2)-C(020)	90.2(3)	C(004)-W(2)-C(020)	86.1(3)
C(042)-W(2)-C(031)	83.6(3)	C(204)-W(2)-C(031)	87.4(3)
C(004)-W(2)-C(031)	95.2(3)	C(020)-W(2)-C(031)	170.9(3)
C(042)-W(2)-P(5)	176.3(2)	C(204)-W(2)-P(5)	97.1(2)
C(004)-W(2)-P(5)	89.47(18)	C(020)-W(2)-P(5)	90.0(2)
C(031)-W(2)-P(5)	99.1(2)	O(2)-P(5)-O(1)	105.2(3)
O(2)-P(5)-C(014)	93.8(3)	O(1)-P(5)-C(014)	95.8(3)
O(2)-P(5)-W(2)	110.54(18)	O(1)-P(5)-W(2)	118.02(17)
C(014)-P(5)-W(2)	129.1(2)	O(1)-P(7)-C(010)	106.5(3)
O(1)-P(7)-C(006)	105.3(3)	C(010)-P(7)-C(006)	79.0(3)
O(1)-P(7)-W(1)	120.73(18)	C(010)-P(7)-W(1)	116.0(2)
C(006)-P(7)-W(1)	121.3(2)	C(023)-C(001)-C(032)	119.3(7)
C(024)-O(2)-P(5)	116.9(4)	O(11)-C(004)-W(2)	175.6(6)
C(012)-C(005)-C(024)	114.7(6)	C(012)-C(005)-C(030)	114.1(5)
C(024)-C(005)-C(030)	104.0(5)	C(012)-C(005)-C(014)	112.6(5)
C(024)-C(005)-C(014)	103.6(5)	C(030)-C(005)-C(014)	106.8(5)
C(040)-C(006)-C(027)	111.0(5)	C(040)-C(006)-C(022)	104.5(5)
C(027)-C(006)-C(022)	117.0(5)	C(040)-C(006)-P(7)	117.5(5)
C(027)-C(006)-P(7)	114.6(5)	C(022)-C(006)-P(7)	90.6(4)
C(011)-C(010)-C(022)	118.4(5)	C(011)-C(010)-P(7)	123.1(5)
C(022)-C(010)-P(7)	92.0(4)	P(7)-O(1)-P(5)	146.9(3)
C(029)-C(011)-C(044)	118.8(6)	C(029)-C(011)-C(010)	123.4(6)
C(044)-C(011)-C(010)	117.7(6)	C(034)-C(013)-C(040)	111.9(6)
C(034)-C(013)-C(033)	126.1(7)	C(040)-C(013)-C(033)	121.9(6)
C(035)-C(014)-C(005)	118.3(5)	C(035)-C(014)-P(5)	119.3(4)
C(005)-C(014)-P(5)	105.9(4)	O(24)-C(016)-W(1)	173.4(6)
O(25)-C(018)-W(1)	179.2(7)	O(22)-C(019)-W(1)	177.7(6)
O(10)-C(020)-W(2)	174.8(6)	C(035)-C(021)-C(036)	121.2(7)
C(034)-C(022)-C(017)	111.2(6)	C(034)-C(022)-C(010)	114.8(5)
C(017)-C(022)-C(010)	112.1(6)	C(034)-C(022)-C(006)	103.1(5)
C(017)-C(022)-C(006)	116.9(6)	C(010)-C(022)-C(006)	98.0(5)
C(001)-C(023)-C(029)	120.7(7)	O(2)-C(024)-C(026)	103.4(5)
O(2)-C(024)-C(039)	112.3(5)	C(026)-C(024)-C(039)	111.9(6)
O(2)-C(024)-C(005)	109.0(5)	C(026)-C(024)-C(005)	116.6(6)
C(039)-C(024)-C(005)	103.8(5)	O(23)-C(025)-W(1)	173.7(7)
C(039)-C(028)-C(038)	128.2(7)	C(039)-C(028)-C(030)	112.5(6)
C(038)-C(028)-C(030)	119.3(6)	C(011)-C(029)-C(023)	120.7(6)
C(028)-C(030)-C(048)	111.3(6)	C(028)-C(030)-C(005)	103.6(5)
C(048)-C(030)-C(005)	115.3(6)	O(13)-C(031)-W(2)	173.1(6)
C(044)-C(032)-C(001)	120.3(7)	C(013)-C(034)-C(037)	127.1(7)
C(013)-C(034)-C(022)	112.6(6)	C(037)-C(034)-C(022)	120.2(6)
C(021)-C(035)-C(041)	117.5(6)	C(021)-C(035)-C(014)	118.5(6)
C(041)-C(035)-C(014)	124.1(6)	C(049)-C(036)-C(021)	119.8(7)
C(028)-C(039)-C(046)	128.1(7)	C(028)-C(039)-C(024)	111.1(6)
C(046)-C(039)-C(024)	120.7(6)	C(043)-C(040)-C(013)	127.8(7)
C(043)-C(040)-C(006)	124.3(6)	C(013)-C(040)-C(006)	107.7(6)
C(045)-C(041)-C(035)	121.7(7)	O(12)-C(042)-W(2)	179.5(9)
C(032)-C(044)-C(011)	120.1(7)	C(041)-C(045)-C(049)	120.1(7)
O(21)-C(047)-W(1)	175.0(6)	C(036)-C(049)-C(045)	119.7(7)
C(065)-W(3)-C(064)	84.0(3)	C(065)-W(3)-C(082)	84.6(3)
C(064)-W(3)-C(082)	87.8(3)	C(065)-W(3)-C(081)	90.7(3)

C(064)-W(3)-C(081)	174.5(3)	C(082)-W(3)-C(081)	90.3(3)
C(065)-W(3)-C(075)	86.5(3)	C(064)-W(3)-C(075)	91.0(3)
C(082)-W(3)-C(075)	171.1(3)	C(081)-W(3)-C(075)	90.1(3)
C(065)-W(3)-P(8)	173.1(2)	C(064)-W(3)-P(8)	91.9(2)
C(082)-W(3)-P(8)	100.89(18)	C(081)-W(3)-P(8)	93.5(2)
C(075)-W(3)-P(8)	87.94(19)	C(202)-W(4)-C(071)	86.9(3)
C(202)-W(4)-C(062)	85.2(3)	C(071)-W(4)-C(062)	171.9(3)
C(202)-W(4)-C(056)	88.5(3)	C(071)-W(4)-C(056)	91.1(3)
C(062)-W(4)-C(056)	90.5(3)	C(202)-W(4)-C(085)	90.9(3)
C(071)-W(4)-C(085)	92.0(3)	C(062)-W(4)-C(085)	86.3(3)
C(056)-W(4)-C(085)	176.8(3)	C(202)-W(4)-P(6)	172.5(2)
C(071)-W(4)-P(6)	89.4(2)	C(062)-W(4)-P(6)	98.61(19)
C(056)-W(4)-P(6)	85.0(2)	C(085)-W(4)-P(6)	95.8(2)
O(4)-P(6)-O(3)	105.6(3)	O(4)-P(6)-C(054)	93.2(3)
O(3)-P(6)-C(054)	103.6(3)	O(4)-P(6)-W(4)	110.75(18)
O(3)-P(6)-W(4)	109.93(18)	C(054)-P(6)-W(4)	130.7(2)
O(3)-P(8)-C(053)	106.3(3)	O(3)-P(8)-C(070)	103.5(3)
C(053)-P(8)-C(070)	77.1(3)	O(3)-P(8)-W(3)	113.39(18)
C(053)-P(8)-W(3)	130.8(2)	C(070)-P(8)-W(3)	118.5(2)
P(6)-O(3)-P(8)	149.9(3)	C(060)-O(4)-P(6)	115.8(4)
C(059)-C(053)-C(057)	116.4(5)	C(059)-C(053)-P(8)	128.7(5)
C(057)-C(053)-P(8)	90.2(4)	C(088)-C(054)-C(076)	119.2(5)
C(088)-C(054)-P(6)	118.9(4)	C(076)-C(054)-P(6)	103.7(4)
O(20)-C(056)-W(4)	178.8(6)	C(068)-C(057)-C(094)	112.9(6)
C(068)-C(057)-C(070)	117.6(5)	C(094)-C(057)-C(070)	104.9(5)
C(068)-C(057)-C(053)	113.2(6)	C(094)-C(057)-C(053)	110.6(5)
C(070)-C(057)-C(053)	96.2(5)	C(086)-C(059)-C(087)	118.0(6)
C(086)-C(059)-C(053)	123.9(6)	C(087)-C(059)-C(053)	117.5(6)
O(4)-C(060)-C(061)	109.9(5)	O(4)-C(060)-C(084)	104.5(5)
C(061)-C(060)-C(084)	112.6(6)	O(4)-C(060)-C(076)	109.3(5)
C(061)-C(060)-C(076)	103.9(5)	C(084)-C(060)-C(076)	116.7(6)
C(072)-C(061)-C(090)	129.7(7)	C(072)-C(061)-C(060)	110.6(6)
C(090)-C(061)-C(060)	119.5(6)	O(19)-C(062)-W(4)	173.7(6)
C(079)-C(063)-C(094)	111.2(6)	C(079)-C(063)-C(089)	125.8(7)
C(094)-C(063)-C(089)	122.8(7)	O(7)-C(064)-W(3)	173.8(6)
O(6)-C(065)-W(3)	174.8(7)	C(072)-C(066)-C(078)	110.3(6)
C(072)-C(066)-C(076)	103.4(5)	C(078)-C(066)-C(076)	115.5(6)
C(088)-C(067)-C(091)	121.0(7)	C(093)-C(069)-C(086)	120.6(7)
C(079)-C(070)-C(073)	110.4(6)	C(079)-C(070)-C(057)	102.8(5)
C(073)-C(070)-C(057)	116.9(6)	C(079)-C(070)-P(8)	115.2(5)
C(073)-C(070)-P(8)	119.0(5)	C(057)-C(070)-P(8)	90.2(4)
O(16)-C(071)-W(4)	176.0(6)	C(061)-C(072)-C(092)	126.7(7)
C(061)-C(072)-C(066)	112.1(6)	C(092)-C(072)-C(066)	121.1(6)
C(087)-C(074)-C(093)	120.1(6)	O(5)-C(075)-W(3)	175.4(6)
C(080)-C(076)-C(060)	114.7(6)	C(080)-C(076)-C(066)	114.7(5)
C(060)-C(076)-C(066)	103.4(5)	C(080)-C(076)-C(054)	112.1(6)
C(060)-C(076)-C(054)	103.1(5)	C(066)-C(076)-C(054)	107.8(5)
C(091)-C(077)-C(083)	119.2(7)	C(063)-C(079)-C(096)	127.0(7)
C(063)-C(079)-C(070)	111.2(6)	C(096)-C(079)-C(070)	121.2(6)
O(9)-C(081)-W(3)	176.6(6)	O(8)-C(082)-W(3)	172.0(6)
C(101)-C(083)-C(077)	120.2(7)	O(17)-C(085)-W(4)	175.1(7)
C(059)-C(086)-C(069)	120.9(6)	C(074)-C(087)-C(059)	120.9(7)

C(101)-C(088)-C(067)	117.7(6)	C(101)-C(088)-C(054)	123.9(6)
C(067)-C(088)-C(054)	118.4(6)	C(077)-C(091)-C(067)	120.3(7)
C(069)-C(093)-C(074)	119.3(6)	C(097)-C(094)-C(063)	126.8(7)
C(097)-C(094)-C(057)	126.6(7)	C(063)-C(094)-C(057)	106.6(6)

**Tabelle 27.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(101)	27(4)	31(4)	15(3)	2(3)	-3(3)	-8(3)
C(204)	22(4)	28(4)	29(4)	7(3)	0(3)	-6(3)
C(202)	41(5)	29(4)	26(4)	-6(3)	-12(3)	-6(3)
W(1)	19(1)	24(1)	13(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
W(2)	20(1)	25(1)	14(1)	4(1)	-1(1)	-5(1)
P(5)	15(1)	21(1)	11(1)	0(1)	-1(1)	-4(1)
P(7)	18(1)	20(1)	11(1)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
C(001)	23(4)	34(4)	54(5)	7(4)	-18(4)	-2(3)
O(2)	15(2)	32(3)	11(2)	-1(2)	-3(2)	-4(2)
O(24)	21(3)	39(3)	23(2)	-4(2)	0(2)	-8(2)
O(12)	42(4)	37(3)	33(3)	13(3)	-2(3)	-5(3)
O(11)	40(3)	35(3)	31(3)	-8(2)	1(2)	-16(3)
O(22)	43(3)	36(3)	22(3)	-9(2)	-6(2)	-5(3)
C(004)	20(4)	17(3)	20(3)	9(3)	2(2)	2(3)
O(10)	26(3)	37(3)	30(3)	3(2)	2(2)	-8(2)
C(005)	19(3)	25(3)	14(3)	2(2)	-5(2)	-5(3)
C(006)	20(3)	20(3)	14(3)	-1(2)	-3(2)	-5(3)
O(23)	56(4)	33(3)	20(3)	4(2)	-5(2)	-3(3)
O(21)	30(3)	37(3)	46(3)	17(3)	-14(3)	-9(3)
C(010)	18(3)	23(3)	14(3)	-1(2)	-4(2)	-3(3)
O(1)	22(3)	28(3)	14(2)	1(2)	-2(2)	-10(2)
C(011)	20(3)	22(3)	22(3)	2(3)	-9(3)	-8(3)
C(012)	26(4)	25(4)	24(3)	-6(3)	-5(3)	-7(3)
C(013)	22(4)	22(3)	21(3)	2(3)	2(3)	-5(3)
C(014)	18(3)	22(3)	14(3)	0(2)	-5(2)	-5(3)
O(25)	37(4)	48(4)	39(3)	-9(3)	14(3)	-5(3)
C(016)	21(4)	25(4)	17(3)	4(3)	1(2)	-2(3)
C(017)	32(4)	29(4)	24(3)	-7(3)	-9(3)	-7(3)
C(018)	30(4)	24(4)	25(3)	-3(3)	0(3)	-3(3)
O(14)	61(4)	72(5)	14(2)	-2(3)	-5(3)	-38(4)
C(019)	25(4)	23(3)	15(3)	2(3)	-2(2)	2(3)
C(020)	32(4)	29(4)	18(3)	1(3)	-7(3)	-13(3)
C(021)	24(4)	28(4)	19(3)	-2(3)	-3(3)	-7(3)
C(022)	22(3)	19(3)	19(3)	-1(2)	-8(2)	-6(3)
C(023)	21(4)	25(4)	34(4)	-1(3)	-9(3)	-3(3)
C(024)	20(3)	34(4)	11(3)	-2(3)	-5(2)	-5(3)
C(025)	22(4)	36(4)	19(3)	2(3)	-3(3)	-4(3)
C(026)	20(4)	34(4)	26(3)	-4(3)	-7(3)	-8(3)
C(027)	21(4)	24(4)	19(3)	2(3)	-4(2)	-5(3)
C(028)	22(4)	29(4)	16(3)	1(3)	-9(2)	-6(3)
C(029)	18(3)	29(4)	17(3)	1(3)	-3(2)	-5(3)

O(13)	29(3)	73(5)	19(3)	11(3)	-1(2)	7(3)
C(030)	20(3)	32(4)	10(3)	-2(3)	-3(2)	-10(3)
C(031)	28(4)	41(5)	18(3)	8(3)	-6(3)	-1(3)
C(032)	42(5)	38(5)	32(4)	3(3)	-24(4)	-6(4)
C(033)	21(4)	35(4)	30(4)	-2(3)	4(3)	-6(3)
C(034)	17(3)	21(3)	26(3)	6(3)	-6(3)	-3(3)
C(035)	18(3)	28(4)	10(3)	-4(2)	-3(2)	-4(3)
C(036)	16(3)	38(4)	22(3)	-7(3)	0(3)	-5(3)
C(037)	23(4)	46(5)	37(4)	10(4)	-14(3)	-17(4)
C(038)	38(4)	33(4)	16(3)	5(3)	-10(3)	-11(3)
C(039)	18(3)	34(4)	18(3)	-2(3)	-6(2)	-3(3)
C(040)	21(4)	19(3)	19(3)	2(2)	-1(2)	-3(3)
C(041)	21(4)	28(4)	17(3)	0(3)	-1(2)	-4(3)
C(042)	34(4)	35(4)	25(4)	8(3)	-9(3)	-9(3)
C(043)	33(4)	27(4)	17(3)	1(3)	1(3)	-8(3)
C(044)	30(4)	34(4)	25(4)	-1(3)	-13(3)	-6(3)
C(045)	27(4)	26(4)	24(3)	0(3)	-3(3)	0(3)
C(046)	28(4)	34(4)	23(3)	4(3)	-3(3)	1(3)
C(047)	20(4)	38(4)	28(4)	2(3)	0(3)	-12(3)
C(048)	43(5)	39(5)	19(3)	-5(3)	-15(3)	-7(4)
C(049)	19(4)	42(5)	23(3)	-3(3)	-3(3)	-1(3)
W(3)	23(1)	22(1)	10(1)	2(1)	-2(1)	-6(1)
W(4)	26(1)	21(1)	13(1)	0(1)	-6(1)	-5(1)
P(6)	21(1)	21(1)	11(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
P(8)	20(1)	20(1)	11(1)	2(1)	-5(1)	-6(1)
O(19)	37(3)	20(3)	29(3)	-2(2)	-6(2)	-5(2)
O(3)	26(3)	20(2)	18(2)	1(2)	-6(2)	-3(2)
O(4)	22(3)	25(3)	15(2)	1(2)	-4(2)	-4(2)
O(20)	31(3)	35(3)	34(3)	-13(2)	6(2)	-5(2)
O(7)	40(3)	25(3)	28(3)	2(2)	-8(2)	-10(2)
O(5)	27(3)	35(3)	19(2)	-1(2)	-8(2)	-1(2)
O(8)	19(3)	47(3)	25(3)	3(2)	-3(2)	-12(2)
O(9)	50(4)	34(3)	23(3)	-2(2)	5(2)	-9(3)
C(053)	22(3)	18(3)	14(3)	0(2)	-5(2)	-2(3)
C(054)	23(3)	19(3)	9(2)	0(2)	-3(2)	-6(3)
O(17)	30(3)	49(4)	41(3)	1(3)	-8(3)	-13(3)
C(056)	37(4)	25(4)	16(3)	-5(3)	-2(3)	-4(3)
C(057)	20(3)	24(3)	13(3)	1(2)	-3(2)	-3(3)
O(16)	62(4)	29(3)	39(3)	6(3)	-19(3)	-11(3)
O(6)	45(4)	39(3)	21(3)	3(2)	5(2)	-14(3)
C(059)	20(3)	22(3)	11(3)	-1(2)	-5(2)	0(3)
C(060)	22(4)	24(3)	14(3)	3(2)	-3(2)	-4(3)
C(061)	11(3)	26(4)	20(3)	4(3)	-2(2)	0(3)
C(062)	23(4)	24(4)	19(3)	-10(3)	-6(3)	1(3)
C(063)	18(4)	30(4)	28(4)	5(3)	-6(3)	-6(3)
C(064)	33(4)	28(4)	12(3)	7(3)	-11(3)	-10(3)
C(065)	31(4)	31(4)	14(3)	3(3)	-1(3)	-9(3)
C(066)	20(3)	27(4)	14(3)	-1(3)	-5(2)	-1(3)
C(067)	21(4)	32(4)	14(3)	2(3)	-2(2)	-7(3)
C(068)	22(4)	26(4)	20(3)	2(3)	1(3)	-6(3)
C(069)	28(4)	29(4)	19(3)	-1(3)	-6(3)	-9(3)
C(070)	17(3)	20(3)	16(3)	-1(2)	-5(2)	1(3)

C(071)	32(4)	19(3)	25(3)	-1(3)	-8(3)	-1(3)
C(072)	17(3)	20(3)	26(3)	-2(3)	-6(3)	-3(3)
C(073)	25(4)	37(4)	20(3)	0(3)	-10(3)	4(3)
C(074)	31(4)	37(4)	11(3)	2(3)	-5(3)	-2(3)
C(075)	25(4)	22(3)	15(3)	0(2)	0(2)	-4(3)
C(076)	18(3)	24(3)	16(3)	3(2)	-5(2)	-1(3)
C(077)	17(4)	37(4)	26(4)	10(3)	4(3)	-6(3)
C(078)	35(4)	30(4)	23(3)	3(3)	-13(3)	-3(3)
C(079)	16(3)	31(4)	24(3)	-4(3)	-6(3)	-1(3)
C(080)	30(4)	23(3)	15(3)	-1(3)	-5(3)	-2(3)
C(081)	29(4)	34(4)	15(3)	3(3)	-2(3)	-11(3)
C(082)	23(4)	36(4)	14(3)	6(3)	2(2)	-9(3)
C(083)	25(4)	40(5)	27(4)	5(3)	-9(3)	-15(3)
C(084)	27(4)	31(4)	20(3)	-2(3)	1(3)	-2(3)
C(085)	32(4)	28(4)	24(3)	3(3)	-12(3)	-5(3)
C(086)	30(4)	26(4)	13(3)	1(3)	-6(2)	-8(3)
C(087)	23(4)	32(4)	16(3)	6(3)	-5(2)	-6(3)
C(088)	20(3)	22(3)	11(3)	0(2)	-1(2)	-3(3)
C(089)	28(4)	46(5)	40(5)	11(4)	-7(3)	-20(4)
C(090)	30(4)	40(5)	28(4)	9(3)	-9(3)	-17(4)
C(091)	34(4)	38(4)	12(3)	1(3)	1(3)	-7(3)
C(092)	28(4)	31(4)	25(3)	-3(3)	-13(3)	-5(3)
C(093)	21(4)	32(4)	20(3)	-5(3)	-7(3)	5(3)
C(094)	20(4)	30(4)	16(3)	5(3)	-3(2)	-3(3)
C(096)	23(4)	40(5)	49(5)	-13(4)	-6(3)	-8(4)
C(097)	27(4)	55(6)	19(3)	7(3)	4(3)	-7(4)

**Tabelle 27.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(101)	9141	9425	-1561	29
H(001)	16577	6373	5165	44
H(010)	12464	8483	4991	22
H(01A)	13119	5629	2009	37
H(01B)	11665	5713	1951	37
H(01C)	12061	5570	2665	37
H(014)	12993	7204	2600	21
H(01D)	12178	9616	4662	41
H(01E)	13124	9914	4055	41
H(01F)	13653	9514	4681	41
H(021)	14989	7221	2226	28
H(023)	16063	6454	4119	32
H(02A)	9791	6072	2807	38
H(02B)	9610	6488	2118	38
H(02C)	8841	6777	2807	38
H(02D)	10845	9601	3829	33
H(02E)	10951	9395	3089	33
H(02F)	11880	9849	3236	33
H(029)	14491	7320	3819	26
H(030)	13211	7069	1534	24

H(032)	15485	7162	5935	43
H(03A)	15454	8419	2054	45
H(03B)	16334	8127	2586	45
H(03C)	16109	8911	2365	45
H(036)	17137	6737	2055	31
H(03D)	15436	8913	4384	51
H(03E)	16121	9170	3666	51
H(03F)	16311	8386	3884	51
H(03G)	12186	8063	831	42
H(03H)	11580	8580	1393	42
H(03I)	10684	8295	1015	42
H(041)	14099	5435	3003	27
H(04A)	13565	8459	1954	32
H(04B)	12078	8569	2340	32
H(044)	13828	7996	5661	34
H(045)	16223	4961	2855	32
H(04D)	9027	7945	2978	45
H(04E)	8906	8250	2241	45
H(04F)	9827	8505	2627	45
H(04G)	12830	6220	934	48
H(04H)	12353	6942	593	48
H(04I)	11352	6535	1054	48
H(049)	17757	5609	2386	35
H(053)	8670	7076	-2024	22
H(054)	7660	8107	-1923	20
H(066)	6875	8772	-2792	25
H(067)	9150	8050	-2833	27
H(06A)	8756	5304	-1463	35
H(06B)	10240	5088	-1738	35
H(06C)	9298	5348	-2247	35
H(069)	5192	5695	-2177	30
H(07A)	9776	5442	-488	42
H(07B)	10528	5932	-239	42
H(07C)	11186	5497	-861	42
H(074)	7295	6531	-3775	32
H(077)	11976	9126	-3169	35
H(07D)	5698	9879	-2875	43
H(07E)	4467	9641	-2429	43
H(07F)	5012	9379	-3156	43
H(08A)	6703	9756	-1258	35
H(08B)	5651	10012	-1706	35
H(08C)	7119	9895	-2044	35
H(083)	11027	9675	-2194	35
H(08D)	4622	9484	-674	41
H(08E)	3778	8914	-585	41
H(08F)	3851	9420	-1236	41
H(086)	6397	5996	-1486	27
H(087)	8405	6901	-3079	29
H(08G)	12559	6985	-2821	56
H(08H)	13120	6927	-2155	56
H(08I)	12123	7576	-2325	56
H(09A)	4261	7717	-769	47

H(09B)	4789	7229	-1362	47
H(09C)	3501	7758	-1360	47
H(091)	11038	8307	-3479	35
H(09D)	5450	8158	-3257	40
H(09E)	4178	8015	-2771	40
H(09F)	5468	7486	-2778	40
H(093)	5653	5940	-3320	30
H(09G)	10618	7098	-400	55
H(09H)	11057	7635	-983	55
H(09I)	12042	6982	-808	55
H(09J)	11848	6236	-3192	43
H(09K)	10709	5795	-3060	43

**Tabelle 27.7.** Torsionswinkel in °.

C016-W1-P7-O1	-20.2(3)	C016-W1-P7 -C006	115.9(3)
C016-W1-P7-C010	-151.3(3)	C019-W1-P7-O1	160.4(3)
C019-W1-P7 -C006	-63.5(3)	C019-W1-P7-C010	29.3(3)
C025 -W1-P7-O1	72.8(3)	C025 -W1-P7-C006	-151.1(3)
C025 -W1-P7-C010	-58.3(3)	C047-W1-P7-O1	-108.1(3)
C047-W1-P7-C006	28.0(3)	C047-W1-P7-C010	120.8(3)
C004-W2-P5-O1	171.6(3)	C004-W2-P5-O2	50.5(3)
C004-W2-P5-C014	-62.9(3)	C020-W2-P5-O1	85.5(3)
C020-W2-P5-O2	-35.7(3)	C020-W2-P5-C014	-149.0(4)
C031-W2-P5-O1	-93.2(3)	C031-W2-P5-O2	145.8(3)
C031-W2-P5-C014	32.4(4)	C204-W2-P5-O1	-4.7(3)
C204-W2-P5-O2	-125.8(3)	C204-W2-P5-C014	120.8(4)
C064-W3-P8-O3	-167.9(3)	C064-W3-P8-C053	51.3(3)
C064-W3-P8-C070	-46.3(3)	C075-W3-P8-O3	-76.9(3)
C075-W3-P8-C053	142.2(3)	C075-W3-P8-C070	44.6(3)
C081-W3-P8-O3	13.1(3)	C081-W3-P8-C053	-127.8(3)
C081-W3-P8-C070	134.6(3)	C082-W3-P8-O3	104.0(3)
C082-W3-P8-C053	-36.9(4)	C082-W3-P8-C070	-134.4(3)
C056-W4-P6-O3	-113.7(3)	C056-W4-P6-O4	2.7(3)
C056-W4-P6-C054	116.5(4)	C062-W4-P6-O3	156.6(3)
C062-W4-P6-O4	-87.1(3)	C062-W4-P6-C054	26.7(4)
C071-W4-P6-O3	-22.5(3)	C071-W4-P6-O4	93.8(3)
C071-W4-P6-C054	-152.4(4)	C085-W4-P6-O3	69.4(3)
C085-W4-P6-O4	-174.2(3)	C085-W4-P6-C054	-60.4(4)
W2-P5 -C014-C005	97.5(4)	O1-P5-C014-C005	-128.7(4)
O2-P5-C014-C005	-23.0(4)	W2-P5-C014-C035	-38.9(6)
O1-P5-C014-C035	94.9(5)	O2-P5-C014-C035	-159.4(5)
W2-P5-O1-P7	-69.0(6)	O2-P5-O1-P7	54.8(6)
W2-P5-O2-C024	-129.4(4)	O1-P5-O2-C024	102.2(5)
C014-P5-O1-P7	150.4(5)	C014-P5-O2-C024	5.0(5)
C006-P7-C010-C011	-121.7(5)	O1-P7-C006-C022	-108.8(4)
W1-P7-C010-C022	-115.2(3)	O1-P7-C010-C022	107.3(4)
C010-P7-C006-C022	-4.5(4)	W1-P7-C006-C027	-10.9(5)
O1-P7-C006-C040	-2.1(6)	C010-P7-C006-C040	102.2(5)

W1-P7-C010-C011	118.6(5)	O1-P7-C010-C011	-18.9(6)
C006-P7-O1-P5	-150.6(5)	C010-P7-O1-P5	126.6(5)
O1-P7-C006-C027	131.0(4)	C010-P7-C006-C027	-124.7(5)
C006-P7-C010-C022	4.5(4)	W1-P7-C006-C022	109.4(3)
W1-P7-O1-P5	-8.5(6)	W1-P7-C006-C040	-143.9(4)
W4-P6 -O4-C060	119.9(3)	C054-P6-O4-C060	-16.1(4)
W4-P6-C054-C088	46.9(6)	O3-P6-O4-C060	-121.1(4)
C054-P6-O3-P8	-68.5(6)	O4-P6-O3-P8	28.8(6)
W4-P6-C054-C076	-88.3(4)	O3-P6-C054-C076	139.7(4)
O4-P6-C054-C076	32.7(4)	W4-P6-O3-P8	148.3(5)
O3-P6-C054-C088	-85.2(5)	O4-P6-C054-C088	167.9(5)
W3-P8-C070-C057	112.1(3)	W3-P8-O3-P6	-80.4(6)
C053-P8-O3-P6	69.8(6)	C070-P8-O3-P6	150.0(6)
O3-P8-C070-C079	-17.4(5)	W3-P8-C053-C057	-99.4(4)
O3-P8-C053-C057	117.8(4)	W3-P8-C070-C079	-143.8(4)
O3-P8-C053-C059	-117.3(6)	C070-P8-C053-C059	142.2(6)
O3-P8-C070 -C073	117.2(5)	O3-P8-C070-C057	-121.5(3)
C053-P8-C070 -C079	86.6(5)	C070-P8-C053 -C057	17.2(4)
C053-P8-C070 -C073	-138.9(6)	W3-P8-C070-C073	-9.3(6)
W3-P8-C053-C059	25.6(7)	C053-P8-C070-C057	-17.5(4)
P5-O2-C024-C005	15.1(7)	P5-O2-C024-C039	-99.3(5)
P5-O2-C024-C026	139.8(5)	P6-O4-C060-C061	107.4(5)
P6-O4-C060-C084	-131.5(5)	P6-O4-C060-C076	-6.1(6)
C032-C001-C023-C029	0.2(13)	C023-C001-C032-C044	1.7(13)
C024-C005-C014-C035	169.7(5)	C024-C005-C014-P5	32.7(5)
C012-C005-C014-C035	45.2(8)	C030-C005-C014-P5	142.1(4)
C012-C005-C030-C048	23.3(9)	C014-C005-C030-C028	-89.8(6)
C012-C005-C014-P5	-91.8(6)	C012-C005-C030-C028	145.1(6)
C030-C005-C024-C026	101.6(7)	C030-C005-C024-C039	-22.1(6)
C012-C005-C024-C039	-147.5(6)	C024-C005-C030-C028	19.4(7)
C030-C005-C014-C035	-81.0(7)	C024-C005-C030-C048	-102.5(7)
C030-C005-C024-O2	-141.8(5)	C014-C005-C024-C039	89.4(5)
C012-C005-C024-C026	-23.8(8)	C014-C005-C024-C026	-146.9(6)
C012-C005-C024-O2	92.8(7)	C014-C005-C030-C048	148.4(6)
C014-C005-C024-O2	-30.3(7)	C027-C006-C022-C034	-118.8(6)
C040-C006-C022-C010	-113.5(5)	C027-C006-C022-C010	123.4(6)
C027-C006-C022-C017	3.5(8)	P7-C006-C022-C034	123.1(4)
P7-C006-C040-C013	-103.2(6)	C040-C006-C022-C017	126.6(6)
C040-C006-C022-C034	4.4(6)	C027-C006-C040-C043	-53.0(9)
P7-C006-C022 -C017	-114.7(5)	C027-C006-C040-C013	122.2(6)
C022-C006-C040-C043	-179.9(6)	P7-C006-C040 -C043	81.7(8)
C022-C006-C040-C013	-4.8(7)	P7-C006 -C022-C010	5.2(4)
C011-C010-C022-C006	124.5(6)	P7-C010-C011-C044	-138.1(6)
C011-C010-C022-C017	-112.1(6)	P7-C010-C022-C034	-113.8(5)
P7-C010-C022-C006	-5.3(4)	P7-C010-C011-C029	44.6(9)
C022-C010-C011-C044	108.5(7)	P7-C010-C022-C017	118.1(5)
C022-C010-C011-C029	-68.9(8)	C011-C010-C022-C034	16.0(8)
C010-C011-C029-C023	-179.3(7)	C010-C011-C044-C032	-178.9(7)
C044-C011-C029-C023	3.4(11)	C029-C011-C044-C032	-1.4(11)
C033-C013-C034-C022	176.4(7)	C040-C013-C034-C037	-177.6(6)
C033-C013-C034-C037	-1.0(12)	C040-C013-C034-C022	-0.3(8)
C034-C013-C040-C006	3.4(8)	C034-C013-C040-C043	178.3(7)

C033-C013-C040-C043	1.5(12)	C033-C013-C040-C006	-173.5(6)
P5-C014-C035-C041	59.5(8)	P5-C014-C035-C021	-118.7(6)
C005-C014-C035-C021	110.1(7)	C005-C014-C035-C041	-71.7(8)
C036-C021-C035-C041	0.5(9)	C036-C021-C035-C014	178.8(6)
C035-C021-C036-C049	-1.2(10)	C017-C022-C034-C013	-128.7(7)
C010-C022-C034-C037	-79.8(7)	C006-C022-C034-C013	-2.7(7)
C017-C022-C034-C037	48.8(8)	C010-C022-C034-C013	102.7(7)
C006-C022-C034-C037	174.8(6)	C001-C023-C029-C011	-2.8(12)
C026-C024 -C039-C028	-109.1(7)	O2-C024-C039-C046	-48.9(8)
O2-C024-C039-C028	135.1(6)	C005-C024-C039-C046	-166.4(6)
C005-C024-C039-C028	17.5(8)	C026-C024-C039-C046	67.0(8)
C038-C028-C030-C005	172.1(6)	C038-C028-C030-C048	-63.4(9)
C039-C028-C030-C005	-9.6(8)	C038-C028-C039-C046	-2.6(13)
C039-C028-C030-C048	115.0(7)	C030-C028-C039-C024	-5.0(9)
C030-C028-C039-C046	179.2(7)	C038-C028-C039-C024	173.2(7)
C001-C032-C044-C011	-1.1(12)	C021-C035-C041-C045	0.3(10)
C014-C035-C041-C045	-177.9(6)	C021-C036-C049-C045	1.1(11)
C035-C041-C045-C049	-0.4(11)	C041-C045-C049-C036	-0.3(12)
C059-C053-C057-C068	-31.4(7)	P8-C053-C057-C094	-129.2(5)
P8-C053-C057-C070	-20.6(4)	C059-C053-C057-C070	-155.0(5)
C059-C053-C057-C094	96.5(6)	P8-C053-C059-C086	-26.4(9)
P8-C053-C059-C087	162.7(5)	C057-C053-C059-C086	87.3(8)
P8-C053-C057-C068	102.9(5)	C057-C053-C059-C087	-83.6(7)
P6-C054-C076-C080	85.6(5)	C088-C054-C076-C060	-173.4(5)
C088-C054-C076-C066	77.7(7)	C088-C054-C076-C080	-49.5(7)
P6-C054-C088-C067	128.2(6)	P6-C054-C088-C101	-52.0(8)
P6-C054-C076-C060	-38.4(5)	P6-C054-C076-C066	-147.3(4)
C076-C054-C088-C067	-103.6(7)	C076-C054-C088-C101	76.3(8)
C094-C057-C070-C073	-103.1(7)	C053-C057-C094-C097	-94.0(9)
C068-C057-C094-C063	-145.5(6)	C068-C057-C094-C097	34.0(11)
C070-C057-C094-C063	-16.3(7)	C070-C057-C094-C097	163.2(8)
C094-C057-C070-C079	17.9(7)	C053-C057-C094-C063	86.5(7)
C053-C057-C070-P8	20.4(4)	C053-C057-C070-C073	143.5(6)
C053-C057-C070-C079	-95.5(5)	C068-C057-C070-P8	-99.9(6)
C068-C057-C070-C073	23.2(9)	C068-C057-C070-C079	144.3(6)
C094-C057-C070-P8	133.8(5)	C087-C059-C086-C069	-2.4(11)
C053-C059-C087-C074	171.4(7)	C086-C059-C087-C074	0.0(11)
C053-C059-C086-C069	-173.2(7)	C061-C060-C076-C054	-87.7(6)
C061-C060-C076-C066	24.5(6)	O4-C060-C076-C080	-92.6(6)
C084-C060-C061-C090	-65.4(8)	O4-C060-C076-C054	29.6(6)
O4-C060-C076-C066	141.9(5)	O4-C060-C061-C072	-133.9(6)
O4-C060-C061-C090	50.6(8)	C076-C060-C061-C072	-17.2(8)
C076-C060-C061-C090	167.4(6)	C084-C060-C061-C072	110.0(7)
C061-C060-C076-C080	150.0(6)	C084-C060-C076-C054	147.6(5)
C084-C060-C076-C066	-100.1(6)	C084-C060-C076-C080	25.4(8)
C060-C061-C072-C066	1.8(8)	C060-C061-C072-C092	-175.1(6)
C090-C061-C072-C066	176.7(7)	C090-C061-C072-C092	-0.2(13)
C094-C063-C079-C070	4.1(9)	C094-C063-C079-C096	175.6(8)
C079-C063-C094-C057	8.2(9)	C079-C063-C094-C097	-171.3(8)
C089-C063-C094-C057	-176.0(7)	C089-C063-C094-C097	4.5(13)
C089-C063-C079-C096	-0.1(14)	C089-C063-C079-C070	-171.6(7)
C078-C066-C076-C080	-28.3(9)	C078-C066-C072-C061	-109.9(7)

C078-C066-C072-C092	67.2(8)	C072-C066-C076-C054	85.4(6)
C072-C066-C076-C060	-23.4(6)	C072-C066-C076-C080	-149.0(6)
C076-C066-C072-C061	14.2(8)	C076-C066-C072-C092	-168.7(6)
C078-C066-C076-C060	97.2(7)	C078-C066-C076-C054	-154.0(6)
C091-C067-C088-C101	-0.3(10)	C091-C067-C088-C054	179.7(6)
C088-C067-C091-C077	0.1(11)	C086-C069-C093-C074	-1.1(12)
C093-C069-C086-C059	3.0(12)	P8-C070-C079-C063	-110.2(6)
P8-C070-C079-C096	77.7(8)	C057-C070-C079-C063	-14.0(8)
C057-C070-C079-C096	174.0(7)	C073-C070-C079-C063	111.4(7)
C073-C070-C079-C096	-60.6(9)	C093-C074-C087-C059	1.9(12)
C087-C074-C093-C069	-1.3(12)	C091-C077-C083-C101	-0.9(12)
C083-C077-C091-C067	0.5(12)	C077-C083-C101-C088	0.7(12)
C054-C088-C101-C083	179.9(7)	C067-C088-C101-C083	-0.2(11)

**Tabelle 27.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **104a**.

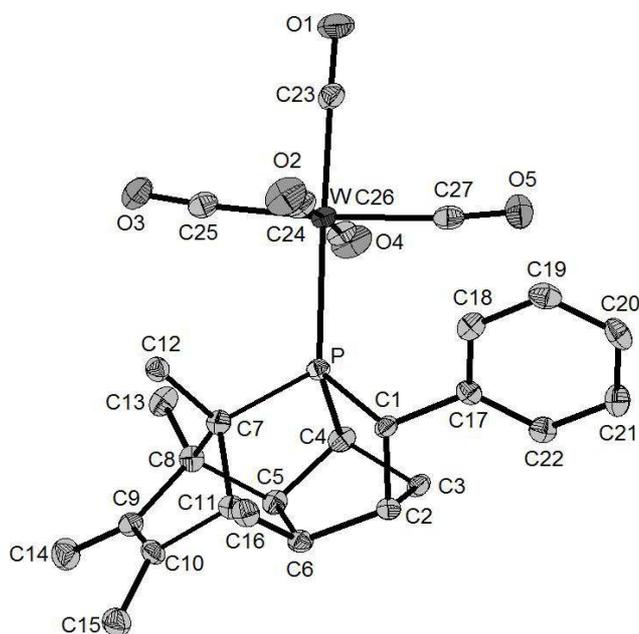
D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C012-H01A...O6	3.465(10)	0.98	2.50	167
C012-H01C...O11	3.534(10)	0.98	2.59	163
C017-H01D...O22	3.453(10)	0.98	2.51	161
C027-H02D...O22	3.314(9)	0.98	2.48	143
C029-H029...O1	3.032(8)	0.95	2.49	116
C046-H04D...O24	3.442(9)	0.98	2.47	171
C048-H04G...O7	3.122(10)	0.98	2.52	119
C068-H06A...O7	3.461(9)	0.98	2.54	156
C096-H09H...O17	3.413(10)	0.98	2.60	141
C097-H09J...O14	3.350(10)	0.95	2.53	144

Translation des Symmetry Codes Equiv.Pos

a = [ 1455.00 ] = -1+x,y,z	b = [ 1556.00 ] = x,y,1+z	c = [ 2766.00 ] = 2-x,1-y,1-z
d = [ 2765.00 ] = 2-x,1-y,-z	e = [ 2866.00 ] = 3-x,1-y,1-z	f = [ 2775.00 ] = 2-x,2-y,-z
g = [ 2776.00 ] = 2-x,2-y,1-z	h = [ 1655.00 ] = 1+x,y,z	i = [ 1656.00 ] = 1+x,y,1+z
j = [ 1655.00 ] = 1+x,y,z	k = [ 2865.00 ] = 3-x,1-y,-z	l = [ 2665.00 ] = 1-x,1-y,-z
n = [ 1455.00 ] = -1+x,y,z	o = [ 2775.00 ] = 2-x,2-y,-z	p = [ 2675.00 ] = 1-x,2-y,-z
q = [ 1454.00 ] = -1+x,y,-1+z	r = [ 1554.00 ] = x,y,-1+z	s = [ 2865.00 ] = 3-x,1-y,-z

28. {Pentacarbonyl[2,3,4,5-pentamethyl-11-phenyl-1-phosphapentacyclo-[6.2.1.1.0<sup>2,6</sup>]-deca-4-en- $\kappa$ P]wolfram(0)} (**106a**)

Bewertet mit [A3]; vom 31.05.2012



**Tabelle 28.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **106a**.

Identifikationscode	GSTR245, 2157f	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> PW	
Molare Masse	646.31	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 10.3827(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.1062(3) Å	$\beta = 90.629(2)^\circ$
	c = 19.7997(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	2488.57(12) Å <sup>3</sup>	
Z, Berechnete Dichte	4, 1.725 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	4.725 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1272	
Kristallgröße	0.17 x 0.15 x 0.02 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.86 to 28.00 °	
Indexgrößen	-13= <i>h</i> ≤13 -15= <i>k</i> ≤15, -18≤ <i>l</i> ≤26	
Reflexe gemessen / unabhängig	23184 / 5989 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0480]	
Vollständigkeit für $\theta = 28.00$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.9111 and 0.4995	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5989 / 3 / 312	
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.050	
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0282, <i>wR</i> 2 = 0.0575	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0433, <i>wR</i> 2 = 0.0622	
Größtes Maximum und Minimum	2.033 und -0.788 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 28.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) für **106a**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9397(3)	4795(3)	7405(2)	15(1)
C(2)	10183(3)	5205(3)	6795(2)	17(1)
C(3)	10229(3)	6471(3)	6894(2)	17(1)
C(4)	8804(3)	6712(3)	6753(2)	17(1)
C(5)	8602(3)	6215(3)	6051(2)	16(1)
C(6)	9388(3)	5091(3)	6119(2)	16(1)
C(7)	7239(3)	4914(3)	6510(2)	15(1)
C(8)	7175(3)	5838(3)	5963(2)	16(1)
C(9)	7097(3)	5187(3)	5306(2)	18(1)
C(10)	7720(3)	4243(3)	5400(2)	19(1)
C(11)	8275(3)	4221(3)	6127(2)	16(1)
C(12)	6009(3)	4277(3)	6649(2)	18(1)
C(13)	6191(3)	6754(3)	6039(2)	22(1)
C(14)	6531(4)	5664(3)	4675(2)	26(1)
C(15)	8013(4)	3363(3)	4884(2)	24(1)
C(16)	8604(3)	3044(3)	6366(2)	20(1)
C(17)	10107(3)	4783(3)	8081(2)	16(1)
C(18)	9533(3)	4263(3)	8631(2)	19(1)
C(19)	10173(4)	4156(3)	9249(2)	23(1)
C(20)	11422(4)	4560(3)	9319(2)	24(1)
C(21)	12016(4)	5055(3)	8778(2)	23(1)
C(22)	11358(3)	5171(3)	8161(2)	19(1)
C(23)	5363(3)	6658(3)	9014(2)	20(1)
C(24)	6188(3)	4625(3)	8469(2)	22(1)
C(25)	4828(3)	6297(3)	7656(2)	21(1)
C(26)	6715(3)	7861(3)	7946(2)	21(1)
C(27)	8021(4)	6492(3)	8861(2)	21(1)
O(1)	4728(2)	6869(2)	9474(1)	32(1)
O(2)	5995(3)	3723(2)	8598(2)	37(1)
O(3)	3879(2)	6410(2)	7361(1)	29(1)
O(4)	6844(3)	8758(2)	7788(2)	31(1)
O(5)	8819(2)	6749(2)	9234(1)	28(1)
P	7914(1)	5662(1)	7276(1)	15(1)
W	6467(1)	6257(1)	8231(1)	16(1)

**Tabelle 28.3.** Bindungslängen in  $\text{\AA}$ .

C(1)-C(17)	1.522(5)	C(1)-C(2)	1.547(4)	C(1)-P	1.879(3)
C(1)-H(1A)	1.0000	C(2)-C(3)	1.546(4)	C(2)-C(6)	1.571(5)
C(2)-H(2A)	1.0000	C(3)-C(4)	1.530(4)	C(3)-H(3B)	0.9900
C(3)-H(3A)	0.9900	C(4)-C(5)	1.527(5)	C(4)-P	1.888(3)
C(4)-H(4A)	1.0000	C(5)-C(8)	1.558(5)	C(5)-C(6)	1.591(5)
C(5)-H(5A)	1.0000	C(6)-C(11)	1.564(5)	C(6)-H(6A)	1.0000
C(7)-C(12)	1.519(4)	C(7)-C(8)	1.558(5)	C(7)-C(11)	1.566(5)
C(7)-P	1.895(3)	C(8)-C(13)	1.516(5)	C(8)-C(9)	1.523(5)

C(9)-C(10)	1.326(5)	C(9)-C(14)	1.492(5)	C(10)-C(15)	1.510(5)
C(10)-C(11)	1.544(5)	C(11)-C(16)	1.539(5)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800	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)-C(22)	1.388(5)
C(17)-C(18)	1.397(5)	C(18)-C(19)	1.392(5)	C(18)-H(18A)	0.9500
C(19)-C(20)	1.391(5)	C(19)-H(19A)	0.9500	C(20)-C(21)	1.380(5)
C(20)-H(20A)	0.9500	C(21)-C(22)	1.399(4)	C(21)-H(21A)	0.9500
C(22)-H(22A)	0.9500	C(23)-O(1)	1.158(4)	C(23)-W	1.999(4)
C(24)-O(2)	1.139(4)	C(24)-W	2.053(4)	C(25)-O(3)	1.148(4)
C(25)-W	2.038(4)	C(26)-O(4)	1.139(4)	C(26)-W	2.039(4)
C(27)-O(5)	1.147(4)	C(27)-W	2.049(4)	P-W	2.5315(9)

**Tabelle 28.4.** Bindungswinkel in °.

C(17)-C(1)-C(2)	115.8(3)	C(17)-C(1)-P	120.9(2)
C(2)-C(1)-P	98.8(2)	C(17)-C(1)-H(1A)	106.8
C(2)-C(1)-H(1A)	106.8	P-C(1)-H(1A)	106.8
C(3)-C(2)-C(1)	103.6(3)	C(3)-C(2)-C(6)	102.2(3)
C(1)-C(2)-C(6)	111.1(3)	C(3)-C(2)-H(2A)	113.0
C(1)-C(2)-H(2A)	113.0	C(6)-C(2)-H(2A)	113.0
C(4)-C(3)-C(2)	97.9(3)	C(4)-C(3)-H(3B)	112.2
C(2)-C(3)-H(3B)	112.2	C(4)-C(3)-H(3A)	112.2
C(2)-C(3)-H(3A)	112.2	H(3B)-C(3)-H(3A)	109.8
C(5)-C(4)-C(3)	102.4(3)	C(5)-C(4)-P	99.9(2)
C(3)-C(4)-P	104.4(2)	C(5)-C(4)-H(4A)	116.0
C(3)-C(4)-H(4A)	116.0	P-C(4)-H(4A)	116.0
C(4)-C(5)-C(8)	109.7(3)	C(4)-C(5)-C(6)	101.2(3)
C(8)-C(5)-C(6)	104.2(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	113.5
C(8)-C(5)-H(5A)	113.5	C(6)-C(5)-H(5A)	113.5
C(11)-C(6)-C(2)	115.5(3)	C(11)-C(6)-C(5)	101.4(3)
C(2)-C(6)-C(5)	105.1(3)	C(11)-C(6)-H(6A)	111.4
C(2)-C(6)-H(6A)	111.4	C(5)-C(6)-H(6A)	111.4
C(12)-C(7)-C(8)	117.5(3)	C(12)-C(7)-C(11)	113.5(3)
C(8)-C(7)-C(11)	94.2(3)	C(12)-C(7)-P	113.7(2)
C(8)-C(7)-P	103.0(2)	C(11)-C(7)-P	113.2(2)
C(13)-C(8)-C(9)	115.7(3)	C(13)-C(8)-C(7)	118.7(3)
C(9)-C(8)-C(7)	103.0(3)	C(13)-C(8)-C(5)	114.5(3)
C(9)-C(8)-C(5)	106.7(3)	C(7)-C(8)-C(5)	95.7(3)
C(10)-C(9)-C(14)	129.7(3)	C(10)-C(9)-C(8)	107.7(3)
C(14)-C(9)-C(8)	122.2(3)	C(9)-C(10)-C(15)	127.9(3)
C(9)-C(10)-C(11)	108.8(3)	C(15)-C(10)-C(11)	122.9(3)
C(16)-C(11)-C(10)	112.4(3)	C(16)-C(11)-C(6)	117.7(3)
C(10)-C(11)-C(6)	104.3(3)	C(16)-C(11)-C(7)	119.9(3)
C(10)-C(11)-C(7)	101.0(3)	C(6)-C(11)-C(7)	99.0(3)
C(7)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(7)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5	C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(8)-C(13)-H(13C)	109.5

H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(9)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(9)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(15)-H(15A)	109.5	C(10)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(10)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5	C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(22)-C(17)-C(18)	118.1(3)	C(22)-C(17)-C(1)	122.7(3)
C(18)-C(17)-C(1)	118.9(3)	C(19)-C(18)-C(17)	121.6(3)
C(19)-C(18)-H(18A)	119.2	C(17)-C(18)-H(18A)	119.2
C(20)-C(19)-C(18)	119.3(3)	C(20)-C(19)-H(19A)	120.4
C(18)-C(19)-H(19A)	120.4	C(21)-C(20)-C(19)	120.0(3)
C(21)-C(20)-H(20A)	120.0	C(19)-C(20)-H(20A)	120.0
C(20)-C(21)-C(22)	120.2(3)	C(20)-C(21)-H(21A)	119.9
C(22)-C(21)-H(21A)	119.9	C(17)-C(22)-C(21)	120.8(3)
C(17)-C(22)-H(22A)	119.6	C(21)-C(22)-H(22A)	119.6
O(1)-C(23)-W	178.5(3)	O(2)-C(24)-W	178.0(3)
O(3)-C(25)-W	173.7(3)	O(4)-C(26)-W	179.5(3)
O(5)-C(27)-W	171.3(3)	C(1)-P-C(4)	92.61(15)
C(1)-P-C(7)	97.86(15)	C(4)-P-C(7)	93.52(15)
C(1)-P-W	123.38(11)	C(4)-P-W	121.07(12)
C(7)-P-W	121.07(11)	C(23)-W-C(25)	86.87(14)
C(23)-W-C(26)	93.35(15)	C(25)-W-C(26)	86.01(14)
C(23)-W-C(27)	86.99(14)	C(25)-W-C(27)	169.86(14)
C(26)-W-C(27)	86.30(14)	C(23)-W-C(24)	88.37(15)
C(25)-W-C(24)	91.84(14)	C(26)-W-C(24)	177.16(14)
C(27)-W-C(24)	96.05(14)	C(23)-W-P	176.84(11)
C(25)-W-P	95.09(10)	C(26)-W-P	89.25(10)
C(27)-W-P	91.40(10)	C(24)-W-P	89.10(10)

**Tabelle 28.5.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	11(2)	16(2)	17(2)	0(2)	2(1)	-2(1)
C(2)	15(2)	20(2)	16(2)	-3(2)	1(1)	2(2)
C(3)	11(2)	20(2)	19(2)	0(2)	2(1)	-1(1)
C(4)	17(2)	13(2)	20(2)	5(2)	2(1)	-2(2)
C(5)	15(2)	16(2)	16(2)	5(2)	1(1)	-2(2)
C(6)	17(2)	18(2)	14(2)	3(2)	2(1)	-1(2)
C(7)	17(2)	11(2)	17(2)	0(2)	0(1)	-2(1)
C(8)	18(2)	13(2)	18(2)	2(2)	-1(1)	-1(2)
C(9)	16(2)	21(2)	17(2)	1(2)	2(1)	-4(2)
C(10)	20(2)	24(2)	12(2)	0(2)	1(1)	-7(2)
C(11)	19(2)	12(2)	17(2)	0(2)	2(1)	-1(2)
C(12)	18(2)	18(2)	17(2)	-1(2)	-1(1)	-2(2)
C(13)	17(2)	22(2)	28(2)	4(2)	0(2)	1(2)

C(14)	26(2)	31(2)	22(2)	4(2)	-3(2)	-2(2)
C(15)	25(2)	26(2)	21(2)	-1(2)	1(2)	-5(2)
C(16)	24(2)	14(2)	22(2)	-4(2)	-1(2)	1(2)
C(17)	20(2)	12(2)	16(2)	-3(2)	0(1)	3(2)
C(18)	18(2)	12(2)	26(2)	2(2)	1(2)	1(2)
C(19)	28(2)	22(2)	19(2)	3(2)	4(2)	5(2)
C(20)	32(2)	22(2)	16(2)	0(2)	-7(2)	4(2)
C(21)	22(2)	22(2)	25(2)	1(2)	-6(2)	1(2)
C(22)	20(2)	17(2)	20(2)	1(2)	1(2)	4(2)
C(23)	16(2)	19(2)	26(2)	-4(2)	2(1)	-2(2)
C(24)	18(2)	20(2)	28(2)	1(2)	4(2)	-2(2)
C(25)	20(2)	18(2)	24(2)	2(2)	4(1)	0(2)
C(26)	15(2)	23(2)	25(2)	0(2)	5(2)	1(2)
C(27)	22(2)	20(2)	20(2)	3(2)	7(2)	-2(2)
O(1)	29(2)	35(2)	33(2)	-8(1)	14(1)	-2(1)
O(2)	37(2)	21(2)	53(2)	5(2)	7(1)	-6(1)
O(3)	18(1)	31(2)	37(2)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O(4)	31(2)	16(1)	46(2)	4(1)	10(1)	2(1)
O(5)	28(2)	29(2)	27(2)	1(1)	-5(1)	-4(1)
P	15(1)	13(1)	16(1)	0(1)	2(1)	0(1)
W	15(1)	13(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)

**Tabelle 28.6.** Wasserstoffkoordination ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9144	4014	7305	18
H(2A)	11057	4862	6770	21
H(3B)	10492	6679	7359	20
H(3A)	10798	6837	6565	20
H(4A)	8529	7498	6809	20
H(5A)	8907	6702	5677	19
H(6A)	9966	4976	5724	19
H(12A)	5723	3898	6237	21
H(12B)	5338	4791	6795	21
H(12C)	6172	3732	7006	21
H(13A)	6320	7309	5686	27
H(13B)	6297	7100	6484	27
H(13C)	5322	6445	5997	27
H(14A)	7017	6323	4546	32
H(14B)	5630	5865	4752	32
H(14C)	6573	5116	4311	32
H(15A)	7737	3617	4435	29
H(15B)	7550	2684	4998	29
H(15C)	8941	3216	4884	29
H(16A)	9508	3014	6513	24
H(16B)	8465	2523	5993	24
H(16C)	8049	2843	6744	24
H(18A)	8686	3975	8582	22
H(19A)	9762	3810	9620	28

H(20A)	11865	4495	9739	28
H(21A)	12874	5319	8824	28
H(22A)	11773	5519	7792	23

**Tabelle 28.7.** Torsionswinkel in °.

C(17)-C(1)-C(2)-C(3)	-75.5(3)	P-C(1)-C(2)-C(3)	55.2(3)
C(17)-C(1)-C(2)-C(6)	175.5(3)	P-C(1)-C(2)-C(6)	-53.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-69.0(3)	C(6)-C(2)-C(3)-C(4)	46.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-56.1(3)	C(2)-C(3)-C(4)-P	47.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(8)	151.5(3)	P-C(4)-C(5)-C(8)	44.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	41.8(3)	P-C(4)-C(5)-C(6)	-65.5(2)
C(3)-C(2)-C(6)-C(11)	-132.6(3)	C(1)-C(2)-C(6)-C(11)	-22.7(4)
C(3)-C(2)-C(6)-C(5)	-21.7(3)	C(1)-C(2)-C(6)-C(5)	88.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(11)	108.9(3)	C(8)-C(5)-C(6)-C(11)	-5.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(2)	-11.8(3)	C(8)-C(5)-C(6)-C(2)	-125.7(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(13)	55.9(4)	C(11)-C(7)-C(8)-C(13)	175.1(3)
P-C(7)-C(8)-C(13)	-69.9(3)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-73.4(3)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	45.9(3)	P-C(7)-C(8)-C(9)	160.8(2)
C(12)-C(7)-C(8)-C(5)	177.9(3)	C(11)-C(7)-C(8)-C(5)	-62.8(3)
P-C(7)-C(8)-C(5)	52.2(2)	C(4)-C(5)-C(8)-C(13)	59.7(4)
C(6)-C(5)-C(8)-C(13)	167.4(3)	C(4)-C(5)-C(8)-C(9)	-170.9(3)
C(6)-C(5)-C(8)-C(9)	-63.2(3)	C(4)-C(5)-C(8)-C(7)	-65.5(3)
C(6)-C(5)-C(8)-C(7)	42.2(3)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-161.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-30.2(4)	C(5)-C(8)-C(9)-C(10)	70.0(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(14)	25.0(5)	C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	156.1(3)
C(5)-C(8)-C(9)-C(14)	-103.7(3)	C(14)-C(9)-C(10)-C(15)	-1.2(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-174.2(3)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	172.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.1(4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	60.6(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-25.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	-70.8(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(6)	102.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(7)	31.6(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(7)	-154.9(3)	C(2)-C(6)-C(11)-C(16)	-51.8(4)
C(5)-C(6)-C(11)-C(16)	164.9(3)	C(2)-C(6)-C(11)-C(10)	-177.1(3)
C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	69.8(3)	C(2)-C(6)-C(11)-C(7)	79.0(3)
C(5)-C(6)-C(11)-C(7)	-34.0(3)	C(12)-C(7)-C(11)-C(16)	-47.2(4)
C(8)-C(7)-C(11)-C(16)	-169.6(3)	P-C(7)-C(11)-C(16)	84.3(3)
C(12)-C(7)-C(11)-C(10)	76.9(3)	C(8)-C(7)-C(11)-C(10)	-45.5(3)
P-C(7)-C(11)-C(10)	-151.6(2)	C(12)-C(7)-C(11)-C(6)	-176.5(3)
C(8)-C(7)-C(11)-C(6)	61.1(3)	P-C(7)-C(11)-C(6)	-45.0(3)
C(2)-C(1)-C(17)-C(22)	3.4(5)	P-C(1)-C(17)-C(22)	-115.7(3)
C(2)-C(1)-C(17)-C(18)	-170.0(3)	P-C(1)-C(17)-C(18)	70.9(4)
C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	1.6(5)	C(1)-C(17)-C(18)-C(19)	175.3(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.0(5)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.4(6)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	1.1(5)	C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	-0.8(5)
C(1)-C(17)-C(22)-C(21)	-174.3(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	-0.5(5)
C(17)-C(1)-P-C(4)	105.6(3)	C(2)-C(1)-P-C(4)	-21.7(2)
C(17)-C(1)-P-C(7)	-160.5(3)	C(2)-C(1)-P-C(7)	72.2(2)
C(17)-C(1)-P-W	-24.9(3)	C(2)-C(1)-P-W	-152.15(16)
C(5)-C(4)-P-C(1)	90.0(2)	C(3)-C(4)-P-C(1)	-15.6(2)
C(5)-C(4)-P-C(7)	-8.1(2)	C(3)-C(4)-P-C(7)	-113.7(2)

C(5)-C(4)-P-W	-137.92(17)	C(3)-C(4)-P-W	116.5(2)
C(12)-C(7)-P-C(1)	111.1(3)	C(8)-C(7)-P-C(1)	-120.7(2)
C(11)-C(7)-P-C(1)	-20.4(3)	C(12)-C(7)-P-C(4)	-155.8(3)
C(8)-C(7)-P-C(4)	-27.6(2)	C(11)-C(7)-P-C(4)	72.8(2)
C(12)-C(7)-P-W	-26.0(3)	C(8)-C(7)-P-W	102.2(2)
C(11)-C(7)-P-W	-157.40(18)	O(1)-C(23)-W-C(25)	111(13)
O(1)-C(23)-W-C(26)	-163(13)	O(1)-C(23)-W-C(27)	-77(13)
O(1)-C(23)-W-C(24)	19(13)	O(1)-C(23)-W-P	-17(15)
O(3)-C(25)-W-C(23)	47(3)	O(3)-C(25)-W-C(26)	-47(3)
O(3)-C(25)-W-C(27)	-6(3)	O(3)-C(25)-W-C(24)	135(3)
O(3)-C(25)-W-P	-136(3)	O(4)-C(26)-W-C(23)	-47(36)
O(4)-C(26)-W-C(25)	40(36)	O(4)-C(26)-W-C(27)	-134(36)
O(4)-C(26)-W-C(24)	80(36)	O(4)-C(26)-W-P	135(36)
O(5)-C(27)-W-C(23)	-50(2)	O(5)-C(27)-W-C(25)	3(3)
O(5)-C(27)-W-C(26)	44(2)	O(5)-C(27)-W-C(24)	-138(2)
O(5)-C(27)-W-P	133(2)	O(2)-C(24)-W-C(23)	63(10)
O(2)-C(24)-W-C(25)	-24(10)	O(2)-C(24)-W-C(26)	-64(11)
O(2)-C(24)-W-C(27)	150(10)	O(2)-C(24)-W-P	-119(10)
C(1)-P-W-C(23)	-21.3(19)	C(4)-P-W-C(23)	-138.7(19)
C(7)-P-W-C(23)	104.7(19)	C(1)-P-W-C(25)	-149.72(16)
C(4)-P-W-C(25)	92.86(16)	C(7)-P-W-C(25)	-23.68(16)
C(1)-P-W-C(26)	124.36(17)	C(4)-P-W-C(26)	6.93(16)
C(7)-P-W-C(26)	-109.60(16)	C(1)-P-W-C(27)	38.08(16)
C(4)-P-W-C(27)	-79.35(16)	C(7)-P-W-C(27)	164.12(16)
C(1)-P-W-C(24)	-57.95(16)	C(4)-P-W-C(24)	-175.38(16)
C(7)-P-W-C(24)	68.09(16)		

**Tabelle 28.8.** Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **106a**.

D-H...A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C22-H22A...O3'	3.421(4)	0.95	2.59	146